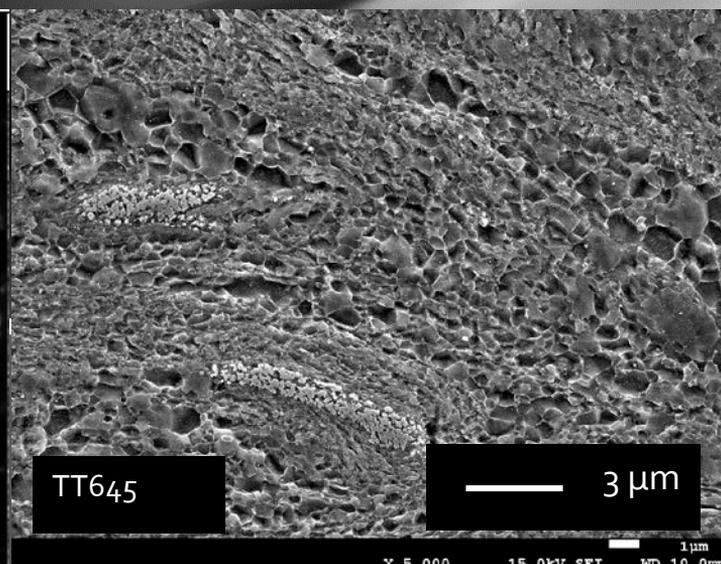
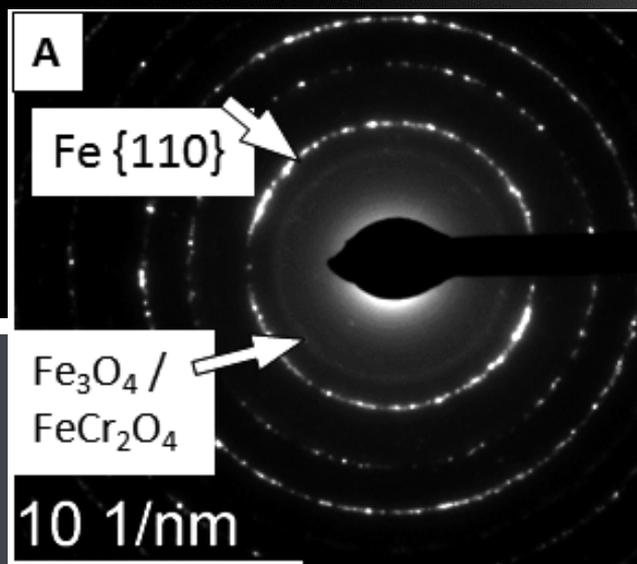


## TESIS DOCTORAL

Influencia de la distribución bimodal de grano, contenido en oxígeno y vías de consolidación sobre la resistencia y la ductilidad para hierro UF obtenido por molienda mecánica.



Autor- Casimir Casas Quesada

Director- José Antonio Benito Páramo

Barcelona, Septiembre 2014

## RESUMEN.

En la presente tesis se analizarán las microestructuras y las propiedades mecánicas de compactos fabricados a partir de un polvo de hierro con microestructura nanocrystalina. Este polvo se obtiene a partir de un proceso de severa deformación plástica mediante molienda mecánica en un molino planetario de bolas. Las piezas másicas obtenidas a partir de este material por consolidación estática en tibio serán el material base sobre el que se aplicarán tres tipos de tratamientos posteriores. En general, poseen una alta dureza pero presentan una gran fragilidad y una ductilidad nula.

En primer lugar se aplican tratamientos térmicos convencionales en horno a temperaturas entre 625°C y 675°C a tiempos de 30 minutos. Respecto a la resistencia, se pretende mejorar el proceso de unión metalúrgica entre las partículas de hierro y eliminar en la medida de lo posible los defectos de origen pulvimetalúrgico presentes en el material.

Mediante la formación de una distribución bimodal de grano durante los tratamientos térmicos, se espera incrementar la ductilidad del material. Este tipo de microestructura se genera por un proceso de crecimiento heterogéneo de grano, en el cual se forman granos de tamaño micrométrico rodeados de una matriz de grano ultrafino. Esta microestructura permite al material desarrollar una mayor ductilidad, manteniendo una alta resistencia. Las microestructuras se caracterizarán mediante microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y EBSD. En cuanto a las propiedades mecánicas, estas se medirán mediante microindentaciones y ensayos de microtracción.

En el presente trabajo se estudiarán procedimientos alternativos para el tratamiento térmico de los compactos y se compararán con la vía convencional.

Los nuevos sistemas propuestos en esta tesis son en primer lugar, un tratamiento de recocido ultrarápido que se ha denominado Ultra-Fast Annealing, que consiste en tratamientos a temperatura mayor a la convencional, por encima de 680°C, aplicando velocidades de calentamiento de 100°C/segundo. Estas condiciones permiten realizar el tratamiento térmico en tiempos muy cortos, entre 20 y 35 segundos. En segundo lugar, una variante del llamado Hot Isostatic Pressing, donde se aplican alta temperatura y presión simultáneamente.

Por otro lado, se estudiará la influencia del contenido de oxígeno sobre las muestras consolidadas y tratadas convencionalmente. Durante el proceso de molienda mecánica, inevitablemente se produce una cierta contaminación por oxígeno del polvo de hierro. El oxígeno se introduce en el hierro durante la molienda mecánica y posterior consolidación, formando partículas de óxido. La ubicación, fracción en volumen y tamaño de estas partículas afectará la evolución microestructural del material durante los tratamientos térmicos, y afectará las propiedades mecánicas de las probetas durante los ensayos de microtracción.



## **ABSTRACT.**

In this thesis, the microstructure and mechanical properties of bulk samples manufactured with nanocrystalline iron powder are analyzed. This iron powder was obtained by a severe plastic deformation process carried in a planetary ball mill. The pieces of bulk material were obtained by a static warm consolidation process. These samples present high hardness but a brittle behavior and no ductility.

Heat treatments were applied within a temperature range between 625°C to 675°C during 30 minutes in a conventional route, in order to increase the ductility through the development of a bimodal grain size distribution. This microstructure is generated by a heterogeneous grain growth process. This kind of microstructure consists of coarse grain of several microns in diameter surrounded by ultra-fine grains. Such microstructures allow the material to exhibit a higher ductility while maintaining high strength. This increase in the ductility takes place thanks to the dislocation activity inside the coarse grains. The microstructures were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Electron Backscattering Diffraction (EBSD). As for the mechanical properties, these were measured by micro hardness testing and micro tensile tests.

In addition to the formation of bimodal microstructures, the aim of the treatments is to improve the metallurgical bonding of the iron particles and remove the presence of flaws inside the pieces originated during the consolidation process as far as possible. In the present study alternative methods for compacts heat treating are analyzed and compared with the conventional route.

The new methods proposed in the present work, are Ultra-Fast Annealing and Hot Isostatic Pressing. The first system applies high temperatures, above 680°C, using high heating rates of 100°C/second. These parameters allow performing the heat treatment in very short periods, between 20 and 35 seconds. The second method, Hot Isostatic Pressing, applies high temperature and pressure simultaneously.

Aside from this, the influence of oxygen content on the mechanical properties of conventionally treated samples was studied. During mechanical milling, some oxygen contamination of the iron powder inevitably occurs. Oxygen is introduced into the iron during mechanical milling and subsequent consolidation, forming oxide particles. The location, size and volume fraction of the particles affects the microstructural development of the material during the heat treatments and affects the mechanical properties of the samples during the micro tensile tests.



## Contenido

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
2. ESTADO DEL ARTE .....	5
2.1 LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS.....	5
2.2 REDUCCIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO.....	6
2.2.1 Modelo básico de dislocaciones.....	7
2.2.2 Modelo por formación adiabática de bandas de cizalla. ....	8
2.2.3 Deformación plástica severa. ....	9
2.2.4 Proceso de molienda mecánica.....	11
2.2.4.1 Parámetros fundamentales de MM.....	14
2.2.5 Otras técnicas SPD.....	18
2.3 PROCESO DE CONSOLIDACIÓN DEL POLVO DE HIERRO NC. ....	24
2.3.1 Técnica Spark Plasma Sintering.....	25
2.3.2 Compactación Estática en Tibio. ....	26
2.3.3 Laminado en caliente. Hot Rolling. ....	28
2.3.4 High Pressure Torsion (HPT).....	28
2.4 RECRISTALIZACIÓN Y CRECIMIENTO DE GRANO. ....	28
2.4.1 Formación de precipitados y efecto pinning. Influencia sobre el crecimiento de grano y la generación de estructuras bimodales. ....	30
2.4.1.1 Formación de los precipitados. ....	30
2.4.1.2 Influencia de los precipitados en el crecimiento de grano. ....	32
2.4.2 Crecimiento heterogéneo de grano. Formación de estructuras bimodales. ....	34
2.5 PROPIEDADES MECÁNICAS Y FUNCIONALES OBTENIDAS POR PROCESOS SPD. REVISIÓN GENERAL.....	36
2.5.1 Validez de la ecuación de Hall-Petch en el rango NC.....	37
2.5.2 Comportamiento tensión-deformación.....	40
2.5.2.1 Mecanismo de deformación para materiales UF y NC.....	41
2.5.2.2 Efecto de la composición sobre las propiedades mecánicas. ....	44
2.5.2.2.1 Endurecimiento por precipitación. ....	46
2.5.2.2.3 Comportamiento mecánico de materiales NC obtenidos por procesos SPD.....	50
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	57
3.1 MATERIAL DE PARTIDA.....	57
3.2 OBTENCIÓN DE POLVO NANOCRISTALINO. ....	58

3.3 FABRICACIÓN DE COMPACTOS A PARTIR DEL POLVO NC.....	63
3.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS. OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS BIMODALES. ....	66
3.4.1 Tratamientos Térmicos convencionales.....	67
3.4.2 Tratamiento Térmico Hot Isostatic Pressing (HIP). ....	68
3.4.3 Tratamiento Térmico Ultra-Fast Annealing (UFA).....	69
3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS.....	72
3.5.1 Medición de la densidad de los compactos. ....	72
3.5.2 Ensayos de microdureza.....	73
3.5.3 Ensayos de microtracción.....	75
3.6 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	76
3.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido. ....	76
3.6.1.1 Preparación de las muestras. ....	78
3.6.1.2 Determinación del tamaño de grano. ....	79
3.6.1.2 Determinación del porcentaje de grano CG en las estructuras bimodales. ....	81
3.6.1.3 Análisis EBSD. ....	82
3.6.2 Microscopía de transmisión. ....	84
3.6.2.1 Preparación de muestras. ....	84
3.6.2.1 Identificación de óxidos. ....	87
3.6.2.1 Caracterización de los óxidos. ....	90
4. RESULTADOS .....	95
4.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL.....	95
4.1.1 Estudio del material consolidado base. ....	95
4.1.1.1 Análisis de composición. ....	95
4.1.1.2 Análisis de la microestructura por Microscopía Electrónica de Barrido. ....	98
4.1.1.3 Análisis EBSD. ....	100
4.1.1.4 Durezas del material consolidado. ....	104
4.1.2 Evolución del tamaño de grano según tratamiento térmico y obtención de distribuciones bimodales. ....	105
4.1.2.1 Evolución microestructural obtenida mediante tratamientos térmicos convencionales.....	105
4.1.2.2 Análisis EBSD de muestras con distribución bimodal de grano. ....	109
4.1.2.2 Tratamiento Térmico Ultra-Fast Annealing (UFA).....	114
4.1.2.2.1 Influencia de la variación de Temperatura. ....	114
4.1.2.2.2 Influencia de la variación del Tiempo. ....	117
4.1.2.3 Tratamiento térmico Hot Isostatic Pressing (HIP).....	123

4.2 ENSAYOS DE MICROTRACCIÓN .....	127
4.2.1. Resultados de microtracción para las muestras obtenidas por tratamiento térmico convencional. ....	127
4.2.2 Resultados de microtracción para las muestras obtenidas por Ultra-Fast annealing. ....	135
4.2.2.1 Resultados de microtracción para los compactos obtenidos por Ultra-Fast Annealing. Influencia de la temperatura.....	135
4.2.2.2 Resultados de microtracción para los compactos obtenidos por Ultra-Fast Annealing. Influencia del tiempo. ....	139
4.2.3 Resultados de microtracción para las muestras tratadas térmicamente mediante Hot Isostatic Pressing (HIP). ....	145
4.3 ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA. ....	147
4.3.1. Tratamiento térmico convencional.....	147
4.3.2. TT Ultra-Fast Annealing (UFA). ....	148
4.3.2.1 TT Ultra-Fast Annealing influencia de la temperatura. ....	148
4.3.2.2 TT Ultra-Fast Annealing influencia del tiempo.....	149
4.3.3. TT Hot Isostatic Pressing (HIP).....	151
4.4 ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE ÓXIDOS POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN. ....	152
4.4.1 Imágenes de transmisión. ....	152
4.4.1.1 Análisis del material consolidado base. ....	152
4.4.1.2 Análisis de las muestras con tratamiento térmico convencional. ....	154
4.4.2 Cálculo del diámetro promedio de óxidos y de la fracción en volumen para cada tratamiento térmico.....	161
4.4.2.1 Cálculos para óxidos revelados. ....	161
4.4.2.2 Cálculos para óxidos totales.....	163
5. DISCUSIÓN.....	169
5.1 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE OXÍGENO EN LA MICROESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS OBTENIDAS MEDIANTE TRATAMIENTOS TÉRMICOS CONVENCIONALES. ....	169
5.1.1 Modificación microestructural durante el proceso de consolidación. ....	169
5.1.2 Microestructura del material consolidado base. ....	170
5.1.2.1. Formación de óxidos. Localización dentro de la microestructura. ....	170
5.1.2.2. Efecto de los óxidos sobre el tamaño de grano. ....	172
5.1.2.3. Respuesta mecánica. Dureza y resistencia a tracción.....	172
5.1.2.4. Origen de la distribución bimodal de grano.....	173

5.1.3 Influencia del oxígeno en la microestructura y resistencia de las muestras obtenidas por tratamientos térmicos convencionales. ....	176
5.1.3.1. Influencia en la microestructura de los consolidados.....	176
5.1.3.2. Influencia en la resistencia de los consolidados. ....	179
5.1.3.3. Influencia en la ductilidad a tracción de los consolidados.....	180
5.1.4 Microestructura y comportamiento a tracción después de los tratamientos térmicos. ....	181
5.1.4.1 Muestras sin deformación. ....	182
5.1.4.2 Crecimiento anormal de grano y formación de las estructuras bimodales. Endurecimiento por deformación.....	184
5.2 ANÁLISIS DEL LÍMITE ELÁSTICO PARA DISTINTOS CONTENIDOS EN OXÍGENO, TRATAMIENTOS TÉRMICOS CONVENCIONALES. COMPARACIÓN CON MODELOS.....	188
5.2.1 Modelos de cálculo. ....	189
5.2.1.1 Modelo GB. Influencia de la actividad de los límites de grano. ....	190
5.2.1.2 Modelo Mixto GB+P incluyendo la influencia de los precipitados.....	191
5.2.2 Composición 0,18% en oxígeno. ....	192
5.2.3 Composición 0,4% en oxígeno. ....	195
5.3 TÉCNICAS DE TRATAMIENTO TÉRMICO ALTERNATIVAS. ....	199
5.3.1 Efecto de la temperatura y el tiempo sobre la microestructura en los tratamientos Ultra-Fast Annealing.....	199
5.3.2 Análisis conjunto de las propiedades mecánicas obtenidas por las tres vías de tratamiento térmico utilizadas.....	201
5.3.2.1 Análisis del comportamiento de las muestras Ultra-Fast annealing.....	202
5.3.2.2 Análisis conjunto del comportamiento mecánico.....	206
5.3.2.2.1. Análisis de probetas sin endurecimiento. ....	207
5.3.2.2.2. Muestras con endurecimiento nulo.....	210
5.3.2.2.3. Muestras con endurecimiento por deformación.....	212
5.3.2.3. Discusión sobre la influencia de la composición y métodos de consolidación sobre la resistencia y la ductilidad. ....	217
5.4 ANÁLISIS DEL LÍMITE ELÁSTICO PARA TRATAMIENTOS ULTRA-FAST ANNEALING. COMPARACIÓN CON MODELOS.....	221
5.4.1. Efecto de la temperatura. ....	222
5.4.2. Efecto del tiempo. ....	227
6. CONCLUSIONES .....	237
6.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE LAS MUESTRAS DE 0,18% EN OXÍGENO. ....	237
6.2 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MUESTRAS DE 0,18% EN OXÍGENO.....	238

6.3 COMPARACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS PARA MUESTRAS DE 0,18% EN OXÍGENO. ....	239
6.4 COMPARACIÓN DE DISTINTOS CONTENIDOS EN OXÍGENO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MUESTRAS TRATADAS TÉRMICAMENTE POR VÍA CONVENCIONAL.....	240
6.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LOS MODELOS DE CÁLCULO.....	240
7. ANEXO 1 .....	243
8. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS. ....	245
9. BIBLIOGRAFÍA.....	247
Indice Tablas.....	257
Indice figuras .....	261



# 1. INTRODUCCIÓN

---

Los materiales nanoestructurados (NC) se definen como sólidos con tamaño de grano en un rango entre 1-100 nm. Estos materiales pueden ser manufacturados a partir de procesos de consolidación de pequeños elementos o a partir de fragmentación microestructural de un material policristalino en unidades cristalinas de tamaño nanométrico. Estas aproximaciones se han clasificado “bottom up” y “top down”.

