

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Derecho de Física de Materiales



**LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA SIN FORMACIÓN
DE CARBUROS EN ACEROS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Jesús Santofimia Navarro

Bajo la dirección de los doctores:
Carlos García de Andrés, Francisca García Caballero

Madrid, 2006

- **ISBN: 978-84-669-2928-8**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



**LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA SIN FORMACIÓN
DE CARBUROS EN ACEROS**

TESIS DOCTORAL

MARÍA JESÚS SANTOFIMIA NAVARRO

Directores:

Dr. D. Carlos García de Andrés

Investigador Científico del C.S.I.C

Dra. Dña. Francisca García Caballero

Científico Titular del C.S.I.C.



DEPARTAMENTO DE METALURGIA FÍSICA

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Madrid, Marzo de 2006

La presente Memoria constituye la Tesis Doctoral de Dña. María Jesús Santofimia Navarro, presentada en el Departamento de Física de Materiales de 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 Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), bajo la dirección del Dr. D. Carlos García de Andrés, Investigador Científico del CSIC, y de la Dra. Dña. Francisca García Caballero, Científica Titular del CSIC.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento al Dr. D. Carlos García de Andrés y a la Dra. Dña. Francisca García Caballero por su constante apoyo, perseverancia, interés y estímulo en la ejecución y desarrollo de esta Tesis. Además, de por sus aportaciones científicas, sin las cuales este trabajo no hubiese sido llevado a cabo.

Agradezco al Dr. Manuel Morcillo Linares, Director del CENIM, las facilidades recibidas para realizar este trabajo en las instalaciones del mismo.

Quiero expresar mi gratitud al Dr. D. Carlos Capdevila y al Dr. D. Carlos García-Mateo por su colaboración e ideas en la modelización presentada en la tesis. Agradezco sinceramente al Dr. David San Martín sus constantes consejos y su aliento desde Madrid y Delft.

Muchas gracias a ARCELOR RESEARCH –Francia- y, en particular, al Dr. D. Thierry Iung y al Dr. D. Sebastien Allain, por la fabricación y aplicación de tratamientos termomecánicos de las muestras experimentales en planta piloto y por la determinación de las propiedades mecánicas en sus laboratorios de Metz (Francia).

Agradezco a D. Javier Vara los cientos de ensayos dilatométricos realizados para la ejecución de esta Tesis y Dr. Dña. Luisa Fernanda Álvarez su inestimable colaboración en la redacción. A ambos agradezco su simpatía y apoyo todas las mañanas durante estos años.

Expreso también mi gratitud al Dr. D. Víctor López y a Dña. M^a Jesús Bartolomé su inestimable ayuda en metalografía y a D. David Martínez su desinteresada colaboración en microscopía óptica. A D. Pablo González Aparicio y a D. Alfonso García Delgado sus enseñanzas sobre microscopía electrónica las veces que necesitara, que no han sido pocas.

Agradezco a D. César Moreno y al Dr. D. José Antonio Jiménez la paciencia mostrada conmigo en la realización de decenas de medidas en el difractor de Rayos X.

Mi más sincero agradecimiento a mis compañeros de andanzas en el CENIM. Gracias a Andrea García-Junceda por sus continua ayuda en lo profesional y en lo personal, a Tommy De Cock su paciencia y su saber escuchar, y a Juan Pablo Ferrer su sentido del humor y complicidad. Y a los tres, gracias por la amistad, la ayuda brindada y por el buen ambiente que siempre hemos respirado en nuestro despacho.

Quiero agradecer a Pedro Fernández y Aniano Viguera su paciencia conmigo y el aprendizaje que adquirí acompañándoles en sus proyectos de fin de carrera.

Y por último, quiero expresar mi gratitud al Prof. H.K.D.H. Bhadeshia por su estupenda acogida en Cambridge y sus sabios consejos sobre la modelización de la transformación bainítica.

*A mis padres.
Os quiero.*

RESUMEN

Entre todas las transformaciones de fase que pueden tener lugar en un acero, la transformación bainítica se ha revelado como una de las más interesantes y controvertidas. Para conocer y comprender en profundidad esta transformación, en el Capítulo I se ha desarrollado una amplia introducción de las transformaciones de fase en estado sólido en aceros y, en particular, de las características de la transformación bainítica. Su interés no es puramente científico, sino también industrial. Efectivamente, la adición de elementos aleantes como el silicio, que puede dar lugar a microestructuras bainíticas sin formación de carburos, y el conocimiento preciso de la influencia de otros diferentes aleantes, permitirá obtener en este nuevo tipo de aceros con una combinación de propiedades de resistencia y tenacidad muy atractivas.

La optimización de los tratamientos térmicos más apropiados para la obtención de tales microestructuras requiere un estudio exhaustivo de la cinética de la transformación bainítica. Tal estudio se lleva a cabo en el Capítulo II, donde además se propone un modelo nuevo para predecir la cinética de la transformación bainítica. En dicho modelo se distingue entre la bainita formada mediante nucleación de subunidades directamente en borde de grano austenítico y a partir de subunidades previamente formadas. Sin duda, este modelo representa una de las aportaciones científicas de mayor interés en esta Tesis por su contribución directa al conocimiento de la transformación bainítica.

Todos los conocimientos adquiridos en los Capítulos I y II son empleados en el Capítulo III para el diseño de nuevos aceros bainíticos ricos en silicio con elevadas propiedades de resistencia y tenacidad. En este trabajo de Tesis se ha desarrollado la base teórica necesaria para poder abordar con éxito el diseño de nuevos aceros bainíticos libres de carburos que, con una amplia variedad de diferentes posibilidades de aleación, pueden alcanzar cinéticas de transformación y características microestructurales similares y ser procesados mediante tratamientos termomecánicos de gran aplicación industrial. El procedimiento de diseño cubre, de esta forma, tanto la elección de las composiciones químicas más adecuadas como de tratamientos termomecánicos más apropiados para la obtención de las microestructuras deseadas.

Tras presentar en el Capítulo IV el material obtenido tras su procesado industrial y explicar el procedimiento experimental a desarrollar, en el Capítulo V se realiza la caracterización de los aceros diseñados. Esta caracterización, tanto a nivel microestructural como de propiedades mecánicas, revela que los aceros diseñados superan con creces las expectativas depositadas en ellos.

En el Capítulo VI se realiza un estudio de la cinética isotérmica de tres de los aceros diseñados. Este estudio es utilizado en este mismo capítulo, junto con otros resultados experimentales encontrados en la bibliografía, para realizar la validación del nuevo modelo propuesto en el Capítulo II para la cinética de la transformación bainítica. Se encuentra que el citado modelo predice con una excelente aproximación la fracción de volumen de bainita formada en todos los aceros estudiados.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

<i>TTT</i>	Diagrama de tiempo-temperatura-transformación
<i>LE</i>	Equilibrio local (del inglés <i>local equilibrium</i>)
<i>PLE</i>	Equilibrio local con partición (del inglés <i>partitioning local equilibrium</i>)
<i>NPLE</i>	Equilibrio local con partición despreciable (del inglés <i>negligible partitioning local equilibrium</i>)
<i>IPS</i>	Deformación de plano invariante (del inglés <i>invariant plane strain</i>)
<i>MFA</i>	Microscopía de fuerza atómica
<i>JMAK</i>	Siglas usadas para identificar la formulación basada en volúmenes extendidos de Johnson, Mehl, Avrami y Kolmogorov
<i>TRIP</i>	Fenómeno de “Transformación inducida por plasticidad”. También se le aplica este nombre a los aceros en que presentan aumentos adicionales de resistencia debidos a este fenómeno
<i>TR</i>	Tratamiento de “Temple y Revenido”. También se aplica este nombre a los aceros martensíticos a los que se les aplica este tratamiento.
<i>MEB</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>MET</i>	Microscopía electrónica de transmisión
<i>CCT</i>	Diagrama de enfriamiento continuo (del inglés <i>continuous cooling transformation</i>)
<i>DP</i>	Denominación aplicada a los aceros duales (del inglés <i>dual phase</i>)
<i>CP</i>	Denominación aplicada a los aceros complex (del inglés <i>complex phase</i>)
<i>TGA</i>	Tamaño de grano austenítico

SÍMBOLOS

α	Fase ferrita
bcc	Red cúbica centrada en el cuerpo (del inglés <i>body centered cubic</i>)
γ	Fase austenita
fcc	Red cúbica centrada en las caras (del inglés <i>faces centered cubic</i>)
δ	Fase ferrita delta
θ	Fase cementita

M_S	Temperatura de inicio de la transformación martensítica
T_h	Temperatura de inicio de formación de ferrita por un mecanismo displacivo
ΔG	Cambio de energía libre asociado a una transformación
r	radio
$\sigma_{\alpha\gamma}$	Energía de la interfase ferrita/austenita
ΔG_{quim}	Cambio de energía libre de Gibbs
ΔG_{def}	Energía de deformación
G^*	Energía de activación
r^*	Radio crítico
α_{al}	Ferrita alotriomórfica
α_{id}	Ferrita idiomórfica
α_w	Ferrita Widmanstätten
G_F	Energía libre por unidad de área de falta de apilamiento
n_p	Número de planos de empaquetamiento compacto
ρ_A	Espaciado de los planos de empaquetamiento compacto
b	Magnitud del vector de Burgers
τ_0	Resistencia de la red al movimiento de las dislocaciones
τ	Tensión aplicada sobre la red
τ_μ	Valor al que tiende la resistencia de la red al movimiento de las dislocaciones a temperaturas elevadas
v^*	Volumen de activación
G_0^*	Barrera de energía entre dos posiciones de equilibrio
α_b	Ferrita bainítica
u_e	Espesor de una subunidad de ferrita bainítica
T	Temperatura
B_S	Temperatura de inicio de la transformación bainítica
ΔG_m	Cambio de energía libre máximo para la nucleación de ferrita
$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$	Cambio de energía libre para la formación adifusional de ferrita
$\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha}$	Cambio de energía libre para la formación difusional de ferrita
G_N	Función universal de nucleación

C_1	Constante que multiplica a la temperatura en la función universal de nucleación
C_2	Constante que constituye el término independiente de la función universal de nucleación
G_B	Energía de deformación asociada al crecimiento de bainita
G_W	Energía de deformación asociada al crecimiento de ferrita Widmanstätten
I	Velocidad de nucleación
R	Constante de los gases
ψ	Parámetro usado en las explicaciones asociadas a las Ecs. I.13-16
$G_N^{\alpha'}$	Fuerza motriz crítica para la formación de martensita
W_S	Temperatura de inicio de la formación de ferrita Widmanstätten
T_0	Temperatura a la que se cumple la condición $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = 0$ para una composición química determinada
T_0'	Temperatura a la que se cumple la condición $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = 0$ para una composición química determinada teniendo en cuenta la energía de deformación asociada al crecimiento de bainita
Ae_3	Temperatura de finalización de la formación de austenita en el diagrama de equilibrio
LB_S	Temperatura de inicio de la formación de bainita inferior
$v_{\alpha_b-\max}$	Fracción máxima de volumen de bainita que se puede formar a una temperatura determinada
v_γ	Fracción de volumen de austenita retenida
$x_{T_0'}$	Contenido en carbono correspondiente a la temperatura T_0'
x_{α_b}	Contenido en carbono de la ferrita bainítica
\bar{x}	Contenido en carbono nominal del material
Ae_3'	Temperatura de finalización de la formación de austenita en el diagrama de equilibrio considerando una transformación en paraequilibrio y la energía de deformación asociada al crecimiento de la fase en estudio
u	Volumen de una subunidad de ferrita bainítica
v_t	Volumen de una lámina de austenita retenida
$x_{\gamma-b}$	Contenido en carbono de la austenita en forma de bloques
n	Número de placas formadas por unidad de volumen en las Ecs. I.20-22
$x_{Ae_3'}$	Contenido en carbono correspondiente a la temperatura Ae_3'
V_{\max}^p	Volumen máximo de una pluma que parte de un grano austenítico en la Ec. I.24
\bar{L}	Longitud media interceptada

N_V^0	Densidad inicial de sitios de nucleación en borde de grano austenítico
dt	Diferencial de tiempo
v_{α_b}	Fracción de volumen de ferrita bainítica
dv_{α_b}	Cambio en la fracción de volumen de ferrita bainítica
dv_{α_b-ext}	Cambio en la fracción de volumen extendido de ferrita bainítica
ξ_{α_b}	Fracción de volumen de ferrita bainítica normalizada a la máxima que se puede formar a una temperatura determinada
$d\xi_{\alpha_b}$	Cambio en la fracción de volumen de bainita normalizada a la máxima que se puede formar a una temperatura determinada
B_1	Parámetro empírico
B_2	Parámetro empírico
B_3	Parámetro empírico
ΔG_m^0	Cambio de energía libre máximo para la nucleación de ferrita al inicio de la transformación
B_4	Parámetro empírico
I_{T_h}	Velocidad de nucleación a la temperatura T_h
ΔT	Intervalo de temperatura, igual a $\Delta T = T_h - T$ en la Ec. II.11 y en la Ec. II.13
β	Coefficiente de autocatálisis
Γ	Coefficiente dado por la Ec. II.14
G_{N_i}	Función universal de nucleación correspondiente a un hipotético acero i
T_{h_i}	Temperatura T_{h_i} correspondiente a un hipotético acero i
I_i	Velocidad de nucleación de subunidades correspondiente a un hipotético acero i
λ_1	Constante que constituye el término independiente en el coeficiente de autocatálisis, cuando éste está dado por la Ec. II.22
λ_2	Constante que constituye el término que multiplica al contenido en carbono en el coeficiente de autocatálisis, cuando éste está dado por la Ec. II.22
B_1'	Parámetro empírico
I_0	Velocidad inicial de nucleación por unidad de volumen
B_1''	Parámetro empírico
B_1^*	Parámetro empírico
ν	Frecuencia
α_p	Relación entre el volumen de una subunidad y su espesor de acuerdo con la Ec. II.30

N_V^T	Densidad de sitios de nucleación
t	Tiempo
S_V	Superficie de grano austenítico por unidad de volumen
I_{α_b-g}	Velocidad de nucleación de subunidades por unidad de superficie grano austenítico
K_1	Parámetro empírico
K_2	Parámetro empírico
u_a	Altura de una subunidad
v_s	Velocidad de crecimiento de una pluma
Δt_s	Tiempo entre dos nucleaciones sucesivas
I_{α_b-s}	Velocidad de nucleación en subunidades previamente formadas
K_3'	Parámetro empírico
K_3	Parámetro empírico
K_4	Parámetro empírico
dS_{α_b}	Cambio en área de borde de grano ocupado por bainita
dS_{α_b-ext}	Cambio en el área extendida de borde de grano ocupado por bainita
V_{α_b}	Volumen de ferrita bainítica
V_{α_b-max}	Volumen máximo de bainita que se puede formar a una temperatura determinada
$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$	Cambio de energía libre para la formación de ferrita sin cambio de composición en el hierro puro
u_l	Longitud de una subunidad de ferrita bainítica
v_{α_b-g}	Fracción de volumen de ferrita bainítica formada en borde de grano austenítico
dv_{α_b-g}	Cambio en la fracción de volumen de ferrita bainítica formada en borde de grano austenítico
$dv_{\alpha_b-g(ext)}$	Cambio en la fracción de volumen extendido de bainita formada en borde de grano austenítico
v_{α_b-s}	Fracción de volumen de ferrita bainítica formada en subunidades previamente formadas
dv_{α_b-s}	Cambio en la fracción de volumen de ferrita bainítica formada en subunidades previamente formadas
$dv_{\alpha_b-s(ext)}$	Cambio en la fracción de volumen extendido de ferrita bainítica formada en subunidades previamente formadas

ξ_{α_b-g}	Fracción de volumen de volumen de ferrita bainítica formada en borde de grano normalizada a la máxima que se puede formar a una temperatura determinada
$d\xi_{\alpha_b-g}$	Cambio en la fracción de ferrita bainítica formada en borde de grano normalizada a la máxima que se puede formar a una temperatura determinada
ξ_{α_b-s}	Fracción de volumen de volumen de ferrita bainítica formada en subunidades previamente formadas normalizada a la máxima que se puede formar a una temperatura determinada
$d\xi_{\alpha_b-s}$	Cambio en la fracción de volumen de volumen de ferrita bainítica formada en subunidades previamente formadas normalizada a la máxima que se puede formar a una temperatura determinada
dS_{α_b-g}	Cambio en la superficie ocupada por bainita en borde de grano austenítico
dS_{α_b-g}	Cambio en la superficie extendida ocupada por bainita en borde de grano austenítico
S_u	Superficie de la base de una subunidad, considerada con forma de paralelepípedo recto
S_{α_b-max}	Estimación de la superficie máxima de grano austenítico que se puede ocupar con bainita
$V_{\alpha_b-max(1\gamma)}$	Volumen máximo de bainita que se puede formar en un grano austenítico
K_{Ng}	Parámetro empírico
K_e	Parámetro empírico
K_{2e}	Parámetro empírico
p_e	Espesor de una pluma de bainita
p_l	Longitud de una pluma de bainita
p_a	Altura de una pluma de bainita
$S_{p_e p_l}$	Superficie del extremo de una pluma de bainita, supuesta con forma de paralelepípedo recto
$n_{p_e p_l}$	Estimación del número de subunidades en contacto con la austenita residual en la superficie del extremo de una pluma de bainita, supuesta con forma de paralelepípedo recto
$S_{p_a p_e}$	Superficie de un lateral de una pluma de bainita, dada por su espesor y su altura, supuesta con forma de paralelepípedo recto
$n_{p_a p_e}$	Estimación del número de subunidades en contacto con la austenita residual en la superficie de un lateral de una pluma de bainita, dada por su espesor y su altura, supuesta con forma de paralelepípedo recto
$S_{p_a p_l}$	Superficie de un lateral de una pluma de bainita, dada por su longitud y su altura, supuesta con forma de paralelepípedo recto
$n_{p_a p_l}$	Estimación del número de subunidades en contacto con la austenita residual en la superficie de un lateral de una pluma de bainita, dada por su longitud y su altura, supuesta con forma de paralelepípedo recto

K_{Ns}	Parámetro empírico
$v_{\gamma-l}$	Fracción de volumen de austenita en forma de láminas
$v_{\gamma-b}$	Fracción de volumen de austenita en forma de bloques
$v_{\alpha'}$	Fracción de volumen de martensita
$R_{p0.2}$	Límite elástico
R_m	Tracción máxima
RA	Reducción en área
$K_{V-40^\circ C}$	Tenacidad al impacto a $-40^\circ C$
K_{IC}	Tenacidad a la fractura
K_{max}	Factor de intensidad de tensión en carga máxima
x_γ	Contenido en carbono de la austenita
t_d	Tiempo más corto del frente difusional del diagrama TTT
t_{ad}	Tiempo más corto del frente adifusional del diagrama TTT
$v_{\alpha_b-400^\circ C}$	Fracción máxima de volumen que se predice según la línea T_0' a la temperatura de $400^\circ C$ mediante el uso de la Ec. I.19.
T_{FL}	Temperatura de fin de laminación
v_1	Velocidad del primer enfriamiento rápido en una ruta de procesamiento de dos pasos
T_C	Temperatura de cambio de velocidad de enfriamiento en una ruta de procesamiento de dos etapas
v_2	Segundo enfriamiento en una ruta de procesamiento de dos etapas
L_0	Longitud de las probetas dilatómetricas en estado inicial y a temperatura ambiente
dL	Variación de longitud de las probetas dilatómetricas en un ensayo dilatómetrico
dT	Variación de temperatura en un ensayo dilatómetrico
v_α	Fracción de volumen de ferrita
I_α^{hkl}	Intensidad integrada del pico (h k l) de la fase α
I_γ^{hkl}	Intensidad integrada del pico (h k l) de la fase γ
R_α^{hkl}	Factor de normalización del pico (h k l) de la fase α
R_γ^{hkl}	Factor de normalización del pico (h k l) de la fase γ
a_γ	Parámetro de red de la fase γ

x_i	Concentración presente del elemento i en el material
T_γ	Temperatura de austenización
t_γ	Tiempo de austenización
a	Longitud de arista mayor de un tetrakaidecahedro de Kelvin
D_C	Distancia entre caras opuestas de un tetrakaidecahedro de Kelvin
D_{\max}	Diámetro máximo, dado por la distancia entre vértices opuestos, de un tetrakaidecahedro de Kelvin
S_{TKDH}	Superficie de un tetrakaidecahedro de Kelvin
V_{TKDH}	Volumen de un tetrakaidecahedro de Kelvin
F	Carga aplicada en un ensayo de tracción
A	Deformación sufrida en un ensayo de tracción
s	Tensión ingenieril
e	Deformación ingenieril
l_f	Longitud final de la muestra de tracción
l_0	Longitud inicial de la muestra de tracción
Δl	Deformación sufrida en longitud por la muestra de tracción
A_0	Área inicial de la sección de la muestra de tracción
A_f	Área final de la sección de la muestra de tracción
ε	Deformación verdadera
σ	Tensión verdadera
AT	Alargamiento total
AU	Alargamiento uniforme
$HV30$	Dureza Vickers con 30 Kg de carga
Ar_3	Temperatura de inicio de formación de ferrita proeutectoide en enfriamiento
μ	Parámetro utilizado en la Ec. V.1 como descriptivo del efecto de la austenita retenida y la martensita presente en la microestructura sobre la tenacidad
σ_{total}	Resistencia total de la microestructura
σ_{α_b}	Aportación a la resistencia debida a la ferrita bainítica
$\sigma_{\alpha'}$	Aportación a la resistencia debida a la martensita
σ_γ	Aportación a la resistencia debida a la austenita retenida
σ_{Fe}	Aportación a la resistencia debida al hierro puro
σ_{SS}	Aportación a la resistencia debida al hierro en solución sólida

σ_C	Aportación a la resistencia debida a los átomos de carbono
σ_g	Aportación a la resistencia debida al tamaño de grano
σ_ρ	Aportación a la resistencia debida a la densidad de dislocaciones
x_i	Concentración del elemento i presente en el material
σ_{SSi}	Aportación a la resistencia debida al elemento i en solución sólida
ρ_D	Densidad de dislocaciones
T_r	Parámetro dependiente de la temperatura en la Ec. V.14
T_{isot}	Temperatura de tratamiento isotérmico
t_{isot}	Tiempo de tratamiento isotérmico
h	Constante de Planck
k_B	Constante de Boltzmann

ÍNDICE

CAPÍTULO I. LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA EN ACEROS	1
I.1 TRANSFORMACIONES DE FASE EN ESTADO SÓLIDO EN ACEROS	1
I.2 LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA	11
I.2.1 Morfología	11
I.2.2 Deformación Asociada a la Transformación	13
I.2.3 Temperatura de Inicio de la Transformación Bainítica, B_S	17
I.2.4 Fenómeno de Reacción Incompleta	20
I.3 LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA EN ACEROS ALEADOS CON ELEMENTOS INHIBIDORES DE LA FORMACIÓN DE CARBUROS	22
I.3.1 Efecto del Silicio en la Transformación Bainítica	22
I.3.2 Microestructura Bainítica en Aceros de Medio Carbono Aleados con Silicio	24
I.3.3 Efecto del Reparto no Uniforme de Carbono en la Transformación Bainítica	25
I.3.4 Efecto del Tamaño de Grano Austenítico en la Transformación Bainítica	27
CAPÍTULO II. MODELIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE TRANSFORMACIÓN ISOTÉRMICA DE BAINITA EN ACEROS ALEADOS CON SILICIO	31
II.1 INTRODUCCIÓN	31
II.2 REVISIÓN CRÍTICA Y EVALUACIÓN DE LOS MODELOS DE TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA	31
II.2.1 Modelo de Bhadeshia	33
II.2.2 Modelo de Rees y Bhadeshia	35
II.2.3 Modelo de Singh	38
II.2.4 Modelo de Opdenacker	40
II.2.5 Modelo de Matsuda y Bhadeshia	41
II.3 PUNTOS DÉBILES DE LOS MODELOS REVISADOS	44
II.4 MODELO NUEVO PROPUESTO PARA LA CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA	47
II.4.1 Consideraciones Generales	47
II.4.2 Ecuaciones de Transformación Simultánea	49
II.4.3 Nucleación en Borde de Grano Austenítico	50
II.4.4 Nucleación en Subunidad	54
II.4.5 Cálculo de la Energía Libre para la Nucleación de Bainita	57

CAPÍTULO III. DISEÑO DE ACEROS BAINÍTICOS DE ALTA RESISTENCIA Y TENACIDAD LIBRES DE CARBUROS	59
III.1 INTRODUCCIÓN	59
III.2 ANTECEDENTES	61
III.3 PROCEDIMIENTO DE DISEÑO	67
III.4 PROPUESTA DE NUEVAS COMPOSICIONES QUÍMICAS Y TRATAMIENTOS TERMOMECAÑICOS	70
CAPÍTULO IV. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	73
IV.1 INTRODUCCIÓN	73
IV.2 MATERIALES	73
IV.2.1 Composición Química y Tratamientos Termomecánicos de la Primera Serie de Aceros	74
IV.2.2 Composición Química y Tratamientos Termomecánicos de la Segunda Serie de Aceros	75
IV.3 MÉTODOS EXPERIMENTALES	77
IV.3.1 Dilatometría de Alta Resolución	77
IV.3.2 Microscopía Óptica	79
IV.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	79
IV.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	80
IV.3.5 Difracción de Rayos X	81
IV.3.6 Metalografía Cuantitativa	83
IV.3.7 Dureza Vickers	86
IV.3.8 Ensayos de Tracción	86
IV.3.9 Ensayos de Tenacidad al Impacto Charpy	88
CAPÍTULO V. CARACTERIZACIÓN DE LOS ACEROS DISEÑADOS TRAS SU PROCESADO INDUSTRIAL	91
V.1 INTRODUCCIÓN	91
V.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA PRIMERA SERIE DE ACEROS	91
V.2.1 Muestras Obtenidas tras Enfriamiento Acelerado y Posterior Bobinado	91
V.2.2 Muestras Obtenidas tras Enfriamiento Acelerado y Posterior Enfriamiento al Aire	93
V.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA SEGUNDA SERIE DE ACEROS	100
V.3.1 Muestras Obtenidas tras Enfriamiento Acelerado y Posterior Bobinado	100
V.3.2 Muestras Obtenidas tras Enfriamiento Acelerado y Posterior Enfriamiento al Aire	104
V.4 PROPIEDADES MECÁNICAS	112
V.4.1 Muestras Obtenidas tras Enfriamiento Acelerado y Posterior Bobinado	112
V.4.2 Muestras Obtenidas tras Enfriamiento Acelerado y Posterior Enfriamiento al Aire	113

V.5 APLICACIÓN DE LOS ACEROS DISEÑADOS	120
V.6 VALIDEZ DEL PROCEDIMIENTO DE DISEÑO	122
CAPÍTULO VI. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO PROPUESTO PARA LA CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA EN ACEROS ALEADOS CON SILICIO	125
VI.1 INTRODUCCIÓN	125
VI.2 LA CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA EN LOS ACEROS DE LA PRIMERA SERIE	125
VI.3 IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO PROPUESTO Y ANÁLISIS DE INFLUENCIAS	135
VI.3.1 Implementación Numérica del Modelo	135
VI.3.2 Estudio Teórico de las Tendencias en las Predicciones	139
VI.3.2.1 <i>Tendencias en Función de la Composición Química</i>	139
VI.3.2.2 <i>Tendencias con el Tamaño de Grano Austenítico</i>	145
VI.4 VALIDACIÓN DEL MODELO	147
VI.4.1 Validación con los Resultados de Cinética de los Aceros de la Primera Serie	147
VI.4.2 Validación con los Resultados de Aceros Utilizados en los Anteriores Modelos	151
CONCLUSIONES	155
APÉNDICE I. MODELIZACIÓN MATEMÁTICA DE LAS LÍNEAS T_0 Y T'_0	157
APÉNDICE II. MODELIZACIÓN MATEMÁTICA DEL CAMBIO DE ENERGÍA LIBRE PARA NUCLEACIÓN	163
APÉNDICE III. PROGRAMACIÓN EN LENGUAJE FORTRAN 90 DEL MODELO PROPUESTO PARA LA CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA	167
BIBLIOGRAFÍA	191

CAPÍTULO I

LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA EN ACEROS

I.1 TRANSFORMACIONES DE FASE EN ESTADO SÓLIDO DE ACEROS

A presión atmosférica, el hierro puro puede presentar dos formas alotrópicas en función de la temperatura. El hierro- α es estable entre la temperatura ambiente y 910°C, y posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), mientras que a temperaturas superiores y hasta 1390°C, el hierro puro adquiere una estructura cristalina centrada en las caras (fcc) constituyendo el denominado hierro- γ . A partir de los 1390°C, el hierro es de nuevo estable con una estructura bcc, dando lugar al hierro- δ .

El cambio de estructura cristalina entre el hierro- γ y el hierro- α se puede producir mediante dos mecanismos de transformación bien diferenciados. Así, si se favorece en el material una movilidad atómica suficiente, la estructura cristalina fcc del hierro- γ puede sufrir una reconstrucción completa a la forma bcc del hierro- α . En este caso, el ordenamiento atómico del cristal original es alterado mediante la rotura de los enlaces que, a continuación, se reordenan (o reconstruyen) en un nuevo patrón. En este caso, se dice que la transformación ha sido *reconstructiva*. Sin embargo, si la fase fcc se enfría rápidamente a una temperatura muy baja, muy por debajo de los 910°C, la movilidad atómica no es suficiente para posibilitar una transformación reconstructiva. No obstante, la energía libre para la transformación sufre un aumento que permite la formación de una red mediante el movimiento coordinado de átomos a través de la intercara, dando lugar a la microestructura denominada martensita o α' . La transformación martensítica se produce, por tanto, mediante una deformación homogénea del patrón original. Este tipo de transformación se denomina *displaciva*.

La adición de carbono modifica la estructura y el intervalo de temperaturas de estabilidad de las fases del hierro. Estas modificaciones están representadas en el diagrama de equilibrio hierro-carbono (Fe-C), que se muestra en la Fig. I.1. La solución sólida de carbono en hierro γ se denomina *austenita* (también γ), y en ella los átomos de carbono se distribuyen en posiciones intersticiales de la red fcc. La adición de carbono estabiliza la austenita a temperaturas menores que 910°C, hasta los 723 °C para un acero con contenido en carbono de 0,77% en masa. Esta composición de hierro y carbono se denomina *eutectoide*, y la temperatura correspondiente, *temperatura eutectoide*. Por su parte, la solución sólida de carbono en hierro α constituye la denominada *ferrita*

(también α), con una solubilidad máxima del carbono igual a un 0,02% en masa. En el diagrama de equilibrio Fe-C se observa que, a la temperatura eutectoide, el grado de enriquecimiento de la austenita es tal que se descompone en una estructura laminar, constituida por ferrita y cementita, denominada perlita. La *cementita* (θ), por su parte, es un compuesto intersticial de carácter metálico y de fórmula Fe_3C , que cristaliza en el sistema ortorrómbico. En adelante, la descripción de las transformaciones se ha particularizado a aceros hipoeutectoides, es decir, con un contenido en carbono menor que el eutectoide, pues de este tipo son los aceros con los que se ha trabajado en esta Tesis Doctoral.

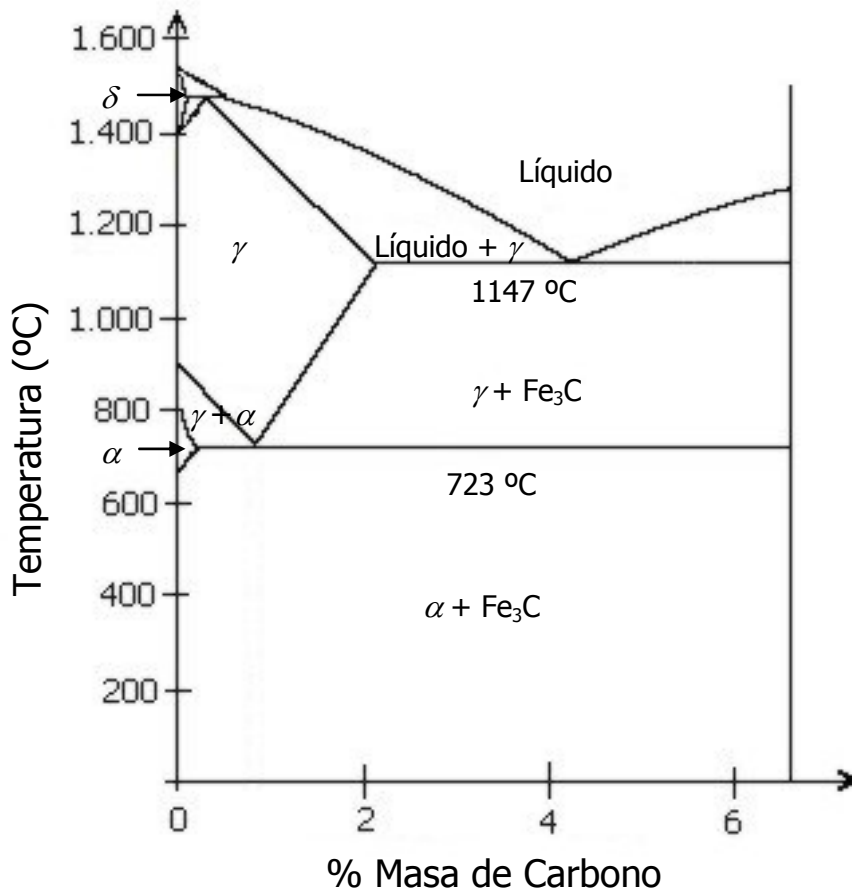


Fig. I.1. Diagrama Fe-C.

Para estudiar con más detalle la naturaleza de las transformaciones de fase que tienen lugar en un acero, se puede utilizar como recurso un diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación (TTT), representado en la Fig. I.2 junto a un esquema del diagrama de equilibrio Fe-C. En general, el diagrama TTT de un acero está formado por dos curvas en forma de letra C y situadas en un intervalo diferente de temperaturas. El origen de esta forma reside en la naturaleza de las transformaciones de fase que describe cada uno de estos frentes. En la nucleación de estas fases a partir de austenita, como se detallará más adelante, están involucrados tanto procesos de difusión como termodinámicos. La

difusión de átomos está favorecida a temperaturas elevadas, pero no la fuerza motriz para la transformación, mientras que a bajas temperaturas la difusión pierde importancia frente al efecto de la fuerza motriz. La situación óptima se produce en la zona central de cada frente de transformación, dando lugar a la característica forma de C.

La curva C superior representa el tiempo requerido para que se produzca el inicio de las transformaciones reconstructivas a ferrita o perlita, mientras que la inferior corresponde a la formación displaciva de bainita, ferrita acicular o ferrita Widmanstätten. Se observa además una línea horizontal inferior que se corresponde con la temperatura M_S de inicio de la transformación martensítica. Aunque en algunos aceros las dos curvas C pueden solaparse, en ocasiones puede observarse una línea horizontal sobre la curva C inferior, que indica la máxima temperatura, T_h , a la cual se puede formar la ferrita por un mecanismo displacivo, ya sea ferrita Widmanstätten, ferrita acicular o bainita.

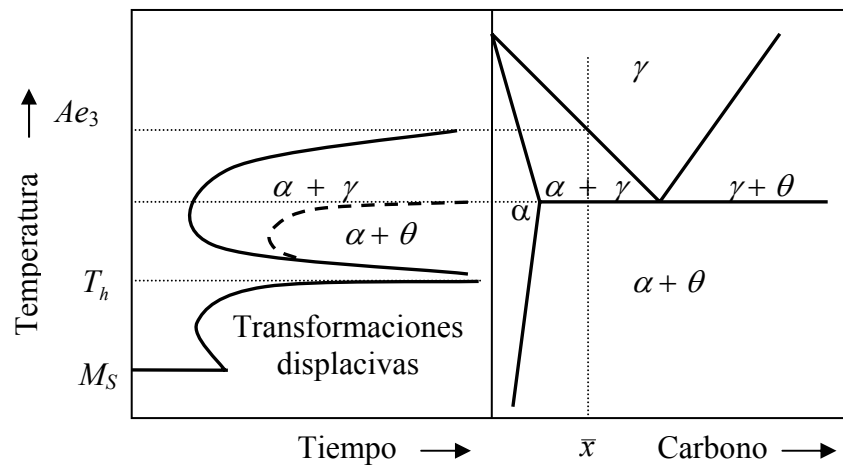


Fig. I.2. Relación entre un diagrama TTT en un acero hipoeutectoide con un contenido en carbono \bar{x} y el correspondiente diagrama de fases.

La ferrita, en el caso de transformaciones reconstructivas, nuclea mediante un mecanismo de fluctuaciones de fase, nombre asignado a los cambios aleatorios en la estructura cristalina del material como consecuencia de las vibraciones térmicas de los átomos. Una de estas fluctuaciones sólo se mantiene si hay una reducción de la energía libre. Esta nucleación de α a partir de γ es homogénea y, de acuerdo con la teoría clásica de nucleación¹, el cambio de energía libre, ΔG , para una partícula esférica de radio r con una energía interfacial $\sigma_{\alpha\gamma}$ se puede calcular como:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta G_{quim} + \Delta G_{def}) + 4 \pi r^2 \sigma_{\alpha\gamma} \quad \text{Ec. I.1}$$

donde ΔG_{quim} es el cambio de energía libre de Gibbs por unidad de volumen de ferrita y ΔG_{def} es la energía de deformación por unidad de volumen de ferrita.

La variación en ΔG con el radio tiene un máximo (ver Fig. I.3) que define la barrera de activación, G^* , y el tamaño crítico, r^* , por encima del cual se favorece el crecimiento. Sin más que aplicar la condición de máximo sobre la Ec. I.1, se obtienen los valores de ambos parámetros:

$$G^* = \frac{16\pi\sigma_{\alpha\gamma}^3}{3(\Delta G_{quim} + \Delta G_{def})^2} \quad \text{Ec. I.2}$$

$$r^* = \frac{2\sigma_{\alpha\gamma}}{(\Delta G_{quim} + \Delta G_{def})} \quad \text{Ec. I.3}$$

Como se puede observar en la Ec. I.2, la energía de activación varía inversamente con el cuadrado de la energía libre de Gibbs en la nucleación mediante fluctuaciones de fase. Esta teoría no es aplicable en transformaciones que tienen lugar con baja activación térmica, como las transformaciones adifusionales martensítica o bainítica.

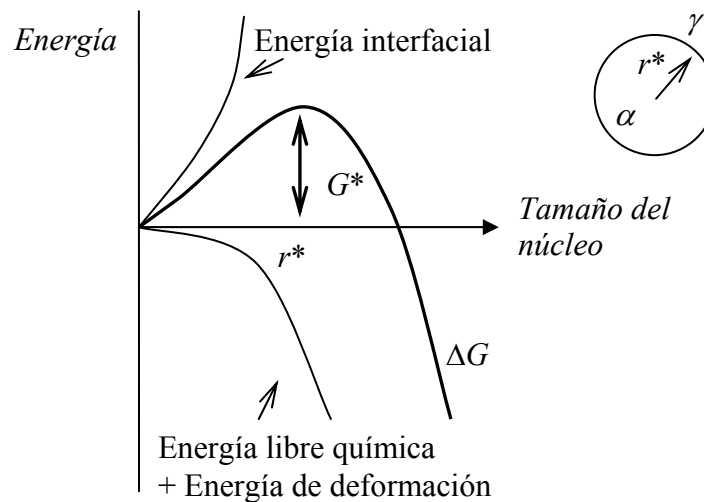


Fig. I.3. Energía de activación y tamaño del núcleo de acuerdo con la teoría clásica de nucleación.

La ferrita formada mediante un mecanismo reconstructivo puede presentar dos morfologías diferentes, de ferrita alotriomórfica (α_{al}) o de ferrita idiomórfica (α_{id})²⁻⁴. La ferrita alotriomórfica es cristalina en su estructura interna, pero la superficie del cristal bcc no es regular y no refleja esa simetría a nivel macroscópico⁵. Esta fase nuclea en las fronteras de grano austenítico y tiende a crecer a lo largo de las mismas a una velocidad mayor que en la dirección normal. Por su parte, la ferrita idiomórfica nuclea intragranularmente² en inclusiones u otros lugares de nucleación heterogéneos. Al contrario que en la alotriomórfica, la ferrita idiomórfica posee una morfología externa muy equiaxial. Ambas morfologías están representadas en la Fig. I.4.

Debido a que tanto la ferrita alotriomórfica como la idiomórfica se forman mediante mecanismos difusionales, su formación no está restringida por los bordes de grano austenítico. Por el contrario, en caso de producirse una transformación masiva a ferrita, los granos ferríticos pueden ser incluso de mayor tamaño que los granos austeníticos de origen. La velocidad a la que se desplaza la intercara de transformación depende de su movilidad intrínseca, relacionada con los procesos de difusión de elementos sustitucionales a través de la intercara, y de la difusión en volumen de carbono. En general, el crecimiento de la ferrita está controlado por ambos mecanismos, aunque en el caso en el que uno sea más lento, éste dominará frente al otro. De cualquier modo, la transformación requiere difusión de átomos.

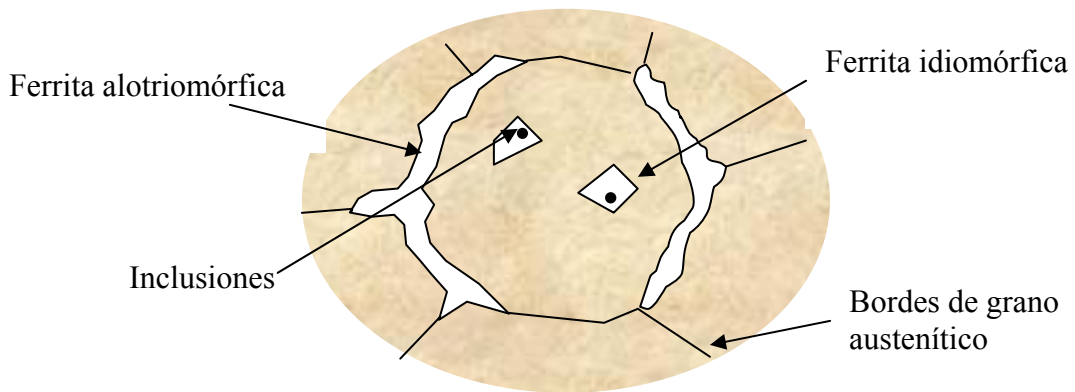


Fig. I.4. Esquema de la morfología de la ferrita alotriomórfica y la ferrita idiomórfica.

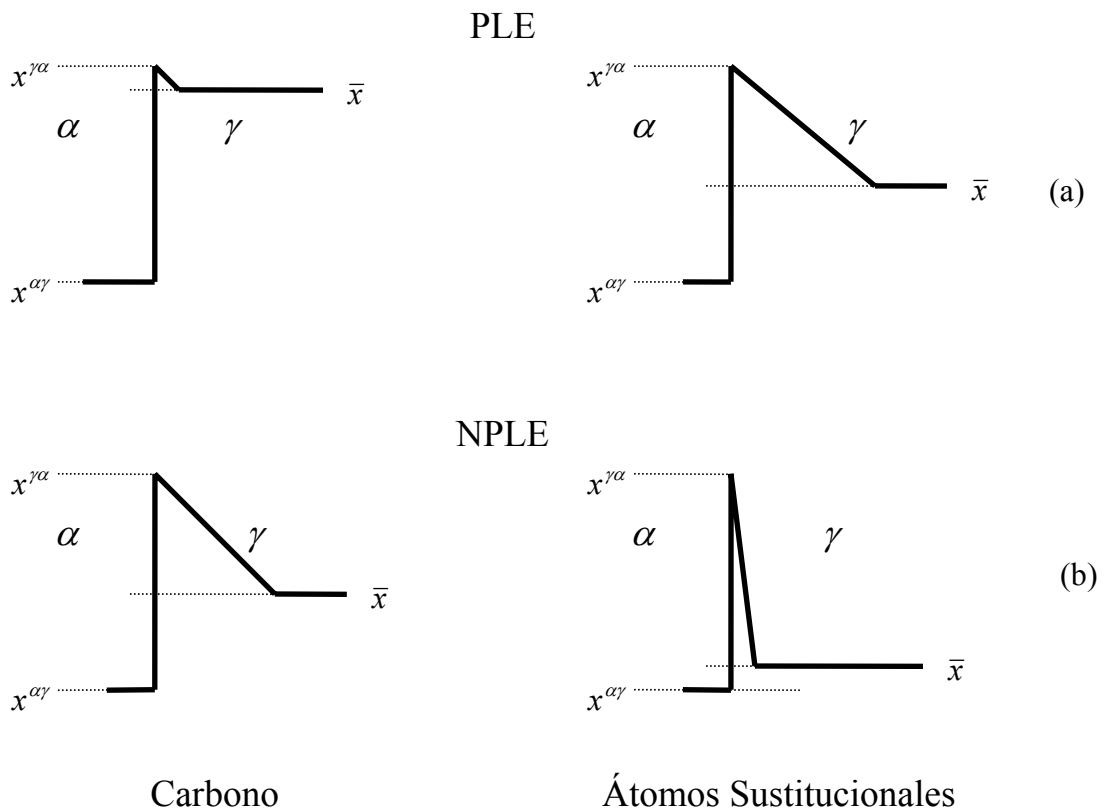


Fig. I.5. Composiciones esperadas en la cercanía de la intercara de transformación de acuerdo con un mecanismo de crecimiento (a) PLE y (b) NPLe⁶.

La difusión necesaria para este cambio de estructura cristalina conlleva un reparto de los átomos durante la transformación. En un acero aleado, los átomos de carbono, que están en solución intersticial, pueden migrar a velocidades varios órdenes de magnitud superiores que los átomos de hierro o los solutos sustitucionales. En un crecimiento controlado por difusión, las composiciones en el frente de transformación están en *equilibrio local* o *LE* (del inglés *local equilibrium*) y vienen dadas por el diagrama de

equilibrio. Sin embargo, la línea de equilibrio tiene que ser elegida de modo que tanto el carbono como los solutos sustitucionales puedan guardar el ritmo con la intercara móvil a pesar de las diferencias en los coeficientes de difusión. Esto puede ocurrir de dos maneras⁷⁻⁹. La primera, la línea de equilibrio que controla la composición química de la intercara es tal que el gradiente de carbono es mínimo (Fig. I.5(a)). De este modo, se fuerza una disminución de la difusión de átomos de carbono hasta alcanzar una velocidad consistente con la de difusión de sustitucionales. Esto se conoce como *equilibrio local de partición* o *PLE* (del inglés *partitioning local equilibrium*). El modo de crecimiento PLE se aplica cuando el subenfriamiento por debajo de la temperatura de transformación de equilibrio es bajo.

La segunda posibilidad se corresponde con una línea de equilibrio que proporciona un elevado gradiente de concentración de átomos sustitucionales compensando su baja difusividad (Fig. I.5(b)). Este es el *equilibrio local con partición despreciable* o *NPLE* (del inglés *negligible partitioning local equilibrium*) y se aplica a transformaciones que tienen lugar a elevados subenfriamientos por debajo de la temperatura de equilibrio.

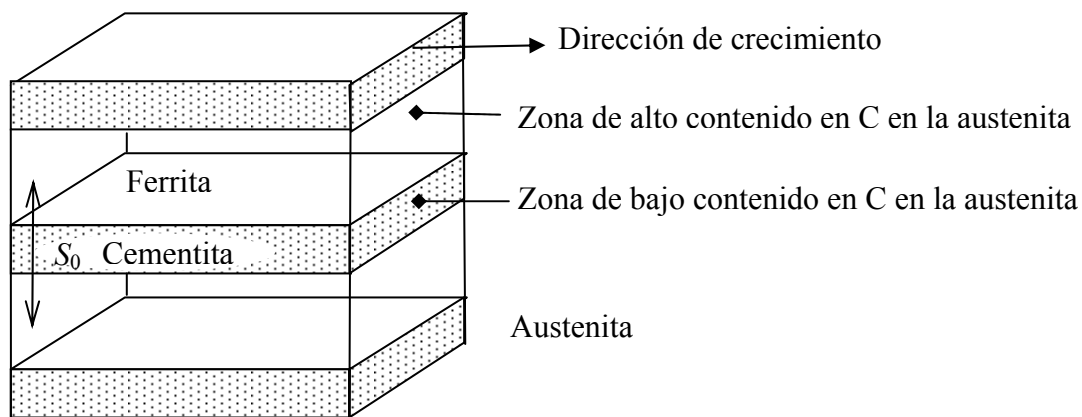


Fig. I.6. Modelo de crecimiento de la perlita.

Otra transformación de fase reconstructiva que se observa en el diagrama TTT de la Fig. I.2 es la perlítica. La perlita es una microestructura laminar constituida por ferrita y cementita que se forma a temperaturas por debajo de la eutectoide, en la que la formación de cementita es favorable. Los agregados de perlita con láminas de ferrita y cementita igualmente orientadas se denominan colonias. Un grupo de colonias constituyen un nódulo de perlita. El espaciado interlaminar, representado como S_0 en la Fig. I.6, es un importante parámetro en la caracterización de la transformación cuyo valor decrece a medida aumenta el grado de subenfriamiento por debajo de la temperatura eutectoide¹⁰. La transformación perlítica es reconstructiva y su velocidad de crecimiento es constante⁵. Los mecanismos que controlan el crecimiento de la perlita dependen del grado de subenfriamiento con el que está ocurriendo la transformación. A bajos subenfriamientos, el mecanismo de crecimiento está controlado por difusión de elementos sustitucionales por la intercara^{11,12} (mecanismo de equilibrio local o LE), mientras que a elevados subenfriamientos el crecimiento de la perlita ocurre sin reparto de elementos sustitucionales y es controlado por difusión de carbono en volumen¹³⁻¹⁶ (mecanismo NPLE ya citado). En este caso, el mecanismo de crecimiento sigue el proceso mostrado en la Fig. I.6¹⁷. El contenido en carbono de la austenita es mayor

cerca de la intercara con la ferrita que en la intercara con la cementita, dando lugar a un gradiente que resulta en una difusión en volumen de carbono desde la primera intercara a la segunda. Este carbono favorece el crecimiento de la cementita, al mismo tiempo que la zona pobre de carbono por delante de la ferrita favorece el crecimiento de ésta.

Volviendo a la Fig. I.2, a temperaturas inferiores a la T_h , tiene lugar la formación displaciva de bainita, ferrita acicular, ferrita Widmanstätten (α_w) y martensita. De todas ellas, la transformación martensítica es la única puramente displaciva, en el sentido de que no involucra difusión de átomos intersticiales ni sustitucionales en ninguno de los estadios de transformación. Efectivamente, en la transformación martensítica, la nueva estructura cristalina no se produce a partir de la difusión de átomos a larga distancia, sino mediante un movimiento coordinado y ordenado de los átomos hasta conformar el nuevo patrón. Existe, por tanto, una correspondencia de red entre la antigua estructura cristalina y la nueva. Sin embargo, en la transformación martensítica, se observa además un cambio en la forma de la región transformada que va más allá de la variación en volumen producida por la formación de la nueva estructura cristalina. Macroscópicamente, este cambio de forma se ha identificado como una deformación de *plano invariante (IPS)* con una componente de cizalladura.

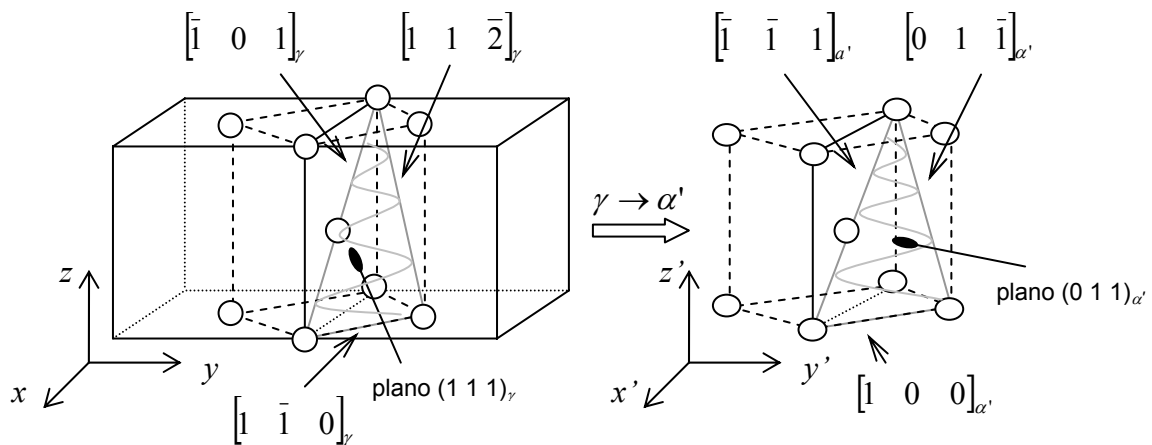


Fig. I.7. Relación entre una celda fcc de austenita y una celda bcc de martensita tras la aplicación de la deformación de Bain.

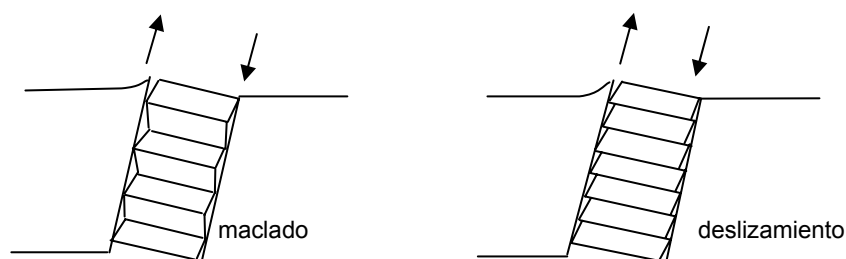


Fig. I.8. Mecanismos de maclado y deslizamiento en la martensita.

A nivel microscópico, es posible obtener una red bcc a partir de una fcc mediante una *deformación de Bain*¹⁸, que consiste en una contracción del 20% de la red fcc en el eje z y una dilatación del 12% a lo largo de los ejes x e y . La Fig. I.7 muestra un esquema de la *deformación de Bain*. Sin embargo, la *deformación de Bain* no da lugar a una

deformación IPS, como se observa macroscópicamente en la transformación martensítica. Es necesario añadir una distorsión adicional en forma de deslizamiento de dislocaciones o de maclado, como se esquematiza en la Fig. I.8.

Para explicar la nucleación de la martensita, Olson y Cohen¹⁹⁻²¹ han propuesto un mecanismo que involucra la disociación espontánea de dislocaciones predeterminadas en defectos que están originalmente presentes en la fase austenita. Como las dislocaciones pueden moverse o deslizar, el mecanismo no requiere difusión, y la única barrera es la resistencia al deslizamiento de dislocaciones. La nucleación no ocurre hasta que el subenfriamiento es suficiente para soportar los defectos y tensiones asociadas con el proceso de disociación que conduce a la creación de la nueva estructura cristalina. La energía libre por unidad de área de falta de apilamiento, G_F es:

$$G_F = n_p \rho_A (\Delta G_{quim} + \Delta G_{def}) + 2\sigma_{\alpha\gamma} \{n_p\} \quad \text{Ec. I.4}$$

donde ΔG_{quim} es el cambio de energía libre de Gibbs por unidad de volumen de ferrita, ΔG_{def} es la energía de deformación por unidad de volumen de ferrita, $\sigma_{\alpha\gamma}$ es la energía interfacial, n_p es el número de planos de empaquetamiento compacto que participan en el proceso de falta y ρ_A es el espaciado de los planos de empaquetamiento compacto en los que se supone que ocurre el defecto. Para una falta de apilamiento enlazada a una fila de n_p dislocaciones, cada una con un vector de Burger de magnitud b , la fuerza requerida para mover una unidad de longitud de fila de dislocaciones es $n_p \tau_0 b$, donde τ_0 es la resistencia de la red al movimiento de las dislocaciones. G_F proporciona la tensión opuesta a través del cambio de energía libre de Gibbs, ΔG_{quim} . El defecto se hace inestable, es decir, la nucleación ocurre, cuando:

$$G_F = -n_p \tau_0 b \quad \text{Ec. I.5}$$

es decir, cuando la energía del defecto es suficiente para mover las dislocaciones que le rodean. Por otra parte, sea G_0^* la energía de activación de una dislocación para el cambio de una posición de equilibrio a otra. La magnitud de esta energía de activación disminuye con la aplicación de una tensión τ . En tal caso, la energía de activación real, G^* , para el cambio entre posiciones de equilibrio de una dislocación es:

$$G^* = G_0^* - (\tau - \tau_\mu) v^* \quad \text{Ec. I.6}$$

donde v^* es un volumen de activación y τ_μ es el valor al que tiende la resistencia al movimiento de las dislocaciones a elevadas temperaturas. En el proceso de nucleación, la tensión τ no es aplicada externamente, sino que proviene de la energía libre química. Sustituyendo el valor de τ de la Ec. I.6 por el que se obtiene de aplicar la condición de nucleación de la Ec. I.5 y utilizando la Ec. I.4, la energía de activación para la nucleación según un mecanismo de disociación de dislocaciones es el siguiente:

$$G^* = G_0^* + \left[\tau_\mu + \frac{\rho_A}{b} \Delta G_{def} + \frac{2\sigma_{\alpha\gamma}}{n_p b} \right] v^* - \frac{\rho_A v^*}{b} \Delta G_{quim} \quad \text{Ec. I.7}$$

Notar que con este modelo de nucleación la energía de activación decrece linealmente con la energía libre de Gibbs de la transformación.

La nucleación de la martensita, al tener lugar mediante disociación de dislocaciones, comienza en imperfecciones estructurales preexistentes en la fase origen, tales como

filas de dislocaciones que, en enfriamiento por debajo de la temperatura M_S disocian en dislocaciones parciales que conducen al suceso de nucleación²¹. Estos defectos no son todos idénticos, ya que varían en magnitud, y su crecimiento en placas es estimulado a diferentes grados de subenfriamiento por debajo de la temperatura M_S . Esto causa el comportamiento clásico observado en las reacciones martensíticas, en las que la fracción de volumen de martensita varía únicamente con el subenfriamiento por debajo de la M_S .

Sin embargo, la densidad numérica de defectos preexistentes que se encuentran típicamente en la austenita no es lo suficientemente alta como para explicar la cinética de la transformación martensítica. Los defectos extras necesarios para poder explicar la elevada velocidad de transformación son atribuidos a un mecanismo de *autocatálisis*^{22,23}, es decir, a la formación de nuevos embriones inducida por la presencia de placas de martensita previamente formadas. La autocatálisis es entonces responsable de la formación aparentemente desproporcionada de martensita, en la que la formación inicial de una placa estimula la posterior formación de placas en orientaciones diferentes. Olson y Cohen²⁴ han propuesto tres mecanismos para la autocatálisis observada en la transformación martensítica: *Nucleación asistida por tensión*, en la que se induce la activación de los defectos menos potentes mediante la generación de tensiones elásticas procedentes de la deformación de forma de la transformación; *Nucleación asistida por deformación*, que consiste en que la acomodación plástica de la fase de origen induce la creación de nuevos y más potentes defectos para la nucleación; y *Autocatálisis interfacial*, en la que las dislocaciones de la intercara martensita/austenita pueden producir directamente la nucleación de otra variante de martensita.

Por otro lado, a elevadas temperaturas dentro de la curva C correspondiente a las transformaciones displacivas en el diagrama TTT, se puede formar la ferrita Widmanstätten, α_w . La α_w , de estructura cristalina bcc, adquiere una morfología de placa. Se distinguen dos modos de nucleación de la α_w mostrados en la Fig. I.9(a): la α_w primaria, que nuclea directamente en los bordes de grano austenítico, y la α_w secundaria, nucleada a partir de ferrita alotriomórfica previamente formada.

La naturaleza displaciva de la transformación está respaldada por la observación de un cambio de forma en la región transformada de tipo IPS con una componente de cizalladura²⁵. No obstante, debido a que la α_w , de formarse, lo hace en un intervalo relativamente alto de temperaturas, aunque por debajo de la T_h , el subenfriamiento no es suficiente como para soportar la formación de una única placa, por lo que se produce el crecimiento cooperativo de dos placas de α_w que se acomodan mutuamente²⁶, como se muestra en la Fig. I.9(b). Por otra parte, es termodinámicamente obligada la expulsión de carbono desde la α_w hacia la austenita residual en el crecimiento. Por ello, la nucleación y el crecimiento tiene lugar en condiciones de paraequilibrio, es decir, sin redistribución de átomos sustitucionales, aunque permitiéndose la difusión de carbono²⁷, como se muestra en la Fig. I.10. Precisamente, la difusión en volumen de carbono en la austenita controla el crecimiento de la α_w .

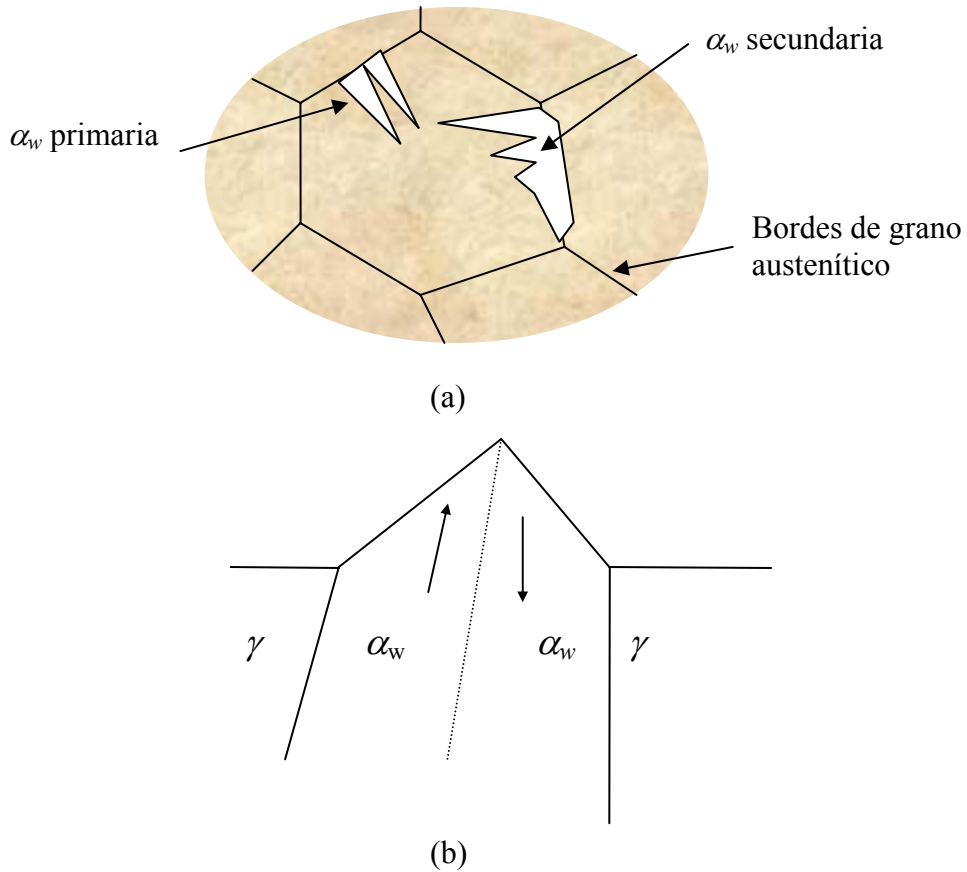


Fig. I.9. Esquema de la morfología que adquiere la α_w : (a) α_w primaria y secundaria y (b) acomodación mutua de dos placas de α_w .

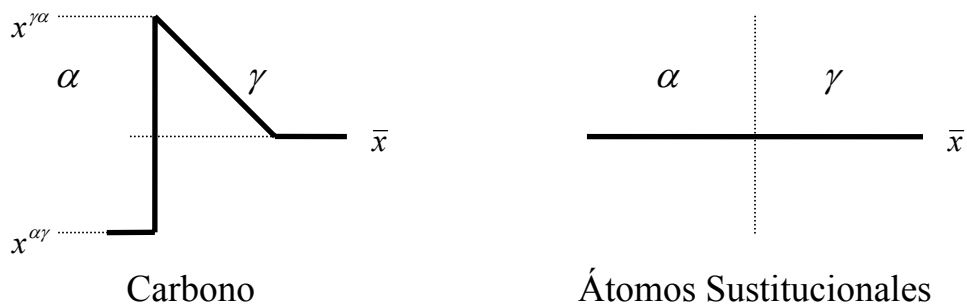


Fig. I.10. Perfil de la concentración de carbono y átomos sustitucionales en la intercara α/γ durante una transformación de paraequilibrio.

La bainita y la ferrita acicular se forman a menores temperaturas que la α_w y por encima de la M_s . La microestructura de ambas está constituida por unidades de ferrita separadas por cementita, austenita retenida o martensita, en el caso de la bainita, o rodeadas de estas fases, en la ferrita acicular. La diferencia fundamental entre bainita y ferrita acicular reside en los lugares de nucleación de cada una, pues los mecanismos de transformación son similares^{28,29}. Como se indica en la Fig. I.11, la bainita nuclea en los

bordes de grano austenítico, mientras que la ferrita acicular lo hace heterogéneamente en inclusiones no metálicas. En la bainita, las unidades de ferrita, separadas por láminas de cementita, martensita o austenita retenida, se encuentran agrupadas bajo una misma orientación cristalográfica constituyendo lo que se denomina plumas de bainita, mientras que en la ferrita acicular la microestructura se encuentra desorganizada, no existiendo orientación común entre las placas de ferrita.

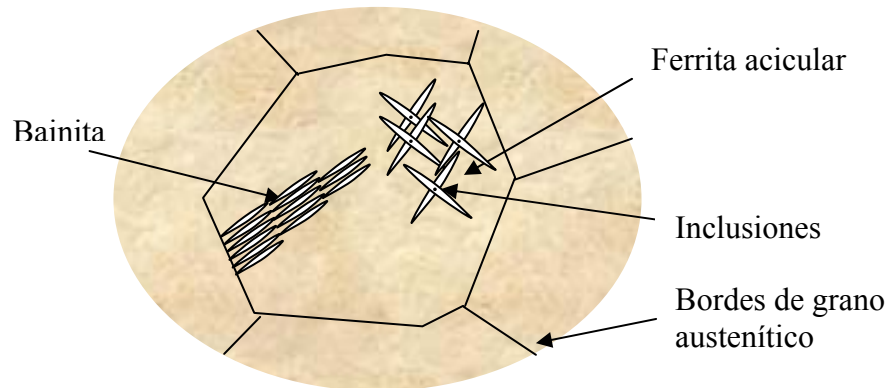


Fig. I.11. Esquema de la morfología de la bainita y de la ferrita acicular.

I.2 LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA

Esta Tesis Doctoral centra su contenido principalmente en la transformación bainítica. Por tanto, una vez conocidas las diferentes fases y microestructuras que se pueden observar en un acero, este apartado describe los mecanismos termodinámicos y cinéticos de transformación bainítica, así como las consecuencias de éstos en su morfología.

I.2.1 Morfología

La complejidad de la microestructura bainítica ha dado lugar a la existencia de multitud de terminologías para representar su morfología, lo que ha conducido a cierta confusión³⁰. En lo sucesivo, se denomina *ferrita bainítica* (α_b) a la fase ferrita cuando se encuentra en forma de subunidad de bainita. Las subunidades de ferrita bainítica pueden contener partículas de cementita en su interior, dando lugar a la denominada *bainita inferior*. Si, por el contrario, la ferrita bainítica está libre de partículas de cementita, la microestructura bainítica se denomina *bainita superior*. La bainita superior se forma a mayores temperaturas que la inferior. El motivo de este hecho reside en los mecanismos que rigen la transformación, que son explicados más adelante. Ambas microestructuras se encuentran representadas esquemáticamente en la Fig. I.12.

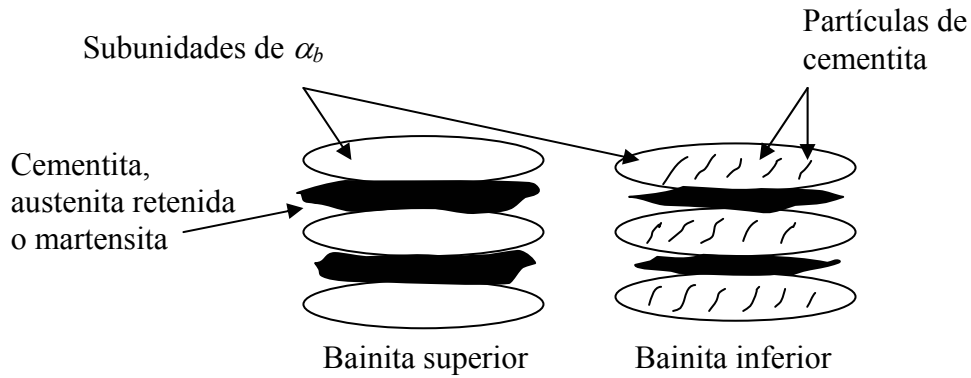


Fig. I.12. Esquema de bainita superior y bainita inferior.

Las subunidades de α_b pueden adquirir morfología de laja o de placa. En ambos casos el espesor es de aproximadamente $0,2 \mu\text{m}$ y la altura de unas $10 \mu\text{m}$. En las placas, las dos dimensiones mayores son iguales, mientras que en la laja lo son las dos menores. En la Fig. I.13 se muestra un esquema tridimensional de ambas morfologías.

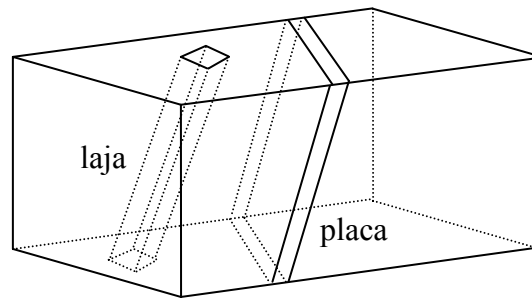


Fig. I.13. Esquema de la forma tridimensional de una laja y una placa de ferrita bainítica.

La morfología de placa tiende a formarse a bajas temperaturas y a altas concentraciones de carbono y, en general, cuando la austenita madre presenta alta resistencia³¹. Asimismo, el espesor de placa es un importante parámetro en la caracterización de la ferrita bainítica, pues su afinamiento da lugar a un aumento simultáneo de resistencia y tenacidad en el material. Es sabido que el espesor de placa disminuye con la temperatura de transformación^{32,33}. En particular, Parker³⁴ ha encontrado la siguiente dependencia:

$$u_e = 0,2 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T - 528}{150} \right) \quad \text{Ec. I.8}$$

donde u_e es el espesor de la subunidad de α_b y T la temperatura en K. Sin embargo, es la propia resistencia de la austenita la principal responsable del valor del espesor de placa de la α_b , según hallaron Singh y Bhadeshia³⁵ a través de un modelo de redes neuronales. La Fig. I.14 muestra que el efecto intrínseco de la temperatura en el espesor de placa es menor que el correspondiente a la resistencia de la austenita y a la fuerza motriz para la nucleación de ferrita.

Por su parte, la morfología de una pluma suele aproximarse tridimensionalmente a una placa, cuya relación de aspecto depende, además de la forma de las subunidades, de las relaciones entre las velocidades de nucleación de subunidades en borde de grano austenítico y en subunidades previamente formadas. El crecimiento de las plumas está limitado por el borde de grano austenítico, debido a la naturaleza displaciva de la transformación bainítica. Las placas dentro de una pluma tienen en general orientación común, aunque también se pueden observar pequeñas desorientaciones. Dos posibles razones para esa orientación común son las siguientes³⁶:

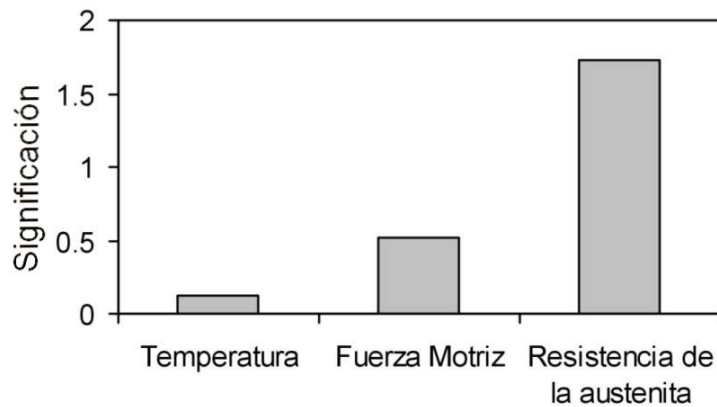


Fig. I.14. Influencia de la temperatura, la fuerza motriz de la transformación y la resistencia de la austenita sobre el espesor de placa según Singh y Bhadeshia³⁵.

- Una opción es que las placas de una pluma estén conectadas y sean una continuación del frente de crecimiento de un núcleo original. A las temperaturas a la que se forma la bainita, el cambio de forma produce la deformación plástica que da lugar a una copiosa generación de dislocaciones que detiene el crecimiento de la placa. La “nucleación” de una placa sería simplemente la reanudación del crecimiento en una parte de la intercara original cercana a la punta de la subunidad previamente formada. En la bainita, el crecimiento sólo se reanuda después de que parte del carbono hubiese sido expulsado desde la ferrita hacia la austenita de alrededor y sería más favorable en lugares donde la densidad de dislocaciones fuese mínima y la fuerza motriz, máxima.
- Un modelo alternativo es que las placas individuales estén completamente separadas unas de otras por láminas finas de austenita, por lo que nuclean separadamente, pero siempre en la misma orientación. En general, el campo de deformación en el extremo de la placa favorece la misma variante cristalográfica, mientras que a los lados de la placa se favorecen variantes de acomodación.

I.2.2 Deformación Asociada a la Transformación

La intersección de una placa de ferrita bainítica con una superficie libre produce, en las cercanías de las líneas de intersección, una inclinación que es homogénea a escala macroscópica. Del mismo modo que en la transformación martensítica, esta observación

se puede considerar característica de una deformación de plano invariante IPS, constituida por una componente de cizalladura y una dilatación normal al plano de hábito. El plano de hábito observado macroscópicamente para el caso de la bainita es cercano al plano $\{1\ 1\ 1\}_\gamma$ en el caso de la bainita superior y un plano de índices irracionales para el caso de la bainita inferior³⁷⁻³⁹. La componente de cizalladura de la deformación de forma ha sido medida por diversos autores³⁹⁻⁴¹. Destaca la medición llevada a cabo por Swallow y Bhadeshia⁴² utilizando microscopía de fuerza atómica (MFA). A partir de perfiles α/γ correspondientes a imágenes como la de la Fig. I.15, Swallow y Bhadeshia han obtenido un valor máximo de $0,26 \pm 0,02$ para la componente de cizalladura de la deformación. La componente de dilatación normal al plano de hábito corresponde a aproximadamente 0,03.

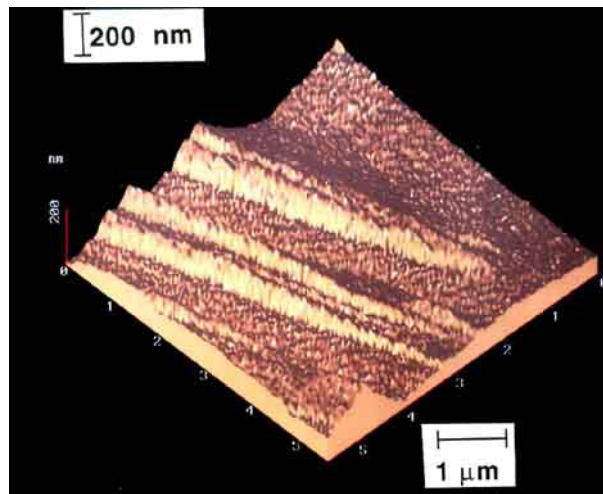


Fig. I.15. Representación mediante MFA de los desplazamientos que aparecen en la formación de una subunidad de bainita^{42,43}.

Como en el caso de la martensita o de la ferrita Widmanstätten, y debido al bajo coeficiente de difusión del hierro a las temperaturas de la transformación bainítica, la deformación involucra un movimiento coordinado de átomos que, mediante una deformación homogénea, conforman la nueva red, existiendo una correspondencia de red entre la nueva fase y la fase de origen. De acuerdo con esto, mediante técnicas de alta resolución⁴⁴⁻⁴⁶ se ha mostrado que los átomos sustitucionales como Mn, Si, Ni, Mo y Cr quedan “congelados” en sus posiciones originales tras la transformación bainítica. En la Fig. I.16 se muestran medidas realizadas mediante microscopía iónica (*3D atom probe*)⁴⁶ sobre una microestructura bainítica.

La existencia de la correspondencia de red y el cambio de forma IPS requiere una intercara que sea coherente o, al menos, semicoherente. Se puede comprobar⁴⁷ que este mecanismo de transformación conlleva la deformación de la estructura cristalina de la austenita. Si la deformación es acomodada elásticamente, la energía de deformación de la ferrita bainítica es de 400 J mol^{-1} . Los perfiles de ferrita/austenita en la bainita obtenidos por Swallow y Bhadeshia⁴² mediante MFA (Fig. I.17) muestran que, aunque la austenita adyacente a las placas de ferrita bainítica sufre normalmente una deformación elástica, a veces se observa una relajación plástica. Esto se debe a que, a las temperaturas a las que tiene lugar la transformación bainítica, la austenita residual no

siempre es lo suficientemente resistente como para acomodar elásticamente la gran deformación de forma.

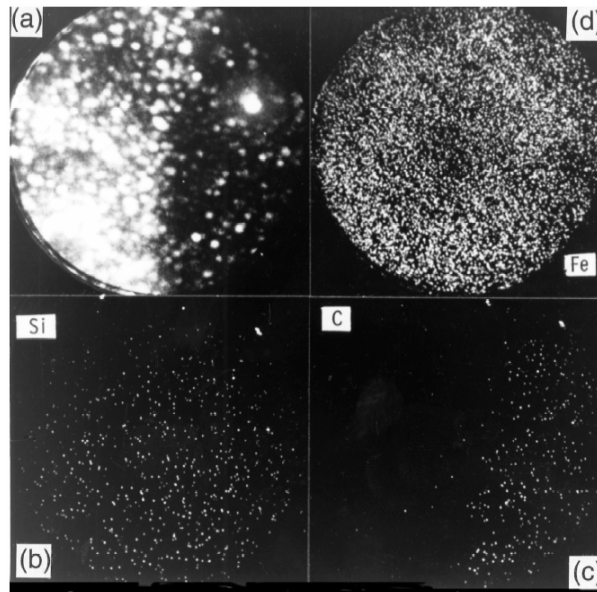


Fig. I.16. Distribución de elementos sustitucionales e intersticiales a través de una intercara austenita/ferrita bainítica obtenida mediante microscopía iónica (*3D atom probe*)⁴⁶. (a) Imagen de campo iónico, en la que cada punto corresponde a un átomo. (b) y (d) Mapa de átomos de Si y Fe, mostrando una distribución uniforme. (c) Mapa de átomos de C.

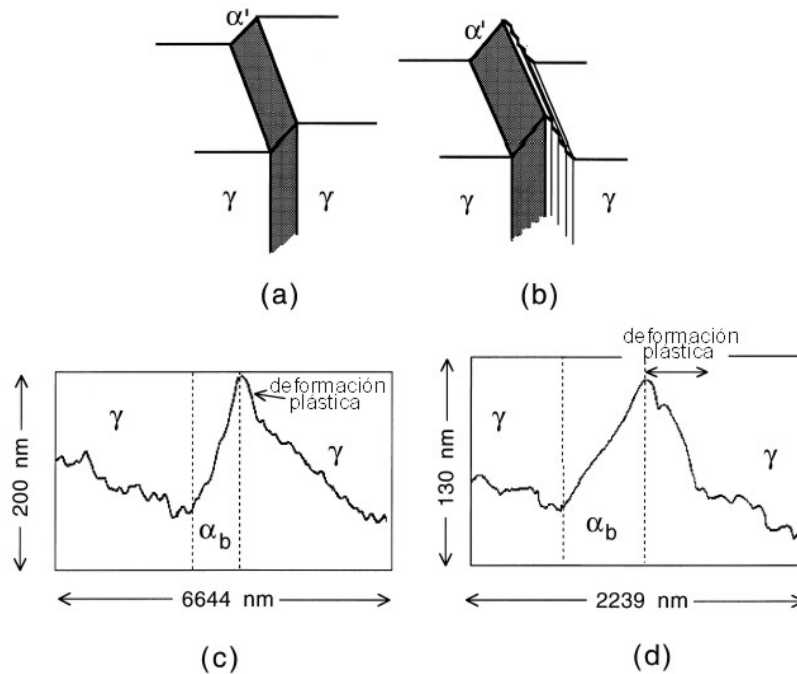


Fig. I.17. Perfiles α/γ en la bainita⁴² que muestran: (a) esquema de una deformación de forma de tipo IPS; (b) esquema una deformación de forma IPS en la que se ha producido relajación plástica de la austenita adyacente; (c) y (d) imágenes reales obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica a través del relieve superficial de una subunidad de bainita.

En oposición a la teoría descrita, hay autores que no admiten la aplicabilidad de la teoría cristalográfica de la martensita a la formación de bainita. Estos autores afirman que la observación de un relieve superficial asociado a una fase en forma de placa no identifica de modo concluyente que el mecanismo de crecimiento atómico sea martensítico⁴⁸⁻⁵¹, incluso aunque la teoría de cristalográfica martensítica se pueda aplicar⁵². Dado que la observación de un relieve superficial es indudable, se han desarrollado teorías que tratan de explicar los perfiles superficiales de tipo IPS y triangulares^{53,54} (ver Fig. I.18) para placas formadas durante transformaciones de fase difusionales, en las que no se considera que exista ninguna correspondencia de red entre la fase original y producto.

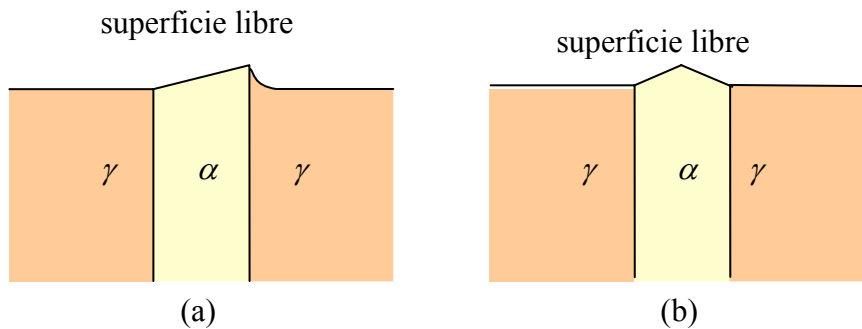


Fig. I.18. Relieves superficiales formados en la intersección del producto de transformación α con forma de placa y una superficie libre. (a) Perfil IPS; (b) Perfil triangular.

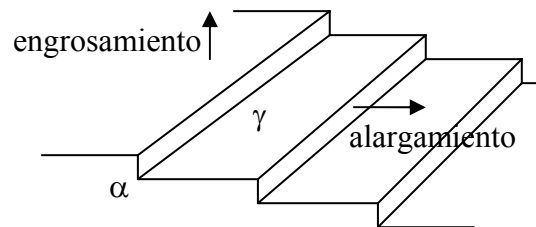


Fig. I.19. Esquema del crecimiento mediante movimiento de terrazas.

En esencia, estos autores proponen un crecimiento basado en la propagación de terrazas macroscópicas estructurales⁵⁵ de cuyo movimiento se produce el engrosamiento de la placa. La intersección de estas terrazas con la superficie libre producirían una deformación superficial, que podría ser, según indican estos autores, un relieve de tipo IPS o triangular.

Uno de los motivos por los que se considera descartable esta teoría es el hecho de que terrazas tan grandes como las que se postulan aquí, conllevarían una elevada energía de deformación. Este tipo de transformación es reconstructiva, por lo que requiere un reparto de sustitucionales a través de la intercara de transformación. Aunque la observación, mostrada en la Fig. I.16, de que no hay reparto de sustitucionales tras la transformación pudiese ser acorde con una transformación reconstructiva, debería observarse en tal caso alguna perturbación en el contenido de solutos sustitucionales en la intercara, algo que no se ha conseguido nunca. Sin embargo, tras numerosos experimentos con resolución espacial y química a escala atómica, realizados en aceros

donde no intervienen otras reacciones tales como la precipitación de carburos en la formación de bainita, no se ha conseguido mostrar ninguna evidencia de redistribución de elementos aleantes sustitucionales en la intercara entre ferrita bainítica y austenita^{45,46}.

Por otro lado, la velocidad de alargamiento de las subunidades ha sido medida mediante microscopía óptica con pletina caliente (*hot-stage*)⁵⁶, técnica que puede resolver placas individuales de bainita, proporcionando un resultado de 75 micras por segundo, varios órdenes de magnitud por encima de las 0,083 micras por segundo esperada si el crecimiento se considera de paraequilibrio controlado por la difusión de carbono. Sin embargo, esta velocidad de crecimiento está por debajo de la correspondiente a la transformación martensítica, aunque esta diferencia se puede atribuir a la deformación por trabajado plástico que la bainita debe superar a medida que crece, es decir, al fenómeno de *estabilización mecánica*^{57,58}, característico de las transformaciones displacivas.