En la técnica “bottom up” la nanoestructura se ordena átomo por átomo o capa por capa. En esta categoría se hallan técnicas como la condensación en gas inerte, electrodeposición y deposición química y física. Muchos de estos procesos son aplicables a pequeñas cantidades de material, y en algunos casos solo a películas finas o recubrimientos, y no a muestras másicas de material.

En la aproximación “top down”, se parte de un material másico y se fragmenta la microestructura hasta obtener una nanoestructura. La técnica más eficiente utiliza la deformación plástica severa en la cual los materiales son sometidos a una deformación muy grande sin la introducción de cambios significativos en las dimensiones de la pieza. Existen varios métodos de procesado para aplicar deformación plástica severa (Severe Plastic deformation, SPD), entre los cuales hallamos la molienda mecánica (MM), presión en canal angular de sección constante (ECAP), torsión a alta presión (HPT), unión por laminado acumulativo (ARB) o corrugado y enderezado repetitivo entre otros. [Meyers, 2006]

Una revisión general de estas técnicas sugiere que en términos de viabilidad comercial de procesado y la naturaleza de las microestructuras conseguidas hoy en día, las técnicas de ECAP y molienda mecánica más consolidación pulvimetalúrgica presenta mayores ventajas respecto a otros procesos para escalar la producción y conseguir piezas relativamente grandes.

El proceso de molienda mecánica (MM) de polvo metálico y posterior consolidación es una herramienta efectiva para la producción de metales másicos de grano nanocrystalino y ultrafino (UF, tamaño de grano inferior a 500 nm). La técnica MM permite la introducción de una gran deformación de corte en las partículas en un proceso de aplastamiento de las mismas entre los elementos de molienda y las paredes del vial, en una sucesión de aplanado, doblado y soldadura en frío. Esto permite conseguir materiales metálicos con estructura nanocrystalina, resultando en una mejora de sus propiedades mecánicas, especialmente por lo que respecta a

## Capítulo 1. Introducción

dureza y límite elástico. En general, el límite elástico de los materiales nanoestructurados es muy alto, pero la ductilidad es muy limitada. Esto es debido principalmente a la poca actividad asociada a las dislocaciones en materiales con tamaño de grano nanométrico [Tsuchida, 2008]. En el caso de metales sinterizados, la ductilidad también depende de la densidad de defectos en el compacto, tales como porosidades o una unión metalúrgica entre partículas deficiente. Se ha intentado encontrar diferentes estrategias para retener las altas resistencias del material y obtener una ductilidad razonable [Ma E, JOM, 2006]; las más frecuentes son la distribución bimodal de grano, donde gracias a un crecimiento anormal del grano se encuentran zonas de grano nanométrico y ultrafino junto a grandes granos de varios micrómetros de diámetro [Oh-ishi, 2007] y la dispersión de precipitados [Zhao, 2006, Song, 2005]. Se ha observado en trabajos de Srinivasarao et al. [Srinivasarao, 2009] que es posible conseguir altas resistencias a compresión con buena relación de plasticidad, gracias a la obtención de una estructura bimodal mediante el proceso de molienda mecánica de polvo de hierro puro más un proceso de compactación empleando la técnica de Spark Plasma Sintering.

Una estructura bimodal se genera por crecimiento heterogéneo de grano al aumentar la temperatura de la muestra, bien durante la consolidación o durante un tratamiento térmico posterior, como es el caso del presente trabajo. En esta microestructura se encuentran granos de tamaño micrométrico rodeados por una matriz de granos NC. Se atribuye a la presencia de los granos micrométricos una mejora en la ductilidad del material, dado que estos granos permiten la generación y movimiento de dislocaciones en su interior, facilitando el almacenamiento de las mismas y promoviendo la capacidad de endurecimiento por deformación del material. Por otro lado, la matriz de granos nanocristalinos y ultrafinos, que no permite dicha actividad de dislocaciones, mantiene las características de alto límite elástico. De esta manera se logra conseguir una relación razonable entre límite elástico y ductilidad.

El sistema utilizado en este trabajo para la obtención de microestructuras bimodales consiste en la aplicación de tratamientos térmicos después del proceso de compactación. Para que un material recupere sus propiedades mecánicas iniciales, después de someterlo a un alto nivel de deformación se debe aplicar un tratamiento térmico de recocido. En materiales NC y UF que poseen una estructura metaestable favorable, el objetivo no es volver a la microestructura inicial, sino obtener una reducción del exceso de tensiones producidas por el proceso SPD, y lograr un determinado grado de crecimiento heterogéneo de grano. En estos casos es

importante conocer las características del material para poder optimizar el tratamiento y evitar perder la estructura metaestable que se busca al principio.

### **1.1 OBJETIVO GENERAL.**

El objetivo principal de esta tesis por tanto, es desarrollar una técnica para la producción de hierro puro nanocristalino con distribución bimodal de grano, que permita mantener unas altas propiedades mecánicas y mejorar la ductilidad limitada propia de estos materiales, mediante un proceso de MM de polvo de hierro puro con una posterior consolidación estática en tibio y la aplicación de distintos tratamientos térmicos. Una vez obtenidas las distintas muestras con estructura bimodal, se caracterizarán las propiedades mecánicas de las mismas mediante ensayos de microdureza y microtracción y se relacionará la resistencia y ductilidad con las microestructuras obtenidas.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

1. Caracterizar la evolución microestructural y las propiedades mecánicas derivadas de los distintos tratamientos térmicos convencionales llevados a cabo sobre compactos de hierro UF con contenido en oxígeno del 0,18% en peso.
2. Estudiar el efecto de las distribuciones bimodales de grano obtenidas sobre las propiedades mecánicas de los compactos de hierro UF con contenido en oxígeno 0,18%. Analizar la influencia de la fracción ultrafina y micrométrica y determinar que tamaños de grano y porcentajes superficiales suponen una mejora en la resistencia y la ductilidad.
3. Caracterizar mediante microscopía de transmisión la presencia de óxidos en la microestructura. Se determinará la localización de los mismos, la fracción en volumen y tamaño de dichas partículas.
4. Evaluar la influencia del contenido en oxígeno comparando muestras del 0,18%, 0,4% y 0,8% en oxígeno, sobre las propiedades mecánicas y microestructurales de los compactos fabricados a partir de polvo de hierro UF mediante ruta convencional. Estudiar el efecto que producen sobre la capacidad de endurecimiento por deformación del material.

## Capítulo 1. Introducción

5. Comparar los resultados microestructurales y las propiedades mecánicas de los compactos obtenidos mediante las nuevas vías de tratamiento térmico propuestas respecto a la ruta convencional, sobre hierro UF con contenido en oxígeno del 0,18%.
  
6. Estudiar la resistencia de las probetas en base a modelos de resistencia propuestos en la bibliografía. Comparar los resultados experimentales con los calculados mediante los modelos. Enfocar el estudio de los modelos respecto el contenido en oxígeno de las muestras y respecto a la vía de tratamiento térmico.

## 2. ESTADO DEL ARTE

---

### 2.1 LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS.

La fabricación y utilización de materiales nanoestructurados y de grano ultrafino es un proceso investigado desde hace décadas. En 1906, Wilm [Meyers, 2006] ya observó endurecimiento por envejecimiento de aleaciones de Al-Cu-Mg-Mn. Merica et al. [Gleiter, 2000], propusieron en 1919 que el endurecimiento por envejecimiento era causado por la precipitación de partículas de diámetro inferior a una micra, cosa que fue posteriormente confirmada por análisis de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Estos precipitados son conocidos como zonas GP, GP<sub>II</sub> ( $\theta''$ ) y precipitados metaestables ( $\theta'$ ), los cuales presentan un diámetro típico alrededor de 100 nm y grosores próximos a 10nm. La formación accidental de estos precipitados en aluminio, a principios del siglo XX revolucionó la industria del aluminio, y gracias al efecto positivo sobre su resistencia permitió introducir su uso en la industria aeronáutica, con el consiguiente impulso para la misma.

La investigación sobre materiales con tamaño de grano ultrafino se inició en la década de 1960, por Embury, Fisher y Armstrong et al. [Meyers, 2006]. El objetivo de estos esfuerzos fue la fabricación de materiales con resistencia próxima a su valor teórico ( $G/10$ , siendo G el módulo de rigidez del material) gracias a la reducción del tamaño de grano, una suposición razonable de la relación de Hall-Petch.

El comportamiento mecánico de los materiales nanoestructurados ha sido extensamente investigado en las últimas décadas, un gran número de publicaciones estudian este tema. La tabla 2.1 resume algunas de las más importantes.

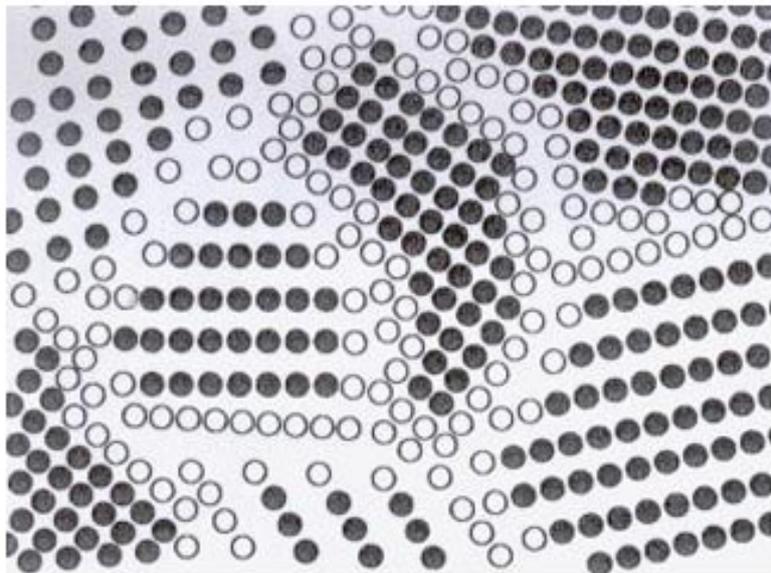
Los materiales nanoestructurados se caracterizan por una gran fracción volumétrica de límites de grano, los cuales alteran significativamente sus propiedades físicas, mecánicas y químicas en comparación con materiales policristalinos convencionales, con un tamaño de grano en un rango de 10-300  $\mu\text{m}$ . Se ha demostrado de forma experimental y por simulación en ordenador que distintos materiales nanoestructurados presentan una mejora significativa de su resistencia gracias el refinamiento del tamaño de grano. Esta mejora comparada con el material en estado policristalino convencional se puede atribuir al bloqueo efectivo del movimiento de dislocaciones debido a la alta densidad de límites de grano (GBs).

**Tabla 2.1. Resumen de algunos artículos relevantes referentes a materiales nanoestructurados [Suryanarayana, 2001].**

Author	Year	Title
Gleiter	1992	Materials with ultrafine microstructures. Retrospectives and perspectives.
Suryanarayana	2000	Nanocrystalline materials. Current research and future directions.
Valiev	2000	Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation.
Furukawa	2001	Processing of metals by equal-channel angular pressing.
Kumar	2003	Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys.
Weertman	2005	Structure and mechanical behavior of bulk nanocrystalline metals.
Veprek	2005	Deformation of nanocrystalline materials by molecular dynamics simulation.

## 2.2 REDUCCIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO.

Los materiales NC y UF tienen un alto porcentaje de átomos que se encuentran en los límites de grano, cosa que les confiere propiedades superiores a los materiales convencionales con microestructura micrométrica [Yin, Umemoto, 2001]. En la figura 2.1, se presenta un esquema de la organización cristalina en un material NC. Los puntos blancos son átomos que no se encuentran asociados a ninguna estructura cristalina específica, formando los límites de grano, y los puntos negros son los de la propia estructura del material, conformando los cristales completos.



**Figura 2.1. Representación esquemática de un material NC. Círculos negros son átomos en una estructura cristalina normal y los círculos blancos son átomos en la región de límite de grano. [Dieter, 1988].**

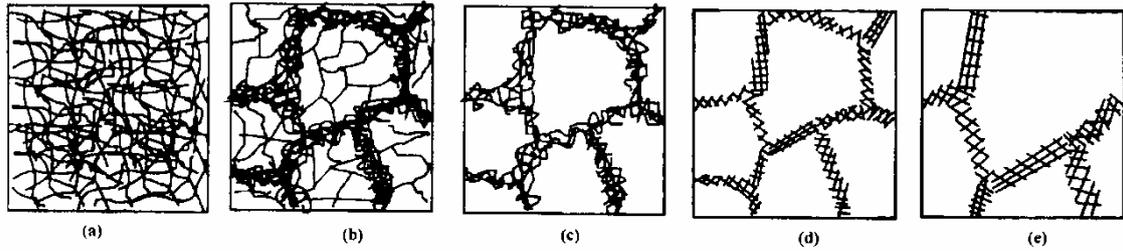
### **2.2.1 Modelo básico de dislocaciones.**

El mecanismo general para formar nuevos granos durante los procesos de deformación plástica severa (SPD) consiste en la introducción de nuevos límites de grano en los granos originales. El modelo básico de dislocaciones propone que el proceso comienza con una etapa denominada poligonización. A medida que aumenta la densidad de dislocaciones, estas se frenan y se aniquilan. En este punto se forma una red de dislocaciones en una dimensión para disminuir la energía almacenada por la deformación, tal y como se muestra en la figura 2.2-a [Yin, Umemoto, 2001]. En este modelo se propone que en el inicio de la deformación esta tuviera lugar por shear bands, extremo que no se ha confirmado.

En un determinado nivel de deformación se sigue por una organización de dislocaciones de dos o más vectores de Burgers, que se agrupan para formar una red de dislocaciones de dos o tres dimensiones, conocida como estructura celular (figura 2.2-b). Las paredes de la celda son principalmente aglomeraciones de dislocaciones, que comienzan a recombinarse como límites de grano de bajo ángulo de desorientación, o subgranos, separando los nuevos cristales en formación.

Seguidamente se produce una anulación y reordenación de las dislocaciones en el interior de las celdas, llegando al punto donde las paredes de estas celdas pasan de ser dislocaciones aglomeradas a ser un límite de grano con un bajo ángulo de desorientación, o subgranos (figuras 2.2-c y 2.2-d). Cuando no existen suficientes dislocaciones para impedir el movimiento de los límites de subgranos, estos crecen y se reorganizan para minimizar la flexión de los límites de grano y llegar al equilibrio, tal y como muestra la figura 2.2-e. El tipo de recuperación dinámica que tiene lugar en estos materiales, se denomina recristalización dinámica, lo que significa que la recristalización empieza y termina durante el proceso de deformación. Por el contrario, la recristalización estática es la que se produce durante un tratamiento térmico, después de pasar por un conformado en frío.

En los metales con alta Energía de falla de apilamiento (EFA), como el caso del hierro, la recristalización dinámica es muy eficaz, debido a la alta movilidad de las dislocaciones. En este caso, las dislocaciones formadas en los primeros instantes de la etapa de endurecimiento se organizan formando subgranos, o granos con un bajo ángulo de desorientación, por debajo de  $15^\circ$ . Si se sigue deformando el material, el proceso se repite hasta obtener un fuerte refinamiento de grano. [Dieter, 1988] y [Gertsman, 1994]. Los nuevos subgranos formados tienen un diámetro típico de 20-30 nm.



**Figura 2.2. Mecanismo de refinado de grano: a) Generación de dislocaciones, b) Formación de celdas de dislocaciones, c) Aniquilación de dislocaciones dentro de las celdas de dislocaciones, d) Formación de subgranos, e) Crecimiento de los granos.**

### 2.2.2 Modelo por formación adiabática de bandas de cizalla.

Más adelante, [Umemoto, 2003], propone un mecanismo diferente. Defiende que la intervención de las “shear bands” no es clara, y que no hay evidencia de la formación de tales bandas durante la deformación plástica severa en un proceso de molienda mecánica. En el proceso de molienda mecánica, la deformación del material se produce de forma muy localizada. En tales condiciones, se generan celdas de dislocaciones y subgranos en un rango sub-micrométrico y nanométrico en los primeros pasos de la deformación [Liu, Umemoto, 2004], [Lesuer, 2010], así como nanocristales a medida que progresa la deformación, pero no observó la formación de “shear bands”.

La diferencia entre la molienda mecánica y otros procesos SPD reside en que la deformación durante el proceso se encuentra muy localizada en la zona del impacto entre las bolas y las partículas de polvo. Esto genera una velocidad de deformación muy elevada, del orden de  $10 \cdot 4 \text{ s}^{-1}$ , en el punto de colisión, así como una deformación verdadera del orden de 4 a 5 [Umemoto, 2003-2004-2007], [Lesuer, 2010]. Otro aspecto a considerar es que la deformación del material en contacto con la bola no es puramente compresiva o de tracción. La deformación puede variar su naturaleza de compresión, a cizalla o a tracción, dependiendo de la posición desde el centro del punto de colisión hasta su extremo. Después que la deformación se haya producido en un punto de colisión, las colisiones siguientes en los alrededores producirán diferentes modos de deformación en una misma zona.

Esta deformación multidireccional produce una alta densidad de dislocaciones y por lo tanto, celdas de dislocaciones, que refinan el grano en subgranos más finos. Umemoto sugiere que la transformación de dichas celdas de dislocaciones y subgranos en nuevos cristales se ve facilitada por un proceso de recuperación y/o recristalización dinámica, inducida por el aumento de temperatura en los puntos de colisión debido a un calentamiento adiabático generado por la alta velocidad de deformación.

Lesuer et al. [Lesuer, 2006] propusieron un mecanismo basado en la generación adiabática de bandas de cizalla, “adiabatic shear banding”, para polvos Fe-C procesados por molienda mecánica. En los inicios de la deformación, durante el estado de endurecimiento por deformación, se genera la estructura densa en dislocaciones y celdas de dislocaciones. Sin embargo, Lesuer propone que a medida que avanza el proceso de deformación, hay un segundo estado en el que la microestructura sufre una transformación, por la generación de cristales de ferrita nanométricos y la precipitación de nanopartículas durante la formación adiabática de bandas de cizalla. Estas bandas se forman cuando se alcanza cierto nivel de energía acumulada por deformación en el material endurecido por deformación.

Para un acero Fe-C, la gran cantidad de deformación introducida en el interior de las bandas de cizalla refina los carburos y calienta el material adiabáticamente, causando la transformación de la ferrita en austenita. El cambio de austenita a ferrita se produce de forma atérmica por un enfriamiento rápido de la zona afectada. La microestructura final consiste en nanocarburos precipitados y ferrita UF.

Lesuer propone que el mismo mecanismo es aplicable en polvo de hierro puro, con la diferencia que en lugar de tener un sistema Fe-C, se trata de Fe-O. El oxígeno es soluble en ferrita en un 0,031% en masa hasta la temperatura de transformación a 910°C, pero es virtualmente insoluble en hierro gamma ( $< 0,002\%$  masa). Así pues, durante la formación adiabática de las bandas de cizalla, la pequeña cantidad de oxígeno en solución en ferrita precipita como partículas de óxido de hierro cuando esta se transforma en austenita. El rápido enfriamiento que re-transforma la austenita en ferrita no deja tiempo suficiente para que los precipitados se re-disuelvan. Estos nanoprecipitados, sugiere, son los precursores de los precipitados de óxido observados en otros trabajos [Belyakov, 2002].

### **2.2.3 Deformación plástica severa.**

Los procesos de deformación plástica severa (SPD) se definen como procesos de conformado de metales en los que una gran deformación es introducida en el material, con la finalidad de reducir el tamaño de grano generalmente hasta un rango ultrafino y en ocasiones hasta un rango nanocristalino. Estos materiales muestran una alta resistencia mecánica, y se pueden utilizar como metales de ultra alta resistencia [Meyers, 2006].

En los procesos de conformado tradicionales, como laminado, forja o extrusión, se impone una deformación plástica generalmente inferior a 2. Si se repite el proceso y se

somete el material a diversas etapas, se obtienen deformaciones plásticas superiores a 2, pero las dimensiones del producto final son demasiado reducidas (diámetro y espesor) y no son aptos para aplicaciones estructurales. Los procesos SPD se han desarrollado para poder imponer una deformación mucho mayor sobre un metal sin generar cambios dimensionales. En la actualidad, hay una serie de procesos descritos en la literatura:

- Presión/extrusión en canal angular con sección constante (ECAP/ECAE)
- Unión por laminación acumulada (ARB)
- Torsión a alta presión (HPT)
- Molienda mecánica (MM)
- Corrugado repetitivo y trefilado (RCS)
- Deformación por torsión severa (STS)
- Compresión extrusión cíclica (CEC)
- Torsión-extrusión
- Forja en matriz cíclica cerrada (CCDF)

Los principales procesos de deformación plástica severa son ECAP, HPT y ARB, los cuales han sido ampliamente estudiados para la producción de metales con estructura generalmente ultrafina. Los metales producidos por medio de estos procesos presentan un tamaño de grano promedio inferior a 500nm.

Los métodos de deformación plástica severa deben cumplir una serie de requisitos que hay que tener en consideración para desarrollar materiales con estructuras nanocristalinas. Dichos requisitos son los siguientes [Gleiter, 2000]:

- En primer lugar, es importante obtener estructuras con un grano ultrafino con predominio de límites de grano con ángulo de desorientación altos, ya que solo en este caso puede darse un cambio significativo en las propiedades del material.
- Es necesaria la formación de nanoestructuras uniformes en toda la muestra para proporcionar propiedades estables en el material procesado.

- A pesar de la gran deformación plástica aplicada, las muestras no deben presentar daños mecánicos ni grietas.

Los métodos tradicionales de deformación plástica severa como laminado, trefilado o extrusión no pueden cumplir estos requisitos. La formación de nanoestructuras en muestras sólidas no es posible sin la aplicación de regímenes especiales de deformación mecánica que proporcionen grandes deformaciones a temperaturas relativamente bajas.

Finalmente, aquí hay que señalar que la molienda mecánica y posterior consolidación no se considera estrictamente un proceso SPD, aunque se basa en los mismos fenómenos durante el proceso de formación de la nanoestructura. Sin embargo, la necesidad de la consolidación y los problemas de fragilidad derivados de ella hace que no se la considere un proceso SPD y generalmente no aparece asociada a ellos [Valiev, 2006a].

#### **2.2.4 Proceso de molienda mecánica.**

El proceso de molienda mecánica (MM) en molino planetario de bolas es un proceso derivado de la técnica de aleado mecánico (MA), desarrollada por John Benjamin et al [Suryanarayana, 2001] en la década de 1960 en el laboratorio de investigación Paul D. Merica de la International Nickel Company (INCO). La técnica era resultado de una larga investigación para producir una super aleación base níquel para aplicaciones en turbina de gas, que esperaba combinar la resistencia a altas temperaturas de una dispersión de óxidos y la resistencia a temperaturas intermedias de los precipitados  $\gamma'$ . El proceso consistía en un vial donde se introducen elementos de molienda (generalmente bolas de acero) con polvo metálico. El efecto de fricción e impacto de las bolas contra las paredes del recipiente atrapando las partículas genera altos índices de deformación plástica en el material

A principios de 1960s, INCO había desarrollado un proceso para fabricar aleaciones aluminio-zirconia, inyectando partículas de óxido de zirconia recubiertas de níquel en un baño de aluminio fundido en atmosfera de argón. Los primeros intentos no dieron el resultado deseado, ya que la reacción entre el aluminio y níquel es fuertemente exotérmica, y el calor generado limpiaba la superficie de las partículas de óxido, reduciendo la energía superficial. A partir de este punto, se centraron esfuerzos en un método de molienda mecánica en molino planetario de bolas donde las partículas metálicas podían ser fracturadas sometiéndolas a una severa deformación plástica.

## Capítulo 2. Marco Teórico

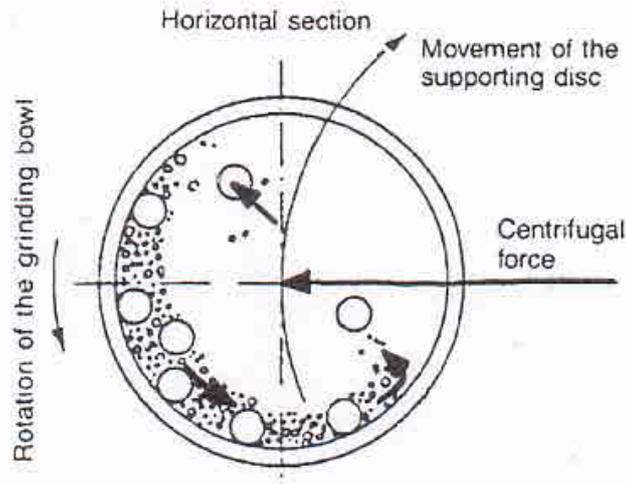
A partir de aquí, Benjamin comenzó a producir composites de partículas en polvo, reproduciendo las propiedades de composites fabricados por procesos completamente distintos. La técnica de molienda mecánica en un molino de bolas se ha usado desde entonces para la producción de nuevos materiales con características interesantes. Ya sea por reducción de tamaño de grano, o por procesos de aleado mecánico.

El aleado mecánico es una técnica de procesado de polvo que permite la producción de un material homogéneo partiendo inicialmente de una mezcla de dos o más polvos de materiales elementales distintos, cuyas condiciones de producción son generalmente en medio seco, en un molino de alta energía. La MA permite sintetizar una variedad de fases estables y metaestables, incluyendo soluciones solidas superasturadas, fases intermedias cristalinas, casi cristalinas y aleaciones amorfas. [Koch, 1991], [Suryanarayana, 1995], [Murty, 1998]. Las mezclas de polvos pueden ser mecánicamente activadas para inducir reacciones químicas, reacciones mecanoquímicas a temperatura ambiente o a menor temperatura de las normalmente requeridas para producir metales puros o nanocomposites [Mc Cormick, 1995]. Dicha técnica se emplea para materiales poliméricos, cerámicos, metales y composites.

Por otro lado, la molienda de polvo de composición uniforme, como metales puros o polvo pre-aleado, donde no es necesaria la transferencia de material para homogeneizar la composición, es lo que estrictamente se denomina molienda mecánica (MM), en contraposición al anteriormente mencionado aleado mecánico (MA). En la MM se introduce gran cantidad de deformación por cizalla en el material, incluso se sugiere un estado tensional parcialmente hidrostático [Koch, 1991]. La ventaja de la MM sobre MA es que el proceso de reducción del tamaño de partícula o la reducción del tamaño de grano conlleva menor tiempo de procesado, en general un 50% inferior. Esto favorece la reducción de problemas de contaminación por oxígeno, asociados a los procesos de larga duración [Weeber, 1986].

La molienda mecánica en un molino planetario de bolas aplica un movimiento rotacional – translacional, como se aprecia en el esquema de la figura 2.3, sobre las partículas de polvo que se encuentra en el interior de los recipientes: un efecto de fricción (las bolas se deslizan por el interior de las paredes del recipiente) y un efecto de impacto (las bolas impactan entre ellas y contra la pared del recipiente). Estos dos fenómenos de deformación son los que provocan la deformación plástica severa de las partículas de polvo, provocando el refinamiento del tamaño de grano. Durante la molienda, se produce una gran deformación a una alta velocidad de deformación en los puntos de colisión, según Liu et al. [Liu, Umemoto, 2003], se estima que los valores de velocidad

de deformación adquieren un valor de  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , y valores de deformación verdadera entre 4 y 5.



**Figura 2.3. Esquema del movimiento en el interior de los viales de molienda [Suryanarayana, 2001].**

El efecto de la MM en la reducción del tamaño de grano del polvo ha sido estudiado por un amplio número de grupos de investigación. Una de las técnicas más utilizadas para determinar el tamaño de grano final después de la molienda en el polvo es la difracción de rayos X (XRD). En la figura 2.4 [Srinivasarao, 2009] se muestran los perfiles de difracción de rayos X (XRD) de polvo molido a diferentes tiempos. A medida que el tiempo de molienda aumenta, la intensidad del pico disminuye y su anchura aumenta. El aumento de la anchura del pico se mide mediante el parámetro FWHM, que corresponde a la anchura del pico en la mitad de su altura. El tamaño cristalino del polvo molido se calculó a partir de los perfiles XRD utilizando la función Voigt del método de aproximación de línea simple [Keijsers, 1982], cuyos resultados se muestran en la figura 2.4-b. Varios estudios se llevaron a cabo para estudiar la evolución del tamaño de grano NC en sistemas Fe y Fe-C [Umemoto, 2003], [Hidaka, 2003] y [Yin, 2001]. De acuerdo con Umemoto, debido a la gran deformación sufrida por las partículas de polvo durante la molienda mecánica, dichas partículas formaron la llamada estructura celular de dislocaciones. Esto permitía reducir el tamaño de grano, como se observa en las fases iniciales de molienda figura 2.4-b. A medida que el tiempo de molienda se incrementa, la estructura celular se refina y satura, transformándose finalmente en límites de grano de alto ángulo de desorientación. El tamaño cristalino después de 100 horas de procesado, con una relación en peso de elementos de molienda- polvo de 10:1, fue de 27 nm.