El análisis de las evidencias mostradas hasta aquí y en adelante ha llevado a muchos autores, entre los que se incluye la autora de esta Tesis Doctoral a aceptar la teoría displaciva como mecanismo regidor de la transformación bainítica. Como se demostrará en los siguientes Capítulos, esta teoría ha sido utilizada con éxito tanto como herramienta en el diseño de aceros bainíticos de altas propiedades como en la modelización de la cinética de la transformación bainítica.

I.2.3 Temperatura de Inicio de la Transformación Bainítica, B_S

Mediante el uso de diferentes técnicas experimentales tales como la dilatometría, la resistividad eléctrica, medidas magnéticas y, por supuesto, mediante la observación metalográfica se ha comprobado en un amplio grupo de aceros que existe una temperatura bien definida, conocida como B_S , por encima de la cual no se puede formar bainita. La cantidad de bainita que se forma a temperaturas inferiores a la temperatura B_S aumenta a medida que disminuye la temperatura de transformación y, para una temperatura de transformación dada, aumenta de forma sigmoideal con el tiempo hasta alcanzar un valor asintótico, el cual no cambia en tratamientos prolongados, incluso cuando quedan cantidades sustanciales de austenita sin transformar. La transformación cesa de esta forma antes de que la austenita alcance el equilibrio debido al *fenómeno de reacción incompleta*, como se explicará más adelante.

En la Fig. I.2 se ha representado la curva C inferior del diagrama TTT con una línea horizontal a la temperatura T_h o temperatura más alta a la cual se puede formar ferrita adifusionalmente. El producto de transformación a esta temperatura puede ser ferrita Widmanstätten o bainita. Bhadeshia²⁶ ha realizado una representación de la energía libre máxima para la nucleación de ferrita, ΔG_m , y de la energía libre para la formación adifusional de ferrita, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$, a las temperaturas T_h correspondientes a un grupo de aceros procedentes del trabajo de Steven y Haynes⁵⁹. En tal representación, mostrada en la Fig. I.20, se puede observar que la formación completamente adifusional de un núcleo de ferrita conduciría, en algunos de los casos examinados, a una energía libre de nucleación positiva. Se deduce, por lo tanto, que la nucleación de ferrita debe conllevar

un reparto de carbono hasta que ambas fases, origen y producto, alcanzan el contenido en carbono correspondiente al equilibrio.

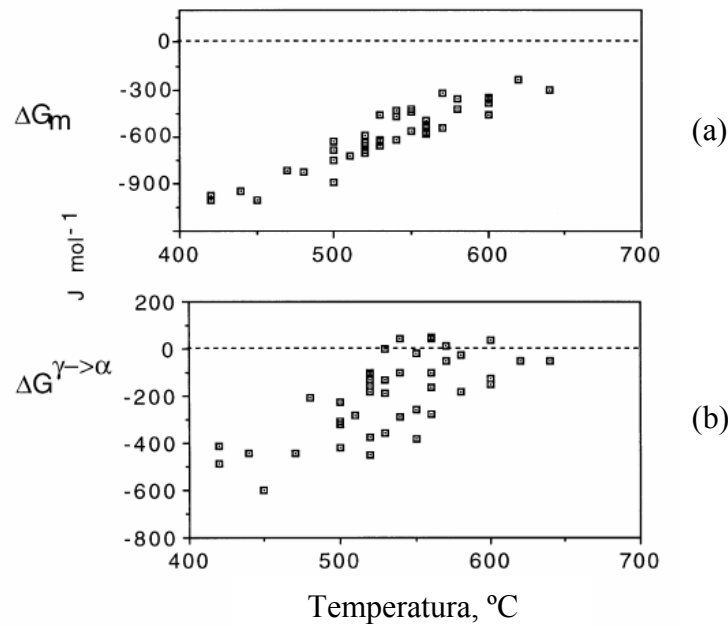


Fig. I.20. Cambio de energía libre necesario para obtener un grado detectable de transformación, suponiendo que en la nucleación (a) hay reparto de carbono, (b) no hay cambios en la composición química²⁶.

Ali y Bhadeshia²⁷ han utilizado la representación de ΔG_m frente a T_h para obtener una expresión que pudiese ser usada para estimar la temperatura T_h en cualquier acero. El resultado del ajuste ha proporcionado la denominada Función Universal de Nucleación, G_N , dada por la expresión

$$G_N = C_1 T_h - C_2 \quad \text{Ec. I.9}$$

donde C_1 y C_2 son constantes de ajuste. Recientemente, García-Mateo y Bhadeshia⁶⁰ han ampliado los aceros incluidos en el estudio y han encontrado como óptimos los siguientes valores de dichas constantes de ajuste:

$$C_1 = 3,5463 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad C_2 = 3499,4 \text{ J mol}^{-1}$$

La función universal de nucleación determina, por tanto, la mínima energía libre necesaria para obtener una nucleación perceptible de ferrita Widmanstätten o bainita en cualquier acero. Si los núcleos son iguales para la ferrita Widmanstätten y para la bainita, debe haber algún factor a tener en cuenta que determine hacia cuál de las dos fases dicho núcleo evoluciona en el crecimiento. Efectivamente, si a la temperatura T_h es posible, un crecimiento adifusional debido a que el cambio de energía libre de la transformación adifusional $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ supera la energía de deformación almacenada por la bainita, G_B , cuyo valor aproximado es -400 J mol^{-1} , entonces el núcleo desarrolla como

bainita. Por tanto, la temperatura de inicio de la transformación bainítica, B_S , está dada por la temperatura a la que se cumplen las dos condiciones siguientes:

$$\Delta G_m < G_N \quad \text{Ec. I.10(a)}$$

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} < -G_B \quad \text{Ec. I.10(b)}$$

Sin embargo, si no es posible el crecimiento adifusional y, por el contrario, el cambio de energía libre $\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha}$ es suficiente para vencer la energía de deformación almacenada de la α_w , G_w , de aproximadamente -50 J mol^{-1} , el núcleo se desarrolla como α_w , de modo que la temperatura de inicio de la transformación a α_w , W_S está dada por la mayor temperatura a la que no pueda crecer bainita y además:

$$\Delta G_m < G_N \quad \text{Ec. I.11(a)}$$

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha} < -G_w \quad \text{Ec. I.11(b)}$$

La relación lineal entre G_N y T_h puede ser usada para esclarecer si la nucleación bainítica involucra un proceso de disociación de dislocaciones (nucleación adifusional) o fluctuaciones de fase (nucleación difusional)²⁶. La velocidad de nucleación de subunidades de ferrita bainítica, I , tiene una dependencia con la temperatura, T , y con la energía de activación, G^* , dada por la expresión:

$$I \propto \nu \exp\left\{-\frac{G^*}{RT}\right\} \quad \text{Ec. I.12}$$

donde ν es una frecuencia y R la constante de los gases ideales. Es decir:

$$G^* \propto \psi T \quad \text{Ec. I.13}$$

donde:

$$\psi \propto R \ln\left\{\frac{I_\nu}{\nu}\right\} \quad \text{Ec. I.14}$$

A la temperatura T_h , la velocidad de nucleación es independiente del tipo de acero. Por tanto, se deduce que ψ debe ser una constante, que además es negativa debido a que la frecuencia es mayor que la velocidad de nucleación. Asumiendo un mecanismo de nucleación mediante disociación de dislocaciones, es decir, que $G^* \propto \Delta G_{quim}$ (Ec. I.7), se encuentra que:

$$\Delta G_{quim} \propto \psi T \quad \text{Ec. I.15}$$

Identificando ΔG_{quim} con ΔG_m , efectivamente se encuentra que a la temperatura T_h :

$$G_N \propto \psi T_h \quad \text{Ec. I.16}$$

que es precisamente la relación observada experimentalmente. Esta es una evidencia de que la nucleación de la bainita se produce por un mecanismo de disociación de dislocaciones, en la que la energía de activación es proporcional a la fuerza motriz. En este modelo, G^* procede de la resistencia de la red al movimiento de las dislocaciones.

Pese a las similitudes observadas entre el crecimiento bainítico y martensítico, el fenómeno de nucleación autocatalítica, presente de forma masiva en la transformación

martensítica, sólo se observa de manera aislada en la transformación bainítica, no habiéndose conseguido aún una explicación completa del mecanismo que rige su aparición en dicha transformación⁶¹.

I.2.4 Fenómeno de Reacción Incompleta

Otra de las evidencias para la aceptación de la teoría displaciva de la transformación bainítica frente a la reconstructiva es la repetida observación experimental del *fenómeno de reacción incompleta*⁶². Una vez que ha comenzado la transformación bainítica, ésta tiene lugar mediante la nucleación sucesiva de subunidades de ferrita bainítica sobresaturadas en carbono hasta que alcanzan un tamaño determinado. Inmediatamente después, la subunidad expulsa el carbono excedente a la austenita de alrededor. Ésta transformación continúa, enriqueciendo progresivamente en carbono la austenita residual mientras que el cambio de energía libre sea favorable. Cuando el contenido en carbono de la austenita residual es tal que se cumple que $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = 0$, la transformación cesa, pues se impide la formación adifusional de una nueva subunidad de ferrita bainítica.

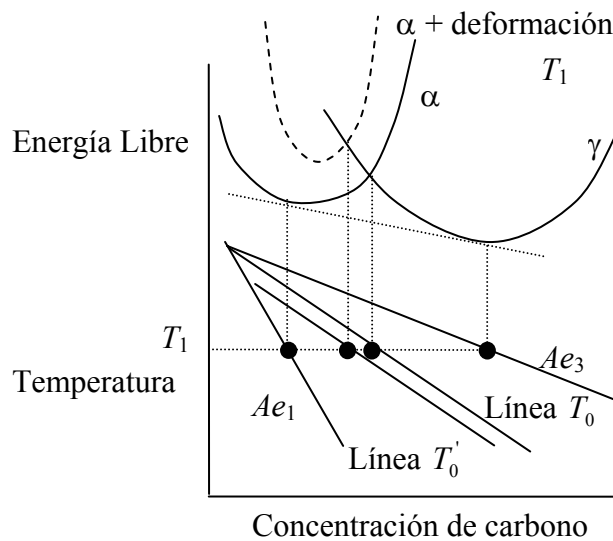


Fig. I.21. Esquema de las líneas T_0 y T_0' .

Para una composición química determinada, a cada temperatura de transformación le corresponde una cantidad máxima de concentración en carbono de austenita residual de acuerdo con la condición termodinámica $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = 0$. La línea T_0 es la representación de estas temperaturas frente a los contenidos en carbono máximos correspondientes a una composición química determinada, como se muestra en la Fig. I.21. Si se tiene en cuenta la energía de deformación asociada a la transformación bainítica (400 J mol^{-1}) en el cálculo de la energía libre de la ferrita, la curva de energía libre de Gibbs es desplazada a valores de temperatura ligeramente mayores, y la condición $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = 0$ tiene lugar a una concentración en carbono menor que si no se considera dicha energía

de deformación. La línea T_0 en este caso se desplaza a concentraciones algo menores constituyendo la denominada línea T_0' .

La transformación bainítica, por tanto, tiene lugar como se describe a continuación. Cada placa de bainita nuclea involucrando procesos de difusión de carbono en condiciones de paraequilibrio y crece adifusionalmente sobresaturada en carbono, para inmediatamente después expulsar el exceso de carbono a la austenita residual. La siguiente placa de bainita nuclea y crece a partir de una austenita enriquecida en carbono, en mayor o menor medida dependiendo de si ha habido precipitación o no de carburos en las placas de bainita o en la austenita residual. Este proceso de nucleación y crecimiento se detiene cuando la concentración en carbono de la austenita alcanza la línea T_0 . Efectivamente, la reacción queda “incompleta” pues la austenita no alcanza su composición de equilibrio dada por la línea Ae_3 .

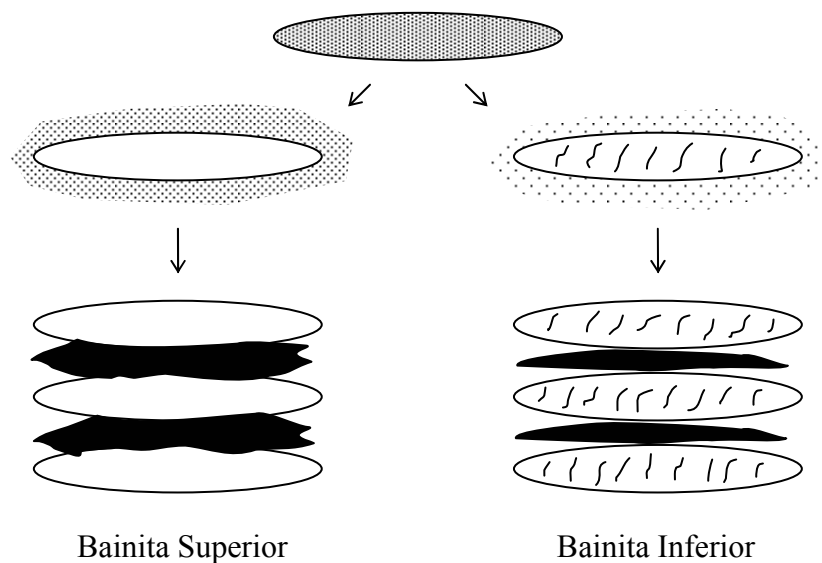


Fig. I.22. Esquema de formación de bainita superior e inferior.

Este mecanismo de transformación también explica la formación de la bainita superior e inferior, de acuerdo con la situación mostrada en la Fig. I.22. Según se ha detallado, las subunidades de ferrita bainítica crecen de modo adifusional y sobresaturadas en carbono hasta alcanzar un tamaño final. Si todo este carbono es expulsado a la austenita residual, la microestructura bainítica obtenida es bainita superior. Sin embargo, a bajas temperaturas de transformación o ante elevadas concentraciones de carbono, se puede favorecer la precipitación de carburos (generalmente, cementita) dentro de la subunidad de ferrita bainítica, antes de que se produzca la expulsión total de carbono a la austenita residual. En tal caso, la microestructura bainítica corresponde a bainita inferior. La cantidad de carbono que es expulsada a la austenita residual es menor en el caso de la bainita inferior, por lo que entre las placas de ferrita bainítica precipitan un menor número de partículas de cementita, en general, de menor tamaño que en la bainita superior del mismo acero. Matas y Hehemann⁶³ han propuesto que la formación de una u otra morfología es consecuencia de una competición entre el tiempo necesario para que se complete la descarburización de la subunidad de α_b sobresaturada en carbono, y el tiempo necesario para que el carbono precipite en forma de carburos en su interior. A

partir de esta teoría, Takahashi y Bhadeshia⁶⁴ han desarrollado un modelo cuantitativo en el que ambos tiempos son estimados y comparados para la estimación de una temperatura de transformación a bainita inferior, denominada LB_S .

I.3 LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA EN ALEADOS CON ELEMENTOS INHIBIDORES DE LA FORMACIÓN DE CARBUROS

Las partículas de cementita presentes entre las placas de ferrita bainítica en los aceros bainíticos convencionales perjudican enormemente las propiedades de tenacidad y ductilidad del acero. El descubrimiento de que ciertos elementos aleantes, como el silicio o el aluminio, son capaces de inhibir la precipitación de esta cementita ha sido crucial en el desarrollo de nuevos aceros bainíticos con propiedades mecánicas mejoradas. El uso de estos elementos aleantes conduce a una microestructura bainítica en la que la cementita es sustituida por austenita retenida enriquecida en carbono, la cual es térmica y mecánicamente estable, resultando en un incremento extraordinario en las propiedades de tenacidad y ductilidad de estos nuevos aceros bainíticos.

I.3.1 Efecto del Silicio en la Transformación Bainítica

La transformación bainítica se produce de forma secuencial. El crecimiento de las placas es adifusional hasta un tamaño limitado e inmediatamente después el exceso de carbono difunde a la austenita residual. En el caso de la bainita convencional, en la austenita enriquecida se produce la precipitación de cementita, como se ha ilustrado en la Fig. I.22. La transformación continúa, en cualquier caso, hasta que la concentración de carbono de la austenita residual alcanza la dada por la línea T_0' .

La adición de algunos elementos aleantes como silicio y aluminio puede inhibir la precipitación de cementita entre las subunidades de α_b durante la transformación bainítica. La transformación bainítica, en el caso de la bainita superior, se detiene en el estadio previo a la precipitación de cementita en la austenita residual. Esto da lugar a un mayor enriquecimiento progresivo de la austenita residual a medida que avanza la transformación bainítica. Cuanto más enriquecida en carbono se encuentre la austenita, menor es su temperatura M_S asociada⁶⁵, de modo que un enriquecimiento adecuado puede incluso estabilizar la austenita residual a temperatura ambiente, obteniéndose austenita retenida.

Antes de su aplicación en los aceros bainíticos, era conocido el efecto del silicio como retardador de la formación de cementita durante el revenido de la martensita⁶⁶. La principal explicación de este comportamiento es su baja solubilidad en la cementita⁶⁷⁻⁶⁹. La cementita crece mediante un mecanismo de paraequilibrio y el silicio queda atrapado en el frente de transformación de la red de cementita. Esto provoca un pico de concentración en los primeros estadios de transformación de la cementita que produce

un aumento local de la actividad del carbono. Como consecuencia, el flujo de carbono es reducido y se inhibe el desarrollo del embrión de cementita⁶⁸.

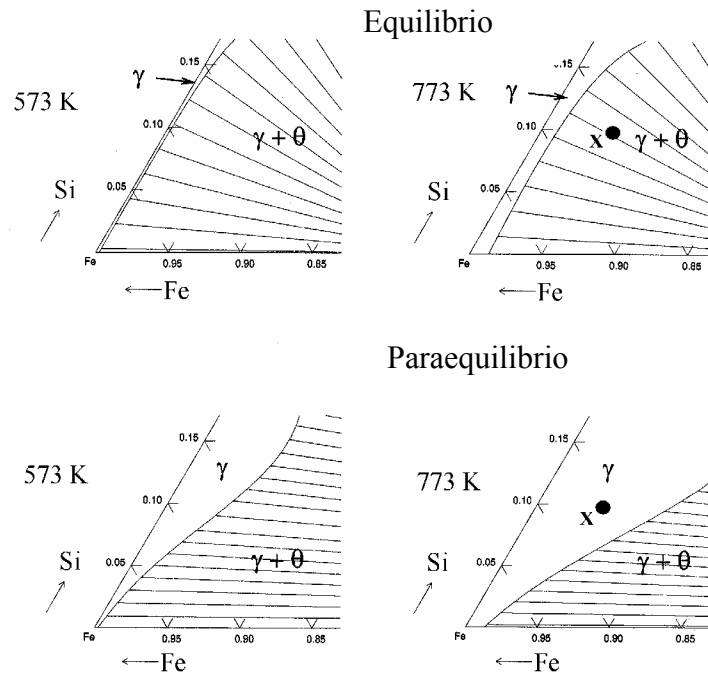


Fig. I.23. Diagrama de fases de equilibrio y de paraequilibrio para un sistema Fe-Si-C. Concentraciones en fracción molar⁶⁹.

Esta hipótesis ha sido investigada mediante el cálculo del diagrama de fases de paraequilibrio correspondiente a la coexistencia de austenita y cementita por Bhadeshia *et al.*⁶⁹ utilizando MTDATA⁷⁰, que es un algoritmo de minimización de la energía libre de Gibbs que trabaja en conjunción con una base de datos. Los cálculos están ilustrados en la Fig. I.23, donde se observa que el campo austenítico es expandido al obligar a que la transformación tenga lugar por un mecanismo de paraequilibrio en presencia de silicio.

A 773 K, la composición marcada como X pertenece al campo $\gamma + \theta$ del diagrama de equilibrio y al campo monofásico γ en el diagrama de paraequilibrio. Debido a que la cementita asociada a la bainita crece obligatoriamente en paraequilibrio, a esta temperatura no precipitaría. Sin embargo, se debe tener en cuenta que MTDATA no contiene datos de la composición de equilibrio de cementita en sistemas Fe-Si-C, ya que la solubilidad del silicio en la cementita es despreciable. Por este motivo, para la realización de los cálculos en equilibrio y paraequilibrio Bhadeshia *et al.* han considerado una solubilidad arbitraria de 1 p.p.m. a 298 K, mientras que las demás interacciones termodinámicas han sido consideradas ideales. Estas suposiciones son probablemente razonables pero, estrictamente, no pueden ser justificadas, por lo que los diagramas pueden ser utilizados únicamente para ilustrar este punto más que para realizar predicciones reales.

I.3.2 Microestructura Bainítica en Aceros de Medio Carbono Aleados con Silicio

La adición de un 1,5% de silicio es suficiente para inhibir la precipitación de cementita en aceros bainíticos con contenido medio en carbono. Como ya se ha explicado, la transformación bainítica se produce mediante la nucleación de subunidades de ferrita bainítica que, tras su crecimiento adifusional y sobresaturadas en carbono, expulsan el carbono excedente a la austenita de alrededor. Al no haber precipitación de cementita en la austenita residual debido a la presencia de tal cantidad de silicio, las siguientes subunidades nuclean y crecen, a partir de las previamente formadas, en zonas de austenita enriquecida en carbono.

La austenita retenida en microestructuras bainíticas de aceros ricos en silicio se presenta en dos morfologías bien diferenciadas: en forma de láminas y en forma de bloques. La austenita residual presente entre las subunidades de α_b de una misma pluma adquiere forma de *láminas*. El contenido en carbono de la austenita atrapada entre las subunidades de α_b depende del estadio de la transformación en que se produjo su aislamiento. En general, la concentración de carbono en la austenita residual en forma de láminas es mayor que en la austenita residual en forma de *bloques* presente entre las plumas de α_b o en zonas alejadas de las mismas⁷¹. Esto se debe a que ésta última no ha recibido grandes cantidades de carbono, procedente de las subunidades, por unidad de volumen de austenita. La Fig. I.24 muestra un esquema de la presencia de austenita retenida en un acero bainítico alto en silicio.

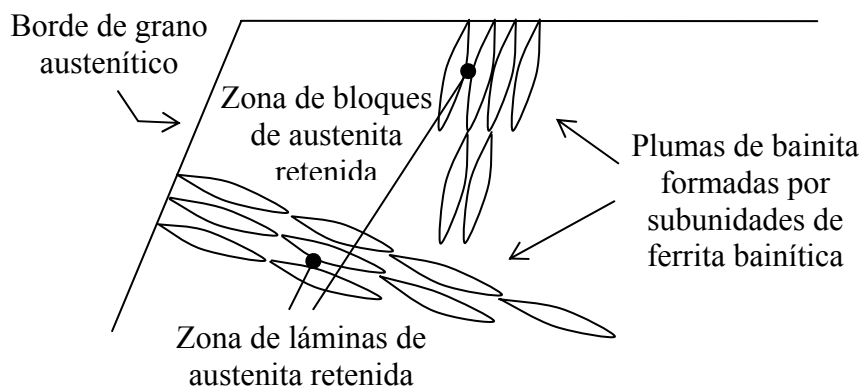


Fig. I.24. Esquema de la microestructura bainítica ilustrando las posiciones en las que se encuentran los bloques y las láminas de austenita retenida.

En consecuencia, la austenita residual en forma de láminas entre las subunidades de bainita es térmicamente más estable que la austenita residual en forma de bloques. Es decir, la temperatura M_s correspondiente a las láminas de austenita residual es menor que la correspondiente a los bloques. Por lo tanto, en un temple posterior, los bloques de austenita residual con menor concentración de carbono pueden transformarse a martensita. Por este motivo, las medidas experimentales del contenido en carbono de la *austenita retenida* realizadas con técnicas de difracción de rayos X sobreestiman, en general, el valor de la concentración de carbono de la *austenita residual*, puesto que en ellas se presupone que el carbono se encuentra distribuido uniformemente en la austenita

residual presente en la microestructura al final de la transformación bainítica y antes de la formación de martensita, independientemente de la posición y forma de la austenita residual en la microestructura.

Sin embargo, la suposición de que el carbono está uniformemente distribuido en la austenita residual puede ser muy útil. Bajo esta consideración, la línea T_0' proporciona un sencillo método de estimación de la fracción máxima de volumen de bainita que se puede formar, $v_{\alpha_b-\max}$, a una temperatura. Para ello, ninguna otra reacción debe interferir con el proceso de nucleación y crecimiento de placas de bainita, lo cual exige la no formación de carburos entre las placas de ferrita bainítica o en el interior de las mismas. Efectivamente, al final de la transformación bainítica ha de verificarse que:

$$v_\gamma + v_{\alpha_b-\max} = 1 \quad \text{Ec. I.17}$$

$$v_\gamma \cdot x_{T_0'} + v_{\alpha_b-\max} \cdot x_{\alpha_b} = \bar{x} \quad \text{Ec. I.18}$$

donde \bar{x} es la concentración nominal de carbono en el material y $x_{T_0'}$ la concentración de la austenita residual dada por la línea T_0' . Asumiendo que la concentración de carbono de la ferrita bainítica, x_{α_b} , se corresponde con la de paraequilibrio de ferrita, $x^{\alpha\gamma}$, a partir de las Ecs. I.17 y I.18 se obtiene:

$$v_{\alpha_b-\max} = \frac{x_{T_0'} - \bar{x}}{x_{T_0'} - x^{\alpha\gamma}} \quad \text{Ec. I.19}$$

En el caso de la bainita inferior, la concentración de carbono correspondiente a la reacción incompleta se alcanza en un estadio posterior de transformación. Para determinar en este caso el valor de $v_{\alpha_b-\max}$ habría que incluir en la Ec. I.19 el contenido en carbono correspondiente a la cementita precipitada en el interior de las placas de ferrita bainítica. Sin embargo, este problema aún no se ha conseguido resolver con éxito⁷².

I.3.3 Efecto del Reparto no Uniforme de Carbono en la Transformación Bainítica

En general, en el estudio de la transformación bainítica, se supone que el carbono se encuentra distribuido uniformemente en la austenita residual. Sin embargo, la experiencia indica que no es así. A continuación se indican algunos aspectos en los que el reparto no uniforme de carbono en la austenita residual afecta a la transformación bainítica.

Efecto Sobre la Morfología

Se ha observado mediante microscopía electrónica que las subunidades de α_b tienen más tendencia a nuclear en los extremos de las subunidades previamente formadas que

en posiciones adyacentes a las mismas. Esto se debe a la distribución no uniforme de carbono en los alrededores de una placa de ferrita bainítica⁷¹. La forma lenticular de la subunidad de α_b implica que la superficie más curvada de la subunidad tenga un mayor volumen de austenita por unidad de longitud de intercara que la superficie más plana. El enriquecimiento en carbono, procedente de la difusión tras la nucleación y crecimiento de la subunidad previa, es, por tanto, menor cerca del extremo de la subunidad que cerca de las caras laterales. Esto favorece la nucleación en los extremos de las subunidades previamente formadas y conduce a la morfología de pluma de bainita.

Efecto Sobre la Fracción Máxima de Volumen de Bainita

Como ya se ha mencionado, las láminas de austenita entre las placas de ferrita están aisladas por la ferrita de alrededor, por lo que pueden alcanzar niveles de concentración de carbono por encima de las esperadas suponiendo una distribución homogénea. Tal exceso de carbono en las láminas aisladas haría suponer que diese lugar a una fracción máxima de volumen de ferrita bainítica mayor, ya que la concentración de carbono en los bloques de austenita residual disponible para transformar sería correspondientemente menor al esperado según una distribución homogénea en cada estadio de la reacción. Efectivamente, se ha demostrado, mediante experimentos de enfriamiento continuo en los que la velocidad de enfriamiento es tan pequeña que el carbono tiene oportunidad para homogeneizar, que se obtiene un mayor grado de transformación cuando el carbono se distribuye de modo no homogéneo^{73,74}.

Para explicar este comportamiento, se describe el procedimiento seguido por Rees y Bhadeshia⁷⁵. Supóngase que por cada subunidad de ferrita bainítica que crece, una lámina de austenita es atrapada. Considérese entonces que la composición de las láminas de austenita está dada por la línea Ae'_3 , correspondiente a la austenita en paraequilibrio a la temperatura de reacción y teniendo en cuenta la energía de deformación. El contenido en carbono que indica la línea Ae'_3 es muy superior al dado por la línea T'_0 . Sea u el volumen de una subunidad de ferrita bainítica y v_l el volumen de una lámina de austenita residual. Mediante un balance de masas, el contenido en carbono de un bloque de austenita residual, $x_{\gamma-b}$, después de la formación de n placas de ferrita en una unidad de volumen de muestra es:

$$x_{\gamma-b} = \frac{\bar{x} - nu x_{\alpha_b} - nv_l x_{Ae'_3}}{1 - nu - nv_l} \quad \text{Ec. I.20}$$

donde \bar{x} es el contenido medio de carbono de la aleación, x_{α_b} es la concentración en carbono de la ferrita bainítica y $x_{Ae'_3}$ es el contenido en carbono de la austenita enriquecida en carbono.

La transformación bainítica continúa hasta que el contenido en carbono de la austenita alcanza el dado por la línea T'_0 . Mediante la Ec. I.21, se puede determinar el máximo volumen de bainita permitido $v_{\alpha_b-\max}$ teniendo en cuenta la distribución no uniforme de carbono. Como:

$$nu = v_{\alpha_b-\max} \quad \text{Ec. I.21}$$

$$nv_t = v_{\alpha_b-\max} \frac{v_t}{u} \quad \text{Ec. I.22}$$

Entonces:

$$v_{\alpha_b-\max} = \frac{\bar{x} - x_{T_0}}{\left[x_{\alpha_b} + \frac{v_t}{u} x_{Ae_3} \right] - \left[1 + \frac{v_t}{u} \right] x_{T_0}} \quad \text{Ec. I.23}$$

Lo cual da como resultado una fracción máxima de volumen mayor que la que se obtiene si se supone que el carbono se distribuye uniformemente en la austenita residual durante la transformación.

Rees y Bhadeshia también estudiaron el efecto que tendría el nuevo valor de $v_{\alpha_b-\max}$ sobre la cinética de la transformación bainítica utilizando un modelo para la cinética de la transformación que será descrito en detalle en la Sección II.2.2. Sus resultados mostraron que la distribución no uniforme de carbono debido a la retención de carbono en las láminas de austenita residual da lugar a una aceleración de la transformación. El efecto de la retención de carbono es más significativo en los aceros de bajo contenido en carbono debido a que éstos son más susceptibles de formar láminas de austenita retenida que bloques, y en las láminas se puede acomodar una mayor fracción de carbono respecto al total.

I.3.4 Efecto del Tamaño de Grano Austenítico en la Transformación Bainítica

La influencia del tamaño de grano austenítico en la cinética de la transformación bainítica no ha sido aún completamente establecida debido, principalmente, a la disparidad entre los resultados encontrados por diferentes autores⁷⁶⁻⁷⁹. Así, según Barford y Owen⁷⁶, la velocidad de la reacción es mayor cuanto menor es el tamaño de grano austenítico, debido a un aumento en la densidad numérica de sitios de nucleación en borde de grano. Similares resultados han encontrado Umemoto *et al.*⁷⁷, que han propuesto además una ecuación que describe la dependencia de la cinética total con el tamaño de grano. Por el contrario, Graham y Axon⁷⁸ han sugerido que debido a que la matriz ofrece una resistencia al crecimiento de la placa de bainita, un menor tamaño de grano austenítico debe, por tanto, retardar el crecimiento. Por otro lado, Davenport⁷⁹ ha encontrado que el tamaño de grano no tiene un efecto apreciable en la cinética de transformación. A continuación se propone una explicación con el fin de clarificar estas aparentes contradicciones.

Las plumas de bainita nuclean principalmente en los bordes de grano austeníticos y crecen hacia dentro de los mismos. Matsuzaki y Bhadeshia⁸⁰ han mostrado que la morfología de las plumas de bainita puede responder de diferente modo en dos aceros A y B ante variaciones de tamaño de grano. Considérese, por ejemplo, que en un acero A la velocidad de crecimiento de las plumas es relativamente alta comparada con la de nucleación. En este caso, las plumas penetran en el grano durante el crecimiento antes de que se haya cubierto el borde de grano austenítico con bainita. Sin embargo, si en el acero B la velocidad de crecimiento no es tan alta comparada con la de nucleación, al

contrario de lo que ocurre en A, antes de que las plumas penetren de modo significativo en el grano austenítico, los bordes del mismo se han decorado con placas de bainita. La Fig. I.25 muestra un esquema de lo que sería el resultado de la morfología de la bainita en los aceros A y B mencionados.

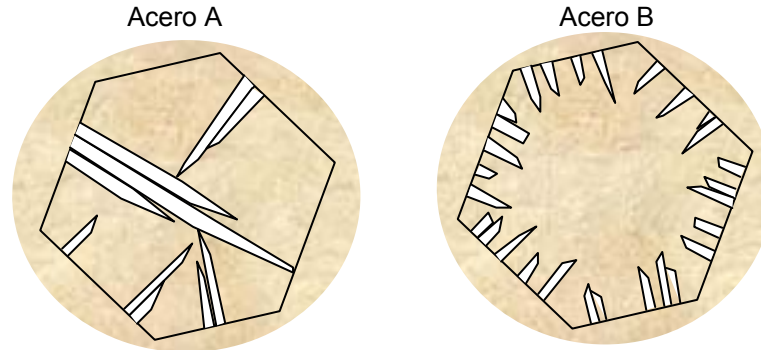


Fig. I.25. Esquema de la morfología de las plumas de bainita en un acero con plumas de bainita de elevada velocidad de crecimiento respecto a la de nucleación (acero A), y con elevada velocidad de nucleación de plumas respecto al crecimiento (acero B).

De acuerdo con esta explicación, las cinéticas relativas de nucleación en borde de grano y en subunidades previamente formadas en un acero determinado conducen a diferentes morfologías en la bainita resultante. Según Matsuzaki y Bhadeshia, además, en aceros como el A, los granos austeníticos ofrecerían una resistencia al crecimiento de las plumas. Suponiendo que el volumen máximo de una pluma que parte de un grano austenítico es V_{\max}^p , esta resistencia sería proporcional al volumen del grano austenítico, que a su vez es proporcional al cubo de la longitud media interceptada que define ese grano austenítico, \bar{L} :

$$V_{\max}^p \propto \bar{L}^3 \quad \text{Ec. I.24}$$

Así, si este efecto es dominante, entonces la velocidad de la transformación global decrecería a medida que el tamaño de grano austenítico fuese menor.

Por el contrario, los bordes de grano austenítico no ofrecen ninguna resistencia al crecimiento de las plumas en situaciones como la descrita en el acero B. En este caso, sin embargo, la cinética global está impuesta por la cinética de nucleación en borde de grano. Dado que la densidad inicial de sitios de nucleación en borde de grano, N_v^0 , depende linealmente de la superficie por unidad de volumen de grano austenítico, se llegó a la expresión:

$$N_v^0 \propto \frac{1}{\bar{L}} \quad \text{Ec. I.25}$$

por lo que la nucleación en borde de grano aumentaría cuanto menor fuese el grano austenítico. Si no hay ningún otro efecto sobre la transformación, la cinética global sería más rápida cuanto menor es el grano austenítico.

La morfología clásica de una pluma de bainita puede ser observada en el Fig. I.26(a). En primer lugar, las subunidades de ferrita bainítica nuclean en el borde de grano austenítico y crecen hacia el interior del mismo. A continuación, nuevas subunidades

nuclean a partir de las previamente formadas tantas veces como lo permite la longitud del grano austenítico. Sin embargo, la morfología de la bainita es completamente diferente en los casos en que el tamaño de grano austenítico es sólo de algunas micras, es decir, es del orden de la longitud típica de una subunidad (Fig. I.26(b)). En ese caso, la bainita que se forma en granos austeníticos está formada por placas adyacentes que llegan de un extremo a otro del grano austenítico.

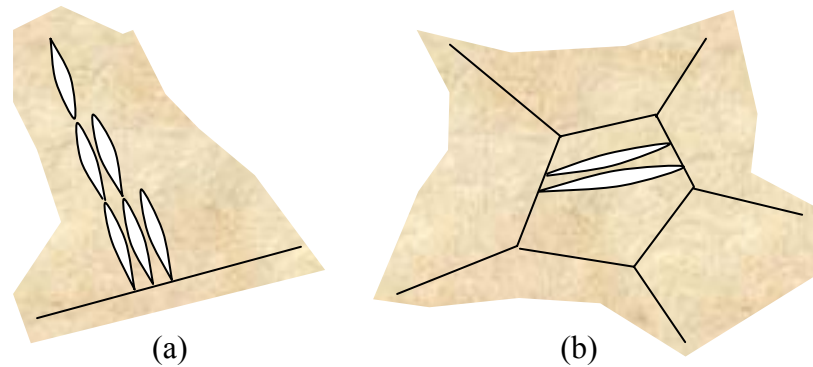


Fig. I.26. Representación esquemática de las microestructuras bainíticas en los casos de (a) grano austenítico de gran tamaño y (b) grano austenítico con dimensiones del orden de las de una subunidad.

Estas diferencias en la morfología de la bainita en función del tamaño de grano austenítico tienen una gran influencia en la cinética de la transformación bainítica. Según indican algunos autores⁸¹⁻⁸³, cuando el tamaño de grano austenítico es de un tamaño similar a la longitud de una placa, se impide la nucleación y crecimiento de la siguiente placa en la punta de la previamente formada. Como consecuencia, la cinética de la transformación pasa a ser controlada únicamente por la velocidad de nucleación en borde de grano. Por otra parte, la temperatura de mantenimiento isotérmico tiene mayor influencia en la velocidad de transformación cuando el tamaño de grano austenítico es más pequeño⁸³. Este efecto se debe a que en el caso de tamaños de granos del orden de las placas de bainita, éstas tienen que crecer adyacentemente a las previas, es decir, en posiciones donde ocurre la redistribución de carbono de manera preferente (tal y como se ha explicado en la Sección I.3.3). Debido a que esta redistribución es enormemente influenciada por la temperatura de mantenimiento isotérmico, en el caso de granos muy pequeños aparece así un solapamiento en los perfiles de difusión de carbono. Esta situación es de menor importancia en granos grandes, en los que las nuevas placas aparecen en la punta de las previas y crecen a partir de austenita no tan enriquecida en carbono.

CAPÍTULO II

MODELIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE TRANSFORMACIÓN ISOTÉRMICA DE BAINITA EN ACEROS ALEADOS CON SILICIO

II.1 INTRODUCCIÓN

Este Capítulo aborda en primer lugar una revisión crítica de todos los modelos existentes para estudiar la cinética de la transformación bainítica basados en un mecanismo displacivo. A continuación, se detallan los puntos débiles que tales modelos tienen en común. Por último se propone un nuevo modelo para la cinética de la transformación bainítica, siguiendo la pauta de los anteriores, pero con aportaciones originales.

II.2 REVISIÓN CRÍTICA Y EVALUACIÓN DE LOS MODELOS DE TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA

Los modelos para la cinética de la transformación bainítica basados en un mecanismo displacivo aceptan las siguientes consideraciones:

- La nucleación de bainita conlleva un mecanismo de disociación de dislocaciones. Comienza en el borde de grano austenítico y continúa mediante nucleación a partir de subunidades previamente formadas.
- El crecimiento de estas subunidades de ferrita bainítica es adifusional hasta alcanzar un volumen determinado. La acumulación de tensiones de fricción es la que impone un límite al crecimiento de las subunidades.
- Inmediatamente después del crecimiento adifusional se produce un posterior reparto de carbono desde la ferrita bainítica hacia la austenita residual.
- Debido a que el ritmo de crecimiento de subunidades es muy superior al de nucleación, se considera que la transformación bainítica está controlada únicamente por la nucleación sucesiva de subunidades.

- El fenómeno de reacción incompleta condiciona la máxima concentración de carbono que la austenita residual puede admitir y establece la máxima fracción de volumen de ferrita bainítica susceptible de formarse si no interfiere ninguna otra reacción.

Para estimar la fracción de volumen de fase que se forma en cada intervalo de tiempo dt , muchos de estos modelos han utilizado el concepto de volumen extendido de Johnson, Mehl, Avrami y Kolmogorov⁸⁴ (también citado como JMAK). En un dt , una partícula de producto de transformación no puede nuclear y crecer ocupando un volumen ya transformado. A este fenómeno se le denomina *pinzamiento de partículas* y restringe el espacio disponible para que se produzca la transformación. Aplicado al caso de la transformación bainítica, siendo v_{α_b} la fracción de volumen de bainita formada y $v_{\alpha_b-\max}$ la fracción máxima de volumen disponible para transformar:

$$dv_{\alpha_b} = \left(1 - \frac{v_{\alpha_b}}{v_{\alpha_b-\max}}\right) dv_{\alpha_b-\text{ext}} \quad \text{Ec. II.1}$$

donde $dv_{\alpha_b-\text{ext}}$ es la fracción de volumen que transformaría a bainita si no se produjese pinzamiento de partículas, denominada fracción de volumen *extendido*. El cálculo de $v_{\alpha_b-\max}$ se puede realizar a partir de la Ec. I.19 en los casos en los que ninguna otra reacción interfiere con la formación de ferrita bainítica.

Bajo las hipótesis consideradas, el volumen extendido de bainita que se forma en un dt está dado por el número de subunidades que nuclean en ese dt por el volumen de cada una de ellas, es decir:

$$dv_{\alpha_b-\text{ext}} = uI dt \quad \text{Ec. II.2}$$

donde u es el volumen de una subunidad e I es la velocidad de nucleación por unidad de volumen. Sustituyendo en la expresión de JMAK:

$$dv_{\alpha_b} = \left(1 - \frac{v_{\alpha_b}}{v_{\alpha_b-\max}}\right) uI dt \quad \text{Ec. II.3}$$

Utilizando, para mayor simplicidad, la fracción de volumen normalizada a la máxima que se puede formar, ξ_{α_b} :

$$\xi_{\alpha_b} = \frac{v_{\alpha_b}}{v_{\alpha_b-\max}} \quad \text{Ec. II.4}$$

la Ec. II.3 queda:

$$v_{\alpha_b-\max} d\xi_{\alpha_b} = (1 - \xi_{\alpha_b}) uI dt \quad \text{Ec. II.5}$$

Todos los modelos de cinética de la transformación bainítica que se explican a continuación, excepto el de Matsuda y Bhadeshia, están basados en la Ec. II.5 de transformación.

II.2.1 Modelo de Bhadeshia

El modelo establecido por Bhadeshia⁸⁵ sentó las bases de modelos posteriores basados en un mecanismo displacivo de transformación y, por este motivo, merece una mención especial. Las hipótesis del modelo de Bhadeshia han sido señaladas en el epígrafe anterior y son comunes al resto de modelos que se explican a continuación.

En este modelo, como ya se ha indicado, se consideró que el crecimiento de las plumas tiene lugar mediante la nucleación sucesiva de subunidades de tamaño limitado u . Tras la nucleación de cada subunidad, se produce la redistribución de carbono a la austenita residual. La velocidad de nucleación de subunidades por unidad de volumen, I , se estableció como:

$$I = B_1 \exp\left(-\frac{G^*}{RT}\right) \quad \text{Ec. II.6}$$

donde G^* es la energía de activación de la transformación, T es la temperatura, R es la constante de los gases y B_1 es una constante. Para que el proceso de nucleación sea congruente con una nucleación mediante disociación de dislocaciones, la energía de activación se consideró lineal con la energía libre máxima para nucleación, es decir:

$$G^* = B_2 + B_3 \Delta G_m \quad \text{Ec. II.7}$$

donde ΔG_m es el cambio máximo de energía libre de Gibbs para la nucleación y B_2 y B_3 constantes. De este modo, la velocidad de nucleación de subunidades por unidad de volumen queda:

$$I = B_1 \exp\left(-\frac{B_2 + B_3 \Delta G_m}{RT}\right) \quad \text{Ec. II.8}$$

La variación ΔG_m con la bainita formada se estableció como:

$$\Delta G_m = \Delta G_m^0 \left(1 - \frac{B_4}{B_3} \xi_{\alpha_b} \cdot v_{\alpha_b-\max}\right) \quad \text{Ec. II.9}$$

donde B_4 es una constante y ΔG_m^0 es el cambio en la energía libre de nucleación inicial.

Utilizando esta formulación, a la temperatura T_h en la que se verifican los criterios de nucleación de ferrita a partir de austenita por un mecanismo displacivo, se tiene que:

$$I_{T_h} = B_1 \exp\left(-\frac{B_2 + B_3 G_N}{RT_h}\right) \quad \text{Ec. II.10}$$

donde G_N es la función universal de nucleación, Ec. I.9. Dividiendo la Ec. II.8 entre la Ec. II.10, tomando $\Delta T = T_h - T$ y despejando I , la expresión para la velocidad de nucleación queda:

$$I = I_{T_h} \exp\left(-\frac{B_2 \Delta T}{RTT_h} - \frac{B_3}{R} \left(\frac{\Delta G_m}{T} - \frac{G_N}{T_h}\right)\right) \quad \text{Ec. II.11}$$

En su modelo, Bhadeshia tuvo en cuenta la posibilidad de nucleación autocatalítica introduciendo un coeficiente β que multiplica a la fracción de volumen de bainita formada en una expresión explícita de I_{T_h} :

$$I_{T_h} = I_0 \left(1 + \beta \cdot \xi_{\alpha_b} \cdot v_{\alpha_b-\max} \right) \quad \text{Ec. II.12}$$

donde I_0 es la velocidad de nucleación inicial. El término β es una magnitud adimensional que representa el aumento de lugares de nucleación con la bainita formada.

Sustituyendo las Ecs. II.9, II.11 y II.12 en la Ec. II.5:

$$\frac{d\xi_{\alpha_b}}{dt} = \frac{uI_0}{v_{\alpha_b-\max}} \left(1 - \xi_{\alpha_b} \right) \left(1 + \beta v_{\alpha_b-\max} \xi_{\alpha_b} \right) \exp(\Gamma \xi_{\alpha_b}) \exp\left(-\frac{B_2 \Delta T}{RTT_h} - \frac{B_3}{R} \left(\frac{\Delta G_m^0}{T} - \frac{G_N}{T_h} \right) \right) \quad \text{Ec. II.13}$$

donde:

$$\Gamma = \frac{B_4 \cdot v_{\alpha_b-\max} \cdot \Delta G_m^0}{RT} \quad \text{Ec. II.14}$$

La Ec. II.13 se puede integrar analíticamente. Las cuatro constantes empíricas del modelo (B_2 , B_3 , B_4 y β). Para determinar estas constantes empíricas, Bhadeshia utilizó datos experimentales procedentes de tres aceros altos en silicio⁸⁵ denominados FeMnSiC, FeNiSiC y 300M, obteniendo los valores mostrados en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Valores óptimos de los parámetros empíricos del modelo de Bhadeshia.

$B_2, \text{J m}^{-1}$	B_3	B_4	β
$2,9710 \cdot 10^4$	3,769	11	200

Con estas constantes empíricas, Bhadeshia consiguió una buena concordancia entre los tiempos de transformación experimentales de los tres aceros utilizados y los tiempos de transformación predichos por el modelo. Sin embargo, también observó algunos errores sistemáticos en los resultados. Efectivamente, se detectó una pequeña pero sistemática tendencia a sobreestimar la velocidad de reacción a altas temperaturas y a subestimar el efecto de los elementos aleantes en la cinética de la transformación. Posteriormente, Rees y Bhadeshia^{86,87} concretaron esta circunstancia mediante la predicción de la cinética de transformación de dos aleaciones con idéntica composición química excepto en la concentración del manganeso presente. Comprobaron que el modelo predice incorrectamente que a una misma temperatura de transformación, el acero con más manganeso transforma más rápidamente que el de menor manganeso, lo cual es contrario a la experiencia.

Además de estos problemas en lo que respecta a las predicciones del modelo, Rees y Bhadeshia encontraron otros de índole teórica. Principalmente, en los términos energéticos de la expresión de la velocidad de nucleación. Tales problemas se citan a continuación.

Un punto clave en la obtención de la función universal de nucleación es que a la máxima temperatura a la que la ferrita puede nuclear mediante un mecanismo displacivo, todos los aceros deberían tener idéntica velocidad de nucleación. Sin embargo, el modelo descrito no es congruente con esa suposición. Se puede comprobar mediante la comparación de la nucleación de dos aceros hipotéticos A y B a sus respectivas temperaturas T_{h_A} y T_{h_B} (Ec. I.9):

$$G_{N_A} = C_1 T_{h_A} - C_2 \quad \text{Ec. II.15}$$

$$G_{N_B} = C_1 T_{h_B} - C_2 \quad \text{Ec. II.16}$$

El cociente entre las respectivas velocidades de nucleación da lugar a la Ec. II.17:

$$\frac{I_A}{I_B} = \exp\left(\frac{(B_2 - B_3 C_2)(T_{h_B} - T_{h_A})}{RT_{h_A} T_{h_B}}\right) \quad \text{Ec. II.17}$$

Para que las velocidades de nucleación I_A e I_B sean iguales, debe verificarse que $B_2 = B_3 C_2$ y, sin embargo, los valores numéricos de estas constantes no cumplen esta relación.

Por otro lado, el enriquecimiento de la austenita está modelizado por la Ec. II.9, donde los resultados numéricos de las constantes empíricas conducen a que $B_4/B_3 = 2,98$. De este modo, la Ec. II.9 predice que $\Delta G_m > 0$ si $v_{\alpha_b} > 0,34$, lo cual no es en general cierto, ya que la bainita crece hasta que el carbono de la austenita residual alcanza el valor dado por el fenómeno de reacción incompleta.

Finalmente, este modelo no tuvo en cuenta el efecto del tamaño de grano austenítico en la cinética completa de transformación, algo que, sin embargo, sí se ha ido incluyendo en modelos posteriores. Del mismo modo, no se consideró el efecto de la temperatura sobre el volumen de placa u . Tampoco fue validado en otros aceros diferentes de los usados para el cálculo de las constantes empíricas.

II.2.2 Modelo de Rees y Bhadeshia

Rees y Bhadeshia^{86,87}, partieron del modelo de Bhadeshia e intentaron corregir algunos de los problemas anteriormente mencionados. En primer lugar, impusieron que la velocidad de nucleación de ferrita bainítica a su respectiva temperatura T_h es constante para todos los aceros. Para ello, la dependencia de la energía de activación con la energía libre máxima para nucleación se modifica de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$G^* = B_2 + \frac{B_2}{C_2} \Delta G_m \quad \text{Ec. II.18}$$

donde B_2 es una constante empírica y C_2 es una constante que proviene de la función universal de nucleación (Ec. I.9). La velocidad de nucleación queda:

$$I = B_1 \exp\left(-\frac{B_2}{RT} - \frac{B_2 \Delta G_m}{C_2 RT}\right) \quad \text{Ec. II.19}$$

de modo que a la temperatura T_h , se obtiene para cualquier acero que:

$$I_{T_h} = B_1 \exp\left(-\frac{B_2 C_1}{C_2 R}\right) \quad \text{Ec. II.20}$$

es decir, un valor independiente del material. Con esto Rees y Bhadeshia resolvieron uno de los puntos conflictivos del modelo de Bhadeshia.

Rees y Bhadeshia también trataron de corregir la dependencia de la energía libre máxima de nucleación con la concentración de carbono. Para ello utilizaron la dependencia con la fracción de bainita formada mostrada en la Ec. II.21:

$$\Delta G_m = \Delta G_m^0 - \xi_{\alpha_b} (\Delta G_m^0 - G_N) \quad \text{Ec. II.21}$$

De este modo, en el instante inicial se verifica que $\Delta G_m = \Delta G_m^0$, mientras que en el final se alcanza el caso límite de nucleación por encima del cual no es posible la nucleación de ferrita de modo displacivo, es decir, que $\Delta G_m = G_N$.

En su trabajo, Rees y Bhadeshia indicaron que el pico de carbono en la intercara de la ferrita bainítica con la austenita causa un decrecimiento local temporal en la energía libre disponible para la transformación. El proceso de sucesivas nucleaciones en placas previamente formadas es inhibido por este pico de carbono, sugiriendo que el factor de autocatálisis usado en el modelo cinético debe ser dependiente de la concentración de carbono en el acero. Por este motivo, Rees y Bhadeshia establecieron la siguiente expresión para el factor de autocatálisis:

$$\beta = \lambda_1 (1 - \lambda_2 \bar{x}) \quad \text{Ec. II.22}$$

donde λ_1 y λ_2 son dos constantes empíricas y \bar{x} es la concentración nominal de carbono del material.

Por otro lado, supusieron que la velocidad de nucleación en borde de grano es proporcional a la superficie de grano austenítico por unidad de volumen S_V . Como S_V es inversamente proporcional a la longitud media interceptada de una serie de líneas distribuidas aleatoriamente con los bordes de grano austenítico⁸⁸, \bar{L} , el efecto del tamaño de grano fue incluido en la constante B_1 como:

$$B_1 = \frac{1}{\bar{L} B'_1} \quad \text{Ec. II.23}$$

donde B'_1 es una constante empírica.

Sustituyendo todo ello en la Ec. II.5:

$$\frac{d\xi_{\alpha_b}}{dt} = \frac{u B_1}{v_{\alpha B-\max}} (1 - \xi_{\alpha_b}) \left(1 + \beta v_{\alpha_b-\max}\right) \exp\left(-\frac{B_2}{RT} \left(1 + \frac{\Delta G_m^0}{C_2}\right) + \Gamma \xi_{\alpha_b}\right) \quad \text{Ec. II.24}$$

La Ec. II.24 fue integrada analíticamente, dando lugar a cuatro constantes empíricas: B'_1/u , B_2 , λ_1 y λ_2 . Los datos de cinética de la transformación bainítica correspondientes a los mismos tres aceros utilizados por Bhadeshia en su modelo fueron aquí también utilizados para determinar las constantes empíricas. Los valores de éstas correspondientes a cada acero se muestran en la Tabla II.2. Como es lógico, el valor de λ_2 es nulo si los cálculos se realizan para cada acero de modo independiente, pues esta

constante es la que acompaña a la concentración de carbono del material, el cual es único para cada material aislado, en el factor de autocatálisis (Ec. II.22). Sin embargo, cuando los cálculos se realizan a partir de todos los datos de los tres aceros en conjunto, se observa una dependencia del factor de autocatálisis (Ec. II.22) con la concentración de carbono del material, lo cual también se muestra en la Tabla II.2.

Tabla II.2. Valores óptimos de los parámetros empíricos del modelo de Rees y Bhadeshia.

	$B_1' / u, \text{ m}^{-1} \text{ s}$	$B_2, \text{ J mol}^{-1}$	λ_1	λ_2
FeMnSiC	$3,876 \cdot 10^7$	1,925	4,756	0,00
FeNiSiC	$2,028 \cdot 10^7$	$2,907 \cdot 10^4$	90,822	0,00
300M	$1,231 \cdot 10^7$	$3,767 \cdot 10^4$	141,66	0,00
Los tres aceros	$3,390 \cdot 10^7$	$2,065 \cdot 10^4$	139,00	25,46

El modelo descrito predijo aceptablemente la cinética de la transformación bainítica en los aceros utilizados para la estimación de los parámetros empíricos, y fue capaz de predecir correctamente las tendencias observadas experimentalmente. Por ejemplo, el modelo de Bhadeshia predecía incorrectamente que la cinética de transformación era más rápida en un acero con más manganeso que en otro con un menor contenido. Sin embargo, Rees y Bhadeshia consiguieron en este trabajo superar esta dificultad. También corrigieron la sobreestimación encontrada en el modelo de Bhadeshia en la cinética de la transformación bainítica a altas temperaturas.

Sin embargo, Rees y Bhadeshia pusieron de manifiesto algunas imperfecciones de su modelo. En particular, los valores de las constantes empíricas obtenidas a partir de los datos de cada acero separadamente fueron muy diferentes entre sí.

Otra importante deficiencia de este modelo está relacionada con el fenómeno de autocatálisis ya que se da la contradicción de que el factor de autocatálisis β aumenta de valor con la concentración de carbono de las aleaciones estudiadas, al contrario de lo supuesto por hipótesis en el modelo.

Por otro lado, la dependencia considerada en la Ec. II.21 no está justificada experimentalmente.

Según indicaron Chester y Bhadeshia³² en un trabajo posterior, la solución analítica de la ecuación de transformación encontrada por Rees y Bhadeshia (Ec. II.24) contiene un error. En este mismo trabajo, Chester y Bhadeshia resolvieron analíticamente de modo correcto dicha ecuación de transformación.

El volumen de la subunidad de ferrita bainítica, u , fue considerado en los cálculos de Chester y Bhadeshia mediante una relación lineal entre el espesor de la placa u_e y la temperatura obtenida a partir de ajustes sobre datos experimentales de Chang⁸⁹

$$u_e = 0,001077(T + 273) - 0,2681 \quad \text{Ec. II.25}$$

donde T está en °C y u_e en μm , de modo que el volumen u , en μm^3 , se calcula como:

$$u = 10 \times 10 \times u_e \quad \text{Ec. II.26}$$

donde se están considerando las otras dos dimensiones de la subunidad iguales entre sí y de valor 10 μm , es decir, una subunidad con forma de placa. Se generaliza algo más el modelo de Rees y Bhadeshia, al incluir la dependencia del espesor de la placa con la temperatura.

Aplicando esta corrección, los valores de las constantes empíricas obtenidas para el modelo se modificaron ligeramente según se indica en la Tabla II.3, aunque los problemas relacionados con éstas se mantienen.

Tabla II.3. Valores óptimos de los parámetros empíricos del modelo de Rees y Bhadeshia tras la corrección aplicada por Chester y Bhadeshia.

	$B_1' / u, \text{m}^{-1} \text{s}$	$B_2, \text{J mol}^{-1}$	λ_1	λ_2
Los tres aceros	$3,4456 \cdot 10^7$	$2,098 \cdot 10^4$	147,50	30,327

II.2.3 Modelo de Singh

Singh⁹⁰, en su Tesis Doctoral, diseñó un modelo para la cinética de transformación bainítica en el que se diferencia entre las cinéticas de nucleación de subunidades en borde de grano y mediante autocatálisis.

Por un lado, estableció una velocidad de nucleación de subunidades por unidad de volumen inicial, I_0 en borde de grano austenítico:

$$I_0 = N_V^0 \nu \exp\left(-\frac{G^*}{RT}\right) \quad \text{Ec. II.27}$$

donde N_V^0 es la densidad inicial de lugares de nucleación, considerada dependiente de la longitud media interceptada con los bordes de grano austenítico, \bar{L} , mediante:

$$N_V^0 = \frac{B_1^*}{\bar{L}} \quad \text{Ec. II.28}$$

donde a su vez:

$$B_1^* = \frac{B_1''}{\alpha_p} \quad \text{Ec. II.29}$$

donde B_1^* y B_1'' son dos constantes empíricas relacionadas por medio de la ecuación anterior y α_p una relación entre el volumen de una subunidad y su espesor según:

$$u = \alpha_p u_e^3 \quad \text{Ec. II.30}$$

Suponiendo que cada una de las placas nucleadas inicialmente es capaz de dar lugar por nucleación autocatalítica a un número β de nuevas placas, la densidad de sitios de nucleación tras un tiempo t , N_V^T , es:

$$N_V^T = N_V^0 + \beta I_0 t \quad \text{Ec. II.31}$$

donde I_0 es la velocidad de nucleación inicial. Por tanto, la velocidad de nucleación, incluyendo el fenómeno de autocatálisis queda:

$$I = N_V^T \nu \exp\left(-\frac{G^*}{RT}\right) \quad \text{Ec. II.32}$$

sustituyendo N_V^T por su valor dado en la Ec. II.31:

$$I = N_V^0 \nu \exp\left(-\frac{G^*}{RT}\right) + \beta I_0 t \nu \exp\left(-\frac{G^*}{RT}\right) \quad \text{Ec. II.33}$$

Aplicando la Ec. II.27,

$$I = I_0 \left(1 + \beta t \nu \exp\left(-\frac{G^*}{RT}\right)\right) \quad \text{Ec. II.34}$$

En este modelo, Singh consideró la misma dependencia de β con la concentración nominal de carbono que Rees y Bhadeshia (Ec. II.22). Sustituyendo en la Ec. II.5:

$$\frac{d\xi_{\alpha_b}}{dt} = \frac{uN_V^0 \nu}{v_{\alpha_b-\max}} \left(1 - \xi_{\alpha_b}\right) \left(\exp\left(-\frac{G^*}{RT}\right)\right) \left(1 + \beta t \nu \exp\left(-\frac{G^*}{RT}\right)\right) \quad \text{Ec. II.35}$$

ecuación que fue integrada analíticamente y resuelta en el tiempo.

Para calcular la energía de activación para la nucleación, Singh usó la Ec. II.18 utilizada previamente por Rees y Bhadeshia. Sin embargo, consideró la energía libre para la nucleación constante a lo largo de toda la transformación.

El espesor de placa fue estimado en función de la temperatura, la resistencia de la austenita residual y la energía libre para la nucleación de bainita mediante un modelo de redes neuronales^{35,91} ya citado en la Sección I.2.1.

Las constantes empíricas fueron, de nuevo, λ_1 y λ_2 procedentes del factor de autocatálisis β , además de B_1'' y B_2 . Para su optimización, Singh utilizó los datos experimentales procedentes de los aceros FeMnSiC, FeNiSiC y 300M utilizados en los anteriores modelos, así como de los usados en el trabajo de Chang⁸⁹. En la Tabla II.4 se presentan los resultados de las constantes empíricas.

Tabla II.4. Valores óptimos de los parámetros empíricos del modelo de Singh.

	B_1'', m^{-2}	$B_2, \text{J mol}^{-1}$	λ_1	λ_2
FeMnSiC	$3,845 \cdot 10^{-25}$	$4,469 \cdot 10^4$	2,203	0,00
FeNiSiC	$1,945 \cdot 10^{-25}$	$8,407 \cdot 10^4$	1,865	0,00
300M	$2,432 \cdot 10^{-25}$	$7,147 \cdot 10^4$	1,416	0,00
Los tres aceros más los de Chang ⁸⁹	$3,845 \cdot 10^{-25}$	$3,805 \cdot 10^4$	4,932	45,158

Los resultados obtenidos por Singh consiguieron solucionar algunos de los problemas del modelo de Rees y Bhadeshia. Se puede observar que el factor de autocatálisis está de acuerdo con que la nucleación se dificulta a mayores valores de la concentración nominal de carbono del material. Además, los valores del orden de unidades que toma son compatibles con una microestructura de pluma.

Singh obtuvo un acuerdo excelente en los aceros FeMnSiC, FeNiSiC y 300M, pero no en las aleaciones estudiadas por Chang. Atribuye como posible origen del desacuerdo que no es correcta la suposición de que la relación entre el espesor de placa y el radio es constante para todas las aleaciones a todas las temperaturas.

Por otra parte, a las aportaciones de Singh relacionadas con la modelización de la cinética isotérmica de la bainita se deben añadir dos éxitos más. Por un lado, Singh también desarrolló un modelo para la cinética isotérmica de la transformación bainítica incluyendo el efecto de la austenita deformada, considerándola como fuente de sitios de nucleación para la bainita y teniendo en cuenta su efecto reduciendo el espesor de placa. Por otro lado, observó a partir de resultados experimentales que la temperatura B_S parece depender del tamaño de grano austenítico, por lo que desarrolló además una nueva fórmula para la función universal de nucleación dependiente del mismo.

Opdenacker⁹², en su Tesis Doctoral, indicó algunos problemas encontrados en el modelo de Singh en la estimación de los lugares de nucleación. En concreto, Singh utiliza la Ec. II.31, en la que el término $\beta I_0 t$ realmente representa un cambio en el volumen extendido. Habría, sin embargo, que multiplicar por $(1 - \xi)$ para que la ecuación tuviese en cuenta que la cantidad de volumen disponible para nucleación autocatalítica va disminuyendo. Así, la estimación de los lugares de nucleación se haría:

$$dN_V^T = (1 - \xi) dN_{V-ext}^T \quad \text{Ec. II.36}$$

donde dN_{V-ext}^T es el cambio extendido en lugares de nucleación, de modo que:

$$dN_V^T = (1 - \xi_{\alpha_b}) \beta I_0 dt \quad \text{Ec. II.37}$$

e integrando:

$$N_V^T = N_V^0 \exp \left[\beta v \exp \left(- \frac{G^*}{RT} \right) \int_{\tau=0}^{\tau=t} (1 - \xi_{\alpha_b}) dt \right] \quad \text{Ec. II.38}$$

expresión que sería la correcta para estimar la densidad de lugares de nucleación.

II.2.4 Modelo de Opdenacker

Las modificaciones realizadas por Singh y Bhadeshia al modelo de Rees y Bhadeshia tenían como uno de sus objetivos obtener valores más realistas del factor de autocatálisis y, de hecho, obtuvieron valores de β del orden de la unidad. Sin embargo, una estimación del término $\beta v \exp(-G^*/RT)$ muestra que es 10 o 15 órdenes de magnitud mayor que la unidad. Por tanto, en el modelo de Singh y Bhadeshia la velocidad de nucleación inicial sufre una aportación de 10 o 15 órdenes de magnitud en

la Ec. II.34 únicamente por el efecto de la autocatálisis, lo cual no es físicamente posible.

Este hecho fue estudiado por Opendacker en su Tesis Doctoral⁹², donde sugirió el uso del modelo de Singh con el concepto de autocatálisis de Rees y Bhadeshia. Así, sustituyó el término $\beta v \exp(-G^*/RT)$ de la Ec. II.34 por $\beta \xi_{\alpha_b} v_{\alpha_b-\max}$, continuando con el modelo de Singh en el resto de las consideraciones. Mediante este cambio, Opendacker consiguió que las curvas de transformación predichas se ajustasen aún mejor a las experimentales, incluso en los casos en los que la cinética inicial es muy lenta. No obstante, la modificación aplicada en los términos de autocatálisis no está justificada.

El modelo fue aplicado a un acero bajo en silicio y a dos aceros altos en silicio, proporcionando resultados aceptables en todos los casos.

II.2.5 Modelo de Matsuda y Bhadeshia

Matsuda y Bhadeshia⁹³ desarrollaron un modelo para la predicción de la evolución de la fracción de volumen de bainita formada en el tiempo como función de la composición química y del tamaño de grano austenítico. El modelo parte de las consideraciones características de un mecanismo displacivo para la transformación bainítica, aunque sigue un procedimiento diferente a los modelos anteriores para obtener la evolución temporal de la fracción de bainita formada. El modelo diferencia entre la nucleación que comienza en la superficie de grano austenítico y la que produce el crecimiento de la pluma mediante la nucleación sucesiva de subunidades de ferrita bainítica.

Suponiendo que los estados iniciales de nucleación están controlados únicamente por nucleación en borde de grano austenítico, la fracción de volumen de bainita formada tras un tiempo t está dada por:

$$v_{\alpha_b} = u \cdot S_V \cdot I_{\alpha_b-g} \cdot t \quad \text{Ec. II.39}$$

donde u es el volumen de una subunidad, I_{α_b-g} es la velocidad de nucleación de subunidades por unidad de área de grano austenítico y S_V la superficie por unidad de volumen de grano austenítico.

Para estimar I_{α_b-g} , los autores consideraron una expresión similar a la ya utilizada por Rees y Bhadeshia:

$$I_{\alpha_b-g} = K_1 v \exp \left\{ -\frac{K_2}{RT} \left(1 + \frac{\Delta G_m}{C_2} \right) \right\} \quad \text{Ec. II.40}$$

donde K_1 y K_2 son parámetros empíricos que Matsuda y Bhadeshia estimaron a partir de los resultados isotérmicos de los aceros FeNiSiC y 300M en estadios muy iniciales de transformación.

La velocidad de crecimiento de una pluma está dada por el cociente entre la altura de una subunidad, u_a , y el tiempo que transcurre entre la nucleación de dos subunidades sucesivas, Δt_s :

$$v_s = \frac{u_a}{\Delta t_s} \quad \text{Ec. II.41}$$

El valor de Δt_s es el inverso de la velocidad de nucleación en subunidades previamente formadas, I_{α_b-s} , la cual está dada por una expresión similar a la Ec. II.40:

$$I_{\alpha_b-s} = K'_3 v \exp\left\{-\frac{K_4}{RT}\left(1 + \frac{\Delta G_m}{C_2}\right)\right\} \quad \text{Ec. II.42}$$

Por tanto:

$$\Delta t_s = \frac{1}{I_{\alpha_b-s}} = \frac{K_3}{v} \exp\left\{\frac{K_4}{RT}\left(1 + \frac{\Delta G_m}{C_2}\right)\right\} \quad \text{Ec. II.43}$$

donde K_3 y K_4 son constantes empíricas que Matsuda y Bhadeshia determinaron también a partir de los resultados isotérmicos de los aceros FeNiSiC y 300M.

Por otra parte, aunque el tiempo entre nucleación de dos subunidades es idéntico para todas las subunidades, es improbable que todas las plumas comiencen al mismo tiempo y crezcan de la misma manera. Por ello, los autores supusieron que el tiempo que transcurre entre dos nucleaciones sucesivas está distribuido en una Gaussiana cuya media es el tiempo Δt_s y su desviación estándar igual a $1/6$ de ese tiempo.

Consideraron que cada subunidad de ferrita bainítica posee forma de placa con una relación de aspecto que guarda la razón 0,2/10/10 entre espesor/altura/longitud, y que su espesor varía con la temperatura de acuerdo con la Ec. I.8 procedente del trabajo de Parker³⁴.

Para establecer las ecuaciones de transformación, los autores utilizaron el concepto de volumen extendido aplicado a superficies desarrollado por Cahn⁹⁴. Considerando un borde de grano plano en el que nuclea aleatoriamente la fase α_b que consume un cierto área de borde de grano, el cambio en el área extendida de borde de grano, dS_{α_b-ext} , está relacionado con el cambio en el área real de borde de grano, dS_{α_b} , de acuerdo con la Ec. II.44.

$$dS_{\alpha_b} = \left(1 - \frac{S_{\alpha_b}}{S_\gamma}\right) dS_{\alpha_b-ext} \quad \text{Ec. II.44}$$

donde S_γ es la superficie de grano austenítico. Las sucesivas nucleaciones en límite de grano austenítico agotan la superficie disponible de ese grano. Integrando:

$$\frac{S_{\alpha_b}}{S_\gamma} = 1 - \exp\left(-\frac{S_{\alpha_b-ext}}{S_\gamma}\right) \quad \text{Ec. II.45}$$

Considérese ahora un plano paralelo al borde de grano y situado a una distancia y del mismo. Las partículas que nuclean en el borde de grano interceptarán este plano con diferentes áreas extendidas. Mediante la integración de estas áreas en función de y es posible obtener el volumen extendido V_{α_b-ext} debido a las partículas que crecen desde los bordes de grano:

$$V_{\alpha_b-ext} = \int_{y=-\infty}^{y=\infty} S_{\alpha_b} dy \quad \text{Ec. II.46}$$

La fracción de volumen de producto de transformación formado en un tiempo t se obtiene mediante el cálculo del volumen real en función del extendido:

$$dV_{\alpha_b} = \left(1 - \frac{V_{\alpha_b}}{V_T}\right) dV_{\alpha_b-ext} \quad \text{Ec. II.47}$$

donde V_T es el volumen total del sistema, de modo que:

$$v_{\alpha_b} = \frac{V_{\alpha_b}}{V_T} = 1 - \exp\left(-\frac{V_{\alpha_b-ext}}{V_T}\right) \quad \text{Ec. II.48}$$

Las condiciones del problema son actualizadas a medida que la transformación avanza, considerando un factor de autocatálisis igual a 2 para, según afirman los autores, obtener una morfología de pluma.

Las constantes empíricas fueron determinadas usando los resultados experimentales de los aceros FeNiSiC y 300M, puesto que los resultados de la fracción de volumen de bainita final del acero FeMnSiC no se ajustaban completamente al fenómeno de reacción incompleta, según los autores.

El modelo predijo la evolución de la fracción de volumen de bainita con el tiempo en los aceros para los que se han calculado las constantes empíricas, aunque aparecieron ciertas discrepancias debidas principalmente a las diferencias entre los valores de fracción máxima de bainita experimentales y calculados a bajas temperaturas.

Los resultados que aporta el modelo en enfriamiento continuo también fueron aceptables aunque, en comparación con resultados experimentales, el modelo predice en el enfriamiento una mayor fracción de volumen de bainita a alta temperatura y menor a baja temperatura. Los autores sugirieron que estas diferencias pueden ser debidas a los efectos de la distribución no uniforme de C en la austenita residual. En Rees y Bhadeshia⁷⁵ se indica que la retención de carbono en las láminas de austenita entre las placas de ferrita bainítica conlleva un menor enriquecimiento de la austenita en forma de bloques aún sin transformar. De este modo, la fracción de volumen de bainita formada al final de la transformación sería mayor que asumiendo una distribución uniforme de carbono en la austenita. Esto significa que la fracción de volumen de bainita calculada crecería especialmente a bajas temperaturas, lo cual haría al modelo más coincidente con los resultados experimentales.

El modelo predice que un mayor tamaño de grano austenítico retarda la transformación bainítica, lo cual está de acuerdo con la experiencia, así como que la transformación es más sensible al efecto del tamaño de grano austenítico a mayores velocidades de enfriamiento.

Este modelo sigue una metodología de cálculo diferente de los otros modelos estudiados en este mismo apartado. Tiene en cuenta la propia morfología de la bainita, lo cual no había sido considerado hasta ahora. En el modelo de Singh ya se habían separado los sitios de nucleación en borde de grano austenítico y los creados por autocatálisis, aunque ambas velocidades de nucleación habían sido incluidas en una misma ecuación de transformación. Aquí, sin embargo, la separación entre ambas cinéticas ha sido total de modo que la nucleación en borde de grano inicia la transformación y la nucleación

autocatalítica la continúa, y ambos tipos de nucleación producen subunidades que van llenando el espacio disponible.

Sin embargo, se pueden encontrar ciertos problemas en el planteamiento. Por ejemplo, en la ecuación de la variación de la superficie de grano austenítico disponible para la transformación se supone implícitamente que al final de la transformación toda la superficie de grano austenítico está ocupada por bainita, lo cual no es siempre cierto y también dependería de la fracción de volumen máxima de bainita susceptible de formarse. En este sentido, la normalización aplicada en superficie no es correcta, aunque pudiese ser utilizada como aproximación, sería mejor hablar de un $S_{\alpha_b-\max}$ que de S_γ .

Por otra parte, las predicciones no han sido suficientemente contrastadas, salvo en los aceros utilizados para determinar las constantes empíricas. Además, no se han estudiado la variabilidad de los resultados con el tamaño de grano o la concentración de elementos aleantes, no conociéndose, a priori, si tales predicciones son acordes con la experiencia.

II.3 PUNTOS DÉBILES DE LOS MODELOS REVISADOS

En los modelos revisados para la cinética de la transformación bainítica basados en mecanismos displacivos se encuentran algunos puntos débiles que no han sido completamente aclarados por sus respectivos autores. Tales puntos se citan a continuación.

Determinación de la Fracción de Volumen Máxima de Bainita

En ocasiones, los modelos revisados no han conseguido determinar con exactitud el valor de la fracción máxima de volumen de bainita que se forma a una determinada temperatura. Por consiguiente, esta indeterminación se traslada a los demás resultados cinéticos. Sin embargo, este problema está asociado al uso de la Ec. I.19 para el cálculo de la fracción máxima de volumen de bainita descrito en la Sección I.3.2. Esta ecuación sólo puede utilizarse cuando ninguna otra reacción interacciona con la transformación bainítica, entendiéndose como tal la nucleación y crecimiento de ferrita bainítica. Pero en algunos casos, sí que aparecen experimentalmente otras reacciones que pueden interferir en la transformación bainítica de modo que el valor experimental de fracción máxima de volumen no se ajuste al teórico. Por otra parte, también se ha explicado en la Sección I.3.3 que la suposición de que el carbono está uniformemente distribuido en la austenita residual subestima la fracción máxima de volumen de bainita que se puede formar, pues se ha comprobado experimentalmente que el contenido en carbono es mayor en la austenita residual en forma de láminas que en la austenita residual en forma de bloques, siendo esta última, sin embargo, la que es susceptible de continuar transformando a bainita.

Por otra parte, el cálculo teórico de la línea T_0' , utilizada en la Ec. I.19 para la determinación de la fracción máxima de volumen de bainita, implica el uso de modelos termodinámicos que estiman el valor del cambio de energía libre en la transformación

de austenita a ferrita sin cambio de composición a una temperatura dada mediante la factorización de Zener, según se detalla en el Apéndice I. Estos cálculos utilizan como punto de partida el cambio de energía libre en la transformación de austenita a ferrita en el hierro puro, $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$. Para el ajuste de esta función, en la bibliografía se encuentran multitud de formulaciones⁹⁵⁻⁹⁹, todas ellas basadas en extrapolaciones de resultados empíricos a elevada temperatura. Según la discusión llevada a cabo por Bhadeshia¹⁰⁰, los datos obtenidos por Kaufmann *et al.*⁹⁶, son los más apropiados para aplicaciones a baja temperatura. Éstos han sido implementados numéricamente por Bhadeshia para el cálculo de $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ ¹⁰¹, y utilizados no sólo por Bhadeshia en su modelo cinético, sino por todos los demás autores aquí revisados. Sin embargo, estas extrapolaciones a baja temperatura pueden dar lugar a inexactitudes muy difíciles de salvar en el cálculo teórico de la línea T_0' , que se trasladan también a la determinación de la fracción máxima de volumen de bainita de acuerdo con la Ec. I.19.

Separación entre Nucleación en Borde de Grano y en Subunidades Previamente Formadas

Los modelos de Bhadeshia y de Rees y Bhadeshia han considerado la nucleación de bainita como un único evento, independientemente de si se produce en borde de grano o en una subunidad previamente formada. Ya el modelo de Rees y Bhadeshia había introducido una dependencia con el tamaño de grano, indicando que un mayor tamaño de grano ralentiza la cinética completa de nucleación. Sin embargo, a priori, sólo ralentiza el proceso de nucleación en borde de grano austenítico, y no está justificado que afecte al proceso de nucleación autocatalítica como suceso independiente.

El modelo de Singh tuvo en cuenta esta consideración. Por un lado, introdujo la dependencia indicada con el tamaño de grano en el evento de nucleación inicial, puesto que se asume que la nucleación inicial sí se produce en borde de grano austenítico. Sin embargo, tal dependencia fue eliminada en el proceso de nucleación sucesiva de subunidades, que se hace depender del factor de autocatálisis aplicado a la fracción de volumen de bainita formada. Como se indica en la Sección II.2.3, la expresión utilizada no es formalmente correcta, no estando experimentalmente contrastado el modo adecuado de proceder.

La separación entre nucleación en borde de grano y en subunidades previamente formadas llevada a cabo por Matsuda y Bhadeshia es completa, rigiéndose ambos tipos de nucleación por ecuaciones completamente diferentes (excepto en los términos energéticos) aunque el resultado únicamente consiste en la evolución de la fracción de volumen de bainita total formada, no habiendo evolución separada de ambas cinéticas.

Factor de Autocatálisis

En todos los modelos, la nucleación de subunidades de bainita a partir de subunidades previamente formadas se establece mediante un parámetro arbitrario denominado factor de autocatálisis β que indica el número de sitios de nucleación que aparecen a medida

que la fracción de volumen de bainita es mayor, de modo similar a como se realiza en la transformación martensítica para explicar la transformación masiva que tiene lugar. En el modelo de Rees y Bhadeshia se trató de reducir arbitrariedad al factor de autocatálisis y se construyó a partir de una expresión que le obliga a ser mayor cuanto menor sea la concentración en carbono del material. Sin embargo, los resultados numéricos tras los ajustes mostraron la tendencia opuesta.

Singh consiguió en su modelo corregir esta contradicción, y añadir simplicidad a la definición del factor de autocatálisis, quedando como un número que indica el número de subunidades que nuclean a partir de una previamente formada, y obteniendo valores numéricos de este factor del orden de las unidades. Aquí se introdujo cierta confusión, pues se utilizó la expresión ‘autocatálisis’ a un tipo de nucleación que en nada se parece a la autocatálisis martensítica, refiriéndose realmente a la nucleación de placas en subunidades previamente formadas, no siguiendo necesariamente una orientación diferente a la de la subunidad preexistente.

Aunque aparentemente el modelo de Singh estimó órdenes de magnitud de β correctos, una estimación del término $\beta v \exp(-G^*/RT)$ muestra que es 10 o 15 órdenes de magnitud mayor que la unidad. Por tanto, se realiza una aportación de 10 o 15 órdenes de magnitud a la nucleación inicial que no es físicamente posible. Opednacker consiguió, en su modelo, solucionar este problema numérico, pero las modificaciones a través de las cuales lo consigue no tienen una clara justificación.

En el modelo de Matsuda y Bhadeshia aparece un factor de autocatálisis, de valor igual a 2, que indica el número de subunidades que se forman a partir de cada una de las previamente formadas. De nuevo no parece usarse apropiadamente el término ‘autocatálisis’. La elección de tal valor se justifica, únicamente, afirmando que así se obtiene una disposición en forma de pluma. Sin embargo, no es éste el único número que daría lugar a tal morfología.

Universalidad

Todos los modelos teóricos aquí revisados poseen al menos cuatro parámetros empíricos, cuyos valores han resultado de un ajuste a partir de los resultados experimentales de cinética de transformación bainítica de un grupo muy limitado de aceros. Aunque algunos de estos modelos han sido muy empleados a nivel industrial para el diseño de aceros bainíticos, no existe una validación clara de los mismos con otros aceros diferentes de los usados para el cálculo de dichos parámetros.

Precipitación de Carburos.

Estos modelos han sido diseñados para bainita superior en aceros en los que se inhibe la precipitación de carburos en las láminas de austenita entre las placas de ferrita bainítica. La precipitación de carburos dentro de las placas de bainita en la bainita inferior es rápida y puede no afectar en exceso a la cinética global de transformación. Sin embargo, la formación de cementita a partir de la austenita retenida entre las placas de ferrita es lenta y podría provocar un retraso en la cinética isotérmica de la bainita. Así, pese a

conocerse de modo cualitativo la influencia de la precipitación de carburos en la transformación bainítica, no está considerado el efecto de modo cuantitativo.

II.4 MODELO NUEVO PROPUESTO PARA LA CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA

El nuevo modelo que aquí se propone sigue la pauta de los modelos revisados de cinética de la transformación bainítica basados en un mecanismo displacivo de la transformación. Admitiendo las mismas premisas que el resto de modelos, éste supera alguno de los obstáculos expuestos en la Sección II.3.

Por un lado, este modelo separa completamente las cinéticas de nucleación en borde de grano y en la austenita enriquecida adyacente a las subunidades previamente formadas, nucleación que en adelante también se denominará como *nucleación en subunidad*. La fracción de volumen de bainita formada en cada instante de tiempo a una temperatura determinada se calcula como suma de las fracciones de volumen formadas en borde de grano y en placa.

Para realizar esta separación, el modelo se basa en una concepción geométrica del desarrollo de la transformación. Las sucesivas nucleaciones de subunidades rellenan el espacio disponible a medida que transcurre el tiempo únicamente en posiciones disponibles para ello. Tales posiciones son lugares adyacentes a subunidades previamente formadas, tanto laterales como extremas, o bien superficie libre de borde de grano.

II.4.1 Consideraciones Generales

Según las premisas de los modelos basados en un mecanismo displacivo de la transformación bainítica, ésta comienza con la formación mediante disociación de dislocaciones de un núcleo de ferrita bainítica, que crece adifusionalmente sobresaturada en carbono hasta conformar una subunidad. Inmediatamente después tiene lugar la difusión de carbono a la austenita residual. La nucleación se inicia en el borde de grano austenítico y continúa con sucesivas nucleaciones en subunidad hasta que el contenido de carbono en la austenita residual es igual al dado por la línea T_0' .

El tamaño de grano austenítico afecta a la nucleación en borde de grano y a la nucleación en subunidad, aunque no del mismo modo. Cuanto mayor es la relación entre la superficie lateral libre de grano austenítico y el volumen también libre del mismo, la nucleación en borde de grano austenítico predomina frente a la nucleación en subunidad. Por ello, el primer paso a seguir en esta modelización es la separación entre ambas cinéticas.

Se considera la bainita que se forma en borde de grano como un producto de transformación y la bainita formada por nucleación en subunidad como otro, aunque ambos corresponden a una misma fase. Obviamente, no puede haber nucleación en una subunidad si previamente no la ha habido en borde de grano y, por ello, la evolución de

ambos productos de transformación está acoplada. Para ligar ambos productos de transformación se utiliza la formulación de *transformación simultánea*¹⁰²⁻¹⁰⁴. Por otra parte, la superficie disponible para nucleación en borde de grano disminuye a medida que avanza la reacción. Esta restricción conduce a una nueva ecuación diferencial acoplada a las de transformación.