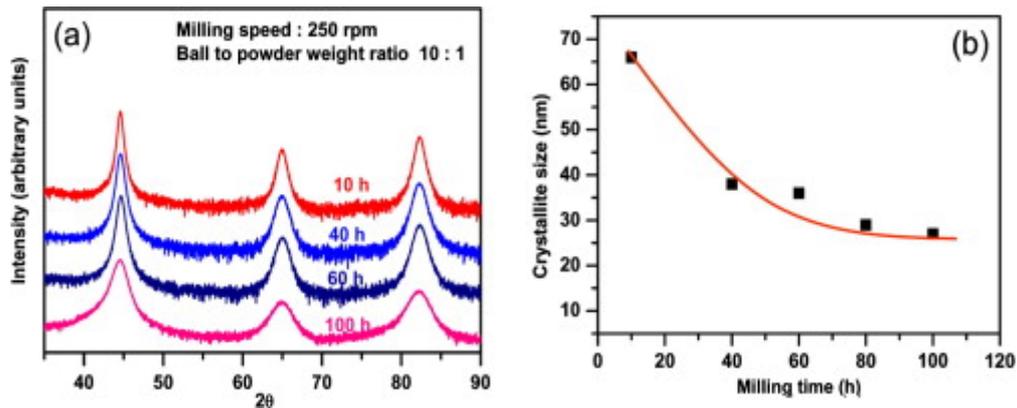


Figura. 2.4. a) Perfil XRD de polvo molido a diferentes tiempos y b) tamaño de grano vs. Tiempo de molienda [Srinivasarao, 2009].

De acuerdo con la ecuación de Hall-Petch  $[\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}]$ , el esfuerzo de fluencia necesario para deformar plásticamente un material policristalino por movimiento de dislocaciones es relativo al tamaño de grano promedio. Meyers [Meyers, 1995] plantea en sus trabajos una extrapolación a dimensiones nanocristalinas, mostrando que se necesita un esfuerzo muy elevado para mantener esta deformación plástica, considerando valores experimentales típicos de  $k = 0.5 \text{ MN m}^{-3/2}$  y  $\sigma_0 = 28 \text{ MPa}$  para el hierro puro [Cracknell, 1955]. Para un material policristalino con tamaño de grano promedio de 10 nm, el esfuerzo mínimo de fluencia es de 5 GPa, fijando un límite en la reducción del diámetro cristalino conseguido por deformación plástica durante la molienda. Por tanto, una reducción del tamaño de grano de unos pocos nanómetros cuando ya existe una gran reducción anterior, se ve limitada por el gran esfuerzo necesario durante la molienda mecánica.

#### 2.2.4.1 Parámetros fundamentales de MM.

La técnica de molienda mecánica (MM) es un proceso de deformación plástica por una repetición de aplastamiento de partículas entre los elementos de molienda y las paredes del contenedor, doblado y soldadura en frío, donde se tienen en consideración los siguientes parámetros:

- Tipo de molino.
- Recipiente de molienda
- Velocidad de molienda
- Tiempo de molienda
- Tipo, tamaño y distribución de tamaño de los elementos de molienda

## Capítulo 2. Marco Teórico

- Relación en peso elementos de molienda-polvo
- Atmósfera
- Agente de control de proceso
- Temperatura de molienda

Estos parámetros juegan un papel determinante en la formación de la microestructura nanocrystalina que posteriormente servirá para la formación de estructuras bimodales. A continuación se hace un análisis de cada parámetro a fin de conseguir una mejor comprensión del proceso.

Tipo de molino: Existen diversos tipos de molino para llevar a cabo el proceso de MM. Estos molinos se diferencian principalmente en su capacidad de carga, velocidad de molienda y sistema de operación. En la tabla 2.2 se resume la capacidad de carga de los distintos tipos de molinos. Se observa que los molinos horizontales o de atrición son, con mucho, los que mayor capacidad de carga pueden soportar y por tanto, los de mayor uso a escala industrial.

- De vibración o Mixer mills
- Horizontales attritors.
- Planetarios – Alta energía.

Según el tipo de sistema de operación, se deben considerar problemas de sobrecalentamiento y contaminación del polvo molido. En el caso que nos ocupa, la molienda mecánica se lleva a cabo en un molino planetario de bolas, de la marca Fritsch.

**Tabla 2.2. Capacidad de carga según tipo de molino. [Suryanarayana, 2001].**

Typical capacities of the different types of mills.	
Mill type	Sample Weight
Mixer mills	Up to 2-20 g.
Planetary mills	Up to 4-250 g.
Attritors	0,5-100 Kg.
Uni-ball mill	Up to 4-2000 g.

Recipiente de molienda: El material del que está fabricado el recipiente es relevante para tratar de evitar problemas de contaminación cruzada en el material fabricado, dado que el desgaste de las paredes por fricción e impacto puede aportar impurezas,

alterando su composición química. De hecho, es prácticamente imposible no tener contaminación. Los materiales más comunes son aceros de herramientas, inoxidable, tratados térmicamente, metal duro (WC-Co) o cerámicas técnicas como ágata y el óxido de zirconia [Bakker, 1991] [Suryanarayana, 1999] [Chu, 1992] [Tokumitsu, 1997] [Yen, 1996,1997]. Asimismo es importante optimizar las dimensiones internas del recipiente para facilitar los impactos.

Velocidad de molienda: A mayor velocidad, más energía transmitida al polvo, por tanto potencialmente se reduce el tiempo de molienda. Dependiendo del tipo de molino, sin embargo, existe una velocidad máxima, o valor crítico. En el molino planetario, superar este valor crítico supone que las bolas quedan en estado estacionario en las paredes del recipiente, sin producir impactos, disminuyendo el rendimiento en la aplicación de deformación plástica en el material. Por otro lado, un exceso de velocidad hará aumentar la temperatura del proceso. Durante la formación de nanoestructuras, se ha reportado que el aumento de temperatura hace aumentar el tamaño promedio de los cristales, mientras que la deformación interna disminuye, debido a fenómenos de recristalización dinámica [Kuhrt, 1993].

Tiempo de molienda: El parámetro principal del proceso de MM. Se debe seleccionar un periodo de tiempo adecuado, que permita situarse entre el estado estacionario de la fragmentación y la soldadura de las partículas del polvo y obtener una microestructura NC. Lesuer et al. [Lesuer, 2007], asegura que el polvo de hierro molido a tiempos inferiores a 20 horas desarrolla una estructura compuesta mayoritariamente por subgranos, en lugar de granos con ángulo de desorientación mayor a  $15^\circ$ . Estos subgranos presentan un diámetro cercano a 100 nm y contribuyen significativamente en el aumento de resistencia del material. La evolución de los subgranos durante el proceso depende del tiempo de la molienda, relación en peso entre polvo y bolas, así como del contenido inicial en oxígeno e impurezas. Yin et al. [Yin, 2001] sugiere que los subgranos dominan la microestructura para tiempos hasta 50 horas. Para tiempos más largos, 100 horas de molienda y superiores, Belyakov [Belyakov, 2002] mostró que la microestructura está compuesta casi en su totalidad por granos NC con ángulo de desorientación mayor a  $15^\circ$ .

Sin embargo, el tiempo de molienda debe ser limitado por dos motivos: Evitar la contaminación cruzada del polvo debido al desgaste de las bolas y paredes del recipiente que den lugar a la formación de fases metaestables y evitar un exceso de consumo energético. Por este motivo es importante determinar cual es el tiempo mínimo para conseguir el resultado deseado.

Tipo, tamaño y distribución de las bolas: Los materiales más comunes son aceros de herramientas, inoxidable, tratados térmicamente, metal duro (WC-Co) o cerámicas técnicas como ágata y óxido de zirconia [Bakker, 1991, Yen, 1997]. Es recomendable que el material de las bolas sea el mismo que el del recipiente, para evitar contaminación cruzada. Generalmente se puede afirmar que cuanto más grandes y densas son las bolas de molienda, más energía se trasmite al polvo durante el impacto. Sin embargo, se ha reportado que diámetros de bola pequeños favorecen la formación de fases amorfas [Padella, 1991]. Se ha sugerido que las bolas pequeñas producen mayor cantidad de fricción, que promueve la formación de dichas fases. Aunque para la mayoría de estudios, los autores utilizan un único diámetro de bolas, se ha establecido que se puede lograr un mayor índice de colisiones y por tanto, mayor transferencia de energía, empleando bolas de distintos diámetros [Gavrilov 1995, Takacs 1994]. Se ha demostrado que utilizando bolas de un mismo diámetro, estas terminan circulando por el interior del recipiente por trayectorias definidas en lugar de hacerlo aleatoriamente [Takacs, 1996]. Para minimizar este fenómeno, se debe aumentar el número de bolas, o utilizar diferentes diámetros.

Relación entre elementos de molienda-polvo: Esta relación se conoce también como relación de carga. En el proceso para obtener materiales UF y NC la relación utilizada es mayor de 25:1, dependiendo de la capacidad del recipiente, pero se han analizado diferentes relaciones de carga por diferentes investigadores, desde relaciones 1:1 hasta relaciones de 220:1 [Chin, 1997, Kis-Varga, 1996]. Existe una relación máxima para un tipo de recipiente dado, por encima de la cual, la energía total de impactos no aumenta, ya que no se dispone de suficiente espacio para el movimiento de las bolas. Una relación de carga elevada reduce el tiempo del proceso, ya que el número de colisiones por unidad de tiempo aumenta y consiguientemente también la energía transferida a las partículas.

Atmósfera: Para reducir la contaminación de oxígeno y nitrógeno en el polvo molido, se utiliza una atmósfera controlada de argón dentro de los recipientes, o algún otro gas inerte. Se ha demostrado que la presencia de aire en el interior del vial produce óxidos y nitruros, especialmente si los polvos son reactivos por naturaleza [Yamasaki, 1992, Chen, 1996]. Asimismo, también se puede producir contaminación durante la extracción del polvo del interior de los recipientes, realizándose esta operación dentro de una glove-box con atmósfera inerte.

Agente de control del proceso: Se trata de un reactivo o sustancia que ayuda a minimizar el fenómeno de soldadura de las partículas de polvo sobre las bolas y las

paredes del recipiente, especialmente cuando el material es dúctil. Este fenómeno se debe a la gran cantidad de deformación plástica que sufren las partículas, que terminan formando un recubrimiento en la superficie de las bolas, principalmente en el inicio del proceso [Gavrilov, 1995]. Sin embargo, se debe tener en consideración que la utilización de un agente controlador de la molienda puede introducir contaminación y producir aleaciones no deseadas por un proceso de aleación mecánica. En la tabla 2.3 se enumeran algunos de los tipos más frecuentes de agentes de control del proceso MM.

**Tabla 2.3. Tipos más frecuentes de agentes controladores de proceso de MM. [Suryanarayana, 2001].**

Process control agents (PCA) and quantities used in different investigations.		
PCA	Chemical Formula	Quantity
Ethylenbisdisestereamide wax	$C_2H_2-2(C_{18}H_{36}ON)$	2 wt%
Graphite	C	0,5 wt%
Polyethylene Glycol	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	-
Silicon grease	-	-
Sodium Chloride	NaCl	2 wt%
Stearic acid	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	1 wt%

Temperatura de molienda: Es un parámetro importante a la hora de determinar la constitución de la microestructura del material. Durante la formación de nanocristales, se ha reportado que la media cuadrática ( la raíz cuadrada de la media aritmética de los cuadrados de los valores) de la deformación en el material es más baja y el tamaño de grano más grande respectivamente para materiales molidos a alta temperatura [Hong, 1994]. El incremento de energía libre de la fase cristalina por la introducción de defectos, como un aumento de densidad de los límites de grano, se considera amorfización durante la MM. Por tanto, temperaturas de molienda bajas favorecen la amorfización. El enfriamiento es una técnica común para lograr frenar el fenómeno de crecimiento de grano, por medio de ventiladores, nitrógeno líquido o efectuando pausas durante el proceso de molienda.

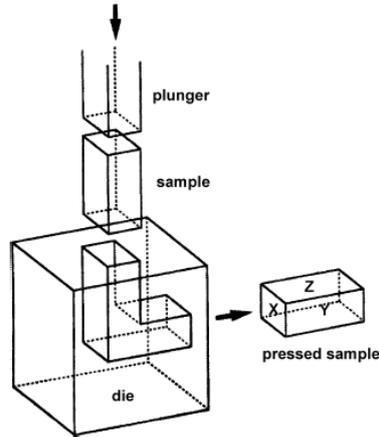
### 2.2.5 Otras técnicas SPD.

#### Equal Channel Angular Pressing (ECAP).

El proceso de prensado en canal angular constante (ECAP), fue desarrollado por V.M. Segal en los años 80-90 en la Unión Soviética [Segal, 1995]. Con este proceso se

intentaba obtener un proceso en el cual las deformaciones introducidas en el material fueran por cizalla simple.

El proceso ECAP consiste en pasar diversas veces una muestra de material por una matriz que contiene dos canales de idéntica sección que se interceptan formando un ángulo (figura 2.5).



**Figura 2.5. Esquema de una matriz de ECAP.**

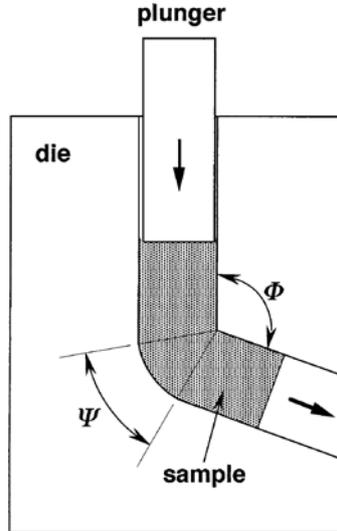
La muestra a deformar se introduce dentro del canal debidamente lubricado y es presionada con un punzón que la extruye hacia el canal de salida. La muestra se mueve a través del primer canal como un sólido rígido, hasta llegar al plano de intersección de los canales, donde el material se deforma plásticamente por cizalla simple. La deformación se concentra en un plano coincidente con el de intersección de los canales. Debido a que la extrusión se produce capa a capa, todo el material está sujeto a una deformación uniforme excepto en los extremos de la muestra. El hecho que la sección transversal se mantiene constante después de la extrusión permite que el material pueda ser procesado repetidamente, consiguiendo altos niveles de deformación. [Valiev, 2006b].

La magnitud de esta deformación se puede estimar utilizando una aproximación analítica basada en la configuración de la matriz. En la figura 2.6 se puede ver el esquema de la sección de una matriz donde se definen los dos ángulos internos,  $\Phi$  y  $\Psi$ , que delimitan la curvatura asociada a los dos canales: el ángulo  $\Phi$  entre los dos canales y un ángulo  $\Psi$  en el arco de curvatura exterior donde interceptan.

Cuando la muestra pasa a través de la matriz, el valor de la deformación equivalente de Von Mises se define por sus ángulos  $\Phi$  y  $\Psi$ . Se puede demostrar que la deformación acumulada ( $\epsilon_N$ ) se define por la ecuación 2.1 [Iwahashi, 1996]:

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[ 2 \cot \left( \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Phi \cos ec \left( \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right] \quad (2.1)$$

donde N es el número total de pases a través de la matriz.



**Figura 2.6. Sección de una matriz de ECAP mostrando los dos ángulos internos  $\Phi$  y  $\Psi$ .**

Ultimamente se ha propuesto una ecuación alternativa para describir la deformación acumulada, donde  $\varepsilon_N$  viene dada por la ecuación 2.2 [Goforth, 2000]:

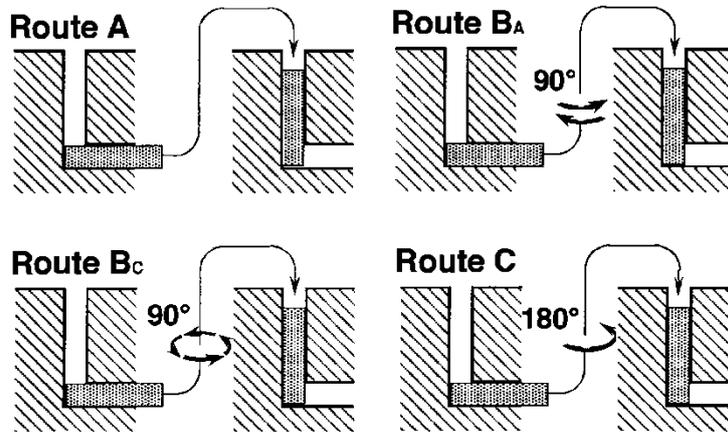
$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[ 2 \cot \left( \frac{\Phi + \Psi}{2} \right) + \Psi \right] \quad (2.2)$$

Sin embargo, las ecuaciones 2.1 y 2.2 dan idénticos  $\varepsilon_N$  para valores máximos y mínimos del ángulo  $\Psi$  y difieren en <5% para cualquier otro valor de ángulo  $\Phi \geq 90^\circ$  [Aida, 2001].

De acuerdo con la ecuación 2.1, la deformación obtenida en un pase está teóricamente determinada por la geometría del proceso, siendo el ángulo entre los dos canales el factor determinante. Se puede deducir que cuanto más agudo es el ángulo, mayor es la deformación obtenida. En la práctica, la deformación acumulada por pase tiene una cota máxima de  $\varepsilon_N=1,15$ , para un ángulo máximo de  $\Phi = 90^\circ$ , y una cota mínima que corresponde a un ángulo máximo de  $\Phi=150^\circ$  y que sería de  $\varepsilon_N=0,31$ .

Uno de los factores que influyen en la obtención homogénea de las estructuras de grano UF y NC es el camino o ruta en que se realizan los sucesivos pases a través de la matriz. Existe la posibilidad de girar la muestra de acuerdo con su eje de simetría con la finalidad de alterar la estructura final obtenida después de cada pase. Hay

cuatro rutas diferentes, esquematizadas en la figura 2.7. Cada ruta activa diferentes sistemas de deslizamiento durante el proceso, obteniéndose diferencias importantes en las microestructuras [Valiev, 2006b]:



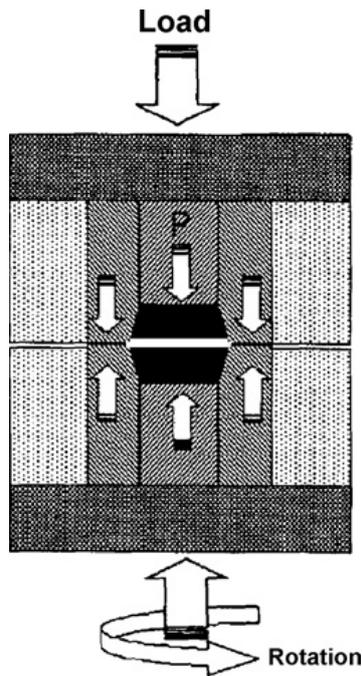
**Figura 2.7. Las cuatro rutas de procesado en ECAP.**

#### High Pressure Torsion (HPT).

Otro proceso de severa deformación plástica capaz de genera estructuras NC y UF en metales es el HPT (High Pressure Torsion). Este sistema fue desarrollado por [Bridgman, 1935] y posteriormente mejorado por [Erbel, 1979]. El proceso consiste en una muestra ubicada entre dos mordazas sobre las que se aplica una carga, atrapando la muestra. Una vez aplicada la presión, una de las mordazas gira sobre su eje produciendo una deformación de cizalla (figura 2.8).

Inicialmente se empleaban muestras con una morfología tórica que encajaba con las paredes interiores de la mordaza, las cuales tenían un sistema radial de dientes para facilitar la aplicación de la torsión. La muestra en forma de anillo era comprimida en todas direcciones en un estado próximo al hidrostático. Valiev et al. [Valiev, 1991] introdujo variaciones en el modelo de mordaza utilizada por Bridgman, para trabajar a presiones superiores con muestras más delgadas.

El proceso HPT puede ser usado para consolidar polvos metálicos sin variar ostensiblemente el diseño del dispositivo. A temperatura ambiente se pueden lograr densidades próximas al 100% [Valiev, 1996]. Este método de trabajo permite también la fabricación de nano composites metal-cerámica con alta densidad, tamaño de grano UF y altas resistencias.



**Figura 2.8. Esquema proceso HPT.**

El principio de funcionamiento es el de una muestra en forma de disco (o material en polvo) que se deforma por cizalla simple entre dos mordazas que aplican presión y que rotan en sentido inverso la una respecto a la otra. Durante la aplicación de la carga, una pequeña parte del material fluye entre la unión de las dos mordazas, quedando como rebaba. La fricción en esta región contiene la fluencia libre de material sin dejar escapar más cantidad, gracias a la contra presión, que conlleva un efecto de presión hidrostática hacia el interior. Esta rebaba cumple una función adicional como “lubricante” entre las dos mordazas, impidiendo que se dañen. Las caras internas de la cavidad donde se lleva a cabo el HPT están granalladas para conseguir una rugosidad que proporcione suficiente fricción para asegurar una torsión continua durante el proceso.

Con el objetivo de evitar el deslizamiento de material entre las mordazas y obtener una cierta presión hidrostática, la deformación se encuentra constreñida en dirección radial. En situación ideal, las dimensiones del espécimen se mantienen constantes. La deformación por cizalla  $\gamma$  se puede calcular con la ecuación 2.3:

$$\gamma = \frac{2\pi n}{t} r \quad (2.3)$$

Donde los valores  $r$ ,  $n$  y  $t$  son la distancia desde el centro de la muestra (eje de rotación), el número de revoluciones y el espesor de la muestra, respectivamente. Por

otro lado, la deformación equivalente de acuerdo con el criterio de fluencia de Von Mises viene dado por la ecuación 2.4.

$$\varepsilon(r) = \frac{\gamma(r)}{\sqrt{3}} \quad (2.4)$$

Una de las desventajas de esta técnica es que se deben utilizar muestras muy finas y no permiten obtener muestras másicas de grandes dimensiones. Otra desventaja es que la microestructura obtenida depende de la presión aplicada y de su ubicación en el disco, ya que la deformación depende del radio. La deformación por cizalla en el centro de la pieza debería ser 0 e incrementar linealmente su valor a medida que aumenta la distancia respecto al centro. La altura de la muestra se mantiene constante durante la deformación torsional del material.

#### Acumulative Roll Bonding (ARB).

El proceso ARB fue desarrollado por Saito et al. [Tsuji, Saito, 1998, 1999, 2002, 2003]. El principio de funcionamiento del proceso se representa en la figura 2.9. El principio es el apilamiento de láminas metálicas y laminación convencional repetida. Dos láminas son colocadas una encima de la otra. Las superficies en contacto son tratadas para mejorar la fuerza de unión entre ellas. Las capas se unen por laminación, como en un proceso convencional de laminado. El material se corta para obtener dos nuevas láminas que se tratan nuevamente y se vuelven a laminar por el mismo procedimiento.

Este proceso teóricamente se puede repetir indefinidamente, por lo que la deformación plástica aplicada es muy grande. La deformación después de n ciclos de ARB se puede expresar según la ecuación 2.5 como:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{2} \ln(r), r = 1 - \frac{t}{t_0} = 1 - \frac{1}{2^n} \quad (2.5)$$

Donde  $t_0$  es el espesor inicial de las láminas apiladas,  $t$  es el espesor después de laminar y  $r$  es la reducción en espesor por ciclo. El número final de láminas incluido en la muestra procesada n ciclos de ARB se transforma en  $2^n$ . Después de 10 ciclos, el número de capas es de 1024, cosa que implica que el espesor de la lámina inicial es inferior a 1 mm. Este proceso ha sido utilizado por distintos investigadores con el objetivo de crear metales con microestructura nanocristalina y ultrafina [Park, 2001], [Xing, 2001], [Heason, 2002], [Cao, 2002], [Hsieh, 2003].

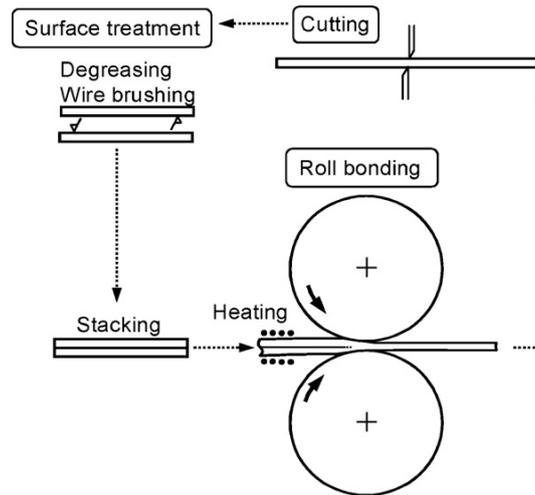


Figura 2.9. Esquema del proceso ARB.

### 2.3 PROCESO DE CONSOLIDACIÓN DEL POLVO DE HIERRO NC.

La molienda mecánica es una de las técnicas más utilizadas para obtener materiales macizos, con un tamaño de grano NC o UF. Una de sus características es la posibilidad de conseguir materiales puros con las mismas propiedades o incluso mayores que las aleaciones del mismo material base, llegando a superarlas en ocasiones incluso en un orden de magnitud.

Adicionalmente a las mejoras del material, se pueden conseguir las ventajas propias del procesado pulvimetalúrgico; una muy alta precisión de las dimensiones de la pieza consolidada desde el estado en polvo, y por este motivo, menor necesidad de aplicar mecanizados posteriores. También es posible retener microestructuras metaestables y obtener estructuras homogéneas de aleaciones especiales. Uno de los inconvenientes es la dificultad para obtener productos completamente densos, una variable que afecta en gran medida las propiedades mecánicas de los especímenes consolidados, dado que las porosidades actúan como concentradores de tensión bajo esfuerzo. A mayor densidad, mejores propiedades mecánicas [Weeber, 1986].

Una vez se tiene el polvo con las características metalúrgicas necesarias, se debe realizar la consolidación para obtener el material másico o "bulk material". Dentro de los métodos utilizados tradicionalmente para la compactación de polvo de hierro con estructura de granos UF y NC se incluyen: a) Presión estática en frío, b) Presión dinámica en frío, c) Explosiva, d) Presión estática en tibio, e) Presión isostática en caliente (HIP), f) Rápida HIP, g) Presión impacto, h) Extrusión, i) Spark Plasma Sintering (SPS).

[Rawers 1999] divide las técnicas de compactación anteriores en cuatro categorías: no satisfactorias, técnicas, científicas e industriales. La compactación isostática en frío se considera no satisfactoria al no obtener compactos con partículas mecánicamente unidas, reflejando propiedades mecánicas inadecuadas. La compresión dinámica en frío fue exitosa al producir partículas unidas metalúrgicamente, pero inviable debido a la complejidad del proceso y el coste de la equipación.

Las técnicas de compactación rápida HIP, SPS y compactación en caliente producen compactos uniformes y con un tamaño suficiente para evaluar las propiedades físicas y mecánicas, pero son difíciles de llevar a escala industrial. Finalmente, HIP y consolidación estática en tibio, producen material másico metalúrgicamente unido y [Rawers, 1999] las considera industrialmente escalables. Para obtener material de manera rápida, recomienda la compactación estática en tibio y para obtener piezas de grandes dimensiones, HIP.

Actualmente las técnicas más comunes que se pueden encontrar en la literatura para la consolidación de polvo de hierro UF y NC son el Spark Plasma Sintering [Srinivasarao, 2009], la compactación estática en tibio [Ma, 2003 – Tejedor, 2008], la técnica "Hot Rolling" [Belyakov, 2001-2009] y el High Pressure Torsion [Valiev, 1996], [Horita, 2012].

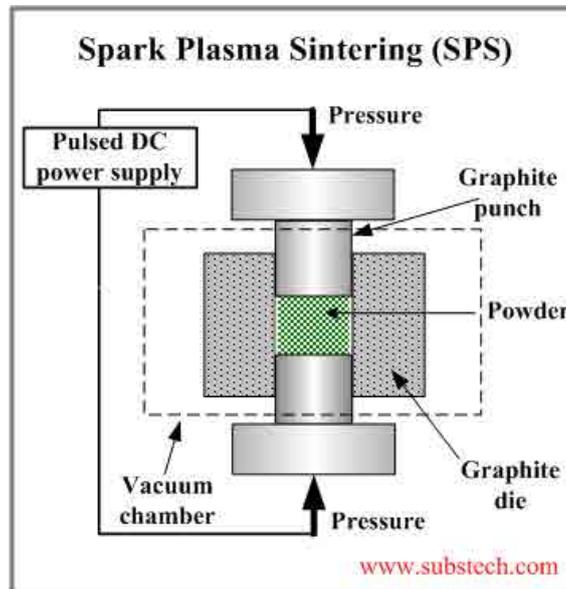
### **2.3.1 Técnica Spark Plasma Sintering.**

La técnica SPS consiste en la aplicación de pulsos de corriente eléctrica en el material contenido en un molde, a la vez que se aplica presión mecánica uniaxial (figura 2.10). Este sistema presenta ventajas respecto a otras técnicas como HIP, ya que permite trabajar a temperaturas inferiores y tiempos cortos, permitiendo un mejor control del crecimiento de grano, pero consiguiendo una buena unión metalúrgica entre partículas [Anselmi-Tamburini, 2004,2005].

El polvo se coloca en el interior de un molde, típicamente de grafito, y se induce corriente por un sistema de pulsos eléctricos en corriente continua mientras se aplica presión. El proceso se lleva a cabo en un sistema de vacío para evitar la interferencia del oxígeno.

Aunque el sistema es similar al HIP, las características del proceso incluyen una velocidad de calentamiento mucho más elevada, llegando a velocidades de 1000°/min [Munir, 2006]. Velocidades de calentamiento elevadas han demostrado mejorar la densificación de los compactos despreciando el proceso de difusión superficial, creando una nueva fuerza motriz en el proceso debido a los altos gradientes térmicos

[German, 1996]. El objetivo es evitar el crecimiento de grano, mejorando la unión de las partículas.



**Figura 2.10. Esquema proceso Spark Plasma Sintering (SPS).**

La aplicación de ciertas condiciones de compactación para este sistema han permitido la obtención de piezas másicas a partir de polvo de hierro UF con o sin estructuras bimodales, a partir de las cuales se han llevado a cabo ensayos de compresión y tracción [Srinivasarao, 2009]. Según este trabajo, el proceso consta de una primera etapa de consolidación manteniendo una temperatura de 675°C durante 10 minutos, con una velocidad de calentamiento de 120°C/min. Durante esta primera etapa, se aplica una presión de 484 MPa de forma gradual. Este primer paso favorece la eliminación de la porosidad. Con estas condiciones se puede obtener piezas másicas con estructura UF.

A fin de obtener compactos de hierro UF con distribución bimodal, se puede aplicar una segunda etapa en el proceso de consolidación, calentando a temperaturas superiores entre 750°C-800°C durante 20 minutos con la misma presión de 484 MPa. Finalizado este paso, el horno se enfria hasta 350°C y la muestra se temple. Dependiendo de la temperatura de compactación se generan distintas estructuras bimodales, hasta superar el 50% de granos micrométricos.

### **2.3.2 Compactación Estática en Tibio.**

La compactación en frío seguida de la consolidación en tibio bajo un esfuerzo uniaxial aplicado es una técnica frecuentemente utilizada para producir material másico con un grano NC [Andrievski, 1994]. La temperatura, presión y tiempo son cruciales para

obtener un tamaño de grano NC o UF y una alta compacidad en la pieza final. Aun así, varios autores coinciden en que es complicado llegar a una solución de compromiso para obtener el tamaño de grano deseado y una buena compacidad del compacto. A pesar de ello, es una de las técnicas más ampliamente empleadas para la obtención de metales máxicos NC y UF a partir de polvos severamente deformados.

Cuando se producen materiales UF para la consolidación de polvo, el material obtenido presenta una compacidad limitada debido a la dureza de las partículas molidas [Hahn, 1990]. Por tanto, la consolidación de materiales UF hasta obtener un 100% de compacidad y a la vez tener un control del crecimiento de grano ha sido el principal impedimento para el desarrollo tecnológico de la técnica.