Para el desarrollo de las ecuaciones, se considera el espacio definido por un grano austenítico, y se supone que el ritmo de transformación en éste proporciona una cinética de formación de bainita idéntica a la que ocurre si se considera el material completo.

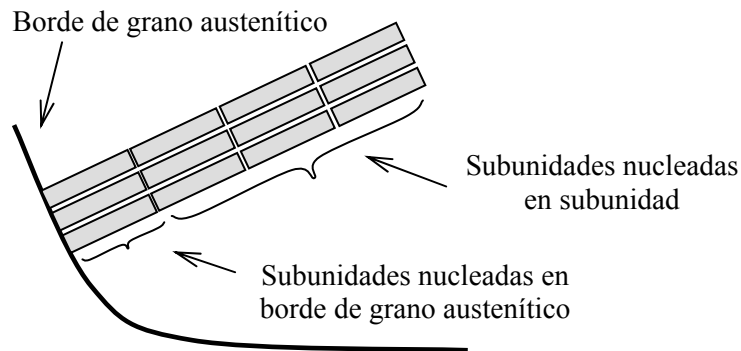


Fig. II.1. Esquema de la disposición de las subunidades, con forma de placa, en la pluma de bainita

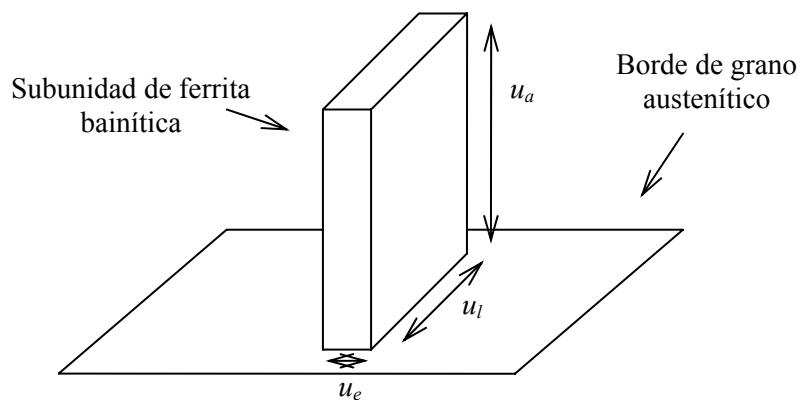


Fig. II.2. Esquema de una subunidad de ferrita bainítica con forma de placa, indicando la nomenclatura utilizada para denominar la magnitud de cada una de sus dimensiones.

Se asigna una geometría de placa a la pluma de bainita durante toda la evolución de la transformación. La base de la misma está determinada por la fracción de volumen de bainita que ha nucleado en borde de grano austenítico. Se considera que sólo las subunidades situadas en posiciones externas a la pluma tienen posibilidad de dar lugar a nucleación en subunidad. Asignando una geometría también de placa a las subunidades, únicamente las caras laterales de las mismas se consideran aquí lugares susceptibles de dar lugar a una nueva nucleación. La aproximación de morfología de placa a una subunidad es razonable en los aceros medios en carbono, como los que aquí se tratan, puesto que tal concentración en carbono da lugar a una austenita suficientemente

resistente como para inducir una morfología de placa. La Fig. II.1 muestra un esquema de la morfología considerada.

La nomenclatura utilizada para denominar la magnitud de cada una de las dimensiones de una subunidad de ferrita bainítica se muestra en la Fig. II.2.

En este modelo, se considera que el espesor de placa varía con la temperatura de acuerdo con la Ec. I.8. La relación de aspecto que guardan las placas está dada por la razón 0,2/10/10 entre espesor/altura/longitud, tal y como se explicó en la Sección I.2.1.

II.4.2 Ecuaciones de Transformación Simultánea

Para establecer las ecuaciones que determinen la evolución temporal de la fracción de volumen de bainita formada mediante cada una de las nucleaciones indicadas, se ha recurrido al concepto de volumen extendido de Johnson, Mehl, Avrami y Kolmogorov⁸⁴ explicado en la Sección II.2.1, pero aplicado aquí al caso de dos productos de transformación que se forman simultáneamente, α y β . Sean $v_\alpha(t)$ y $v_\beta(t)$ las evoluciones temporales de cada uno de estos productos de transformación. Supóngase que v_{\max} es la máxima fracción de volumen disponible para ser ocupada por los productos de transformación α y β en conjunto. Entonces, el cambio en las fracciones de volumen real de los dos productos de transformación, dv_α y dv_β , en un dt están dados por el cambio en el volumen extendido de esos productos de transformación en el mismo dt , es decir:

$$dv_\alpha(t) = \left(1 - \frac{v_\alpha(t) + v_\beta(t)}{v_{\max}} \right) dv_{\alpha-ext}(t) \quad \text{Ec. II.49}$$

$$dv_\beta(t) = \left(1 - \frac{v_\alpha(t) + v_\beta(t)}{v_{\max}} \right) dv_{\beta-ext}(t) \quad \text{Ec. II.50}$$

Aplicado a la transformación bainítica, se consideran los dos siguientes productos de transformación:

v_{α_b-g} : Fracción de volumen de la bainita que se forma mediante nucleación en borde de grano austenítico.

v_{α_b-s} : Fracción de volumen de la bainita que se forma mediante nucleación en subunidad.

La fracción máxima de volumen total de bainita que se puede formar, v_{α_b-max} , está dada por el fenómeno de reacción incompleta de acuerdo con la Ec. I.19. Así, las ecuaciones de transformación quedan:

$$dv_{\alpha_b-g}(t) = \left(1 - \frac{v_{\alpha_b-g}(t) + v_{\alpha_b-s}(t)}{v_{\alpha_b-max}} \right) dv_{\alpha_b-g(ext)}(t) \quad \text{Ec. II.51}$$

$$dv_{\alpha_b-s}(t) = \left(1 - \frac{v_{\alpha_b-g}(t) + v_{\alpha_b-s}(t)}{v_{\alpha_b-max}} \right) dv_{\alpha_b-s(ext)}(t) \quad \text{Ec. II.52}$$

Es más cómodo trabajar estas ecuaciones con una fracción de volumen normalizada a la fracción de volumen máxima que se puede formar. Se define, pues:

$$\xi_{\alpha_b-g}(t) = \frac{v_{\alpha_b-g}(t)}{v_{\alpha_b-max}} \quad \text{Ec. II.53}$$

$$\xi_{\alpha_b-s}(t) = \frac{v_{\alpha_b-s}(t)}{v_{\alpha_b-max}} \quad \text{Ec. II.54}$$

Sustituyendo en las ecuaciones:

$$v_{\alpha_b-max} d\xi_{\alpha_b-g}(t) = (1 - (\xi_{\alpha_b-g}(t) + \xi_{\alpha_b-s}(t))) dv_{\alpha_b-g(ext)}(t) \quad \text{Ec. II.55}$$

$$v_{\alpha_b-max} d\xi_{\alpha_b-s}(t) = (1 - (\xi_{\alpha_b-g}(t) + \xi_{\alpha_b-s}(t))) dv_{\alpha_b-s(ext)}(t) \quad \text{Ec. II.56}$$

Las ecuaciones anteriores constituyen un sistema de dos ecuaciones diferenciales acopladas. A continuación, se establecen ecuaciones para el cálculo de los cambios en las fracciones de volumen extendido de bainita correspondientes a nucleación en borde de grano y en subunidad. Se obtiene además una nueva ecuación diferencial que, acoplada a las anteriores, da lugar al sistema de ecuaciones diferenciales definitivo del modelo propuesto

II.4.3 Nucleación en Borde de Grano Austenítico.

La Ec. II.55 determina la evolución de la fracción de volumen de bainita nucleada en borde de grano austenítico, donde $dv_{\alpha_b-g(ext)}$ es el diferencial de fracción de volumen extendido de bainita que se forma mediante nucleación en borde de grano austenítico. El uso de la palabra *extendido* en este contexto significa que se forma sin tener en cuenta la limitación que conlleva que parte del volumen disponible se ocupa previamente con bainita, la cual, recuérdese, ha podido nuclear en límite de grano austenítico o en subunidad.

El cambio en la fracción de volumen extendido de bainita formada en borde de grano austenítico se puede expresar en función del área de borde de grano austenítico que ocupa. Este área crece con el tiempo y está limitado por la superficie de grano austenítico, S_γ , o por la fracción máxima de volumen de bainita que se puede formar a la temperatura de tratamiento isotérmico que se considere. Haciendo el cálculo en un grano austenítico:

$$dv_{\alpha_b-g(ext)}(t) = \frac{\text{altura de una subunidad x cambio en la superficie ocupada por bainita}(t)}{\text{volumen de un grano austenítico}}$$

Ec. II.57

matemáticamente:

$$dv_{\alpha_b-g(ext)}(t) = \frac{u_a \cdot dS_{\alpha_b-g}(t)}{V_\gamma} \quad \text{Ec. II.58}$$

donde $dS_{\alpha_b-g}(t)$ es el cambio en la superficie de grano austenítico ocupada por bainita en el instante t , u_a es la altura de una subunidad y V_γ es el volumen de grano austenítico. En esta ecuación, la fracción de volumen extendido de bainita que nuclea en borde de grano austenítico en un dt se expresa en función de la superficie correspondiente de borde de grano que es ocupada como consecuencia de esa nucleación. El problema se reduce al cálculo del cambio en la superficie de grano austenítico ocupada por bainita, dS_{α_b-g} , que tiene lugar por unidad de tiempo.

Por otra parte, sea I_{α_b-g} la velocidad de nucleación de subunidades de ferrita bainítica por unidad de superficie de grano austenítico. El número de subunidades nucleadas en borde de grano austenítico en un dt está dado por $I_{\alpha_b-g} \cdot S_\gamma \cdot dt$, donde S_γ es la superficie lateral de un grano austenítico. La superficie lateral de borde de grano austenítico que se ocupa con bainita en ese dt está dada entonces por:

$$dS_{\alpha_b-g(ext)}(t) = S_u \cdot I_{\alpha_b-g}(t) \cdot S_\gamma \cdot dt \quad \text{Ec. II.59}$$

donde:

$$S_u = u_e \cdot u_l \quad \text{Ec. II.60}$$

es la superficie lateral de una placa de bainita que está en contacto con el borde de grano austenítico, siendo u_e y u_l el espesor y la longitud de una subunidad, respectivamente. Este cálculo no tiene en cuenta que la superficie disponible para la nucleación de bainita disminuye a medida que progresa la nucleación en borde de grano, ni que dicha nucleación está limitada a un grano austenítico. Es decir, se está haciendo el cálculo de la variación de superficie extendida ocupada por bainita en límite de grano de un modo similar a como ocurre en volumen. Haciendo uso de la formulación de Cahn de *superficie extendida*¹⁰⁵:

$$dS_{\alpha_b-g}(t) = \left(1 - \frac{S_{\alpha_b-g}(t)}{S_{\alpha_b-max}}\right) S_u \cdot I_{\alpha_b-g}(t) \cdot S_\gamma \cdot dt \quad \text{Ec. II.61}$$

Se encuentra así una nueva ecuación diferencial que debería resolverse en cada instante de tiempo. S_{α_b-max} es una estimación de la superficie máxima de límite de grano austenítico que puede ocupar la bainita. Su cálculo se explica más adelante en esta misma Sección.

Sustituyendo las ecuaciones II.58 y II.61 en la Ec. II.55:

$$v_{\alpha_b-max} d\xi_{\alpha_b-g}(t) = \left[1 - (\xi_{\alpha_b-g}(t) + \xi_{\alpha_b-s}(t))\right] \frac{u_a}{V_\gamma} \left(1 - \frac{S_{\alpha_b-g}(t)}{S_{\alpha_b-max}}\right) S_u \cdot I_{\alpha_b-g}(t) \cdot S_\gamma \cdot dt \quad \text{Ec. II.62}$$

y como

$$u = u_a \cdot S_u \quad \text{Ec. II.63}$$

y

$$S_V = \frac{S_\gamma}{V_\gamma} \quad \text{Ec. II.64}$$

la ecuación diferencial queda:

$$d\xi_{\alpha_b-g}(t) = \frac{u \cdot I_{\alpha_b-g}(t) \cdot S_V}{v_{\alpha_b-\max}} \left[1 - (\xi_{\alpha_b-g}(t) + \xi_{\alpha_b-s}(t)) \right] \left(1 - \frac{S_{\alpha_b-g}(t)}{S_{\alpha_b-\max}} \right) dt \quad \text{Ec. II.65}$$

En cada instante de tiempo la evolución de la bainita nucleada en borde de grano austenítico está determinada por las Ecs. II.61 y II.65, que deben resolverse simultáneamente junto con la Ec. II.56, que se desarrolla más adelante.

Estimación de $S_{\alpha_b-\max}$

$S_{\alpha_b-\max}$ es una estimación de la superficie máxima de borde de grano austenítico que se puede ocupar con bainita. La principal limitación de esa superficie es la propia superficie lateral de grano austenítico, S_γ .

$$S_{\alpha_b-\max} \leq S_\gamma \quad \text{Ec. II.66}$$

Sin embargo, la fracción máxima de volumen de bainita que se puede formar, $v_{\alpha_b-\max}$, está limitada según el fenómeno de reacción incompleta y se puede determinar para una composición dada y una temperatura de reacción. El volumen máximo de bainita que se puede formar en un grano austenítico, $V_{\alpha_b-\max(1\gamma)}$, asumiendo que lo que ocurre en el material se puede extrapolar a un grano austenítico, es igual al producto:

$$V_{\alpha_b-\max(1\gamma)} = v_{\alpha_b-\max} \cdot V_\gamma \quad \text{Ec. II.67}$$

Supóngase que toda esta bainita nuclea en límite de grano austenítico:

$$V_{\alpha_b-\max(1\gamma)} = S_{\alpha_b-\max} \cdot u_a \quad \text{Ec. II.68}$$

Igualando y despejando $S_{\alpha_b-\max}$, se tiene una nueva limitación para esta magnitud:

$$S_{\alpha_b-\max} \leq \frac{v_{\alpha_b-\max} V_\gamma}{u_a} \quad \text{Ec. II.69}$$

Una buena estimación puede ser considerar la menor entre las restricciones dadas por las Ec. II.66 y II.69. La restricción dada por la Ec. II.69 se tendrá en cuenta cuando la fracción máxima de volumen de bainita formada sea tan baja que toda esa bainita no llegue a cubrir la superficie completa disponible de grano austenítico.

Existen otros factores que pueden influir en $S_{\alpha_b-\max}$. Por ejemplo, la razón entre la velocidad de nucleación en borde de grano y en subunidad. Si la velocidad de nucleación en borde de grano es muy baja, la superficie de borde de grano ocupada al final de la transformación será también muy baja y la microestructura más probable será la de plumas largas y finas partiendo de borde de grano austenítico y limitadas por el mismo. La Figura I.27 mostraba un esquema de esta situación. Sin embargo, esta restricción no es fácilmente trasladable al sistema de ecuaciones establecido, por lo que se considera suficiente el uso de las dos restricciones citadas.

Cálculo de I_{α_b-g}

Se ha definido I_{α_b-g} como velocidad de nucleación por unidad de superficie de límite de grano. Es decir, como el número de núcleos que se forman por unidad de tiempo y de superficie. La forma general de I_{α_b-g} es:

$$I_{\alpha_b-g}(t) = N_{\alpha_b-g}(t) \nu \cdot \exp\left[-\frac{G^*(t)}{RT}\right] \quad \text{Ec. II.70}$$

donde ν es una frecuencia, G^* es la energía de activación para la nucleación de subunidades y N_{α_b-g} es el número de núcleos de bainita que hay por unidad de superficie de grano austenítico en el instante de cálculo. El número de núcleos en borde de grano austenítico es menor cuanto menor es la superficie disponible para la nucleación. Haciendo el cálculo por superficie de grano austenítico:

$$N_{\alpha_b-g}(t) \propto \frac{S_\gamma - S_{\alpha_b-g}(t)}{S_\gamma} \quad \text{Ec. II.71}$$

o más correctamente, teniendo en cuenta que la superficie máxima disponible para transformar no es, en principio, S_γ , sino $S_{\alpha_b-\max}$:

$$N_{\alpha_b-g}(t) \propto \frac{S_{\alpha_b-\max} - S_{\alpha_b-g}(t)}{S_\gamma} \quad \text{Ec. II.72}$$

Una estimación de este valor se podría obtener dividiendo la anchura de placa en contacto con la superficie de grano austenítico que cabe en la superficie disponible entre la superficie total de grano austenítico:

$$N_{\alpha_b-g} \approx \frac{(S_{\alpha_b-\max} - S_{\alpha_b-g}(t))/S_u}{S_\gamma} \quad \text{Ec. II.73}$$

Sabiendo que S_{α_b-g} es creciente con el tiempo y su valor máximo es $S_{\alpha_b-\max}$, el valor de N_{α_b-g} decrecerá en el tiempo a medida que la superficie disponible de grano austenítico disminuya, hasta alcanzar el valor cero.

Incluyendo una constante de ajuste empírica K_{Ng} , N_{α_b-g} queda:

$$N_{\alpha_b-g}(t) = K_{Ng} \frac{(S_{\alpha_b-\max} - S_{\alpha_b-g}(t))/S_u}{S_\gamma} \quad \text{Ec. II.74}$$

La energía de activación para la nucleación de subunidades se considera proporcional a la energía máxima para nucleación, ΔG_m , de acuerdo con el mecanismo de nucleación de disociación de dislocaciones:

$$G^* \propto \Delta G_m \quad \text{Ec. II.75}$$

Tal dependencia se establece como:

$$G^*(t) = K_e \cdot \Delta G_m(t) + K_{2e} \quad \text{Ec. II.76}$$

donde K_e y K_{2e} son dos constantes.

Sustituyendo todo lo anterior en la expresión de I_{α_b-g} :

$$I_{\alpha_b-g} = \left(K_{Ng} \frac{(S_{\alpha_b-\max} - S_{\alpha_b-g}(t))/S_u}{S_\gamma} \right) \nu \cdot \exp \left[-\frac{K_e \cdot \Delta G_m(t) + K_{2e}}{RT} \right] \quad \text{Ec. II.77}$$

II.4.4 Nucleación en Subunidad

El término $dv_{\alpha_b-s(ext)}$ se puede definir como el número de subunidades que se forman por nucleación en subunidad en un grano austenítico en un tiempo dt multiplicado por el volumen u de cada una de ellas:

$$dv_{\alpha_b-s(ext)}(t) = u \cdot I_{\alpha_b-s}(t) dt \quad \text{Ec. II.78}$$

donde $I_{\alpha_b-s}(t)dt$ proporciona el número de subunidades creadas en un dt . I_{α_b-s} es el número de subunidades que se forman en un grano austenítico mediante nucleación en subunidad por unidad de volumen y de tiempo. Sustituyendo en la Ec. II.56:

$$d\xi_{\alpha_b-s}(t) = \frac{u \cdot I_{\alpha_b-s}(t)}{v_{\alpha_b-\max}} \left(1 - (\xi_{\alpha_b-g}(t) + \xi_{\alpha_b-s}(t)) \right) dt \quad \text{Ec. II.79}$$

que es la tercera de las ecuaciones diferenciales que habría que resolver, junto con las Ecs. II.61 y II.65, para obtener la cinética de transformación de la bainita.

Cálculo de I_{α_b-s}

La forma general de I_{α_b-s} es:

$$I_{\alpha_b-s}(t) = N_{\alpha_b-s}(t) \nu \cdot \exp \left[-\frac{G^*(t)}{RT} \right] \quad \text{Ec. II.80}$$

Como en el caso de nucleación en borde de grano austenítico, ν es una frecuencia, G^* es la energía de activación para la nucleación de subunidades y $N_{\alpha_b-s}(t)$ es el número de núcleos por unidad de volumen para la nucleación en subunidad en un instante determinado de transformación. Se considera que el número de núcleos para nucleación en subunidad es proporcional al número de *caras de subunidades en contacto con la austenita residual*, suponiendo que las subunidades tienen forma de placa de dimensiones $u_a \times u_e \times u_l$ y que la bainita formada se agrupa en una única pluma, con morfología también de placa y base en el borde de grano austenítico. Por otra parte, la energía de activación G^* se establece proporcional a la energía máxima para nucleación ΔG_m , de acuerdo con la Ec. II.76.

Se supone que todas las subunidades de bainita nucleadas en borde de grano austenítico se apilan en la base de una única pluma en forma de placa. Las subunidades que se forman mediante nucleación en subunidad se acumulan en el borde o en los laterales de

las previamente formadas, independientemente del modo en que se haya producido esa nucleación previa. La Fig. II.3 muestra el esquema considerado para la morfología de una pluma.

La base de la pluma está determinada por la bainita que se ha formado en borde de grano austenítico. La superficie de borde de grano austenítico ocupada por bainita en cada instante de tiempo es $S_{\alpha_b-g}(t)$, por lo que se asigna $S_{\alpha_b-g}(t)$ como base de esa pluma en cada instante de tiempo. Suponiendo que la base es cuadrada:

$$p_e(t) = p_l(t) \quad \text{Ec. II.81}$$

se verificará que en cada instante de tiempo:

$$S_{\alpha_b-g}(t) = p_e(t) p_l(t) = p_e^2(t) \quad \text{Ec. II.82}$$

Las dimensiones deben verificar entonces que el volumen de bainita formado en un grano austenítico tras un tiempo t , $V_{\alpha_b(l\gamma)}(t)$, es igual a la superficie que ocupa la bainita en borde de grano, S_{α_b-g} , por una altura que se identifica con la longitud de la pluma, es decir:

$$V_{\alpha_b(l\gamma)}(t) = p_a(t) S_{\alpha_b-g}(t) \quad \text{Ec. II.83}$$

y de esta expresión se obtiene la altura de la pluma en cada instante de tiempo. El volumen de la pluma de bainita se puede conocer a partir de la fracción de volumen de bainita formada normalizada a la máxima, $\xi_{\alpha_b}(t)$, la fracción máxima de volumen de bainita, $v_{\alpha_b-\max}$ y el volumen de grano austenítico, como:

$$V_{\alpha_b(l\gamma)}(t) = \xi_{\alpha_b}(t) v_{\alpha_b-\max} \cdot V_\gamma \quad \text{Ec. II.84}$$

Por tanto, es posible determinar las tres dimensiones de la pluma considerada en cada instante de tiempo.

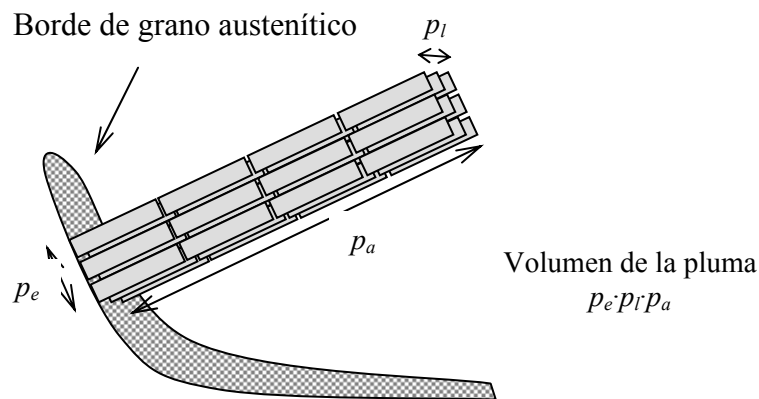


Fig. II.3. Esquema de una pluma de bainita con forma de placa, indicando la nomenclatura utilizada para denominar cada una de sus dimensiones.

El número de lugares de nucleación en cada instante se considera proporcional al número de caras de placas de subunidades que quedan en contacto con la austenita residual en cada instante de tiempo. Para ello, hay que sumar el número de *caras de placas* en cada una de las *caras de la pluma* en contacto con la austenita residual.

- Hay una cara $p_e \cdot p_l$ en contacto con la austenita residual. La superficie de esa cara es:

$$S_{p_e \cdot p_l}(t) = p_e(t) \cdot p_l(t) \quad \text{Ec. II.85}$$

Número de caras de subunidades de bainita en esa superficie:

$$n_{p_e \cdot p_l}(t) = \frac{S_{p_e \cdot p_l}(t)}{u_e \cdot u_l} \quad \text{Ec. II.86}$$

- Hay dos caras $p_a \cdot p_e$ en contacto con la austenita residual. La suma de las superficies de esas caras es:

$$2 \cdot S_{p_a \cdot p_e}(t) = 2 \cdot p_a(t) \cdot p_e(t) \quad \text{Ec. II.87}$$

Número de caras de subunidades en una de esas superficies:

$$n_{p_a \cdot p_e}(t) = \frac{S_{p_a \cdot p_e}(t)}{u_a \cdot u_e} \quad \text{Ec. II.88}$$

- Hay dos caras $p_a \cdot p_l$ en contacto con la austenita residual. La suma de las superficies de esas caras es:

$$2 \cdot S_{p_a \cdot p_l}(t) = 2 \cdot p_a(t) \cdot p_l(t) \quad \text{Ec. II.89}$$

Número de caras de subunidades en una de esas superficies:

$$n_{p_a \cdot p_l}(t) = \frac{S_{p_a \cdot p_l}(t)}{u_a \cdot u_l} \quad \text{Ec. II.90}$$

Por tanto, el número de caras de subunidades en contacto con la austenita residual es, en cada unidad de tiempo:

$$n_u(t) = n_{p_e \cdot p_l}(t) + 2 \cdot n_{p_a \cdot p_e}(t) + 2 \cdot n_{p_a \cdot p_l}(t) \quad \text{Ec. II.91}$$

El número de subunidades por unidad de volumen de grano austenítico es entonces, sencillamente $\frac{n_u(t)}{V_\gamma}$. Considerando el valor de $N_{\alpha_b-s}(t)$ proporcional a esta cantidad,

introduciendo una constante para su ajuste empírico, K_{Ns} , se obtiene:

$$N_{\alpha_b-s}(t) = K_{Ns} \frac{n_u(t)}{V_\gamma} \quad \text{Ec. II.92}$$

Sustituyendo la Ec. II.91:

$$N_{\alpha_b-s}(t) = \frac{K_{Ns}}{V_\gamma} (n_{p_e \cdot p_l}(t) + 2 \cdot n_{p_a \cdot p_e}(t) + 2 \cdot n_{p_a \cdot p_l}(t)) \quad \text{Ec. II.93}$$

Sustituyendo las Ecs. II.86, II.88 y II.90:

$$N_{\alpha_b-s}(t) = \frac{K_{Ns}}{V_\gamma} \left(\frac{S_{p_e \cdot p_l}(t)}{u_e \cdot u_l} + 2 \cdot \frac{S_{p_a \cdot p_e}(t)}{u_a \cdot u_e} + 2 \cdot \frac{S_{p_a \cdot p_l}(t)}{u_a \cdot u_l} \right) \quad \text{Ec. II.94}$$

Sustituyendo a su vez las Ecs. II.85, II.87 y II.89:

$$N_{\alpha_b-s}(t) = \frac{K_{Ns}}{V_\gamma} \left(\frac{p_e(t) \cdot p_l(t)}{u_e \cdot u_l} + 2 \cdot \frac{p_a(t) \cdot p_e(t)}{u_a \cdot u_e} + 2 \cdot \frac{p_a(t) \cdot p_l(t)}{u_a \cdot u_l} \right) \quad \text{Ec. II.95}$$

Y conociendo el valor de las dimensiones de cada pluma en función de la fracción de volumen de bainita formada y la superficie de grano austenítico ocupado por bainita, es decir, aplicando las Ecs. II.81, II.82 y II.83:

$$N_{\alpha_b-s}(t) = \frac{K_{Ns}}{V_\gamma} \left(\frac{S_{\alpha_b-g}(t)}{u_e \cdot u_l} + 2 \cdot \frac{\left(\frac{V_{\alpha_b(\gamma)}(t)}{S_{\alpha_b-g}(t)} \right) \sqrt{S_{\alpha_b-g}(t)}}{u_a \cdot u_e} + 2 \cdot \frac{\left(\frac{V_{\alpha_b(\gamma)}(t)}{S_{\alpha_b-g}(t)} \right) \sqrt{S_{\alpha_b-g}(t)}}{u_a \cdot u_l} \right) \quad \text{Ec. II.96}$$

Sustituyendo en la Ec. II.80:

$$I_{\alpha_b-s}(t) = \frac{K_{Ns}}{V_\gamma} \left(\frac{S_{\alpha_b-g}(t)}{u_e \cdot u_l} + 2 \cdot \frac{\left(\frac{V_{\alpha_b(\gamma)}(t)}{S_{\alpha_b-g}(t)} \right) \sqrt{S_{\alpha_b-g}(t)}}{u_a \cdot u_e} + 2 \cdot \frac{\left(\frac{V_{\alpha_b(\gamma)}(t)}{S_{\alpha_b-g}(t)} \right) \sqrt{S_{\alpha_b-g}(t)}}{u_a \cdot u_l} \right) \cdot \exp \left[- \frac{K_e \cdot \Delta G_m(t) + K_{2e}}{RT} \right] \quad \text{Ec. II.97}$$

II.4.5 Cálculo de la Energía Libre para la Nucleación de Bainita, ΔG_m

La aplicación de modelos termodinámicos permite el cálculo matemático de la energía motriz para la nucleación de bainita ΔG_m sin necesidad de acudir a programas que trabajan con bases de datos. En el Apéndice II se detalla un procedimiento para la determinación de ΔG_m en función de la composición química y la temperatura de tratamiento isotérmico. Este procedimiento es el que se ha elegido para su utilización en el modelo propuesto.

En cada instante de tiempo, es posible calcular el valor de ΔG_m actualizado para la nueva composición química de la austenita residual a medida que avanza la transformación. Para ello, es necesario realizar una estimación del contenido en carbono de la austenita residual, x_γ , en cada instante de transformación, considerando que todos los demás elementos aleantes se mantienen en paraequilibrio. En un instante cualquiera de transformación ha de verificarse que:

$$v_\gamma + v_{\alpha_b} = 1 \quad \text{Ec. II.98}$$

$$v_\gamma \cdot x_\gamma + v_{\alpha_b} \cdot x_{\alpha_b} = \bar{x} \quad \text{Ec. II.99}$$

donde v_γ es la fracción de volumen de austenita residual con un contenido en carbono dado por x_γ y x_{α_b} es el contenido en carbono de la ferrita bainítica formada, v_{α_b} , considerado igual a su valor de paraequilibrio. De las Ecs. II.98 y II.99 se puede obtener x_γ en un estadio determinado de transformación como:

$$x_\gamma = \frac{\bar{x} - v_{\alpha_b} x_{\alpha_b}}{1 - v_{\alpha_b}} \quad \text{Ec. II.100}$$

A partir de este valor se puede determinar ΔG_m para ser utilizado en un instante de cálculo posterior.

En el Capítulo VI de esta Tesis Doctoral se ha incluido el estudio de los efectos de la composición química del material y del tamaño de grano austenítico en los resultados del modelo desarrollado, conduciendo a influencias similares a las esperadas de acuerdo con la experiencia. Asimismo, se incluye una validación del modelo mediante el uso de resultados experimentales de la cinética de la transformación bainítica de diversos aceros, proporcionando en todos los casos excelentes resultados.

CAPÍTULO III

DISEÑO DE ACEROS BAINÍTICOS DE ALTA RESISTENCIA Y TENACIDAD LIBRES DE CARBUROS

III.1 INTRODUCCIÓN

En la práctica, los aceros bainíticos convencionales de alta resistencia no han dado resultados tan satisfactorios como los aceros de temple y revenido. Esto es debido a que las partículas groseras de cementita presentes en la microestructura bainítica producen efectos perjudiciales en la tenacidad del acero. Sin embargo, la precipitación de cementita durante la transformación bainítica puede evitarse aleando el acero con silicio en cantidades de un 1,5% aproximadamente. La baja solubilidad que presenta el silicio en la cementita retrasa el crecimiento de la misma en la austenita residual tras la formación de bainita^{67,69} (Sección I.3.1). El carbono que se expulsa como consecuencia de la formación de la ferrita bainítica (α_b), enriquece la austenita residual produciéndose así su estabilización hasta la temperatura ambiente. El resultado es una microestructura formada por placas muy finas de ferrita bainítica separadas por regiones de austenita enriquecidas en carbono.

Una microestructura de estas características es ideal desde muchos puntos de vista, pues existe la posibilidad de mejorar simultáneamente la resistencia y la tenacidad del acero. La resistencia procede, principalmente, del tamaño ultrafino de las placas de ferrita bainítica, con un espesor de alrededor de 0,2 μm . Este espesor determina el camino libre medio de deslizamiento y, por tanto, el tamaño de grano efectivo. Es importante indicar que el refinamiento de grano es el único método disponible para aumentar simultáneamente la resistencia y la tenacidad de los aceros. Por otro lado, las láminas de austenita retenida, al ser muy dúctiles y encontrarse dispersas entre las placas de α_b , mejoran las propiedades de alargamiento al acero. Son, además, muy estables debido a su elevado enriquecimiento en carbono, principalmente, y a la constricción que ejercen las placas de α_b de alrededor. Las láminas de austenita retenida añaden también tenacidad al acero mediante un aumento del trabajo de fractura. Esto se debe a la posibilidad de que éstas transformen a martensita bajo la influencia del campo de tensiones de una grieta a través del efecto de transformación inducida por plasticidad (también llamado efecto TRIP).

Sin embargo, a pesar de todas estas ventajas, la microestructura de ferrita bainítica-austenita no satisface en algunas ocasiones todas sus expectativas. Ello se debe a la inestabilidad térmica de la austenita cuando se presenta en la microestructura en forma

de grandes bloques atrapados entre los haces de bainita. Por su parte, la austenita retenida a temperatura ambiente en forma de bloques es mecánicamente más inestable que en forma de láminas^{106,107}, debido a que, en general está menos enriquecida en carbono (según se explicó en la Sección I.3.2) y a que no sufren ningún tipo de constricción. Por tanto, ante pequeñas deformaciones durante el servicio de estos aceros, los bloques de austenita retenida pueden transformar a martensita alta en carbono mediante efecto TRIP, con un efecto fragilizador sobre la microestructura. Bhadeshia y Edmonds¹⁰⁶ estimaron, mediante microscopía electrónica, que aproximadamente el 15% del volumen contenido dentro de los límites de una pluma de bainita consiste en austenita retenida en forma de láminas. La razón entre la fracción de volumen de austenita retenida en forma de láminas $v_{\gamma-l}$, y en forma de bloque, $v_{\gamma-b}$, puede ser deducida a partir de:

$$v_{\gamma-l} = 0,15v_{\alpha_b} \quad \text{Ec. III.1}$$

$$v_{\gamma-b} = 1 - v_{\alpha_b} - v_{\gamma-b} - v_{\alpha'} \quad \text{Ec. III.2}$$

Por tanto:

$$\frac{v_{\gamma-l}}{v_{\gamma-b}} = \frac{0,15v_{\alpha_b}}{1 - 1,15v_{\alpha_b} - v_{\alpha'}} \quad \text{Ec. III.3}$$

Estos autores mostraron que un aumento del cociente dado por la Ec. III.3 se corresponde con un aumento en la tenacidad del acero, sin pérdida notable de resistencia. Para conseguir ello, la austenita retenida debe mantenerse a niveles suficientemente bajos como para que toda ella esté presente en forma de láminas inmersas en el interior de las plumas de bainita.

En última instancia, por tanto, cualquier esfuerzo para mejorar las propiedades de estas microestructuras debe dirigirse al diseño de aleaciones en las que se potencie al máximo la transformación a ferrita bainítica, a la vez que se reduzca la fracción de los bloques de austenita residual. De este modo, además, se logra un aumento de la concentración en carbono de la austenita residual, lo cual incrementa su estabilidad. Asimismo, otro requisito importante en el diseño es la necesidad de impedir la formación de ferrita proeutectoide antes de que se produzca la de bainita en un enfriamiento. Este requisito está relacionado con la templabilidad del acero en cuanto a que ésta proporciona una idea de la situación de los frentes de transformación en el diagrama CCT del acero.

Existen aplicaciones industriales, como la fabricación de grandes componentes por forja, donde se usan aceros martensíticos endurecidos por precipitación con requerimientos de resistencia y tenacidad de 1100 MPa y 125 MPa m^{1/2}, respectivamente. Estos niveles de propiedades mecánicas nunca habían sido alcanzados en aceros bainíticos con microestructura de ferrita bainítica y austenita retenida. Sin embargo, investigaciones recientes llevadas a cabo por Caballero *et al.*¹⁰⁸⁻¹¹⁰ en la Universidad de Cambridge demostraron experimentalmente que ciertos modelos basados en la teoría de las transformaciones de fase pueden ser aplicados con éxito en el diseño de nuevos aceros bainíticos de alta resistencia y tenacidad. Las aleaciones así diseñadas alcanzaron valores de tenacidad de aproximadamente 125 MPa m^{1/2} para resistencias en el rango de 1600-1700 MPa.

Como continuación a estas investigaciones, en esta Tesis Doctoral se ha desarrollado la base teórica necesaria para poder llevar a cabo el diseño de nuevos aceros bainíticos libres de carburos que, aleados con diferentes elementos, alcancen cinéticas de

transformación y características microestructurales similares. Este trabajo de diseño se ha realizado bajo la consideración de un procesado de gran aplicación industrial: un tratamiento termomecánico formado por laminación en caliente y enfriamiento controlado multi-etapas. Por su doble interés, esta investigación constituye uno de los objetivos más importantes de esta Tesis. Por un lado tiene un marcado interés científico, puesto que aporta una importante base de conocimiento para el desarrollo de nuevos aceros de propiedades excepcionales de resistencia y tenacidad. Por otro lado, al abrirse con este trabajo la posibilidad de hacer factible la obtención industrial de este nuevo tipo de aceros con diferentes alternativas de aleación, su interés tecnológico resulta evidente. Para ello, en este Capítulo se propondrán un grupo de aleaciones diseñadas mediante el uso combinado de modelos termodinámicos y cinéticos y la aplicación de principios fundamentales de la metalurgia física. Evidentemente, además de los fundamentos teóricos empleados para el diseño de dichas aleaciones, también se tendrán en cuenta los factores que hacen viable su aplicación industrial, especialmente los relacionados con el procesado. En este sentido, la fabricación de los nuevos aceros bainíticos no debe entrañar dificultades técnicas u operativas adicionales.

III.2 ANTECEDENTES

Caballero *et al.*¹⁰⁸⁻¹¹⁰ demostraron experimentalmente que es posible utilizar con éxito modelos basados en principios termodinámicos, cinéticos y de transformaciones de fase en estado sólido existentes, en el diseño de aceros para aplicaciones industriales de altas exigencias. La Tabla III.1 especifica los niveles de propiedades de resistencia y tenacidad que representan el objetivo a alcanzar en dicho trabajo de diseño.

Tabla III.1. Propiedades mecánicas requeridas en aceros para aplicaciones industriales de altas exigencias.

$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	Alargamiento (%)	RA (%)	$CV_{40^\circ C}$ (J)	K_{IC} (MPa m ^{1/2})
1000	1100	12	50	40	125

$R_{p0,2}$: límite elástico; R_m : Tracción máxima; RA : Reducción en área; $CV_{-40^\circ C}$: Energía absorbida al impacto a $-40^\circ C$; K_{IC} : Tenacidad a la fractura

Investigaciones anteriores llevadas a cabo por Bhadeshia y Edmonds^{106,111}, así como los trabajos de Miihkinen y Edmonds¹¹²⁻¹¹⁴ para dos aceros bainíticos con alto contenido en silicio, de composición nominal Fe-0,2C-2Si-3Mn y Fe-0,4C-2Si-4 Ni en % en masa, demostraron que estas aleaciones abrían un nuevo futuro en el desarrollo de los aceros bainíticos. Tras tratamientos isotérmicos a las temperaturas de transformación bainítica, ambas aleaciones presentaron niveles de resistencia y tenacidad cercanos a los de los aceros comerciales martensíticos de alta resistencia. Estas aleaciones experimentales fueron diseñadas para estudiar la transformación bainítica, pero nunca se desarrollaron con un propósito industrial. Partiendo de los conocimientos alcanzados en estas investigaciones y tomando siempre como referencia los dos aceros bainíticos estudiados por Miihkinen y Edmonds¹¹²⁻¹¹⁴ Caballero *et al.* usaron diferentes modelos teóricos de

forma combinada para diseñar nuevas aleaciones en las cuales poder obtener las mejores propiedades mecánicas mediante transformaciones de fases en enfriamiento continuo.

La transformación bainítica, como ya se ha explicado en este trabajo, tiene lugar mediante el crecimiento adifusional de subunidades de ferrita bainítica y la posterior difusión del exceso de carbono de dichas placas a la austenita residual que las rodea. Un crecimiento adifusional de este tipo sólo es termodinámicamente posible si la concentración de la austenita residual es menor que la concentración en carbono dada por la línea T_0' que ilustra el fenómeno de reacción incompleta^{26,45,47,107,115}. Tal restricción termodinámica supone que la cantidad máxima de bainita que puede formarse a una temperatura dada está limitada. Así, la línea T_0' de reacción incompleta puede ser empleada para optimizar las propiedades mecánicas del acero mediante la disminución de la cantidad de bloques de austenita, siempre inestable, presentes en la microestructura^{106,109} a costa del aumento de la cantidad de ferrita bainítica formada.

El contenido en carbono de la austenita, x_γ , tras la formación de una fracción en volumen de ferrita bainítica, v_{α_b} , en una aleación con contenido en carbono promedio, \bar{x} , viene dado por la expresión:

$$x_\gamma = \bar{x} + v_{\alpha_b} \frac{\bar{x} - x_{\alpha_b}}{1 - v_{\alpha_b}} \quad \text{Ec. III.4}$$

donde x_{α_b} es la cantidad de carbono atrapado en la ferrita bainítica. El valor de x_{α_b} es 0,02% cuando el carbono atrapado en la ferrita bainítica esté en solución sólida (bainita superior). De acuerdo con la restricción impuesta por la línea T_0' y según lo establecido en la Ec. III.4, existen varias vías¹⁰⁹ para incrementar el nivel máximo permitido de transformación a ferrita bainítica en detrimento de la martensita y de la austenita retenida en forma de bloques. Tales vías son:

- Una reducción del contenido en carbono del material, para que la concentración crítica de carbono en la austenita se alcance en un estadio posterior de la transformación, con la consiguiente formación de una mayor fracción de volumen de ferrita bainítica. Por supuesto, este método es útil únicamente cuando la reducción del contenido de carbono no implique un decrecimiento sustancial de la resistencia de la microestructura.
- Una modificación de los elementos sustitucionales de aleación de modo que la línea T_0' sea desplazada a mayores concentraciones de carbono en la austenita^{26,71,106}. Los solutos sustitucionales, sin embargo, también afectan a la templabilidad del acero. Este es un importante parámetro de diseño ya que, con frecuencia, la elaboración a escala industrial del acero involucra transformaciones en enfriamiento continuo. Sólo mediante un compromiso entre ambos efectos se obtiene un resultado óptimo de la microestructura.
- Un tratamiento térmico adecuado. La línea T_0' indica que una reducción de la temperatura de transformación conduce a contenidos máximos de carbono en la austenita residual más elevados y por tanto, de acuerdo con la Ec. I.19, a mayores valores de la fracción máxima de volumen de ferrita. Asimismo, un tratamiento consistente en un enfriamiento continuo que atravesase la zona de transformación bainítica, da lugar a un enriquecimiento progresivo de la

austenita residual que permite alcanzar fracciones de volumen de ferrita bainítica superiores a las correspondientes a cada una de las temperaturas del recorrido por separado.

Por otra parte, para el diseño de los aceros en el trabajo de Caballero *et al.*¹⁰⁸⁻¹¹⁰ se consideró útil emplear la información suministrada por los diagramas de transformación isotérmica (TTT), ya que ellos permiten conocer el efecto de los elementos aleantes sobre los frentes de transformación y, lo que es también muy importante, tener una orientación preliminar del comportamiento de las transformaciones en enfriamiento continuo. Como herramienta para el estudio de las características termodinámicas y cinéticas de las nuevas aleaciones, Caballero *et al.* utilizaron un modelo completo de predicción de las temperaturas características, el diagrama TTT y las líneas T_0 y T_0' de un acero, diseñado y programado por Bhadeshia^{116,117}, incluyendo en sus cálculos los efectos del carbono, silicio, manganeso, níquel, cromo, molibdeno y vanadio. En el Apéndice I se indica el procedimiento de cálculo de las líneas T_0 y T_0' seguido en este modelo. Haciendo uso de todos los conocimientos teóricos referidos hasta aquí y combinando adecuadamente la información obtenida, propusieron las siguientes modificaciones a la composición química de los dos aceros bainíticos de referencia, de composición nominal Fe-0,2C-2Si-3Mn y Fe-0,4C-2Si-4 Ni en % en masa¹¹²⁻¹¹⁴, con el fin de incrementar la fracción de volumen de ferrita bainítica presente en los nuevos aceros bainíticos diseñados:

- El contenido en silicio de los aceros fue reducido al mínimo requerido (1,5%) para suprimir la precipitación de carburos en la austenita. Esta disminución permite mejorar la tenacidad al impacto a la vez que se mejoran también el nivel de carbono indicado por la línea T_0' y la templabilidad.
- Con el fin de aumentar la resistencia del acero de referencia Fe-0,2C-2Si-3Mn, se incrementó el contenido en carbono a 0,3%. Sin embargo, el contenido de manganeso se redujo hasta el 2% para mantener las propiedades de tenacidad. En este sentido, mediante cálculo se comprobó que la línea T_0' se desplazaba hacia contenidos de carbono elevados a medida que la concentración de manganeso era reducida. No obstante, es necesario considerar que una reducción en manganeso disminuye la templabilidad del acero.
- Para aumentar la tenacidad del acero Fe-0,4C-2Si-4Ni, se redujo la cantidad de carbono a 0,3%. Los cálculos demostraron que la templabilidad no cambiaba de forma apreciable. Se obtuvieron mejoras sustanciales de resistencia y tenacidad añadiendo 1,44% de cromo a este acero. Sin embargo, con esta adición la línea T_0' se desplazaba a concentraciones en carbono mucho más bajas. Por otra parte, el níquel fue reducido en este acero hasta un 3,5% para aumentar el contenido en carbono de austenita residual sin sacrificar la templabilidad de forma significativa. A diferencia de lo realizado en el acero con níquel, aunque con similar objetivo, en el acero con manganeso se añadió un 1,30% de cromo sin cambiar su contenido en manganeso.
- Dado que los aceros comerciales contienen inevitablemente fosfuros y otras impurezas, con el fin de reducir los posibles problemas de fragilidad producidos por ellas, aumentando a su vez la templabilidad, los aceros de referencia se alearon con molibdeno. Sin embargo, este elemento desplaza la línea T_0' hacia

menores niveles de carbono, por lo que su contenido en la aleación se limitó a un 0,25%.

- Por último, se añadió vanadio en los dos aceros de referencia para mejorar la templabilidad.

Tras un gran número de cálculos, desarrollos y modelizaciones teóricas, se propusieron los nuevos aceros bainíticos cuya composición química se indica en la Tabla III.2.

Tabla III.2. Composición química de los aceros diseñados por Caballero *et al.*, % en masa.

Acero	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V
Mn	0,30	1,5	2,00	1,30	0,25	---	0,1
Ni1	0,30	1,5	---	1,44	0,25	3,5	0,1
Ni2	0,30	1,5	---	1,44	0,25	3,5	---

Tabla III.3. Composición química real de los aceros diseñados por Caballero *et al.* tras el análisis químico, % en masa.

Acero	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V
Mn	0,32	1,45	1,97	1,26	0,26	<0,02	0,10
Ni1	0,31	1,51	<0,01	1,44	0,25	3,52	0,10
Ni2	0,30	1,51	<0,01	1,42	0,25	3,53	<0,005

La etapa final y, tal vez, más importante en el diseño de un acero para aplicación industrial, es la predicción de la microestructura formada en el mismo bajo unas determinadas condiciones de enfriamiento. Con este objetivo, se seleccionaron las velocidades de enfriamiento que serían obtenidas en el centro de una barra de 210 mm de diámetro al ser enfriada desde 900°C hasta la temperaturas ambiente en aire, aceite y agua¹¹⁸. Para la predicción de la microestructura se emplearon los modelos descritos en las referencias^{32,102}. Los resultados evidenciaron que en el acero Mn, sólo se alcanzará una cantidad mayoritaria de bainita para un enfriamiento al aire, mientras que en los aceros denominados Ni1 y Ni2, se alcanzaba tanto para enfriamientos al aire como al aceite. De cualquier forma, en todos los casos en los que se produjera una transformación mayoritaria a bainita (>60%), se esperaba que la austenita se encontrara en forma de finas láminas rodeando a las subunidades de ferrita bainítica y, por consiguiente, que las propiedades de tenacidad del acero fueran óptimas.

De acuerdo con las composiciones químicas propuestas en la Tabla III.2, se elaboraron pequeños lingotes de 35 Kg de los tres aceros en un horno de inducción en vacío, usando materiales base de alta pureza. La Tabla III.3 muestra la composición de los tres aceros elaborados por este procedimiento. Los lingotes fueron forjados en caliente hasta espesores de 65 mm y, posteriormente, homogeneizados a 1200°C. Este material fue cortado en muestras más pequeñas, las cuales fueron forjadas hasta espesores de 50 mm. Las muestras de este nuevo material fueron austenizadas a 900°C durante dos horas e, inmediatamente después, prensadas en caliente hasta reducir su espesor hasta 25 mm antes de que la temperatura descendiera por debajo de 750°C. Finalmente, fueron

enfriadas al aire. La Tabla III.4 describe cuantitativamente las microestructuras iniciales de los tres aceros diseñados. Los resultados revelaron que los aceros Ni1 y Ni2 presentaban, como era deseado, una microestructura formada principalmente por ferrita bainítica y austenita retenida.

Tabla III.4. Caracterización de microestructura y propiedades mecánicas de los aceros diseñados por Caballero *et al.*

Acero	Microestructura				Propiedades mecánicas				
	v_{α_b}	v_{γ}	$v_{\alpha'}$	x_{γ}	Dureza HV30	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	Alargamiento (%)	K_{max} (MPa m ^{1/2})
Mn	0,26 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,67 ± 0,02	0,55	597 ± 2	1167	1790	13	---
Ni1	0,62 ± 0,05	0,12 ± 0,01	0,26 ± 0,04	0,92	493 ± 5	1150	1725	14	125
Ni2	0,81 ± 0,06	0,11 ± 0,01	0,08 ± 0,05	1,03	536 ± 6	1100	1625	14	128

v_{α_b} : Fracción de volumen de ferrita bainítica; v_{γ} : Fracción de volumen de austenita retenida; $v_{\alpha'}$: Fracción de volumen de martensita; x_{γ} : Contenido en carbono de la austenita retenida; $R_{p0,2}$: límite elástico; R_m : Tracción máxima; K_{max} : Factor de intensidad de tensión en carga máxima

Debido a la alta fracción de volumen de ferrita bainítica en las microestructuras de los aceros Ni1 y Ni2 (0,62 y 0,81, respectivamente), la austenita retenida se encontraba principalmente en forma de láminas finas entre las subunidades de ferrita bainítica. La Fig. III.1 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión en campo claro de estos aceros, donde se observan microestructuras típicas de bainita superior libre de carburos con láminas de austenita retenida entre las placas de ferrita bainítica. Dichas láminas pueden presentar una morfología ondulada, característica de la microestructura bainítica con alto contenido en silicio^{112-114,119}, (Fig. III.1(b)).

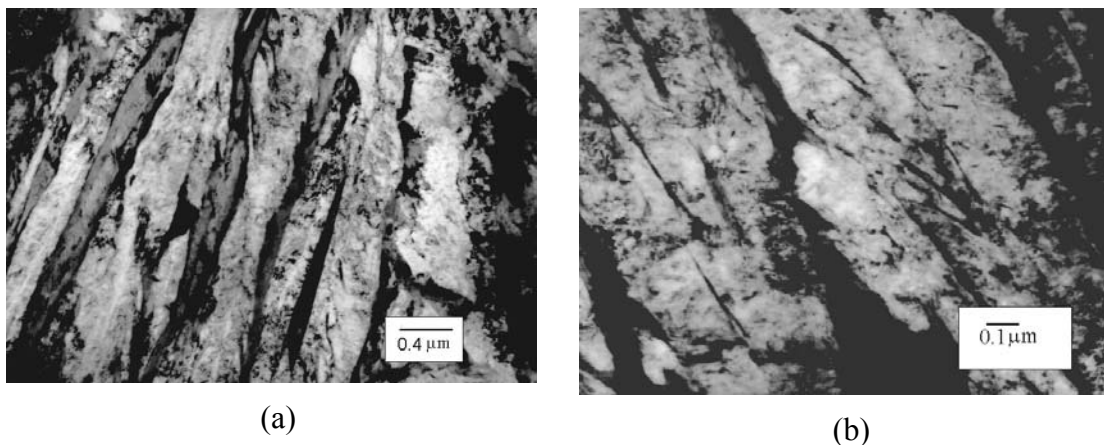


Fig. III.1. Micrografías electrónicas de transmisión en campo claro de microestructuras formadas por ferrita bainítica y láminas de austenita retenida. (a) Acero Ni1; (b) Acero Ni2.

En el acero Mn la situación fue bastante diferente. El bajo grado de transformación a bainita que tuvo lugar en este acero, hizo que la mayoría de la austenita residual transformase a martensita durante el enfriamiento, debido al bajo enriquecimiento en carbono de la misma (0,55%). Así, sólo un 7% de la austenita quedó retenida a temperatura ambiente. La Tabla III.4 también muestra los resultados de propiedades mecánicas. En los aceros Ni1 y Ni2 se obtuvieron valores de factor de intensidad de tensión en carga máxima, K_{max} , de 125 MPa m^{1/2} para microestructuras con una resistencia a la tracción de 1600-1700 MPa. Los altos niveles de tenacidad a la fractura alcanzados en estos aceros fueron atribuidos a la presencia en la microestructura de láminas delgadas de austenita retenida, térmica y mecánicamente estable. El papel de la austenita retenida fue el de refinar el tamaño de grano efectivo para la fractura y debilitar la propagación de grietas¹¹¹.

Por último, con fines comparativos, en la Fig. III.2 se representan las propiedades de resistencia en función de las de tenacidad correspondientes, en todos los casos, a aceros de altas características destinados a aplicaciones industriales de la máxima responsabilidad (bainíticos, de temple y revenido (TR) y maraging). Los puntos rojos de la gráfica corresponden a aceros bainíticos obtenidos en trabajos anteriores^{106,111-114}, mientras que los dos puntos azules corresponden a los de los aceros bainíticos con níquel, Ni1 y Ni2, diseñados teóricamente y producidos mediante enfriamiento continuo en la Universidad de Cambridge. Los resultados de la Fig. III.2 indican que estos aceros presentaron la mejor combinación de resistencia/tenacidad jamás alcanzada, superando la de los aceros martensíticos de baja aleación templados y revenidos, y siendo comparable a las de aceros maraging, los cuales son al menos treinta veces más caros.

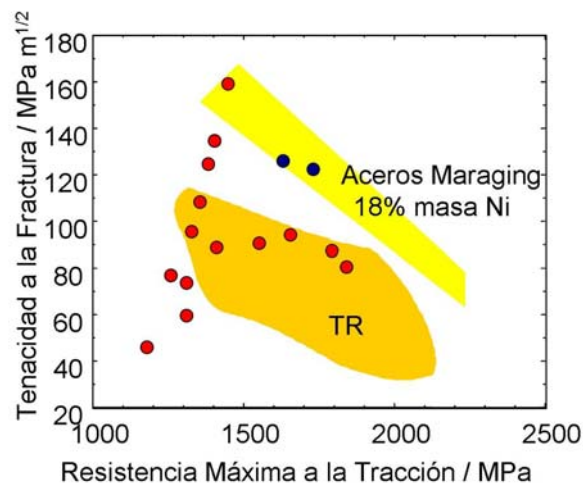


Fig. III.2. Comparación de las propiedades mecánicas de microestructuras formadas por ferrita bainítica y austenita retenida, aceros martensíticos de baja aleación templados y revenidos (TR) y aceros maraging.

III.3 PROCEDIMIENTO DE DISEÑO

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de aceros bainíticos libres de carburos de alta resistencia y tenacidad mediante la adición de silicio, con un procesamiento de laminación en caliente seguido por un enfriamiento multi-etapa. Al igual que los aceros diseñados por Caballero *et al.*, todos los aceros objeto de estudio en este trabajo contienen un 0,3% en masa de carbono con el fin de obtener una resistencia y tenacidad comparables a las indicadas en la Tabla III.1 y un 0,25% de molibdeno con el fin de reducir los posibles problemas de fragilidad producidos por las impurezas. El contenido en silicio es limitado a un 1,5% en masa, que es el mínimo para evitar la precipitación de cementita en la austenita residual. La tenacidad de los aceros ha de proceder de las láminas de austenita retenida enriquecidas en carbono situadas entre las subunidades de ferrita bainítica.

A diferencia de lo estudiado en el trabajo de Caballero *et al.*, en este trabajo de Tesis se plantea que tras la laminación en caliente, el enfriamiento puede realizarse en dos etapas, lo cual confiere cierta libertad en la ruta del procesamiento industrial del material. Como se ha mencionado, en estas aleaciones se pretende potenciar al máximo la fracción de volumen de ferrita bainítica presente para evitar la formación de bloques de austenita retenida, así como evitar la formación de ferrita proeutectoide en el proceso de enfriamiento. Estos requisitos en cuanto a microestructura se traducen en otros a nivel termodinámico y cinético que se pueden encontrar esquematizados en la Fig. III.3. En efecto, un aumento de la fracción de volumen de ferrita bainítica se consigue a costa de un desplazamiento a mayores concentraciones de carbono de la línea T_0' (Fig. III.3). Por otro lado, utilizando el diagrama TTT como orientación de lo que ocurriría en un enfriamiento, un desplazamiento de la curva C correspondiente a transformaciones reconstructivas a mayores tiempos favorece la ausencia de ferrita proeutectoide en la microestructura. Además, para obtener una adecuada templabilidad bainítica es necesario que los tiempos correspondientes a la curva C de las transformaciones displacivas sean lo más cortos posible, para así evitar también la formación de martensita en el enfriamiento.

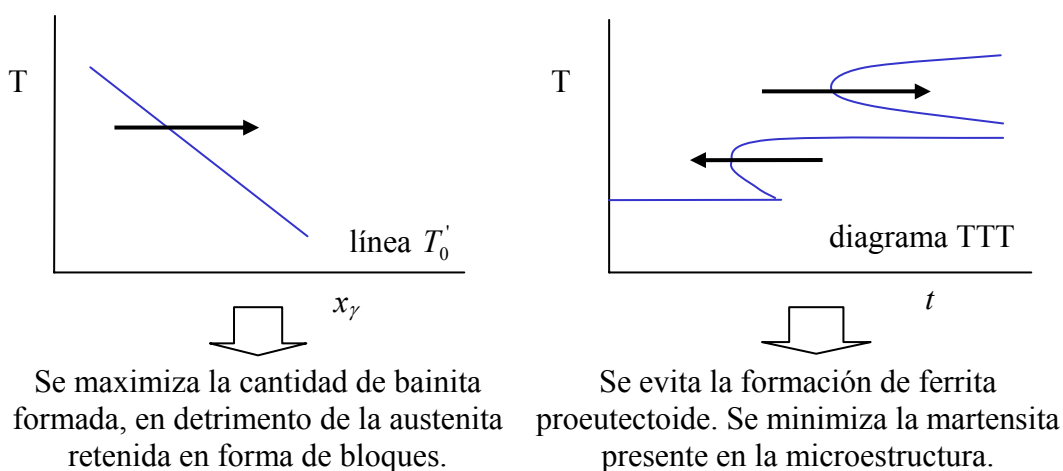


Fig. III.3. Efecto deseado de los elementos aleantes en la línea T_0' y el diagrama TTT de los aceros diseñados.

De entre las aleaciones diseñadas por Caballero *et al.*, el acero Ni2 ha merecido especial atención debido a las excelentes propiedades mecánicas que ha presentado como consecuencia de su microestructura, constituida por finas placas de ferrita bainítica separadas por láminas de austenita retenida libre de carburos y una mínima presencia de austenita retenida en forma de bloques. Estas características del acero Ni2 son muy interesantes y similares a las que se quieren obtener en los aceros objeto de este trabajo. Por este motivo, el acero Ni2 ha sido tomado como punto de partida para la realización de los nuevos diseños.

El trabajo de Caballero *et al.* había demostrado que el modelo termodinámico desarrollado por Bhadeshia^{116,117} puede ser usado con fiabilidad en el diseño de este tipo de aceros. Sin embargo, en este trabajo se ha empleado una versión más moderna del modelo, incluyendo en este caso además los efectos del cobalto, wolframio, cobre y aluminio¹²⁰. Con la ayuda de este modelo, se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de los elementos de aleación que considera dicho modelo, sobre la termodinámica de la transformación. Asimismo, se ha estudiado también la influencia de los elementos de aleación sobre los diagramas TTT y la línea T_0' . El estudio ha mostrado que tales elementos pueden dividirse en dos grupos, tal como se indica en la Fig. III.4, en función de su efecto sobre los diagramas TTT y la línea T_0' . Estos grupos son los siguientes:

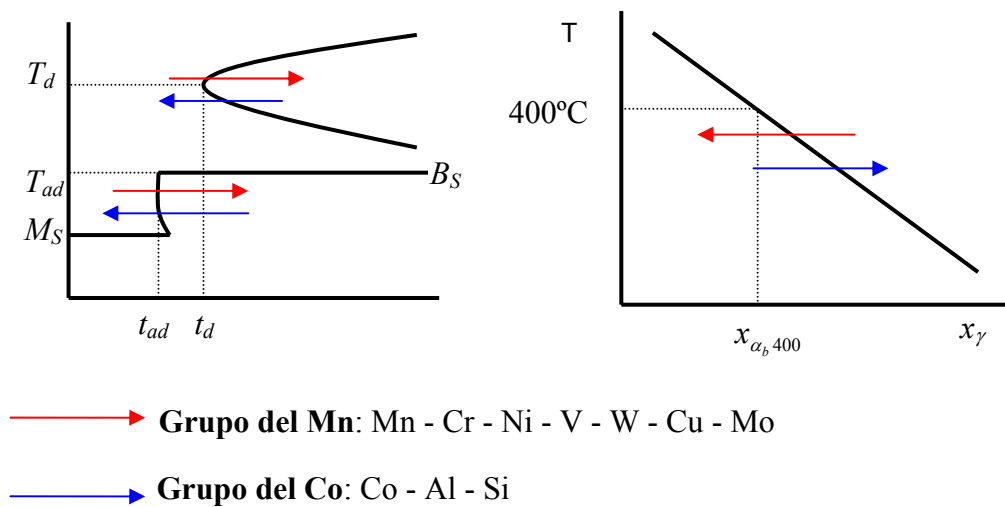


Fig. III.4. Esquema del efecto global de algunos elementos aleantes en los frentes del diagrama TTT y de la línea T_0' de un acero.

- Grupo del Manganeso: Este grupo contiene los elementos que tienden a retrasar la transformación de austenita a ferrita, tanto de modo reconstructivo como displacivo, lo cual se traduce en el retraso de las dos curvas C del diagrama TTT. A su vez, desplazan la línea T_0' a concentraciones más bajas de carbono. En este grupo se encuentran el manganeso, cromo, níquel, vanadio, wolframio, cobre y molibdeno.
- Grupo del Cobalto: A este grupo pertenecen los elementos que tienden a adelantar la transformación de austenita a ferrita, de modo tanto reconstructivo

como displacivo. Desplazan la curva T_0' a mayores concentraciones de carbono. Incluye al cobalto, el aluminio y el silicio.

Se puede observar que no hay elementos que produzcan a la vez el doble efecto deseado y mostrado en la Fig. III.3. Como consecuencia, debe establecerse un control del efecto de estos elementos de aleación de modo conjunto, y no meramente aislado. Para ello, se han definido unos parámetros característicos de la línea T_0' y del diagrama TTT. Los parámetros, mostrados en la Fig. III.4, se definen como:

t_d : Tiempo más corto del frente difusional del diagrama TTT.

t_{ad} : Tiempo más corto del frente adifusional del diagrama TTT.

$v_{\alpha_b,400}$: Fracción máxima de volumen que se predice según la línea T_0' a la temperatura de 400°C mediante la Ec. I.19.

El estudio cuantitativo de la influencia de cada elemento de aleación sobre estos parámetros permite controlar el efecto de una composición química sobre la línea T_0' y el diagrama TTT. Este estudio se ha realizado sobre los elementos cuyo contenido no ha sido prefijado en el diseño y que a su vez son tenidos en cuenta en el modelo completo utilizado. El efecto de la composición en cada uno de los parámetros anteriores ha sido relacionado con el contenido de manganeso *equivalente* que daría lugar al mismo efecto sobre el parámetro. Las expresiones que relacionan la concentración de cada elemento estudiado, en % en masa, con su equivalencia en manganeso sobre los parámetros t_d , t_{ad} y $v_{\alpha_b,400}$ son las siguientes:

$$\left[Mn_{eq} \right]_{t_d} = Mn + 0,43Cr + 0,40V + 0,69Ni + 0,07W + 0,42Cu - 0,22Co - 1,30Al \quad \text{Ec. III.5}$$

$$\left[Mn_{eq} \right]_{t_{ad}} = Mn + 0,50Cr + 0,90V + 0,43Ni + 0,16W + 0,26Cu - 0,35Co - 0,76Al \quad \text{Ec. III.6}$$

$$\left[Mn_{eq} \right]_{v_{\alpha_b,400}} = Mn + 0,50Cr + 0,90V + 0,45Ni + 0,18W + 0,27Cu - 0,35Co - 0,75Al \quad \text{Ec. III.7}$$

Como es de esperar, los elementos precedidos por un signo positivo pertenecen al grupo del manganeso y los precedidos por un signo negativo, al grupo del cobalto. Por otro lado, se puede observar que, aproximadamente, el efecto de los elementos aleantes sobre el parámetro t_{ad} es similar al efecto sobre $v_{\alpha_b,400}$. Esto es lógico desde el punto de vista físico, pues en ambos efectos se pone en juego el cambio de energía libre para la transformación de austenita a ferrita bainítica.

En las ecuaciones se puede advertir que cada elemento desplaza ambas curvas C del diagrama TTT en un mismo sentido, dependiendo del grupo de aleantes al que pertenece ese elemento. Sin embargo, los elementos aleantes no desplazan por igual a ambas curvas C. Esto es muy importante a la hora de seleccionar concentraciones adecuadas de cada elemento en el diseño de aleaciones. A priori, entre los elementos del grupo del manganeso, son más interesantes los que desplazan en el tiempo en menor medida la curva C inferior que la curva C superior. A partir de las ecuaciones se observa que cromo, manganeso, níquel o cobre, cumplen la condición expuesta, perdiendo interés el

vanadio y el wolframio a efectos termodinámicos. Al mismo tiempo, entre los elementos del grupo del cobalto, interesan aquéllos cuya adición provoque un mayor adelantamiento de las transformaciones displacivas que de las reconstructivas. En este sentido, el aluminio adelanta más la curva C superior que la inferior, por lo que pierde importancia frente al cobalto.

III.4 PROPUESTA DE NUEVAS COMPOSICIONES QUÍMICAS Y TRATAMIENTOS TÉRMOMECAÑICOS

En este trabajo, se han diseñado nuevas aleaciones que han dado lugar a parámetros t_d , t_{ad} y $v_{\alpha,400}$ similares a los obtenidos con el acero Ni2. El valor del parámetro t_d ha de ser suficientemente elevado como para evitar la formación de ferrita proeutectoide en el enfriamiento, sin embargo, no tiene que ser tan elevado como en el acero Ni2 pues, como se explicará más adelante, en estas nuevas aleaciones se va a realizar un primer enfriamiento acelerado tras la deformación en caliente. De acuerdo con estos criterios, se han diseñado las aleaciones cuya composición química se muestra, junto con la composición de referencia Ni2, en la Tabla III.5. Los contenidos de C, Si y Mo, como ya se ha explicado, se han fijado iguales a los del acero Ni2. A continuación se explican los criterios que se han tenido en cuenta en el diseño estas nuevas aleaciones. Sin duda, una de las consideraciones más importantes en este sentido ha sido buscar elementos aleantes con efectos similares a los del Ni sobre la transformación bainítica, pero con un concte muy inferior.

Tabla III.5. Composición química de los aceros diseñados, (% en masa), junto con la composición química de la aleación de referencia Ni2.

Acero	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Co	Al
Ni2	0,30	1,50	---	3,50	1,44	0,25	---	---
0,3C-Mn	0,30	1,50	2,23	---	---	0,25	---	---
0,3C-2,0Mn-Cr	0,30	1,50	2,00	---	0,46	0,25	---	---
0,3C-1,5Mn-Cr	0,30	1,50	1,50	---	1,46	0,25	---	---
0,3C-Mn-Ni-Cr	0,30	1,50	1,50	1,50	0,17	0,25	---	---
0,3C-1,0Co	0,30	1,50	2,00	---	1,16	0,25	1,00	---
0,3C-1,5Co	0,30	1,50	2,00	---	1,51	0,25	1,50	---
0,3C-Co-Al	0,30	1,50	2,00	1,76	1,51	0,25	1,50	1,00

- **0,3C-Mn:** aleación simple en la que se añade únicamente Mn a la composición química base.
- **0,3C-2.0Mn-Cr:** aleación en la que se fija un contenido de Mn de un 2,0% en masa y a la que se añade Cr hasta obtener los valores de t_{ad} y $v_{\alpha,400}$ del acero de referencia.

- **0,3C-1,5Mn-Cr:** Similar a la anterior, en la que se fija un contenido en Mn de 1.5% en masa y se añade Cr hasta obtener los valores de t_{ad} y $v_{\alpha_b,400}$ del acero de referencia.
- **0,3C-Mn-Ni-Cr:** Similar a la aleación anterior, en la que se ha añadido un contenido de 1,5% en masa de níquel, a costa de una reducción del contenido en cromo para obtener el mismo valor de t_{ad} y $v_{\alpha_b,400}$ que la aleación Ni2.

Recientes estudios¹²¹ llevados a cabo en aceros bainíticos ricos en silicio con elevado contenido en carbono han mostrado que la adición de cobalto y aluminio aumenta la máxima fracción de volumen de ferrita bainítica y reduce su espesor de placa. Con el propósito de estudiar la influencia de ambos elementos, se han propuesto las aleaciones que se indican a continuación:

- **0,3C-1,0Co:** Aleación similar a la 0,3-2,0Mn-Cr, en la que se añade un 1,0% en masa de cobalto, con lo cual el contenido en Cr debe aumentar para mantener unos valores de t_{ad} y $v_{\alpha_b,400}$ similares a los del Ni2.
- **0,3C-1,5Co:** Aleación similar a la anterior, en la que sin embargo se añade un 1,5% en masa de cobalto, por lo que el contenido en Cr debe aumentar aún más para mantener unos valores de t_{ad} y $v_{\alpha_b,400}$ similares a los del Ni2.
- **0,3C-Co-Al:** Aleación más compleja, similar a la anterior, en la que se añade un 1,0% en masa de Al, por lo que para mantener los valores de t_{ad} y $v_{\alpha_b,400}$ del Ni2, se añade níquel.

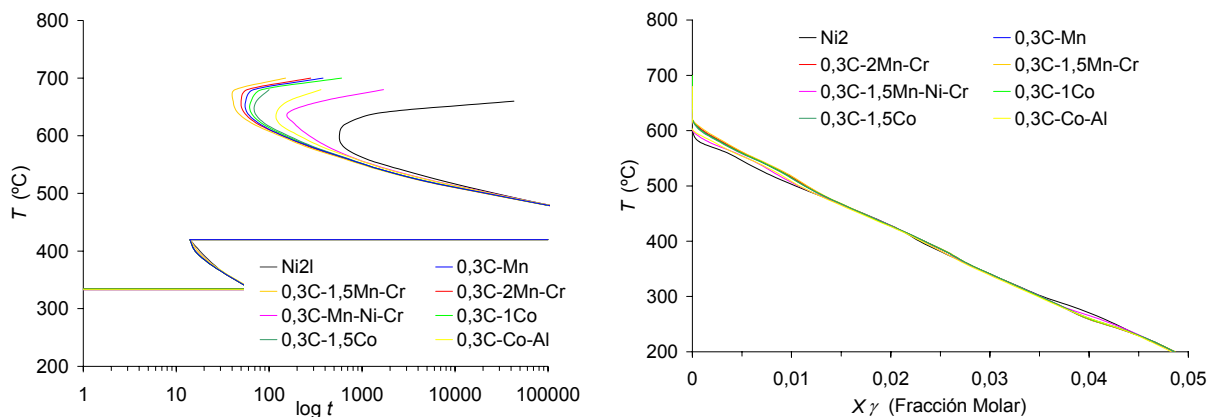


Fig. III.5. Diagramas TTT y curva T_0' teóricos de las aleaciones diseñadas y de la aleación Ni2 de referencia.

Los diagramas TTT y T_0' teóricos de estas aleaciones, junto con los correspondientes a la aleación Ni2, se muestran en la Fig. III.5. Se observa que todas las aleaciones diseñadas tienen similar línea T_0' , frente adifusional y temperaturas B_S y M_S , pero diferente frente difusional. En la Tabla III.6 se muestran los valores numéricos de los parámetros t_d , t_{ad} y $v_{\alpha_b,400}$ así como de las predicciones de las temperaturas M_S y B_S ,

de acuerdo con el modelo completo de Bhadeshia, y la temperatura Ac_3 según la fórmula de Andrews¹²².

Tabla III.6. Parámetros t_d , t_{ad} y $v_{\alpha,400}$ y temperaturas M_S y B_S calculados con el modelo completo de Bhadeshia correspondiente a los aceros diseñados y al acero de referencia Ni2.

Acero	t_d (s)	t_{ad} (s)	$v_{\alpha,400}$	M_S (°C)	B_S (°C)	Ac_3 (°C)
Ni2	570	14	0,43	334	420	821
0,3C-Mn	56	14	0,44	333	420	874
0,3C-2,0Mn-Cr	50	14	0,44	335	420	874
0,3C-1,5Mn-Cr	41	14	0,44	333	420	874
0,3C-Mn-Ni-Cr	160	14	0,44	334	420	851
0,3C-1,0Co	64	14	0,44	334	420	874
0,3C-1,5Co	70	14	0,44	334	420	874
0,3C-Co-Al	120	14	0,44	334	420	847

Los diagramas TTT representados en la Fig. III.5 sugieren que la ruta de procesado más adecuada para obtener una microestructura completamente bainítica en las nuevas aleaciones consiste en un enfriamiento en dos etapas. En primer lugar, un enfriamiento rápido para evitar la formación de ferrita proeutectoide, seguido por un enfriamiento más lento que se inicia antes de haber alcanzado la temperatura B_S de modo que se cruce la zona bainítica del diagrama TTT.

Por último, se han utilizado algunos de los modelos cinéticos^{32,92} revisados en el Capítulo II para estimar la fracción de volumen de bainita que se formaría tras diferentes rutas de procesado. Los valores de entrada de estos modelos son la composición química (C, Si, Mn, Cr, Ni, V y Mo), el tamaño de grano austenítico y la ruta de enfriamiento. La influencia del cobalto y el aluminio en la transformación no está incluida en los cálculos. De acuerdo con dichos modelos, se obtiene una microestructura completamente bainítica (considerada así si el resultado de las predicciones corresponde con una fracción de volumen de más de 0,8) aplicando la siguiente ruta de procesado: Velocidad del primer enfriamiento: 30°C/s; Temperatura de cambio de velocidad de enfriamiento: 600°C; Segunda velocidad de enfriamiento: 0,5°C/s.

CAPÍTULO IV

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

IV.1 INTRODUCCIÓN

En el Capítulo III se ha propuesto la composición química y la ruta de procesado óptima de siete aleaciones originales para el desarrollo de nuevos aceros bainíticos libres de carburos con una elevada combinación de resistencia y tenacidad. En este Capítulo, se presentan los materiales tras su elaboración y los métodos experimentales utilizados para su caracterización microestructural y de propiedades mecánicas.

IV.2 MATERIALES

Todas las coladas experimentales se han elaborado en un horno de inducción de 60 Kg bajo atmósfera inerte (Ar, N₂) en ARCELOR RESEARCH (Francia). Para ello, se ha utilizado hierro con más de un 99,9% de pureza al que se le han añadido los demás elementos aleantes. Durante la elaboración se ha llevado a cabo la desoxidación de carbono y el análisis en línea de C, S, N y O para el ajuste final de la composición. Asimismo, se ha registrado la temperatura con medidas termoeléctricas, lo cual ha proporcionado una elevada precisión en el control de la secuencia de enfriamiento.

Las coladas han sido conformadas en caliente en una planta piloto de laminación capaz de alcanzar condiciones similares a las industriales en términos de deformación, velocidad de enfriamiento y bobinado. Tras una homogeneización a 1200°C durante 30 minutos, en proceso de laminado en caliente se reduce el espesor del material de 40 mm a 12 mm en varias pasadas. La temperatura final de laminación, T_{FL} , ha sido de aproximadamente 925°C en todos los casos. Tras la laminación se aplica un primer enfriamiento acelerado a una velocidad, v_1 , superior a 30 °C·s⁻¹, para evitar la formación de ferrita proeutectoide. El final de este enfriamiento tiene lugar a la temperatura T_C , ajustada con un flujo de agua en el tren de salida. Posteriormente se inicia un segundo enfriamiento, identificado con v_2 , consistente en un enfriamiento al aire, tal y como se propuso en el diseño o bien, por requerimientos de origen industrial, en un bobinado (enfriamiento lento de 20°C·h⁻¹). La Fig. IV.1 muestra un esquema de estos tratamientos.

En primer lugar, se han recibido las primeras muestras de los diseños 0,3C-2.0Mn-Cr, 0,3C-1,0Co y 0,3C-Co-Al que, en adelante, se han identificado como *Primera Serie*. Tras su estudio microestructural, explicado en el Capítulo V, se ha caracterizado en los mismos la cinética de la transformación bainítica, expuesta en Capítulo VI, la cual ha servido además para la validación del modelo para la cinética de la transformación bainítica propuesto en el Capítulo II.

A continuación, se ha recibido una *Segunda Serie* de muestras correspondientes a todas las aleaciones diseñadas (ver Tabla III.5), incluyendo una nueva colada de los diseños 0,3C-2.0Mn-Cr, 0,3C-1.0Co y 0,3C-Co-Al a la que se han aplicado tratamientos optimizados con respecto a los resultados observados en los aceros de la Primera Serie. En el Capítulo V se ha expuesto la caracterización microestructural de estos materiales, así como los resultados de las propiedades mecánicas obtenidos en los laboratorios de ARCELOR RESEARCH –Francia-. En el ese mismo Capítulo V se ha incluido un estudio de la relación entre microestructura y propiedades de estos aceros.

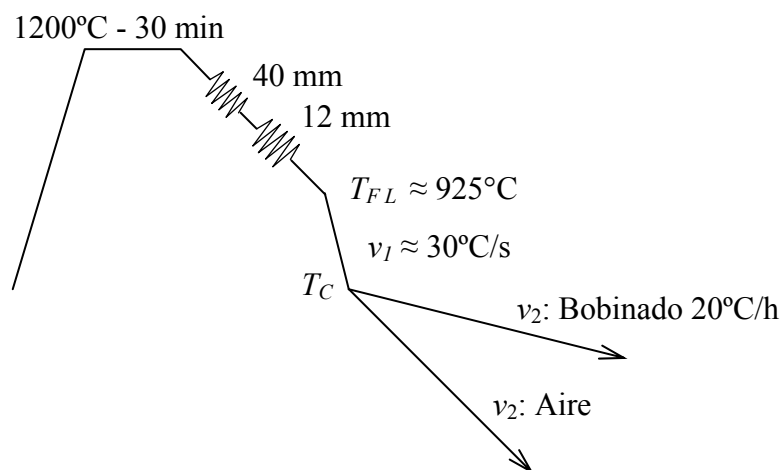


Fig. IV.1. Esquema del proceso de laminación en caliente y posterior enfriamiento aplicado a los aceros diseñados.

IV.2.1 Composición Química y Tratamientos de la Primera Serie

En la Tabla IV.1 se indican la composición química de las aleaciones de la Primera Serie, así como su nomenclatura tras la elaboración. Sobre estas aleaciones se han aplicado cuatro tratamientos termomecánicos: tres de ellos se corresponden con un segundo enfriamiento al aire entre 520°C y 682°C aproximadamente, mientras que el cuarto con un bobinado a una temperatura cercana a 550°C. La Tabla IV.2 muestra los valores registrados de cada uno de los parámetros característicos de los tratamientos aplicados a los aceros. A cada muestra se le ha denominado con el nombre del acero, seguido por una letra que indica el segundo enfriamiento aplicado (“a” para enfriamiento al aire y “b” para bobinado) y un número de valor aproximado a la

temperatura T_C . En el caso de que se hayan realizado dos tratamientos similares, uno de ellos se distingue con la letra R.

Tabla IV.1. Composición química de los aceros de la Primera Serie (% en masa).

Diseño	Acero	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Co	Al
0,3C-2,0Mn-Cr	C2i	0,29	1,48	2,06	---	0,43	0,27	---	---
0,3C-1,0Co	C5i	0,29	1,45	1,97	---	0,95	0,26	0,67	---
0,3C-Co-Al	C7i	0,31	1,40	1,97	1,70	1,41	0,26	1,13	1,01

Tabla IV.2. Valores de los parámetros característicos de los tratamientos aplicados.

Muestra	T_{FL} (°C)	v_1 (°C/s)	T_C (°C)	v_2
C2i-b550	938	41	564	Bobinado
C2i-a700	935	31	682	Aire
C2i-a650	937	42	631	Aire
C2i-a500	938	49	522	Aire
C5i-b550	935	---	---	Bobinado
C5i-a650	936	38	647	Aire
C5i-a550	937	48	574	Aire
C5i-a550R	934	41	555	Aire
C7i-b500	935	55	520	Bobinado
C7i-a700	942	39	679	Aire
C7i-a600	936	49	581	Aire
C7i-a550	937	45	537	Aire

IV.2.2 Composición Química y Tratamientos de la Segunda Serie

La Segunda Serie incluye todos los aceros propuestos en el diseño. La Tabla IV.3 muestra su composición química, mientras que en la Tabla IV.4 se observan los valores de los parámetros característicos de los tratamientos termomecánicos aplicados.

El despiece del material para el estudio de las propiedades mecánicas de los aceros de la Segunda Serie, se ha realizado de acuerdo con la Fig. IV.2, en la que se muestra un esquema de la plancha de 12 mm de espesor que se obtiene al final de la ruta de procesado.

Tabla IV.3. Composición química de los aceros de la Segunda Serie (% en masa).

Diseño	Acero	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Co	Al
0,3C-Mn	C1	0,29	1,50	2,25	---	---	0,26	---	---
0,3C-2,0Mn-Cr	C2	0,29	1,46	1,97	---	0,46	0,25	---	---
0,3C-1,5Mn-Cr	C3	0,29	1,49	1,56	---	1,47	0,25	---	---
0,3C-Mn-Ni-Cr	C4	0,27	1,71	1,53	1,47	0,17	0,25	---	---
0,3C-1,0Co	C5	0,29	1,47	1,97	---	1,20	0,25	0,97	---
0,3C-1,5Co	C6	0,29	1,50	2,04	---	1,50	0,25	1,48	---
0,3C-Co-Al	C7	0,33	1,44	2,04	1,44	1,60	0,23	1,70	1,02

Tabla IV.4. Valores de los parámetros característicos de los tratamientos aplicados.