La calidad de los compactos consolidados mediante el prensado en tibio es determinada por la interrelación de tres variables del proceso: presión, temperatura y tiempo. Estas variables tienen un efecto directo sobre la microestructura y las propiedades físico-químicas del consolidado.

La temperatura debe ser mantenida por debajo de la temperatura en que empiezan a producirse fenómenos de recristalización para controlar el tamaño de grano. En el presente trabajo y en trabajos del grupo de investigación PROCOMAME [Tejedor, 2008 - Rodríguez-Baracaldo, 2008] para el hierro UF se ha empleado una temperatura de 500°C.

Por tanto, la menor difusión derivada al operar a baja temperatura obliga a aplicar mayores presiones de compactación para tener una densificación. Estos valores de presión superan los 800 MPa, llegando a superar los 1100 MPa en el presente trabajo.

Por otra parte, el tiempo invertido en la compactación debe mantenerse en un mínimo, dado que los fenómenos de crecimiento de grano también dependen del tiempo de exposición a altas temperaturas, aunque en menor medida. En un proceso de consolidación estática en tibio, el tiempo de consolidación puede ser típicamente de 60 minutos, con una velocidad de calentamiento inicial de 100°C/minuto. Las condiciones específicas empleadas en esta tesis se detallaran en el capítulo de procedimiento experimental.

Considerando estas restricciones, las propiedades mecánicas a tracción, especialmente la ductilidad, de los consolidados son inferiores a los obtenidos por técnicas de consolidación pulvimetalúrgica normales a alta temperatura.

### **2.3.3 Laminado en caliente. Hot Rolling.**

En esta técnica de consolidación, el polvo de hierro NC y UF obtenido por molienda mecánica o por otras vías, se introduce en un vial tubular de acero. Este vial es sellado y pre-calentado a la temperatura deseada. La temperatura y tiempo de precalentamiento dependerá del autor. Belyakov [Belyakov, 2001-2009] realiza el proceso a 700°C durante 60 minutos para una mezcla de polvo de hierro y polvo de óxido de hierro molido en un molino planetario de bolas.

Seguidamente el tubo con la mezcla de polvo sellado y precalentado, es laminado en caliente a la misma temperatura del precalentamiento. Se realizan pases de laminado hasta una reducción nominal total en área del 86%. Esto garantiza la reducción del tamaño de grano hasta el rango NC y UF.

### **2.3.4 High Pressure Torsion (HPT).**

Como se ha comentado anteriormente, el proceso HPT puede ser usado para consolidar polvos metálicos sin variar ostensiblemente el diseño del dispositivo. A temperatura ambiente se pueden lograr densidades próximas al 100% [Valiev, 1996].

El principio de funcionamiento (ver figura 2.8) es el de una muestra en forma de disco (o material en polvo) que se deforma por cizalla simple entre dos mordazas que aplican presión y que rotan en sentido inverso la una respecto a la otra. Durante la aplicación de la carga, una pequeña parte del material fluye entre la unión de las dos mordazas, quedando como rebaba. La fricción en esta región contiene la fluencia libre de material sin dejar escapar más cantidad, gracias a la contra presión, que conlleva un efecto de presión hidrostática hacia el interior. Esta rebaba cumple una función adicional como “lubricante” entre las dos mordazas, impidiendo que se dañen. Las caras internas de la cavidad donde se lleva a cabo el HPT están granalladas para conseguir una rugosidad que proporcione suficiente fricción para asegurar una torsión continua durante el proceso.

## **2.4 RECRISTALIZACIÓN Y CRECIMIENTO DE GRANO.**

Se puede dividir la etapa de recocido en tres partes: recuperación o relajación, recristalización y crecimiento de grano. La recuperación involucra la anulación del exceso de dislocaciones formando estructuras más ordenadas para minimizar su energía. [Weeber, 1986].

Durante la recristalización se produce una migración de los nuevos límites de grano formados hacia la estructura deformada, dejando atrás granos libres de deformación.

## Capítulo 2. Marco Teórico

Las fronteras de grano con un ángulo más bajo migran más lentamente que las de ángulo alto. Por este motivo, generalmente los límites que dominan la recristalización son los de granos con un mayor ángulo de desorientación.

La velocidad de recristalización es mayor en materiales con tamaño de grano pequeño si la comparamos con materiales con un tamaño de grano convencional. La energía almacenada por deformación plástica es mayor con un tamaño de grano más fino. También se encuentra mayor cantidad de puntos favorables para la nucleación de nuevos granos en un material con microestructura NC, porque las fronteras de grano tienen una energía de nucleación más baja.

El tamaño de grano recristalizado depende por un lado del grado de deformación; un tamaño más fino implica una deformación más severa. Con el incremento de la deformación, la velocidad de nucleación es mayor que la velocidad de crecimiento. Por ese motivo una deformación mayor producirá más núcleos de nuevos granos por unidad de volumen y consiguientemente un grano más fino al final.

Por otra parte, el tamaño de grano después del recocido o tratamiento térmico se relaciona también con el tiempo de tratamiento, de acuerdo con la ecuación 2.6, [Beck, 1947]:

$$D = At^{1/n} \quad (2.6)$$

Donde  $A$  y  $n$  son constantes. Para materiales policristalinos, el exponente ( $n$ ) varía desde valores de 2 a 10, siendo valores próximos a 10 para materiales con fase ferrita con partículas de cementita dispersa y para aceros bajos en carbono procesados por deformación plástica severa [Humphreys, 1996], [Wiener, 1952], [Hellman, 1975], [Park, 2000].

Sin embargo, se debe considerar la presencia de impurezas de oxígeno, cromo y carbono presentes en el material, que pueden formar partículas de óxidos y carburos precipitados. Estos precipitados se pueden encontrar localizados en los límites de grano, de forma segregada o en el interior de los granos. Dichas partículas producen el llamado efecto pinning, actuando como puntos de anclaje reduciendo la cinética del proceso de crecimiento de grano.

### **2.4.1 Formación de precipitados y efecto pinning. Influencia sobre el crecimiento de grano y la generación de estructuras bimodales.**

El efecto de la composición y la presencia de impurezas en el hierro NC y UF juegan un papel crucial en la evolución microestructural del material durante las etapas de tratamiento térmico. Especialmente importante es la influencia de elementos intersticiales como el carbono y el oxígeno. Dichos elementos generan la presencia de precipitados de óxidos y carburos de hierro entre otros, que repercutirán en el crecimiento de grano del material debido al efecto pinning. Este efecto se basa en la dispersión homogénea de partículas duras y finas en el rango nanométrico en la microestructura de un material policristalino, que influye en el movimiento de los límites de grano tanto de alto como bajo ángulo de desorientación. Dichas partículas actúan como puntos de anclaje para los bordes de grano ejerciendo una fuerza contraria a la fuerza motriz que en el caso de un tratamiento térmico sería la temperatura, frenando su avance y por tanto, retrasando el crecimiento del tamaño cristalino [Kimura, 2000 y Beliakov, 2004]. Para superar ese obstáculo, se necesita un aporte extra de energía, siendo este un aumento de la temperatura o un incremento en la duración del tratamiento.

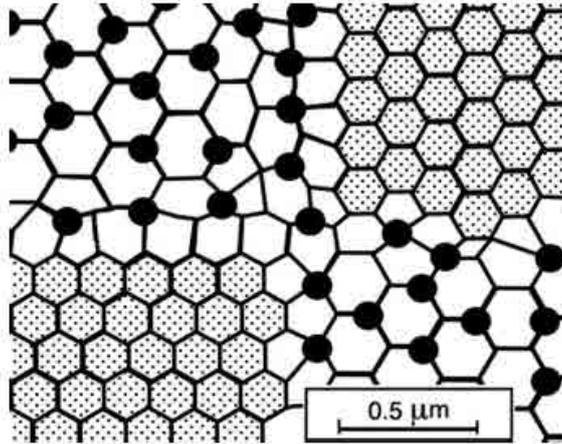
#### *2.4.1.1 Formación de los precipitados.*

Durante la molienda mecánica el polvo de hierro sufre una contaminación originada por un lado por la fricción del material con los elementos de molienda y por otro por la introducción de oxígeno en el proceso. Según el tipo de material en que estén fabricados dichos elementos de molienda, las impurezas serán de una naturaleza u otra. Generalmente los elementos de molienda están fabricados en acero, con lo que los elementos contaminantes más frecuentes son carbono, cromo o níquel. Así mismo, durante la molienda mecánica también se introduce oxígeno en el polvo. Este es un problema inherente al sistema empleado. Se puede atenuar este fenómeno mediante sistemas de aislamiento y sellado de los viales de molienda, sin embargo es inevitable la interferencia parcial del oxígeno [Belyakov, 2003].

La formación de estos óxidos se puede explicar mediante dos vías. Por un lado algunos autores [Lesuer, 2006- Belyakov, 2004], proponen que la presencia de precipitados se debe mayoritariamente a la fragmentación de óxidos más grandes presentes en el material de partida, y que el proceso de molienda rompe y reduce su tamaño y homogeneiza su distribución a lo largo del proceso de molienda en el interior los cristales de la microestructura. Belyakov además, determina que la fracción de óxidos finos en el interior de los granos de ferrita se ve incrementada a medida que el

tiempo de molienda aumenta. Para tiempos cortos, 20 horas, dicha fracción de óxidos internos finos es baja, quedando la mayor parte del oxígeno como partículas mayores de 100 nm (figura 2.11).

Un segundo mecanismo, propuesto por Srinivasarao [Srinivasarao, 2009], es un proceso de precipitación de los óxidos durante la molienda y posterior consolidación. Este segundo caso da lugar a una distribución no homogénea de los precipitados dentro de la microestructura, estando situados principalmente en los límites de grano y puntos de triple unión. Aunque hay que destacar que también detectó la presencia de algunos precipitados en el interior de los granos UF para hierro MM sinterizado por spark plasma sintering. En dicho estudio, estas partículas intergranulares son más finas que los precipitados encontrados en los bordes de grano.



**Figura 2.11. Esquema de la doble distribución de precipitados en la microestructura a partir de fragmentación de óxidos iniciales en el material de partida, para tiempos de molienda inferiores a 20 horas. [Lesuer, 2006].**

Durante el proceso de molienda, la aparición de los precipitados en el interior de los granos ferríticos se atribuye a la solubilización parcial del oxígeno en la ferrita durante la deformación plástica severa. La deformación de las partículas generada durante la molienda mecánica produce un calentamiento adiabático fuertemente localizado en el interior de las bandas de cizalla que aumenta la solubilidad de los átomos de oxígeno en la ferrita. El oxígeno es soluble en ferrita en un 0,031% en masa hasta la temperatura de transformación, 910°C, pero es virtualmente insoluble en hierro gamma (< 0,002% en peso). Así pues, durante la formación adiabática de las bandas de cizalla, la pequeña cantidad de oxígeno en solución en la ferrita precipita como partículas de óxido de hierro cuando esta se transforma en austenita debido al

incremento de temperatura. El rápido enfriamiento que re-transforma la austenita en ferrita no deja tiempo suficiente para que los precipitados se re-disuelvan.

Al consolidar el material, el autor propone que la presencia de precipitados en borde de grano se produce debido a la baja solubilidad que los átomos de oxígeno presentan en la ferrita a bajas temperaturas, tendiendo a desplazarse a dichos bordes de grano, donde también se encuentran átomos de cromo. La presencia de ambos elementos genera la precipitación de óxidos de hierro-cromo  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , determinados mediante microscopía de transmisión.

Bajo este segundo mecanismo, en un polvo de hierro molido y consolidado que no ha sufrido tratamiento térmico y por tanto solamente ha sufrido un proceso de relajación y recristalización incompleta, la mayoría de precipitados se deberían encontrar ubicados cerca de los límites de grano y puntos de triple unión, ya que es allí donde precipitan preferencialmente.

#### *2.4.1.2 Influencia de los precipitados en el crecimiento de grano.*

Se ha demostrado en diversos estudios que las estructuras nanocristalinas originadas tras un proceso de molienda mecánica en hierro, tienen una mayor estabilidad térmica [Takaki, 2001] [Mallow, 1997] [Yin, 2001]. En estos trabajos, esta estabilidad se relaciona con el efecto de anclaje de los límites de grano debido a la presencia de precipitados. En sus trabajos, muestra que el crecimiento de grano del Fe NC es muy lento. De manera similar Yin [Yin, 2001] muestra en sus experimentos que las estructuras NC obtenidas por molienda mecánica con impurezas importantes de oxígeno y carbono presentan una relativa estabilidad térmica, retardando el crecimiento de grano. Yin reporta observaciones de granos con fronteras irregulares, totalmente diferentes de los convencionales o granos recristalizados después de un trabajo de endurecimiento, los cuales presentan un diámetro mayor y límites de grano más rectos.

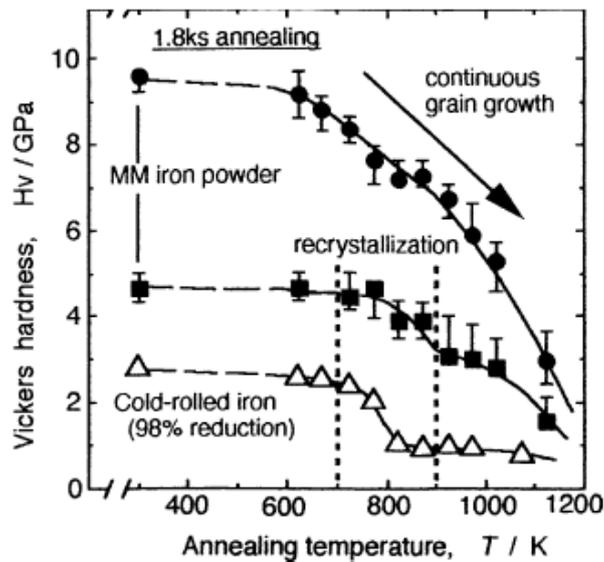
Ohtaguchi [Ohtaguchi, 1999] muestra que la dispersión de partículas finas es efectiva para retener el crecimiento de grano durante el tratamiento térmico tanto en el rango austenítico como en el ferrítico. Sin la presencia de dichas partículas, los granos nanocristalinos del polvo MM sufrirían un crecimiento rápido durante los procesos de consolidación y tratamiento térmico. En este sentido, las partículas de óxido juegan un papel importante para obtener hierro másico con estructura nanocristalina [Takaki, 2001].

Para calcular el tamaño de grano final esperado para un material dado, contando el efecto pinning de las partículas se emplea la ecuación desarrollada por Zener-Smith, (ecuación 2.7):

$$D_{Z-S} = \frac{4d}{3Vf_0} \quad (2.7)$$

Donde  $d$  es el diámetro de las partículas y  $Vf_0$  es la fracción en volumen de los óxidos en la microestructura del hierro.

En la figura 2.12 se presenta una comparativa de la evolución de la dureza en hierro molido mecánicamente y laminado en frío al aplicar distintas temperaturas de recocido durante 30 horas. La evolución en la dureza del material molido no muestra un descenso brusco durante la recrystalización, dado que el descenso en la dureza es continuo.



**Figura 2.12. Cambios en la dureza (HV) de polvo de hierro molido (MM) después de diversos tratamientos térmicos a 30 horas. Comparación con hierro laminado en frío. [Takaki, 2001].**

En este caso, el polvo molido mantiene una microestructura ultrafina después del tratamiento, permitiendo obtener material másico con microestructura UF. Esto es debido a la presencia de una gran fracción de límites de grano con alto ángulo de desorientación originados por la deformación del proceso SPD [Humphreys, 1997], así como al efecto pinning derivado de la dispersión de partículas de óxido.

Para tratamientos térmicos de larga duración, por encima de 30 horas, Beliakov no aprecia diferencias en la cinética del crecimiento de grano respecto a la fracción en

volumen de precipitados. El tamaño de grano promedio se incrementa de forma continua, sin eliminar las subestructuras de dislocaciones. También se presenta un ligero aumento en el tamaño de partícula promedio de óxido, generalmente para tiempos largos [Beliakov, 2004].

#### **2.4.2 Crecimiento heterogéneo de grano. Formación de estructuras bimodales.**

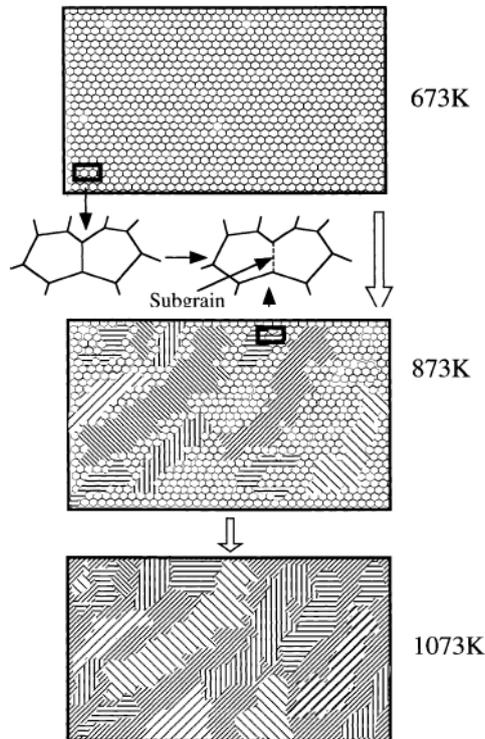
El por qué del crecimiento heterogéneo de grano se ha estudiado ampliamente para distintos aceros bajos en carbono severamente deformados y posteriormente recocidos [Ming-Chun Zhao, 2008], [H. Azizi-Alizamini, 2007], [T.S. Wang, 2008], [S. Patra, 2012]. En estos estudios se llega a la conclusión de que el proceso de recristalización y crecimiento de grano heterogéneo se produce principalmente en las áreas de ferrita pro-eutectoide deformada. En estas áreas se encuentra una mayor densidad de granos con fronteras de grano de ángulo bajo (con una desorientación entre granos  $<15^\circ$ ), por lo que también se denominan áreas subestructuradas. Por el contrario, las regiones perlíticas o martensíticas del material original, el proceso se produce más lentamente manteniendo la fracción de grano UF.

El motivo principal para ese crecimiento más lento de las regiones perlíticas o martensíticas es la presencia de precipitados de cementita en esas regiones ricas en carbono del material original, que frenan la cinética de crecimiento de grano por efecto pinning. Dichas partículas de cementita se originan de dos modos distintos: 1- Disolución de carbono procedente de la perlita debido a la fuerte deformación, 2- Difusión de carbono disuelto en el interior de dislocaciones [Ming-Chun Zhao, 2008].

En el caso del hierro NC y UF, este proceso también se ha estudiado, aunque menos que en el caso del acero. La aparición de una distribución bimodal de grano fue descrita por Umemoto et al [Umemoto, 2001] describiendo el crecimiento anormal de granos ferríticos debido a la coalescencia de un alto número de subgranos. En la figura 2.13 se presenta un esquema donde el crecimiento de grano se da por este proceso de fusión de subgranos NC. Este fenómeno tiene lugar en límites de grano irregulares con distintas orientaciones, requiriendo una alta temperatura para que se produzca un crecimiento apreciable.

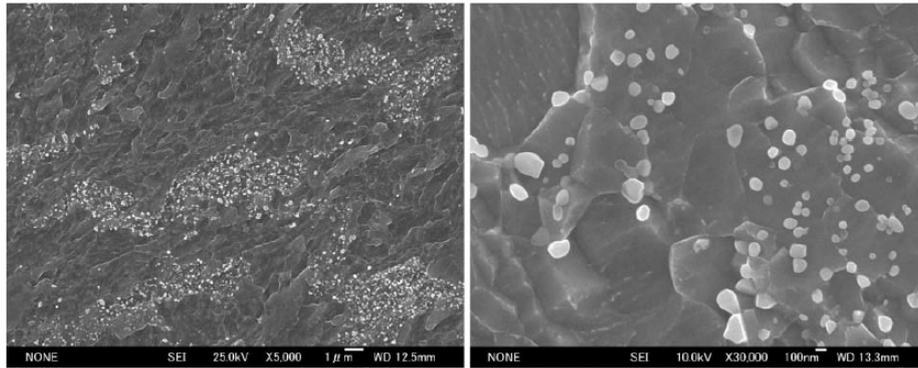
Merece la pena considerar que en algunos casos la presencia de precipitados en el hierro y el tiempo de molienda pueden dar lugar a microestructuras donde este crecimiento de grano heterogéneo no se manifieste. Por ejemplo, las microestructuras ultrafinas desarrolladas en consolidados de hierro con contenido en oxígeno por encima del 0,3% de fracción en volumen de partículas, fueron estables frente a

procesos de recristalización, y solo produjeron proceso de crecimiento de grano homogéneo durante el tratamiento térmico en el rango ferrítico [Beliakov, 2004]. En este caso, los óxidos formados substituyen al carbono de los aceros perlíticos.



**Figura 2.13. Esquema del crecimiento heterogéneo de grano por coalescencia en NC-Fe durante TT, [Umemoto, 2001].**

En el caso de los tiempos de molienda, para polvo de hierro molido a tiempos típicamente cortos según literatura [Belyakov, 2002], [Yin, 2001], [Lesuer, 2007], inferior o igual a 20 horas, se producen amplias zonas de subestructura (la fracción de LAGB puede llegar al 50%). Aunque no se menciona directamente, estas zonas, al ser sometidas a procesos de tratamiento térmico después de la recuperación estática pueden producir procesos de coalescencia generando granos con tamaño de grano micrométrico frente a otras zonas que todavía no han experimentado recristalización o crecimiento de grano homogéneo. Por el contrario, para un polvo severamente deformado a tiempos de molienda largos, por encima de 20 horas, la evolución microestructural durante el tratamiento térmico, se considera que tendrá un crecimiento de grano continuo y gradual [Takaki 2001, Beliakov, 2004].



**Figura 2.14. Aspecto de las regiones ricas en carbono con abundancia de nanopartículas de cementita, rodeada de granos de ferrita pro-eutectoide deformada. [Ming-Chun Zhao, 2008].**

## **2.5 PROPIEDADES MECÁNICAS Y FUNCIONALES OBTENIDAS POR PROCESOS SPD. REVISIÓN GENERAL.**

Durante la última década se ha demostrado que una gran reducción del tamaño de grano hasta un rango nanométrico puede dar lugar a una alta dureza en distintos metales y aleaciones. Sin embargo, estos materiales muestran una ductilidad baja en ensayos de tracción. Una tendencia similar es bien conocida para metales sometidos a fuertes deformaciones por otros procesos como laminado, extrusión o trefilado. La resistencia y la ductilidad son las propiedades mecánicas clave de cualquier material, especialmente para aplicaciones estructurales, pero generalmente tienen características opuestas. Es decir, los materiales pueden ser resistentes o dúctiles, pero difícilmente exhibirán ambas propiedades. El tamaño de grano pequeño y la alta densidad de defectos propios de los materiales UF procesados por deformación plástica severa generan una mayor resistencia que el mismo material con tamaño de grano convencional, pero sin embargo los mecanismos de deformación plástica asociados con la generación y movimiento de dislocaciones pueden no ser efectivos para estos materiales UF o NC y la mayoría de estos materiales tienen una ductilidad relativamente baja.

La realización de estas capacidades será importante para el desarrollo de materiales de alta resistencia y resistencia al desgaste y materiales con alta vida a fatiga. El potencial para conseguir estas propiedades ha planteado un gran interés entre los investigadores e ingenieros en el estudio de las propiedades mecánicas y funcionales de estos materiales UF. La tendencia en la investigación de estos materiales con microestructura UF y NC es obtener un compromiso entre la alta resistencia inherente

al material y una ductilidad aceptable que los hagan apropiados para un mayor abanico de aplicaciones.

Cuando se habla de propiedades mecánicas en materiales con tamaño de grano UF o NC se debe hacer referencia a los trabajos realizados por E.O.Hall y N.J.Petch (HP) en los años 1950, los cuales de manera separada establecieron la relación entre límite elástico y tamaño de grano [Hall, 1951] [Petch, 1953] :

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (2.8)$$

Donde el factor  $\sigma_0$  es la contribución al límite elástico propia de la fricción entre átomos de la red cristalina del material. Este valor se ve incrementado en función de una constante  $k_y$  del material y multiplicada por la inversa de la raíz cuadrada del diámetro medio de tamaño de grano  $d$ , obteniendo de esta forma el límite elástico  $\sigma_y$ . Además, considerando que también existe una relación empírica de proporcionalidad directa entre la dureza Vickers y el límite ( $HV \propto \sigma_y$ ) la relación de Hall-Petch puede expresarse en términos de dureza como en la ecuación 2.9:

$$HV = H_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (2.9)$$

Como ya se ha comentado anteriormente, el refinamiento del tamaño de grano proporciona un incremento en las propiedades mecánicas de metales y aleaciones. Así pues, puede obtenerse un aumento importante de la resistencia en estos materiales, reduciendo  $d$  de 10  $\mu\text{m}$  a 10 nm, consiguiendo un incremento de la resistencia en un factor de 30.

Las explicaciones de la relación de Hall-Petch se basan en las interacciones de las dislocaciones con los límites de grano o con partículas de precipitados en el interior de los mismos. Se ha observado que la cantidad de apilamiento está relacionada con el tamaño de grano, pero diversos cálculos muestran que no tiene sentido hablar de apilamiento de dislocaciones si el tamaño de grano se encuentra en un rango aproximadamente de 10 nm. [Valiev, 2002].

### **2.5.1 Validez de la ecuación de Hall-Petch en el rango NC.**

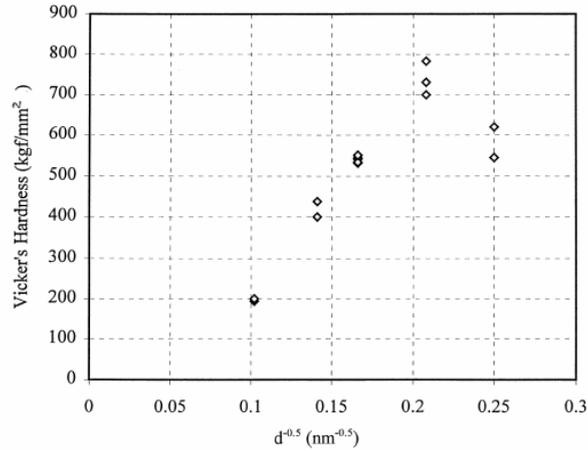
La fabricación de muestras másicas utilizando la técnica de molienda mecánica más consolidación fue uno de los inicios de la investigación en el campo de las propiedades mecánicas de los materiales UF y NC. Dentro de los procesos de severa deformación plástica, la molienda mecánica fue la primera en lograr la obtención de metales con

una microestructura plenamente nanocrystalina, por debajo de 0,1  $\mu\text{m}$ . En la actualidad, otros procesos han logrado un refinamiento de grano similar, pero la MM sigue siendo el proceso que permite la mayor reducción microestructural dentro de las técnicas SPD. Aunque en sus inicios se consiguieron incrementos significativos en la resistencia para muchos metales estudiados, los resultados experimentales quedaban fuera de la predicción de la ecuación de Hall-Petch a medida que se reducía el tamaño cristalino hasta el rango NC.

En los trabajos iniciales de Cottrell [Cottrell, 1958] sobre mecanismos de fluencia, basados en el endurecimiento en la región de los límites de grano antes de iniciar la fluencia, se predice una disminución en el coeficiente de Hall-Petch cuando  $d$  disminuye a valores submicrométricos, sobretodo al acercarse al rango de valores nanométricos por debajo de 0,1  $\mu\text{m}$  [Takaki, 2001]. Eso sugería que entraban en funcionamiento mecanismos de relajación de tensiones en los límites de grano y que en dicho rango, su contribución era efectiva, dado que la fracción en volumen de límites de grano presenta un valor de varias décimas del porcentaje total en volumen. La dificultad para obtener piezas másicas de calidad con una baja presencia de defectos después de la consolidación podía propiciar en parte esta discrepancia respecto a los valores experimentales y la predicción de Hall-Petch.

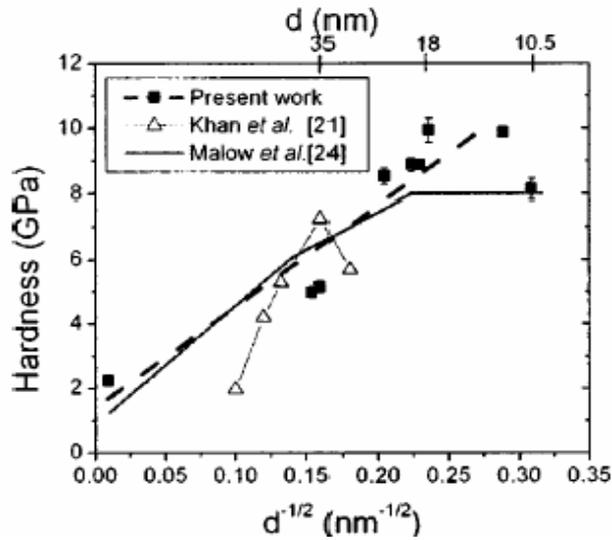
Al referirnos al comportamiento mecánico del hierro UF y NC existen discrepancias entre autores a medida que los estudios se aproximan a diámetros de grano nanométricos. Al iniciar los estudios de producción y caracterización del hierro UF y NC por molienda mecánica y consolidación, las piezas obtenidas eran demasiado pequeñas, y obligaron a desarrollar técnicas especiales para aproximar las propiedades mecánicas. Malow y Koch fueron pioneros en este aspecto, dos de los trabajos más relevantes en este aspecto fueron los trabajos de flexión en discos en miniatura y ensayos por indentación esférica [Malow, 1998].

En la misma época, Khan [Khan, 2000] hace un análisis completo de las propiedades mecánicas en las etapas de molienda hasta la consolidación final. La figura 2.15 evalúa la relación de HP para un abanico de tamaños de grano, donde se remarca que para tamaños por debajo de 16 nm se da lugar un comportamiento que no puede explicar HP.



**Figura 2.15. Dureza Vickers vs. tamaño de grano para polvo de hierro NC [Khan, 2000].**

En los últimos años se han investigado las propiedades mecánicas a cargas muy bajas utilizando la técnica de la nanoindentación para determinar el comportamiento mecánico a diferentes velocidades de deformación [Jang, 2003, 2006]. En la figura 2.16 se comparan los resultados de Jang [Jang, 2003] con trabajos previos de [Khan, 2000] y [Malow, 1998]. Es importante observar la discrepancia en los resultados con tamaño de grano por debajo de 20 nm.