Muestra	T_{FL} (°C)	v_{enf} (°C/s)	T_C (°C)	v_2
C1-b550	900	48	536	Bobinado
C1-a600	904	45	586	Aire
C1-a450	904	77	440	Aire
C2-a550	900	48	550	Aire
C2-a500	913	60	490	Aire
C3-b500	890	61	500	Bobinado
C3-a550	913	50	563	Aire
C3-a500	913	53	504	Aire
C4-b550	918	84	545	Bobinado
C4-a500	928	67	514	Aire
C5-b550	904	50	554	Bobinado
C5-a550	895	46	560	Aire
C5-a500	905	55	494	Aire
C6-b500	930	78	503	Bobinado
C6-a500	933	75	516	Aire
C7-b350	918	68	354	Bobinado
C7-a600	927	45	609	Aire
C7-a500	905	64	504	Aire

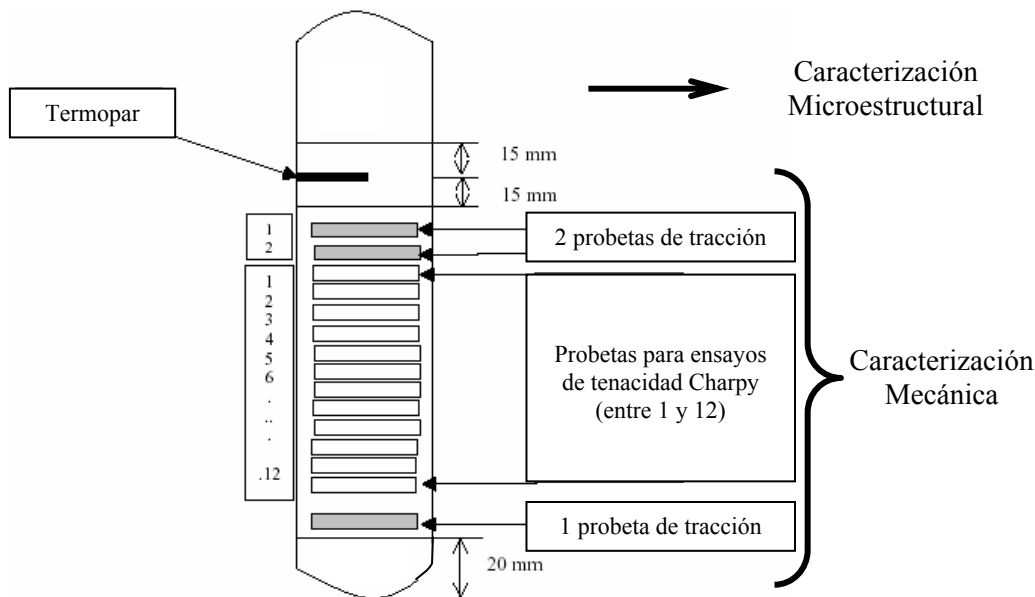


Fig. IV.2. Despiece del material para su caracterización mecánica.

IV.3 MÉTODOS EXPERIMENTALES

IV.3.1 Dilatometría de Alta Resolución

La dilatometría es una importante técnica en el estudio de las transformaciones de fase en estado sólido de aceros, pues permite el seguimiento en tiempo real de las transformaciones que tienen lugar en un material durante un ciclo térmico. Se basa en el hecho de que un material cambia su estructura cristalina tras sufrir una transformación, lo cual es acompañado de una variación de su volumen específico. Por tanto, con esta técnica se pueden estudiar las transformaciones que tienen lugar en un acero durante un enfriamiento, un calentamiento continuo o en condiciones isotérmicas, así como las temperaturas de transformación. En este trabajo, la dilatometría se ha utilizado fundamentalmente para el estudio de la cinética isotérmica de la transformación bainítica en los aceros de la Primera Serie, C2i, C5i y C7i, mediante la realización de ensayos isotérmicos a temperaturas dentro del rango de la transformación bainítica y a diferentes tiempos de transformación.

El dilatómetro utilizado en este trabajo, mostrado en la Fig. IV.3, es el modelo de alta resolución Adamel Lhomargy DT1000, controlado por ordenador, que permite establecer de forma automática y muy precisa ciclos térmicos complejos¹²³. En efecto, es posible aplicar sobre las muestras ciclos térmicos sucesivos, combinando condiciones anisotérmicas e isotérmicas, mediante la programación externa de los parámetros velocidad, temperatura y tiempo característicos del tratamiento.



Fig. IV.3. Dilatómetro de alta resolución Adamel Lhomargy DT1000.

La Fig. IV.4 muestra un esquema de los componentes de este dilatómetro. Las variaciones en longitud de la muestra son transmitidas a través de una varilla de sílice amorfo a un captador inductivo LVDT que realiza la medición. Dicho captador está herméticamente cerrado permitiendo la realización de ensayos en condiciones de vacío o en atmósfera inerte con el fin de minimizar la oxidación o descarburización de las muestras durante el calentamiento a altas temperaturas. Un sistema de bombeo primario permite un vacío de entre 10 y 1 Pa. El calentamiento se realiza mediante un horno de radiación, refrigerado con agua, formado por dos lámparas tubulares de cuarzo con filamentos de wolframio enfocadas en la muestra mediante un reflector bi-elíptico. Con esta disposición se consigue una alta transferencia de potencia calorífica a una muestra de masa pequeña y una baja inercia térmica. La temperatura es medida directamente con un termopar tipo K Chromel-Alumel de 0,1 mm de diámetro soldado a la muestra. Asimismo, el enfriamiento se realiza mediante la acción combinada de la refrigeración mediante aire comprimido, que es aplicado sobre las lámparas del horno, con la de un chorro de Helio de caudal programado, que actúa directamente sobre toda la superficie de la probeta. La excelente eficiencia en la transmisión de calor y la baja inercia térmica del sistema asegura la aplicabilidad de velocidades de calentamiento y enfriamiento constantes con valores comprendidos entre 0,003 y 500 °C·s⁻¹. La curva dilatométrica es registrada a lo largo del ciclo térmico aplicado con un dispositivo electrónico asistido por ordenador.

Los sistemas de registro del equipo permiten reproducir:

- la curva del ciclo térmico aplicado sobre la muestra, $T = f(t)$;
- la curva de variación relativa de longitud de la muestra en función de la temperatura, $dL/L_0 = f(T)$;
- la curva de variación relativa de longitud de la muestra en función del tiempo, $dL/L_0 = f(t)$

- y las curvas derivadas del análisis térmico y dilatación, tanto en función de la temperatura como del tiempo: $dT/dt = f(T)$, $dT/dt = f(t)$, $dL/dt = f(T)$ y $dL/dt = f(t)$.

Todas las muestras dilatométricas utilizadas en este estudio han tenido una geometría cilíndrica, de 3 mm de diámetro por 12 mm de longitud.

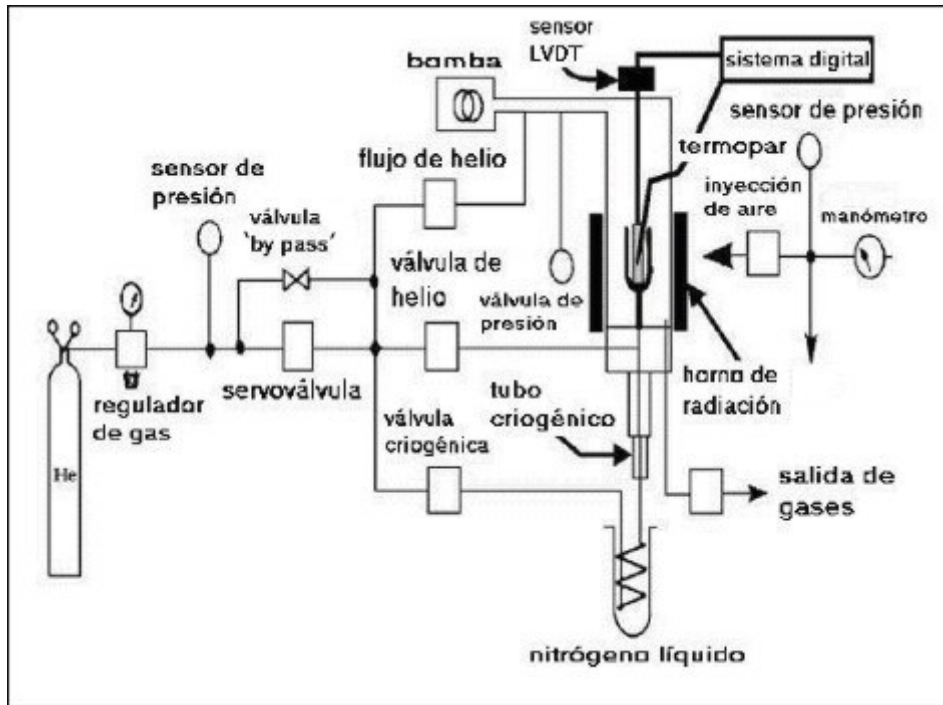


Fig. IV.4. Esquema del dilatómetro de alta resolución Adamel Lhomargy DT1000.

IV.3.2 Microscopía Óptica

Las observaciones en microscopía óptica han sido realizadas con un microscopio óptico Olympus CK10M con una cámara digital Nikon COOLPIX 5700 acoplada al visor.

IV.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En el proceso de caracterización de las muestras se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido con filamento de emisión de campo tipo Schottkey JEOL JSM 6500F, equipado con detectores de electrones secundarios y de electrones retrodispersados así como sistema de microanálisis por dispersión de energía Oxford Inca y cámara de infrarrojos, con resolución teórica 1,5 nm (15 V), 5 nm (1 KV). La Fig. IV.5 muestra una imagen del mismo. Para la observación de microestructuras se ha trabajado con un potencial de 7 KV y una distancia de trabajo de 10 mm aproximadamente.



Fig. IV.5. Imagen microscopio electrónico de barrido con filamento de emisión de campo tipo Schottkey JEOL JSM 6500F.

IV.3.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Se ha trabajado con un microscopio electrónico de transmisión analítico Jeol JEM 2010 de 200 KV y pieza polar HRP 20, equipado con goniómetro eucéntrico, pre-cámara, brazo de doble inclinación Gatán, cámara de observación externa y sistema de microanálisis por dispersión de energía Link Isis con detector Link “pentafet”. La resolución teórica del microscopio es de 0,25 nm entre puntos y 0,14 nm entre líneas. La Fig. IV.6(a) muestra una fotografía del mismo. Las muestras han sido observadas en condiciones de campo claro, trabajando con un voltaje acelerador del haz de 200 KV.

Para la observación de las microestructuras mediante MET se han utilizado láminas delgadas en forma de discos circulares de 3 mm de diámetro y 50 μm de espesor. El procedimiento de preparación de estas muestras es laborioso y tiene como finalidad la obtención de una zona en la muestra suficientemente fina (no mucho mayor que 2000 Å) como para poder ser atravesada por los electrones del haz incidente y se pueda formar bien una imagen de la misma o bien el patrón de difracción característico de la zona observada. La muestra de partida ha sido un cilindro de 3 mm de diámetro y de 12 mm de longitud, del que se han cortado varias rodajas de 400 μm de espesor con una cortadora radial Struers Accutom 5 utilizando rodillos de 300 μm . A continuación el espesor de los discos es reducido hasta 50 μm mediante lijas de carburo de silicio aptas para uso en agua y con un grano 1200. Posteriormente, se ha llevado a cabo el electropulido de los discos de 50 μm de espesor a temperatura ambiente. Para ello se ha utilizado una máquina de pulido electrolítico de doble chorro Struers, mostrada en la Fig. IV.6(b), trabajando a 40 V y unos 5 A de intensidad de corriente, con una

fotosensibilidad de 4 y un caudal de 5,5. El electrolito ha consistido en una mezcla de 80% de etanol, un 15% de glicerina y un 5% de ácido perclórico.



(a)



(b)

Fig. IV.6. (a) Microscopio electrónico de transmisión Jeol JEM 2010 utilizado y (b) máquina de electropulido de doble chorro Struers

IV.3.5 Difracción de Rayos X

Se ha utilizado el difractómetro de rayos X SIEMENS D 5000, mostrado en la Fig. IV.7, con radiación $\text{Cu } K_{\alpha}$ no filtrada. La máquina ha realizado un barrido en la superficie a una velocidad (2θ) inferior a 0,3 grados/min, operando a 40 KV y 30 mA. Para el análisis de las muestras, la cara de observación de las mismas ha sido previamente desbastada y pulida con pasta de diamante de hasta 1 μm . Posteriormente ha sido atacada ligeramente con nital 2% para eliminar cualquier capa de la superficie que hubiera podido ser modificada debido a la deformación aplicada en la preparación de la muestra.

La fracción de austenita retenida presente en los materiales se ha determinado mediante difracción de rayos X^{124,125}. El contenido de austenita retenida se evalúa mediante la comparación de las intensidades correspondientes a la picos de difracción de planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) de la red fcc y los (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1) y (3 1 0) de la red bcc, respectivamente. Para una muestra no orientada, las fracciones de volumen de ferrita, v_{α} , y austenita, v_{γ} , están relacionadas con la intensidad de los picos correspondientes de acuerdo con:

$$\frac{I_{\alpha}^{hkl}}{I_{\gamma}^{hkl}} = \frac{R_{\alpha}^{hkl}}{R_{\gamma}^{hkl}} \frac{v_{\alpha}}{v_{\gamma}} \quad \text{Ec. IV.1}$$

donde I_{α}^{hkl} y I_{γ}^{hkl} son las intensidades integradas del pico de difracción (h k l) correspondientes a la fase α (bcc) y γ (fcc), mientras que R_{α}^{hkl} y R_{γ}^{hkl} son los correspondientes factores de normalización para ambas fases, respectivamente. En las muestras que nos ocupan, las fases que aparecen son ferrita (bcc), martensita (bct) y austenita (fcc). Los picos de difracción correspondientes a la martensita se encuentran muy cercanos a los de la fase ferrita y no es posible discriminarlos entre sí. Por tanto, los picos de la red bcc incluyen la información correspondiente a la martensita, luego:

$$v_{\alpha} + v_{\gamma} = 1 \quad \text{Ec. IV.2}$$

donde $v_{\alpha} = v_{bcc} + v_{bct}$. De las Ecs. IV.1 y IV.2 se encuentra que:

$$v_{\gamma} = \frac{1}{\frac{R_{\gamma}^{hkl}}{R_{\alpha}^{hkl}} \frac{I_{\alpha}^{hkl}}{I_{\gamma}^{hkl}} + 1} \quad \text{Ec. IV.3}$$

donde cada factor R depende del espaciado interplanar, el ángulo de Bragg, la estructura del cristal y la composición de la fase objeto de estudio. El cociente $R_{\gamma}^{hkl} / R_{\alpha}^{hkl}$ ha sido establecido a partir de las intensidades integradas de tres muestras patrón constituidas por un 5%, 15% y 30% de austenita retenida y por ferrita. De este modo, se minimiza cualquier error asociado a su determinación teórica.



Fig. IV.7. Difractómetro de rayos X SIEMENS D 5000.

El parámetro de red de la austenita, a_{γ} , se determina a partir de los picos de la red fcc citados anteriormente aplicando la ley de Bragg. Por su parte, el efecto de los elementos aleantes sobre su parámetro de red¹²⁶ está dado por:

$$a_{\gamma} = 3.5780 + 0.0330x_C + 0.00095x_{Mn} - 0.0002x_{Ni} + 0.0006x_{Cr} + 0.0220x_N + 0.0056x_{Al} - 0.0004x_{Co} + 0.0015x_{Cu} + 0.0031x_{Mo} + 0.0051x_{Nb} + 0.0039x_{Ti} + 0.0018x_V + 0.00185x_W$$

Ec. IV.4

donde cada x_i representa la concentración del elemento de aleación identificado por el subíndice i en % en masa. El valor de a_{γ} está dado en unidades de Å . Asumiendo que la transformación se realiza en paraequilibrio en cuanto a la concentración de los elementos sustitucionales, y conocido el valor de a_{γ} , basta despejar x_C para conocer la concentración de carbono de la austenita retenida del material.

IV.3.6 Metalografía Cuantitativa

Cuantificación de las fases presentes en la microestructura

Para la observación de las muestras y la identificación de las fases mediante microscopía óptica y de barrido, ha sido necesaria la preparación metalográfica previa de las mismas. Las muestras a observar han sido montadas en baquelita, desbastadas y pulidas con pasta de diamante de hasta 1 μm . Finalmente, han sido atacadas con reactivo Nital 2%. Una vez identificada inequívocamente la fase a contabilizar en una muestra, se procede a la medición de la fracción de volumen presente. Para ello se recurre a micrografías ópticas o de barrido, dependiendo de la resolución necesaria para identificar la fase de interés, que sean representativas de toda la muestra. Dependiendo del contraste de la muestra, el procedimiento seguido para la medida de fracción de volumen ha sido manual o automático.

- Procedimiento manual: Se utiliza la técnica denominada “Método por conteo de puntos”¹²⁷, que consiste en superponer un conjunto de puntos distribuidos de forma no aleatoria en una red sobre el plano de pulido. El resultado de la fracción de volumen medida es igual a la fracción de puntos de la red que caen dentro de las fronteras de la fase estudiada dividido entre el número total de puntos de la red. Este proceso ha de repetirse sobre un mínimo de diez micrografías representativas.
- Procedimiento automático: Utilizando el programa analizador de imágenes Image Tool, las micrografías digitalizadas son convertidas a imágenes binarias en las que la fase a contabilizar aparece en color negro y el resto de fases, en color blanco. Mediante el cociente entre el número de puntos de color negro de la imagen y el número de puntos total se obtiene la fracción de volumen de la fase objeto del estudio que está presente en una micrografía. Este procedimiento se repite en cada muestra en un mínimo de diez micrografías representativas.

En ambos casos, el error ha sido determinado como la desviación estándar de los resultados de cada micrografía utilizada.

Medida del tamaño de grano austenítico. Ataque térmico

El método de ataque térmico¹²⁸ consiste en el revelado de bordes de grano austenítico en una superficie pulida de la muestra mediante la exposición del acero a una elevada temperatura en una atmósfera inerte. El revelado se produce a causa de la formación de surcos en las intersecciones de los bordes de grano austenítico con la superficie pulida. Estos surcos decoran el borde de grano austenítico y lo hacen visible a temperatura ambiente bajo microscopía óptica.

En la intersección de una frontera de grano con una superficie inicialmente plana, se alcanza un equilibrio local entre la tensión superficial en la superficie y la de la frontera de grano. Este equilibrio se alcanza casi instantáneamente a altas temperaturas, donde los procesos de difusión están más favorecidos. Como consecuencia, se forma un surco justo en la región por donde la frontera de grano emerge a la superficie. Estos canales en la superficie de la muestra se forman por transferencia de materia que, de forma preferente, se produce desde la frontera de grano hacia sus alrededores por mecanismos de transporte de masas (como son difusión en superficie, difusión en volumen y evaporación/condensación^{129,130}), tal y como se muestra de modo esquemático en la Fig. IV.8.

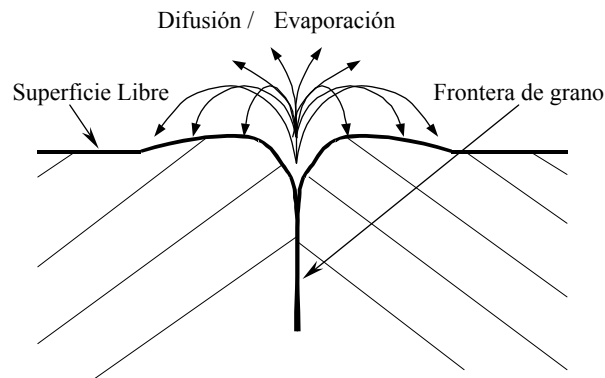


Fig. IV.8. Perfil de un surco formado por ataque térmico en la superficie pulida de la muestra.

El método de ataque térmico ha mostrado ser muy eficaz en el revelado de bordes de grano austenítico^{128,131}. Para revelar las fronteras de grano austenítico por ataque térmico es necesario disponer de una superficie plana y pulida en la muestra como paso previo al ensayo térmico. Por este motivo, se han utilizado probetas dilatométricas con forma de prisma de base cuadrada de 3 mm de lado por 12 mm de longitud. Una de las caras laterales del prisma es desbastada y pulida hasta 1 μm . Los ensayos se han realizado en el dilatómetro utilizando un vacío de 1 Pa. Sobre la cara pulida de la muestra, se fija con hilos metálicos una lámina de cuarzo. De esta forma se evitan fenómenos de oxidación masivos que puedan impedir o dificultar la observación de las fronteras de grano y las medidas de su tamaño. Las muestras han sido calentadas de forma continua hasta la temperatura de austenización T_γ , y mantenidas a esa

temperatura un tiempo de austenización t_γ previamente establecido. Posteriormente, las muestras han sido enfriadas a $1^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ para evitar la formación de martensita y, por tanto la deformación de la superficie pulida durante dicha transformación, que enmascara los surcos formados a alta temperatura responsables del revelado de las fronteras de grano austenítico¹²⁸. La Fig. IV.9 muestra un ejemplo del revelado del grano austenítico mediante esta técnica.

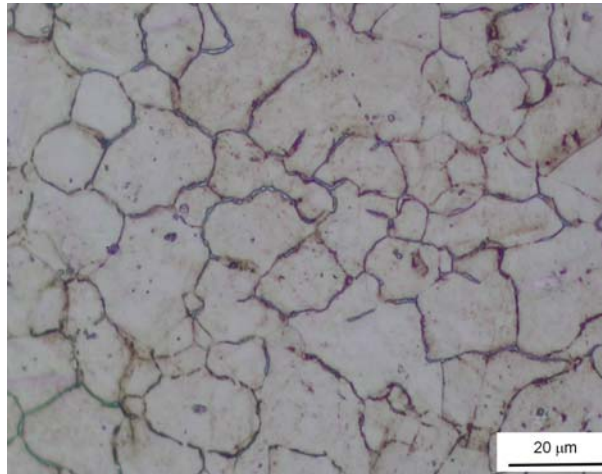


Fig. IV.9. Revelado del grano austenítico mediante ataque térmico.

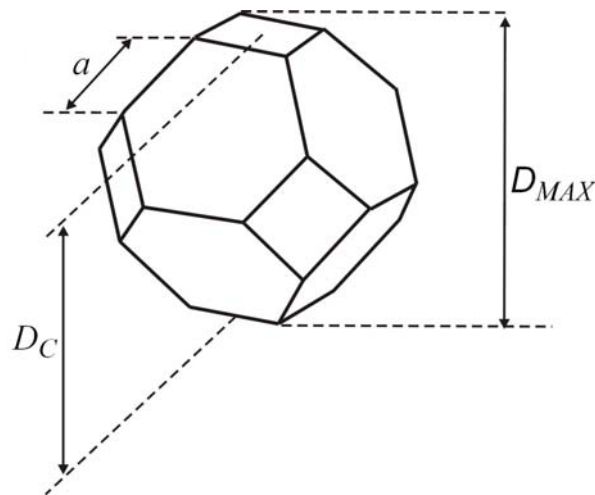


Fig. IV.10. Parámetros característicos que describen un tetrakaidecahedro de Kelvin.

Una vez conseguido un revelado de bordes de grano adecuado, el programa analizador de imágenes Image Tool contabiliza, entre otros parámetros, el área de cada uno de los granos marcados en estas imágenes binarias. Sin embargo, estas áreas corresponden a secciones bidimensionales de los granos austeníticos. Asumiendo áreas de forma circular, el diámetro medio calculado a partir de las mismas constituye la llamada longitud media interceptada, \bar{L} .

Sin embargo, hay aplicaciones en las que se hace necesaria la determinación de un parámetro que describa los granos austeníticos en las tres dimensiones del espacio. En muchos modelos se asume la geometría esférica para los granos austeníticos, aunque una composición de esferas es incapaz de rellenar la totalidad del espacio. En este sentido, en la última década se han publicado trabajos¹³²⁻¹³⁴ en los que la estructura austenítica tridimensional se representa a partir de granos con forma de tetrakaidecahedro de Kelvin (ver Fig. IV.10), que sí son capaces de rellenar todo el espacio.

Los parámetros que se definen en un tetrakaidecahedro de Kelvin¹³⁵ son, como se puede observar en la Fig. IV.10:

a : Longitud de arista mayor.

D_c : Distancia entre caras opuestas.

D_{max} : Diámetro máximo, dado por la distancia entre vértices opuestos.

A partir de la longitud de arista mayor se obtienen la superficie y el volumen de un tetrakaidecahedro de Kelvin, S_{TKDH} y V_{TKDH} :

$$S_{TKDH} = a^2(6 + \sqrt{432}) \quad \text{Ec. IV.5}$$

$$V_{TKDH} = a^3 \sqrt{128} \quad \text{Ec. IV.6}$$

A su vez, la longitud de arista mayor está relacionada con la distancia entre caras opuestas como:

$$a^2 = \frac{1}{\sqrt{8}} D_c \quad \text{Ec. IV.7}$$

En este trabajo, como anteriormente ya han hecho otros autores¹³²⁻¹³⁴, se ha seleccionado la distancia entre caras opuestas, D_c , como el parámetro más adecuado para describir el diámetro de un grano austenítico.

IV.3.7 Dureza Vickers

Se han realizado medidas de dureza Vickers con una carga de 30 Kg sobre cada una de las muestras de los aceros diseñados, y de 10 Kg sobre las muestras dilatométricas ensayadas. La carga utilizada en cada caso ha sido la apropiada de acuerdo con la norma ASTM¹³⁶.

IV.3.8 Ensayos de Tracción

Mediante el ensayo de tracción se caracteriza la respuesta del material ante una deformación continua unidireccional. La muestra, de dimensiones preestablecidas, es tensionada hasta el punto de fractura. Durante todo el proceso, se realiza un registro de

la carga aplicada, F , y la deformación sufrida instantánea, A . A partir de estos datos, se realiza la representación de la denominada tensión ingenieril, s , frente a la deformación ingenieril, e , donde ambos parámetros se calculan como:

$$e = \frac{l_f - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{Ec. IV.8}$$

$$s = \frac{F}{A_0} \quad \text{Ec. IV.9}$$

donde l_0 es la longitud inicial de la muestra, l_f es la longitud final de la muestra tras la aplicación de deformación, y A_0 es el área inicial de la sección de la muestra. La deformación verdadera, ε , se define como la suma de los cambios instantáneos de longitud de la muestra, dl , entre la longitud instantánea, l :

$$\varepsilon = \int_{l_0}^{l_f} d\varepsilon = \int_{l_0}^{l_f} \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l_f}{l_0}\right) = \ln\left(\frac{l_0 + \Delta}{l_0}\right) = \ln(1 + e) \quad \text{Ec. IV.10}$$

Durante la deformación plástica, se mantiene la conservación del volumen de la muestra:

$$A_f l_f = A_0 l_0 \quad \text{Ec. IV.11}$$

donde A_f es el área final de la sección de la muestra tras la aplicación de deformación. Con esta relación se puede reescribir la Ec. IV.10 como:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{A_0}{A_f}\right) \quad \text{Ec. IV.12}$$

o lo que es lo mismo:

$$A_f = A_0 \exp(-\varepsilon) \quad \text{Ec. IV.13}$$

Esta ecuación permite la definición de la deformación verdadera, σ , como:

$$\sigma = \frac{F}{A_f} = s \exp(\varepsilon)$$

El sistema s/e depende de las dimensiones originales de la muestra, mientras que el formado por σ/ε depende de las dimensiones instantáneas. A partir del registro y la representación de estos datos se obtienen los siguientes parámetros de caracterización mecánica del material:

- Resistencia máxima a la tracción, R_m : Se define como la máxima tensión de la curva σ/ε .
- Límite elástico, $R_{p0,2}$: Es una medida de la tensión requerida para el inicio de la deformación plástica. Para su medida, ha de trazarse una línea paralela a la porción de curva correspondiente a la deformación elástica y situada a una distancia $e = 0,002$ del origen. El valor de $R_{p0,2}$ está dado por la tensión correspondiente al corte de esta línea con la curva s/e .
- Alargamiento total, AT : Se corresponde con el máximo alargamiento que sufre la muestra previo a la rotura.

- Alargamiento uniforme, AU : Se define como el alargamiento previo a la estricción.

En este trabajo, los ensayos de tracción han sido llevados a cabo siguiendo la norma ASTM¹³⁷ en los laboratorios de ARCELOR RESEARCH –Francia-, utilizando una máquina de tracción ZWICK TESTEXPERT, sobre muestras cilíndricas con las dimensiones mostradas en la Fig. IV.11(a) El ensayo de tracción se ha llevado a cabo aplicando una precarga de 8 MPa, un primer estadio de carga controlado por la velocidad de carga hasta un 3 % y un segundo estadio de carga controlado por una velocidad de deformación de $0,008 \text{ s}^{-1}$. Se han ensayado un total de 3 muestras por resultado.

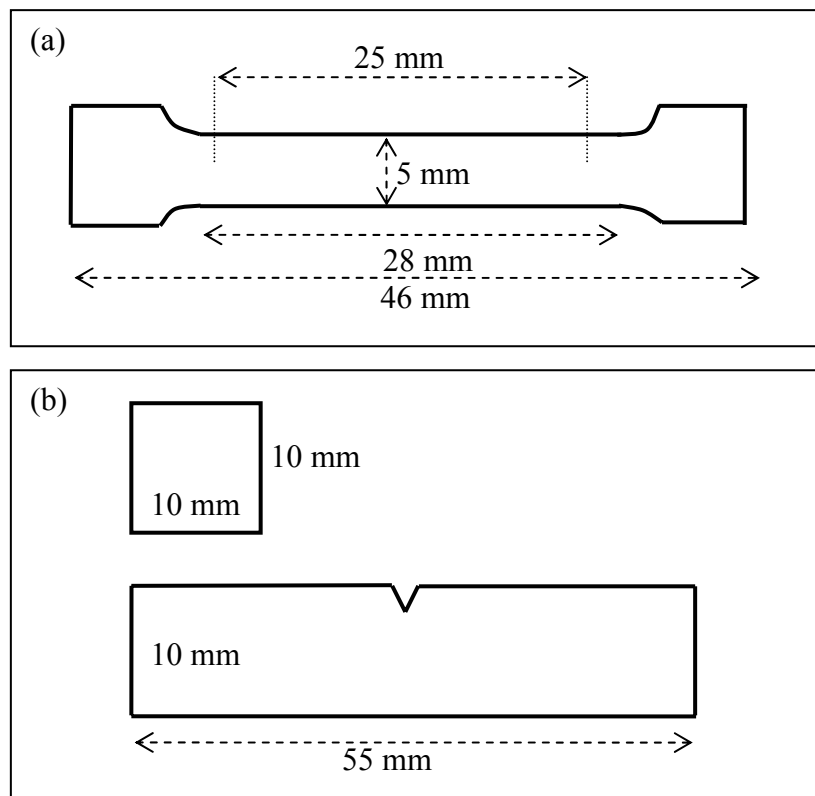


Fig. IV.11. (a) Esquema de las dimensiones de la probeta de tracción utilizada en este trabajo. (b) Esquema de las dimensiones de la probeta Charpy utilizada en este trabajo

IV.3.9 Ensayos de Tenacidad al Impacto Charpy

El ensayo de tenacidad al impacto Charpy es un método de evaluación de la capacidad de un material para soportar impactos intensos sin romper. Éste consiste en la medición de la energía absorbida por el material al ser sometido a un golpe con un péndulo que cae desde una altura y a velocidad predeterminadas. Previamente, al material se le ha aplicado una entalla en el lugar en el que se va a producir el impacto.

En este trabajo, los ensayos de tenacidad al impacto Charpy han sido desarrollados en los laboratorios de ARCELOR RESEARCH –Francia- de acuerdo con la norma EN¹³⁸

con un dispositivo SCHENK equipado con software de adquisición de datos trabajando a temperatura ambiente. Se han utilizado muestras estándar 10 x 10 mm con entalla en forma de V y las dimensiones mostradas en la Fig. IV.11(b). Se han ensayado un total de 3 muestras por resultado.

CAPÍTULO V

CARACTERIZACIÓN DE LOS ACEROS DISEÑADOS TRAS SU PROCESADO INDUSTRIAL

V.1 INTRODUCCIÓN

En este Capítulo se ha realizado la caracterización microestructural de los nuevos aceros presentados en el Capítulo III, diseñados para la obtención de una microestructura bainítica libre de carburos con elevadas propiedades de resistencia y tenacidad.

V.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA PRIMERA SERIE

V.2.1 Muestras Obtenidas tras Enfriamiento Acelerado y Posterior Bobinado

Tabla V.1. Resultados de caracterización microestructural correspondiente a las muestras de bobinado de la Primera Serie.

Muestra	v_{α_b}	v_{α}	$v_{\alpha'}$	Dureza, HV30
C2i-b550	$0,13 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,07$	$0,33 \pm 0,04$	388 ± 4
C5i-b550	$0,20 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,05$	413 ± 2
C7i-b500	$0,19 \pm 0,10$	$0,45 \pm 0,09$	$0,36 \pm 0,04$	432 ± 1

La Tabla V.1 muestra los resultados de la caracterización microestructural de las aleaciones de la primera serie tras los tratamientos de bobinado. Los símbolos v_{α_b} y v_{α} indican la fracción de volumen de bainita y ferrita proeutectoide, respectivamente, presentes en la microestructura, mientras que $v_{\alpha'}$ es la fracción de volumen de

martensita. Como se puede observar, el bobinado a 550°C ha dado lugar a una microestructura muy similar en las tres muestras, formada por ferrita proeutectoide mayoritariamente, una combinación de martensita más austenita retenida y, por último, bainita.

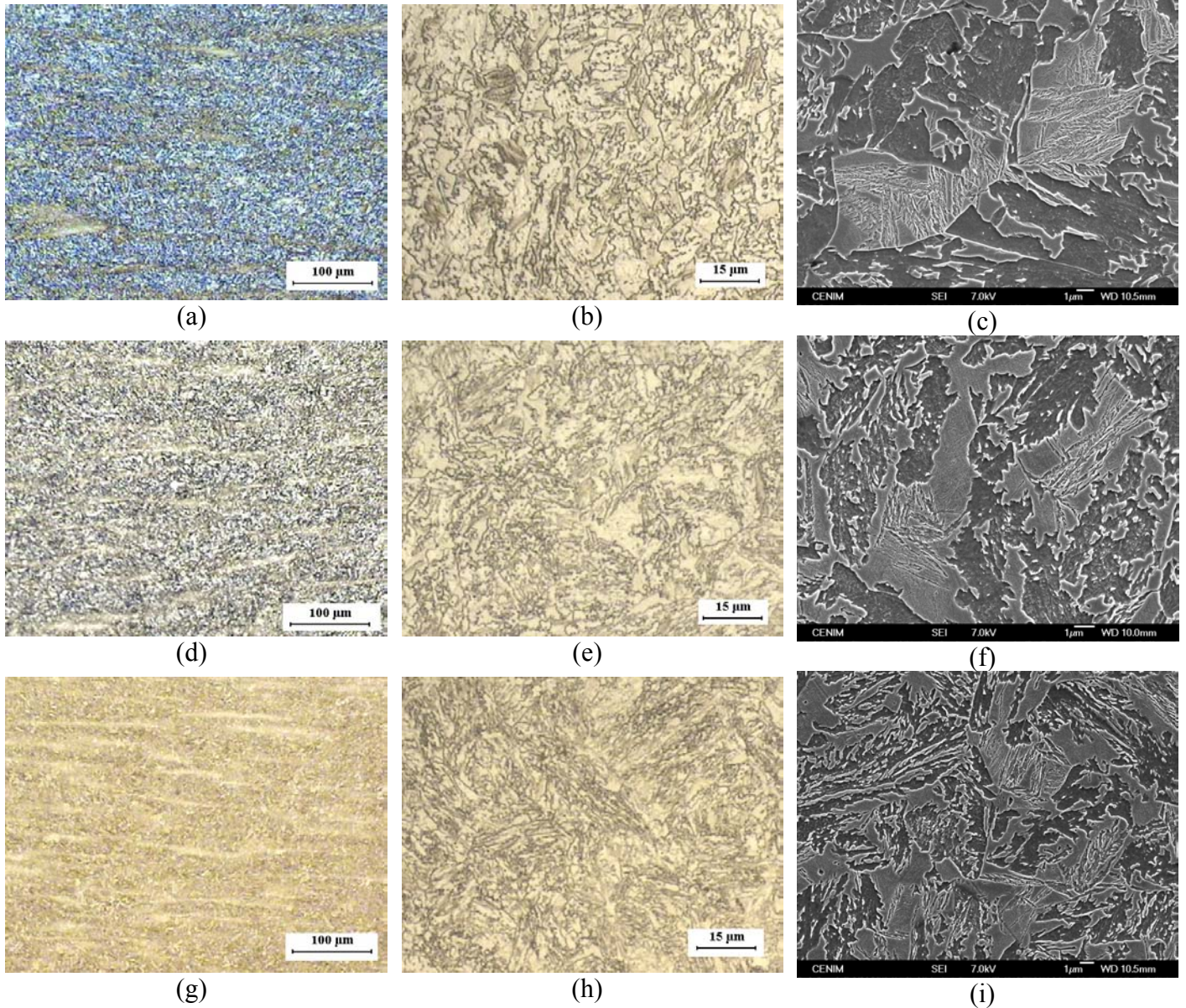


Fig. V.1. Imágenes de microscopía óptica y MEB de las muestras (a-c) C2i-b550, (d-f) C5i-b550 y (g-i) C7i-b500.

A bajos aumentos (Figuras V.1(a,d,g)), la microscopía óptica muestra algunas bandas de bainita/martensita en la microestructura. La causa del bandeo es la segregación de solutos sustitucionales en la solidificación¹³⁹, principalmente manganeso, que se produce en bandas paralelas a la dirección de laminación durante la deformación. Los alotriomorfos de ferrita comienzan a nuclear en las zonas con menor contenido en manganeso (con una mayor temperatura A_{r3}), lo cual conlleva una redistribución de carbono. El carbono es acumulado en regiones ricas en manganeso con baja A_{r3} . Esto a

su vez aumenta el contenido en carbono de la austenita adyacente disminuyendo aún más la temperatura A_{r3} local. La composición en estas regiones puede incluso alcanzar el nivel requerido para la nucleación de bainita.

La microscopía óptica a más elevados aumentos (Figs. V.1(b,e,h)), junto a las micrografías MEB (Figs. V.1(c,f,i)), confirman la similitud entre las microestructuras desarrolladas en todas las muestras. La ferrita, en color más claro en óptico y situada a más bajo nivel en MEB, posee una morfología desigual, de placas alargadas y alotriomorfos de diferentes tamaños. Las plumas de bainita se observan aisladas en el interior de los bloques de martensita, éstos últimos a más elevado nivel en MEB y en color caramelo en microscopía óptica.

En definitiva, los tratamientos de bobinado no han resultado eficaces para la obtención de microestructuras bainíticas. En su lugar, aparece principalmente ferrita proeutectoide, lo cual indica que la temperatura de inicio de bobinado no ha sido lo suficientemente baja como para evitar su formación. En los diagramas TTT teóricos de estos aceros, mostrados en la Fig. III.5 se ha observado que a 550°C aún no se ha rebasado la B_S . Por tanto, una mejora de estos tratamientos para la obtención de microestructuras bainíticas pasa por la disminución de la temperatura de bobinado, por debajo de la B_S teórica, a ser posible y, por supuesto, por encima de la M_S .

V.2.2 Muestras Obtenidas tras Enfriamiento Acelerado y Posterior Enfriamiento al Aire

La Tabla V.2 contiene los detalles de la caracterización microestructural de cada una de estas muestras, incluyendo la fracción de volumen de austenita retenida y su concentración en carbono determinadas mediante difracción de rayos X.

Tabla V.2. Resultados de caracterización microestructural correspondientes a las muestras con segundo enfriamiento al aire de la Primera Serie.

Muestra	v_{α_b}	$v_{\alpha'}$	v_{γ}	x_{γ} % en masa	Dureza, HV30
C2i-a700	0,80 ± 0,08	0,15 ± 0,07	0,05 ± 0,01	0,82 ± 0,03	550 ± 12
C2i-a650	0,86 ± 0,03	0,08 ± 0,02	0,07 ± 0,02	0,95 ± 0,01	478 ± 17
C2i-a500	0,88 ± 0,05	0,07 ± 0,04	0,05 ± 0,01	0,98 ± 0,03	521 ± 9
C5i-a650	0,68 ± 0,05	0,25 ± 0,05	0,07 ± 0,01	1,02 ± 0,03	525 ± 11
C5i-a550	0,80 ± 0,05	0,20 ± 0,05	0,05 ± 0,01	1,05 ± 0,03	527 ± 9
C5i-a550R	0,74 ± 0,05	0,18 ± 0,04	0,07 ± 0,01	1,05 ± 0,03	522 ± 14
C7i-a700	0,41 ± 0,07	0,52 ± 0,06	0,07 ± 0,01	0,96 ± 0,03	554 ± 4
C7i-a600	0,42 ± 0,06	0,51 ± 0,05	0,07 ± 0,01	0,93 ± 0,03	552 ± 4
C7i-a550	0,56 ± 0,05	0,39 ± 0,06	0,05 ± 0,01	0,75 ± 0,11	563 ± 7

Cabe destacar, en primer lugar, que no se ha observado ferrita proeutectoide en ningún caso, lo cual confirma que la ferrita presente en la microestructura de las muestras bobinadas anteriormente descritas se ha formado durante los bobinados y no durante el primer enfriamiento rápido. Por el contrario, se ha obtenido una microestructura mayoritariamente bainítica en las aleaciones C2i y C5i, mientras que el acero C7i está constituido de martensita y bainita en aproximadamente similar proporción. El acero C7i posee, en todas sus muestras, mayor dureza que las demás aleaciones, precisamente por la elevada fracción de volumen de martensita presente. Entre la bainita presente no es extraño observar la presencia de plumas de bainita inferior, si se tiene en cuenta que se ha producido la formación de bainita en un enfriamiento. Por tanto, se ha formado bainita correspondiente a todo su intervalo de temperaturas y, por tanto, bainita superior mayoritariamente, pero también inferior en el tramo final de enfriamiento previo a la formación de martensita. Por el mismo motivo, se pueden observar subunidades de bainita de diferentes espesores, al haberse formado a diversas temperaturas durante el enfriamiento.

En todos los casos, se ha obtenido una fracción de volumen de bainita ligeramente mayor fracción a medida que la temperatura de cambio de velocidad de enfriamiento T_C es menor. Una explicación de este resultado es que la muestra que comienza su enfriamiento al aire a menor T_C , empieza la formación de bainita en una zona de mayor subenfriamiento. La Fig. V.2 muestra un esquema hipotético del CCT de estos aceros. Un mayor subenfriamiento se corresponde con un punto de la línea T_0' de mayor concentración en carbono, por tanto, de mayor formación de bainita y, al mismo tiempo, con una mayor energía libre para la transformación. En cualquier caso, las diferencias entre fracciones de volumen de bainita entre muestras de un mismo acero son mínimas. Esto se confirma con la observación de que todas las muestras de un mismo acero tienen similar enriquecimiento en carbono de la austenita retenida, lo cual indica que la formación de bainita ha avanzado en todos los casos hasta, aproximadamente, el mismo grado de transformación.

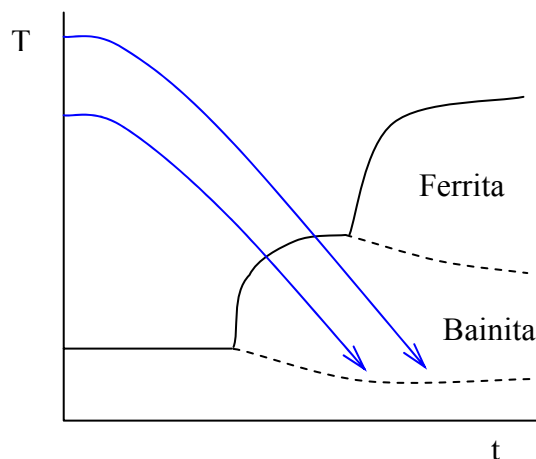


Fig. V.2. Esquema del comportamiento de los aceros C2i, C5i y C7i en los tratamientos con segundo enfriamiento al aire.

El acero C2i ha sido el que ha presentado en la microestructura una mayor fracción de volumen de ferrita bainítica en detrimento de la martensita, o lo que sería más correcto, a costa de la austenita residual en forma de bloques. La baja fracción de volumen de

austenita retenida obtenida indica que ésta se encuentra inmersa entre las placas de ferrita bainítica en forma de láminas. En la Fig. V.3 se exponen las micrografías ópticas y MEB de todas las muestras correspondientes a la aleación C2i. En todas las muestras, la microestructura mayoritaria ha sido bainita superior. A bajos aumentos se observan algunas bandas de bainita/martensita. En la Fig. V.3(c), se observa que la muestra C2i-a700 presenta una fracción de volumen de martensita superior a las demás. También se han detectado algunas plumas de bainita inferior mediante MEB, que han sido confirmadas con MET, según se muestra en la Fig. V.4. Como ejemplo, en la Fig. V.5 se puede encontrar una micrografía MET mostrando una pluma de bainita superior de la muestra C2i-a500, libre de carburos, y constituida por placas de ferrita bainítica separadas por láminas de austenita retenida.

En la Fig. V.6 se observan micrografías ópticas y MEB de las muestras C5i-a650, C5i-a550 y C5i-a550R. Estas dos últimas han dado lugar a los mismos resultados ya que el tratamiento recibido por las mismas ha sido muy similar. Las micrografías MEB muestran más islas de martensita y/o austenita retenida entre las plumas de bainita que en el caso de la aleación C2i. Estos resultados indican que la cinética de transformación bainítica es ligeramente más lenta en la aleación C5i que en la C2i. Por otro lado, las observaciones mediante MET han revelado que la microestructura bainítica de las tres muestras del acero C5i es similar a la deseada. En la Fig. V.7 se exponen micrografías MET de la muestra C5i-a550, donde la Fig. V.7(a) presenta subunidades de ferrita bainítica superior separadas por láminas de austenita retenida, mientras que en la Fig. V.7(b) se muestra una pluma aislada de bainita inferior.

En el acero C7i, la presencia de martensita en las muestras ha sido más elevada que en los aceros anteriores. La Fig. V.8 muestra las micrografías ópticas y MEB correspondientes a las muestras C7i-a700, C7i-a600 y C7i-a550, donde, efectivamente, se observa una menor presencia de bainita en comparación con las correspondientes muestras de los aceros C2i y C5i. El motivo de la excesiva presencia de martensita en el acero C7i, tras un segundo enfriamiento al aire, puede residir en una lenta cinética de la transformación bainítica y en una baja fracción de volumen máxima de bainita formada. La composición química de este acero es la más compleja de todas las aleaciones diseñadas, por lo que pequeñas fluctuaciones en la concentración de cualquiera de sus elementos componentes puede afectar en conjunto a las características termodinámicas del acero. Por otra parte, el alto contenido de aleación de este acero puede alterar la cinética de transformación del material dificultándose así la modelización de las transformaciones en este material. Estas circunstancias se detallarán en el estudio de la cinética de la transformación bainítica en los aceros C2i, C5i y C7i llevada a cabo en el Capítulo VI. La Fig. V.9 muestra ejemplos de subunidades ferrita bainítica superior e inferior correspondientes a la muestra C7i-a600. Cabe destacar, finalmente, que parte del elevado contenido de martensita de cada una de las muestras del acero C7i ha sufrido auto-revenido durante el segundo enfriamiento al aire, como se hace evidente en las micrografías MET de la Fig. V.10, donde se puede observar precipitación de carburos bajo diferentes orientaciones, característica de la martensita revenida.

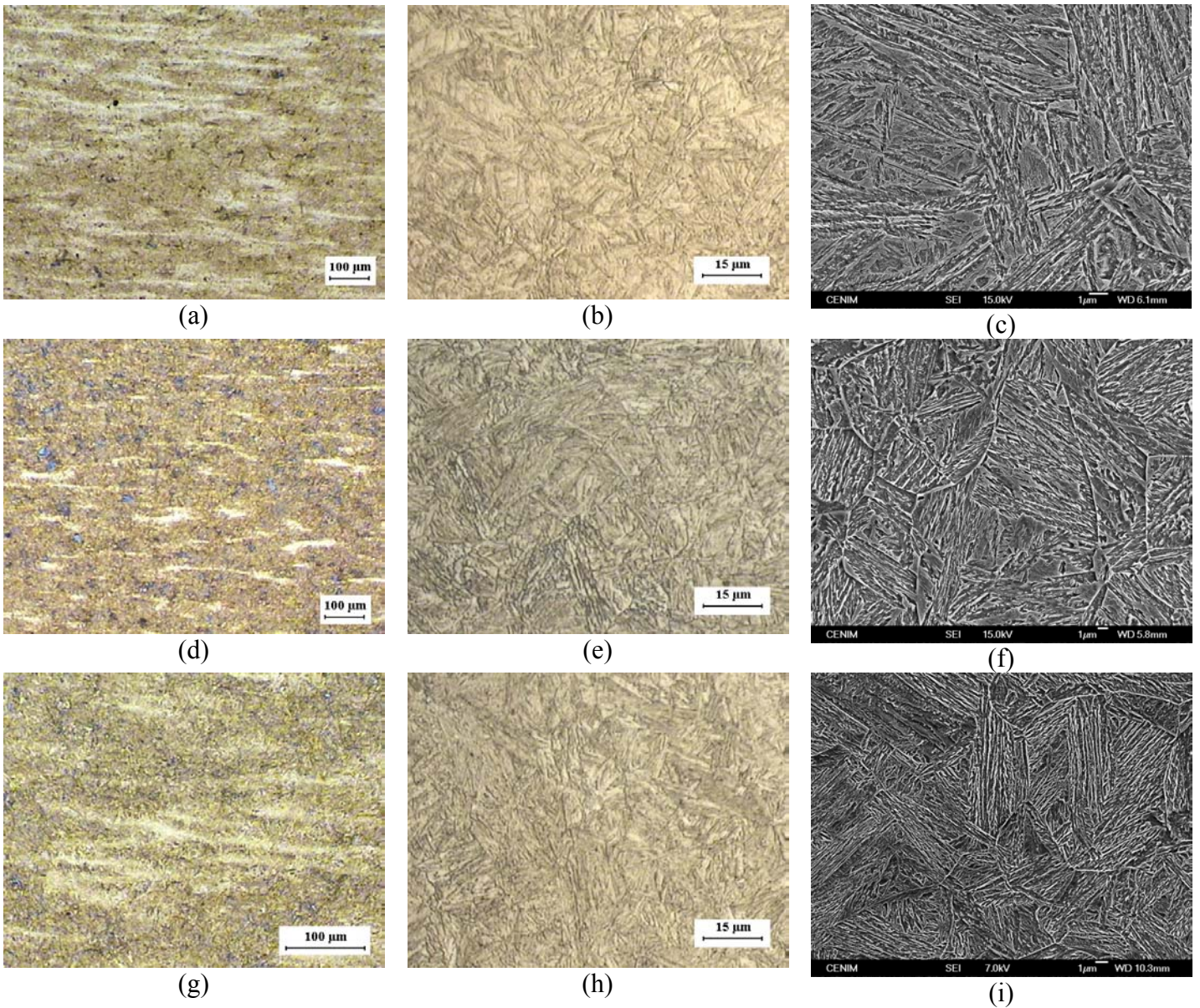


Fig. V.3. Imágenes de microscopía óptica y MEB de las muestras (a-c) C2i-a700, (d-f) C2i-a650 y (g-i) C2i-a500.

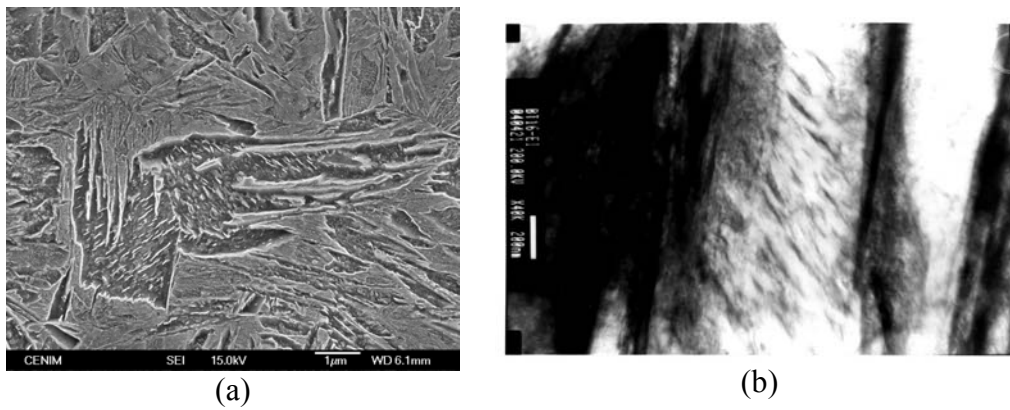


Fig. V.4. Micrografía electrónica de (a) barrido y (b) transmisión de bainita inferior en la muestra C2i-a700

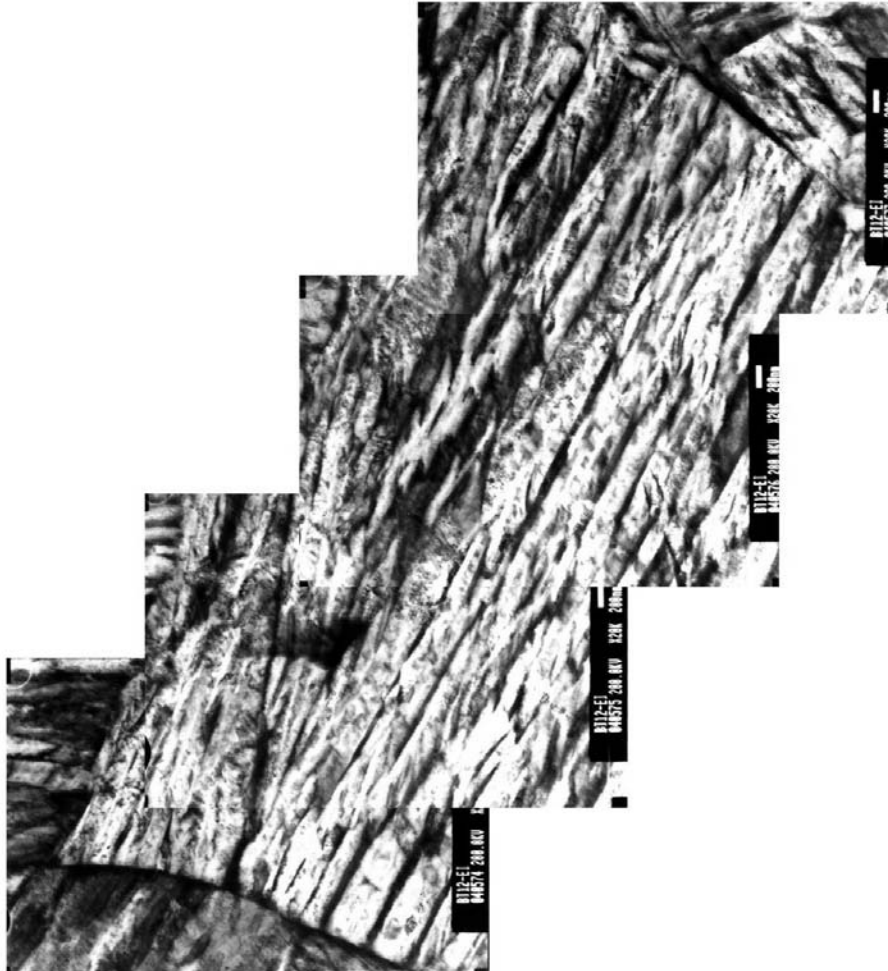


Fig. V.5. Pluma de bainita libre de carburos correspondiente a la muestra C2i-a500.

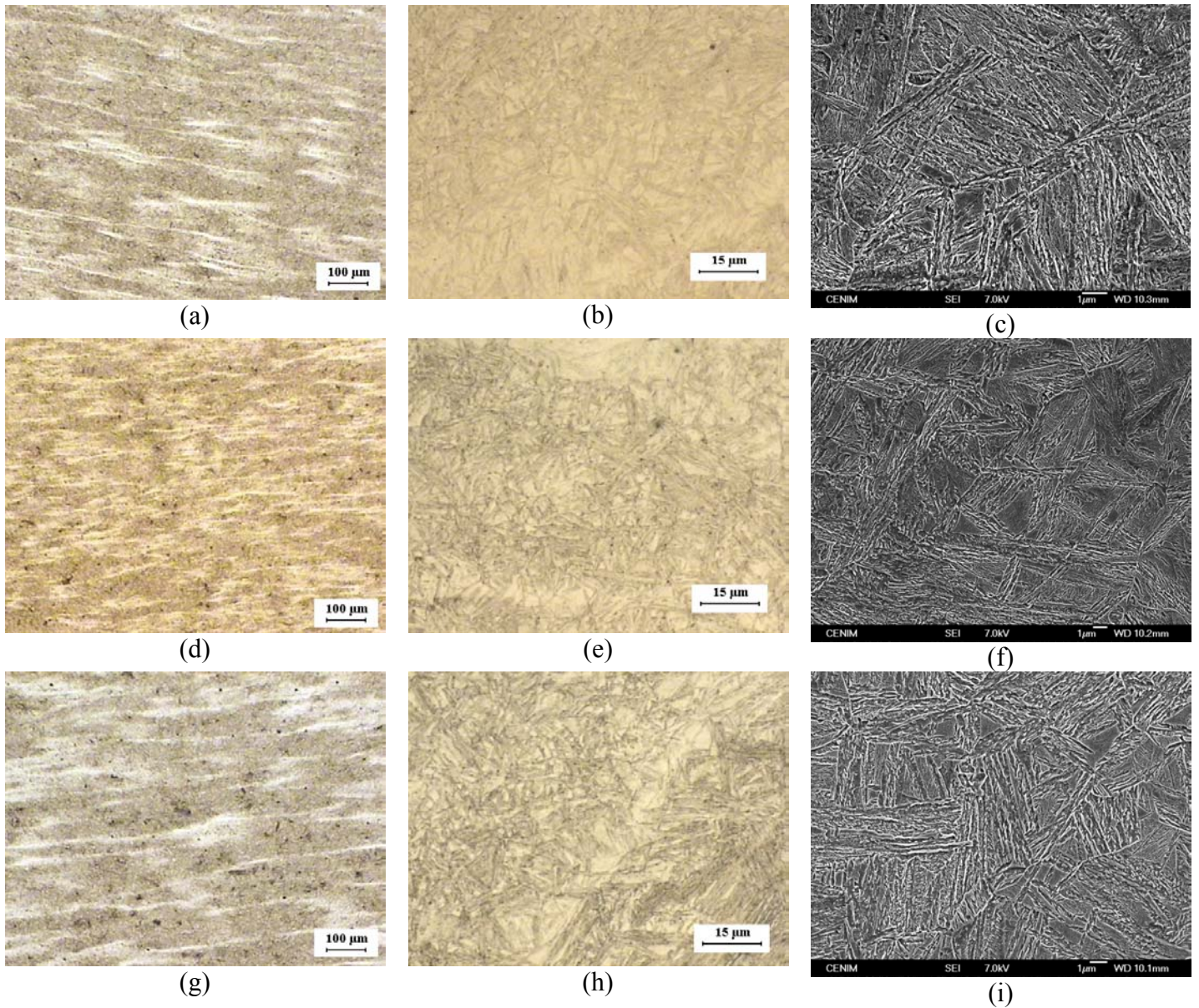


Fig. V.6. Imágenes de microscopía óptica y MEB de las muestras (a-c) C5i-a650, (d-f) C5i-a550 y (g-i) C5i-a550R.

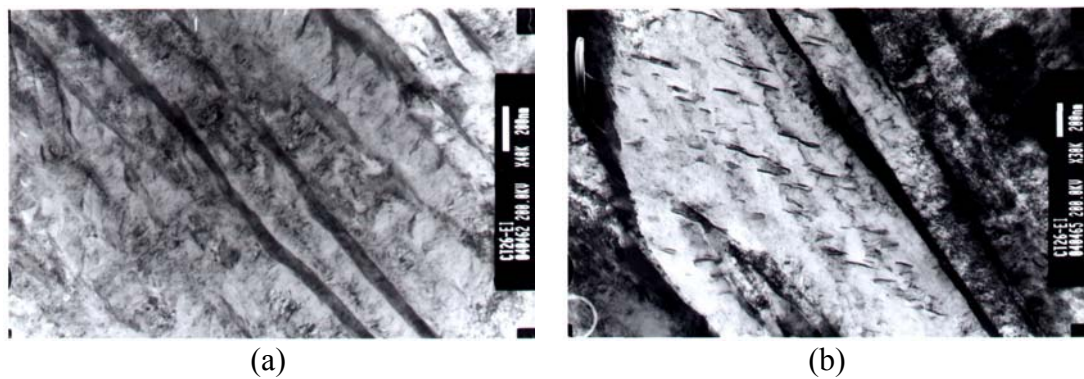


Fig. V.7. Micrografías de MET correspondientes a la muestra C5-a550 mostrando (a) bainita superior y (b) bainita inferior.

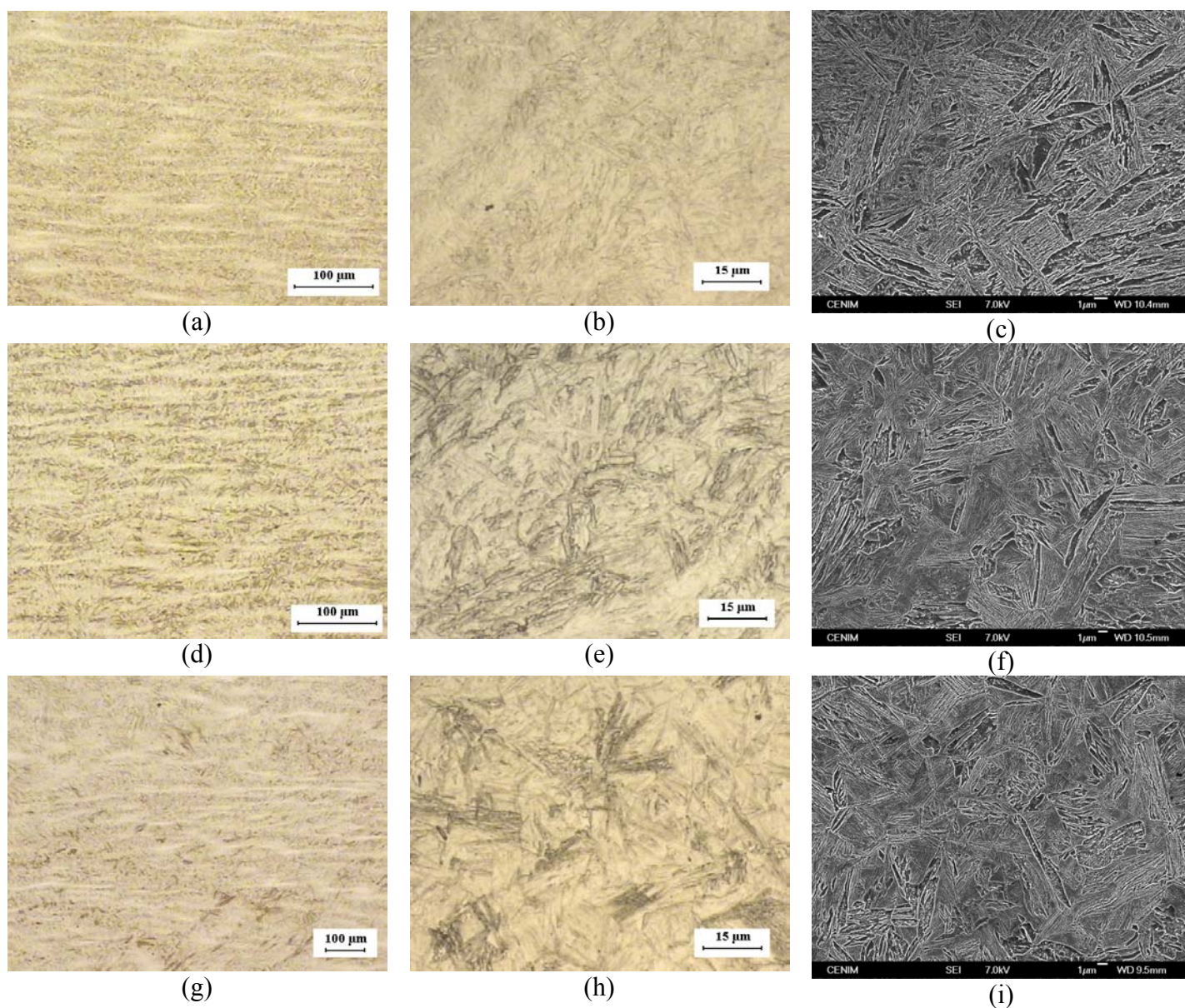


Fig. V.8. Imágenes de microscopía óptica y MEB de las muestras (a-c) C7i-a700, (d-f) C7i-a600 y (g-i) C7i-a550.

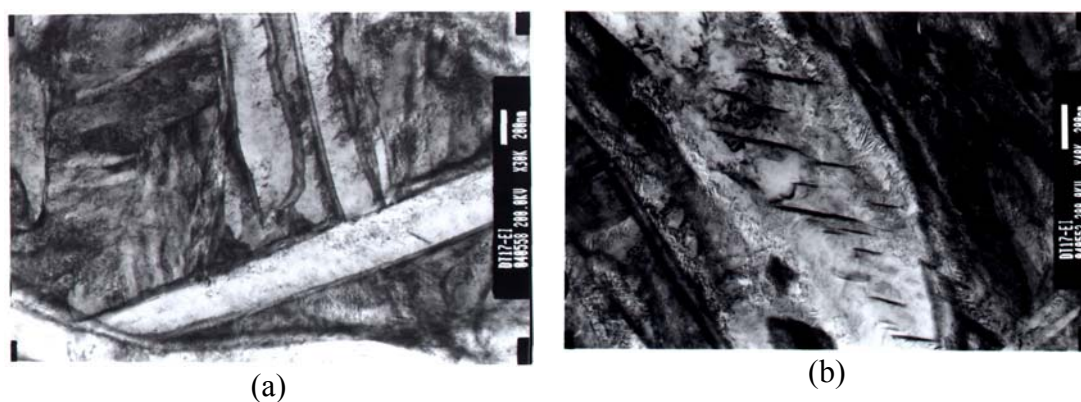


Fig. V.9. Micrografías de transmisión correspondientes a la muestra C7i-a600 en las que se observa (a) bainita superior, con un detalle de nucleación autocatalítica, y (b) bainita inferior. Imágenes parecidas se obtuvieron también en las muestras C7i-a700 y C7i-a550.

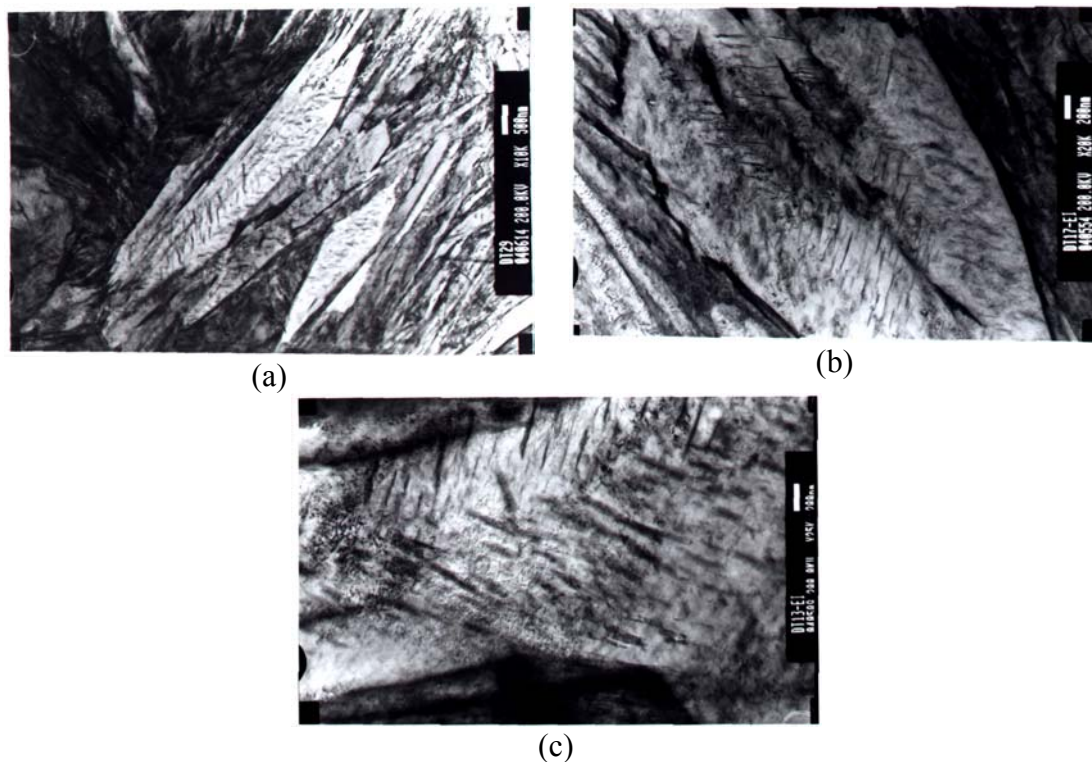


Fig. V.10. Micrografías de transmisión mostrando bloques de martensita autorevenida correspondientes a las muestras (a) C7i-a700, (b) C7i-a600 y (C) C7i-a550.

V.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA SEGUNDA SERIE

V.3.1 Muestras Obtenidas tras Enfriamiento Acelerado y Posterior Bobinado

Debido a que en los aceros de la Primera Serie se ha observado que una temperatura de bobinado de 550°C no ha evitado la formación de ferrita proeutectoide, se ha intentado llevar a cabo el bobinado a menor temperatura, aunque no siempre ha sido posible controlar dicha temperatura durante la simulación industrial, como se muestra en la Tabla IV.4, en donde se recogen los parámetros termomecánicos reales de simulación en los aceros de la Segunda Serie.

Los resultados de caracterización microestructural se muestran en la Tabla V.3. En esta ocasión, sí se ha conseguido evitar la formación de ferrita proeutectoide en las muestras correspondientes a los aceros C6 y C7, donde la microestructura obtenida ha sido mayoritariamente bainítica. En estas muestras se han realizado medidas de fracción de volumen de austenita retenida y de contenido en carbono en la austenita mediante difracción de rayos X.

En la Fig. V.11 se muestran micrografías ópticas y de barrido de las muestras C1-b550, C3-b500, C4-b550 y C5-b550, en las que la presencia de bainita es minoritaria. En todas las muestras se han observado algunas bandas de martensita y bainita en la microestructura. Mediante microscopía óptica, la ferrita se observa de color claro, con una morfología granular, y las plumas de bainita apenas se distinguen inmersas en las islas de martensita. Por tanto, para la observación de bainita se hace necesaria MEB, según se muestra en las Figuras V.11(c,f,i,l). En los aceros C1 y C5, una temperatura de bobinado de 550°C no ha sido suficiente para evitar la formación de ferrita proeutectoide. Tampoco lo ha sido 500°C en los aceros C3 y C4. Todas estas temperaturas están por encima de la B_S teórica mostrada en la Figura III.5 y, según los resultados, dentro del intervalo formación de ferrita proeutectoide.

Tabla V.3. Resultados de caracterización microestructural correspondientes a las muestras de bobinado de la Segunda Serie. NM significa “no medido”.

Muestra	v_{α_b}	v_{α}	$v_{\alpha'}$	v_{γ}	x_{γ} , % en masa	Dureza, HV30
C1-b550	0,04 ± 0,01	0,59 ± 0,03	0,36 ± 0,03	NM	NM	379 ± 8
C3-b500	0,08 ± 0,02	0,50 ± 0,04	0,43 ± 0,03	NM	NM	416 ± 4
C4-b550	0,13 ± 0,02	0,34 ± 0,03	0,54 ± 0,04	NM	NM	391 ± 2
C5-b550	0,10 ± 0,03	0,45 ± 0,05	0,45 ± 0,06	NM	NM	437 ± 3
C6-b500	0,88 ± 0,01	---	Trazas	0,09 ± 0,01	1,00 ± 0,30	503 ± 9
C7-b350	0,77 ± 0,04	---	Trazas	0,27 ± 0,02	1,11 ± 0,03	412 ± 5

Por el contrario, las muestras C6-b500 y C7-b350 sí han proporcionado una microestructura mayoritariamente bainítica. Las micrografías óptica y de barrido de las Fig. V.12 y V.13 así lo confirman. En estos casos, los bobinados han comenzado probablemente a una temperatura por debajo de la B_S real de estos aceros, como se comprueba para el acero C7i en el Capítulo VI.

En definitiva, las dos muestras C6-b500 y C7-b350 han dado lugar a microestructuras similares a las buscadas en este trabajo. Para obtener microestructuras similares en las demás aleaciones, sería necesario aplicar el bobinado a temperaturas aún menores, siempre inferiores a la B_S del acero para asegurar la formación mayoritaria de bainita.

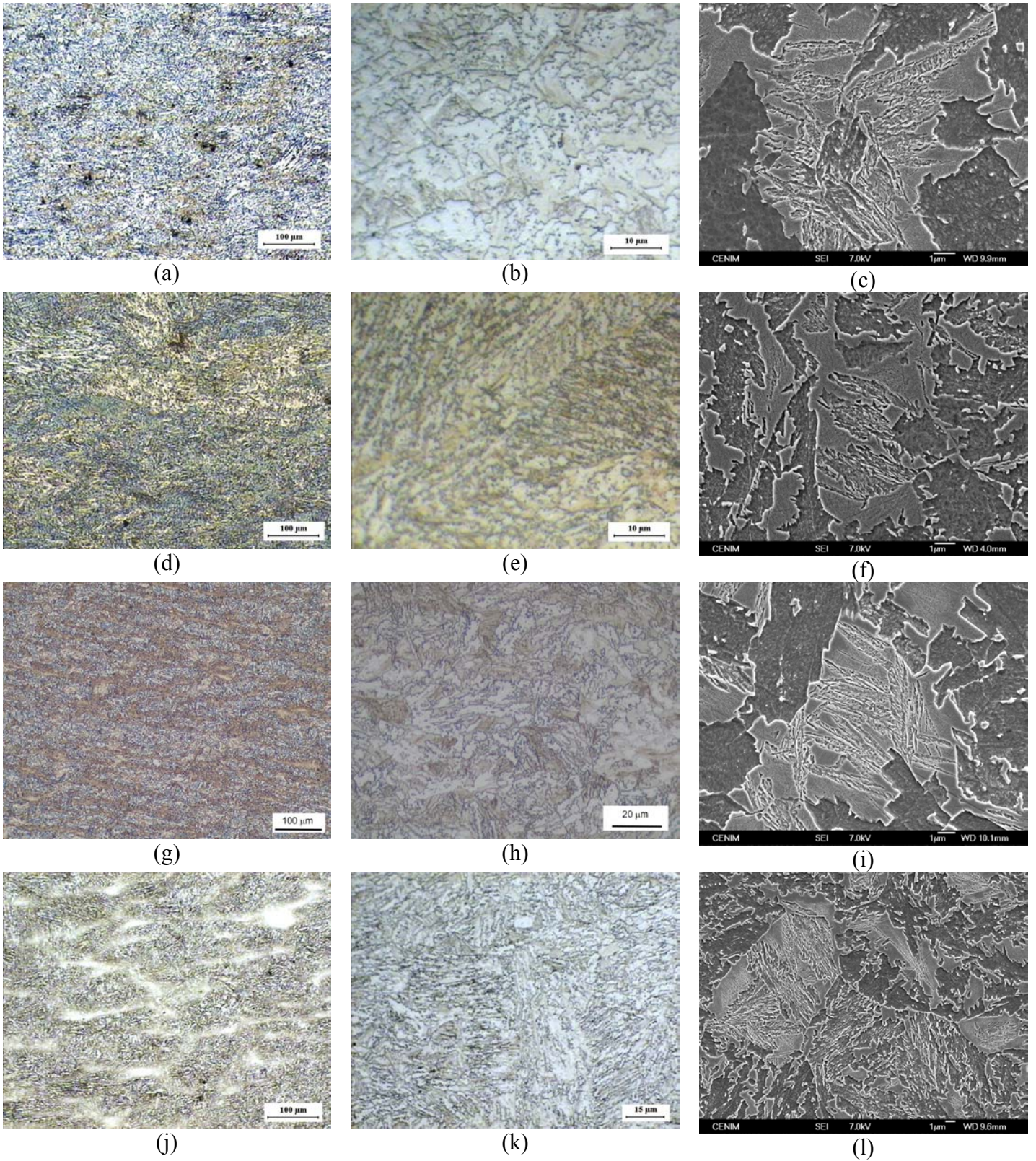


Fig. V.11. Micrografías ópticas y electrónicas de barrido de las muestras (a-c) C1-b550, (d-f) C3-b500, (g-i) C4-b550 y (j-l) C5-b550

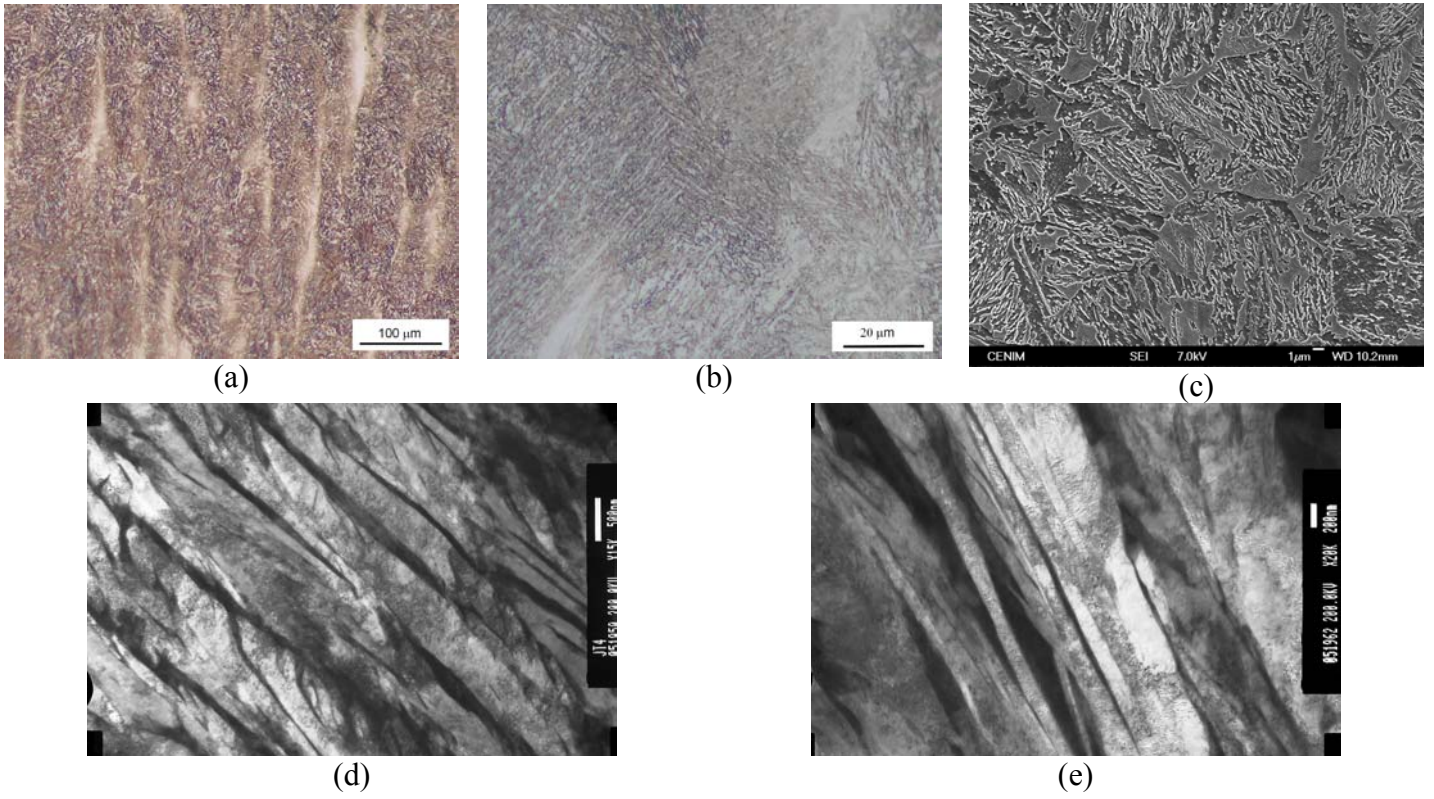


Fig. V.12. Micrografías correspondientes a la muestra C6-b500 mediante (a-b) microscopía óptica, (c) electrónica de barrido y (d-e) electrónica de transmisión.

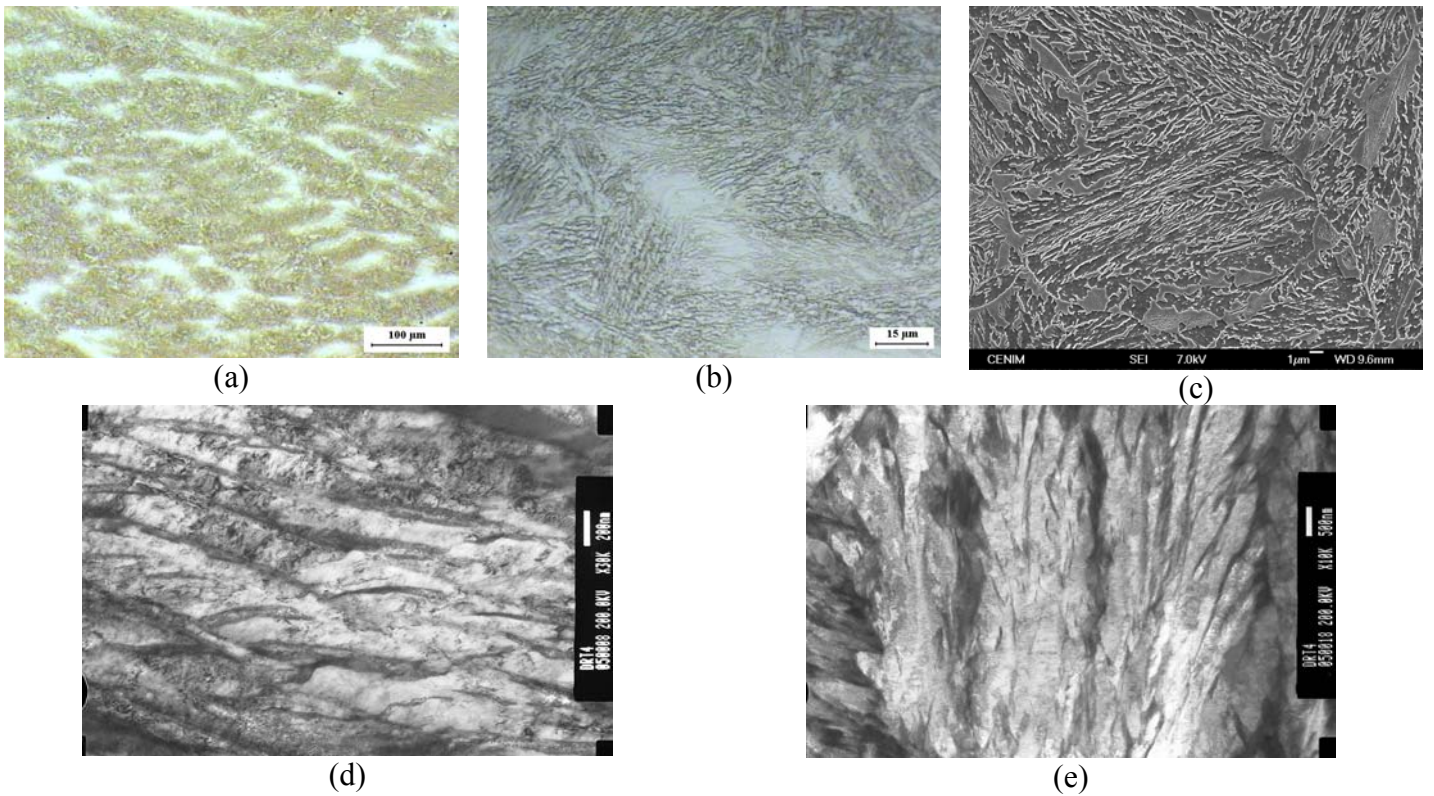


Fig. V.13. Micrografías correspondientes a la muestra C7-b350 mediante (a-b) microscopía óptica, (c) electrónica de barrido y (d-e) electrónica de transmisión.

V.3.2 Muestras Obtenidas tras Enfriamiento Acelerado y Posterior Enfriamiento al Aire

En la Tabla V.4 se muestran los resultados de la caracterización microestructural de estos aceros, comprobándose que la microestructura ha sido mayoritariamente bainítica en todos los casos. La observación de las microestructuras se puede realizar a través de las Figs. V.14-V.25, que muestran micrografías ópticas, MEB y MET de todas las muestras enumeradas en la Tabla V.4. A continuación se explican detalladamente las microestructuras obtenidas en cada uno de los aceros.

Tabla V.4. Tratamientos en los que el segundo enfriamiento es al aire y correspondientes datos de la caracterización microestructural.

Muestra	v_{α_b}	$v_{\alpha'}$	v_{γ}	x_{γ} % en masa	Dureza, HV30
C1-a600	$0,76 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,01$	522 ± 4
C1-a450	$0,73 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,06$	530 ± 7
C2-a550	$0,80 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,07$	460 ± 20
C2-a500	$0,77 \pm 0,04$	$0,13 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,01$	$1,14 \pm 0,03$	519 ± 3
C3-a550	$0,86 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,04$	$0,11 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,05$	505 ± 6
C3-a500	$0,88 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,04$	495 ± 15
C4-a500	$0,88 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,07$	531 ± 10
C5-a550	$0,76 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,06$	$0,04 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,06$	555 ± 11
C5-a500	$0,81 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,06$	$0,09 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,07$	512 ± 12
C6-a500	$0,86 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,01$	$1,60 \pm 0,30$	555 ± 14
C7-a600	$0,56 \pm 0,05$	$0,39 \pm 0,06$	$0,05 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,11$	563 ± 7
C7-a500	$0,81 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,06$	$0,09 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,07$	512 ± 12

El acero C1 es el de composición más simple de todos los aceros diseñados. Además de elementos de aleación comunes a todos los aceros diseñados (recuérdese, % en masa: 0,3%C, 1,5%Si y 0,25%Mo), sólo contiene un 2,25% en Mn. La austenita retenida, en torno a un 0,03, es lo suficientemente baja como para poder afirmar que toda ella se encuentra en forma de láminas entre las placas de ferrita bainítica, como se puede observar en las Figs. V.14(d-e) y V.15(d). Una combinación tan simple de elementos de aleación ha dado lugar a una microestructura muy cercana a la deseada. Sin embargo, la presencia de martensita ha sido ligeramente superior a la observada en otras muestras, independientemente de la T_C , como también se puede confirmar de las Figs. V.14(a-c) y V.15(a-c). En la Fig. V.15(e) se observa que parte de esta martensita formada en la muestra C1-a450 se ha revenido en el enfriamiento al aire.

La composición química diseñada del acero C2 se diferencia del C1 en que en la primera se ha fijado el Mn en un 2% en masa, y se ha añadido 0,46% de Cr para compensar la disminución del contenido en manganeso. Ambas muestras del acero C2

han sufrido tratamientos muy similares y han dado lugar a microestructuras muy parecidas, como se observa en las Figs. V.16 y V.17. La fracción de volumen de austenita retenida es más elevada que en las muestras correspondientes al acero C1, pero aún continua siendo suficientemente baja como para no estar presente en forma de bloques. La observación de las muestras mediante MET (ver Figs. V.16(d-e) y V.17(d-e)), no ha mostrado rastro alguno de bainita inferior o de islas de martensita revenida y ha revelado una microestructura muy similar a la deseada, constituida por placas de ferrita bainítica separadas por láminas de austenita retenida y algo de martensita.

El acero C3 ha proporcionado resultados muy similares a los del acero C2. Igualmente, las dos muestras procesadas han proporcionado una microestructura mayoritariamente bainítica, seguida de austenita retenida enriquecida en carbono y algo de martensita, como se puede observar en las micrografías ópticas y MEB de las Figs. V.18 y V.19. Las correspondientes micrografías obtenidas mediante MET muestran que la bainita es fundamentalmente superior, con presencia muy aislada de bainita inferior (Fig. V.19(e)) y que la austenita retenida se encuentra en forma de láminas entre las placas de ferrita. La diferencia en composición química de diseño entre las aleaciones C2 y C3 reside en que esta última posee un 1,50% Mn y 1,46% Cr. Es decir, con respecto a la C2, se ha cambiado un 0,50% de Mn por un 1,00% de Cr, con la intención de que ambos aceros, ante tratamientos similares, den lugar a una misma microestructura mayoritariamente bainítica, con subunidades de ferrita bainítica separadas de láminas de austenita retenida muy estable, y una mínima presencia de martensita. Debe afirmarse, en este punto, que tal objetivo se ha conseguido.

El acero C4 posee una composición química algo más complicada, pues se ha añadido níquel. Con respecto a la aleación C3, se ha diseñado con sólo un 0,17% en Cr y, sin embargo, un 1,5% de Ni. El contenido de Mn se ha mantenido en un 1,5%. Sólo se dispone de una muestra correspondiente al acero C4. Las micrografías ópticas y MEB, expuestas en la Fig. V.20, presentan una microestructura bainítica muy tupida, con una baja presencia de martensita. El contenido en carbono de la austenita retenida es muy elevado, lo que conduce a una elevada estabilidad mecánica de la misma, sin embargo, su fracción de volumen no ha sido muy elevada.

La microestructura constituyente de las dos muestras correspondientes al acero C5, de nuevo es mayoritariamente bainítica, aunque esta vez seguida por la presencia de martensita. En cualquier caso, los resultados son positivos, especialmente en la muestra C5-a500, en la que la fracción de austenita retenida presente es más elevada y, al mismo tiempo, más enriquecida en carbono. Algunas de las micrografías ópticas, MEB y MET realizadas sobre las muestras del acero C5 son expuestas en las Figs. V.21 y V.22. La microestructura correspondiente a la bainita sí es similar a la buscada y se han observado algunas placas de bainita inferior en C5-a550, como la mostrada en la Fig. V.21(e). Con respecto a la aleación C2, en el diseño, el acero C5 contiene un 1,16% Cr en lugar de un 0,46 y, además, un 1,00% de Co. Estos cambios han proporcionado una microestructura muy similar entre los resultados de doble enfriamiento de los aceros C2 y C5, como era deseado.

Las micrografías correspondientes a la única muestra de segundo enfriamiento al aire de la aleación C6, mostradas en la Fig. V.23, demuestran la elevada presencia de bainita expuesta en la Tabla V.4. Se han observado, sin embargo, algunos bloques de martensita revenida (Fig. V.23(d-e)). Una fracción de volumen de austenita retenida del orden de la encontrada ha de estar situada fundamentalmente en forma de láminas entre las placas de ferrita bainítica. Esta aleación es similar a la C2 (como también lo era la

C5), cambiando esta vez el 0,46% en Cr por un 1,51%, y añadiendo un 1,50% de Co. De nuevo, el procedimiento de diseño empleado ha proporcionado resultados óptimos.

Por último, la muestra C7-a600, expuesta en la Fig. V.24, no presenta tanta bainita como sería deseable, sólo un 0,56. La microscopía electrónica de transmisión ha mostrado algunos haces de bainita inferior (Fig. V.24(d)) y bloques de martensita auto-revenida en esta muestra (Fig. V.24(e)). La microestructura observada en la muestra C7-a500, mostrada en la Fig. V.25 presenta más bainita que la anterior. La Fig. V.25(d) muestra bainita inferior. La microscopía electrónica ha mostrado tanto martensita auto-revenida en esta muestra, como se muestra en la Fig. V.25(e). Efectivamente, la aleación C7 no ha proporcionado resultados tan favorecedores como el resto de aleaciones en los tratamientos con segundo enfriamiento al aire. Como ya se ha indicado en la Sección V.2.2, puede que las diferencias entre la composición química real y la diseñada hayan provocado esta gran diferencia entre el comportamiento en cinética esperado y ocurrido, dificultándose además su modelización. En definitiva, los resultados obtenidos con la aleación C7 muestran indicios de que la transformación bainítica en esta aleación es más lenta que en las demás o bien corresponde con un menor valor de la fracción de volumen máxima de bainita.

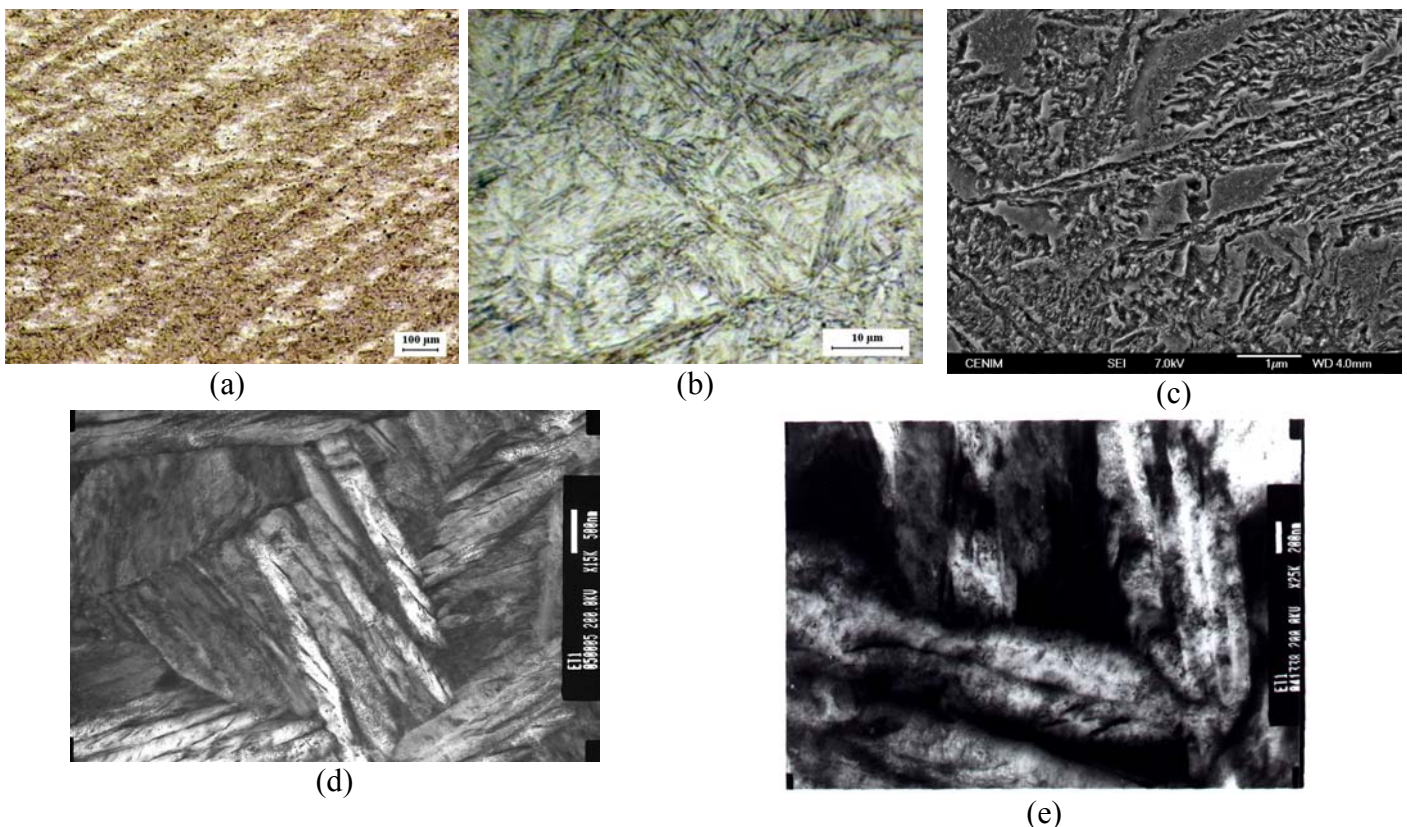


Fig. V.14. Micrografías óptica y electrónica correspondientes a la muestra C1-a600

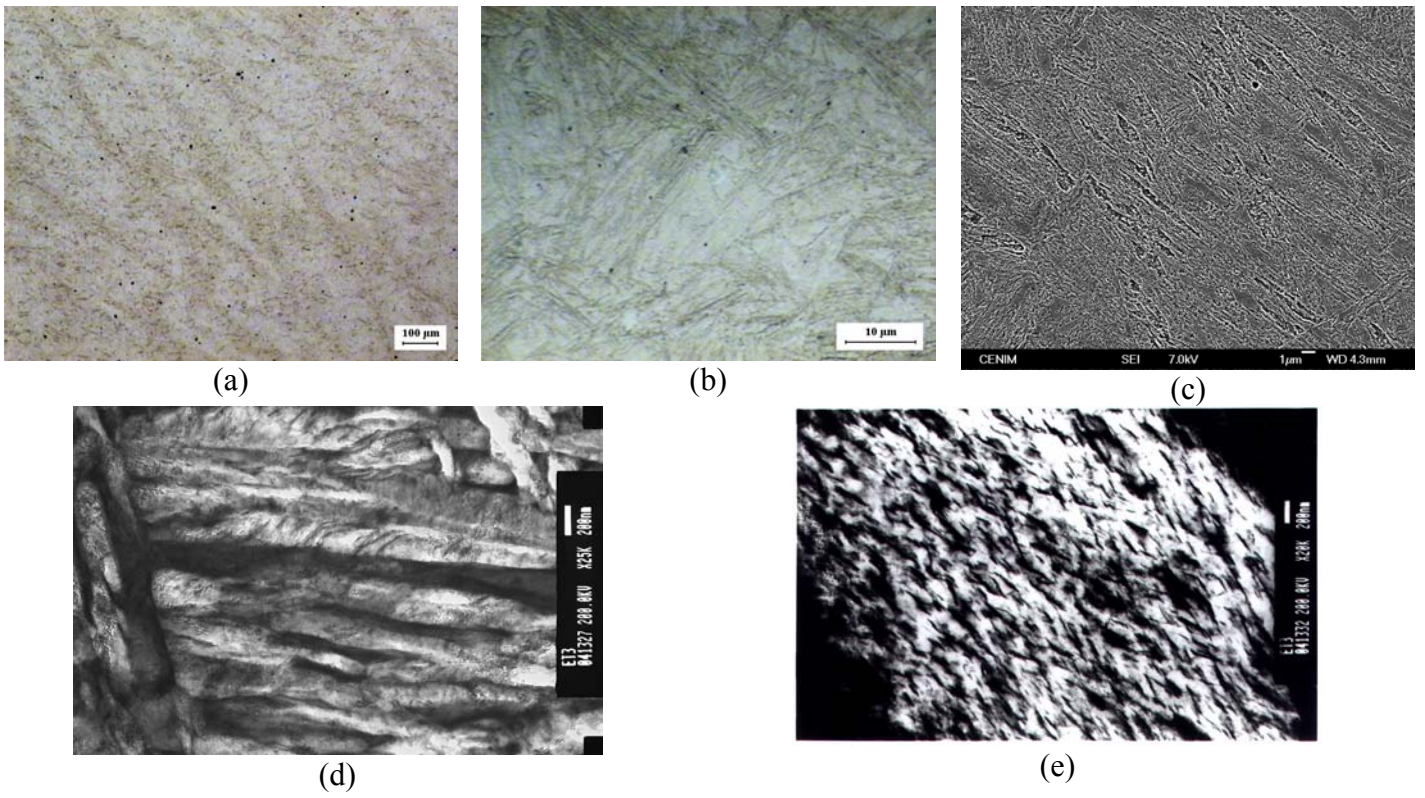


Fig. V.15. Micrografías ópticas y electrónicas correspondientes a la muestra C1-a450.

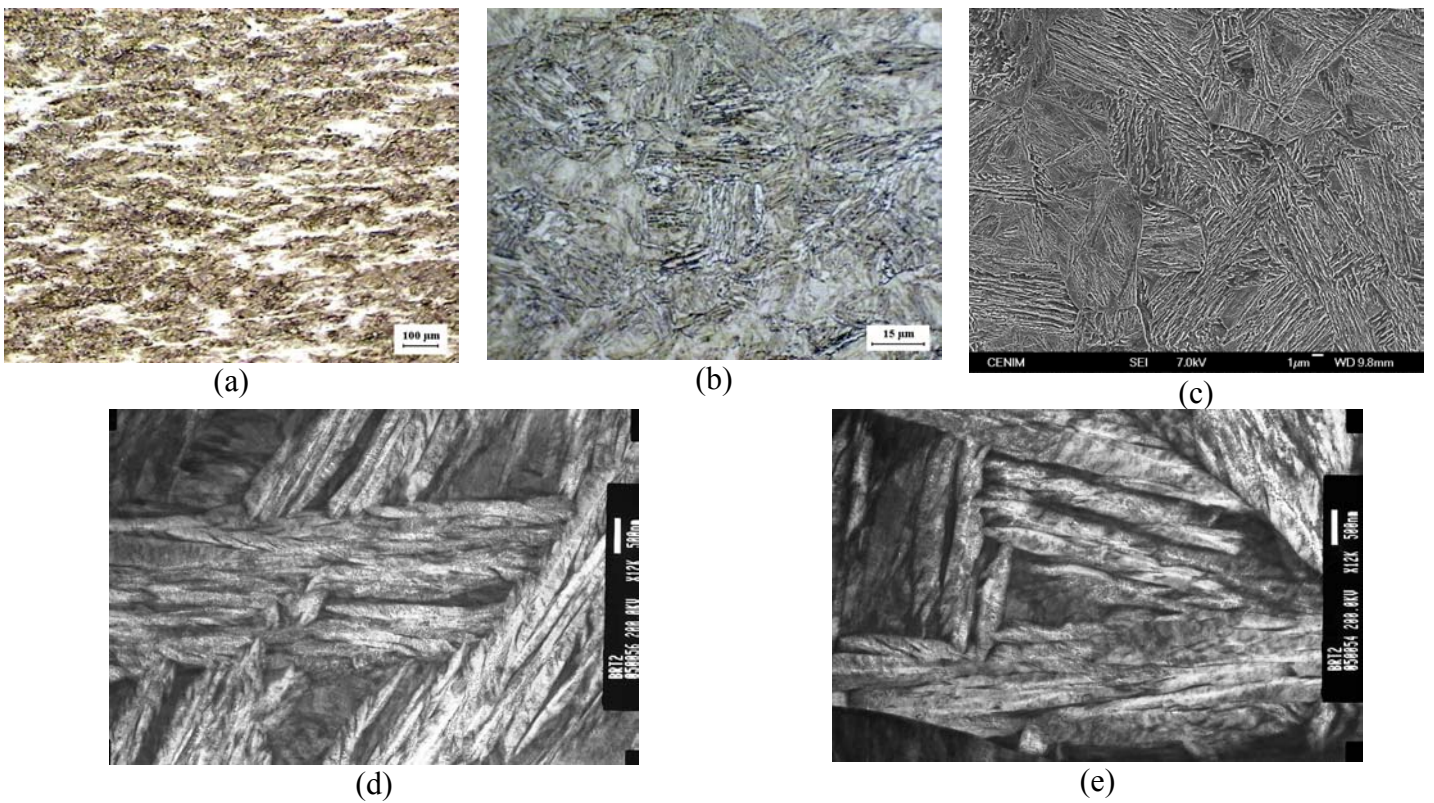


Fig. V.16. Micrografías ópticas y electrónicas correspondientes a la muestra C2-a550

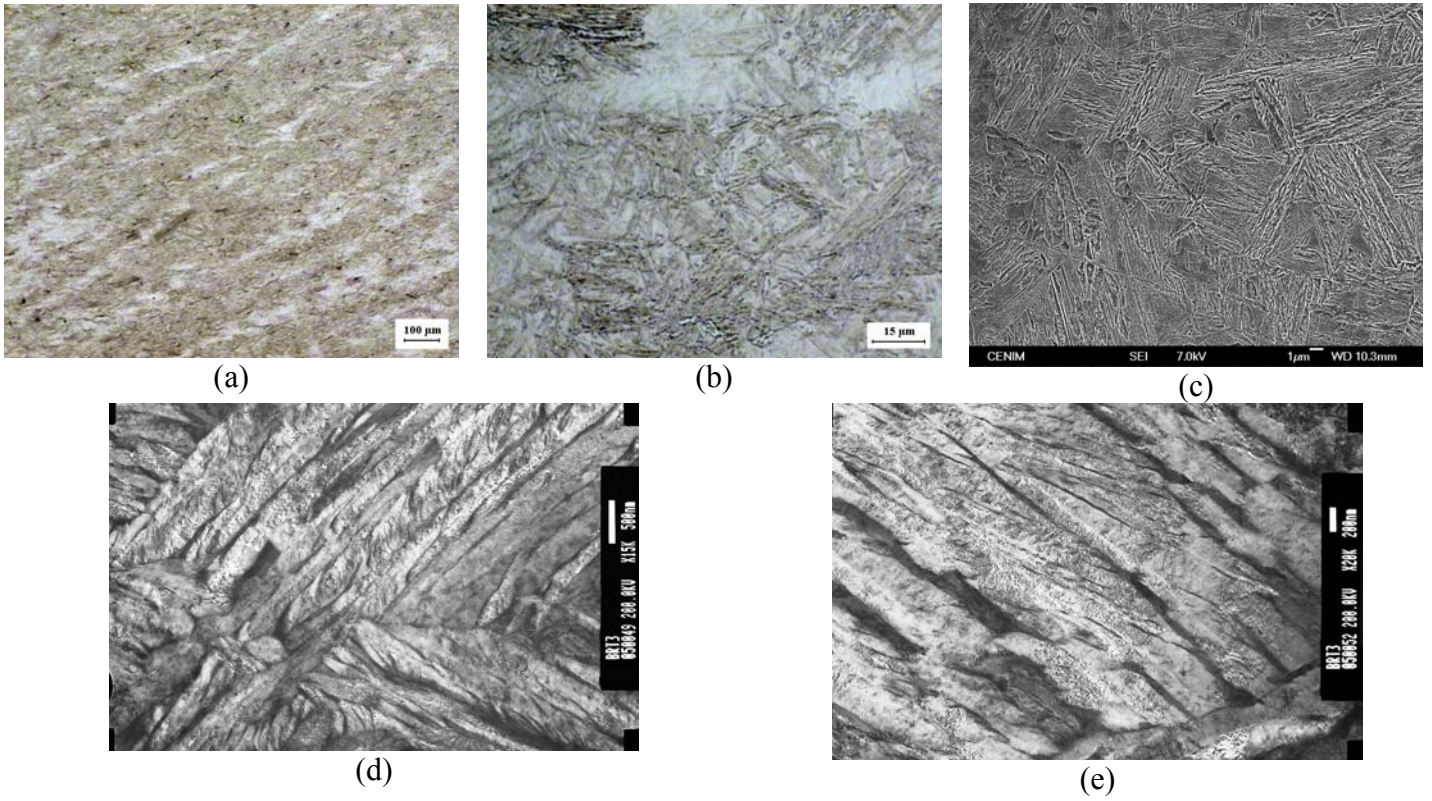


Fig. V.17. Micrografías ópticas y electrónicas correspondientes a la muestra C2-a500

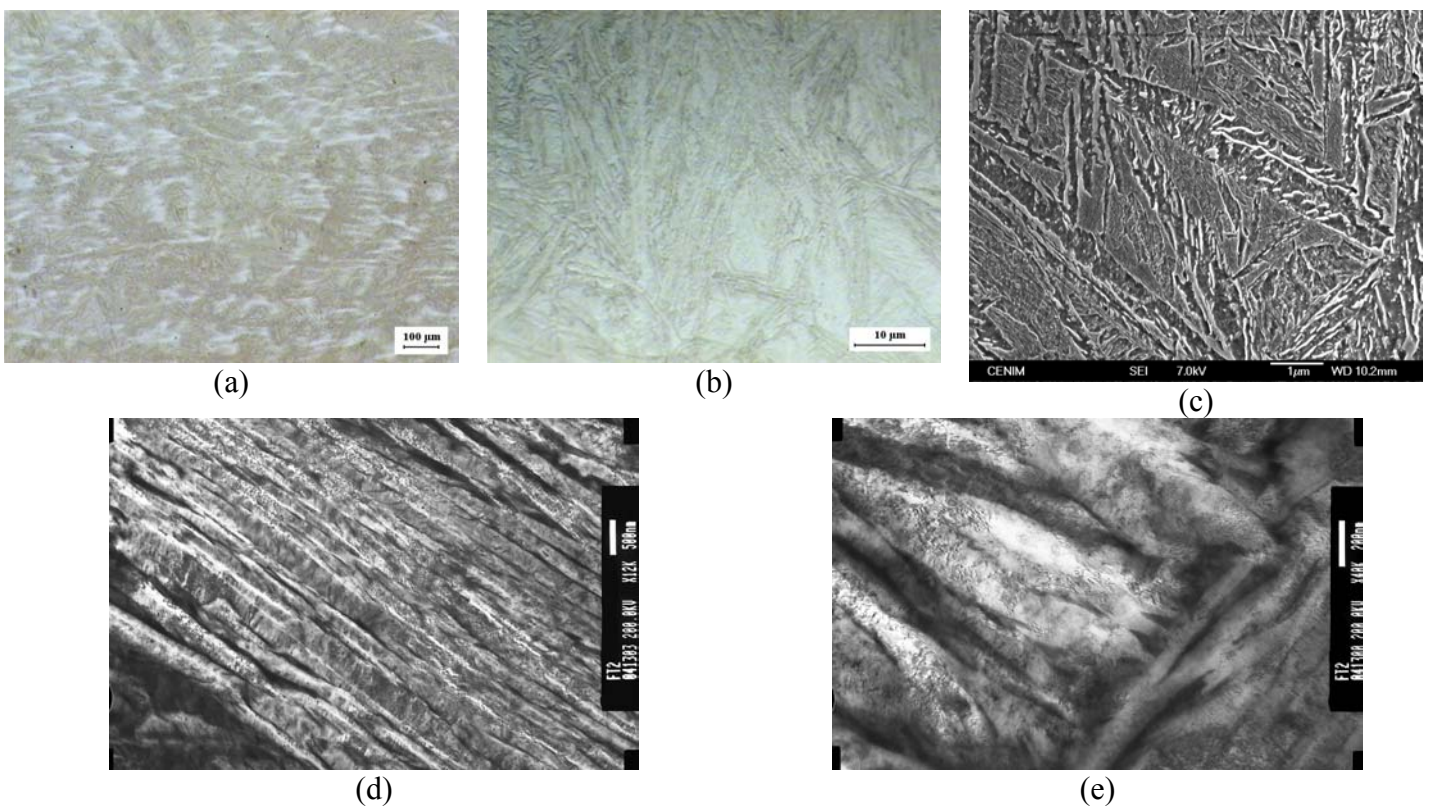


Fig. V.18. Micrografías ópticas y electrónicas correspondientes a la muestra C3-a550.

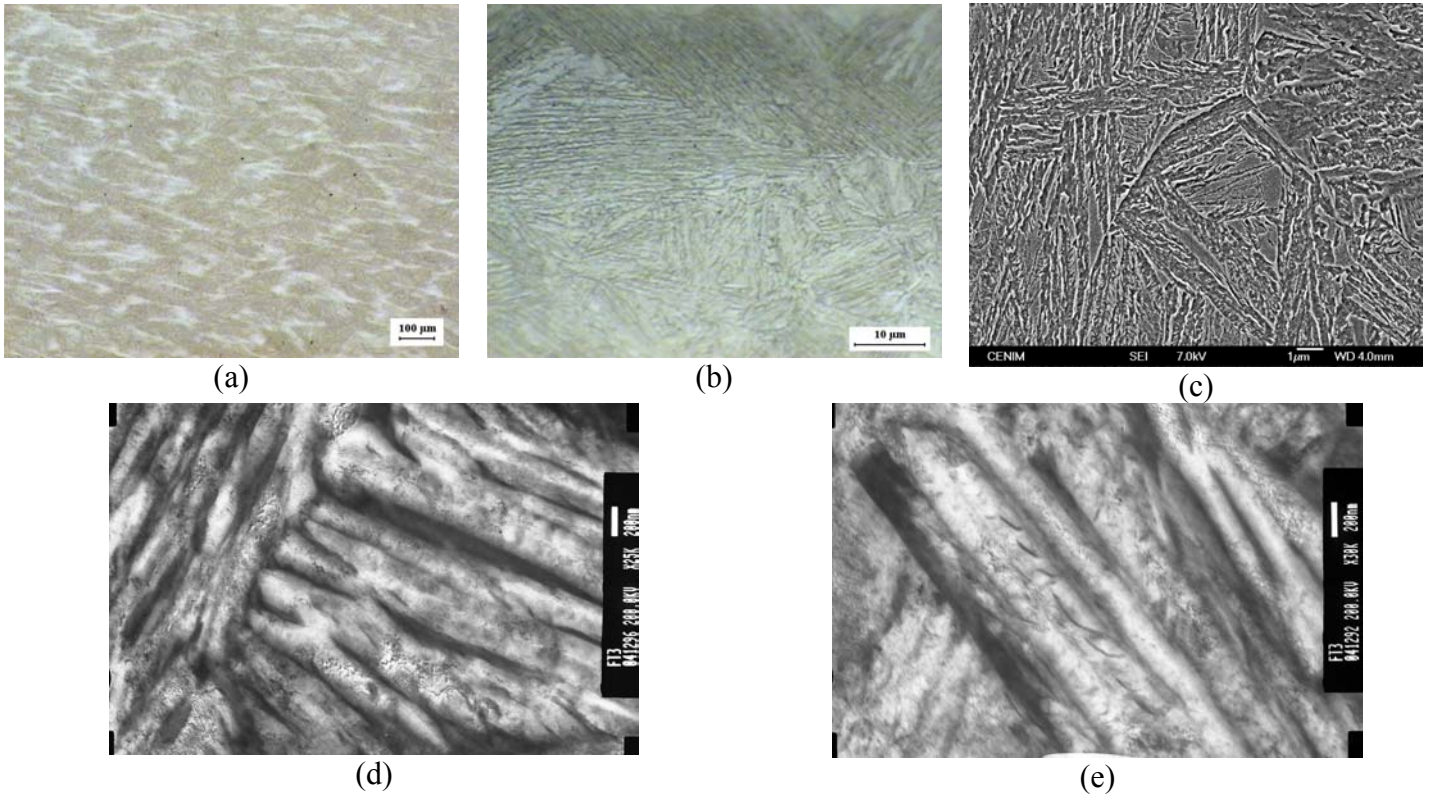


Fig. V.19. Micrografías ópticas y electrónicas correspondientes a la muestra C3-a500

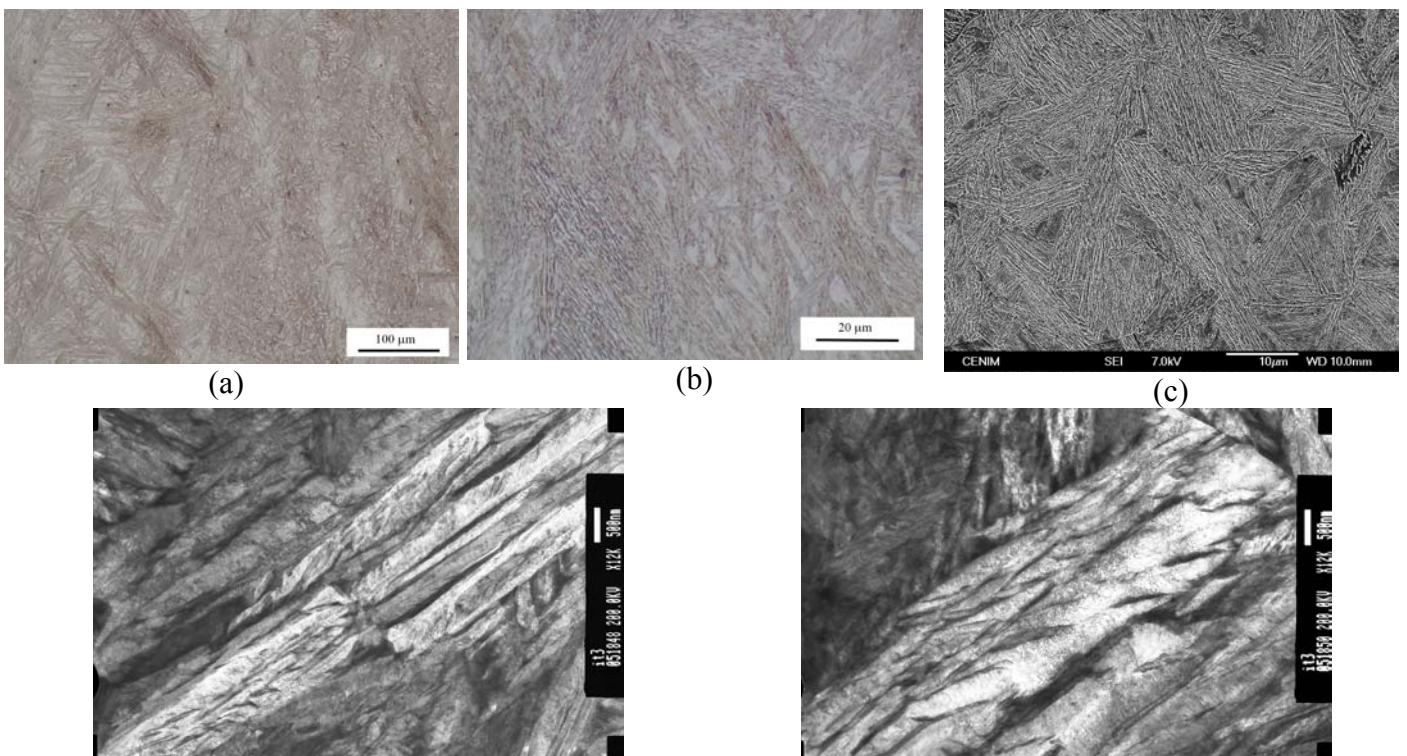


Fig. V.20. Micrografías ópticas y electrónicas correspondientes a la muestra C4-a500

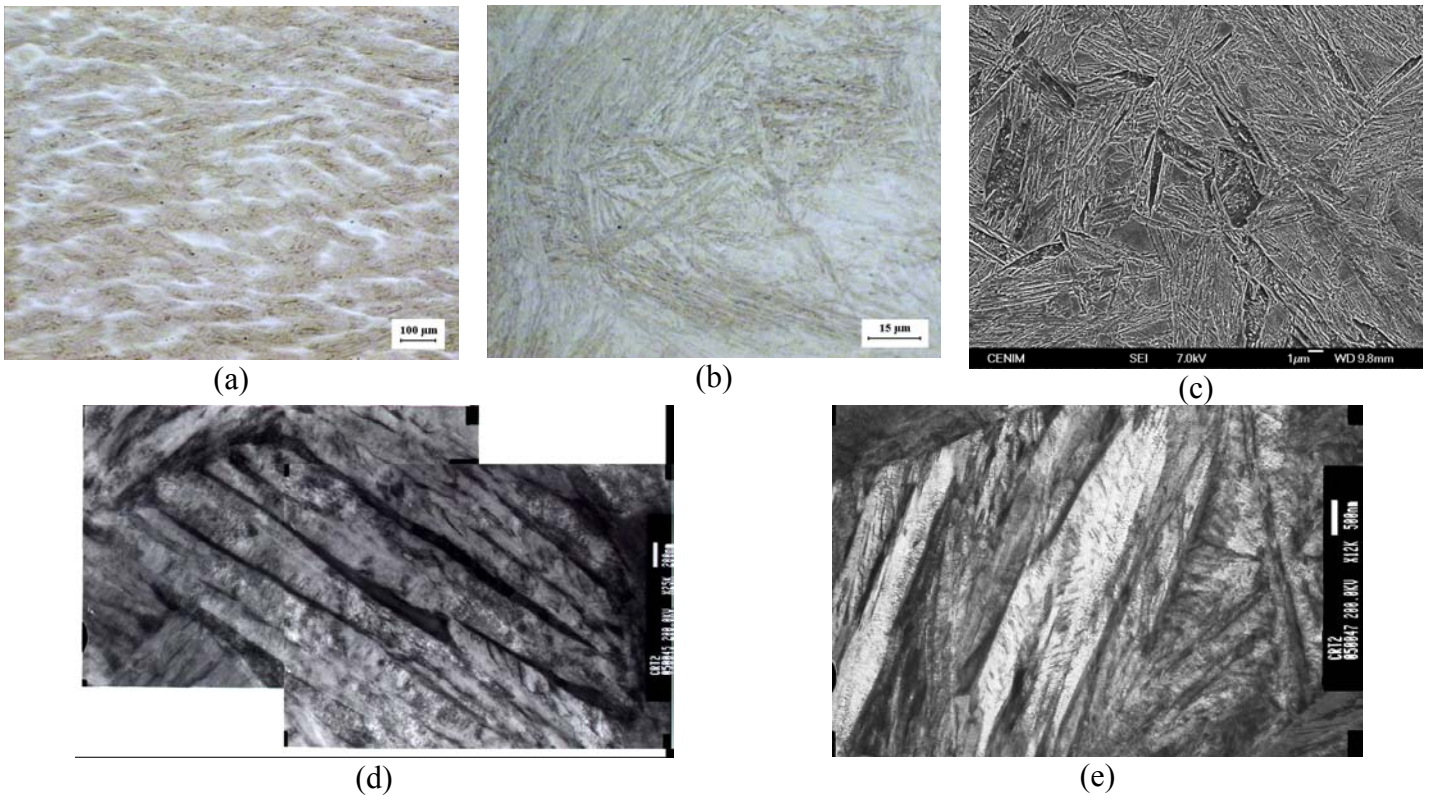


Fig. V.21. Micrografías ópticas y electrónicas correspondientes a la muestra C5-a550.

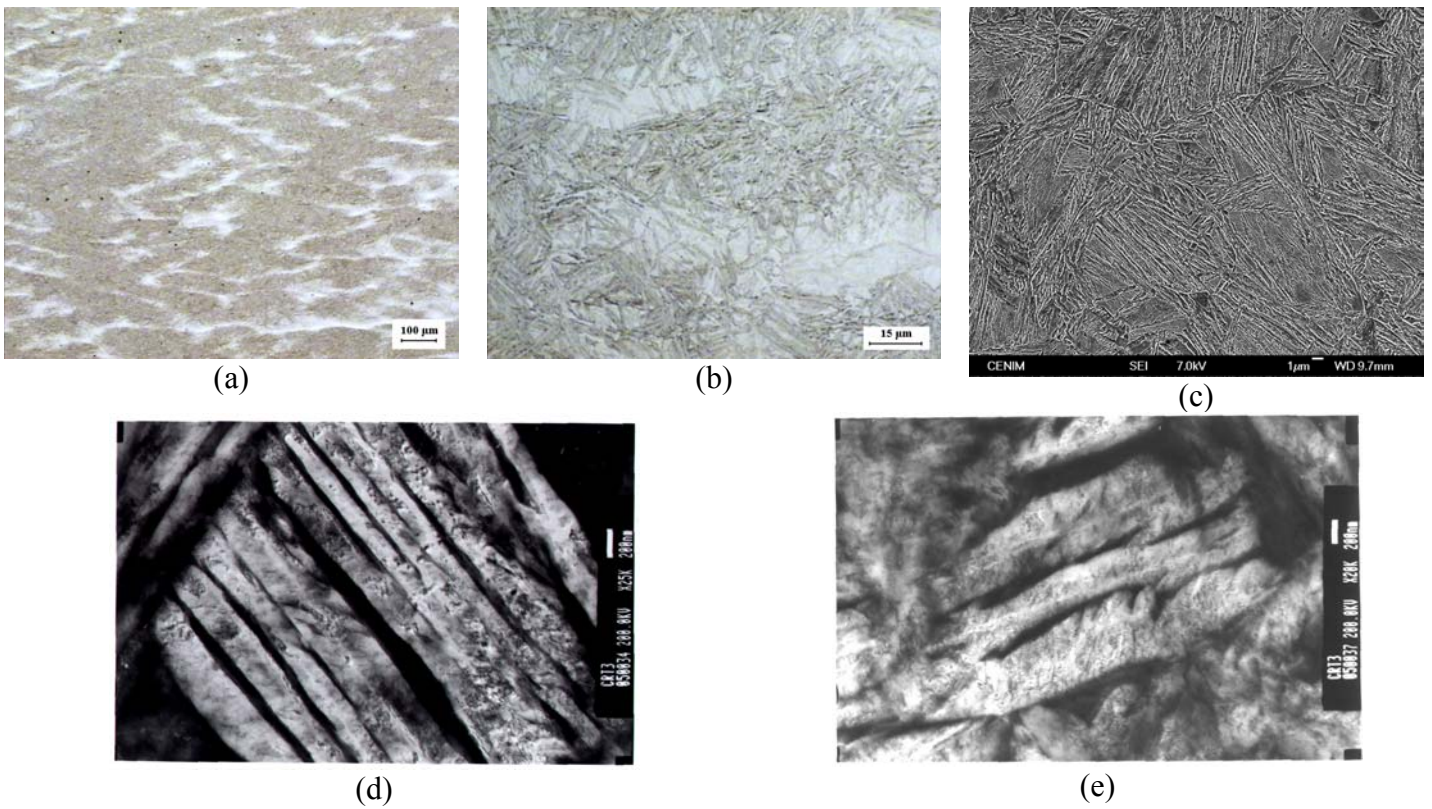


Fig. V.22. Micrografías ópticas y electrónicas correspondientes a la muestra C5-a500.

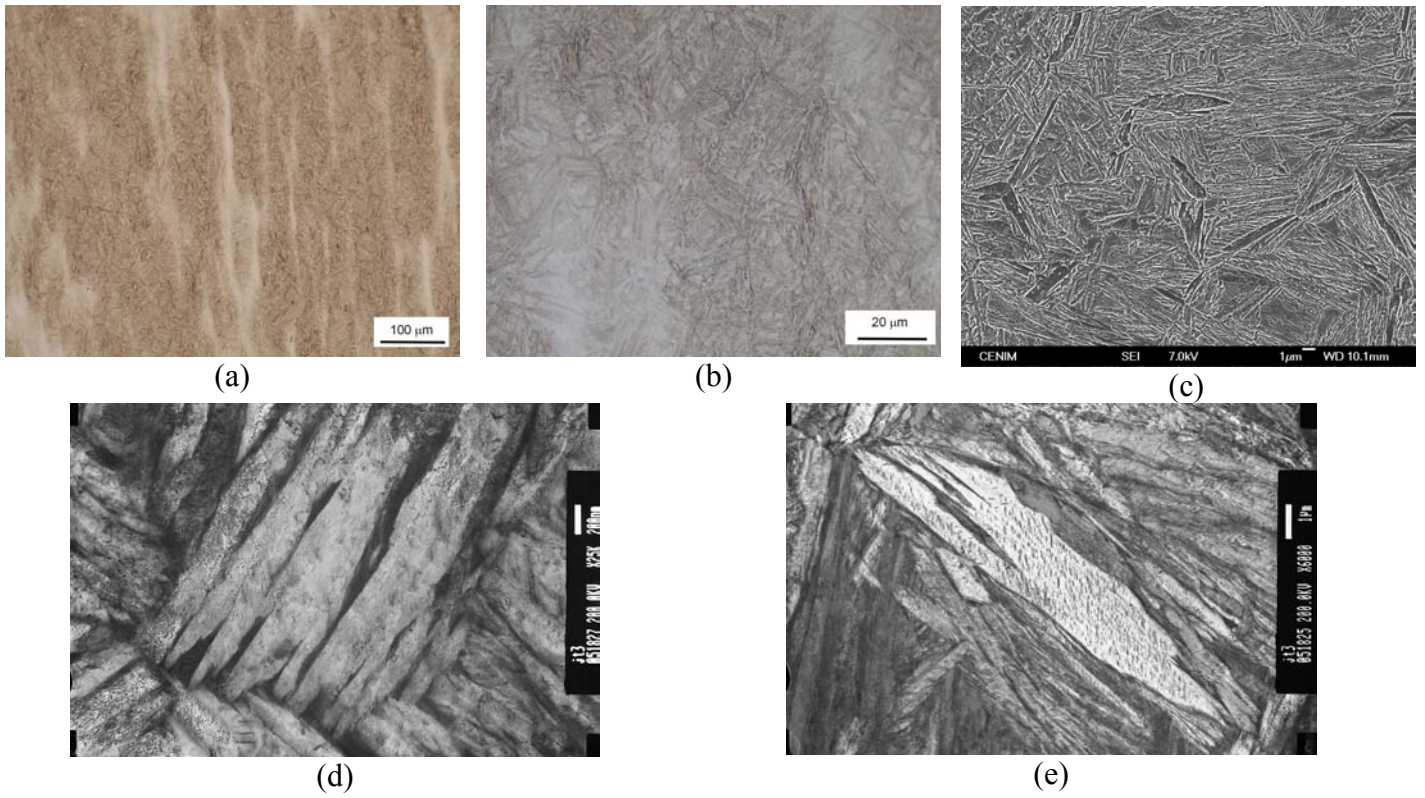


Fig. V.23. Micrografías ópticas y electrónicas correspondientes a la muestra C6-a500.

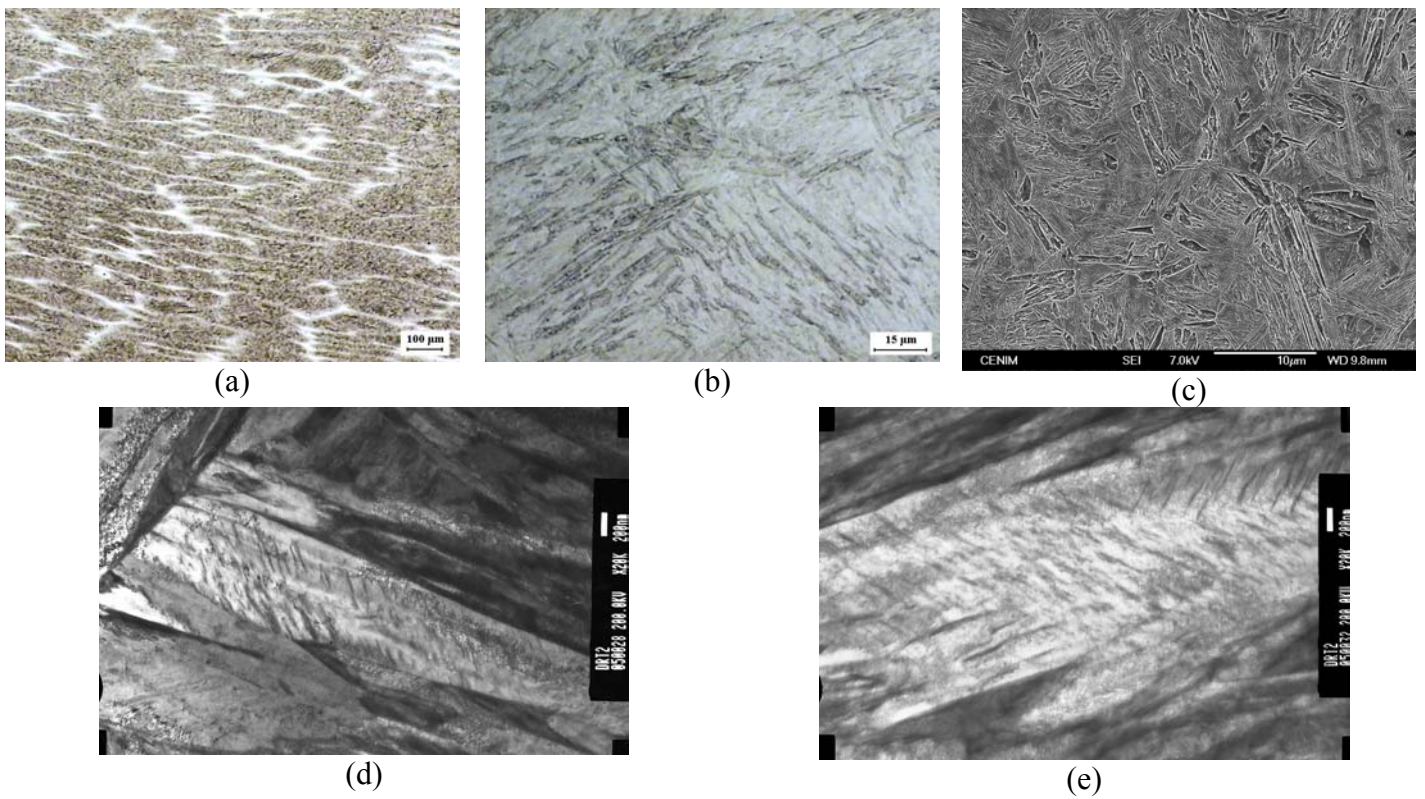


Fig. V.24. Micrografías ópticas y electrónicas correspondientes a la muestra C7-a600.

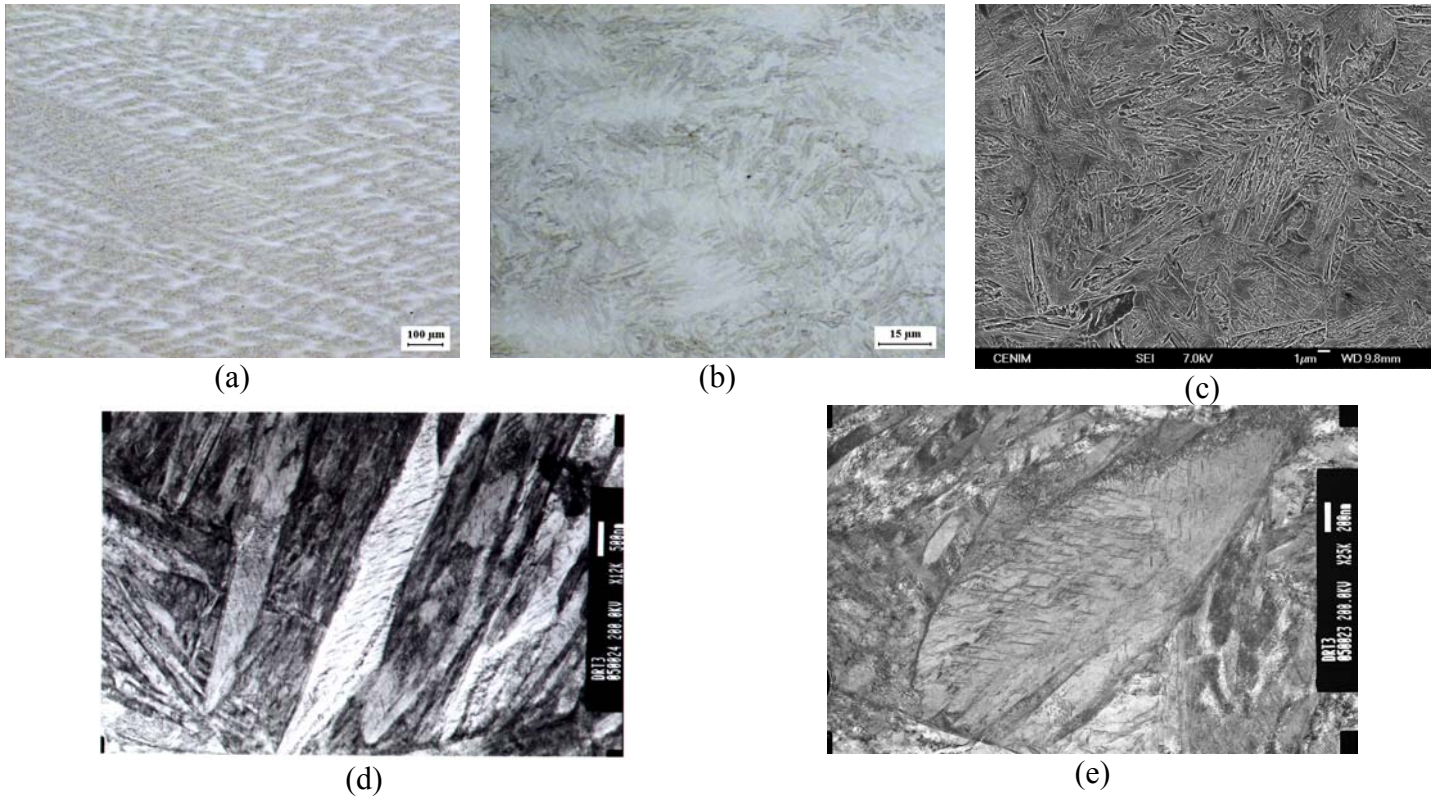


Fig. V.25. Micrografías ópticas y electrónicas correspondientes a la muestra C7-a500.

V.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas ensayadas en cada una de las muestras han sido: resistencia máxima a la tracción (R_m), límite elástico ($R_{p0,2}$), alargamiento uniforme (AU), alargamiento total (AT) y energía absorbida al impacto a 20°C ($CV_{20°C}$).

V.4.1 Muestras Obtenidas tras Enfriamiento Acelerado y Posterior Bobinado

En la Tabla V.5 se muestran los valores obtenidos de propiedades mecánicas todas las muestras estudiadas (Segunda Serie) en las que el segundo enfriamiento ha consistido en un bobinado. Según se ha mostrado en la Tabla V.3, sólo se han obtenido microestructuras bainíticas en las muestras C6-b500 y C7-b450, mientras que en los demás casos no ha sido posible evitar la formación de ferrita proeutectoide, resultando una microestructura multifásica.

La combinación de fases obtenida en las muestras multifásicas han dado lugar a una resistencia considerable, aunque la ductilidad no ha sido tan elevada. Sin embargo, las muestras bainíticas han conducido a una mejor combinación de resistencia y ductilidad. Esto se debe, principalmente, a que la microestructura bainítica posee un tamaño de grano muy fino que aporta una resistencia adicional¹⁴⁰, mientras que la presencia de

austenita retenida en forma de láminas, cuya presencia ha sido confirmada en MET (ver Figs. V.13 y V.14), contribuye, por su parte, a una mejor ductilidad, como se ha explicado con anterioridad. Las láminas de austenita retenida también aportan una elevada tenacidad al impacto a las microestructuras bainíticas con respecto a las multifásicas. Por su parte, se ha encontrado que la relación $R_{p0,2}/R_m$ es constante en todas las muestras y de aproximadamente 0,56. Este valor asegura una elevada zona de deformación plástica en el diagrama tensión-deformación, es decir, una importante deformación plástica antes de la rotura.

Tabla V.5. Propiedades mecánicas de los aceros de la Segunda Serie cuyo segundo enfriamiento ha consistido en un bobinado.

Muestra	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	AU (%)	AT (%)	$CV_{20^\circ C}$ (J)	$R_{p0,2}/R_m$
C1-b550	1290	725	6,7	11,5	14	0,56
C3-b500	1413	783	8,9	14,6	30	0,55
C4-b550	1282	712	8,9	15,0	17	0,56
C5-b550	1435	797	8,4	14,2	20	0,56
C6-b500	1495	834	9,6	18,5	25	0,56
C7-b350	1531	851	7,4	13,6	31	0,56

V.4.2 Muestras Obtenidas tras Enfriamiento Acelerado y Posterior Enfriamiento al Aire

En la Tabla V.6 se muestran los valores obtenidos de propiedades mecánicas para cada una de las muestras de la Segunda Serie en las que el segundo enfriamiento ha sido al aire. En este caso, todas las muestras han dado lugar a una microestructura mayoritariamente bainítica, seguida por la presencia de martensita y austenita retenida.

A partir de los resultados obtenidos, se puede afirmar que las aleaciones han dado lugar a las propiedades mecánicas de referencia (acero Ni2). El principal motivo de la elevada resistencia obtenida en estos aceros es el tamaño fino de las placas de ferrita bainítica. Como se mostrará más en detalle en más adelante, las pequeñas dimensiones de las placas de ferrita bainítica proporcionan un camino libre medio muy corto para el deslizamiento de dislocaciones, lo cual conduce a una considerable mejora de la resistencia del material. Por su parte, es difícil separar el efecto de la austenita retenida de la contribución de otros factores a la resistencia de estos aceros. Cuantitativamente, la austenita puede afectar a la resistencia de diversos modos. Por un lado, la austenita residual, durante un enfriamiento a temperatura ambiente, puede transformar a martensita aumentando la resistencia como se observa en las muestras del acero C7 (Tabla V.6). Por otro lado, las láminas de austenita retenida situadas entre las placas de ferrita bainítica pueden aumentar la resistencia del material mediante transformación a martensita durante el ensayo, del mismo modo que ocurre en los aceros TRIP.

En general, en los aceros de alta resistencia se requiere que la razón $R_{p0,2}/R_m$ sea menor que 0,8, mientras que un valor mucho menor corresponde con frecuencia a una buena

resistencia a la fatiga¹⁴¹. En estas aleaciones, se ha obtenido una relación $R_{p0,2}/R_m$ suficientemente baja, entre 0,58 y 0,70, combinada con una elevada resistencia. Esta baja relación $R_{p0,2}/R_m$ se debe a la presencia de austenita retenida y a la elevada densidad de dislocaciones que generalmente se pueden encontrar en estas microestructuras.

La fracción de volumen de austenita retenida controla, asimismo, el alargamiento obtenido en los ensayos de tracción, pues es una fase más dúctil que la ferrita. Sin embargo, no sólo la presencia de austenita retenida afecta a las propiedades mecánicas, sino su propia morfología. Efectivamente, los bloques aislados de austenita retenida afectan de un modo desfavorable el alargamiento. Esto se debe a que los bloques de austenita retenida se encuentran menos enriquecidos en carbono que las láminas, lo que los hacen más inestables mecánicamente, susceptibles de transformarse a martensita no revenida mediante efecto TRIP.

El resultado ha sido que todas las muestras han alcanzado valores de resistencia a la tracción muy elevados, por encima de 1600 MPa, al mismo tiempo que mantienen una considerable ductilidad. Se han observado, sin embargo, ligeras diferencias entre las muestras, destacando el acero C7, en el que el R_m es muy elevado (aproximadamente 1950 MPa independientemente del valor de la temperatura T_C). Aparte del acero C7, cuyas propiedades de ductilidad son obviamente inferiores debido a una presencia superior de martensita, los alargamientos total y uniforme alcanzan valores significativos, si se tiene en cuenta los niveles de resistencia de estos materiales (4% de AU y por encima del 10%, de AT).

Tabla V.6. Propiedades mecánicas de los aceros de la Segunda Serie cuyo segundo enfriamiento ha sido al aire. Se añaden las propiedades mecánicas correspondientes al acero de referencia en el diseño, Ni2.

Muestra	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	AU (%)	AT (%)	CV _{20°C} (J)	$R_{p0,2}/R_m$
Ni2	1476	1028	7,5	17,8	50	0,70
C1-a600	1696	1021	3,9	10,8	22	0,60
C1-a450	1808	1084	4,2	11,1	36	0,60
C2-a550	1613	1132	4,1	10,3	44	0,70
C2-a500	1627	1020	4,7	11,6	36	0,63
C3-a550	1698	1077	4,1	10,8	46	0,63
C3-a500	1671	1068	4,6	12,2	44	0,64
C4-a500	1710	1097	3,6	13,9	38	0,64
C5-a550	1801	1105	4,3	11,0	31	0,61
C5-a500	1696	1059	4,5	11,6	40	0,62
C6-a500	1799	1074	3,9	10,7	24	0,60
C7-a600	1945	1203	3,7	7,0	26	0,62
C7-a500	1929	1125	4,4	9,7	25	0,58

En la Tabla V.6 también se muestran los resultados de tenacidad al impacto Charpy de las aleaciones medida a temperatura ambiente. También se indica el resultado de

propiedades mecánicas obtenido en la muestra de referencia Ni2 siguiendo unas mismas condiciones de ensayo que en los aceros diseñados. Un aumento en la fracción de volumen de bainita provoca un considerable aumento de la tenacidad de la microestructura. Este aumento tiene lugar independientemente de la resistencia, que se mantiene bastante elevada. De los datos de caracterización microestructural, mostrados en la Tabla V.4, es evidente que la fracción de volumen de bainita y el contenido en carbono de la austenita retenida explican la elevada tenacidad observada, en general, en las aleaciones con una microestructura principalmente bainítica si se compara con la aleación en la que la microestructura ha sido principalmente martensítica. Estos resultados son consistentes con el aumento en tenacidad esperado en los aceros bainíticos libres de carburos cuando la cantidad de austenita en forma de bloques y la martensita son reducidos y, en general, a medida que aumenta la estabilidad térmica de la austenita residual.

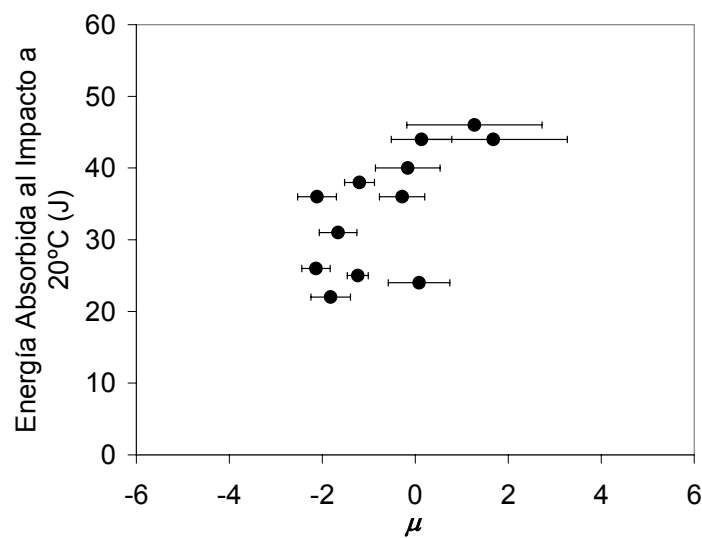


Fig. V.26. Relación entre la tenacidad al impacto a 20°C y el parámetro μ .

En la Sección III.1.1 se ha explicado que existen estudios que muestran que aproximadamente un 15% del interior de las plumas de bainita está constituido por austenita retenida en forma de láminas. A partir de las medidas disponibles de v_{α_b} y v_{γ} en estas muestras se puede comprobar que toda la austenita retenida ha de encontrarse en forma de láminas entre las placas de ferrita bainítica. Al no haber austenita retenida en forma de bloques, la Ec. III.3 no es aplicable para relacionar la tenacidad obtenida con la microestructura de las muestras. Sin embargo, se ha encontrado martensita en la microestructura, procedente en su mayoría de austenita residual en forma de bloques. La fracción de volumen de martensita presente, perjudicial para la tenacidad, se convierte así en una medida aproximada de la austenita residual en forma de bloques en las muestras. A continuación se pretende comprobar si los valores de tenacidad obtenidos pueden explicarse a través del parámetro μ , definido como:

$$\mu = \ln\left(\frac{v_{\gamma-l}}{v_{\alpha'}}$$

donde $v_{\gamma-l}$ es la fracción de volumen de austenita retenida en forma de láminas, que en este caso es igual a la fracción de volumen de austenita retenida medida

experimentalmente, y $v_{\alpha'}$ es la fracción de volumen de martensita. Según lo explicado, la tenacidad medida experimentalmente ha de crecer con el aumento de esta magnitud. La Fig. V.27 representa el valor de la energía absorbida al impacto a 20°C frente al parámetro μ correspondiente. Se puede observar que existe una cierta dependencia entre ambos parámetros, aunque no se ha realizado ningún ajuste. La indeterminación representada en los valores de μ corresponde a los errores experimentales en las medidas de fracción de volumen de cada fase.

Con el objetivo de precisar el origen de las elevadas propiedades de resistencia alcanzadas en estos aceros, a continuación se describe un modelo para la determinación del límite elástico de una combinación de bainita, martensita y austenita retenida.

El límite elástico de una microestructura constituida por una mezcla de bainita, martensita y austenita se puede calcular mediante la suma de las contribuciones a la resistencia que aporta cada una de las fases, es decir:

$$\sigma_{total} = \sigma_{\alpha_b} v_{\alpha_b} + \sigma_{\alpha'} v_{\alpha'} + \sigma_{\gamma} v_{\gamma} \quad \text{Ec. V.2}$$

donde σ_{total} es el límite elástico de la microestructura, v_{α_b} , $v_{\alpha'}$ y v_{γ} son las fracciones de volumen de bainita, martensita y austenita retenida presentes en la microestructura y σ_{α_b} , $\sigma_{\alpha'}$ y σ_{γ} son los valores del límite elástico de las mismas fases, respectivamente. A continuación se detalla una descripción teórica para los valores del límite elástico de cada una de las fases independientemente.

Límite elástico de la bainita y de la martensita

El límite elástico de la martensita y de la bainita puede ser calculada aplicando la factorización¹⁴²:

$$\sigma = \sigma_{Fe} + \sigma_{SS} + \sigma_C + \sigma_g + \sigma_{\rho} \quad \text{Ec. V.3}$$

donde, σ_{Fe} es la resistencia debida al hierro puro, σ_{SS} es la resistencia debida a los elementos sustitucionales en solución sólida, σ_C es la debida al carbono, σ_g es la contribución debida al tamaño de grano y σ_{ρ} es la contribución debida a la densidad de dislocaciones.

Cada una de estas contribuciones se ha determinado como sigue:

- Aportación debida al hierro puro, σ_{Fe} :

El hierro puro en fase ferrita, en condiciones de recocido completo, tiene una contribución intrínseca al límite elástico de 219 MPa a 23°C. Esta contribución es una buena aproximación al caso que ocupa.

- Aportación de los elementos sustitucionales, σ_{SS} :

La concentración de elementos sustitucionales en bainita y martensita están fijados por la composición del acero. Las contribuciones a la resistencia debidas a los elementos en

solución sólida han sido determinadas¹⁴³ como una función de la temperatura, para una velocidad de deformación de 0,0025 s⁻¹. Tales datos se muestran en la Tabla V.7.

La contribución al límite elástico debida a los elementos en solución sólida está dada por:

$$\sigma_{SS} = \sum_i x_i \sigma_{SS,i} \quad \text{Ec. V.4}$$

donde $\sigma_{SS,i}$ es la resistencia debida al elemento sustitucional i de concentración x_i , en % masa.

Para la realización de los cálculos, se han tomado los datos de la Tabla V.7 correspondientes a temperatura ambiente.

Tabla V.7. Contribución al límite elástico (MPa) de elementos sustitucionales para la bainita y martensita considerando un 1% en masa de soluto, en función de la temperatura y para una velocidad de deformación de 0,0025 s⁻¹.

	200°C	100°C	23°C	-40°C	-60°C
Fe	215	215	219	355	534
Si	78	95	105	70	-44
Mn	37	41	45	8	-57
Ni	19	23	37	-2	-41
Mo	--	--	18	--	--
Cr	7,8	5,9	5,8	7,4	15,5
V	--	--	4,5	--	--
Co	1,0	1,8	4,9	9,1	5,8

- Aportación del carbono disuelto, σ_C :

Datos procedentes de los trabajos de Christian¹⁴⁴ y Speich y Warlimont¹⁴⁵ han mostrado la siguiente expresión para el aumento en la resistencia del acero debido al carbono en solución sólida, x_C :

$$\sigma_C = 1722,5 \cdot x_C^{1/2} \quad \text{Ec. V.5}$$

donde la resistencia está en MPa y la concentración en % en masa. Esta expresión es aplicable en el cálculo de la contribución correspondiente a la bainita, considerando una concentración en carbono típica de equilibrio igual a 0,02% en masa, es decir, asumiendo que toda la bainita se encuentra en forma de bainita superior. Sin embargo, esta expresión no es extensible a concentraciones de carbono tan elevadas como las de la martensita. Para ese caso es más adecuado usar la expresión de Winchell y Cohen¹⁴⁶:

$$\sigma_C = 1171,3 \cdot x_C^{1/3} \quad \text{Ec V.6}$$

Para el caso de la martensita, se pueden tener concentraciones mayores que la nominal, \bar{x} , ya que la formación previa de bainita enriquece la austenita residual de acuerdo con:

$$\bar{x} = x_\gamma v_\gamma + x_{\alpha_b} v_{\alpha_b} \quad \text{Ec. V.7}$$

donde v_γ es la fracción de volumen de austenita residual, con un contenido en carbono x_γ y v_{α_b} es la fracción de volumen de ferrita bainítica con una concentración en carbono x_{α_b} . Antes de que parte de la austenita transforme a martensita, se verifica que:

$$1 = v_\gamma + v_{\alpha_b} \quad \text{Ec. V.8}$$

Resolviendo las Ecs. V.6 y V.7, la concentración de la austenita residual antes de su transformación a martensita puede ser determinada como:

$$x_\gamma = \frac{\bar{x} - v_{\alpha_b} x_{\alpha_b}}{1 - v_{\alpha_b}} \quad \text{Ec. V.9}$$

Suponiendo que el carbono se reparte uniformemente en toda la austenita residual, la Ec. V.8 proporciona una aproximación del contenido en carbono de la martensita para ser usado en la Ec. V.4.

- Aportación del tamaño de grano, σ_g :

La martensita y la bainita crecen en forma de placas o láminas, con un espesor típicamente submicrométrico, de modo que el mecanismo de deformación involucra el inicio de la formación de dislocaciones en bordes de grano. Esto no lo tiene en cuenta la relación de Hall-Petch para el cálculo de la aportación de la resistencia debida al tamaño de grano¹⁴⁷, y ha de utilizarse la relación lineal de Langford y Cohen^{148,149}:

$$\sigma_g = 115(\bar{L})^{-1} \quad \text{Ec. V.10}$$

donde \bar{L} es la longitud media interceptada que define la placa de ferrita. A efectos de cálculo, se ha considerado un valor típico de \bar{L} de 0,3 μm en el cálculo de la resistencia de la martensita e igual a 0,24 μm en el caso de la bainita.

- Aportación debida a la presencia de dislocaciones, σ_ρ :

La deformación de forma asociada a la formación de martensita y bainita causa una deformación plástica y, por tanto, una acumulación de dislocaciones en las fases origen y producto. La magnitud de la plasticidad depende del límite elástico y, por tanto, de la temperatura a la que se ha llevado a cabo la transformación. La densidad de dislocaciones de martensita y bainita puede representarse empíricamente en función de la temperatura en el intervalo de transformación entre 300°C y 650°C¹⁵⁰:

$$\log_{10} \rho_D = 9,2840 + \frac{6880,73}{T} - \frac{1780360}{T^2} \quad \text{Ec. V.11}$$

donde T es la temperatura de transformación en K y ρ_D es la densidad de dislocaciones en unidades de m^{-2} . Se ha considerado una temperatura de transformación igual a la propia M_S para el cálculo de la densidad de dislocaciones de la martensita, y una temperatura un grado superior para el caso de la bainita, para lo cual se han utilizado las predicciones de estas temperaturas mostradas en la Tabla III.6. Finalmente, la contribución a la resistencia debida a las dislocaciones está dada por:

$$\sigma_\rho = 7.34 \cdot 10^{-6} (\rho_D)^{0.5} \quad \text{Ec. V.12}$$

en unidades de MPa.

Es importante destacar que la resistencia de la martensita no aumenta indefinidamente con la concentración de carbono, sino que alcanza una saturación a, aproximadamente, 2400 MPa m^{-2 106}.

Efecto de la constricción ejercida por la martensita en la bainita

Las placas de bainita crecen dispersas en austenita la cual, completamente o en parte, puede transformar a martensita mucho más resistente. Se espera, por tanto, que la ferrita bainítica sufra una constricción debida a esta martensita. Este efecto ha sido representado por la Ec. V.13¹⁴²:

$$\sigma_{\alpha_b} \approx \sigma_{\alpha_b,0} [0,65 \exp\{-3,3v_{\alpha_b}\} + 0,98] \leq \sigma_{\alpha'} \quad \text{Ec. V.13}$$

donde σ_{α_b} y $\sigma_{\alpha_b,0}$ son respectivamente la resistencia de la bainita constreñida y sin constreñir, $\sigma_{\alpha'}$ es la resistencia de la martensita y v_{α_b} es la fracción de volumen de bainita. La resistencia de la bainita es siempre menor o igual que la de la martensita.

Límite elástico de la fase austenita

Singh y Bhadeshia³⁵ proponen la siguiente función para el cálculo del límite elástico de la austenita según se muestra en la Ec. V.14:

$$\sigma_{\gamma} = (1 - 0,26 \cdot 10^{-2} T_r + 0,47 \cdot 10^{-5} T_r^2 - 0,326 \cdot 10^{-8} T_r^3) \cdot 15,4 \cdot (4,4 + 23x_C + 1,3x_{Si} + 0,24x_{Cr} + 0,94x_{Mo} + 32x_N) \quad \text{Ec. V.14}$$

donde $T_r = T - 25$, siendo T la temperatura de transformación en °C y x_i la concentración del elemento identificado con el subíndice, en % en masa. La resistencia de la austenita está dada en unidades de MPa.

Este modelo permite evaluar el peso de cada una de estas contribuciones en la resistencia total de la bainita y la martensita separadamente, lo cual es muy interesante desde el punto de vista de la optimización de la microestructura. Tomando como punto de partida para los cálculos la muestra C2-a550, la Fig. V.27 muestra un esquema de las contribuciones a la resistencia de la bainita y la martensita, separadamente, correspondiente a cada uno de los términos de la Ec. V.3.

En dicha Figura se puede observar la gran importancia del aporte del tamaño de grano y la densidad de dislocaciones a la resistencia de la bainita, mientras que el resto de contribuciones juegan un papel secundario en la misma. Por el contrario, la principal fuente de resistencia en la martensita es el carbono, debido a que produce una importante distorsión de la estructura martensítica, interaccionando así enormemente con el movimiento de las dislocaciones. La propia densidad de dislocaciones también contribuye por sí misma de modo significativo a la resistencia de la martensita.

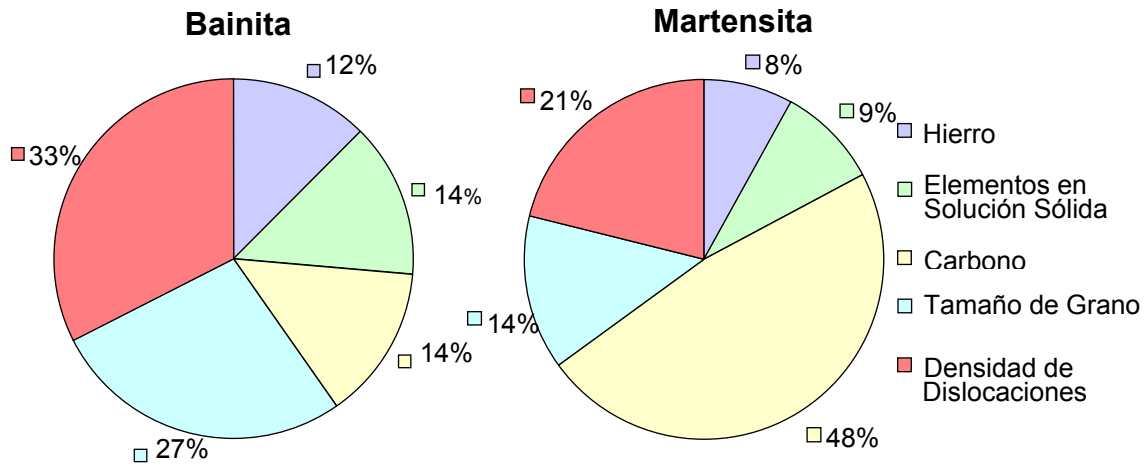


Fig. V.27. Peso relativo de cada una de las contribuciones a la resistencia de la bainita y la martensita.

V.5 APLICACIÓN DE LOS ACEROS DISEÑADOS

Con respecto a las muestras procedentes de un tratamiento de bobinado, la Fig. V.28 pretende comparar las propiedades mecánicas alcanzadas en estos aceros frente a los comerciales, cuyas propiedades mecánicas mínimas típicas están expuestas en la misma Figura.

Centrando en primer lugar la atención en las muestras obtenidas tras un enfriamiento acelerado y posterior bobinado, se observa que las muestras multifásicas (en la Tabla V.3 se muestra que se trata de C1-b550, C3-b500, C4-b5 50 y C5-b 550) poseen una combinación de ductilidad y resistencia que los haría competir con algunos de los aceros DP y CP comerciales (del inglés *dual phase* y *complex phase*, respectivamente). Sin embargo, el alargamiento no ha sido suficientemente elevado como para hacer estos aceros comparables a los TRIP. Con respecto a las muestras bainíticas (es decir, las muestras C6-b500 y C7-b350 según se ha mostrado en la Tabla V.3), la resistencia ha sido aún mayor, lo cual les hace comparables a los martensíticos de alta resistencia. Se ha encontrado además una ductilidad considerable en la muestra C6-b500, similar a la correspondiente a aceros TRIP.

La Fig. V.28 también muestra las propiedades mecánicas correspondientes a las muestras obtenidas tras un enfriamiento acelerado y posterior enfriamiento al aire. Se observa que las propiedades de resistencia son muy elevadas, comparables a las de los aceros martensíticos, pero con mayores niveles de alargamiento comparables a los de los aceros DP y CP. Sin embargo, en principio, no se alcanzan grados de ductilidad lo suficientemente elevados como para poder competir con los aceros TRIP.

En relación a los productos $R_m \times A_T$, que proporcionan una orientación de la combinación de resistencia y ductilidad alcanzada, estos aceros alcanzan valores de aproximadamente 18000 MPa.%, lo cual está aún por debajo de los aceros TRIP en actual desarrollo¹⁵¹. El alargamiento uniforme de estos aceros no es suficientemente elevado para alcanzar las

propiedades de ductilidad de los aceros TRIP. No obstante, la razón $R_{p0,2}/R_m$, que ilustra la formabilidad del acero durante aplicaciones de conformado en frío, es baja, lo cual es beneficioso en dichas aplicaciones.

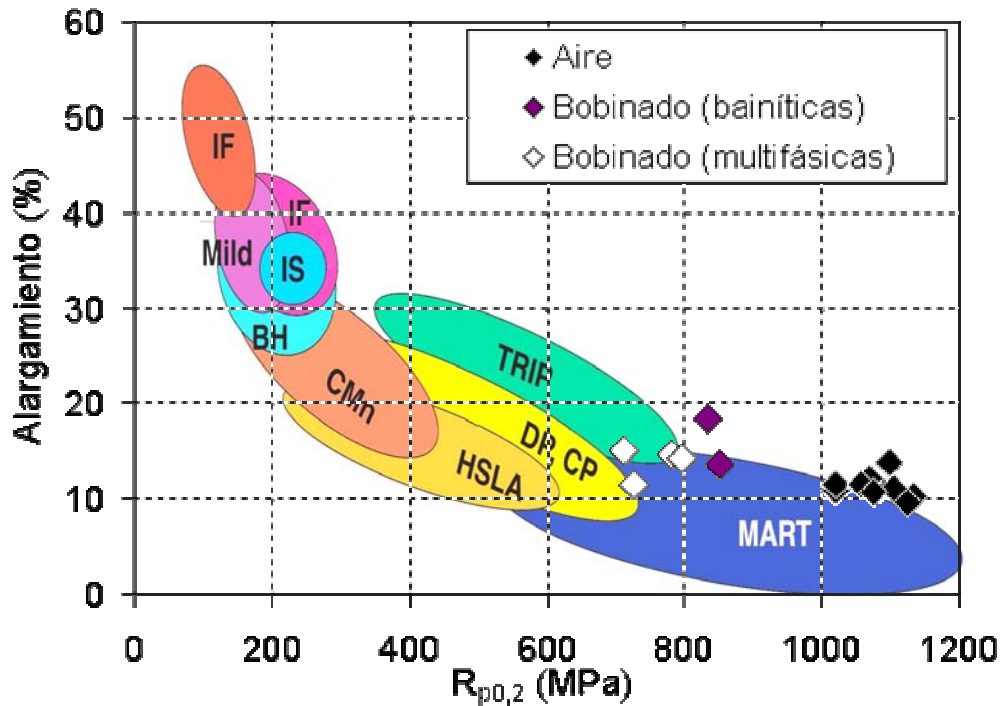


Fig. V.28. Posición de las muestras frente a propiedades mecánicas típicas de aceros comerciales.

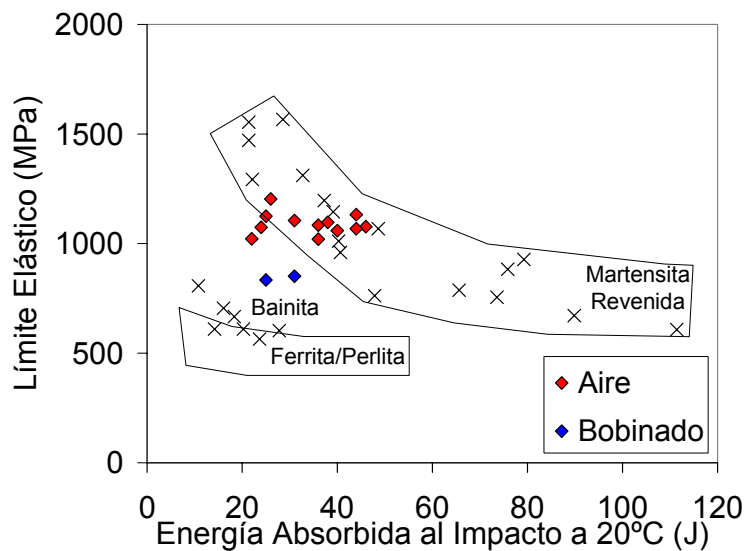


Fig. V.29. Medidas de límite elástico frente a la energía al impacto Charpy de todas las muestras bainíticas y comparadas con las correspondientes a otros aceros laminados en caliente.

La Fig. V.29 presenta los valores de tenacidad al impacto a temperatura ambiente con respecto al límite elástico de todas las aleaciones que han dado lugar a una microestructura bainítica. Los datos son comparados con algunos resultados de bibliografía^{152,153} para martensita revenida, aceros laminados en caliente bainíticos o constituidos por ferrita y perlita. La tenacidad de las aleaciones diseñadas en este estudio es del orden de la correspondiente a la de los aceros martensíticos de temple y revenido, que se conocen como los que alcanzan mejores valores de esta propiedad.

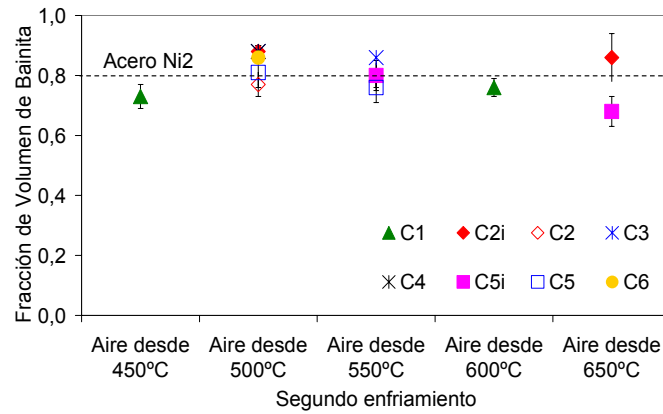
V.6 VALIDEZ DEL PROCEDIMIENTO DE DISEÑO

Tabla V.8. Datos de microestructura y dureza de las diferentes aleaciones agrupadas según similares rutas de enfriamiento.

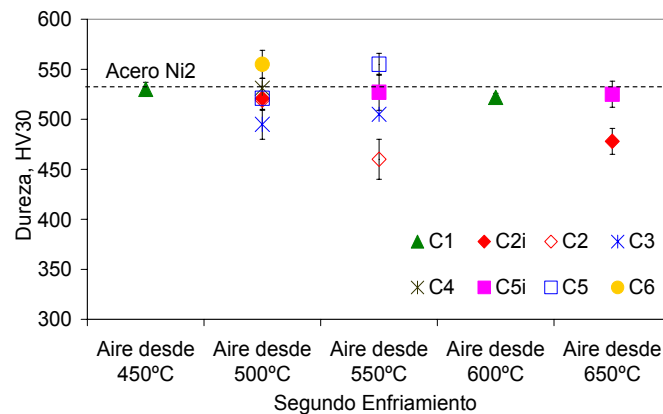
Muestra	v_{α_b}	$v_{\alpha'}$	v_{γ}	Dureza, HV30
C1-a450	0,73 ± 0,04	0,24 ± 0,05	0,03 ± 0,01	530 ± 7
C2i-a500	0,88 ± 0,05	0,07 ± 0,04	0,05 ± 0,01	521 ± 9
C2-a500	0,77 ± 0,04	0,13 ± 0,05	0,10 ± 0,01	519 ± 3
C3-a500	0,88 ± 0,02	0,02 ± 0,03	0,11 ± 0,01	495 ± 15
C4-a500	0,88 ± 0,02	0,09 ± 0,02	0,03 ± 0,03	531 ± 10
C5-a500	0,81 ± 0,05	0,10 ± 0,06	0,08 ± 0,01	521 ± 12
C6-a500	0,86 ± 0,02	0,07 ± 0,04	0,08 ± 0,01	555 ± 14
C2-a550	0,80 ± 0,04	0,09 ± 0,05	0,10 ± 0,01	460 ± 20
C3-a550	0,86 ± 0,02	0,03 ± 0,04	0,11 ± 0,01	505 ± 6
C5i-a550	0,80 ± 0,05	0,20 ± 0,05	0,05 ± 0,01	527 ± 9
C5i-a550R	0,74 ± 0,05	0,18 ± 0,04	0,07 ± 0,01	522 ± 14
C5-a550	0,76 ± 0,05	0,20 ± 0,06	0,04 ± 0,01	555 ± 11
C1-a600	0,76 ± 0,03	0,21 ± 0,04	0,03 ± 0,01	522 ± 4
C2i-a650	0,86 ± 0,03	0,08 ± 0,02	0,07 ± 0,01	478 ± 17
C5i-a650	0,68 ± 0,05	0,25 ± 0,05	0,07 ± 0,01	525 ± 11

En el procedimiento de diseño de estas aleaciones se han utilizado modelos cinéticos y termodinámicos con el objetivo de obtener microestructuras bainíticas libres de carburos. En particular, estas aleaciones han sido diseñadas para tener una línea T_0' y un diagrama TTT muy similar al correspondiente al acero Ni2, procedente de trabajos previos. Además, el tiempo correspondiente a la nariz ferrítica-perlítica del diagrama TTT de las nuevas aleaciones fue elegido suficientemente elevado como para evitar la formación de ferrita proeutectoide en el enfriamiento. Los modelos cinéticos y termodinámicos han sido también determinantes en la elección de una ruta óptima de enfriamiento. Una vez elaboradas y caracterizadas estas aleaciones, y habiéndose comprobado que han proporcionado microestructuras similares a la buscada y excelentes propiedades mecánicas, es el momento de evaluar del procedimiento de

diseño. Para ello, en la Tabla V.8, así como en la Fig. 30, se muestra una comparación de la microestructura de los nuevos aceros bainíticos diseñados con sus correspondientes valores de dureza. Excluyendo los aceros C7 y C7i, correspondientes al diseño 0,3C-Co-Al con un elevado contenido de aleación, los resultados muestran que se han obtenido similares microestructuras para similares tratamientos térmicos. Las diferencias en la microestructura pueden ser atribuidas a ligeras diferencias entre las composiciones químicas reales y las propuestas en el diseño. Estos resultados confirman el éxito del procedimiento de diseño seguido en este trabajo de Tesis.



(a)



(b)

Fig. V.30. (a) Fracción de volumen de bainita y (b) medida de dureza HV30 correspondiente a todos los aceros en los que el segundo enfriamiento ha sido al aire

CAPÍTULO VI

VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO PROPUESTO PARA LA CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA EN ACEROS RICOS EN SILICIO

VI.1 INTRODUCCIÓN

Este Capítulo comienza con el estudio experimental de la cinética de la transformación bainítica en los aceros ricos en silicio C2i, C5i y C7i de la Primera Serie, cuyas composiciones químicas se han diseñado según el procedimiento detallado en el Capítulo III. Posteriormente, se ha descrito la implementación numérica del modelo propuesto en el Capítulo II para la cinética de la transformación bainítica. Finalmente, el modelo se ha validado con resultados experimentales de cinética de la transformación bainítica de los aceros C2i, C5i y C7i y de otros aceros encontrados en la literatura.

VI.2 CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA EN LOS ACEROS DE LA PRIMERA SERIE

Se ha estudiado la cinética de la transformación bainítica en los aceros de la Primera Serie, cuya composición química ha sido presentada en la Tabla IV.1. Para ello, en primer lugar se han seleccionado temperaturas de austenización al menos 50°C por encima de las correspondientes temperaturas A_{c3} de cada acero, previamente estimadas mediante el uso de la fórmula empírica de Andrews¹⁵⁴, para asegurar así una austenización completa y la destrucción de la microestructura de partida. Mediante el uso de dicha fórmula se han determinado las temperaturas A_{c3} de los aceros C2i, C5i y C7i como 875°C, 873°C y 842°C, respectivamente. Asimismo, con el objeto de comparar la cinética de la transformación bainítica de los tres aceros sin la interferencia del efecto del tamaño de grano austenítico (TGA), las condiciones de austenización han de conducir a similares valores de TGA. Para que ambos requisitos se cumplan, se han seleccionado unas condiciones de austenización de 925°C durante 300 s en los tres aceros. Como se muestra en la Tabla VI.1, estas condiciones han dado lugar a valores de TGA del mismo orden. Para la determinación del TGA se ha aplicado la técnica del ataque térmico y se ha asumido una geometría de tetrakahidrecado de Kelvin, caracterizado por la distancia entre caras opuestas, D_C , según se ha explicado en la Sección IV.3.6.

En la Fig. VI.1 se muestra un esquema de los tratamientos isotérmicos aplicados para el estudio de la transformación bainítica. T_{isot} representa la temperatura del mantenimiento isotérmico y t_{isot} su duración. El estudio general de la transformación bainítica, incluyendo la determinación experimental de las temperaturas M_S , B_S , W_S y LB_S , se ha llevado a cabo mediante la observación de los resultados microestructurales obtenidos en las muestras de los tres aceros tras la aplicación de ensayos isotérmicos a temperaturas comprendidas entre 225°C y 625°C, con intervalos de 25°C, y diversos tiempos de mantenimiento. La finalización de la transformación de fase en el estudio se confirma mediante la observación de una meseta en la curva dilatométrica que muestra la variación relativa de longitud sufrida por la muestra de material frente al tiempo. Tras cada tratamiento isotérmico, se ha procedido a la identificación y cuantificación de los productos de transformación. Para ello, se han empleado microscopía óptica y electrónica, medidas de dureza y el estudio de las curvas dilatométricas.

Tabla VI.1. Condiciones de austenización seleccionadas para el estudio de la cinética de la transformación bainítica y medida del parámetro D_C .

Acero	T_γ (°C)	t_γ (s)	D_C (μm)
C2i	925	300	12 ± 5
C5i	925	300	14 ± 6
C7i	925	300	15 ± 7

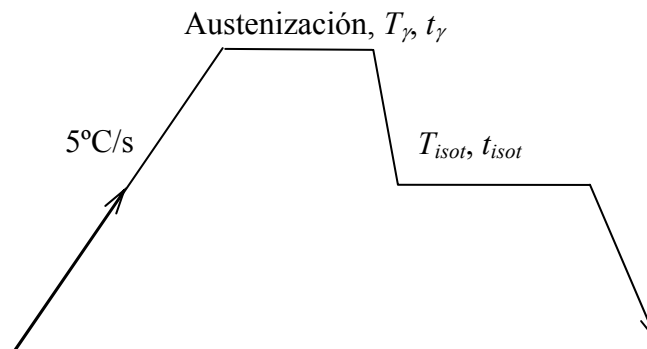


Fig. VI.1. Esquema de los tratamientos isotérmicos aplicados.

Tabla VI.2. Temperaturas de transformación en condiciones isotérmicas de los aceros C2i, C5i y C7i determinadas experimentalmente.

Acero	M_S (°C)	LB_S (°C)	B_S (°C)	W_S (°C)
C2i	300	400	450	525
C5i	300	400	400	500
C7i	300	375	400	425

El modelo termodinámico de Bhadeshia predice unas temperaturas B_S y M_S de aproximadamente 420°C y 334°C, respectivamente, idénticas para los tres aceros estudiados (ver Capítulo III para más detalle). Esta estimación inicialmente ayuda a orientar el intervalo de temperaturas de ensayo isotérmico de transformación bainítica. Todas las temperaturas críticas de transformación que se muestran en la Tabla VI.2 han sido determinadas experimentalmente en condiciones isotérmicas. Dichas temperaturas corresponden con la mayor temperatura a la que se puede formar martensita (M_S), bainita inferior (LB_S), bainita (B_S) y ferrita Widmanstätten (W_S).

La determinación de las temperaturas de inicio de la transformación martensítica, M_S , ha sido llevada a cabo, principalmente, a partir de la observación mediante MEB de los ensayos efectuados a menor temperatura. Como muestra, en la Fig. VI.2 se exponen las microestructuras observadas en el acero C2i tras la aplicación de ensayos isotérmicos a 300°C y 325°C durante 1800 s, donde se observa la presencia de bloques de martensita revenida en el primero de ellos, y plumas de bainita inferior en el segundo. Por su parte, la Fig. VI.3 muestra micrografías ópticas, MEB y MET de los aceros a sus respectivas temperaturas LB_S . Aunque la coloración oscura de las plumas de bainita en las micrografías ópticas puede sugerir la presencia de bainita inferior en las mismas, dicha presencia es inequívocamente confirmada mediante MEB.

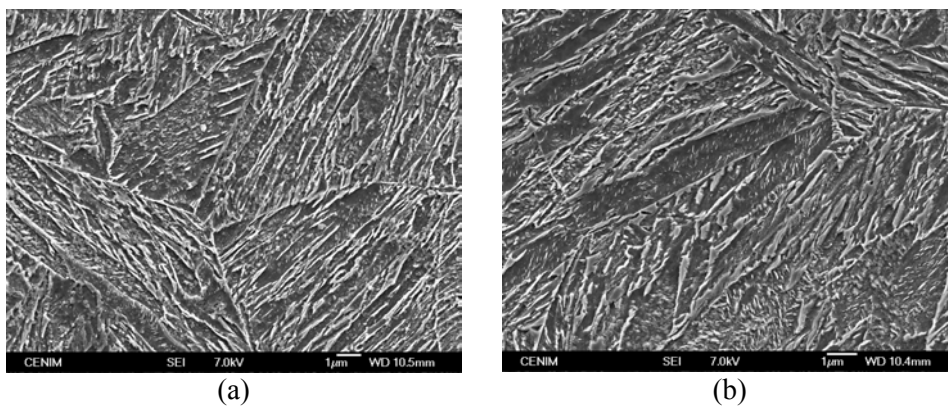


Fig. VI.2. Micrografías MEB de las muestras C2i: (a) 300°C-1800s y (b) 325°C-1800s.

Las micrografías ópticas mostradas en la Fig. VI.4(a-c) corresponden a la formación de ferrita Widmanstätten en los aceros C2i, C5i y C7i a, respectivamente, 475°C, 450°C y 425°C, tras tiempos de mantenimiento suficientes para asegurar el fin de la transformación. La nucleación de la ferrita Widmanstätten se produce en el borde de grano austenítico, al igual que la nucleación de ferrita alotriomórfica. Sin embargo, la ferrita Widmanstätten sigue una morfología serrada, según se explicó en la Sección I.1, en claro contraste con la continuidad observada en los bordes de los granos de ferrita alotriomórfica. Para ilustrar estas diferencias, la Fig. VI.4(d-f) muestra la morfología de la ferrita alotriomórfica que se ha encontrado en los mismos aceros tras ensayos isotérmicos de 1 hora el primero y 2 horas los demás, a 625°C. En los aceros C5i y C7i también se observa perlita a esta temperatura de transformación.

Cabe destacar que entre la temperatura W_S y la menor temperatura a la que se ha comenzado a observar la formación de fases difusionales como ferrita alotriomórfica o perlita, ha habido un intervalo de temperaturas en el que no se ha observado ninguna transformación de fase en el rango de tiempos considerado. Este hecho ha indicado una clara separación en estos aceros entre las fases formadas mediante mecanismos

displacivos de transformación (martensita, bainita y ferrita Widmanstätten) y las fases cuya formación está regida por mecanismos reconstructivos.

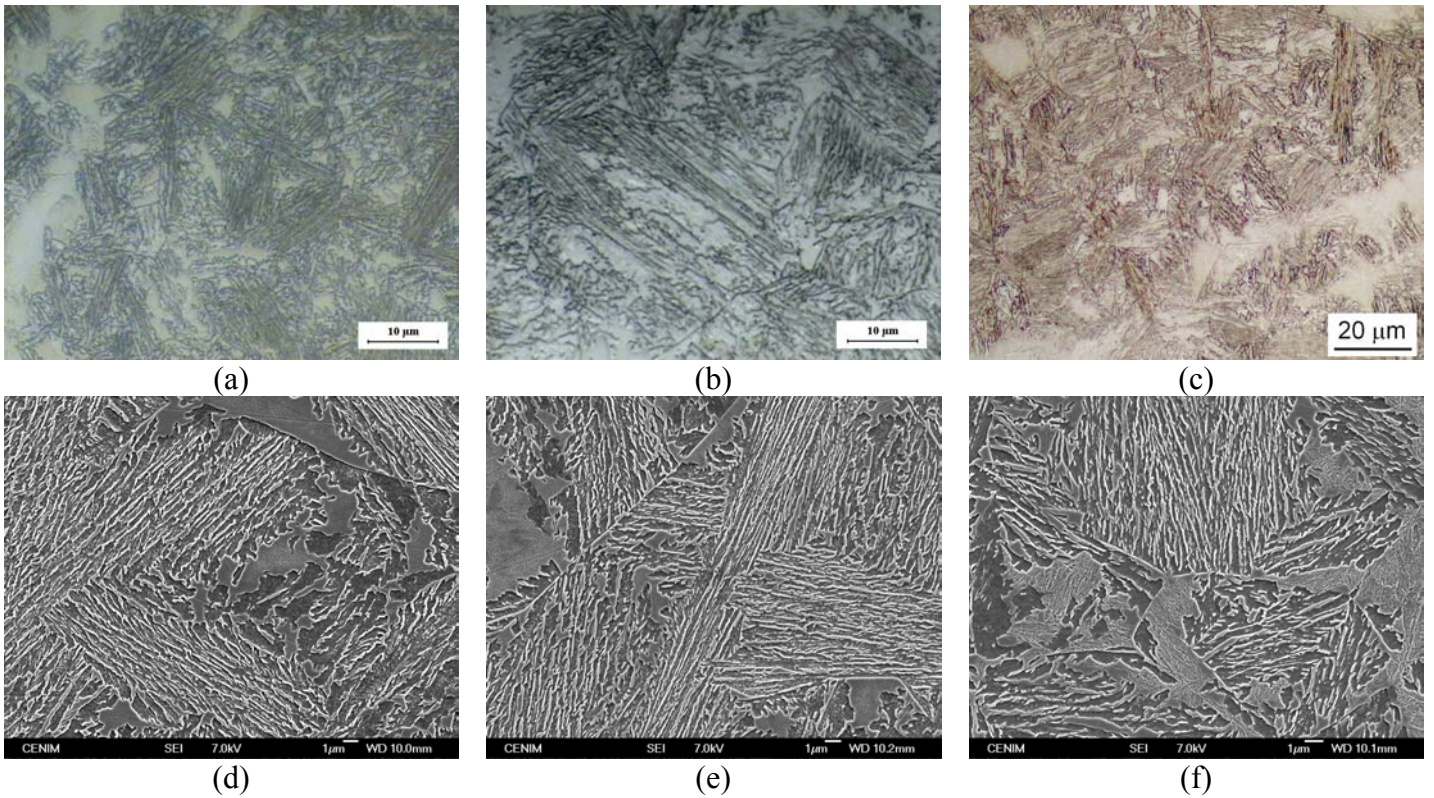


Fig. VI.3. Micrografías ópticas y de barrido, respectivamente, de las muestras: (a,d) C2i, 400°C-1800s; (b,e) C5i, 400°C-1800s; y (c,f) C7i, 375°C-7200s.

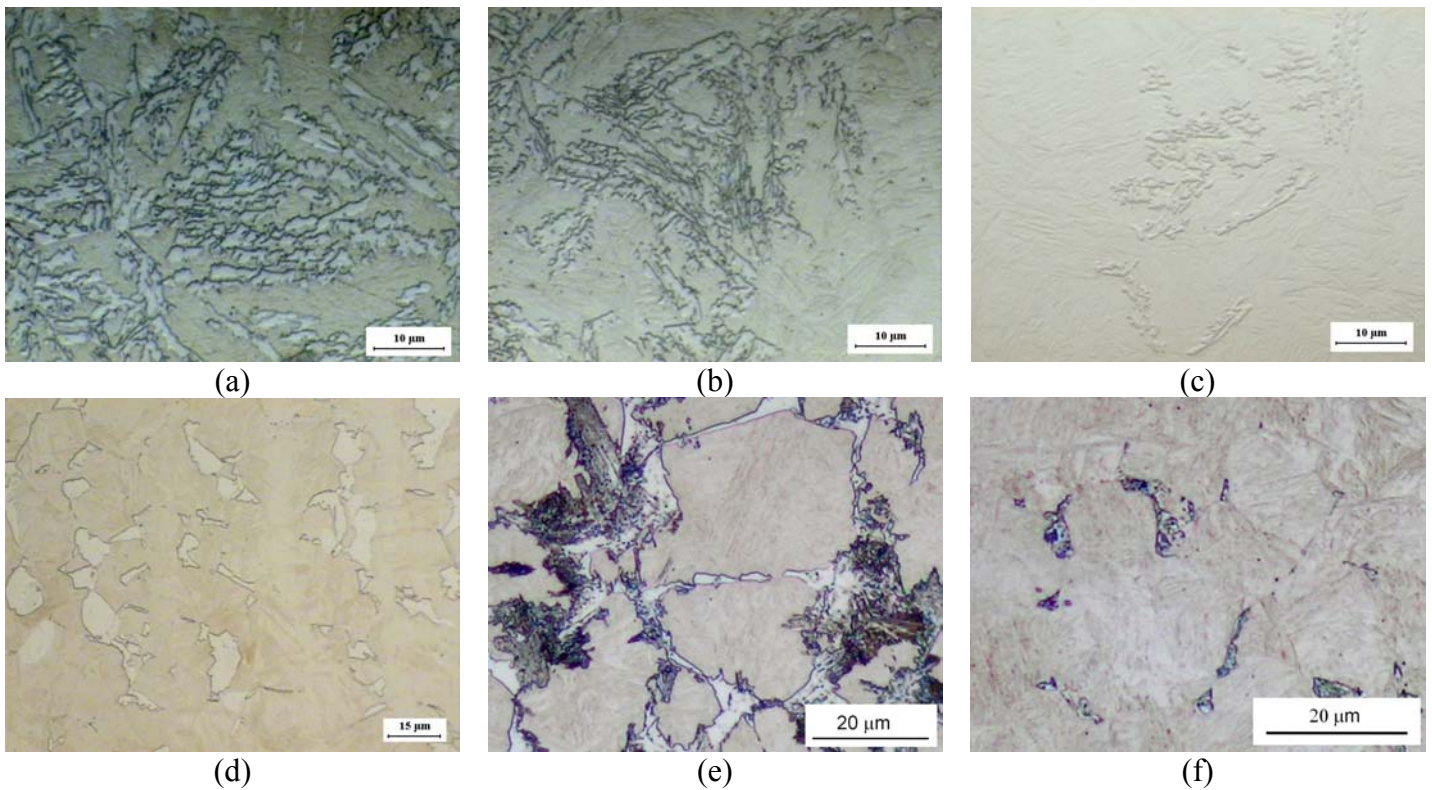


Fig. VI.4. Micrografías ópticas de: (a) C2i 475°C-1800s; (b) C5i 450°C-1800s (c) C7i 425°C-3600s (d) C2i 625°C-1h; (e) C5i 625°C-2h y (f) C7i 625°C-2h.

Con el fin de estudiar el enriquecimiento de la austenita retenida al final de la transformación, se han realizado medidas mediante difracción de rayos X del contenido en carbono correspondiente a las muestras ensayadas a temperaturas entre la M_S y la W_S y a tiempos suficientemente largos como para que la transformación de fase haya finalizado. En la Fig. VI.5 se exponen los resultados obtenidos en las muestras en las que se ha observado más de un pico de difracción de la fase austenita. En dicha figura se encuentra que el contenido en carbono de austenita retenida correspondiente a las temperaturas en las que se ha formado bainita es cercano al determinado por las líneas T_0 y T_0' . Por el contrario, a las temperaturas a las que se ha formado ferrita Widmanstätten, el contenido en carbono de la austenita residual se acerca al indicado por la curva de paraequilibrio, calculada teniendo en cuenta la energía de deformación de 50 J mol⁻¹ asociada a la formación de ferrita Widmanstätten, Ae_3' ²⁶.

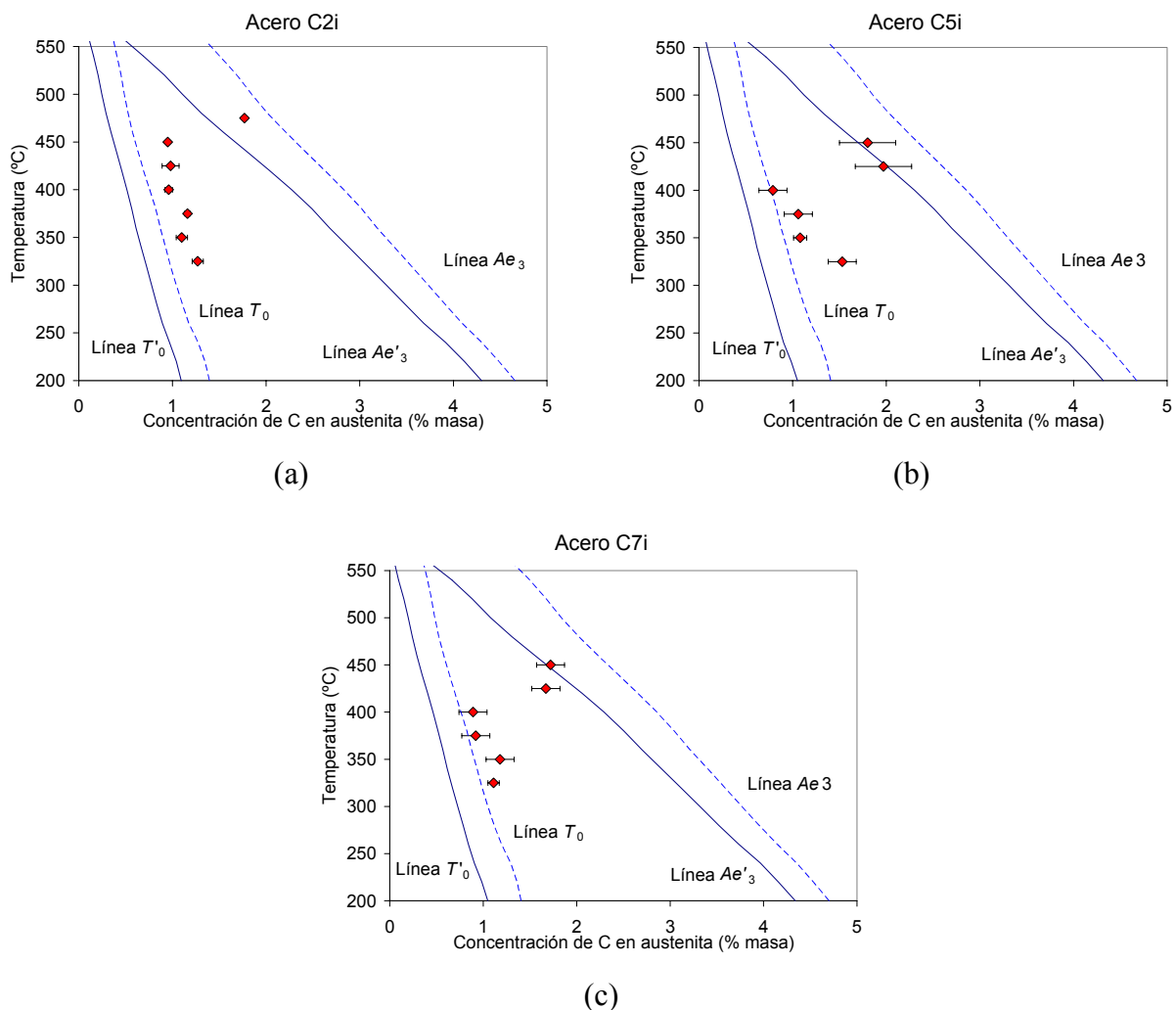


Fig. VI.5. Contenido en carbono de la austenita retenida al final de la transformación a cada temperatura, en comparación con la curva T_0' y la curva correspondiente al contenido en carbono de austenita en paraequilibrio Ae_3 (a) Acero C2i, (b) Acero C5i y (c) Acero C7i¹²⁰.

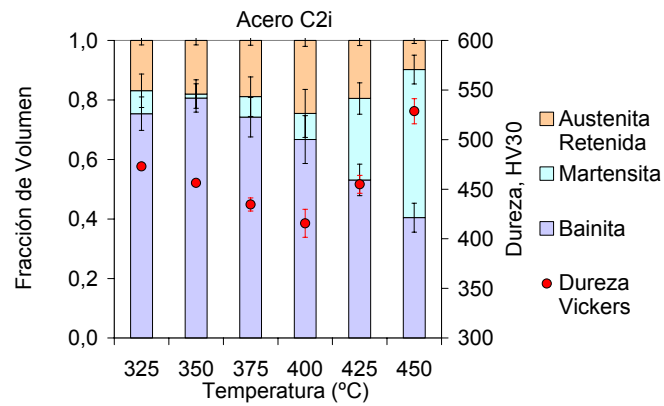
Estos resultados están de acuerdo con lo esperado según el mecanismo de transformación de cada una de estas fases. El crecimiento de las subunidades de ferrita bainítica tiene lugar adifusionalmente hasta que éstas alcanzan un tamaño determinado. Inmediatamente después, el exceso de carbono de las subunidades es expulsado hacia la austenita de alrededor. Este proceso de crecimiento avanza hasta que el contenido en carbono de la austenita residual no favorece termodinámicamente la formación adifusional de una nueva placa de ferrita. Esto ocurre si la concentración de carbono de la austenita residual conduce a que su correspondiente energía libre de Gibbs es menor que el de la ferrita, o lo que es lo mismo, si el contenido en carbono de la austenita ha alcanzado la curva T_0 (o T_0' si se tiene en cuenta la energía de deformación de la bainita), tal y como se ha explicado en la Sección I.2.4 y como ha quedado reflejado en la Fig. VI.5.

Sin embargo, durante el crecimiento de ferrita Widmanstätten se produce difusión de carbono a larga distancia a través de la intercara de transformación. Por tanto, en este caso el crecimiento es favorable hasta que el contenido en carbono de ambas fases ha alcanzado un mínimo de energía libre de Gibbs. Como no se produce redistribución de elementos sustitucionales durante esta transformación, el contenido en carbono de la austenita retenida está dado por un estado de mínima energía en condiciones de paraequilibrio, teniendo además en cuenta la energía de deformación asociada a la formación de ferrita Widmanstätten, lo cual está también de acuerdo con lo mostrado en la Fig. VI.5. Es importante destacar que estos resultados constituyen una nueva confirmación experimental del carácter adifusional del crecimiento de la bainita, lo cual constituye desde hace más de veinticinco años una dura y activa polémica entre dos importantes escuelas (la americana de H. I. Aaronson y la inglesa de H. K. D. H. Bhadeshia), que permanece viva en la actualidad. Estos resultados se orientan en favor de la tesis de la escuela inglesa y, de cualquier forma, contribuyen al avance en el conocimiento de la transformación bainítica.

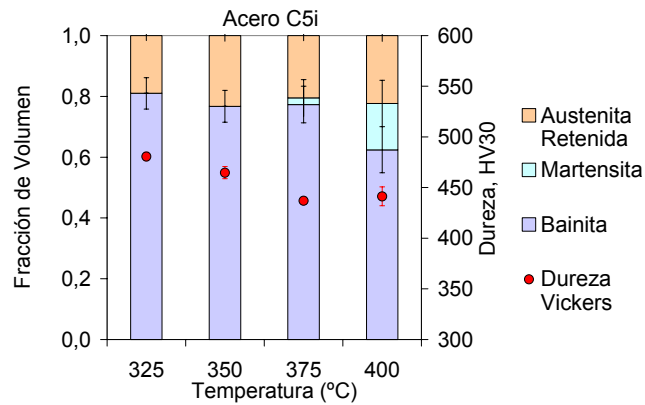
En la Fig. VI.6 se han representado histogramas con la medida de fracción de volumen de las fases presentes en la microestructura de los tres aceros a cada temperatura de transformación bainítica una vez concluida la transformación. En los tres casos se observa una disminución de la fracción de volumen de bainita a medida que crece la temperatura de transformación, de acuerdo con lo esperado según el fenómeno de transformación incompleta. Efectivamente, a cada temperatura, la austenita residual es capaz de enriquecerse en carbono hasta que alcanza la concentración determinada por la curva T_0 , lo cual implica la formación de una determinada fracción de volumen de bainita de acuerdo con la Ec. I.19. Debido a que el contenido de C que admite la austenita residual es menor a medida que aumenta la temperatura, mayores temperaturas de transformación implican la formación de una menor fracción de volumen de bainita.

Este comportamiento se hace más evidente a temperaturas mayores que la LB_S , es decir, en condiciones de formación de únicamente bainita superior. El motivo es que los carburos presentes en el interior de las placas de ferrita bainítica en la bainita inferior actúan como sumideros de carbono, permitiendo que la austenita residual alcance la concentración de carbono correspondiente a la curva T_0 en un estadio posterior de la transformación y, a su vez, la formación de más bainita. Por tanto, la Ec. I.19 no es aplicable por debajo de la temperatura LB_S . Se pueden dar el caso límite, a bajas temperaturas, en el que la formación de bainita inferior sea muy masiva, la presencia de carburos sea muy elevada y, por tanto, la transformación acabe cuando termine el

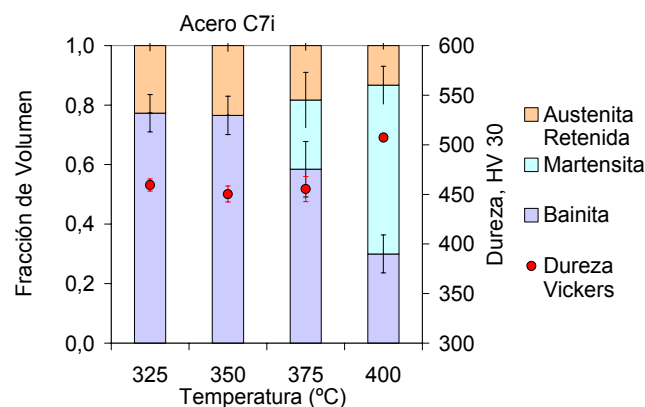
volumen disponible antes de que la austenita enriquecida haya alcanzado el valor dado por la línea T_0^{155} . Sin embargo, esto no ha ocurrido en los aceros estudiados.



(a)



(b)



(c)

Fig. VI.6. Representación de la caracterización microestructural de los aceros estudiados a todas las temperaturas del intervalo de transformación bainítico correspondientes a tiempos en los que la transformación ha terminado (a) C2i, (b) C5i, (c) C7i.

Se han añadido las correspondientes medidas de dureza Vickers a estas representaciones. Se puede observar que la dureza aumenta a medida que crece la fracción de volumen de martensita. A las temperaturas a las que la fracción de volumen de martensita presente es muy similar, la dureza decrece a medida que disminuye la fracción de volumen de bainita inferior, debido a que la presencia de carburos en el interior de las placas de ferrita bainítica endurece considerablemente la microestructura bainítica¹⁵⁶.

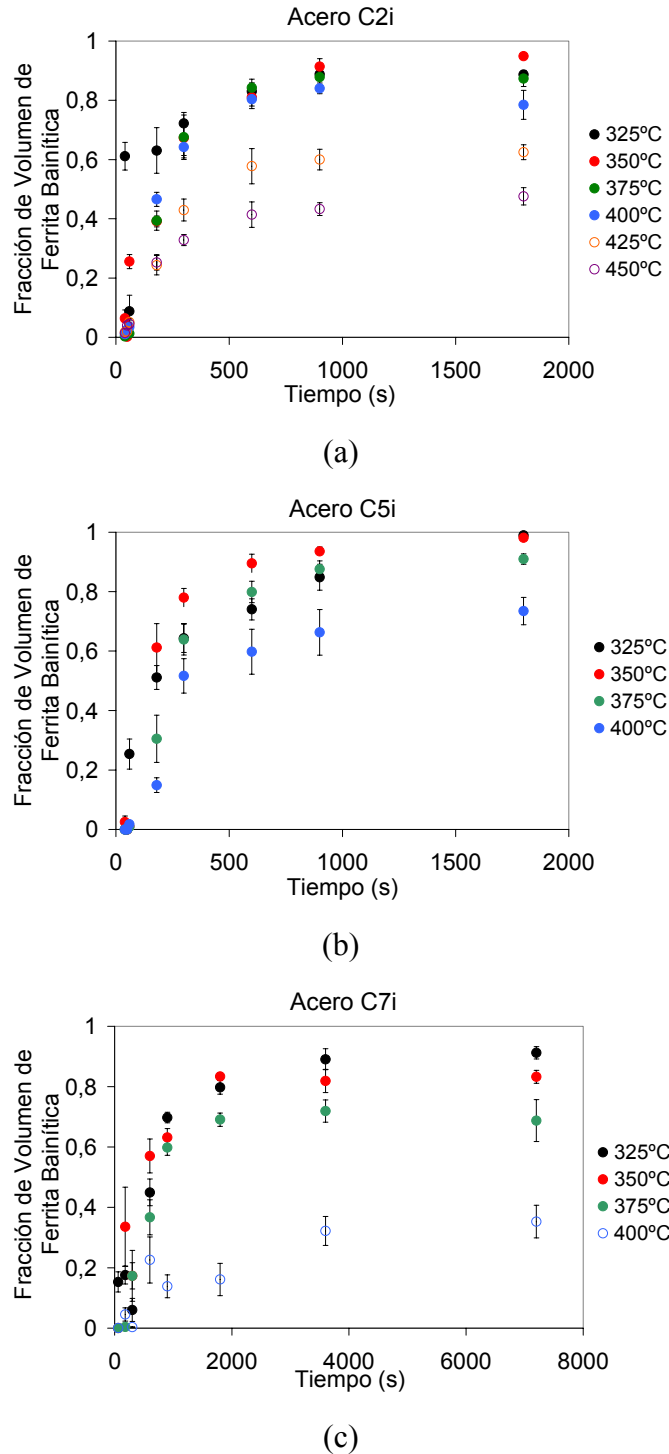


Fig. VI.7. Resultados experimentales de la cinética de la transformación bainítica en los aceros (a) C2i (b) C5i, (c) C7i.

Por otra parte, se ha estudiado la cinética de la transformación bainítica en cada uno de estos aceros. Los resultados de este estudio se muestran en la Fig. VI.7. Por un lado, la composición química de estos aceros ha sido diseñada para que den lugar a unas mismas características termodinámicas, y por otro, ambos aceros han sido ensayados con un mismo tamaño de grano austenítico de partida. Por tanto, no es de extrañar que los aceros C2i y C5i hayan dado lugar a una cinética de la transformación bainítica muy similar. Sin embargo, no ha ocurrido así con el acero C7i, con una elevada concentración de elementos de aleación. Este resultado era previsible en vista de las microestructuras obtenidas en las muestras de recepción de este acero, con una elevada presencia de martensita, lo cual fue atribuido a una posible lentitud en la cinética de la transformación bainítica y a una baja fracción de volumen máxima de bainita formada a cada temperatura (ver Sección V.3.2 para más detalle). Esta circunstancia, por tanto, queda comprobada.

Las Figuras VI.8, VI.9 y VI.10 muestran la evolución de la fracción de volumen de bainita formada a 400°C en los aceros C2i, C5i y C7i. Para ello, se han utilizado micrografías ópticas a bajos aumentos realizadas sobre las muestras atacadas con nital 2%. En ellas se observa la formación de plumas de bainita sobre una matriz martensítica, hasta llegar a un máximo de fracción de volumen formada. Se observa que la formación de bainita a 400°C es más lenta en el caso del acero C7i, como ya se había mencionado, alcanzando un máximo de fracción de volumen de bainita menor que en los otros dos aceros.

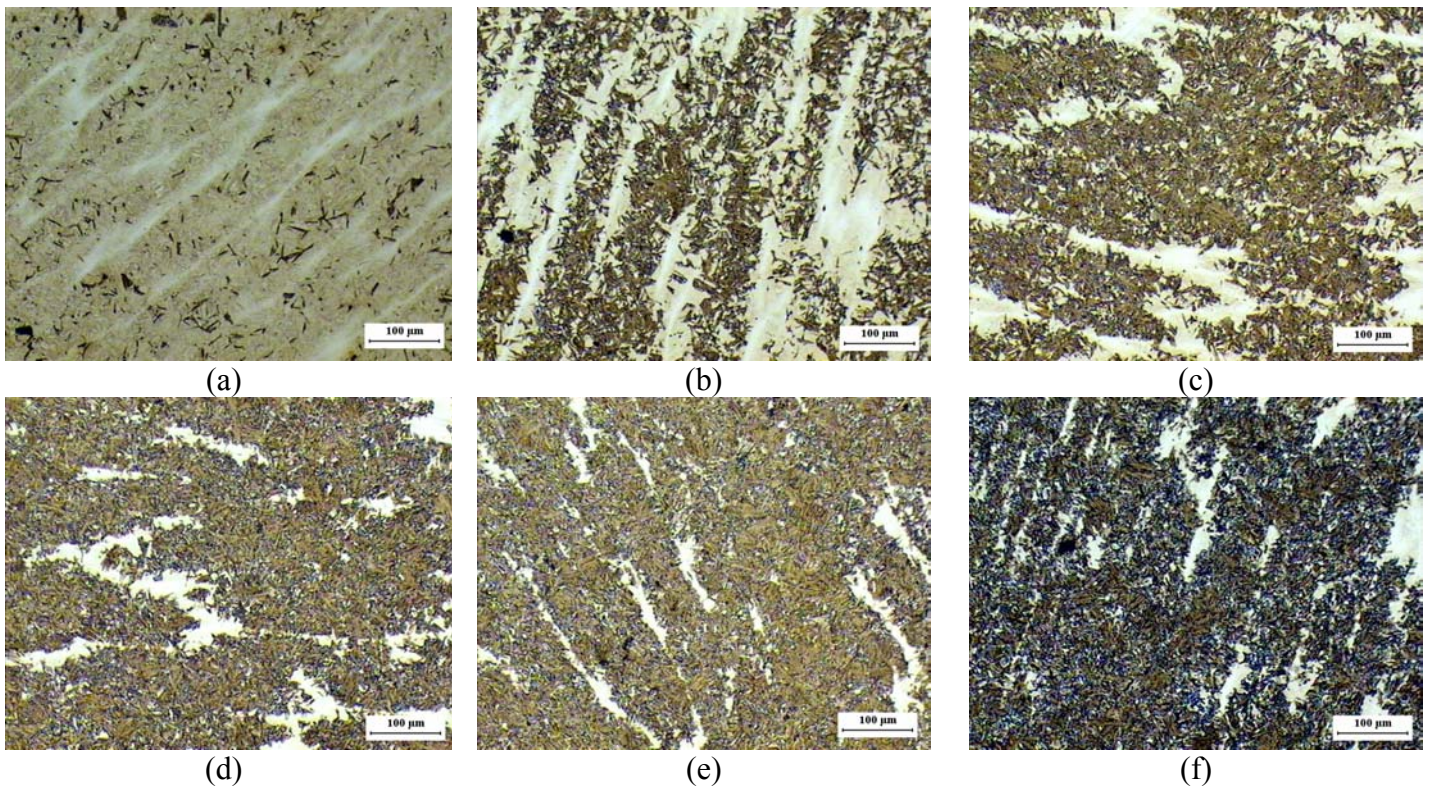


Fig. VI.8. Evolución de la fracción de volumen de bainita con el tiempo a 400 °C en el acero C2i: (a) 60 s, (b) 180 s, (c) 300 s, (d) 600 s, (e) 900 s y (f) 1800 s.

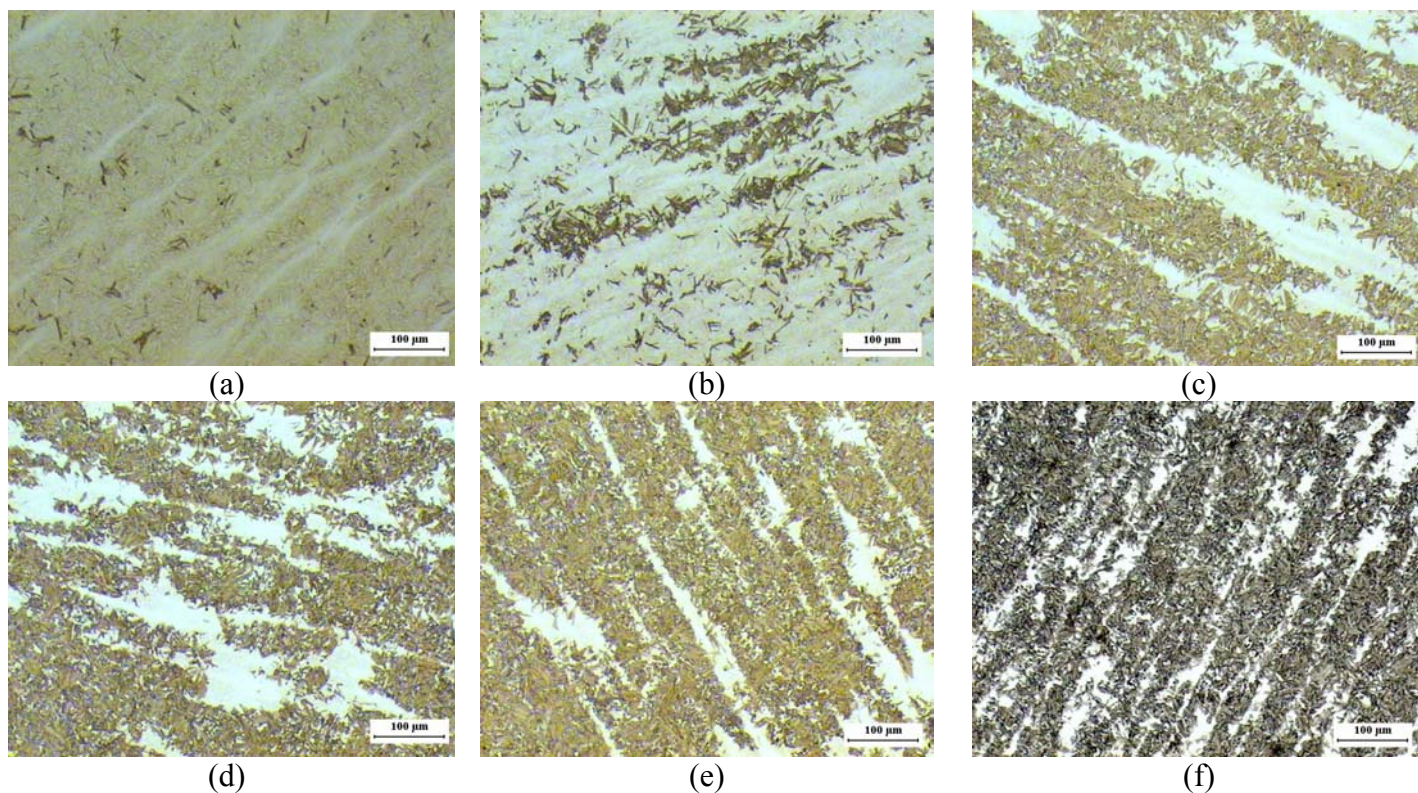


Fig. VI.9. Evolución de la fracción de volumen de bainita con el tiempo a 400 °C en el acero C5: (a) 60 s, (b) 180 s, (c) 300 s, (d) 600 s, (e) 900 s y (f) 1800 s.

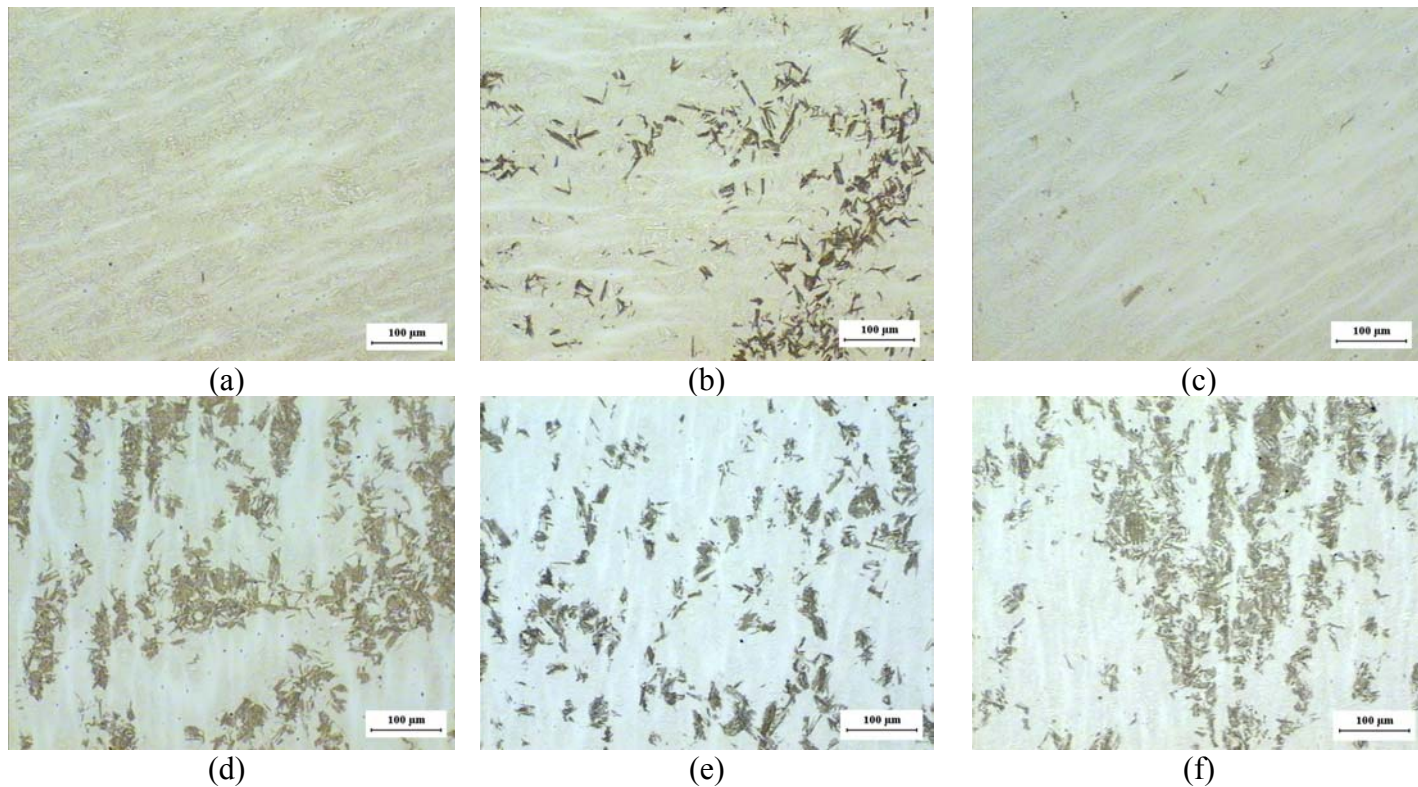


Fig. VI.10. Evolución de la fracción de volumen de bainita con el tiempo a 400 °C en el acero C7i: (a) 60 s, (b) 180 s, (c) 300 s, (d) 600 s, (e) 900 s y (f) 1800 s.

VI.3 IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO Y ANÁLISIS DE INFLUENCIAS

VI.3.1 Implementación Numérica del Modelo

Una vez caracterizada la cinética de la transformación bainítica en los aceros C2i, C5i y C7i, los resultados obtenidos han sido utilizados en la validación del modelo presentado en la Sección II.4 para la predicción de la fracción de volumen de bainita. Dicho modelo ha sido programado en código FORTRAN 90 para su estudio. El código fuente del mismo se puede encontrar en el Apéndice III.

La Fig. VI.11 muestra un diagrama de flujo del programa informático desarrollado. Los datos de entrada del programa son la composición química del acero, el tamaño de grano austenítico y la temperatura de tratamiento isotérmico a la que se deseen realizar las predicciones. Existe la opción de incluir el valor experimental de la fracción de volumen máxima de bainita formada a la temperatura de tratamiento isotérmico, si ésta es conocida, para disminuir el error en el caso en el que la Ec. I.19 para el cálculo teórico de dicha magnitud no condujese a buenos resultados o no fuese aplicable. Por otra parte, se puede elegir entre el criterio de la línea T_0 y el de la línea T_0' para la realización del cálculo del contenido en carbono de la austenita residual.

El sistema de ecuaciones diferenciales característico del modelo se ha resuelto, en cada instante de tiempo, aplicando el método numérico de Runge-Kutta de cuarto orden¹⁵⁷.

El programa proporciona como salida la evolución temporal de la fracción de volumen de bainita normalizada en borde de grano y en subunidades previamente formadas, $\xi_{\alpha_b-g}(t)$ y $\xi_{\alpha_b-s}(t)$, como solución de las Ecs. II.61, II.65 y II.79 en cada instante de tiempo. La fracción de volumen total de bainita normalizada a la máxima que se puede formar en cada instante de tiempo, $\xi_{\alpha_b}(t)$, se obtiene como:

$$\xi_{\alpha_b}(t) = \xi_{\alpha_b-g} + \xi_{\alpha_b-s} \quad \text{Ec. VI.1}$$

A partir de los valores de $\xi_{\alpha_b-g}(t)$ y $\xi_{\alpha_b-s}(t)$, se obtienen los de las fracciones de volumen de bainita formadas en borde de grano y en subunidades, $v_{\alpha_b-g}(t)$ y $v_{\alpha_b-s}(t)$, sin más que aplicar las Ecs. II.53 y II.54. A su vez la fracción de volumen total de bainita, $v_{\alpha_b}(t)$, formada en cada instante de tiempo se calcula como:

$$v_{\alpha_b}(t) = v_{\alpha_b-g}(t) + v_{\alpha_b-s}(t) \quad \text{Ec. VI.2}$$

El modelo proporciona, además, la evolución de los parámetros siguientes, todos ellos definidos en la Sección II.4.

- $N_{\alpha_b-g}(t)$ y $N_{\alpha_b-s}(t)$: Ecs. II.74 y II.76.
- $x_\gamma(t)$ y $\Delta G_m(t)$: Ec. II.100 y Apéndice II.
- $I_{\alpha_b-g}(t)$ e $I_{\alpha_b-s}(t)$: Ecs. II.77 y II.97.

Siendo:

$N_{\alpha_b-g}(t)$: Núcleos de bainita en borde de grano austenítico en el instante t .

$N_{\alpha_b-s}(t)$: Núcleos de bainita en subunidades previamente formadas en el instante t .

$x_\gamma(t)$: Contenido de carbono de la austenita residual en el instante t .

$\Delta G_m(t)$: Energía libre para la nucleación máxima en el instante t .

$I_{\alpha_b-g}(t)$: Velocidad de nucleación de subunidades en borde de grano austenítico en el instante t .

$I_{\alpha_b-s}(t)$: Velocidad de nucleación de subunidades en las formadas previamente en el instante t .

En la Tabla VI.3 se incluyen los valores de cada uno de los parámetros utilizados en la ejecución del programa informático desarrollado.

La aplicación de la Ec. I.19 en el cálculo de la fracción máxima de volumen de bainita requiere el uso de los modelos descritos en el Apéndice I para el cálculo de la línea T_0' correspondiente al material objeto de estudio. Asimismo, se han aplicado los modelos termodinámicos descritos en el Apéndice II para el cálculo de $\Delta G_m(t)$. La aplicación de estos modelos ha requerido el uso de algunas subrutinas previamente programadas en Fortran 90 de libre acceso en Internet¹⁵⁸. En cuanto a la composición química, estas subrutinas tienen el intervalo de validez que se indica a continuación:

- Carbono: Entre 0,001% y 2,0% en masa.
- Silicio: Hasta un 2,5% en masa.
- Manganeso: Hasta un 3,5% en masa.
- Níquel: Hasta un 3,5% en masa.
- Molibdeno: Hasta un 3,5% en masa.
- Cromo: Hasta un 3,5% en masa.
- Vanadio: Hasta un 1,5% en masa.
- Cobalto: Hasta un 4,0% en masa.
- Cobre: Hasta un 4,0% en masa.
- Aluminio: Hasta un 2,0% en masa.
- Wolframio: Hasta un 2,0% en masa.

Por otra parte, antes de realizar una predicción de la cinética de la transformación bainítica a una temperatura determinada, es conveniente comprobar si esta temperatura se encuentra dentro del intervalo de temperaturas característico de la transformación bainítica. Para ello se ha incluido en el programa informático el cálculo teórico de las temperaturas M_S , W_S y B_S a partir del método termodinámico de Bhadeshia en el intervalo de temperaturas (200°C, 895°C), además de algunas estimaciones de las temperaturas M_S ¹⁵⁹⁻¹⁶⁴ y B_S ¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ mediante diversos modelos empíricos.

Tabla VI.3. Valores numéricos de los parámetros utilizados en el programa desarrollado.

<i>Constantes Universales</i>	
Parámetro	Valor
h (Constante de Plank), J·s	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$
k_B (Constante de Boltzmann), J·K ⁻¹	$1,380658 \cdot 10^{-23}$
R (Constante de los gases), J·mol·K ⁻¹	8,31451
<i>Geometría del Sistema</i>	
Parámetro	Valor
$S\gamma$	Ec. IV.5
$V\gamma$	Ec. IV.6
u_e	Ec. I.8
u_l	$50 \cdot u_e$
u_a	$50 \cdot u_e$
<i>Constantes del modelo</i>	
Parámetro	Valor
K_{Ng}	$1,0 \cdot 10^{-10}$
K_{Ns}	$2,0 \cdot 10^{-10}$
K_e	38
K_{2e} , J·mol ⁻¹	130000

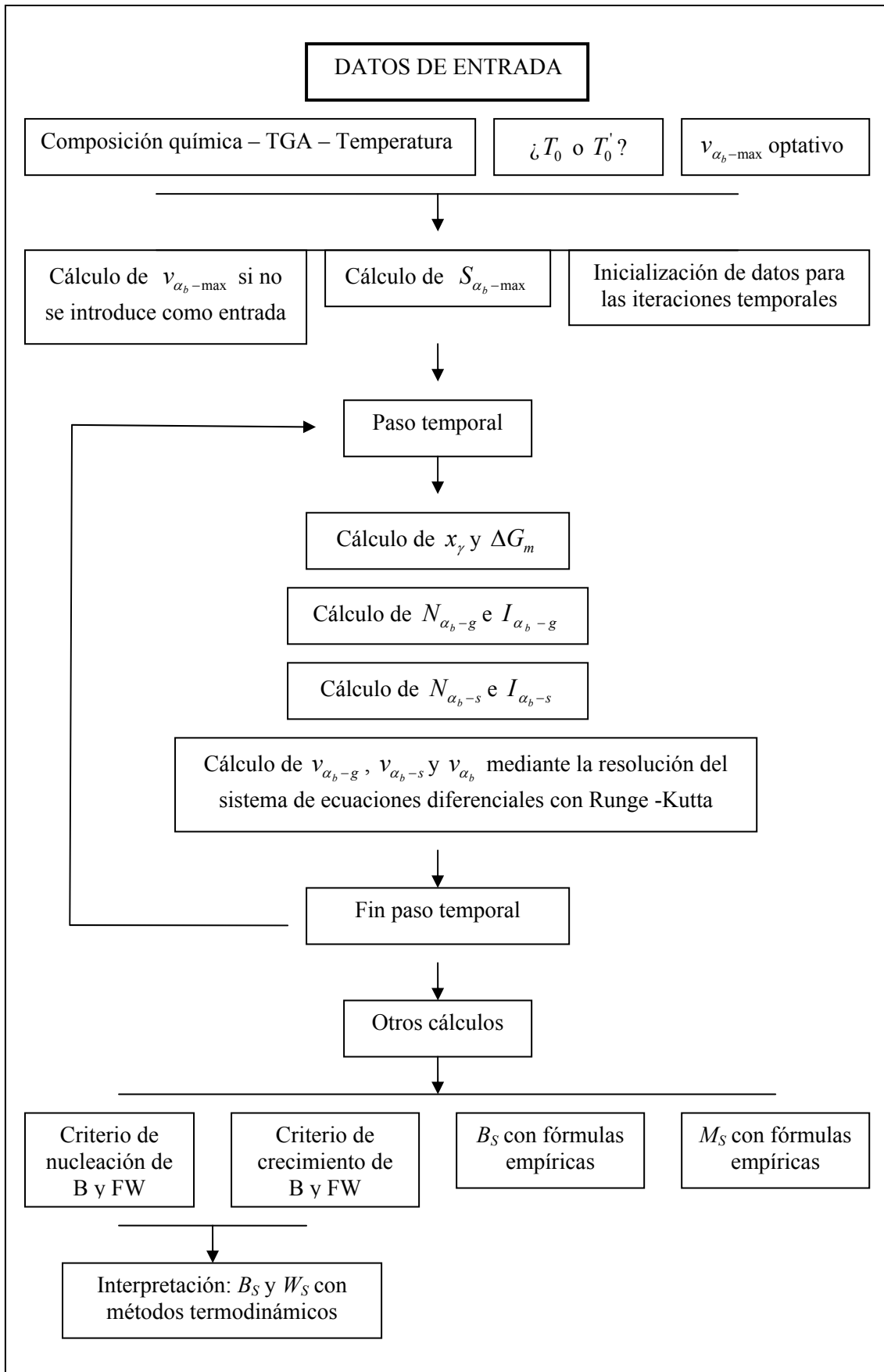


Fig. VI.11. Diagrama de flujo del programa desarrollado.

VI.3.2 Estudio Teórico de las Tendencias en las Predicciones

A continuación se muestran las tendencias obtenidas en las predicciones del modelo ante variaciones en la composición química del material, el tamaño de grano austenítico y la temperatura del tratamiento isotérmico.

VI.3.2.1 Tendencias en Función de la Composición Química

Se han estudiado las variaciones que sufren las predicciones del modelo propuesto en función de la composición química del material. En este apartado únicamente se muestran las tendencias obtenidas ante cambios en la concentración de carbono, manganeso y cobalto. Estos dos últimos elementos han sido elegidos debido a su representatividad pues, según se ha explicado en la Sección III.4, se espera que conduzcan a diferentes efectos sobre la cinética de la transformación bainítica. Los demás elementos de los grupos del cobalto y el manganeso dan lugar a tendencias similares a ambos elementos, respectivamente.

Resultados ante Variaciones en el Contenido de Carbono

En la Tabla VI.4 se muestran las composiciones químicas teóricas seleccionadas para realizar el estudio del efecto del carbono sobre las predicciones del modelo. Se añaden predicciones de las temperaturas B_S y M_S según el modelo termodinámico de Bhadeshia^{116,117}, implementado dentro del programa construido, para así establecer el rango de temperaturas bainítico. No existe una temperatura T_h en estas composiciones, pues la condición de nucleación de bainita se verifica para todas las temperaturas evaluadas. Para la realización de los cálculos, se ha escogido un dato de entrada de tamaño de grano austenítico (TGA) de 40 μm .

Tabla VI.4. Composición química y temperaturas B_S y M_S de las aleaciones teóricas elegidas para estudiar el efecto del carbono según el modelo propuesto.

Aleación Teórica	C (%masa)	B_S (°C)	M_S (°C)
Fe-0,2C	0,20	625	480
Fe-0,3C	0,30	585	435
Fe-0,5C	0,50	525	355

Según se deduce de la Tabla VI.4, 500°C es una temperatura adecuada para comparar las predicciones en la cinética de las tres aleaciones. Según se muestra en la Fig. VI.12(a), cada acero comienza la transformación con diferente concentración de carbono en la austenita, x_γ , correspondiente a la concentración nominal de carbono del material. El valor de x_γ evoluciona a lo largo de la transformación hacia un mismo valor en los tres casos pues, de acuerdo con la teoría de la transformación incompleta, la

concentración original de carbono del material no influye en la línea T_0' , que es la que determina el contenido en carbono de la austenita residual al final de la transformación bainítica. Al final de la transformación, por tanto, los tres aceros poseen una austenita residual de la misma composición química. Este es el motivo por el que la evolución temporal de ΔG_m , que depende de la composición química del material, tiende a un mismo valor común a los tres aceros, como se observa en la Fig. VI.12(b).

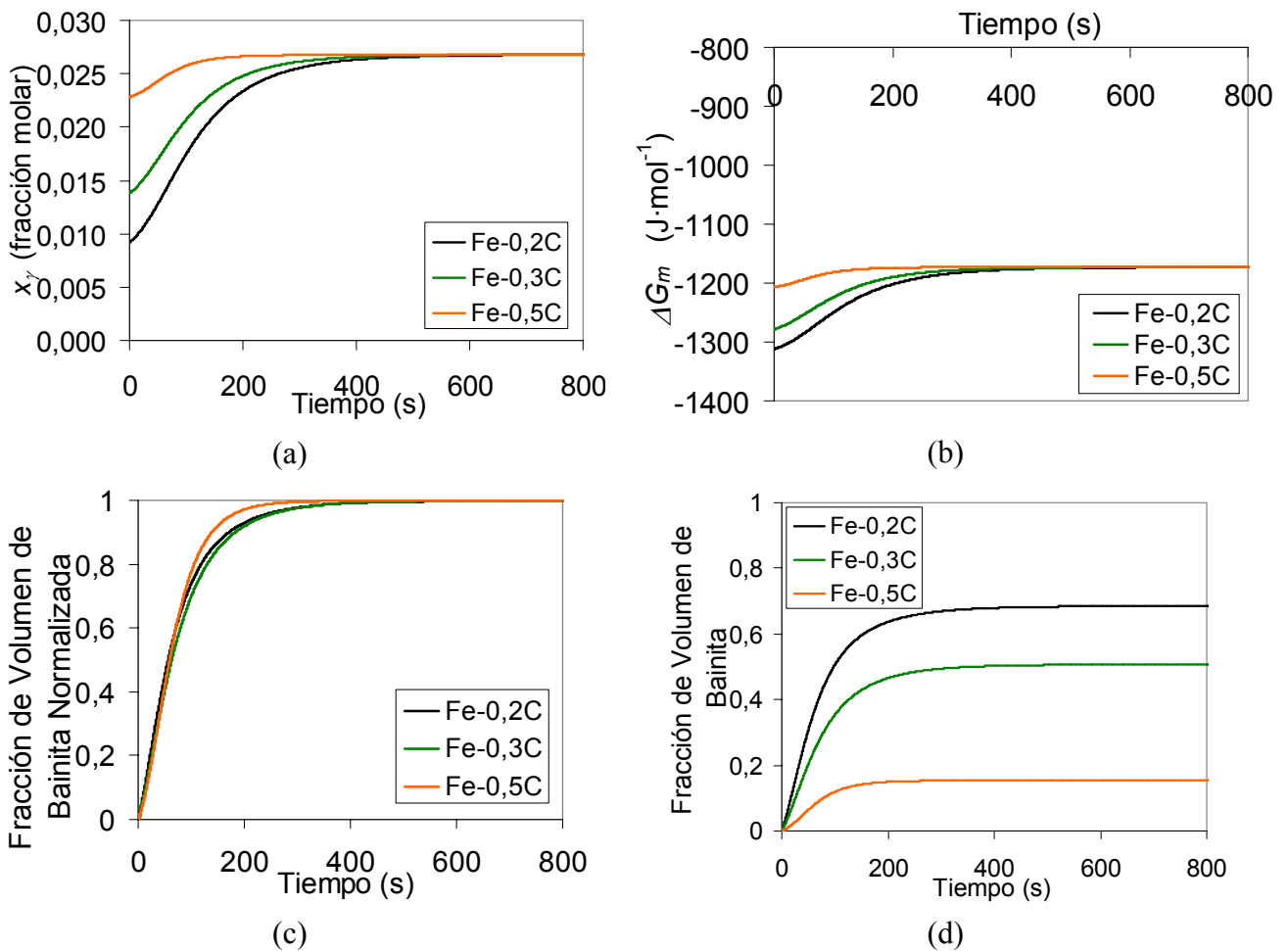


Fig. VI.12. Predicción de las evoluciones temporales a 500°C de (a) x_γ , (b) ΔG_m , (c) ξ_b y (d) v_b correspondientes a los tres aceros de la Tabla VI.4.

El valor de ΔG_m es menor a medida que la concentración en carbono del material es más baja. Así, el menor ΔG_m inicial se obtiene en Fe-0,2C, lo cual provoca que en los instantes iniciales esta aleación posea una cinética de transformación bainítica más rápida que las demás. Sin embargo, la aleación Fe-0,5C posee una concentración en carbono nominal más próxima al valor de x_γ final, valor al que se acerca en poco tiempo, lo que da lugar a que adquiera ventaja cinética sobre las demás aleaciones. Finalmente, en la representación de las curvas de fracción de volumen de bainita normalizada a la máxima que se puede formar (Fig. VI.12(c)) se observa que todas las aleaciones invierten aproximadamente el mismo tiempo en alcanzar el final de la

transformación. Por su parte, la Fig. VI.12(d) muestra que a una misma temperatura de transformación, como es de esperar, la fracción máxima de volumen de bainita que se puede formar en cada material es mayor cuanto menor es la concentración en carbono de la muestra.

Resultados ante Variaciones en el Contenido de Manganeso

Las composiciones químicas elegidas para el estudio de la influencia del manganeso en la cinética de la transformación bainítica según el modelo propuesto, se muestran en la Tabla VI.5, acompañadas por predicciones de las temperaturas T_h , B_S y M_S para reconocer el intervalo de temperaturas bainítico. En las sucesivas predicciones que se exponen a continuación, se ha supuesto un TGA típico de 40 μm para la realización de los cálculos.

Tabla VI.5. Composición química y temperaturas T_h , B_S y M_S de las aleaciones teóricas elegidas para estudiar el efecto del manganeso según el modelo propuesto.

Aleación Teórica	C (%masa)	Mn (%masa)	T_h (°C)	B_S (°C)	M_S (°C)
Fe-0,3C	0,30	---	--- (*)	585	435
Fe-0,3C-1Mn	0,30	1,00	--- (*)	540	390
Fe-0,3C-2Mn	0,30	2,00	514	495	345
Fe-0,3C-3Mn	0,30	3,00	405	405	300

(*) La temperatura T_h no se especifica cuando la condición de nucleación de bainita se verifica para todas las temperaturas.

En la Fig. VI.13 se presentan las predicciones correspondientes a las composiciones Fe-0,3C, Fe-0,3C-1Mn y Fe-0,3C-2Mn a una temperatura de 450°C. La composición con menor contenido en manganeso posee menor valor inicial y final de ΔG_m , como se observa en la Fig. VI.13(b), lo cual se traduce en una cinética más rápida tal y como se desprende de la Fig. VI.13(d). Los valores finales de x_γ , según se observa en la Fig. VI.13(a), sugieren que la adición de Mn al material desplaza la línea T_0' a la izquierda, es decir, hacia menores contenidos de carbono de la austenita al final de la transformación, lo cual se traduce en una menor fracción de volumen máxima de bainita (Ec. I.19), como se muestra en la Fig. VI.13(c). Asimismo, el desplazamiento de la línea T_0' hacia menores contenidos en carbono con la adición de Mn, conlleva que la aleación con más manganeso posea un contenido en carbono más cercano al que la austenita debe alcanzar al final de la transformación (Fig. VI.13(a)). Esto concuerda con que leve variación de ΔG_m a lo largo de toda la transformación en la aleación con más manganeso, debido a que en esta la austenita residual cambia de composición química en menor medida que el resto de las aleaciones

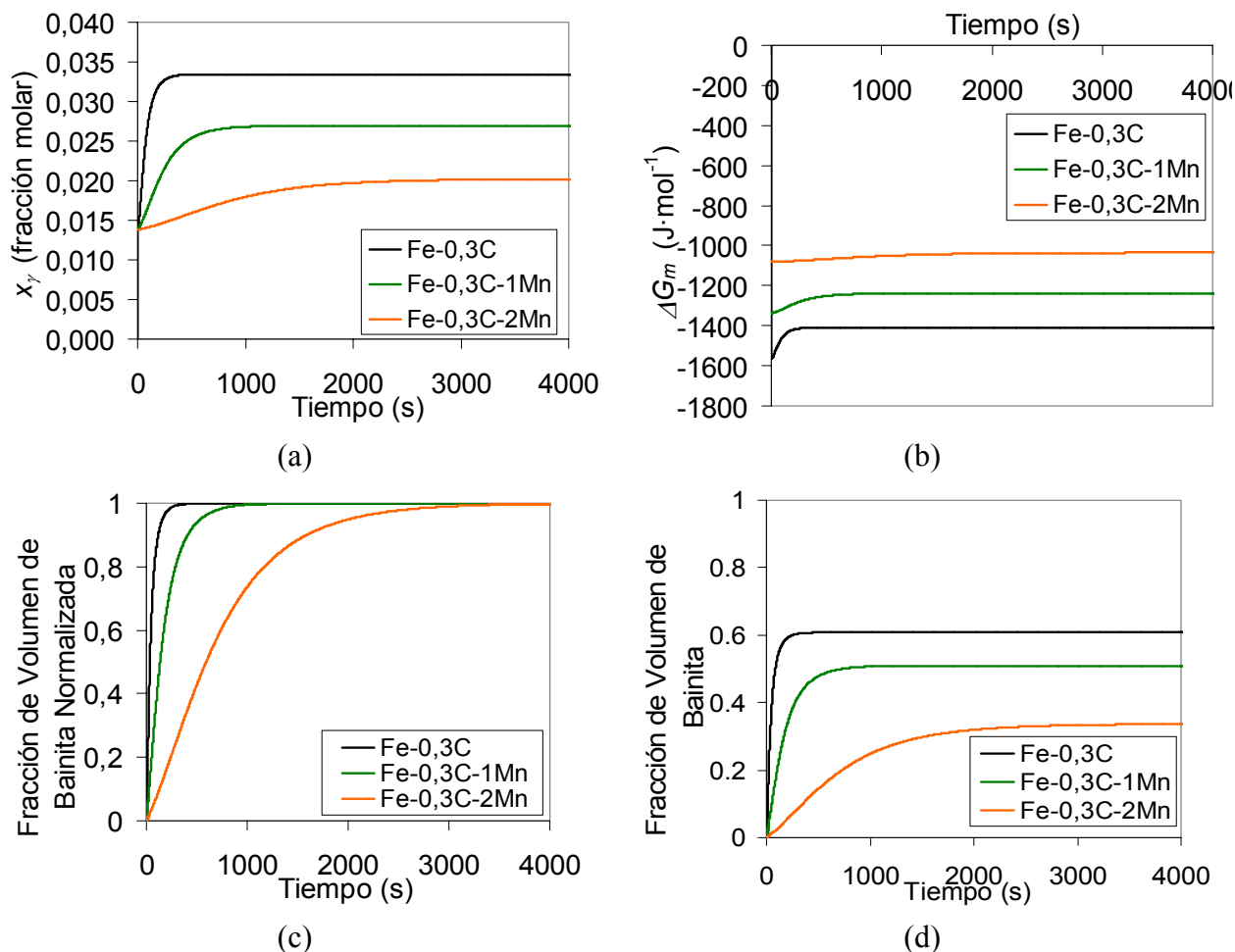


Fig. VI.13. Predicción de las evoluciones temporales a 450°C de (a) x_γ , (b) ΔG_m , (c) ξ_b y (d) v_b correspondientes a los aceros Fe-0,3C, Fe-0,3C-1Mn y Fe-0,3C-2Mn.

Considérense ahora los resultados correspondientes a las aleaciones Fe-0,3C-2Mn y Fe-0,3C-3Mn evaluadas 50°C por debajo de su temperatura T_h , es decir, a 465°C la primera y a 355°C la segunda. Los resultados se muestran en la Fig. VI.14.

En este caso, la composición con más manganeso posee un menor valor de ΔG_m a lo largo de toda la transformación. Asimismo, la temperatura de evaluación en el caso de la aleación con más manganeso ha sido lo suficientemente elevada como para dar lugar a un mayor valor de x_γ de acuerdo con la línea T_0' (Fig. VI.14(a)). Sin embargo, obsérvese en la Fig. VI.14(c) que aún en este caso, la aleación con más manganeso, Fe-0,3C-3Mn, evaluada a 355°C posee una cinética de transformación más lenta. Por tanto, se deduce que en el modelo propuesto, la temperatura por sí misma ejerce también una importante influencia. Esta situación se entiende teniendo en cuenta que el proceso de nucleación de bainita involucra difusión de carbono.

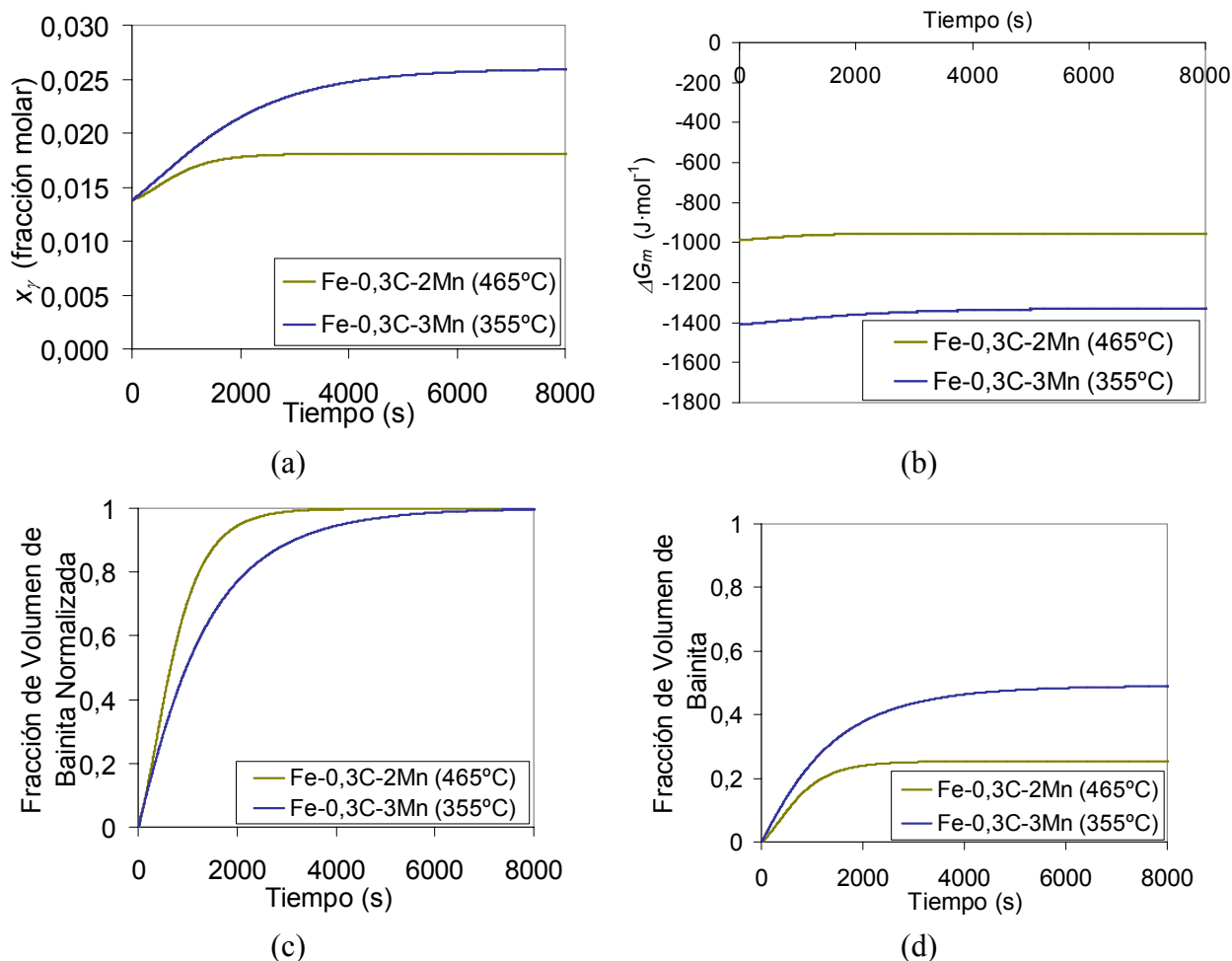


Fig. VI.14. Predicción de las evoluciones temporales de (a) x_γ , (b) ΔG_m , (c) ξ_b y (d) v_b , correspondientes a los aceros Fe-0,3C-2Mn y Fe-0,3C-3Mn a 465°C y 355°C respectivamente.

Resultados ante Variaciones en el Contenido de Cobalto

En la Tabla VI.6 se muestra la composición química de las aleaciones teóricas elegidas para estudiar las predicciones del modelo bajo diferentes contenidos de cobalto, así como las temperaturas B_S y M_S características. En estas aleaciones no existe una temperatura T_h , pues se ha encontrado que la condición de nucleación de bainita se verifica para todas las temperaturas.

En concreto, en la Fig. VI.15 se muestran los resultados correspondientes a las predicciones de cinética de la transformación bainítica a una temperatura de 500°C. A una misma temperatura de transformación, el cobalto conduce a una disminución de ΔG_m , dando lugar también a un mayor x_γ , es decir, a un desplazamiento de la línea T'_0 hacia mayores contenidos en carbono. En consecuencia, el cobalto acelera la cinética de la transformación bainítica y conlleva un mayor valor de la fracción máxima de volumen de bainita al final de la transformación. Efectivamente, este resultado está de

acuerdo con estudios teóricos previos (como el efectuado en la Sección III.3) y con diversas evidencias experimentales¹²¹.

Tabla VI.6. Composición química y temperaturas B_S y M_S de las aleaciones teóricas elegidas para estudiar el efecto del Mn según el modelo propuesto.

Aleación Teórica	C (%masa)	Co (%masa)	B_S (°C)	M_S (°C)
Fe-0,3C	0,30	--	585	435
Fe-0,3C-1Co	0,30	1,00	605	455
Fe-0,3C-2Co	0,30	2,00	620	470

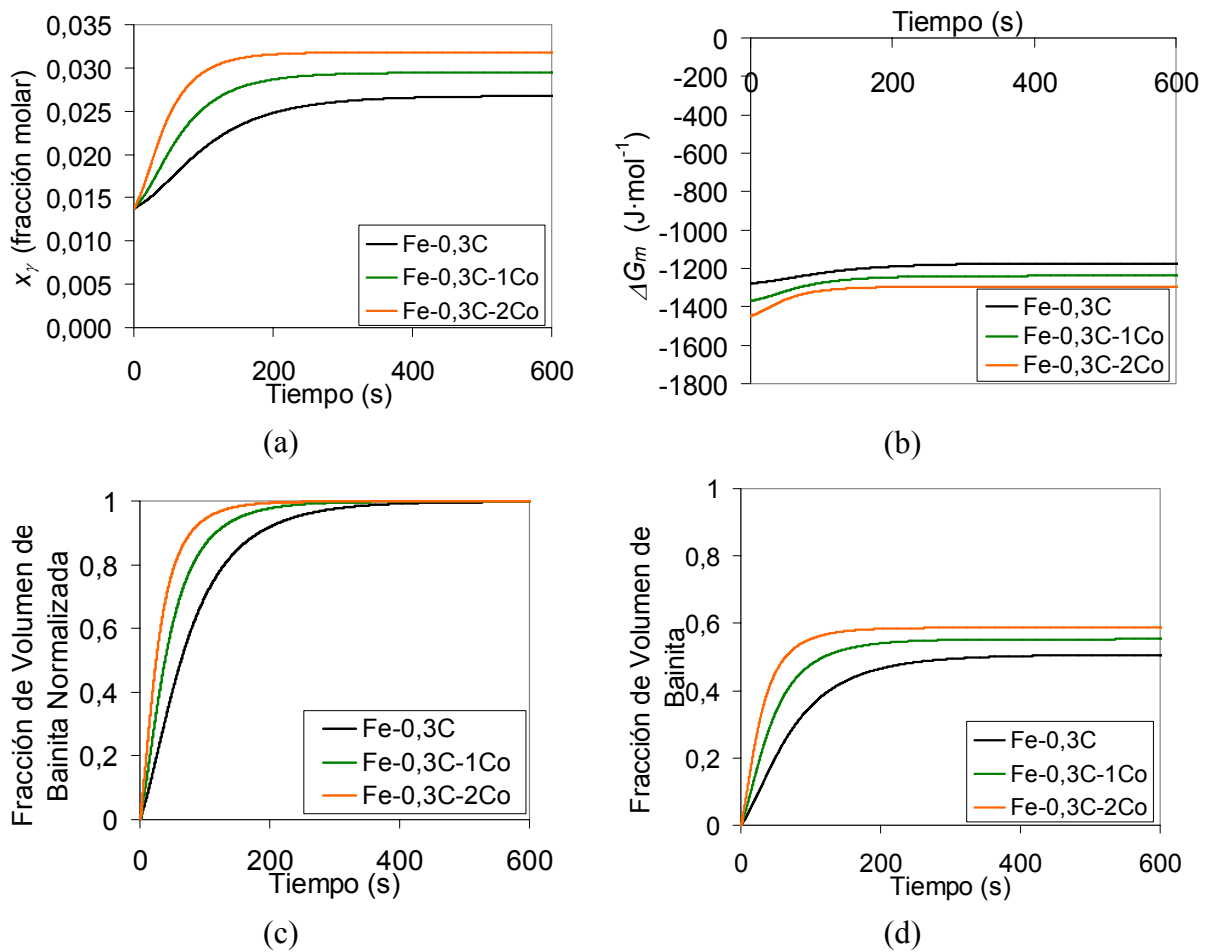


Fig. VI.15. Predicción de las evoluciones temporales a 500°C (a) x_γ , (b) ΔG_m , (c) ξ_b y (d) v_b correspondientes a los aceros Fe-0,3C, Fe-0,3C-1Co y Fe-0,3C-2Co.

VI.3.2.2 Tendencias con el Tamaño de Grano Austenítico

Resultados preliminares del modelo demuestran que un menor TGA implica una cinética global de la transformación bainítica más rápida. En cuanto a la importancia relativa en la cinética global de la nucleación en borde de grano frente a la nucleación en subunidad, se pueden observar dos situaciones posibles en las predicciones. Para ilustrarlas, se ha utilizado una aleación Fe-C-Si-Ni-Co como la que se muestra en la Tabla VI.7, utilizando TGA de 80 y 160 μm .

Tabla VI.7. Composición química y temperaturas B_S y M_S de la aleación teórica Fe-C-Si-Ni-Co.

C (%masa)	Si (%masa)	Ni (%masa)	Co (%masa)	B_S (°C)	M_S (°C)
0,10	1,50	2,50	1,00	620	490

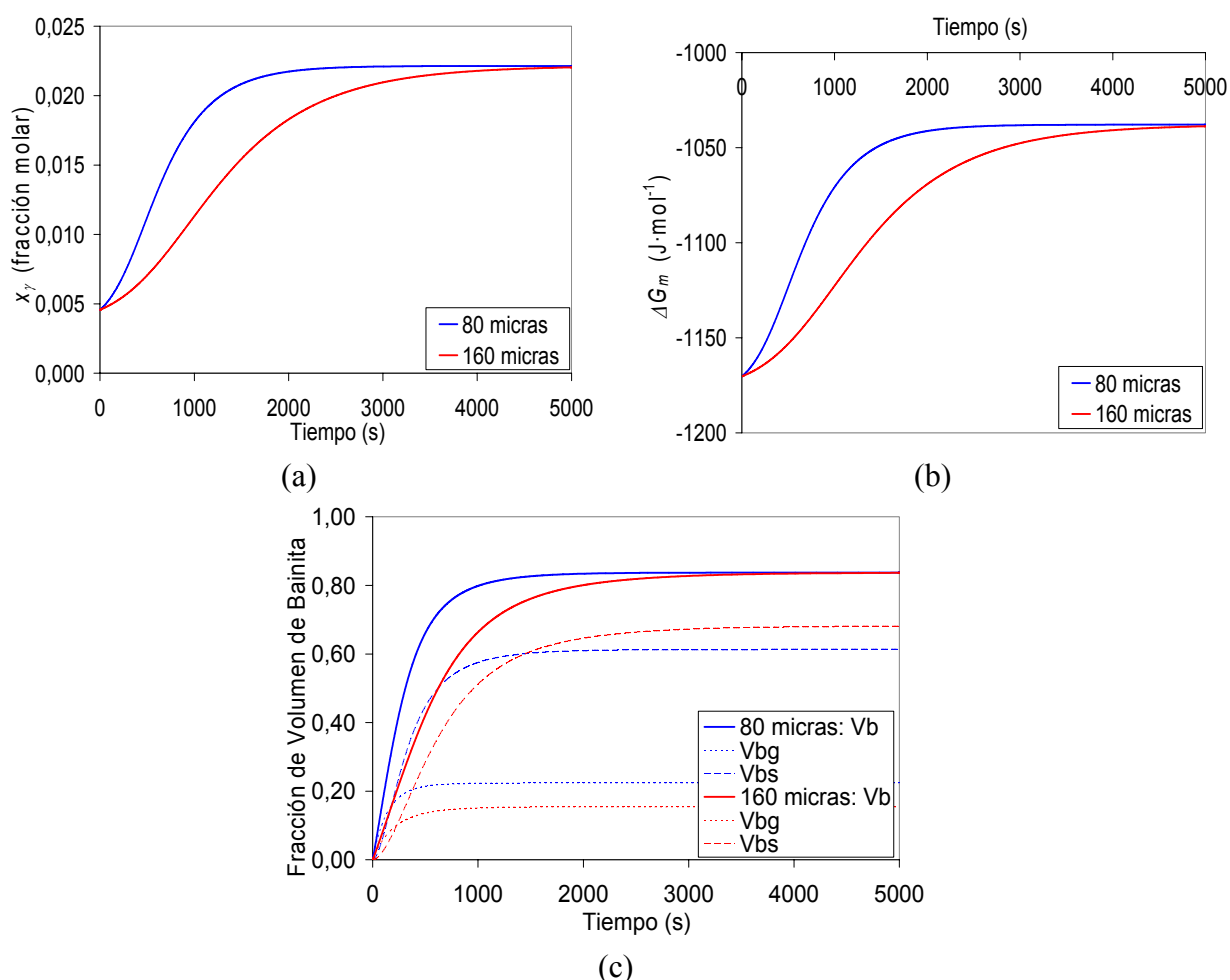


Fig. VI.16. Predicciones para la aleación Fe-C-Si-Ni-Co a 500°C con un TGA de 80 y de 160 μm . Caso 1: $v_{\alpha_b-\text{max}}$ elevado (V_b : Fracción de volumen de bainita total; V_{bg} : fracción de volumen de bainita formada en borde de grano; V_{bs} : Fracción de volumen de bainita formada en subunidades previamente formadas).

Caso 1: $v_{\alpha_b-\max}$ elevado: El modelo predice que la $v_{\alpha_b-\max}$ es, aproximadamente, 0,84 tras un tratamiento isotérmico a 500°C. Para un TGA de 80 y de 160 μm , esa cantidad de bainita no podría repartirse únicamente en la superficie de borde de grano austenítico, sino que es obligada la nucleación en subunidad. Como han de producirse ambos tipos de nucleación, el peso de la nucleación en borde de grano es mayor en granos pequeños, pues en granos pequeños la superficie disponible con respecto al volumen total es mayor. Así, el resultado de fracción de volumen de bainita nucleada en borde de grano obtenido con un grano 160 μm es menor que con 80 μm , lo cual se reproduce en la Fig. VI.16.

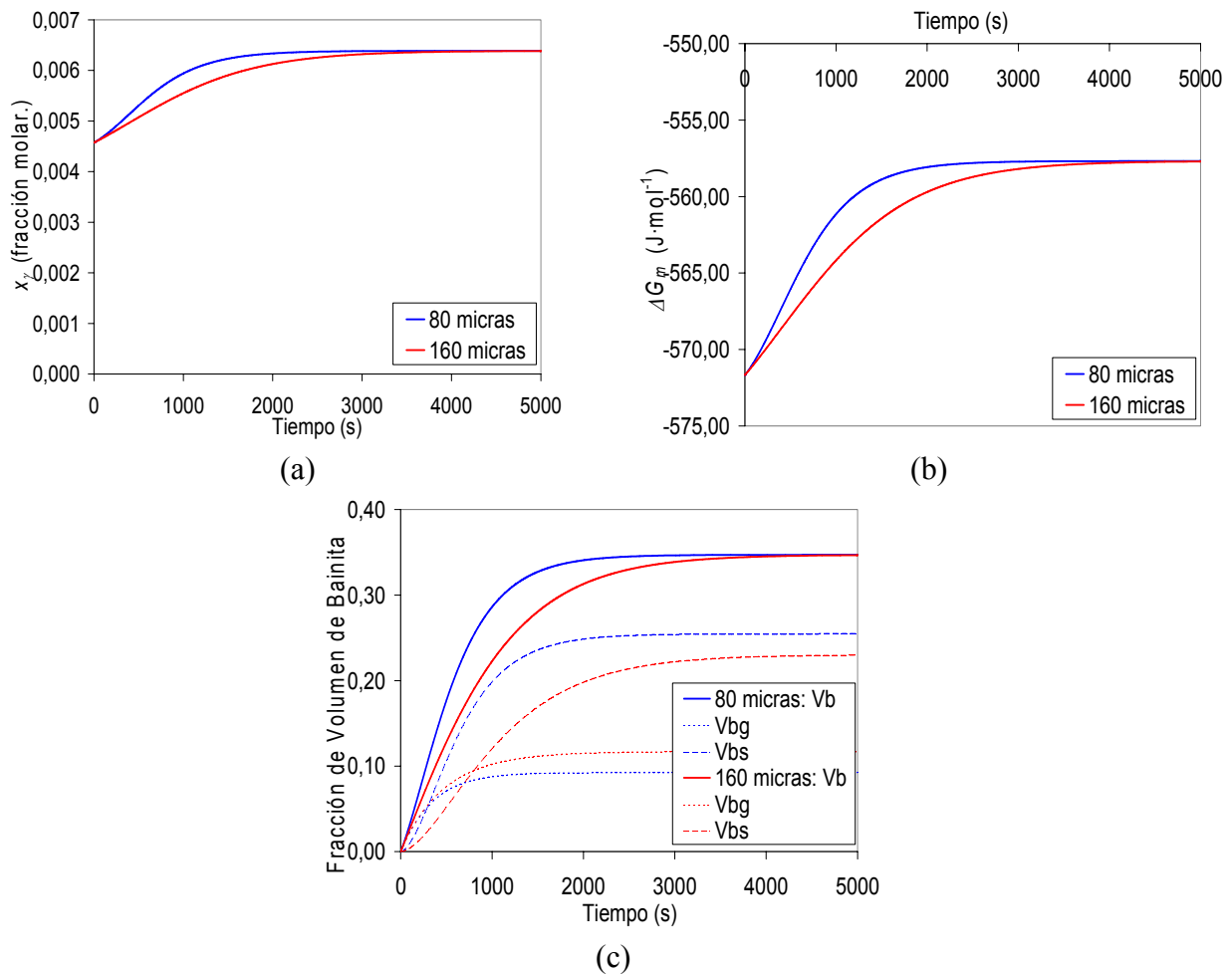


Fig. VI.17. Predicciones para la aleación Fe-C-Si-Ni-Co a 610°C con un TGA de 80 y de 160 micras. Caso 2: $v_{\alpha_b-\max}$ bajo. (V_b : Fracción de volumen de bainita total; V_{bg} : fracción de volumen de bainita formada en borde de grano; V_{bs} : Fracción de volumen de bainita formada en subunidades previamente formadas).

Caso 2: $v_{\alpha_b-\max}$ bajo : Si el tratamiento isotérmico se realiza a 610°C, el modelo predice un $v_{\alpha_b-\max}$ de aproximadamente 0,35. Esta cantidad de bainita, suponiendo que cada subunidad de bainita mide aproximadamente 10 μm de altura, podría formarse únicamente en borde de grano para un TGA de 80 y 160 μm . La nucleación en subunidad no sería necesaria. De producirse nucleación en subunidad, es más probable

que ocurra en granos pequeños, donde la superficie disponible para nucleación en borde de grano con respecto al volumen disponible es menor. Así, con granos de 80 micras la nucleación en subunidad tiene más peso que en el grano de 160 micras. En global, se verifica también que un mayor TGA da lugar a una cinética total más lenta. En la Fig. VI.17 se observa que el modelo predice este comportamiento.

VI.4 VALIDACIÓN DEL MODELO

VI.4.1 Validación con los Resultados de Cinética de los Aceros de la Primera Serie

En el modelo propuesto, se considera que la concentración de austenita residual a lo largo de la transformación sigue la línea T_0' . En las Fig. VI.5 se ha comparado el contenido en carbono de la austenita retenida medida experimentalmente en los aceros C2i, C5i y C7i con el de la línea T_0' de acuerdo con el modelo mostrado en el Apéndice I. Aquella figura sugiere que las medidas experimentales de austenita retenida sobreestiman ligeramente el valor del contenido en carbono de la austenita residual. Resultado nada sorprendente si se tiene en cuenta que los bloques de austenita residual con un menor contenido en carbono que las láminas de austenita residual han podido transformar a martensita durante el temple. En este sentido, se ha demostrado que el uso de la línea T_0' para la estimación del contenido en carbono de la austenita residual en el modelo propuesto es el más adecuado.

Por otro lado, se ha evaluado la aplicabilidad de la Ec. I.19 para el cálculo de la fracción máxima de volumen de bainita en el caso particular de los aceros C2i, C5i y C7i. La Fig. VI.18 muestra la correlación entre los valores predichos de $v_{\alpha_b-\max}$ a partir de la aplicación de la Ec. I.19 tomando los valores de contenido en carbono de la línea T_0' y los medidos experimentalmente. Se observa que, en general, los valores de $v_{\alpha_b-\max}$ que predice la Ec. I.19 son menores que los experimentales. Esta diferencia puede ser aplicable a la distribución no uniforme de carbono en la austenita residual, tal y como se ha explicado en la Sección I.3.3. A las temperaturas por debajo de la LB_S , esta diferencia también se puede atribuir además a que el consumo de carbono para la formación de los carburos en las placas de ferrita bainítica no es tenido en cuenta en la Ec. I.19 y conduce a que la transformación bainítica acabe en un estadio posterior al considerado en dicha ecuación, dando lugar a la formación de una mayor fracción de volumen de ferrita bainítica. Por tanto, la Ec. I.19 no es estrictamente aplicable, pues no predice correctamente la fracción de volumen de bainita formada al final de la transformación. Por consiguiente, el modelo tampoco podría predecir correctamente la fracción de volumen de bainita formada en ningún instante de tiempo.

Como el objetivo de este trabajo es la validación del ritmo de transformación que predice este modelo en los diferentes aceros estudiados, dicha validación de la cinética de la transformación se ha realizado introduciendo el valor medido experimentalmente

de $v_{\alpha_b-\max}$. De este modo se elimina el error asociado únicamente al uso de la Ec. I.19 en las predicciones y se facilita la evaluación de los resultados de cinética de la transformación bainítica predichos por el modelo propuesto. Como se ha dicho anteriormente, se mantiene el uso de la línea T_0' para la evaluación del contenido en carbono de la austenita residual a lo largo de la transformación, pues se ha comprobado que se ajusta con una precisión aceptable a los valores experimentales.

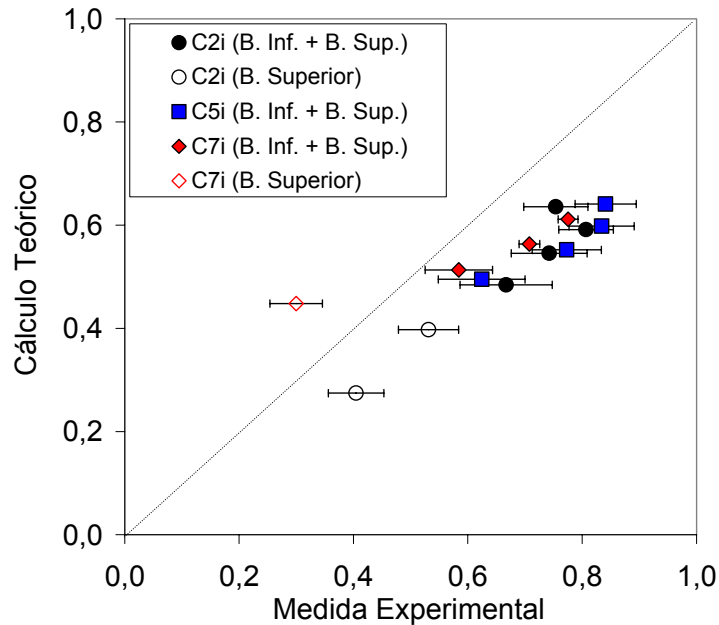


Fig. VI.18. Representación del valor de $v_{\alpha_b-\max}$ predicho a partir de la línea T_0' frente al valor experimental para los aceros C2i, C5i y C7i. (Símbolos huecos corresponden a temperaturas superiores a la LB_S , es decir, bainita únicamente superior).

Acero C2i

La Fig. VI.19(a) muestra las predicciones correspondientes al acero C2i. Se puede observar que las predicciones reproducen con una excelente aproximación los puntos experimentales, especialmente a bajas temperaturas. En la Fig. VI.19(b) se representan las mismas predicciones, aunque mostrando detalladamente el intervalo de tiempo desde el inicio de la transformación hasta los 500 s. Se confirma un gran ajuste entre las predicciones y los valores experimentales.

La Fig. VI.19(c) muestra el grado de acuerdo en cuanto a la predicción de fracción de volumen de ferrita bainítica para cada uno de los instantes de tiempo en los que existe una medida experimental. El acuerdo obtenido ha sido muy elevado, pues los puntos se mantienen alineados de acuerdo con la diagonal marcada en la Figura, dando lugar a un coeficiente de correlación 0,98 cuando se asume un ajuste lineal que pasa por el origen. Esto indica que los puntos se ajustan a la linealidad propuesta. Además, la pendiente de dicho ajuste se obtiene igual a 0,99, muy cercana al 1, es decir, las predicciones no subestiman ni sobreestiman los valores experimentales.

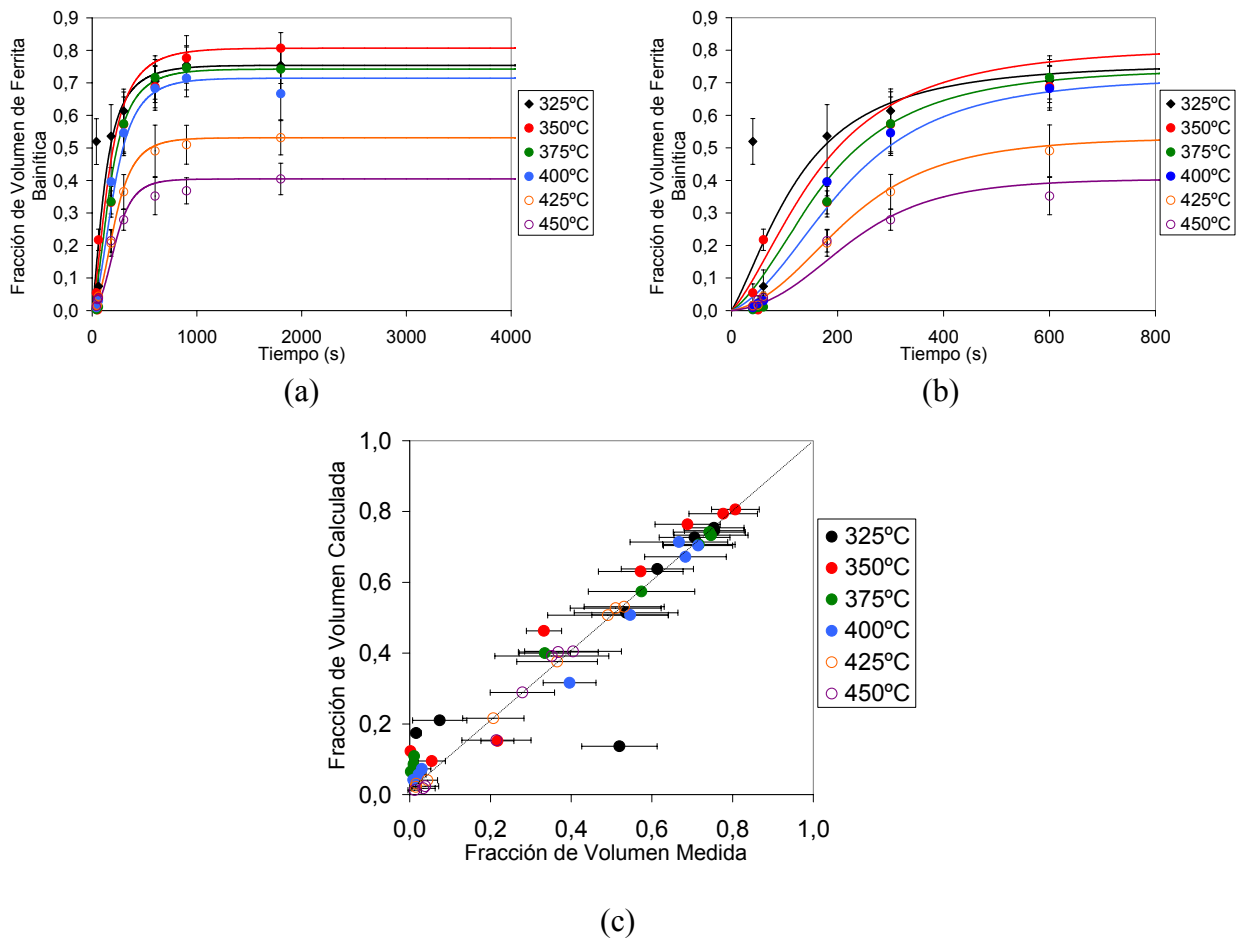


Fig. VI.19. Acero C2i; (a) Predicciones de la cinética de la transformación bainítica en el acero C2i. Los puntos indican valores experimentales. (b) La misma representación particularizada a los primeros 800 s de transformación. (c) Grado de acuerdo entre la fracción de volumen calculada y medida. (Símbolos huecos corresponden a temperaturas superiores a la LB_s , es decir, bainita únicamente superior).

Acero C5i

La Fig. VI.20(a) muestra la cinética de la transformación bainítica correspondiente al acero C5i. Las predicciones en la cinética de la transformación se han ajustado de forma satisfactoria a los valores experimentales, incluso en los casos en los que el producto final es bainita inferior. Este resultado sugiere que la cinética de formación de carburos en el interior de las placas de ferrita bainítica no afecta de modo significativo a la cinética completa de transformación y, como consecuencia, no es un obstáculo en la aplicabilidad del modelo propuesto.

El grado de correlación entre fracciones de volumen de bainita calculadas y medidas es muy elevado como se muestra en la Fig. VI.20(b), dando lugar a un coeficiente de correlación de 0,91 cuando se realiza un ajuste lineal que pasa por el origen de

coordenadas, lo cual corresponde con una baja dispersión de los datos en cuanto a la asunción de dicho modelo. La pendiente correspondiente a dicho ajuste es igual a 1,06, muy cercana al 1 ideal.

Por otra parte, los resultados también indican que el modelo proporcionaría resultados óptimos en las predicciones de la cinética de transformación de estos dos aceros C2i y C5i si se estableciese un método de cálculo adecuado para estimar el valor de $v_{\alpha_b-\max}$ en el caso de la formación de bainita inferior.

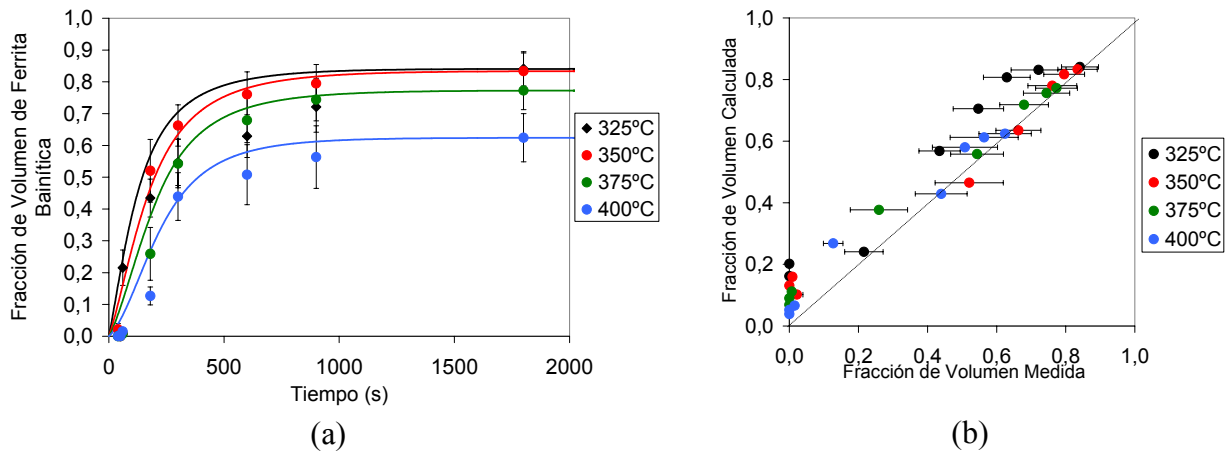


Fig. VI.20. Acero C5i: (a) Predicciones de la cinética de la transformación bainítica (los puntos indican valores experimentales). (b) Grado de acuerdo entre la fracción de volumen calculada y medida. (Símbolos huecos corresponden a temperaturas superiores a la LB_S , es decir, bainita únicamente superior)

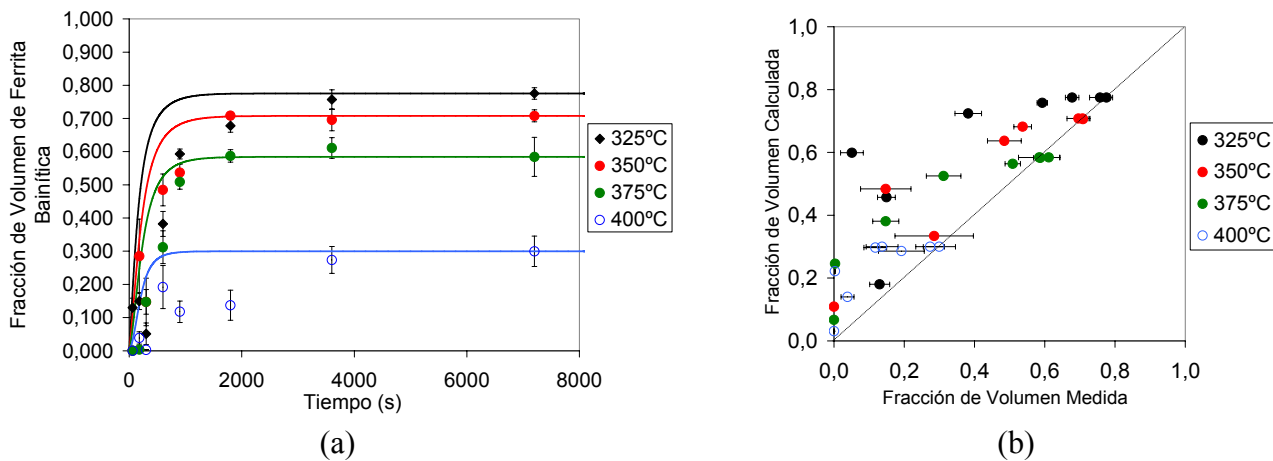


Fig. VI.21. Acero C7i: (a) Predicciones de la cinética de la transformación bainítica (los puntos indican valores experimentales). (b) Grado de acuerdo entre la fracción de volumen calculada y medida. (Símbolos huecos corresponden a temperaturas superiores a la LB_S , es decir, bainita únicamente superior)

En la Fig. VI.21(a) se muestran las predicciones correspondientes al acero C7i. En este caso, el modelo predice una cinética más rápida que la real a todas las temperaturas. La Fig. VI.21(b) muestra la correlación entre las fracciones de volumen de bainita calculadas y medidas experimentalmente. El coeficiente de correlación de un ajuste lineal que pase por el origen es 0,46, proporcionando una pendiente de 1,13. Dicho valor de la pendiente indica que el modelo sobreestima ligeramente los datos experimentales, mientras que el bajo coeficiente de correlación indica una baja alineación de la nube de puntos en torno a la idealidad buscada. Aunque en el diseño de aleaciones llevado a cabo en este trabajo, se ha pretendido que todos los aceros tengan similares características termodinámicas de acuerdo con el modelo de Bhadeshia, es razonable que el elevado contenido en aleación de este acero haya dificultado la modelización de las transformaciones de fase en el mismo.

VI.4.2 Validación con los Resultados de Aceros Utilizados en los Anteriores Modelos

En esta Sección se utilizan datos experimentales de la cinética de la transformación bainítica correspondiente a dos aceros utilizados por otros autores⁸⁵⁻⁹³ en el establecimiento de modelos cinéticos para la transformación bainítica. La composición química y las medidas de tamaño de grano austenítico, correspondiente a una austenización a 1000°C durante 300 s⁸⁷, se muestran en la Tabla VI.8.

Tabla VI.8. Composición química y tamaño de grano austenítico de los aceros utilizados en este estudio.

Acero	Composición química (%masa)							TGA (μm)
	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	V	
FeNiSiC	0,39	2,05	---	4,08	---	---	---	52 \pm 6
300 M	0,44	1,74	0,67	1,85	0,83	0,39	0,09	86 \pm 9

La Fig. VI.22 muestra el grado de acuerdo entre los valores de $v_{\alpha_b-\max}$ predichos aplicando la teoría explicada en el Apéndice I al modelo cinético. Se observa, como ya hicieron otros autores⁹³, que las predicciones en el acero FeNiSiC son muy realistas, aunque no alcanzan el nivel de predicción del acero 300M, en el que la correlación es excelente (Fig. VI.22). Como se ha hecho con los aceros C2i, C5i y C7i, la validación del modelo se ha realizado introduciendo como dato de entrada el valor de $v_{\alpha_b-\max}$ experimental a cada temperatura.

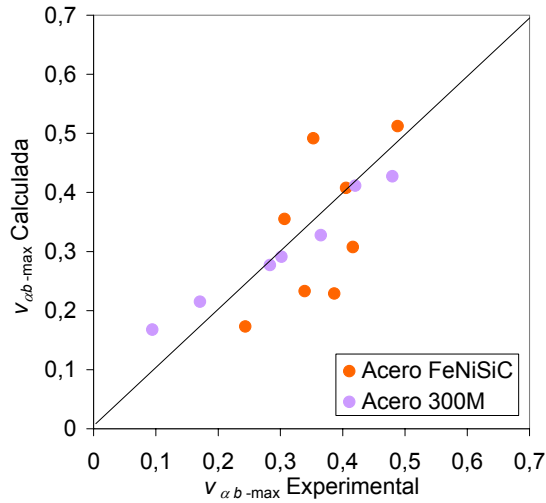


Fig. VI.22. Representación del valor de $v_{\alpha_b-\max}$ calculado a partir de la línea T_0' frente al valor experimental para los aceros FeNiSiC y 300M.

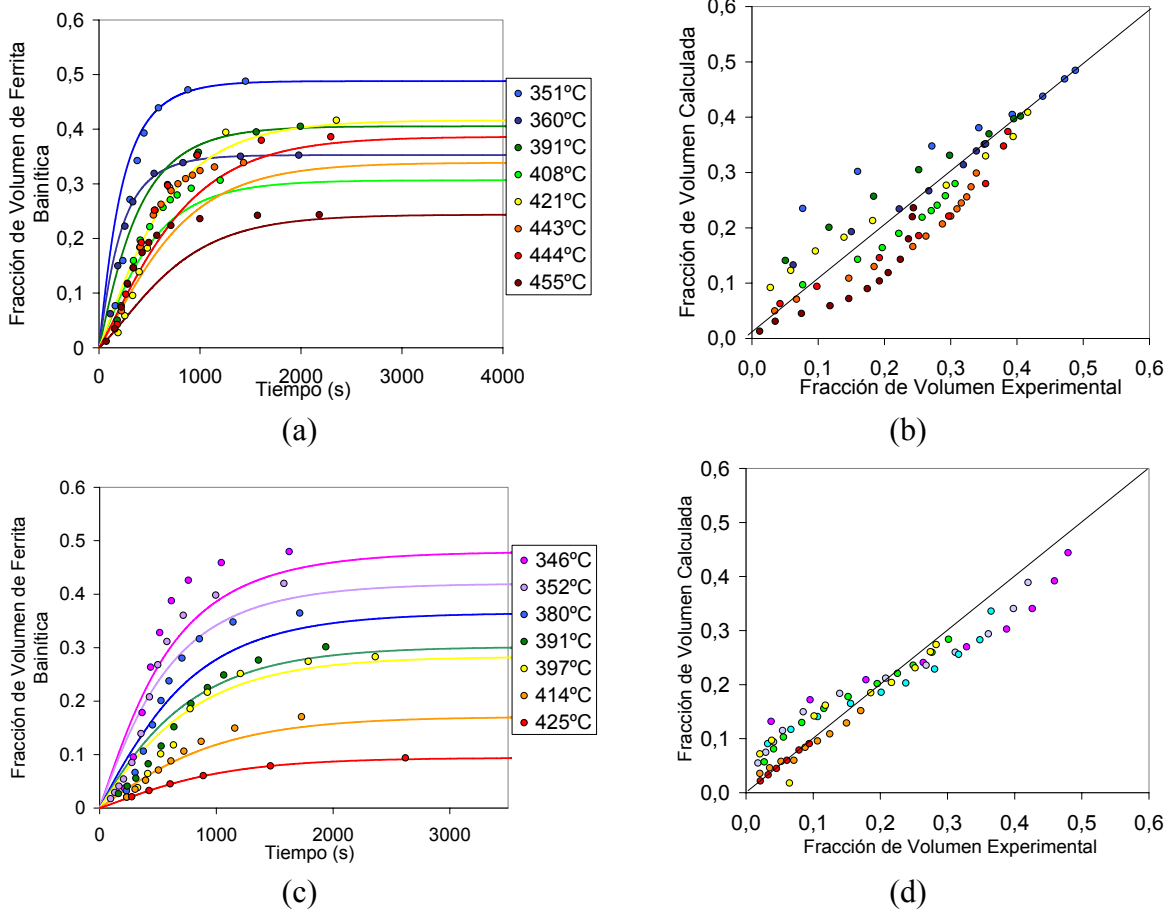


Fig. VI.23. Comparación entre predicciones del modelo para la cinética de la transformación bainítica a cada temperatura y la fracción de volumen de bainita formada en: (a-b) acero FeNiSiC y (c-d) Acero 300M.

Las predicciones de la cinética de la transformación bainítica son excelentes en el caso del acero FeNiSiC, como se deduce de la Fig. VI.23(a), así como en el acero 300M, mostrado en la Fig. VI.23(c). El acuerdo entre fracciones de volumen de bainita formadas calculadas y experimentales es, por tanto, muy elevados en ambos aceros (Figs VI.23(b) y VI.23(d)). Las pendientes resultante en la realización de un ajuste a recta que pasa por el origen en dichas representaciones correspondería a los valores 0,94 y 0,91 en los aceros FeNiSiC y 300M, respectivamente, muy cercanos al valor ideal 1. Utilizando este ajuste, el coeficiente de correlación obtenido en la aleación FeNiSiC es igual a 0,74 mostrando una ligera dispersión de los datos ante el ajuste mencionado, y de 0,87 en la aleación 300M, indicado un mayor alineamiento que en el caso anterior como efectivamente se comprueba de las figuras.

Se puede comprobar que, aunque ha resultado conveniente el uso de valores experimentales de $v_{\alpha_b-\max}$ para evitar cualquier error asociado al uso de la Ec. I.19 en las predicciones, estos dos aceros han proporcionado resultados aceptables de correlación entre valores predichos de $v_{\alpha_b-\max}$ frente a experimentales, por lo que se puede adelantar que el uso de la Ec. I.19 no hubiese implicado una gran diferencia en los resultados, especialmente, en el acero 300M.

CONCLUSIONES

En este trabajo, se pueden distinguir dos grupos de conclusiones principales. En primer lugar, las conclusiones sobre el procedimiento de diseño, elaboración y caracterización de aceros bainíticos de alta resistencia y tenacidad libres de carburos. En segundo, las conclusiones sobre la modelización propuesta para predecir la cinética de la transformación bainítica así como la posterior evaluación y validación experimental de dicho modelo.

Conclusiones principales sobre el diseño de aceros bainíticos

- En este trabajo, se ha propuesto con éxito un procedimiento de diseño de aceros bainíticos de alta resistencia y tenacidad libres de carburos. Dicho procedimiento está basado en el estudio del efecto de diferentes elementos de aleación sobre el diagrama TTT y la línea T_0' característica del material. La microestructura buscada está constituida por subunidades de ferrita bainítica separadas por láminas de austenita retenida, minimizando la cantidad de austenita retenida en forma de bloques y la martensita.
- Mediante el procedimiento propuesto, se ha diseñado un grupo de siete aleaciones, todas ellas con un contenido de 0,3% en masa de carbono, 1,5% en masa de silicio y diferentes contenidos de elementos de aleación. La aleación con silicio elimina la precipitación de cementita entre las placas de ferrita bainítica, muy perjudicial para la tenacidad. Se ha propuesto una ruta de enfriamiento óptima para la obtención de microestructuras bainíticas mediante laminación en caliente y enfriamiento multi-etapa.
- Se han elaborado todas las aleaciones propuestas y se les han aplicado dos rutas de procesado industrial diferentes. Por un lado, un primer enfriamiento rápido seguido de un bobinado a temperaturas entre 550°C y 350°C. Por otro lado, la ruta de enfriamiento propuesta constituida por un enfriamiento rápido seguido por otro al aire comenzado a temperaturas entre 450°C y 700°C. Se ha encontrado que los tratamientos que han incluido un bobinado a temperaturas superiores a 500°C han proporcionado una microestructura multifásica constituida mayoritariamente por ferrita proeutectoide, seguida por martensita y bainita. En las aleaciones bobinadas a temperaturas inferiores se ha obtenido una microestructura mayoritariamente bainítica. En las muestras obtenidas tras los tratamientos con segundo enfriamiento al aire se ha encontrado la microestructura bainítica buscada en todos los casos. Sólo en el acero con más elevado contenido de aleación se ha observado una microestructura con mayor porcentaje de martensita. En todos los casos, las propiedades mecánicas de las microestructuras bainíticas han alcanzado y

superado los valores exigidos. Esto ha mostrado que el procedimiento de diseño empleado ha sido todo un éxito.

Conclusiones principales sobre la modelización

- En este trabajo, se ha realizado una revisión crítica y evaluación de los modelos existentes para la cinética de la transformación bainítica basados en un mecanismo de transformación displacivo. Se ha encontrado que en estos modelos hay puntos no aclarados completamente, destacando problemas relacionados con el cálculo de la fracción máxima de volumen de bainita, con la cinética de nucleación autocatalítica y con la universalidad de dichos modelos. Para dar solución a algunos de estos problemas, se ha propuesto un modelo nuevo y original para la cinética de la transformación bainítica, el cual está basado en la separación completa de la cinética de nucleación en borde de grano austenítico y en subunidades previamente formadas.
- En la evaluación, se ha encontrado que el modelo propuesto predice correctamente el efecto de los elementos de aleación sobre la cinética de la transformación bainítica, de acuerdo con la experiencia y conocimientos sobre el tema. El modelo propuesto ha sido validado en tres de los nuevos aceros bainíticos libres de carburos diseñados, proporcionando excelentes resultados en dos de ellos. Las discrepancias encontradas en el tercero proceden del elevado contenido de aleación, lo cual ha complicado la modelización de su comportamiento ante la transformación bainítica. El modelo ha sido validado también en dos aceros muy utilizados en la bibliografía para evaluar modelos cinéticos, proporcionando excelentes resultados.
- El modelo ha permitido estudiar la evolución de la cinética de la transformación en borde de grano y en subunidad. Los resultados han mostrado que el efecto del tamaño de grano austenítico sobre la cinética de cada uno de estos tipos de nucleación a una temperatura dada depende del valor que adquiera la fracción máxima de volumen de bainita que se puede formar.
- Se ha mostrado que el contenido en carbono de la austenita retenida al final de la transformación se ajusta con un acuerdo excelente al modelo empleado para el cálculo de la línea T_0' , basado en el fenómeno de reacción incompleta. Esto ha confirmado que el uso de esta curva es muy apropiado para estimar el contenido en carbono de la austenita residual al final de la transformación bainítica, incluso a temperaturas en las que se produce la formación de bainita inferior.
- Los resultados han mostrado que la precipitación de cementita en el interior de las placas de bainita no tiene efectos significativos en la cinética completa de la transformación bainítica o, al menos, no parece ser un obstáculo en la aplicación del modelo propuesto.

APÉNDICE I

MODELIZACIÓN MATEMÁTICA DE LAS LÍNEAS T_0 Y T'_0

En este apéndice se explica la modelización seguida en el cálculo teórico de las líneas T_0 y T'_0 , necesarias para la determinación del contenido en carbono de la austenita residual al final de la transformación bainítica y para la estimación de la fracción máxima de volumen de bainita que se puede formar a una temperatura determinada.

El procedimiento seguido ha consistido en el cálculo de las concentraciones de carbono que cumplen la condición de que el cambio de energía libre de austenita a ferrita a una temperatura dada es nulo, es decir, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = 0$, utilizando el método de Newton de cálculo de raíces. De este modo, se obtiene el valor del contenido máximo de carbono que la austenita puede admitir al final de la transformación bainítica, x_{T_0} , a cada temperatura. De forma similar, y teniendo en cuenta la energía de deformación de 400 J·mol⁻¹ asociada a la transformación, se determina el valor de $x_{T'_0}$.

A continuación se explica el método de cálculo de $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$. En ocasiones se han utilizado funciones y subrutinas de libre acceso en Internet¹⁵⁸, no sin antes ser evaluadas y modificadas en caso necesario de acuerdo con las características de programación del modelo propuesto.

Cálculo de $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$

El cambio en la energía libre⁷¹ que acompaña a la transformación de austenita a ferrita de la misma composición $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$, incluyendo el término de ordenamiento de Zener, está dado por:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = & 2xRT \ln x + x(\Delta \bar{H}_\alpha - \Delta \bar{H}_\gamma - (\Delta \bar{S}_\alpha - \Delta \bar{S}_\gamma)T + 4\omega_\alpha - 6\omega_\gamma) - 4RT(1-x)\ln(1-x) \\ & + 5RT(1-2x)\ln(1-2x) - 6RTx \ln \left| \frac{\delta_\gamma - 1 + 3x}{\delta_\gamma + 1 - 3x} \right| - 6RT(1-x) \ln \left| \frac{1 - \tau_\gamma + (4\tau_\gamma - 1)x - \delta_\gamma}{2\tau_\gamma(2x-1)} \right| + 3RTx \ln(3-4x) \\ & + 4RTx \ln \left| \frac{\delta_\alpha - 3 + 5x}{\delta_\alpha + 3 - 5x} \right| + (1-x) \left| 141 \sum_i x_i (\Delta T_{M-i} - \Delta T_{NM-i}) + \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} \left\{ T - 100 \sum_i \Delta T_{M-i} \right\} + \Delta f^* \right| \end{aligned}$$

Ec. AI.1

Siendo:

$$\delta_\gamma = \left| 1 - 2(1 + 2\tau_\gamma)x + (1 + 8\tau_\gamma)x^2 \right|^{1/2} \quad \text{Ec. AI.2}$$

$$\delta_\alpha = \left| 9 - 6(3 + 2\tau_\alpha)x + (9 + 16\tau_\alpha)x^2 \right|^{1/2} \quad \text{Ec. AI.3}$$

$$\tau_\gamma = 1 - \exp(-\omega_\gamma / RT) \quad \text{Ec. AI.4}$$

$$\tau_\alpha = 1 - \exp(-\omega_\alpha / RT) \quad \text{Ec. AI.5}$$

Donde:

R es la constante universal de los gases ideales.

T es la temperatura, en K.

ω_γ es la energía de interacción carbono-carbono en la austenita.

ω_α es la energía de interacción carbono-carbono en la ferrita.

x es el contenido en carbono de la austenita, en fracción molar.

x_i es el contenido del elemento sustitucional i , en fracción molar, suponiendo que la presencia de carbono puede despreciarse.

$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ es el cambio en la energía libre que acompaña a la transformación de austenita a ferrita en hierro puro.

ΔT_{M-i} y ΔT_{NM-i} se refieren al desplazamiento en la temperatura a la cual es evaluado $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ para permitir los cambios debidos al efecto de elementos aleantes en sus componentes magnéticas y no magnéticas, respectivamente.

Δf^* es el término de ordenamiento de Zener.

El cálculo de $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ se ha realizado utilizando la función Map_Steel_Ft01¹⁶⁸, que proporciona el cambio en la energía libre que acompaña a la transformación de austenita a ferrita de la misma composición, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ incluyendo el término de ordenamiento de Zener, en función de la composición química del material y, en particular, del contenido en carbono de la austenita residual.

A continuación se explica el modo de cálculo de los parámetros w_α , w_γ , ΔT_{M-i} y ΔT_{NM-i} , así como el origen del término de ordenamiento de Zener, cuyo cálculo está incluido en la función Map_Steel_Ft01.

Cálculo de w_α

La energía de interacción carbono-carbono en la ferrita se considera igual a¹⁶⁹ 48570 J.

Cálculo de w_γ

El cálculo de la energía de interacción carbono-carbono en la austenita, ω_γ , se ha realizado aplicando la subrutina Map_Steel_Omega2¹⁷⁰. En Shiflet *et al.*¹⁷¹ se describe un procedimiento para el cálculo de ω_γ en función de la actividad y de la concentración de carbono en la austenita a partir de una expresión del logaritmo neperiano de la actividad del carbono en la austenita, $\ln a_C^\gamma$, obteniéndose diferentes resultados dependiendo de la expresión utilizada. Uno de los modos de cálculo de $\ln a_C^\gamma(x_\gamma)$ se puede realizar aplicando la siguiente expresión¹⁷², programada en la función Map_Steel_Cg¹⁷³:

$$\ln a_C^\gamma(x_\gamma) = 5 \ln \left(\frac{1-2x_\gamma}{x_\gamma} \right) + 6 \ln \left[\frac{-1+3x_\gamma+\delta_\gamma}{1-3x_\gamma+\delta_\gamma} \right] + \frac{6\omega_\gamma}{RT} + \frac{\Delta\bar{H}_\gamma - \Delta\bar{S}_\gamma T}{RT} \quad \text{Ec. AI.6}$$

donde δ_γ está dado por:

$$\delta_\gamma = \left| 1 - 2(1 + 2\tau_\gamma)x_\gamma + (1 + 8\tau_\gamma)x_\gamma^2 \right|^{1/2} \quad \text{Ec. AI.7}$$

y siendo τ_γ :

$$\tau_\gamma = 1 - \exp(-\omega_\gamma / RT) \quad \text{Ec. AI.8}$$

siendo R la constante universal de los gases, T la temperatura en K y ω_γ la energía de interacción C-C en la austenita (J mol^{-1}). Por otra parte:

$$\Delta\bar{H}_\gamma = 35875 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta\bar{S}_\gamma = 13.48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Bhadeshia¹⁷⁴ aplica el método de cálculo descrito de ω_γ utilizando la Ec. AI.6. A partir de ajustes en gráficas de $\ln a_{c_\gamma}$ frente a x_γ , Bhadeshia calcula valores de ω_γ . Los valores de $\ln a_C^\gamma(x_\gamma)$ seleccionados para hacer este estudio proceden de Uhrenius¹⁷⁵ y corresponden a diferentes composiciones, no sólo de C, sino de otros elementos aleantes. Finalmente, Bhadeshia construye curvas en las que se observa ω_γ frente a la concentración de diferentes elementos aleantes, y realiza ajustes que posteriormente han sido programados en la subrutina citada.

Cálculo del término de ordenamiento de Zener, Δf^*

El término de ordenamiento de Zener Δf^* ^{15,176} describe el ordenamiento de los átomos de carbono que dan lugar a una red bcc de ferrita procediendo de una bct. Es, de hecho, la reducción en la energía libre por unidad de volumen debido al ordenamiento descrito. El grado de ordenamiento aumenta a medida que aumenta la concentración de carbono o disminuye la temperatura de transformación. Zener ha mostrado que el ordenamiento de carbono en ferrita tiene lugar por debajo de una temperatura crítica, T_{Crit} , con un valor aproximadamente igual a:

$$T_{Crit} \approx 28080 \frac{x_{\alpha}}{1-x_{\alpha}} \quad \text{Ec. AI.9}$$

donde x_{α} es la concentración en carbono de la ferrita. Así:

- Si $T/T_{Crit} > 1$, no hay ordenamiento de Zener:

$$\Delta f^* = 0 \quad \text{Ec. AI.10}$$

- Si $T/T_{Crit} < 1$, sí hay ordenamiento de Zener, de valor:

$$\Delta f^* = \left(z^2 x_{\alpha}^2 \frac{-50898,56}{1-x_{\alpha}} + \Phi T x_{\alpha} 0.6623741 \right) \cdot 4.187 \text{ J mol}^{-1} \quad \text{Ec. AI.11}$$

El término de ordenamiento de Zener Δf^* depende a su vez de dos parámetros: z , denominado parámetro de orden de Zener, y Φ . El valor de Φ puede calcularse a partir de z como

$$\Phi = 2(1-z)\ln(1-z) + (1+2z)\ln(1+2z) \quad \text{Ec. AI.12}$$

En Fisher¹⁷⁵, aparecen los valores de z y Φ en función del cociente T/T_{Crit} . En el caso en que pueda haber ordenamiento de Zener, se encuentra que.

▪ $T/T_{Crit} < 0,25$:

$$\Phi = 3,295$$

$$z = 1,000$$

▪ $T/T_{Crit} \geq 0,25$

$$\Phi = 0,2307 + 42,7974(T/T_{Crit}) - 233,8631(T/T_{Crit})^2 + 645,7785(T/T_{Crit})^3 - 954,3995(T/T_{Crit})^4 + 711,8095(T/T_{Crit})^5 - 211,5136(T/T_{Crit})^6 \quad \text{Ec. AI.13}$$

$$z = -2,6702 + 45,6337(T/T_C) - 225,3965(T/T_C)^2 + 567,7112(T/T_C)^3 - 711,6466(T/T_C)^4 + 538,1778(T/T_C)^5 - 151,3818(T/T_C)^6 \quad \text{Ec. AI.14}$$

Cálculo de $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$

Para el cálculo de $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ se ha utilizado la subrutina Map_Steel_Galga¹²⁰. Contiene un ajuste polinómico de los valores de la energía libre para la transformación de ferrita a austenita en hierro puro, basándose en los datos de Kaufmann *et al.*⁹⁶.

Cálculo de ΔT_{M-i} y ΔT_{NM-i}

Zener¹⁷⁷ ha estudiado la forma de la curva de cambio de energía libre en el hierro puro, $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$, utilizando valores calculados por Johanson¹⁷⁸ en un intervalo de temperaturas hasta el punto de fusión de hierro. Observó que, por un lado, entre los 100°C y los

500°C, la curva $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ se puede aproximar por una línea recta. Por encima de los 500°C, esta curva alcanza gradualmente un máximo en las inmediaciones de la temperatura de Curie a los 760°C. Debido a esta curvatura, $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ invierte su dirección a medida que aumenta la temperatura cruzando el eje de temperaturas por segunda vez, y alcanzando la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ a los 1400°C.

Este comportamiento de $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ llevó a Zener a proponer una separación de $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ en dos componentes, una no magnética $\Delta G_{NM-Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ y otra magnética $\Delta G_{M-Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$. La componente no magnética representa $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ si los momentos magnéticos de los átomos individuales se mantuviesen acoplados unos con otros.

$$\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} = \Delta G_{NM-Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + \Delta G_{M-Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} \quad \text{Ec. AI.15}$$

La Fig. AI.1 muestra una representación de la factorización de $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ propuesta por Zener. La separación entre componentes magnéticas y no magnéticas permitió a Zener proponer un modo de cálculo de $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$, para una composición química cualquiera, mediante la descripción del efecto de cada elemento aleante sobre cada una de las componentes de $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$. El efecto de un elemento aleante i sobre la componente no magnética, ΔT_{NM-i} , representa el salto en la temperatura resultante en $\Delta G_{NM-Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ como consecuencia de la adición de ese elemento aleante. De igual modo, el salto en temperatura que sufre $\Delta G_{M-Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ tras la adición del elemento i está representado por ΔT_{M-i} .

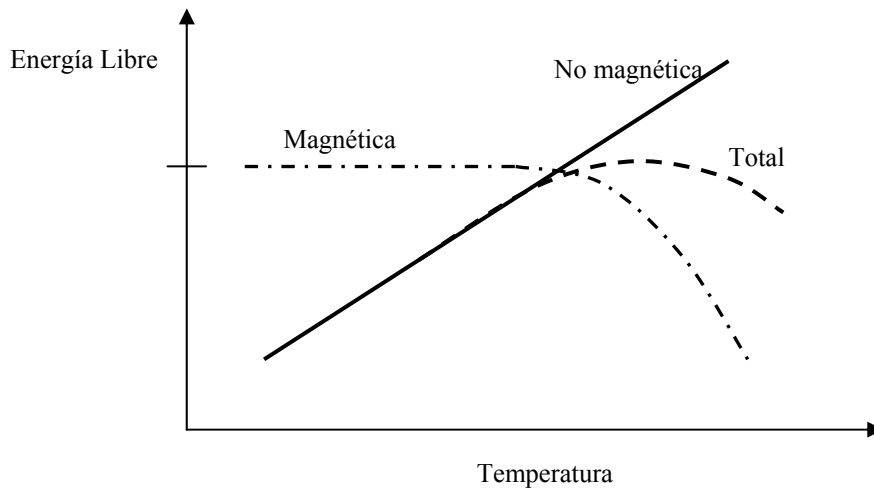


Fig. AI.1. Factorización de Zener de $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$.

Así, en un sistema constituido por hierro y el elemento aleante i de concentración x_i , la factorización de Zener conduce a la relación:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} \{T\} = \Delta G_{NM-Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} \{T - x_i \cdot \Delta T_{NM-i}\} + \Delta G_{M-Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} \{T - x_i \cdot \Delta T_{M-i}\} \quad \text{Ec. AI.16}$$

donde ΔT_{NM-i} y ΔT_{M-i} son las contribuciones del elemento i en las componentes no magnética y magnética de $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$. Igualmente, En el caso de un sistema Fe- X_i con más de un elemento aleante, cada uno caracterizado por el subíndice i , el cambio en la temperatura provocado por cada elemento aleante es aditivo. Siendo x_i la concentración de cada elemento aleante:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} \{T\} = \Delta G_{NM-Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} \left\{ T - \sum_i x_i \cdot \Delta T_{NM-i} \right\} + \Delta G_{M-Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} \left\{ T - \sum_i x_i \cdot \Delta T_{M-i} \right\} \quad \text{Ec. AI.17}$$

donde ΔT_{NM-i} y ΔT_{M-i} son las componentes no magnéticas y magnéticas atribuidas al elemento i de concentración x_i en fracción molar.

Mediante esta factorización, Zener¹⁷⁶ calculó los parámetros ΔT_{NM} y ΔT_M característicos de algunos elementos aleantes. Más tarde Aaronson *et al.*¹⁷⁹ ampliaron el estudio a un número mayor de elementos, dando lugar a la Tabla AI.1.

En la Ec. AI.1, no se ha procedido de un modo exactamente igual al indicado en la Ec. AI.17. Sin embargo, sí que se han tenido en consideración el efecto de los elementos aleantes sobre las componentes magnéticas y no magnéticas de $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ a través de los términos $\sum_i x_i (\Delta T_{M-i} - \Delta T_{NM-i})$ y $\sum_i \Delta T_{M-i}$. Tales términos son calculados aplicando la subrutina Map_Steel_Omega2¹⁷⁰, para ser posteriormente enviados a la función Map_Steel_Ft01 para la realización del cálculo de $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$.

Tabla AI.1. Valores de ΔT_{M-i} y ΔT_{NM-i} característicos de diferentes elementos sustitucionales.

Elemento Aleante	ΔT_{M-i} (°C por f.m.)	ΔT_{NM-i} (°C por f.m.)
Si	-3	0
Mn	-37,5	-39,5
Ni	-6	-18
Mo	-26	-17
Cr	-19	-18
V	-44	-32
Co	19,5	16
Al	8	15
Cu	4,5	-11,5

APÉNDICE II

MODELIZACIÓN MATEMÁTICA DEL CAMBIO DE ENERGÍA LIBRE PARA NUCLEACIÓN

En este apéndice se explica el procedimiento de modelización seguido en el cálculo de la energía libre máxima para la nucleación, ΔG_m , necesario en la programación del modelo propuesto para la cinética de la transformación bainítica. En algunos cálculos se ha contado con la ayuda de funciones y subrutinas que se pueden encontrar de libre acceso en Internet¹⁵⁸ y que han sido implementadas tras una previa revisión y adecuación de las mismas a las características del modelo propuesto.

Cálculo de ΔG_m

El cambio de energía libre en la descomposición de austenita con contenido en carbono \bar{x} en una mezcla de equilibrio de ferrita, α , y austenita enriquecida en carbono, γ' , $\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha}$, está determinado por la tangente común a las curvas de energía libre de la ferrita y la austenita en función de la concentración de carbono, como se indica en la Fig. AII.1(a) Como resultado de la transformación, se produce un cambio significativo en la composición química de la austenita residual.

Sin embargo, en el proceso de nucleación de ferrita, el contenido en carbono de la austenita residual apenas cambiaría. Por tanto, el cálculo del cambio de energía libre en el proceso de nucleación debería tener en cuenta esta circunstancia. Considerando que el contenido en carbono de la austenita no cambia tras el proceso de nucleación de ferrita, la energía libre de la transformación estaría dada por el salto energético, ΔG_1 , entre la tangente a la curva de energía libre de γ en el punto de contenido en carbono \bar{x} , y el mínimo de la curva de energía libre de α , x^α , tal y como está representado en la Fig. AII.1(b). Sin embargo, la máxima reducción en el cambio de energía libre durante la nucleación, designada como ΔG_m , se obtiene si la composición del núcleo de ferrita es un valor x_m dado por la tangente a la curva de energía libre de la ferrita que es paralela a la tangente a la curva de energía libre de la austenita en el punto \bar{x} , como también se muestra en la Fig. AII.1(b). A partir de esta condición:

$$\Delta G_m = RT(\ln a_C^\alpha(x_m) - \ln a_C^\gamma(\bar{x})) \quad \text{Ec. AII.1}$$

La aplicación de esta ecuación requiere el conocimiento de la actividad del carbono en la ferrita a la composición x_m , $\ln a_C^\alpha(x_m)$ y la actividad del carbono en la austenita a la composición \bar{x} , $\ln a_C^\gamma(\bar{x})$.

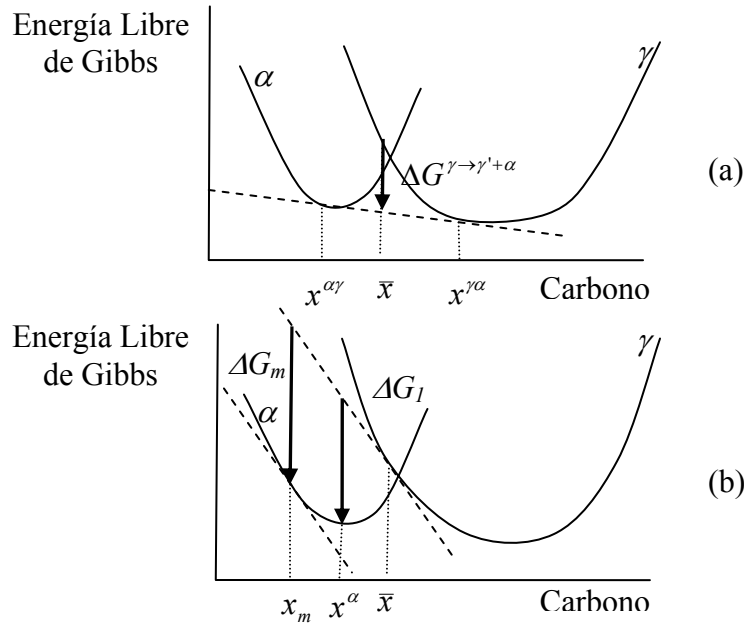


Fig. AII.1. Esquema de los cambios de energía libre durante la nucleación y crecimiento de ferrita a partir de austenita con un contenido en carbono \bar{x} .

Cálculo de $\ln a_C^\alpha(x_\alpha)$

Basado en el formalismo de Lacher¹⁸⁰ y Fowler y Guggenheim¹⁸¹, Aaronson¹⁷² ha obtenido una expresión para actividad del carbono en la ferrita como función del contenido en carbono:

$$\ln a_C^\alpha(x) = \ln \left[\left(\frac{3-4x}{x} \right)^3 \left(\frac{\delta_\alpha - 3 + 5x}{\delta_\alpha + 3 - 5x} \right)^4 \right] + \frac{4\omega_\alpha}{RT} + \frac{\Delta\bar{H}_\alpha - \Delta\bar{S}_\alpha T}{RT} \quad \text{Ec. AII.2}$$

siendo:

$$\delta_\alpha = \left[9 - 6x(2\tau_\alpha + 3) + (9 + 16\tau_\alpha)x^2 \right]^{1/2} \quad \text{Ec. AII.3}$$

$$\tau_\alpha = 1 - \exp\left(\frac{-\omega_\alpha}{RT}\right). \quad \text{Ec. AII.4}$$

donde $\Delta\bar{H}_\alpha$ es el exceso de entropía molar parcial de solución de carbono en ferrita y $\Delta\bar{S}_\alpha$ es el exceso de entropía molar parcial de solución de carbono en ferrita. Los valores que adquieren ambas magnitudes dependen de la temperatura como sigue:

- Si $T \leq 1000$ K:

$$\Delta\bar{H}_\alpha = 111918 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta\bar{S}_\alpha = 51,44 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Si $T > 1000 \text{ K}$

$$\Delta\bar{H}_\alpha = 105525,0 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta\bar{S}_\alpha = 45,34521 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Sin embargo, quedan aún parámetros sin determinar, como x_m . La determinación de $\ln a_C^\gamma(x_\gamma)$, w_γ y w_α está explicada en el Apéndice I.

Cálculo de x_m

A partir de la representación del criterio de las tangentes paralelas para el cálculo de ΔG_m , se observa que utilizando las intersecciones de las rectas paralelas y de las curvas de energía libre de austenita y ferrita con el eje correspondiente a ausencia de carbono, se obtiene la siguiente relación¹¹⁶:

$$-RT \ln a_{Fe}^\alpha(1-x_m) + \Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} = +\Delta G_m - RT \ln a_{Fe}^\gamma(1-\bar{x}) \quad \text{Ec. AII.5}$$

o lo que es lo mismo:

$$\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} + RT \ln \left(\frac{a_{Fe}^\alpha(1-x_m)}{a_{Fe}^\gamma(1-\bar{x})} \right) - RT \ln \left(\frac{a_C^\alpha(x_m)}{a_C^\gamma(1-\bar{x})} \right) = 0 \quad \text{Ec. AII.6}$$

A partir de esta relación y aplicando el método de Newton, la subrutina Map_Steel_Gmax¹⁸² calcula las raíces correspondientes a la concentración óptima de carbono x_m . Para el cálculo de las funciones $\ln a_C^\alpha(x_\alpha)$ y $\ln a_C^\gamma(\bar{x})$, basta aplicar las Ecs. AII.2 y AI.6. A continuación se explica un modo de cálculo de $\ln a_{Fe}^\alpha(x_\gamma)$ y $\ln a_{Fe}^\gamma(x_\gamma)$. El modo de cálculo de $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ se ha explicado en el Apéndice I.

Cálculo de $\ln a_{Fe}^\alpha(x_\alpha)$ y de $\ln a_{Fe}^\gamma(x_\gamma)$

Aplicando las relaciones de Gibbs-Duhem sobre la expresión de $\ln a_C^\alpha(x_\alpha)$, se obtiene la actividad del hierro en la ferrita:

$$\ln a_{Fe}^\alpha(x_\alpha) = 9 \ln \left[\frac{3(1-x^\alpha)}{3-4x^\alpha} \right] \quad \text{Ec. AII.7}$$

Análogamente:

$$\ln a_{Fe}^\gamma(x_\alpha) = 5 \ln \left[\frac{1-x_\gamma}{1-2x_\gamma} \right] + 6 \ln \left[\frac{1-2\tau_\gamma + (4\tau_\gamma - 1)x_\gamma - \delta_\gamma}{2\tau_\gamma(2x_\gamma - 1)} \right] \quad \text{Ec. AII.8}$$

donde:

$$\delta_\gamma = \left| 1 - 2(1 + 2\tau_\gamma)x_\gamma + (1 + 8\tau_\gamma)x_\gamma^2 \right|^{1/2} \quad \text{Ec. AII.9}$$

donde x es la fracción molar de carbono y τ_γ se calcula como:

$$\tau_\gamma = 1 - \exp(-\omega_\gamma / RT) \quad \text{Ec. AII.10}$$

APÉNDICE III

PROGRAMACIÓN EN LENGUAJE FORTRAN 90 DEL MODELO PROPUESTO PARA LA CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA

PROGRAM Mod5h

```
!
!-----
!***** DECLARACION DE VARIABLES *****
!
```

IMPLICIT NONE

!Constantes universales

Double precision:: PI,R,kb,hplank,frec

!Constantes relacionadas con la geometria del sistema (tga=tetrakaidecahedro)

Double precision:: dgamma, agamma, Sgamma, Vgamma, Svgamma

Double precision:: au,bu,cu,u,Su

!Constantes relacionadas con el estado del sistema

Double precision:: TempC, TempK

!Fraccion maxima de volumen de bainita que se puede formar

Integer:: num,k,m

Double precision:: Xwt(14),Xmf(14),XmfC,W,T10,T20,strain,sC,Xmfnew(14),Cond(14)

Double precision:: Xt0,Xt0400,Aj,Aj1,Hg,H1,Sg,S1,W1,DFT0,G9,FT0400,G9400,F

Double precision:: Vbmax,Vbmaxexp,SumCond

Double precision:: Sbmax1,Sbmax2,Sbmax

!Variables para el calculo del tiempo que se tarda en alcanzar una determinada fraccion de volumen real, es decir, no jnormalizada.

Integer:: numt,contador

Double precision:: Vbpedida, tVbpedida

!Variables que se utilizan en la resolusion del problema de ecuaciones diferenciales.

Integer:: n,nf

Double precision:: tn,kn1,kn2,kn3,kn4,xn,h,t0,tf,jn1,jn2,jn3,jn4

Double precision:: yn,suman,ln1,ln2,ln3,ln4,zn,Vbg,Vba,Vbtotal

!Parametros relacionados con el calculo de las velocidades de nucleacion en limite de grano y en subunidades previamente formadas

Double precision:: Xgamma,afe,a1,a,X,gmaax

!comun

Double precision:: Nbg,Knbg,KeBg,Ibg,K2ebg

!borde de grano

Double precision:: ap,bp,cp,nu,Nba,Knba,Keba,Iba,datosbg,datosba,K2eba

!autocatalisis

!Parametros necesarios para el sistema de ecuaciones.

Double precision:: an,bn,cn,dn

!Parametros para el calculo del criterio de nucleacion

Double precision:: TstepK,GN,GmaaxTstepK,TstepC,RestaNucl,TWC,THC

Integer:: contTWC,contTHC

Logical:: nucl,nuclprev

!Parametros para el calculo de los criterios de crecimiento

Double precision:: fpro,aeq,afeq,xeq,teq,eteq,strainW,RestaCrecW,WsrecC,RestaFpro


```

Double precision:: fproPrev,ft0,StrainB,restacrecB,BscrecC
Integer:: contWsC,contfpro,contBsC
Logical:: crecW,crecWprev,crecB,crecBprev
!Parametros para el calculo termodinamico de la Ms
Double precision:: coefMs,MstermodC
Integer:: contMstermod
!Parametros para el calculo con formulas de Bs y Ms
Double precision:: Ms, Bs

!
!
!***** CREACION DE FICHEROS I/O *****
!
!Creo ficheros para la salida del programa
!salida xn que es lo que se ha llamado Sb en el modelo, es decir, superficie de borde de grano austenitico
!ocupada por bainita en cada instante.
open (unit=10,file="Evol t de Sb a la Tisot.dat")
write (10,*) 'Tiempo(s)      Sb(micras**2)'
!salida yn que es la evolucion de la fraccion de volumen de bainita normalizada a vmax nucleada en borde
!de grano austenitico, por autocatalisis y total.
open (unit=20,file="Evol t de Vbg-Vba-Vbt NORM A 1 a la Tisot.dat")
write (20,*) 'Tiempo(s)  Vbg(norm) Vba(norm) Vbt(norm)'
!salida zn que es la evolucion de la fraccion de volumen de bainita normalizada a vmax nucleada en
!subunidad
open (unit=50,file="Otros Parametros Importantes.dat")
!evolucion de la concentracion de C de la austenita residual y de la fuerza motriz maximade nucleacion
!calculada a partir del contenido en C de la austenita residual.
open (unit=70,file="Evol t de Xgamma y DGm a la Tisot.dat")
write (70,*) 'Tiempo(s)  Xgamma(fm)  DGm(J/mol)'
!salidas de fraccion de volumen de bainita formada sin normalizar a vmax.
open (unit=90,file="Evol t de Vbg-Vba-Vbt a la Tisot.dat")
write (90,*) 'Tiempo(s)  Vbg(real) Vba(real) Vbt(real)'
!salidas de Nbg y Nba, que proporcionan los lugares de nucleacion por unidad de superficie y volumen de
!grano austenitico respectivamente.
open (unit=100,file="Evol t de Nbg y Nba la Tisot.dat")
write(100,*) 'Tiempo(s)      Nbg(micras**-2)      Nba(micras**-3)'
!salidas de lbg e lba, que son las velocidades de nucleacion de bainita por unidad de superficie y volumen
!de grano austenitico, respectivamente
open (unit=110,file="Evol t de lbt e lba a la Tisot.dat")
write (110,*) 'Tiempo(s)      lbg(micras**-2)      lba(micras**-3)'
!salidas de Bs
open (unit=120,file="Bs-Mediante Formulas.dat")
!salidas de Ms
open (unit=130,file="Ms-Mediante Termodinamica y Formulas.dat")
!salida que se abre de todos modos, y que proporciona el tiempo que se tarda en alcanzar una Vbtotal (no
!normalizada) pedida
open (unit=140,file="Tiempo-Vb Total Pedida.dat")
write(140,*) 'Tiempo(s)  Vbpedida(real)'
!salida de las funciones GN y Gmaax en funcion de la temperatura para criterios de nucleacion
open (unit=150,file="Evol Tpra de GN y DGm.dat")
write(150,*) 'Tpra(°C)  GN(J/mol)  DGm(J/mol)  Nucleacion?'
!salida de los resultados de la aplicacion de los criterios de nucleacion y crecimiento de Bhadeshia.
!Incluyendo establecimiento de BS y WS segun tales criterios
open (unit=160,file="Criterios Termod de Nucl y Crec.dat")
!salida de la funcion FPRO (DGg-ag) en funcion de la temperatura para criterio de crecimiento de la W.
open (unit=170,file="Evol Tpra de DGg-ag y StrainW.dat")
write(170,*) 'Tpra(°C)  DGg-ag(J/mol) StrainW(J/mol)  CrecimientoFW?'
!salida de la funcion FT0 (DGg-g) en funcion de la temperatura para criterio de crecimiento de la B
open (unit=180,file="Evol Tpra de DGg-a y StrainB.dat")
write(180,*) 'Tpra(°C)  DGg-a(J/mol) StrainB(J/mol)  CrecimientoB?'
!Y un fichero para introducir datos de entrada (composicion quimica, tga, TempC, opcion!de calculo para Vbmax y
!opcion de calculo para tiempo que se tarda en alcanzar una fraccion!de volumen determinada.
open (unit=60,file="inputs.dat")

```

```

!
!
!***** CONSTANTES UNIVERSALES NECESARIAS *****
!

```

```

hplank=6.6260755D-34      !Constante de Plank (J s)
kb=1.380658D-23          !Constante de Boltzmann (J/K)
pi=3.141592654           !Pi
R=8.31451D+00           !Constante R (J mol / K)

```

```

!
!
!***** COMPOSICION QUIMICA *****
!

```

```

!Lectura de la composicion quimica de entrada en wt.%
!Solo se introducen los 13 primeros elementos porque el numero 14 es el Fe y su
!concentracion la calcula la subrutina correspondiente.
Read(60,*) Xwt(:13)
!Y la pasamos a fraccion molar con la subrutina wtafmol
call wtafmol(Xwt,Xmf)

```

```

!
!
!***** CONSTANTES RELACIONADAS CON EL ESTADO DEL SISTEMA *****
!

```

```

!Temperatura
Read(60,*) TempC          !Lectura de la temperatura en centigrados desde el fichero de entrada.
TempK = TempC + 273      !Calculo de la temperatura en unidades Kelvin
frec=kb*TempK/hplank     !frecuencia (1/s)

```

```

!
!
!***** CONSTANTES RELACIONADAS CON LA GEOMETRIA DEL SISTEMA *****
!

```

```

! Incluimos en este apartado:
! - Variables relacionadas con el TGA:
!Lectura del tamaño de grano austenítico desde el archivo de entrada (micras)
Read(60,*) dgamma
!Calculo de otros parametros relacionados a partir de dgamma
!En el tetrakaidecahedro uso el valor de la arista mayor como referencia de igual modo que en el caso
!esferico se usa el radio
agamma = dgamma/(sqrt(8.))          !micras
Sgamma = (6+sqrt(32.))*(agamma**2) !micras**2
Vgamma = (sqrt(128.))*(agamma**3)  !micras**3
Svgamma =Sgamma/Vgamma             !micras**(-1)
! - Variables relacionadas con el tamaño de placa. Tomando el dato de thickness procedente de Matsuda-Bhadeshia
!2003, que a su vez referencia a Parker 1997:
bu = 0.2*(TempK-528)/150           !micras
cu = 10*(TempK-528)/150            !micras
au = 10*(TempK-528)/150            !micras
u = au*bu*cu                       !micras**3
Su = bu*cu                          !micras**2
!Escritura de variables determinadas hasta ahora en el archivo de salida
call writeout1(Xwt,Xmf,TempC,TempK,dgamma,Sgamma,Vgamma,bu,cu,au,u,Su)

```

```

!
!
!**** FRACCION MAXIMA DE VOLUMEN DE BAINITA QUE SE PUEDE FORMAR****
!***** DE ACUERDO CON LAS CURVAS T0 Y T'0 *****
!*** Y SUPERFICIE DE GRANO MAXIMA QUE SE PUEDE OCUPAR CON BAINITA ***
!

```

!Para estos calculos se necesita la composicion quimica del material en fraccion molar, que ya se ha calculado antes
!La fraccion maxima de volumen de bainita que se puede formar se calcula a partir de la curva T0 o T'0.

!En el archivo de entrada se pide al usuario que introduzca 0 si quiere que el calculo se realice con la curva !T0; 1, si se prefiere usar la curva T0400 y 2 si se va a introducir el valor de Vbmax experimental.

```

read(60,*) ,num,Vbmaxexp
!Vmax esta dada por      Vmax = (xt0-xmed)/(xt0-s) Para el caso en el que se use la curva T0
!O por Vmax = (xt'0-xmed)/(xt'0-s) Para el caso en el que se use la curva T'0
!A continuacion se calculan los paramtros necesarios para obtener Vmax a partir de cada uno de los
!criterios indicados.
!Concentracion de C atrapado en la ferrita bainitica en solucion solida suponiendo bainita superior
sC=0.00116151      !Fraccion molar
!Energia de deformacion asociada a la transformacion bainitica
strain=400.00D+00      !J/mol
!concentracion nominal de C en fraccion molar
XmfC=Xmf(1)
!DHgamma
Hg=38575.0D0
!DHalfa
If (TempK.LE.1000.0) then
H1=105525
else
H1=111918
endif
!DSgamma
Sg=13.48D0
!DSalfa
If (TempK.LE.1000.0) then
S1=45.34521
else
S1=51.44
endif
!Energia de interaccion C-C en la austenita - se calcula con la subrutina Map_Steel_Omega2
!Pero modificada y adaptada a nuestros inputs. Ver texto de la propia subrutina.
CALL Map_Steel_Omega2mod(Xmf,W,T10,T20)
!Energia de interaccion C-C en la ferrita
W1=48570.0D0
!Parametro Aj. Depende de W, que es la energia de interaccion C-C en la austenita y se calcula
!con la subrutina map_steel_omega. W se calcula en el programa principal
AJ=1-DEXP(-W/(R*TempK))
!Parametro Aj1. Depende de W1
AJ1=1-DEXP(-W1/(R*TempK))
!Se necesita ejecutar Map_Steel_Energy2 para obtener un termino necesario para el cambio en la
!energia libre para la transformacion de austenita a ferrita de la misma composicion. Para ello se
!necesitan los terminos T10 y T20 que se han calculado con la subrutina Map_Steel_Omega2.
!Este valor F se necesita mas tarde en la funcion que calcula Vmax para proporcionar los valores
!de concentracion de C en austenita siguiendo T0 y T'0...
F=Map_Steel_Energy2(TempK,T10,T20)
!Calculo de la fraccion vol bainita maxima de esa composicion
!Aplico la misma metodologia seguida en mucg73.
!Inicializo algunos valores
Xt0=0.07D0
Xt0400=0.06D0
dft0=40.0
ft0400=20.0
!Utilizando curva T0 (metodo de Newton)
Do while (dabs(dft0).gt.10)
dft0=Map_Steel_FtO1(Hg,Sg,XT0,TempK,W,W1,H1,S1,F,Aj,Aj1,R)
g9=Map_Steel_G91(XT0,TempK,W,W1,H1,S1,F,Hg,Sg,Aj,Aj1)
Xt0=Xt0-dft0/g9
enddo
!Utilizando curva T'0 (metodo de Newton)
Do while (dabs(ft0400).gt.10)
ft0400=Map_Steel_FtO1(Hg,Sg,XT0400,TempK,W,W1,H1,S1,F,Aj,Aj1,R)+400.0
g9400=Map_Steel_G91(XT0400,TempK,W,W1,H1,S1,F,Hg,Sg,Aj,Aj1)
Xt0400=Xt0400-ft0400/g9400
enddo
!Calculo Vbmax segun el metodo elegido
if (num==0) then
Vbmax=(Xt0-XmfC)/(Xt0-sC)

```

```

        end if
        if (num==1) then
            Vbmax=(xt0400-XmfC)/(xt0400-sC)
        else
            Vbmax=Vbmaxexp
        endif
!Veamos si se quiere ademas conocer el tiempo que se tarda en alcanzar una determinada fraccion de volumen. Si
!numt=0, se esta solicitando dicho calculo. Contador es un parametro que vale cero si aun no se ha establecido el
!tiempo correspondiente a la Vb pedida.
        contador=0
        read(60,*) ,numt,Vbpedida
!Final del calculo
!Segun se dijo en el modelo, Sbmax en principio se va a elegir como el menor de las dos siguientes limitaciones. La
!menor de las siguientes restricciones:
!      Sbmax < Sgamma   o   Sbmax < (vBmax*Vgamma)/au
!Calculo ambas restricciones:
        Sbmax1=Sgamma
        Sbmax2=(vbmax*Vgamma)/au
!Establezco como Sbmax la menor de ambas:
        if (Sbmax1.LT.Sbmax2) then
            Sbmax=Sbmax1
        else
            Sbmax=Sbmax2
        endif
!Escritura de datos en el archivo de salida
call writeout2(num,sC,XmfC,Hg,H1,Sg,S1,W,T10,T20,W1,AJ,AJ1,F,XT0,XT0400,
Vbmax,Vbmaxexp,Sbmax1,Sbmax2,Sbmax)

!
!
!
!***** RESOLUCION SISTEMA RUNGE-KUTTA *****
!
!
!
!Calculo de valores de fraccion de volumen con R-K
write(50,*) 'Comienza la resolucio de las ecuaciones del sistema'
!Establezco el salto temporal h
        !Ojo, porque el salto es muy importante. A veces un error de overflow en la salida
        !puede deberse solo a que el h no ha sido suficientemente fino
        h=1
        write(50,*) '--- Salto temporal establecido ', h
!Establezco el tiempo inicial t0 y el final
        t0=0.0
        tf=20000
        write(50,*) '--- Tiempo final establecido ', tf
!Calculo el numero de saltos que habra nf
        nf=(tf-t0)/h
!Inicializo Xmfnew, al que se le ira aplicando paraequilibrio
        Xmfnew=Xmf
!Comienzan las iteraciones temporales*****
        DO n=0,nf,1
            !Iteracion en el tiempo
            tn=t0+n*h
            if (n==0)then
                xn=0.0
                yn=0.0
                zn=0.0
                suman=0.0
                xgamma=XmfC
            endif
!
!
!***** CALCULO DE VELOCIDADES DE NUCLEACION IBG E IBA *****
!
!Calculo de la velocidad de nucleacion de subunidades en borde de grano.

```

```

!Constantes necesarias de ajuste
!Comun a ambos calculos
!Calculo de la concentracion de C en la austenita residual en cada tn
call CalcXgamma(num,suman,sC,xT0,xT0400,XmfC,Xgamma,n)
!Para cada valor de concentracion de C en la austenita residual,
!calculo un valor de energia maxima de nucleacion DGm
!Introduzco el paraequilibrio, con el nuevo Xgamma, que
!está en m.f.
!Y necesito la nueva concentración de aleantes en mf. Lo
!hagode acuerdo con el programa paraeq.f90
!La nueva concentracion de Xmf(1) es Xgamma
Xmfnew(1)=Xgamma
!Condicion de paraequilibrio en el bulk. Ref:Elemento m
Do m=2,14
    If (Xmfnew(m) .GT. 0.0) then
        goto 100
    endif
enddo
Cond(1)=0.0
do k=2,14
Cond(k)=Xmfnew(k)/Xmfnew(m)
enddo
!Calculo nueva concentracion de m
SumCond=0.0
do k=2,14
sumCond=sumCond+Cond(k)
end do
Xmfnew(m)=(1-Xmfnew(1))/sumCond
!Y calculo todas las demas concentraciones
do k=m+1,14
Xmfnew(k)=Cond(k)*Xmfnew(m)
enddo
!La modificación de la concentracion de aleantes se tiene
en cuenta en:
!- W, que se calculo al determinar Vbmax pero se debe
ahora repetir a cada paso
200 CALL Map_Steel_Omega2mod(Xmfnew,W,T10,T20)
!- Consecuentemente, AJ
AJ=1-DEXP(-W/(R*TempK))
!- Y F, que por depender de T10 y T20
F=Map_Steel_Energy2(TempK,T10,T20)
!- Tambien se necesita AFe
AFE=MAP_STEEL_AFEG(Xgamma,AJ)
!- Llamar a esta subrutina, que da A1 y A
call Map_Steel_Gmaax(a1,a,w1,f,r,tempK,X,AFe,H1,S1)
!- Y por fin gmaax
gmaax=R*TempK*(A1-A) !J/mol
!Particular del calculo de la velocidad de nucleacion en borde de grano
!Constante Knbg en numero de sitios de nucleacion de Ibg
Knbg=1.0D-10
!Calculo del numero de lugares de nucleacion
call CalcNbg(Knbg,Sbmax,xn,Su,Sgamma,Nbg)
!Constantes Kebg y K2ebg en energia de activacion de Ibg
Kebg=38
K2ebg=130000 !Qdc en Mod5e es 131300 J/mol
!Velocidad de nucleacion
Ibg=Nbg*frec*exp(-Kebg*gmaax/(R*tempK))*exp(-
K2ebg/(R*TempK))*exp(0/(R*TempK))
!Particular del calculo de la velocidad de nucleacion en subunidad
!Constante Knba en numero de sitios de nucleacion de Iba
Knba=2.0D-10
!Calculo del numero de lugares de nucleacion
call CalcNba (Knba,xn,Vgamma,au,bu,cu,ap,bp,cp,nu,Nba,Vbmax)
!Constante Keba y K2eba en energia de activacion de Iba
Keba=38
K2eba=130000 !Qdc en Mod5e es 131300 J/mol
!Velocidad de nucleacion

```

$$Iba = Nba * frec * \exp(-Keba * gmax / (R * tempK)) * \exp(-K2eba / (R * TempK)) * \exp(0 / (R * TempK))$$

```
!
!
!*** CALCULO DE PARAMETROS NECESARIOS EN EL SISTEMA DE ECUACIONES ***
!**** RELACIONADOS CON LA TRANSFORMACION OBJETO DE ESTUDIO ****
!
```

el grano

```
!Calculo de an,bn,cn,dn. Como se describe en las funciones:
!---- an = Sbmax es la maxima superficie que se puede ocupar con bainita en
```

```
! austenitico.
an = Sbmax
```

```
!---- bn = Su * Ibg * Sgamma
```

```
! donde:
! Su: superficie de placa de bainita en contacto con el grano austenitico
! e igual a bu*cu
! Ibg: velocidad de nucleacion de placas en borde de grano austenitico
! por unidad de superficie de grano austenitico
! Sgamma: superficie de grano austenitico.
```

```
bn = Su*Ibg*Sgamma
```

```
!---- cn = (u*Ibg*Sv)/vbmax
```

```
! donde:
! u: volumen de una placa de bainita, igual a au*bu*cu.
! Ibg: velocidad de nucleacion de placas en borde de grano austenitico
! por unidad de superficie de grano austenitico.
! Sv: superficie por unidad de volumen de grano austenitico.
! Calculado como resultado de Sgamma/Vgamma.
! vbmax: fraccion de volumen maxima de bainita que se puede
! formar.
```

```
cn = (u*Ibg*Sgamma)/vbmax
```

```
!---- dn = (u*Iba)/vbmax
```

```
! donde:
! u: volumen de una placa de bainita, igual a au*bu*cu.
! Iba: velocidad de nucleacion de placas en subunidad por unidad de
! volumen de grano austenitico.
! Sv: superficie por unidad de volumen de grano austenitico.
! Calculado como resultado de Sgamma/Vgamma.
! vbmax: fraccion de volumen maxima de bainita que se puede
! formar.
```

```
dn = (u*Iba)/vbmax
```

```
!escritura en archivo de salida
call writeout3(n,an,bn,cn,dn)
```

```
!
!
!***** CALCULO DE RESULTADOS DEL SISTEMA DE ECUACIONES *****
!
```

```
if (n.GT.0) then
```

```
kn1=func(tn,xn,yn,zn,an,bn)
```

```
jn1=gunc(tn,xn,yn,zn,an,cn)
```

```
ln1=hunc(tn,xn,yn,zn,dn)
```

```
kn2=func(tn+0.5*h,xn+0.5*h*kn1,yn+0.5*h*jn1,zn+0.5*h*ln1,an,bn)
```

```
jn2=gunc(tn+0.5*h,xn+0.5*h*kn1,yn+0.5*h*jn1,zn+0.5*h*ln1,an,cn)
```

```
ln2=hunc(tn+0.5*h,xn+0.5*h*kn1,yn+0.5*h*jn1,zn+0.5*h*ln1,dn)
```

```
kn3=func(tn+0.5*h,xn+0.5*h*kn2,yn+0.5*h*jn2,zn+0.5*h*ln2,an,bn)
```

```
jn3=gunc(tn+0.5*h,xn+0.5*h*kn2,yn+0.5*h*jn2,zn+0.5*h*ln2,an,cn)
```

```
ln3=hunc(tn+0.5*h,xn+0.5*h*kn2,yn+0.5*h*jn2,zn+0.5*h*ln2,dn)
```

```
kn4=func(tn+h,xn+h*kn3,yn+h*jn3,zn+h*ln3,an,bn)
```

```
jn4=gunc(tn+h,xn+h*kn3,yn+h*jn3,zn+h*ln3,an,cn)
```

```
ln4=hunc(tn+h,xn+h*kn3,yn+h*jn3,zn+h*ln3,dn)
```

```
xn=xn+(h/6.)*(kn1+2*kn2+2*kn3+kn4)
```

```
yn=yn+(h/6.)*(jn1+2*jn2+2*jn3+jn4)
```

```
zn=zn+(h/6.)*(ln1+2*ln2+2*ln3+ln4)
```

```

suman=yn+zn
endif
Vbg=yn*Vbmax
Vba=zn*Vbmax
Vbtotal=suman*Vbmax
if (numt==0) then
if (contador==0)then
if (Vbpedida.GT.Vbmax) then
contador=1
write(140,*) 'La fraccion de volumen pedida es mayor que la
maxima'
write(140,*) 'La fraccion maxima es'
write(140,*) Vbmax
write(140,*) 'y la pedida es'
write(140,*) Vbpedida
end if
if (Vbtotal.GE.Vbpedida) then
contador=1
tVbpedida=tn
write (140,(f13.7,f10.5)) tVbpedida,Vbpedida
end if
end if
end if

```

```

!-----
!
!***** ESCRITURA DE RESULTADOS EN ARCHIVOS DE SALIDA *****
!-----

```

```

call writevol(tn,xn,yn,zn,suman,xgamma,gmaax,Vbg,Vba,Vbtotal,Nbg,Nba,Ibg,Iba)
END DO
call writeout4(Knbg,Knba,KeBg,KeBa,K2ebg,K2eba)

```

```

!-----
!
!***** FIN RESOLUCIÓN SISTEMA RUNGE-KUTTA *****
!-----

```

!A continuación realizamos otros calculos muy interesantes

```

!-----
!
!***** CRITERIO DE NUCLEACION DE LA BAINITA O F. WIDMANSTATTEN *****
!-----

```

!Calculo de la temperatura de nucleacion displaciva. Llamemosle TH
!Para ello calculamos la funcion de nucleacion en un amplio rango de temperaturas
!partiendo desde la temperatura alta hacia una baja
!Despues calculams DGm en el mismo rango de temperaturas
!Posteriormente se comparan las temperaturas para las cuales DGm es menor que GN
!Veamos:
!Calculo de GN y DGm para un rango de temperaturas y escribo los resultados en un
!fichero de salida. GN sale de la siguiente referencia.
!<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2004/nucleation.mateo.2004.pdf>

```

!Tengo que inicializar algunos contadores
contTWC=0
contTHC=0
DO TstepK=1173,473,-5 !T en K
nuclprev=nucl
!Funcion universal de nucleacion
GN=3.5463*TstepK-3499.4 !En J/mol, y la Temp en K
!Calculo de DGm para cada temperatura correspondiente a la concentracion nominal de C del
!material. El procedimiento de cálculo está explicado más arriba en el propio programa principal
!Debo calcular de nuevo lo correspondiente a la concentracion inicial pues se renombra al tener
!en cuenta el cambio en concentracion de aleantes debido al paraequilibrio.La modificación de la
!concentracion de aleantes se tiene en cuenta en:
CALL Map_Steel_Omega2mod(Xmf,W,T10,T20)
AJ=1-DEXP(-W/(R*TstepK))

```

```

gmax=R*TempK*(A1-A)
AJ1=1-DEXP(-W1/(R*TstepK))
AFE=MAP_STEEL_AFEG(XmfC,AJ)
F=Map_Steel_Energy2(TstepK,T10,T20)
call Map_Steel_Gmax(a1,a,w1,f,r,TstepK,X,AFe,H1,S1)
GmaxTstepK=R*TstepK*(A1-A) !J/mol
!Paso la temperatura a grados centigrados
TstepC=TstepK-273
!Comparo los valores de Gn y GmaxTstepK. La condicion de nucleacion se verifica si
!DGm<GN. Asi, restamos GN-DGmy si el valor es positivo, se cumple la nucleacion
RestaNucl=GN-GmaxTstepK
if (RestaNucl.GE.0.0) then
    nucl=.TRUE.
else
    nucl=.FALSE.
endif
if (TstepK /= 1173) then
!Distinguimos varios casos a partir de la segunda iteracion en temperatura, pues
!la primera daba problemas
!1. Caso en que se pasa de nucl=true a nucl=false, en ese caso tendremos probablemente
! dos cruces de ambas curvas. El cruce superior se llamara TW y el inferior TH.
! Aqui estamos aun en el caso superior
if (contTWC==0) then
    if (nuclprev==.TRUE. .AND. nucl==.FALSE.) then
        TWC=TstepC
        contTWC=1
    end if
endif
!2. Caso en que solo se pasa de nucl=false a nucl=true. La T actual sera la maxima en la
! que se verifique la cond de nucleación, salvo que el caso if anterior también se
! haya cumplido
if (contTHC==0) then
    if (nuclprev==.FALSE. .AND. nucl==.TRUE.) then
        THC=TstepC
        contTHC=1
    end if
endif
!Escribo estos datos en un fichero de salida
write(150,(f13.2,f13.4,f13.4,L6)) TstepC,GN,GmaxTstepK,nucl
endif
END DO
!Ahora tocamos TODOS LOS CASOS POSIBLES, que son que la condicion de nucleacion se
!verifique siempre o no se verifique nunca, o haya TH o TH y TW. Directamente ira
!al archivo de salida.
write(160,*)''
write(160,*)'*** CRITERIOS DE NUCLEACION ***'
write(160,*)''
write(160,*)'Resultados:'
write(160,*)''
if (contTWC==1 .AND. contTHC==1) then
    write(160,*)'Las graficas GN y DGm se cruzan dos veces'
end if
write(160,*)''
if (contTWC==0) then
    write(160,*)'No hay TW, las graficas GN y DGm no se cruzan dos veces'
else
    write(160,*)'La temperatura TW, por debajo de la cual no se verifica la condicion &
de nucleacion a altas temperaturas es, en °C'
write(160,*) TWC
write(160,*)'Esta situacion es algo excepcional y no influye en lo que ocurre a bajas temperaturas'
end if
write(160,*)''
if (contTHC==0) then
    write(160,*)'No hay TH, las graficas GN y DGm no se cruzan nunca'
    if (nucl==.TRUE.) then
        write(160,*)'Se verifica la condición de nucleación para todas las temperaturas vistas'
    else

```



```

        write(160,*) 'No se verifica la condicion de nucleacion para ninguna de las temperaturas vistas'
    endif
    else
        write(160,*)'La temperatura TH por debajo de la cual W o B pueden nuclear, es'
        write(160,*) THC
    endif
write(160,*) ''
write(160,*) 'Ojo, porque los criterios aquí seguidos son similares a los del mucg73 aunque en ese programa se
compara GN con FPRO, y no con DGm de acuerdo con el criterio de las tangentes paralelas. Por este motivo, estas
temperaturas pueden ser aquí diferentes que en el mucg73.'

!
!
!*****CRITERIOS DE CRECIMIENTO DE LA BAINITA O F. WIDMANSTATTEN *****
!***** INCLUIDO TAMBIEN EL CALCULO TERMODINAMICO DE LA MS *****
!
!Veamos ahora los criterios de crecimiento de ambas fases.
!La bainita podra crecer si puede nuclear y si DGg-a < -400 J/mol
!y la ferrita Widmanstatten podra crecer si puede nuclear, no se verifica la
!condicion de crecimiento de la bainita y se verifica que DGg-ag < -50 J/mol
!Inicializo contadores y algunos valores
contWsC=0
contfpro=0
contBsC=0
contMstermod=0
!De nuevo, comenzamos la iteracion en temperatura
do TstepK=1173,473,-5 !T en K
TstepC=TstepK-273
fproprev=fpro
crecWprev=crecW
crecBprev=crecB
    !Condicion de crecimiento de la ferrita Widmanstatten:
        !DGg-ag es igual a lo que en mucg73 llamaban FPRO. Lo calculamos
        AJ=1-DEXP(-W/(R*TstepK))
        AJ1=1-DEXP(-W1/(R*TstepK))
        AFE=MAP_STEEL_AFEG(XmfC,AJ)
        F=Map_Steel_Energy2(TstepK,T10,T20)
        a=map_steel_cg(XmfC,TstepK,W,R)
        !Calculo de xeq, que no se muy bien que es. Sacado de mucg73 algo modificado.
            !inicializo
            xeq=0.2D0
            !calculo
            teq=R*TstepK*map_steel_afeg(xeq,aj)-F
            do while (dabs(teq).gt.1.0)
                teq=R*TstepK*map_steel_afeg(xeq,aj)-F
                eteq=map_steel_dafeg(xeq,aj)*R*TstepK
                xeq=xeq-teq/eteq
            end do
        !ya tengo xeq, sigo calculando
        aeq=map_steel_cg(xeq,TstepK,W,R)
        afeq=map_steel_afeg(xeq,aj)
        fpro=R*TstepK*(XmfC*(AEQ-A)+(1-XmfC)*(afeq-afe))
        if (contfpro==0) then
            fproprev=fpro
            contfpro=1
        endif
        !Y esto se compara con -50. Definimos
        strainW=-50 !J/mol
        !Y hemos de comparar ambos valores como se ha hecho en el criterio de nucleación.
        !La W crece si DGg-ag < -50 J/mol. Definimos strainW-DGg-ag que si es positivo, puede crecer
        !y si es negativo, pues no.
        RestaCrecW=strainW-fpro
        if (RestaCrecW.GT.0) then
            crecW=.TRUE.
        else
            crecW=.FALSE.

```

```

endif
!La Ws será la mayor temperatura a la que se verifica el crecimiento.
!Ojo, porque hay un rango de temperaturas altas en las que fpro es negativa, sí, pero
!se hace menos negativa conforme se baja en temperatura. Este rango de temperaturas
!se debe evitar en el calculo
    RestaFpro=Fproprev-Fpro
    if (contWsC==0) then
        if (RestaFpro.GT.0) then
            if (crecWprev==.FALSE. .and. crecW==.TRUE.) then
                WsrecC=TstepC
                ContWsC=1
            endif
        endif
    endif
endif
write(170,'(f13.2,f13.4,f13.4,L12)') TstepC,Fpro,strainW,crecW
!Condicion de crecimiento de la bainita:
!La bainita podra crecer si puede nuclear y si DGg-a < -400 J/mol
!Es lo que se llama FT0 en el mucg73
ft0=map_steel_ft0(Hg,Sg,XmfC,TstepK,W,W1,H1,S1,F,Aj,aj1,R)
!Y esto se compara con -400
StrainB=-400
!Y hemos de comparar ambos valores como se ha hecho en el criterio de nucleación.
!La B crece si DGg-a < -400 J/mol. Definimos strainB-DGg-a que si es positivo, puede crecer y si
!es negativo, no.
RestaCrecB=strainB-ft0
if (RestaCrecB.GT.0) then
    crecB=.TRUE.
else
    crecB=.FALSE.
endif
!La Bs será la mayor temperatura a la que se verifica el crecimiento.
    if (contBsC==0) then
        if (RestaFpro.GT.0) then
            if (crecBprev==.FALSE. .and. crecB==.TRUE.) then
                BsrecC=TstepC
                ContBsC=1
            endif
        endif
    endif
endif
write(180,'(f13.2,f13.4,f13.4,L12)') TstepC,Ft0,strainB,crecB
!----CALCULO TERMODINAMICO DE LA MS
!----
!----Aprovecho este bucle aun y el calculo de ft0 para determinar la Ms termodinamica.
!----Seguiremos un calculo similar al llevado a cabo en mucg73 pero siguiendo otro
!----procedimiento. Me explico. Mucg73 realiza un ajuste lineal de DGg-a con la
!----temperatura y despues calcula la temperatura para la que DGg-a vale el resultado
!----de la formula -1120.0-10568.0*XmfC+94.1. Aquí haremos el mismo calculo pero
!----sin realizar el ajuste lineal.
    coefMs=-1120.0D+00-10568.0D+00*XmfC+94.1D+00
    if (coefMs>ft0 .and. contMstermod==0) then
        MstermodC=TstepK-273
        contMstermod=1
    endif
endif
end do
write(130,'(A,f9.3)') 'La Ms calculada segun criterios termodinamicos es en °C', MstermodC
write(130,*)''

write(160,*)''
write(160,*)'*** CRITERIOS DE CRECIMIENTO ***'
write(160,*)''
write(160,*)'Resultados:'
write(160,*)''
write(160,*)'La temperatura por debajo de la cual la W es capaz de crecer es, en °C'
write(160,*) WsrecC
write(160,*)'La temperatura por debajo de la cual la B puede crecer es, en °C'
write(160,*) BsrecC

```

```

!
!
!**** INTERPRETACION DE LOS CRITERIOS DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO ****
!
write(160,*)''
write(160,*)'**** INTERPRETACION ****'
write(160,*)''
write(160,*)'Todas las temperaturas dadas en °C'
write(160,*)''
    !En el rango de bajas temperaturas
        !Si no hay THC, es decir, contTHC=0 puede ser debido a que las condicion de nucleacion
        ! se verifica siempre o nunca.
            !*Si nucl==FALSE Nunca se verifica la nucleacion y entonces no hay ni Bs ni Ws
            !*Si nucl==TRUE Siempre se verifica la nucleacion y entonces
                !*Si BscrecC>WscrecC, no hay Ws y Bs=BscrecC
                !*Si BscrecC<WscrecC, hay Bs y Ws y Ws=WscrecC y Bs=BscrecC
        !Si sí hay THC, es decir, contTHC=1, entonces se pueden dar los siguientes casos.
        !Si THC>BscrecC, hay un rango de temperaturas en el que la bainita podría nuclear,
        !pero no crecer. En este caso Bs=Bscrec
            !* Si ademas THC>WscrecC, hay que comparar la WscrecC con la BscrecC
                !Si WscrecC>BscrecC,hay un tramo en el que la FW
                !puede nuclear y crecer
                !en este caso Ws=Wscrec
            !* Si ademas THC<WscrecC, hay un tramo en el que la Widmanstatten puede
            nuclear
            !! y crecer justo debajo de THC y hasta la Bs. En este caso Ws=THC
        !Si THC<Bscrec, la FW no tendrá oportunidad de crecer en los rangos inferiores de
        !temperatura y Bs=THC

!Asi:
if (contTHC==0) then
    if (nucl==.FALSE.) then
        write(160,*)'No se verifica la condición de nucleación a ninguna temperatura.'
    else
        write(160,*)'Se verifica la condición de nucleación a todas las temperaturas.'
        write(160,*)'Luego!'
        if (BscrecC>WscrecC) then
            write(160,*)'Como Bscrec>Wscrec, no hay Ws y la Bs es',BscrecC
        else
            write(160,*)'Como Wscrec>Bscrec, hay Ws y Bs!'
            write(160,*(A,9.3))'La Bs es',BscrecC
            write(160,*(A,9.3))'Y la Ws es',WscrecC
        endif
    end if
else
    if(THC>BscrecC) then
        write(160,*)'Como THC>BscrecC, la Bs está dada por la Bscrec, que es',BscrecC
        if (THC>WscrecC) then
            if (WscrecC>BscrecC) then
                write(160,*)'Como THC>WscrecC>BscrecC, hay Ws y está dada
                por Wscrec, que es',WscrecC
            else
                write(160,*)'Como ademas BscrecC>WscrecC, no hay Ws'
            endif
        else
            write(160,*(A,9.3))'Como Wscrec>THC, hay Ws y esta dada por la THC, así
            Ws=', THC
        endif
    else
        write(160,*(A,9.3))'Como THC<BscrecC, la Bs esta dada por la THC, así Bs=',THC
        write(160,*)'A la FW no se le permite entonces nuclear a bajas temps'
    endif
endif
write(160,*)''
    !Y a altas temperaturas:
        !*si TWC>WscrecC, se verifica la nucleacion por encima de TWC y el crecimiento por
        !debajo de Wscrec. No hay tramo de FW a altas temp

```

```

! *si TWC<WscrecC, se verifica la nucleacion por encima de TWC y el crecimiento por
! debajo de Wscrec. Entonces si hay tramo de FW a altas temperaturas y definimos
! LimSupWs=WscrecC y LimInfWs=TWC
if (contTWC==0) then
    write(160,*) 'No se verifica de nuevo la condicion de nucleacion a altas temperaturas'
else
    write(160,*) 'La condicion de nucleacion se verifica de nuevo a altas temperaturas'
    if (TWC>WscrecC) then
        write(160,*) 'Pero como TWC>WscrecC, la W no tiene oportunidad de crecer,
        luego no hay FW a altas temperaturas'
    else
        write(160,*) 'Ademas, TWC<WscrecC, hay un tramo de temperaturas en
        donde la FW puede nuclear y crecer, este tramo es:'
        write(160,(A,f9.3)) 'Limite inferior para la formacion de FW =', TWC
        write(160,(A,f9.3)) 'Limite superior para la formacion de FW =', WscrecC
    endif
endif

!
!
! *** CALCULO DE LAS TEMPERATURAS BS Y MS CON FORMULAS EMPIRICAS ****
!

```

!Salvo que se indique lo contrario, las temperaturas están todas en °C y

!las concentraciones en wt. %

!Calculos de temperaturas Bs:

```

write(120,(A,f9.3)) 'Resultados de Bs con formulas empiricas en °C'
! ** Steven et al. JISI, 1956, 183, 4, Aug, pp. 349-359. También en p.133 Steels
!Bs=830-270C-90Mn-37Ni-70Cr-83Mo
Bs=830-270*Xwt(1)-90*Xwt(3)-37*Xwt(5)-70*Xwt(4)-83*Xwt(6)
write(120,(A,f9.3)) '-- Formula de Steven et al', Bs
! ** Zhao-Liu J.of Mat Sci. 36, 2001, 5045-5056
!Bs=630-45Mn-40V-35Si-30Cr-25Mo-20Ni-15W
Bs=630-45*Xwt(3)-40*Xwt(13)-35*Xwt(2)-30*Xwt(4)-25*Xwt(6)-20*Xwt(5)-15*Xwt(10)
write(120,(A,f9.3)) '-- Formula de Zhao et al', Bs
! ** Bodnar. Met Trans A Vol20A, 1989, 1445-1460
!Bs=844-597C-63Mn-16Ni-78Cr
Bs=844-597*Xwt(1)-63*Xwt(3)-16*Xwt(5)-78*Xwt(4)
write(120,(A,f9.3)) '-- Formula de Bodnar et al',Bs

```

!Calculos de temperaturas Ms.

!Casi todas las formulas en Kung,Rayment.MetTransA 13A 1982 328-331

```

write(130,(A,f9.3)) 'Resultados de Ms con formulas empiricas en °C'
! ** Payson y Savage.
!Ms=499-308C-32.4Mn-27Cr-16.2Ni-10.8Si-10.8Mo-10.8W
Ms=499-308*Xwt(1)-32.4*Xwt(3)-27*Xwt(4)-16.2*Xwt(5)-10.8*Xwt(2)-10.8*Xwt(6)-10.8*Xwt(10)
write(130,(A,f9.3)) '-- Formula de Payson y Savage', Ms
! ** Carapella
!Ms=496(1-0.62C)(1-0.092Mn)(1-0.033Si)(1-0.045Ni)(1-0.07Cr)(1-0.029Mo)(1-0.018W)(1+0.012Co)
Ms=496*(1-0.62*Xwt(1))*(1-0.092*Xwt(3))*(1-0.033*Xwt(2))*(1-0.045*Xwt(5))*(1-0.07*Xwt(4)) &
*(1-0.029*Xwt(6))*(1-0.018*Xwt(10))*(1+0.12*Xwt(7))
write(130,(A,f9.3)) '-- Formula de Carapella', Ms

```

! ** Rowland and Lyle

```

!Ms=499-324C-32.4Mn-27Cr-16.2Ni-10.8Si-10.8Mo-10.8W
Ms=499-324*Xwt(1)-32.4*Xwt(3)-27*Xwt(4)-16.2*Xwt(5)-10.8*Xwt(2)-10.8*Xwt(6)-10.8*Xwt(10)
write(130,(A,f9.3)) '-- Formula de Rowland y Lyle', Ms

```

! ** Grange y Stewart

```

!Ms=538-350C-37.7Mn-37.7Cr-18.9Ni-27Mo
Ms=538-350*Xwt(1)-37.7*Xwt(3)-37.7*Xwt(4)-18.9*Xwt(5)-27*Xwt(6)
write(130,(A,f9.3)) '-- Formula de Grange et al', Bs

```

! ** Nehrenberg

```

!Ms=499-292C-32.4Mn-22Cr-16.2Ni-10.8Si-10.8Mo
Ms=499-292*Xwt(1)-32.4*Xwt(3)-22*Xwt(4)-16.2*Xwt(5)-10.8*Xwt(2)-10.8*Xwt(6)
write(130,(A,f9.3)) '-- Formula de Nehrenberg', Ms

```

! ** Steven y Haynes

```

!Ms=561-474C-33Mn-17Cr-17Ni-21Mo
Ms=561-474*Xwt(1)-33*Xwt(3)-17*Xwt(4)-17*Xwt(5)-21*Xwt(6)

```

```

write(130,'(A,ϑ.3)') '-- Formula de Steven et al', Ms
!*** Andrew Lineal
!Ms=539-423C-30.4Mn-12.1Cr-17.7Ni-7.5Mo
Ms=539-423*Xwt(1)-30.4*Xwt(3)-12.1*Xwt(4)-17.7*Xwt(5)-7.5*Xwt(6)
write(130,'(A,ϑ.3)') '-- Formula de Andrew Lineal', Ms
!*** Andrew No Lineal
!Ms=512-453C-16.9Ni-9.5Mo+217CC-71.5CMn+15Cr-67.6CCr
Ms=512-453*Xwt(1)-16.9*Xwt(5)-9.5*Xwt(6)+217*Xwt(1)*Xwt(1)-71.5*Xwt(1)*Xwt(3) &
+15*Xwt(4)-67.6*Xwt(1)*Xwt(4)
write(130,'(A,ϑ.3)') '-- Formula de Andrew No Lineal', Ms

```

```

!
!
!***** FUNCIONES Y SUBROUTINAS *****
!

```

contains

```

!*****
!*** ECUACIONES DIFERENCIALES DEL SISTEMA A RESOLVER ***
!*****

```

Function func(t,x,y,z,a,b)

implicit none

double precision::func,t,x,y,z,a,b

!Ecuacion para calcular Sbg (aqui, llamada 'x') en el modelo 5

!func=(1-x) !ecuacion simple

func=b*(1-x/a)

!En el programa principal, estas variables se corresponden con:

!---- x = xn es la superficie de grano austenitico ocupada con bainita en cada instante de tiempo. Tambien la

!llamamos Sbg en el modelo. INCOGNITA

!---- a = S_{max} es la maxima superficie que se puede ocupar con bainita en el grano austenitico.

!---- b = S_u * I_{bg} * S_{gamma} (es (micra**2)/t)

! donde:

! Su: superficie de placa de bainita en contacto con el grano austenitico e igual a bu*cu

! I_{bg}: velocidad de nucleacion de placas en borde de grano austenitico por unidad de superficie de grano

! austenitico

! S_{gamma}: superficie de grano austenitico.

end function

Function gunc(t,x,y,z,a,c)

implicit none

double precision::gunc,x,y,z,t,a,c

!Ecuacion para calcular la fraccion de bainita normalizada a la maxima que se puede formar nucleada en borde de

!grano austenitico

!gunc=(1-y-z)*(1-x) !ecuacion simple

gunc=c*(1-y-z)*(1-x/a)

!En el programa principal, estas variables se corresponden con:

!---- y = yn es el volumen normalizado de bainita que se forma en superficie de grano austenitico. INCOGNITA.

!---- z = zn es el volumen normalizado de bainita que se forma en superficie de grano austenitico. INCOGNITA.

!---- x = xn es la superficie de grano austenitico ocupada con bainita en cada instante de tiempo. Tambien la

! llamamos Sbg en el modelo. INCOGNITA

!---- a = S_{max} es la maxima superficie que se puede ocupar con bainita en el grano austenitico.

!---- c = (u*I_{bg}*S_v)/v_{bmax} (es adimensional)

! donde:

! u: volumen de una placa de bainita, igual a au*bu*cu.

! I_{bg}: velocidad de nucleacion de placas en borde de grano austenitico por unidad de superficie de

! grano austenitico.

! S_v: superficie por unidad de volumen de grano austenitico. Calculado como resultado de

! S_{gamma}/V_{gamma}.

! v_{bmax}: fraccion de volumen maxima de bainita que se puede formar.

end function

Function hunc(t,x,y,z,d)

implicit none

double precision::hunc,x,y,z,t,d

!Ecuacion para calcular la fraccion de bainita normalizada a la maxima que se puede formar

```

! nucleada por autocatalisis en el modelo 5
!hunc=(1-y-z) !ecuacion simple
hunc=d*(1-y-z)
!---- y = yn es el volumen normalizado de bainita que se forma en superficie de grano austenitico. INCOGNITA.
!---- z = zn es el volumen normalizado de bainita que se forma en superficie de grano austenitico. INCOGNITA.
!---- x = xn es la superficie de grano austenitico ocupada con bainita en cada instante de tiempo. Tambien la
!!lamamos Sbg en el modelo. INCOGNITA
!---- a = Sbmax es la maxima superficie que se puede ocupar con bainita en el grano austenitico.
!---- d = (u*Iba)/vbmax (es adimensional)
!      donde:
!          u: volumen de una placa de bainita, igual a au*bu*cu.
!          Iba: velocidad de nucleacion de placas mediante autocatalisis por unidad de volumen de grano
!              austenitico.
!          Sv: superficie por unidad de volumen de grano austenitico. Calculado como resultado de
!              Sgamma/Vgamma.
!          vbmax: fraccion de volumen maxima de bainita que se puede formar.
end function

```

```

!*****
!*** SUBROUTINA PARA PASAR DE %WT A FRACCION MOLAR ****
!*****

```

```

subroutine wtafmol(Xwt,Xmf)
implicit none
!Orden de los 14 elementos: C-Si-Mn-Cr-Ni-Mo-Co-Al-Cu-W-Ti-Nb-V-Fe
double precision::Xwt(14),Xmf(14),Mol(14)
double precision::Sum,SumMol
integer::isuma
!Lectura de composicion quimica y paso a fraccion molar si se elige. La lectura de la composicion quimica se hace en
el programa principal. La composicion de entrada se ha introducido con el siguiente orden.
!' C - Si - Mn - Cr - Ni - Mo - Co - Al - Cu - W - Ti - Nb - V'
Sum=0
do isuma=1,13,1
Sum=Sum+Xwt(isuma)
enddo
Xwt(14)=100-Sum
Mol(1)=Xwt(1)/12.011
Mol(2)=Xwt(2)/28.086
Mol(3)=Xwt(3)/54.938
Mol(4)=Xwt(4)/51.996
Mol(5)=Xwt(5)/58.693
Mol(6)=Xwt(6)/95.94
Mol(7)=Xwt(7)/58.933
Mol(8)=Xwt(8)/26.982
Mol(9)=Xwt(9)/63.546
Mol(10)=Xwt(10)/183.84
Mol(11)=Xwt(11)/47.867
Mol(12)=Xwt(12)/92.906
Mol(13)=Xwt(13)/50.942
Mol(14)=Xwt(14)/55.845
SumMol=0
do isuma=1,14,1
SumMol=SumMol+Mol(isuma)
enddo
do isuma=1,14,1
Xmf(isuma)=Mol(isuma)/SumMol
enddo
end subroutine wtafmol

```

```

!*****
!***** SUBROUTINA PARA CALCULAR Nbg *****
!*****

```

```

subroutine CalcNbg(Knbg,Sbmax,xn,Su,Sgamma,Nbg)
implicit none
double precision:: Nbg, Knbg, Sbmax, xn, Su, Sgamma
!La forma general de Ibg es:

```

```

!I=Nbg*frec*exp(-G*/RT)*exp(-Qc/RT)
!donde Nbg, numero de nucleos de b por u de sup, esta dado en cada instante de tiempo por
!Nbg=(Knbg*(Sbmax-xn)/Su)/Sgamma
!Se calcula:
      Nbg=(Knbg*(Sbmax-xn)/Su)/Sgamma
end subroutine

!*****
!*****SUBROUTINA PARA CALCULAR NBA *****
!*****

subroutine CalcNba (Knba,xn,Vgamma,au,bu,cu,ap,bp,cp,nu,Nba,Vbmax)
implicit none
double precision::xn,Vgamma,Vb,au,bu,cu,ap,bp,cp,nbpcp,napbp,napcp,nu,Nba,Knba,Vbmax
!Numero de caras de subunidades de la pluma en contacto con austenita residual situadas
!en la superficie frontal de la pluma, es decir, bp*cp
      !la superficie que ocupa la unica pluma que se considera en el modelo en el borde de grano austenitico entre
      !la superficie que ocupa cada placa de bainita da lugar al numerode placas en borde de grano austenitico, es
      !decir, nbpcp=Sbg/(bu*cu)
      nbpcp=xn/(bu*cu)
!Numero de caras de subunidades de la pluma en contacto con la austenita residual situadas en una de las caras ap*bp
!Para calcular la superficie de una de las caras ap*bp de la pluma se necesita la propia longitud de la pluma
!ap, que se calcula como Vb/Sbg, siendo Vb el volumen de la pluma de bainita en borde de grano, y se
!calcula como Vb=suman*Vbmax*Vgamma
      Vb=suman*Vbmax*Vgamma
      if (xn==0) then
            ap=0
      else
            ap=Vb/xn
      endif
      !La longitud bp o cp (se ha considerado la placa de base cuadrada) se calcula como
      !la raiz cuadrada de la superficie Sbg
      bp=DSQRT(xn)
      cp=bp
      !Ya se tienen ap y bp, luego el numero de subunidades en una de esas caras esta dado por
      !la relacion napbp=(ap*bp)/(au*bu)
      napbp=(ap*bp)/(au*bu)
!De igual modo se calcula el numero de subunidades en una de las caras ap*cp:
      napcp=(ap*cp)/(au*cu)
!La suma de todas las caras de subunidades en contacto con la austenita residual:
      nu=nbpcp+2*napbp+2*napcp
!El numero de subunidades por unidad de volumen de grano austenitico es sencillamente
      Nba=Knba*nu/Vgamma
end subroutine

!*****
!*** SUBROUTINA PARA CALCULAR LA CONCENTRACION DE C ***
!* EN LA AUSTENITA RESIDUAL EN CADA INSTANTE DE TIEMPO *
!*****

subroutine CalcXgamma(num,suman,sC,xT0,xT0400,XmfC,Xgamma,n)
implicit none
double precision:: suman,sC,xT0,xT0400,XmfC,Xgamma
integer:: num,n,p
if (num==0) then
      Xgamma=(-suman*sC*XmfC+suman*sC*xT0+XmfC*sC-XmfC*xT0)/(-suman*XmfC+suman*xT0+sC-xT0)
endif
if (num==1) then
      Xgamma=(-suman*sC*XmfC+suman*sC*xT0400+XmfC*sC-XmfC*xT0400)/(-suman*XmfC+suman*xT0400+sC-xT0400)
endif
if (num==2) then
      if (n==1) then
            print*, 'Escribe 0 si eliges la curva T0 para los calculos que requieran la &
            concentracion de C en la austenita o 1 si eliges la curva T0400'
            read*, p

```

```

endif
if (p==0) then
  Xgamma=(-suman*sC*XmfC+suman*sC*xT0+XmfC*sC-XmfC*xT0)/(-
  suman*XmfC+suman*xT0+sC-xT0)
else
  Xgamma=(-suman*sC*XmfC+suman*sC*xT0400+XmfC*sC-XmfC*xT0400)/(-
  suman*XmfC+suman*xT0400+sC-xT0400)
endif
endif
end subroutine

```

```

!*****
!***** FUNCION MAP_STEEL_ENERGY2*****
!*****

```

```

!Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia. Universidad de Cambridge
double precision function MAP_STEEL_ENERGY2(TempR,T10R,T20R)
!Subrutina para el calculo del cambio de energia libre para la transformacion de austenita a ferrita sin cambio !de
composicion.
!La salida está en J/mol
implicit none
double precision TempR,T10R,T20R,FR,T7
T7=TempR-100D0*T20R
call Map_Steel_Galga(FR,T7)
!Fin subrutina Map_Steel_Galga'
Map_Steel_Energy2=141D0*T10R*4.187+FR
return
end function Map_Steel_Energy2

```

```

!*****
!***** SUBROUTINA MAP_STEEL_GALGA *****
!*****

```

```

!Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia. Universidad de Cambridge
!Se necesita al aplicar la funcion map_steel_energy2
subroutine MAP_STEEL_GALGA (G,Temp)
!Subrutina para calcular el cambio de energia libre de Gibbs en hierro puro para la transformacion de ferrita a
!austenita.
!Datos procedentes de Kaufman, Clougherty y Weiss, Acta Met. 11 1963 p323. Their data used here,
!con correcciones. Intervalo 0-1810K. Este grupo de polinomios se debe a: R.C.Reed, 30th April 1989
! NB Input T en Kelvin, salida GC en J/mol.
! NNB Esta rutina devolvera un valor por encima del punto de fusion del hierro
implicit none
double precision G,Temp
if (Temp.LT.3.56D+02) then
  G = 0.13132885D+04 + 1.3141025D-02*Temp - 2.580128186D-03*Temp*Temp
endif
if (Temp.GE.3.56D+02 .AND. Temp.LT.4.28D+02) then
  G = 1.1224052D+03 + 3.542835682D0*Temp - 2.2496774D-02*Temp*Temp &
  + 4.326701963D-05*Temp*Temp*Temp - 3.072096339D-08*Temp*Temp*Temp*Temp
endif
if (Temp.GE.4.28D+02 .AND. Temp.LT.6.34D+02) then
  G = - 1.7031057D+04 + 0.1448353906D+03*Temp - 0.428166357D0*Temp*Temp &
  + 5.50871582D-04*Temp*Temp*Temp - 2.633397102D-07*Temp*Temp*Temp*Temp
endif
if (Temp.GE.6.34D+02 .AND. Temp.LT.7.40D+02) then
  G = 0.13022482D+04 + 0.522110231D0*Temp - 5.980360202D-03*Temp*Temp &
  + 6.659625695D-06*Temp*Temp*Temp - 2.473169175D-09*Temp*Temp*Temp*Temp
endif
if (Temp.GE.7.40D+02 .AND. Temp.LT.8.60D+02) then
  G = - 0.64489093D5 + 3.095104796D2*Temp - 0.547164618D0*Temp*Temp &
  + 4.255071973D-04*Temp*Temp*Temp - 1.233061536D-07*Temp*Temp*Temp*Temp
endif
if (Temp.GE.8.60D+02 .AND. Temp.LT.9.27D+02) then
  G = + 0.13015055D+07 - 5.763825D+03*Temp + 9.571875D0*Temp*Temp &
  - 7.0625D-03*Temp*Temp*Temp + 1.953125D-06*Temp*Temp*Temp*Temp
endif

```



```

if (Temp.GE.9.27D+02 .AND. Temp.LT.1.08D+03) then
  G = + 0.58257237D+05 - 2.229275965D2*Temp + 0.322821329D0*Temp*Temp      &
    - 2.089186484D-04*Temp*Temp*Temp + 5.084325376D-08*Temp*Temp*Temp*Temp
endif
if (Temp.GE.1.08D+03 .AND. Temp.LT.1.24D+03) then
  G = 0.14043448D+06 - 4.704834516D2*Temp + 0.591517384D0*Temp*Temp      &
    - 3.306547594D-04*Temp*Temp*Temp + 6.93139101D-08*Temp*Temp*Temp*Temp
endif
if (Temp.GE.1.24D+03 .AND. Temp.LT.1.502D+03) then
  G = 0.15744376D+05 - 4.475440789D+01*Temp + 4.7873355D-02*Temp*Temp      &
    - 2.286184211D-05*Temp*Temp*Temp + 4.111842105D-09*Temp*Temp*Temp*Temp
endif
if (Temp.GE.1.502D+03 .AND. Temp.LT.1.616D+03) then
  G = - 0.58637400D+04 + 1.147433313D+01*Temp      &
    - 7.5500D-03*Temp*Temp + 1.6666666D-06*Temp*Temp*Temp
endif
if (Temp.GE.1.616D+03 .AND. Temp.LT.1.68D+03) then
  G = 0.32972410D+06 - 8.211649405D2*Temp + 0.766426516D0*Temp*Temp      &
    - 3.177724674D-04*Temp*Temp*Temp + 4.938936812D-08*Temp*Temp*Temp*Temp
endif
if (Temp.GE.1.68D+03) then
  G = 0.33271186D+07 - 7.657409945D+03*Temp      &
    + 6.607976863D0*Temp*Temp - 2.534098538D-03*Temp*Temp*Temp      &
    + 3.643939352D-07*Temp*Temp*Temp*Temp
endif
! Convert units from KCW's cal/mol to J/mol:
  G = -G * 8.314D+00 / 1.9858D+00
return
end subroutine

```

```

!*****
!***** FUNCION MAP_STEEL_FT01*****
!*****

```

!Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia. Universidad de Cambridge

! Producida por:

! H. K. D. H. Bhadeshia

! Department of Materials Science and Metallurgy, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, U. K.

! 31 March 1987

! Calcula el cambio de energia libre que acompaña a la transformacion de austenita a ferrita de la misma composicion, incluyendo el termino de ordenamiento de Zener. Esta ultima describe el orden de los atomos de carbono, que conducen a una estructura bcc de ferrita al pasar a bct . El grado de ordenamiento aumenta con la concentracion de carbono o con la disminucion de la temperatura de transformacion.

!Referencias:

! 1. C. Zener Trans. AIME 167 (1946) 550.

! 2. J. C. Fisher, Metals Transactions 185 (1949) 688-690.

! 3. H. K. D. H. Bhadeshia and D. V. Edmonds

! Acta Metallurgica 28 (1980) 1265-1273.

! Also see laboratory book 7.

!-----

double precision function MAP_STEEL_FTO1(HgR,SgR,X,TR,WR,W1R,H1R,S1R,FR,AJR,AJ1R,RR)

! modificada en Julio 2002, para corregir el intervalo T60 .gt. 0.25

!cortesia de Chikaro Nakao

implicit none

!Inputs.

double precision AJR,AJ1R,FR,HgR,H1R,RR,SgR,S1R,TR,WR,W1R,X

!variables locales.

double precision D,D11,T60,ZENER,ZEN1,ZEN2

!Funcion:

D = sqrt(1-2*(1+2*AJR)*X+(1+8*AJR)*X*X)

D11= sqrt(9-6*X*(2*AJ1R+3)+(9+16*AJ1R)*X*X)

! Calcula T60, que es el valor de la temperatura real T dividida por la temperatura critica más allá de la cual no hay ordenamiento de Zener. X es la fraccion molar de carbono en la ferrita. Si T60>1, la transformacion ocurre por encima de la temperatura de ordenamiento de Zener, por lo que no hay ordenamiento de Zener.

T60 = TR*(1-X)/(28080*X)

if (T60 .GT. 1.0) then

goto 30

```

endif
! Calcula la contribucion ala energia libre debida a:
! Ordenamiento de Zener.
if (T60 .LT. 0.25) then
  goto 10
endif
!Ajuste polinomial correspondiente a la Tabla 2 de Fischer (1949)
ZEN1=0.2307+42.7974*T60-233.8631*(T60**2)+645.4485*(T60**3) &
-954.3995*(T60**4)+711.8095*(T60**5)-211.5136*(T60**6)
ZEN2=-2.6702+45.6337*T60-225.3965*(T60**2)+567.7112*(T60**3) &
-771.6466*(T60**4)+538.1778*(T60**5)-151.3818*(T60**6)
  goto 20
10  continue
ZEN2 = 1
ZEN1 = 3.295
20  continue
ZENER=((ZEN2*X)**2)*(-50898.56)/(1-X))+ZEN1*TR*X*0.6623741
! Paso de calorías a julios/mol
ZENER=ZENER*4.187
  goto 40
30  continue
ZENER=0.0
! Calculo del termino de ordenamiento de Zener completa. Calculo del cambio de energia libre que acompaña a la
!transformacion de austenita a ferrita de la misma composicion, incluyendo el termino de ordenamiento de Zener.
!Ver: Bhadeshia y Edmonds [3].
40  continue
MAP_STEEL_FTO1=X*RR*TR*DLOG(X*X)+X*(H1R-(HgR)-(S1R-(SgR)&
)*TR+4*W1R-6*WR)-RR*TR*(1-X)*DLOG((1-X)**4)+5*RR*TR*(1-2*X)*DLOG(1-2*X)&
-RR*TR*X*DLOG(((D-1+3*X)/(D+1-3*X))**6)-RR*TR*(1-X)*DLOG(((1-2*AJR+(4 &
*AJR-1)*X-D)/(2*AJR*(2*X-1)))**6)+3*RR*TR*X*DLOG(3-4*X)+RR*TR* &
X*DLOG(((D11-3+5*X)/(D11+3-5*X))**4)+(1-X)*F+ZENER
return
end function

!*****
!***** FUNCION MAP_STEEL_G91 *****
!*****

!Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia. Universidad de Cambridge
double precision function MAP_STEEL_G91(XTOR,TR,WR,W1R,H1R,S1R,FR,HgR,SgR,AJR,AJ1R)
! Calcula el diferencial de FTO1 con respecto a XTO.
! Ver la subrutina FTO1 para la descripcion de parametros
! La diferenciacion es usada para aplicar el metodo iterativo de Newton
! Trabajo sin publicar, H. K. D. H. Bhadeshia, University of Cambridge.
implicit none
double precision AJR,AJ1R,DT5,DT6,DZEN1,DZEN2,DZEN3,DZEN6,DZEN7
double precision DZEN8,FR,FD,FD1,G1,HgR,H1R,R,SgR,S1R,TR
double precision V1,V2,V3,V4,V5,V6,V7,V8,V9
double precision WR,W1R,XTOR
! R constante de los gases
R=8.31432D0
  FD=DSQRT(1D0-2D0*(1D0+2D0*AJR)*XTOR+(1D0+8D0*AJR)*XTOR*XTOR)
  FD1=DSQRT(9D0-6D0*XTOR*(2D0*AJ1R+3D0)+(9D0+16D0*AJ1R)*XTOR*XTOR)
  DT5=28080D0*XTOR/(1D0-XTOR)
  DT6=TR/DT5
if (DT6 .GT. 1.0) goto 120
if (DT6 .LT. 0.25) goto 100
  DZEN1=0.2307D0 + 42.7974D0*DT6 - 233.8631D0*(DT6**2) + &
645.4485D0*(DT6**3) - 954.3995D0*(DT6**4) + &
711.8095D0*(DT6**5) - 211.5136D0*(DT6**6)
  DZEN2=-2.6702D0 + 45.6337D0*DT6 - 225.3965D0*(DT6**2) + &
567.7112D0*(DT6**3) - 771.6466D0*(DT6**4) + 538.1778D0*(DT6**5) &
- 151.3818D0*(DT6**6)
  goto 110
100  DZEN2=1D0
  DZEN1=3.295D0
110  DZEN3=((DZEN2*XTOR)**2)*(-50898.56D0)/(1D0-XTOR))+ DZEN1*TR*XTOR* &

```

```

(0.6623741D0)
DZEN3=DZEN3*4.187D0
goto 130
120 DZEN3=0.0D0
130 V1=FD-1D0+3D0*XTOR
V2=FD+1D0-3D0*XTOR
V3=1D0-2D0*AJ+(4D0*AJR-1D0)*XTOR-FD
V4=2D0*AJR*(2D0*XTOR-1D0)
V5=FD1-3D0+5D0*XTOR
V6=FD1+3D0-5D0*XTOR
V7=(XTOR-1D0-2D0*AJR+8D0*XTOR*AJR)/FD
V8=(9D0*XTOR-9D0-6D0*AJ1R+16D0*AJ1R*XTOR)/FD1
V9=H1R-(HgR)-(S1R-(SgR))*TR-6D0*WR+4D0*W1R
G1=2D0 + DLOG(XTOR**2) + 4D0 + DLOG((1D0-XTOR)**4) - 10D0 &
- DLOG((1D0-2D0*XTOR)**10) - DLOG((V1/V2)**6) &
- 6D0*((XTOR/V1)*(V7+3D0+V1*(3D0-V7)/V2)) &
+ DLOG((V3/V4)**6) - 6D0*((1D0-XTOR)/V3)*(4D0*AJ*(1D0-(V3/V4)) &
-V7) + 3D0*(DLOG(3D0-4D0*XTOR)-4D0*XTOR/(3D0-4D0*XTOR)) &
+ DLOG((V5/V6)**4) + 4D0*(XTOR/V5)*(V8+5D0+(V5/V6)*(5D0-V8))
if (DT6 .GT. 1.0) goto 140
DZEN6=(-3.3948D0+13.6112D0*DT6-13.4376D0*(DT6**2))*TR/(28080D0* &
((1D0-XTOR)**2))
DZEN7=(-3.3118D0+15.7462D0*DT6-23.2449D0*(DT6**2))*TR/(28080D0* &
((1D0-XTOR)**2))
DZEN8=50898D0*((DZEN2*XTOR)**2)/((1D0-XTOR)**2)+(-50898D0*(2D0* &
DZEN2*DZEN6*(XTOR**2)+2D0*XTOR*(DZEN2**2))/(1D0-XTOR))+DZEN1 &
*TR*0.6623741D0+DZEN7*TR*XTOR*0.6623741D0
goto 150
140 DZEN8=0.0D0
150 MAP_STEEL_G91=V9+R*TR*G1+DZEN8-FR
return
end function

```

```

!*****
!***** SUBROUTINA MAP_STEEL_OMEGA2mod *****
!***** MODIFICADA DE ACUERDO CON NUESTRAS NECESIDADES *****
!*****

```

!Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia. Universidad de Cambridge

!Devuelve la energía de interacción C-C en la austenita

!De momento se hace necesaria para el cálculo de Vmax

subroutine Map_Steel_Omega2mod(Xmf,W,T10,T20)

!Xmf es la composición química en fracción molar siguiendo el orden

!C-2Si-3Mn-4Cr-5Ni-6Mo-7Co-8Al-9Cu-10W-11Ti-12Nb-13V-14Fe

!W es la energía de interacción C-C en la austenita

!T10 y T20 son parámetros que tienen en cuenta los desplazamientos en temperatura debidos al efecto de los

!elementos aleantes en sus componentes magnéticas y no magnéticas

!El programa está basado en la subrutina del map llamada Map_Steel_Omega2

double precision::Xmf(14),Xwt(14),Y(14),P(14)

double precision::W,T10,T20,B3,B2

integer::iu

do iu=1,14,1

Y(iu)=Xmf(iu)/Xmf(14)

enddo

!Orden en nuestro caso: 1-C, 2-Si, 3-Mn, 4-Cr, 5-Ni, 6-Mo, 7-Co, 8-Al, 9-Cu, 10-W, 13-V, 14-Fe

!Coeficientes para el cálculo de T10

!Si:-3 -- Mn:+2 -- Ni:+12 -- Mo:-9 -- Cr:-1 -- V:-12 -- Co:+3.5 -- Cu:+7 -- Al:-7 -- W:-9

T10= Y(2)*(-3)+Y(3)*2+Y(5)*12+Y(6)*(-9)+Y(4)*(-1)+Y(13)*(-12)+ &
Y(7)*3.5+Y(9)*7+Y(8)*(-7)+Y(10)*(-9)

!Coeficientes para el cálculo de T20

!Si:-3 -- Mn:-37.5 -- Ni:-6 --Mo:-26 -- Cr:-19 -- V:-44 --Co:19.5 -- Cu:-4.5 --Al:+8 --W:-26

T20=Y(2)*(-3)+Y(3)*(-37.5)+Y(5)*(-6)+Y(6)*(-26)+Y(4)*(-19)+Y(13)*(-44)+ &
Y(7)*19.5+Y(9)*(-4.5)+Y(8)*8+Y(10)*(-26)

!Ahora se escriben explícitamente las curvas de ajuste de waust en función de la concentración

!de cada aleante. Aquí se necesitan las concentraciones en fracción molar (convencional).

!Silicio

P(2)=2013.0341D0+763.8167D0*Xmf(2)+45802.87D0*Xmf(2)**2-280061.63D0*Xmf(2)**3+ &

```

3.864D+06*Xmf(2)**4-2.4233D+07*Xmf(2)**5+6.9547D+07*Xmf(2)**6
!Manganeso
P(3)=2012.067D0-1764.095D0*Xmf(3)+6287.52D0*Xmf(3)**2-21647.96D0*Xmf(3)**3- &
2.0119D+06*Xmf(3)**4+3.1716D+07*Xmf(3)**5-1.3885D+08*Xmf(3)**6
!Cromo
P(4)=2012.367D0-9224.2655D0*Xmf(4)+33657.8D0*Xmf(4)**2-566827.83D0*Xmf(4)**3+ &
8.5676D+06*Xmf(4)**4-6.7482D+07*Xmf(4)**5+2.0837D+08*Xmf(4)**6
!Niquel
P(5)=2006.8017D0+2330.2424D0*Xmf(5)-54915.32D0*Xmf(5)**2+1.6216D+06*Xmf(5)**3- &
2.4968D+07*Xmf(5)**4+1.8838D+08*Xmf(5)**5-5.5531D+08*Xmf(5)**6
!Molibdeno
P(6)=2006.834D0-2997.314D0*Xmf(6)-37906.61D0*Xmf(6)**2+1.0328D+06*Xmf(6)**3- &
1.3306D+07*Xmf(6)**4+8.411D+07*Xmf(6)**5-2.0826D+08*Xmf(6)**6
!Cobalto
P(7)=(8427.00D0+5986D0*Xmf(7))/4.187D0
!Aluminio
P(8)=2011.0D0
!Cobre
P(9)=2011.0D0
!Wolframio
P(10)=2006.834D0-2997.314D0*Xmf(10)-37906.61D0*Xmf(10)**2+1.0328D+06*Xmf(10)**3- &
1.3306D+07*Xmf(10)**4+8.411D+07*Xmf(10)**5-2.0826D+08*Xmf(10)**6
!Vanadio
P(13)=2011.9996D0-6247.9118D0*Xmf(13)+5411.7566D0*Xmf(13)**2+250118.1085D0*Xmf(13)**3-
&
4.1676D+06*Xmf(13)**4
B2=0.0D+00
!
B3=0.0D+00
do iu=2,13,1
    B3=B3+P(iu)*Y(iu)
    B2=B2+Y(iu)
end do
if (dabs(B2).LT.1D-40) then
    W=8054.0D0
else
    W=(B3/B2)*4.187
endif
if (dabs(B3).LT.1.D-40) then
    W=8054.0D0
endif
return
end subroutine

!*****
!***** SUBROUTINA MAP_STEEL_GMAAX *****
!*****
!
!Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia. Universidad de Cambridge
subroutine MAP_STEEL_GMAAX(A1,A,W1,F,R,T,X,AFE,H1,S1)
implicit none
double precision A1,A,W1,F,R,T,X,AFE,H1,S1
double precision AJ1,D1,B1,B2,B3,A1FE,TEST,DA1,DA2
double precision ERROR,DA1FE
! AVER=1.2
! Calculo del contenido en carbono optimo del nucleo y la actividad del carbono en el nucleo de ferrita
! Estima un valor para X, la concentracion de carbono optima para el nucleo de ferrita, en fraccion molar
X=6.3998D-07*T-3.027D-04
if(X .LE. 0.0D+00) X=1.0D-13
if(X .GT. 0.32D-03) X=0.32D-03
!Estimacion completa
AJ1=1.0D+00-DEXP(-W1/(R*T))
1 D1=DSQRT(9.0D+00-6.0D+00*X*(2.0D+00*AJ1+3.0D+00)+(9.0D+00+16.0D+00*AJ1)*X*X)
B1=((D1-3.0D+00+5.0D+00*X)/(D1+3.0D+00-5.0D+00*X))
B2=((3.0D+00-4.0D+00*X)/X)
B3=(H1 - S1*T + 4.0D+00*W1)/(R*T)
A1=DLOG(B1*B1*B1*B1*B2*B2*B2)+B3

```

```

if(X .GT. 1.0D-08)then
  A1FE=DLOG(1.0D+00-X)
else
  A1FE=X
endif
TEST=F+R*T*(A1FE-AFE) - R*T*(A1-A)
! Iteracion de Newton
if (DABS(TEST) .GT. 10.0) then
  DA1=(3.0D+00*X/(3.0D+00-4.0D+00*X))*((4.0D+00*X-3.0D+00)/(X*X)-4.0D+00/X)
  DA2=(0.5D+00/D1)*(-12.0D+00*AJ1-18.0D+00+18.0D+00*X+32.0D+00*AJ1*X)
  DA2=4.0D+00*((DA2+5.0D+00)/(D1-3.0D+00+5.0D+00*X))-((DA2-5.0D+00)/(D1+3.0D+00-5.0D+00*X))
  DA1=DA1+DA2
  DA1FE=1.0D+00/(X-1.0D+00)
  ERROR=TEST/(R*T*(DA1FE-DA1))
  IF (ERROR .GT. X) ERROR = 0.3D+00*X
  X=DABS(X-ERROR)
  goto 1
endif
! Fin de la interacion
return
end subroutine

```

```

!*****
!***** FUNCTION MAP_STEEL_AFEG *****
!*****

```

!Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia. Universidad de Cambridge
! H. K. D. H. Bhadeshia, 1984

! Logaritmo natural de la actividad del hierro en la austenita
double precision function MAP_STEEL_AFEG(Xgamma,AJ)
implicit none

```

double precision:: Xgamma,AJ,DEQ,TEQ
DEQ=DSQRT(1-2*(1+2*AJ)*Xgamma+(1+8*AJ)*Xgamma*Xgamma)
TEQ=5.0*DLOG((1-Xgamma)/(1-2*Xgamma))
TEQ=TEQ+6.0*DLOG((1-2*AJ+(4*AJ-1)*Xgamma-DEQ)/(2*AJ*(2*Xgamma-1)))
MAP_STEEL_AFEG=TEQ

```

```

return
end function

```

```

!*****
!***** FUNCTION MAP_STEEL_CG *****
!*****

```

!Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia. Universidad de Cambridge
! Logaritmo natural de la actividad del carbono en la austenita

double precision function MAP_STEEL_CG(X,T,W,R)
implicit none

```

double precision:: AJ,DG,EG,T,R,W,X,II
AJ=1.0-DEXP(-W/(R*T))
if(X .LE. 1.0D-10) then
  MAP_STEEL_CG=DLOG(1.0D-10)
else
  DG=DSQRT(1.0-2.0*(1.0+2.0*AJ)*X+(1.0+8.0*AJ)*X*X)
  EG=5.0*DLOG((1.0-2.0*X)/X)+6.0*W/(R*T)+(38575.0-13.48*T)/(R*T)
  MAP_STEEL_CG=EG+(6.0D+00)*DLOG((DG-1+3*X)/(DG+1-3*X))
endif

```

```

return
end function

```

```

!*****
!***** FUNCTION MAP_STEEL_DAFEG *****
!*****

```

!Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia. Universidad de Cambridge
! H. K. D. H. Bhadeshia, 1984

! Derivada del logaritmo natural de la actividad del hierro en la austenita
Double precision function MAP_STEEL_DAFEG(XEQ,AJ)

implicit none

Double precision:: ETEQ,ETEQ2,DEQ,XEQ,AJ

```
DEQ=DSQRT(1-2*(1+2*AJ)*XEQ+(1+8*AJ)*XEQ*XEQ)
ETEQ=5*((1/(XEQ-1))+2/(1-2*XEQ))
ETEQ2=6*((4*AJ-1)-(0.5/DEQ)*(-2-4*AJ+2*XEQ+16*XEQ*AJ)) &
/(1-2*AJ+(4*AJ-1)*XEQ-DEQ))+6*(4*AJ/(2*AJ*(2*XEQ-1)))
MAP_STEEL_DAFEG=ETEQ+ETEQ2
```

return

end function

```
!*****
!***** SUBRUTINAS WRITEOUT1,WRITEOUT2 Y WRITEOUT3*****
!***** escribe datos importantes en un fichero de salida *****
!*****
```

subroutine writeout1(Xwt,Xmf,TempC,TempK,dgamma,Sgamma,Vgamma,bu,cu,au,u,Su)

implicit none

double precision:: Xwt(14),Xmf(14),TempC,TempK,dgamma,Sgamma,Vgamma,bu,cu,au,u,Su

double precision:: Knbg,Knba,Kebg,Keba,K2ebg,K2eba

!escritura en el archivo de salida

write(50,*) 'TODOS LOS PARÁMETROS EN S.I. EN LOS QUE INTERVENGA DIMENSIONES &
DE LONGITUD,QUE ESTÁ DADA EN MICRAS'

write(50,*) 'Composicion quimica del material'

write(50,*) 'C - Si - Mn - Cr - Ni - Mo - Co - Al - Cu - W - Ti - Nb - V - Fe'

write(50,(A,f6.3,f6.3,f6.3,f6.3,f6.3,f6.3,f6.3,f6.3,f6.3,f6.3,f6.3,f6.3,f6.3,f6.3,f6.3,f7.3)) &
'--- wt.%,Xwt

write(50,(A,f10.7,f10.7,f10.7,f10.7,f10.7,f10.7,f10.7,f10.7,f10.7,f10.7,f10.7,f10.7,f10.7 &
,f10.7)) '--- mol fraction', Xmf

write(50,*) ''

!escritura de la temperatura de ensayo

write(50,*) 'Temperatura de ensayo en C y en K', TempC, TempK

write(50,*) ''

!escritura de parametros relacionados con el TGA

write(50,*) 'Parametros relacionados con el TGA'

write(50,(A,f9.4)) '--- Tamaño de grano austenitico (diametro)',dgamma

write(50,(A,f9.4)) '--- Superficie de grano austenitico (supuesto tetrak)',Sgamma

write(50,(A,f9.4)) '--- Volumen de grano austenitico (supuesto tetrak)',Vgamma

write(50,(A,f9.4)) '--- Superficie por unidad de volumen',Svgamma

write(50,(A,f9.4)) ''

!escritura de parametros relacionados con el tamaño de placa

write(50,*) 'Parametros relacionados con el tamaño de placa'

write(50,(A,f9.4)) '--- ancho de placa', bu

write(50,(A,f9.4)) '--- largo de placa', cu

write(50,(A,f9.4)) '--- longitud de placa', au

write(50,(A,f9.4)) '--- volumen de placa', u

write(50,(A,f9.5)) '--- superficie de placa en contacto con borde de grano', Su

write(50,*) ''

end subroutine

subroutine writeout2(num,sC,XmfC,Hg,H1,Sg,S1,W,T10,T20,W1,AJ,AJ1,F,XT0,XT0400,Vbmax,Vbmaxexp,&
Sbmax1,Sbmax2,Sbmax)

implicit none

double precision::sC,XmfC,Hg,H1,Sg,S1,W,T10,T20,W1,AJ,AJ1,F,XT0,XT0400,&

Vbmax,Vbmaxexp,Sbmax1,Sbmax2,Sbmax

integer:: num

!escritura de eleccion de modo de calculo de Vmax

write(50,*) 'En el calculo de Vmax se eligio el numero:', num

write(50,*) '0- indica T0, 1- indica T0400, 2- indica Vmax experimental'

write(50,*) ''

!Algunos parametros necesarios para el calculo de Vbmax

write(50,*) 'Se necesitan varios parametros en el calculo de la T0 y T0400'

write(50,(A,f10.7)) '--- Fraccion molar de C atrapado en la ferrita bainitica suponiendo bainita superior', sC

write(50,(A,f9.4)) '--- Energia de deformacion asociada a la transformacion bainitica en J/mol', strain

write(50,(A,f9.7)) '--- Concentracion nominal de C en fraccion molar ', XmfC

write(50,(A,f10.2)) '--- DHgamma', Hg

write(50,(A,f10.2)) '--- DHalfa', H1

write(50,(A,f10.4)) '--- DSgamma', Sg

```

write(50,(A,f10.4)) '--- DSalfa', S1
write(50,*) '--- Energia de Interaccion C-C en austenita, W(J/mol)', W
write(50,*) '--- T10', T10
write(50,*) '--- T20', T20
write(50,(A,f10.2)) '--- Energia de Interaccion C-C en ferrita (J/mol)', W1
write(50,*) '--- Parametro AJ relacionado con W', AJ
write(50,*) '--- Parametro AJ1 relacionado con W1', AJ1
write(50,*) '--- Valor de F', F
write(50,*) ''
!Resultados del calculo de xt0 y xt0400
write(50,*) 'Calculo de xt0 o xt0400, segun metodo elegido, y Vbmax'
write(50,*) '--- Valor de Xt0 ',xt0
write(50,*) '--- Valor de Xt0400 ', xt0400
write(50,*) '--- Valor de Vmax ', Vbmax
!Y añado ademas en el fichero de salida el valor de Vbmaxexp si se ha elegido la
!opcion correspondiente
    if (num==2) then
        !se mantiene el valor de Vbmax que se leyó en el fichero de entrada.
        write(50,*) '--- Valor de Vbmax experimental', Vbmaxexp
    endif
write(50,*) ''
!calculo de la maxima superficie de grano austenitico que se puede ocupar con bainita
write(50,*) 'Calculo de la maxima superficie de grano austenitico que se puede ocupar con bainita'
write(50,*) '--- La restriccion debida a la superficie de grano austenitico ', Sbmax1
write(50,*) '--- La restriccion debida a Vbmax ', Sbmax2
write(50,*) 'El Sbmax definitivo es el menor de ellos, que es: ', Sbmax
write(50,*) ''
end subroutine

subroutine writeout3(n,an,bn,cn,dn)
implicit none
double precision:: an,bn,cn,dn
integer::n
!calculo de los parametros a, b, c y d:
    if (n==1) then
        write(50,*) '--- Resultado del parametro a de las ecuaciones en la primera iteracion temporal', an
        write(50,*) '--- Resultado del parametro b de las ecuaciones en la primera iteracion temporal', bn
        write(50,*) '--- Resultado del parametro c de las ecuaciones en la primera iteracion temporal', cn
        write(50,*) '--- Resultado del parametro d de las ecuaciones en la primera iteracion temporal', dn
    endif
end subroutine

subroutine writeout4(Knbg,Knba,KeBg,Keba,K2ebg,K2eba)
implicit none
double precision:: Knbg,Knba,KeBg,Keba,K2ebg,K2eba
!escritura de parametros empiricos
write(50,*) 'Constantes empiricas de ajuste'
write(50,*) 'Constantes Knbg y Knba', Knbg, Knba
write(50,*) 'Constantes KeBg y Keba', KeBg, Keba
write(50,*) 'Constantes K2ebg y K2eba (J/mol)', K2ebg, K2eba
end subroutine

subroutine writevol(tn,xn,yn,zn,suman,xgamma,gmaax,Vbg,Vba,Vbtotal,Nbg,Nba,Ibg,Iba)
implicit none
double precision::tn,xn,yn,zn,suman,xgamma,gmaax,Vbg,Vba,Vbtotal,Nbg,Nba,Ibg,Iba
!evolucion temporal de parametros de salida
Write(10,*)tn,xn
Write(20,(f13.7,f10.7,f10.7,f10.7))tn,yn,zn,suman
!50 esta reservado para el archivo 'salida.dat'
!60 esta reservado para el archivo 'inputs.dat'
Write(70,(f13.7,f13.8,f13.4))tn,xgamma,gmaax
Write(90,(f13.7,f10.7,f10.7,f10.7))tn,Vbg,Vba,Vbtotal
write(100,*)tn,Nbg,Nba
Write(110,*)tn,Ibg,Iba
endsubroutine

end program Mod5h

```

BIBLIOGRAFÍA

- ¹PORTER, D. A. y EASTERLING, K. E. (1992) *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman Hall, London: p. 265-271.
- ²DUBÉ, C. A. (1948) Tesis Doctoral, Carnegie Institute of Technology.
- ³AARONSON, H. I. (1955) *Symposium on the Mechanisms of Phase Transformations in Metals*, Institute of Metals, Londres: p. 47.
- ⁴DUBÉ, C. A., AARONSON, H. I y MEHL, R. F. (1958) *Rev. Met.* **55**: 201.
- ⁵CHRISTIAN, J. W. (1975) *Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 2ª Ed. Pergamon Press, Oxford.
- ⁶BHADESHIA, H. K. D. H. (2001) *Bainite in Steels*, 2ª Ed., The Institute of Materials, Londres: p. 32.
- ⁷KIRKALDY, J. S. (1958) *Can. J. Phys.* **36**: 899-925.
- ⁸PURDY, G. R., WEICHERT, D. H. y KIRKALDY, J. S. (1964) *TSM-AIME* **230**: 1025-1034.
- ⁹COATES, D. E. (1972) *Metall. Trans.* **3**: 1203-1212.
- ¹⁰R. F. MEHL, C. S. BARRET y D. W. SMITH (1933) *Trans. AIME.* **105**: 215.
- ¹¹SHARMA, R.C, PURDY, G. C. y KIRKALDY, J. S. (1979) *Metall. Trans.*, **10A**: 1129.
- ¹²CAHN, J. W. y HAGEL, W. C. (1962) *Decomposition of austenite by diffusional processes*, Ed. V. F. Zackay y H. I. Aaronson, John Wiley & Sons (Interscience), New York: p. 131-196.
- ¹³BRANDT, W.H. (1945) *J. Appl. Phys.* **16**: 139.
- ¹⁴BRANDT, W.H. (1946) *Trans. AIME*, **167**: 405.
- ¹⁵ZENER, C (1946) *Trans. AIME*, **167**: 550-595.
- ¹⁶HILLERT, M (1957) *Jerkont. Ann.*, **141**: 757.
- ¹⁷HULTGREN, A. (1939) *Hardenability of Alloy Steels*, Amer. Soc. for Metals, **55**.
- ¹⁸BAIN, E. C. (1924) *Trans. AIME*, **70**: 25.
- ¹⁹OLSON, G. B. y COHEN, M. (1976) *Metall. Trans.* **7A**: 1897-1904.
- ²⁰OLSON, G. B. y COHEN, M. (1976) *Metall. Trans.* **7A**: 1905-1914.
- ²¹OLSON, G. B. y COHEN, M. (1976) *Metall. Trans.* **7A**: 1915-1923.
- ²²RAGHAVAN, V. y ENTWISTLE, A.R. (1965) *Physical Properties of Martensite and Bainite*, Special Rep. 93, ISI, Londres: p. 30-37.

- ²³MAGEE, C. L. (1970) *Phase Transformations*, ASM, Metals Park, Ohio: p. 15-156.
- ²⁴OLSON, G. B. y COHEN, M. (1981) *Solid-Solid Phase Transformations*, Eds.: H. I. Aaronson *et al.*, TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, USA: p. 1209-1213.
- ²⁵WATSON, J. D. y MCDUGALL, P. G. (1973) *Acta Metall.* **21**: 961-973.
- ²⁶BHADESHIA, H. K. D. H. (1981) *Acta metall.* **29**: 1117-1130.
- ²⁷ALI, A. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1990) *Mat. Sci. and Tech.*, **6**: 781-784.
- ²⁸HONEYCOMBE, R. W. K. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1995) *Steels: Microstructure and Properties*. Ed. E. Arnold Ltd. London, U. K.: p. 142-145.
- ²⁹REES, G. I. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1994) *Mat. Sci. and Tech.*, **10**: 353-358.
- ³⁰BRAMFITT, B. L. y SPEER, J. G. (1990) *Metall. Trans.* **21**: 817-829.
- ³¹BHADESHIA, H. K. D. H. (2001) *Bainite in Steels*, 2ª Ed., The Institute of Materials, Londres: p. 21-22.
- ³²CHESTER, N. A. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1997) *Phys. IV France* **7**, Colloque C5: C5-41 – C5-46.
- ³³CHANG, L. C. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1995) *Mat. Sci. and Tech.*, **11**: 874-881.
- ³⁴PARKER, S. V. (1997) Tesis Doctoral. Universidad de Cambridge.
- ³⁵SINGH, S. B. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1998) *Mat. Sci. and Eng.* **A245**: 72-79.
- ³⁶BHADESHIA, H. K. D. H. (2001) *Bainite in Steels*, 2ª Ed., The Institute of Materials, Londres: p. 35-42.
- ³⁷SRINIVASAN, G. R. y WAYMAN, C. M. (1968) *Acta Metall.* **16**: 609-620.
- ³⁸SRINIVASAN, G. R. y WAYMAN, C. M. (1968) *Acta Metall.* **16**: 621-636.
- ³⁹SANDVIK, B. P. J. (1982) *Metall. Trans. A* **13**: 777-787.
- ⁴⁰OHMORI, Y. *Trans. ISIJ*, **11**: 95-101.
- ⁴¹BHADESHIA, H. K. D. H. (1980) *Acta Metall.* **28**: 1103-1114.
- ⁴²SWALLOW, E. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1996) *Mat. Sci. and Tech.* **12**: 121-125.
- ⁴³Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia . Universidad de Cambridge: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/images/reliefl.gif>
- ⁴⁴STARK, I., SMITH, G. D. W. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1990) *Met. Trans A*, Vol 21: 837-844.
- ⁴⁵STARK, I., SMITH, G. D. W. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1987) *Phase Transformations '87*. Ed. por G. W. Lorimer., The Institute of Metals, Cambridge: 211-215.
- ⁴⁶BHADESHIA, H. K. D. H. y WAUGH, A. R. (1982) *Acta Metall.* **30**: 775-784.
- ⁴⁷BHADESHIA, H. K. D. H. (2001) *Bainite in Steels*, 2ª Ed., The Institute of Materials, Londres: p. 53-56.
- ⁴⁸ZHANG, W. -Z. y WEATHERLY, G. C. (1998) *Acta Mater.* **46**: 1837.
- ⁴⁹HIRTH, J. P., SPANOS, G., HALL, M. G. y AARONSON, H. I. (1997) *Acta Mater.* **48**: 1047.

- ⁵⁰POND, R. C., SHANG, P., CHENG, T. T. y AINDOW, M. (2000) *Acta Mater.* **48**, 1047.
- ⁵¹CHRISTIAN, J. W. (1997) *Prog. Mater. Sci.* **42**: 101.
- ⁵²MUDDLE, B. C., NIE, J. F. y HUGO, G. R. (1994) *Metall. Trans.* **25A**: 1841.
- ⁵³FANG, H. S., BO, X. Z. y WANG, J. J. (1998) *Mater. Trans. JIM*, **39**: 1463.
- ⁵⁴HIRTH, J. P. SPANOS, G., HALL, M. G. y AARONSON, H. I. (1998) *Acta Mater.*, **46**: 857-868.
- ⁵⁵AARONSON, H. I., LAIRD, C. y KINSMAN, K. R. (1970) *Phase Transformations*, ASM, Metals Park, Ohio, E.E.U.U.: 313-396.
- ⁵⁶BHADESHIA, H. K. D. H. (1984) *Phase Transformations in Ferrous Alloys*, eds A. Marder y J. Goldstein, Clevelevand, Ohio: p. 335-340
- ⁵⁷SINGH, S. B. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1996) *Mat. Sci. and Tech.*, **12**: 610-612.
- ⁵⁸SHIPWAY, P. H. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1995) *Mat. Sci. And Tech.*, **11**: 1116-1128.
- ⁵⁹STEVEN, W. y HAYNES, A. G. (1956) *J. of the Iron and Steels Institute*, **183**: 349-359.
- ⁶⁰GARCIA-MATEO, C. y BHADESHIA, H. K. D. H. (2004) *Mat. Sci. and Eng. A*, **378A**: 289-292.
- ⁶¹BHADESHIA, H. K. D. H. (2001) *Bainite in Steels*, 2^a Ed., The Institute of Materials, Londres: p. 42-44.
- ⁶²BHADESHIA, H. K. D. H. (1981) *Solid-Solid Phase Transformations*, TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, USA: 1041-1048.
- ⁶³MATAS, S. J. y HEHEMANN, R. F. (1961) *Trans. Met. Soc. AIME*, **221**: 179-185.
- ⁶⁴TAKAHASHI, M. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1990) *Mat. Sci. and Tech.*, **6**: 592-603.
- ⁶⁵HONEYCOMBE, R. W. K. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1995) *Steels: Microstructure and Properties*. Ed. E. Arnold Ltd. London, U. K.: p. 103-105.
- ⁶⁶OWEN, W. S. (1954) *ASM Trans*: 812-829.
- ⁶⁷BHADESHIA, H. K. D. H. y EDMONDS, D. V. (1979) *Metall. Trans. A*, **10A**: 895-907.
- ⁶⁸BHADESHIA, H. K. D. H. (2005) *Microalloying for New Steel Processes and Applications Conference*, San Sebastian. (Transparencias de la presentación: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/bainite.spain.ppt>)
- ⁶⁹BHADESHIA, H. K. D. H., LORD, M. y SVENSSON, L. S. –E (2003) *Proceeding of Int. Conf. Joining & Welding Solutions to Industrial Problems*, JWRI, Osaka University: 43-52.
- ⁷⁰MTDATA (2003) *National Physical Laboratory*, Teddington, U. K.
- ⁷¹BHADESHIA, H. K. D. H. y EDMONDS, D. V. (1980) *Acta Met.*, **28**: 1265-1273.
- ⁷²BHADESHIA, H. K. D. H. (1999) *Mat. Sci. And Eng.* **A273-275**: 58-66.
- ⁷³KHAN, S. A. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1992) *Mater. Sci. and Tech.*, **8**: 985-993.

- ⁷⁴LAWRVNOWICZ, Z. (2002) *Mat. Sci. and Tech.*, **18**: 1322-1324.
- ⁷⁵REES, G. I. y BHADSHIA, H. K. D. H. (1992) *Mat. Sci. and Tech.*, **8**: 994-996.
- ⁷⁶BARFORD, J. y OWEN, W. S. (1961) *J. Iron Steel Inst.*, **197**: 146-151.
- ⁷⁷UMEMOTO, M., HORIUCHI, K. y TAMURA, I. (1982) *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.* **22**: 8524-861.
- ⁷⁸GRAHAM, L. W. y AXON, H. J. (1959) *J. Iron Steel Inst.*, **191**: 361-365.
- ⁷⁹DAVENPORT, A. S. (1941) *Trans. AIME*, **145**: 301-314.
- ⁸⁰MATSUZAKI, A. y BHADSHIA, H. K. D. H. (1999) *Mat. Sci. and Tech.*, **15**: 518-522.
- ⁸¹JACQUES, P. J (2004) *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **8**: 259-265.
- ⁸²JACQUES, P. J. (2003) *J. Phys. IV France*, **112**: 297-300.
- ⁸³GODET, S., HARLET, Ph., DELANNAY, F. y JACQUES, P. (2003) *Materials Science Forum Vols. 426-432, 2003, 1433-1438.*
- ⁸⁴CHRISTIAN, J. W. (1975) *Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part 1 2nd. Ed., Pergamon Press, Oxford: pp. 15-20, 528-548.
- ⁸⁵BHADSHIA, H. K. D. H (1982) *Journal de Physique. Colloque C4, N° 12, Vol. 43*: C4-443 – C4-448.
- ⁸⁶REES, G. I. (1991) Tesis Doctoral, Universidad de Cambridge.
- ⁸⁷REES, G. I y BHADSHIA, H. K. D. H. (1992) *Mat. Sci. and Tech.*, **8**: 985-993.
- ⁸⁸DEHOFF, R. T. y RHINES, F. N. (1968) *Quantitative microscopy*, McGraw-Hill, New York.
- ⁸⁹CHANG, L. C. (1995) Tesis Doctoral, Universidad de Cambridge.
- ⁹⁰SINGH, S. B. (1998) Tesis Doctoral, Universidad de Cambridge.
- ⁹¹ Materials Algorithms Project (MAP), Universidad de Cambridge: <http://www.msm.cam.ac.uk/map/neural/programs/plate-b.html>.
- ⁹²OPDENACKER, P (2001) Tesis Doctoral, Universidad de Cambridge.
- ⁹³MATSUDA, H y BHADSHIA, H. K. D. H, (2004) *Proc. R. Soc. Lond. A*, **460**: 1707-1722.
- ⁹⁴CAHN, J. W. (1956) *Acta Metall*, **4**: 449-459.
- ⁹⁵ABREN, J (1979) *Metall. Trans.*, **10A**: 1847-1852.
- ⁹⁶KAUFMAN, L., CLOUGHERTY, E. V. y WEISS, R. J (1963): *Acta Metall.*, **11**: 323-335.
- ⁹⁷ORR, R. L. y CHIPMAN, J. (1967) *Trans. AIME*, **239**: 630-633.
- ⁹⁸KAUFMAN, L. y NESOR, H. (1973) *Metallkd.*, **64**: 249-257.
- ⁹⁹HILLERT, M. y JARL, M. (1978) *Calphad*, **2**: 227-238.
- ¹⁰⁰BHADSHIA, H. K. D. H. (1985) *Mat. Sci. and Tech.*, **1**: 497-504
- ¹⁰¹ Materials Algorithms Project (MAP), Universidad de Cambridge MAP: <http://www.msm.cam.ac.uk/map/steel/functions/energy-b.html>

- ¹⁰²JONES, S. J. y BHADSHIA, H. K. D. H (1997) *Acta Mater.*, **45**: 2911-2920.
- ¹⁰³KASUYA, T., ICHIKAWA, K., FUJI, M. y BHADSHIA, H. K. D. H. *Mat. Sci. and Tech.*, **15**: 471-473.
- ¹⁰⁴BHADSHIA, H. K. D. H. (1999) *Proceedings of Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3)*, eds M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, Japan Institute for Metals, Kyoto, Japan: p. 1445-1452.
- ¹⁰⁵CAHN, J. W. (1956) *Acta Metall.*, **4**: 449-459.
- ¹⁰⁶BHADSHIA, H. K. D. H. y EDMONDS, D. V. (1983) *Metal Sci.* **17**: 411-419.
- ¹⁰⁷BHADSHIA, H. K. D. H. (1999) *Mater. Sci. Tech.* **15**: 22-29.
- ¹⁰⁸CABALLERO, F. G., BHADSHIA, H. K. D. H., MAWELLA, K. J. A., JONES, D. G. y BROWN, P. (2002) *Rev. Metal. Madrid* **38**: 3-13.
- ¹⁰⁹CABALLERO, F. G., BHADSHIA, H. K. D. H., MAWELLA, K. J. A., JONES, D. G. y BROWN, P. (2001) *Mat. Sci. and Tech.* **17**: 512-516.
- ¹¹⁰CABALLERO, F. G., BHADSHIA, H. K. D. H., MAWELLA, K. J. A., JONES, D. G. y BROWN, P. (2001) *Mat. Sci. and Tech.* **17**: 517-522.
- ¹¹¹BHADSHIA, H. K. D. H. y EDMONDS, D. V. (1983) *Metal Sci.* **17**: 420-425.
- ¹¹²MIHKINEN, V. T. T. y EDMONDS, D. V. (1987) *Mat. Sci. and Tech.* **3**: 422-431.
- ¹¹³MIHKINEN, V. T. T. y EDMONDS, D. V. (1987) *Mat. Sci. and Tech.* **3**: 432-440.
- ¹¹⁴MIHKINEN, V. T. T. y EDMONDS, D. V. (1987) *Mat. Sci. and Tech.* **3**: 441-449.
- ¹¹⁵CHANG, L. C. y BHADSHIA, H. K. D. H. (1994) *Mater. Sci. Eng.* **A184**: L17-20.
- ¹¹⁶BHADSHIA, H. K. D. H. (1982) *Metal Sci.* **16**: 159-165.
- ¹¹⁷Materials Algorithms Project (MAP), Universidad de Cambridge: <http://www.msm.cam.ac.uk/map/steel/programs/mucg46-b.html>
- ¹¹⁸Defence Evaluation Research Agency Technical Note, DRA/WSS/WT6/CR/93.
- ¹¹⁹CHANG, L. C. (1999) *Metall. Trans.* **30A**: 909-916.
- ¹²⁰Materials Algorithms Project (MAP), Universidad de Cambridge: <http://www.msm.cam.ac.uk/map/steel/programs/mucg73-b.html>
- ¹²¹GARCÍA-MATEO, C., CABALLERO, F. G. y BHADSHIA, H. K. D. H. (2003) *ISIJ Int.* **43**: 1821.
- ¹²²ANDREW, K. W. (1965) *J. Iron Steel Inst.* **203**: 721.
- ¹²³GARCÍA DE ANDRÉS, C., CABALLERO, F. G., CAPDEVILA, C. y ÁLVAREZ, L. F. (2002) *Materials Characterization* **48**: 101-111.
- ¹²⁴ASTM E 975 *Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation.*
- ¹²⁵DURNING, J. y RIDAL, K. A. (1968) *J. Iron Steel Inst.* **206**: 60-67.
- ¹²⁶DYSON, D. J. y HOLMES, B. (1970) *J. Iron Steel Inst.* **208**: 469-474.
- ¹²⁷ASTM E 562 *Standard Practice for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count.*

- ¹²⁸GARCÍA DE ANDRÉS, C., BARTOLOMÉ, M. J., CAPDEVILA, C., SAN MARTÍN, D., CABALLERO, F. G. y LÓPEZ, V. (2001) *Materials Characterization* **46**: 389-398.
- ¹²⁹MULLINS, W. W. (1957) *J. Appl. Phys.* **28**: 333-339.
- ¹³⁰MULLINS, W. W. (1958) *Acta Metall.* **6**: 414-427.
- ¹³¹GARCÍA DE ANDRÉS, C., CABALLERO, F. G., CAPDEVILA, C. y SAN MARTÍN, D. (2002) *Materials Characterization* **49**: 121-127.
- ¹³²CABALLERO, F. G., CAPDEVILA, C. y GARCÍA DE ANDRÉS, C. (2001) *ISIJ Int.* **41**: 1093-1102.
- ¹³³CAHN, J. W. (1956) *Acta Metall.* **4**: 572-575.
- ¹³⁴SAN MARTÍN, D. (2003) Tesis Doctoral, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), Madrid.
- ¹³⁵HULL, F. C. y HOUK, W. J. (1953) *Journal of Metals*: 565-572.
- ¹³⁶ASTM E 92 *Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials*.
- ¹³⁷ASTM E8 *Standard Test Methods of Tension Testing of Metallic Materials*.
- ¹³⁸EN10045 *Charpy impact test on metallic materials. Method for the verification of impact testing machines*
- ¹³⁹BASTIEN, P. G. (1957) *J. Iron Steel Inst.* **174**: 281-290.
- ¹⁴⁰IRVINE, K. J., PICKERING, F. B., HESELWOOD, W. C. y ATKINS, M. (1957) *JISI* **195**: 54-67.
- ¹⁴¹BHADESHIA, H. K. D. H. (2001) *Bainite in Steels*, 2ªEd., The Institute of Materials, Londres: p. 293.
- ¹⁴²YOUNG, C. H. y BHADESHIA, H. K. D. H. (1994) *Mat. Sci. and Tech.* **10**: 209-214.
- ¹⁴³BHADESHIA, H. K. D. H. (1997) *Mathematical Modelling of Weld Phenomena III*, Eds. H. Cerjak and H. Bhadeshia, Institute of Materials, Londres: p. 231-234.
- ¹⁴⁴CHRISTIAN, J. W. (1971) *Strengthening methods in crystals*, Ed. Kelly and R. Nicholson, Amsterdam. Elsevier/North Holland, p: 261-329.
- ¹⁴⁵SPEICH, G. R y WARLIMNOT, H. (1968) *J. Iron Steel Inst.* **206**: 385-392.
- ¹⁴⁶WINCHEL, P. G. y COHEN, M. (1962) *Trans ASM.* **55**: 347-361.
- ¹⁴⁷BHADESHIA, H. K. D. H. (1997) *Mathematical Modelling of Weld Phenomena III*, Eds. H. Cerjak and H. Bhadeshia, Institute of Materials, Londres: p. 236-237.
- ¹⁴⁸LANGFORD, G. y COHEN, M. (1969) *Trans. ASM.*, **62** : 623-638.
- ¹⁴⁹LANGFORD, G. y COHEN, M. (1970) *Metall. Trans.*, **1**:1478.
- ¹⁵⁰TAKAHASHI, M y BHADESHIA, H. K. D. H. (1990) *Mat. Sci. and Tech.* **6**: 592-603.
- ¹⁵¹JACQUES, P., PETEIN, A. y HARLET, P. (2002) *Proc. 1st. Int. Conf. TRIP-aided High Strength Ferrous Alloys*, Ghent, GRIPS, Bad Harzburg, Deutschland: p. 281.
- ¹⁵²BHADESHIA, H. K. D. H. (2001) *Bainite in Steels*, 2ªEd., The Institute of Materials, Londres: 373.

- ¹⁵³GRASSL, K., THOMPSON, S. W. y KRAUSS, G. (1989) *New Options for Steel Selection for Automotive Applications*, Society of Automotive Engineers, Warrendale, USA, Technical Paper 890508: 1-13.
- ¹⁵⁴ANDREW, K. W. (1965) *J. Iron Steel Inst.*, **203**: 721
- ¹⁵⁵JACQUES, P., GIRAULT, E., CATLIN, T., GEERLOFS, N., KOP, T. VAN DER ZWAAG, S. y DELANNAY, F. (1999) *Mater. Sci. Eng. A* **273-275**: 475-479.
- ¹⁵⁶CABALLERO, F. G., SANTOFIMIA, M. J., GARCÍA-MATEO, C. y GARCÍA DE ANDRÉS, C. (2004) *Materials Transactions*, Vol. **45**., No 12: 3272-3281.
- ¹⁵⁷KINKAID, D. y CHENEY, W. (1994) *Análisis Numérico*. Addison Wesley Iberoamericana.
- ¹⁵⁸ Materials Algorithms Project (MAP), Universidad de Cambridge: <http://www.msm.cam.ac.uk/map/mapmain>
- ¹⁵⁹PAYSON, P. y SAVAGE, C. H. (1944) *Trans. ASM* **33**: 261-280.
- ¹⁶⁰CARAPPELLA, L. A. (1944) *Metal. Progress* **46**:108-118.
- ¹⁶¹ROWLAN, E. S. y LYLE, S. (1946) *Trans. ASM* **37**: 27-47
- ¹⁶²GRANGE, R. A. y STEWART, H. M. (1946) *Trans. AIME* **167**: 467-490.
- ¹⁶³NEHRENBERG, A. E. (1946) *Trans. AIME* **167**: 494-498.
- ¹⁶⁴ANDREWS, K. W. (1965) *J. Iron Steel Inst.* **203**: 721-727
- ¹⁶⁵STEVEN, W y HAYNES, A. G. (1956) *J. Iron Steel Inst.* **183**: 349-359.
- ¹⁶⁶ZHAO, Z., LIU, C., LIU, Y. y NORTHWOOD, D. O. (2001) *J. Mater. Sci.* **36**: 5045-5056
- ¹⁶⁷BODNAR, R. L., OHHASHI, T. y JAFFEE, R. I. Jaffee (1989) *Metall. Trans. A* **20**: 1445-1460.
- ¹⁶⁸ Materials Algorithms Project (MAP), Universidad de Cambridge: <http://www.msm.cam.ac.uk/map/steel/functions/fto1-b.html>
- ¹⁶⁹BHADESHIA, H. K. D. H. (1980) *Metal Science*, **14**: 230-232.
- ¹⁷⁰ Materials Algorithms Project (MAP), Universidad de Cambridge: <http://www.msm.cam.ac.uk/map/steel/tar/omega2.f>
- ¹⁷¹SHIFLET, G. J., BRADLEY, J. R. y AARONSON, H. I. (1978) *Metall. Trans. A*, **9**: 999-1008.
- ¹⁷²AARONSON, H. I., DOMIAN, H. A. y POUND G. M. (1966) *Trans. Met Soc. AIME.*, **236**: 753-767.
- ¹⁷³ Materials Algorithms Project (MAP), Universidad de Cambridge: <http://www.msm.cam.ac.uk/map/steel/functions/cg-b.html>
- ¹⁷⁴BHADESHIA, H. K. D. H. (1981) *Metal Science*, **15**: 178-180.
- ¹⁷⁵UHRENIUS, B. (1973) *Scand. J. Metall.*, **2**: 177.
- ¹⁷⁶FISHER, J. C., (1949) *Metals Transactions*, **185**: 688-690.
- ¹⁷⁷ZENER, C. (1955) *Trans. AIME.*, **203**: 619-630.
- ¹⁷⁸JOHANSSON, H. (1937) *Archiv für Eisenhüttenwesen*, **11**: 241.

¹⁷⁹AARONSON, H. I., DOMIAN, H. A. y POUND, G. M. (1966) *Trans. Met. Soc. AIME* , **236**: 768-780.

¹⁸⁰LACHER, J. R. (1937) *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **33**: 518-523.

¹⁸¹FOWLER, R. H. y GUGGENHIEM, E. A. (1939) *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, New York: 442.

¹⁸² Materials Algorithms Project (MAP), Universidad de Cambridge:
<http://www.msm.cam.ac.uk/map/steel/subs/gmaax-b.html>