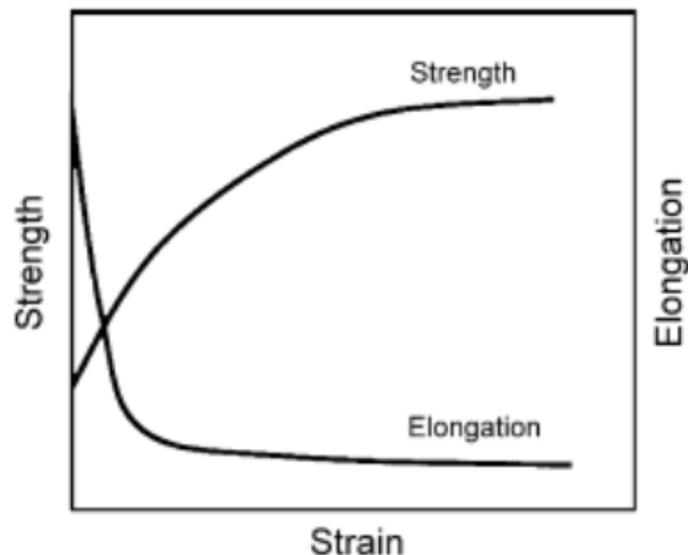
**Figura 2.16. Dureza Vickers frente tamaño de grano ( $d^{-1/2}$ ) para polvo de hierro.**

Es decir, en el campo del hierro NC, las dificultades para obtener materiales másicos libres de defectos generaron una cierta polémica que para valores entre 20 y 100 nm se ha solventado al fabricarse muestras de mayor calidad. En estas últimas, los valores de resistencia asociados a tamaños de grano nanométricos y ultrafinos no parecen presentar una desviación muy importante respecto a la ley de Hall-Petch, al menos hasta alcanzar tamaños de grano inferiores a los 20 nanómetros.

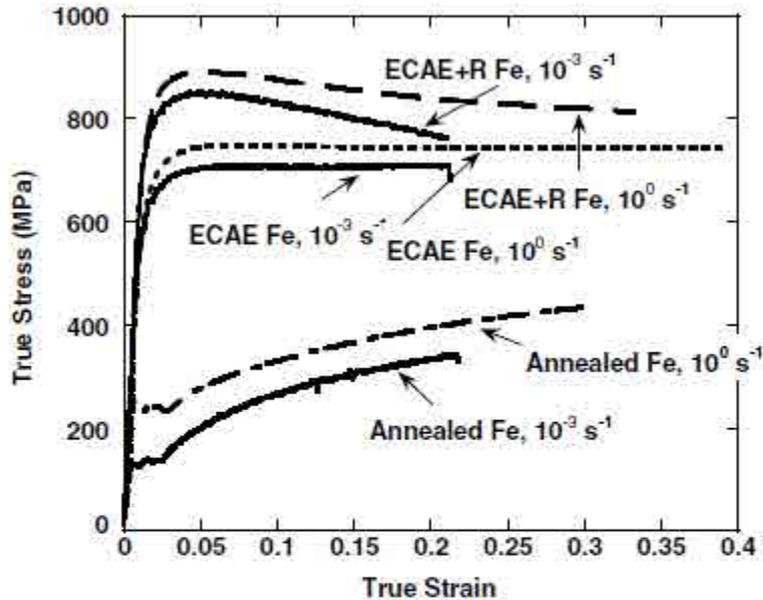
### 2.5.2 Comportamiento tensión-deformación.

Por lo que respecta al comportamiento tensión-deformación en materiales NC y UF, la tendencia general para cualquier proceso SPD es similar al mostrado en la figura 2.17. A medida que se incrementa la deformación introducida en el material para procesos SPD, la resistencia del material se incrementa hasta un valor constante, pero la ductilidad sufre una disminución drástica.

En general se observan comportamientos similares durante la deformación para materiales obtenidos por diferentes técnicas SPD. Una tendencia común es la poca capacidad de endurecimiento por deformación que presentan los materiales prácticamente puros [Wei, 2004], tal y como se observa en la figura 2.18, dando lugar a la mayor parte de la deformación después de la formación del “cuello” o estricción de la pieza. Cambios en la composición, (i.e un aumento del % en C en aceros) que generen precipitados dentro de la microestructura o que generen mayor fricción en la red por solución sólida, pueden aumentar esta capacidad de endurecimiento y estabilizar la deformación consiguiendo mayor ductilidad.



**Figura 2.17. Evolución de las propiedades mecánicas en materiales sometidos a SPD [Azushima, 2008].**

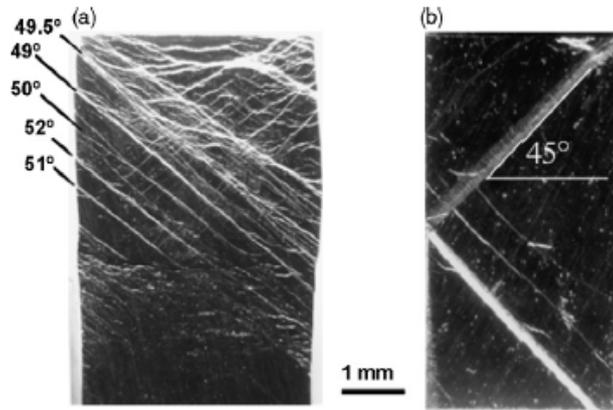


**Figura 2.18. Ausencia de capacidad de endurecimiento por deformación en Fe puro UF y NC obtenido por SPD [Wei, 2004].**

#### 2.5.2.1 Mecanismo de deformación para materiales UF y NC.

El sistema de deformación plástica de los materiales severamente deformados cambia drásticamente con el tamaño de grano, a medida que se alcanzan valores por debajo de  $1 \mu\text{m}$ , y especialmente al llegar a los rangos ultrafino y nanométrico. El mecanismo por el cual se produce la deformación plástica para este tipo de materiales no está totalmente claro, existiendo más de una teoría.

Un mecanismo de deformación propuesto es la formación de bandas de cizalla. Cheng consigue identificar la formación de bandas de cizalla durante ensayos de compresión realizados en consolidados de hierro de forma prismática a diferentes velocidades de deformación (figura 2.19) [Cheng, 2008]. Esta aparición de bandas de cizalla como mecanismo de deformación plástica se daba de manera generalizada para muestras con tamaño de grano superiores a  $500 \text{ nm}$ , y de forma más localizada para muestras con tamaños de grano inferiores a los  $100 \text{ nm}$ . Con todo, la formación de bandas de cizalla es más generalizada a medida que aumenta el tamaño de grano, dando lugar a una deformación no localizada. La localización de la deformación se debe al poco endurecimiento por deformación que se produce en el hierro nanométrico [Shailendra, 2008].

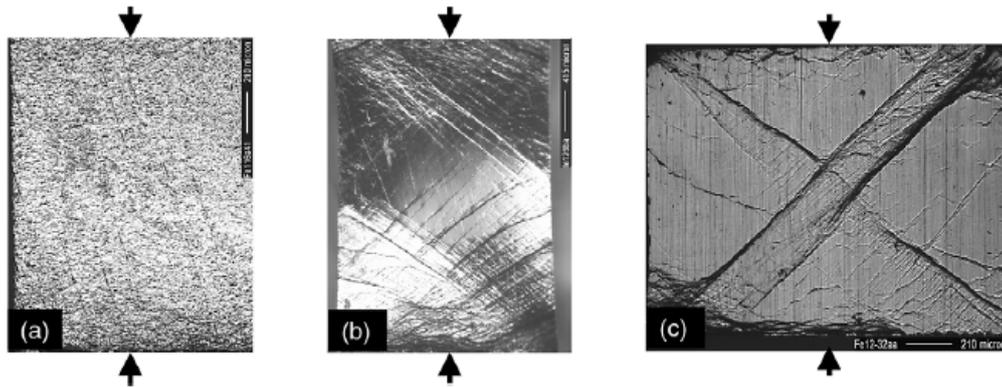


**Figura 2.19. Formación de bandas de cizalla en ensayos a compresión en hierro NC [Cheng, 2008].**

En el rango superior a una micra, la deformación bajo compresión es uniforme, y la formación de bandas de cizalla no resulta evidente, incluso analizando las muestras con microscopía electrónica de barrido (MEB). A pesar de ello, para materiales con tamaño de grano inferior a los 300 nanómetros, D. Jia observó la formación de bandas de cizalla de forma inmediata al inicio de la deformación plástica, que se correspondían con los cambios observados en el endurecimiento por deformación de las muestras con tamaños de grano nanométricos y ultrafinos [Jia, 2003].

Estas bandas de cizalla, además, se pudieron apreciar a diferentes velocidades de deformación, tanto altas como bajas. Sin embargo, diferentes velocidades de deformación producen una distinta formación de bandas de cizalla. Como se observa en la figura 2.20, a altas velocidades de deformación, para material con un tamaño de grano similar, se apreció la formación de bandas de cizalla muy localizadas, hasta el punto de unirse en lo que parece una única banda más ancha. Esto contrasta con los resultados de los ensayos a bajas velocidades, donde se contempla una mayor abundancia de bandas, pero más finas y dispersas. La anchura de las bandas también se relaciona con el tamaño de grano, siendo lógicamente más anchas a medida que aumenta el tamaño de grano. Así mismo, se apreció que esta deformación no es uniforme, a diferencia de una muestra ensayada con las mismas condiciones pero con un tamaño de grano de 980 nm.

Para analizar el proceso de formación y desarrollo de las bandas, el estudio revela que se ensayaron muestras en una secuencia de velocidades de deformación, con una primera carga, seguido de una descarga, para finalizar nuevamente con la aplicación de carga, siempre con un control estricto de los niveles de deformación.

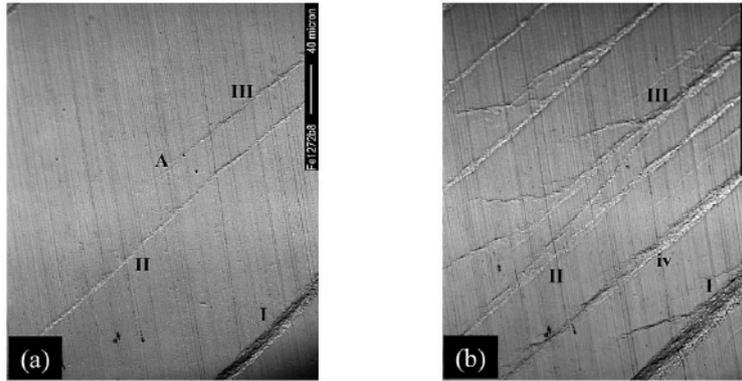


**Figura 2.20. Cambios en el mecanismo de deformación en consolidados de Fe ensayados a compresión uniaxial. a) Deformación uniforme a bajas velocidades de deformación  $d=980\text{nm}$  b) Deformación no uniforme a bajas velocidades de deformación  $d=268\text{nm}$  c) Deformación no uniforme alta velocidad de deformación  $d=268\text{nm}$  [Jia, 2003].**

Con esta metodología se pudo apreciar que las bandas aparecen en el preciso momento de alcanzar el rango de plasticidad, nucleando desde una de las “caras” de la probeta, que no fue necesariamente la cara móvil durante el ensayo. A medida que se incrementó la deformación, en el espécimen aparecieron nuevas bandas, todas con la misma orientación (de los cuatro posibles planos de cizalla que hay en una probeta cúbica). Cuanto más lento fue el ensayo, mayor cantidad de bandas se formaron, en lugar de una principal que provoque la falla mecánica del espécimen.

[Jia y Ramesh, 2003] plantean pues una teoría para relacionar la formación de bandas de cizalla con el deslizamiento entre límites de grano. Para un ensayo a compresión, a medida que se incrementa la tensión, aparece deformación plástica muy localizada, preferentemente en posibles granos de tamaños superiores al nanométrico, que se encuentran rodeados de material más fino y por tanto más duro. A medida que aumenta esta tensión, los granos nanométricos que rodean estos granos más blandos, podrían rotar o deslizarse, reordenándose en planos más adecuados para activar la formación de bandas de cizalla. Esta reordenación subsiguiente conlleva un ablandamiento asociado, que activa la cizalla localizada.

Para apoyar esta teoría, Jia y Ramesh compararon este comportamiento con el de un material donde el tamaño de grano promedio es superior. A medida que el tamaño de grano aumenta, resulta más difícil que se produzca una reordenación de un número suficiente de granos para dar lugar a este mecanismo de ablandamiento. Una vez se ha activado, la deformación plástica se produce dentro de los granos orientados preferentemente en el plano de cizalla, y el endurecimiento asociado en el interior de las bandas conduce al ensanchamiento de las mismas, (figura 2.21).



**Figura 2.21. Evolución en el desarrollo de bandas de cizalla en ensayos de compresión en Fe d=268nm. Diferentes niveles de deformación a) 3,7% b) 7,8% [Jia, 2003].**

Por otra parte, otro autor [Wei, 2004] afirma que los materiales UF y NC prácticamente puros presentan un mecanismo de deformación basado en la formación y aniquilación de dislocaciones. Este mecanismo propuesto pretende explicar el fenómeno de ausencia de endurecimiento o un ligero ablandamiento en hierro severamente deformado al iniciar la deformación plástica en ensayos de compresión.

Wei propone que cuando el tamaño de grano disminuye a los rangos UF o NC, o para casos donde la microestructura ha sufrido una deformación severa, se debe considerar otro factor sobre la resistencia del material a parte de la actividad de los límites de grano. Después de la deformación plástica severa, la microestructura queda fuertemente deformada. Cuando una probeta fabricada a partir de ese material es ensayada a temperatura ambiente, se produce una recuperación microestructural relativamente rápida a partir de la aniquilación de dislocaciones, lo que puede explicar el ablandamiento observado en ese tipo de materiales. En el caso del hierro MM y consolidado puede ser difícil observar este mecanismo, ya que después del proceso de consolidación donde se ha aplicado temperatura, gran parte de la deformación microestructural desaparece por el proceso de recuperación.

#### 2.5.2.2 Efecto de la composición sobre las propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas del hierro NC y UF no pueden ser definidas solamente en términos de actividad de los límites de grano. La influencia de la composición, la formación de precipitados y el endurecimiento derivado de la presencia de los mismos se debe tener en consideración. El límite elástico de un material puede descomponerse en tres factores o aportaciones (ecuación 2.10):

$$\sigma_y = \sigma_o + \sigma_{gb} + \sigma_p \quad (2.10)$$

El primer término  $\sigma_0$  corresponde a la aportación propia del material, la fricción entre átomos de la red cristalina. El segundo término  $\sigma_{gb}$  representa la influencia de la actividad de los límites de grano al actuar como barrera para el movimiento de dislocaciones. Este segundo factor correspondería a la representación clásica de la relación de Hall-Petch, que toma en cuenta la inversa de la raíz cuadrada del tamaño de grano promedio. El tercer término  $\sigma_p$ , corresponde a la presencia de precipitados en el material, que actúan como puntos de anclaje al movimiento de dislocaciones en el interior de la microestructura y especialmente en los granos de ferrita grandes de la estructura bimodal. Diversos estudios se han llevado a cabo para determinar la influencia de la composición, considerando esta expresión.

Dependiendo del autor, se toma como principal la influencia de la composición sobre el límite elástico desde la perspectiva de endurecimiento por precipitación de partículas [Lesuer, 2006-2010] o el efecto de los límites de grano sobre la resistencia del material [Takaki, 2008- Belyakov, 2009].

La contribución de los límites de grano a la resistencia se interpreta según la expresión de Hall-Petch descompuesta según la ecuación 2.11:

$$\sigma_{gb} = \sigma_y - \sigma_0 = k_y \cdot D^{-1/2} \quad (2.11)$$

Donde  $\sigma_0$  es la resistencia de la matriz,  $D$  es el tamaño de grano promedio y  $k_y$  es el coeficiente de Hall-Petch, una constante del material. El valor de  $k_y$  está relacionado con la presencia de impurezas en el hierro cristalino [Takaki, 2008]. Especialmente influyente es la concentración en carbono disuelto en el hierro. En diferentes estudios [Mabota, 2007] y [Kamikawa, 2005] se reportó un valor de  $k_y$  de  $100 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$  para aceros libres de intersticiales. Sin embargo, para aceros bajos en carbono, tan solo de 60 ppm, Takaki encuentra que este valor de  $k_y$  se estima alrededor de  $600 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ . Esta variación del coeficiente de Hall-Petch correspondería a un mecanismo de segregación de carbono en los límites de grano.

La figura 2.22 muestra la relación entre el límite elástico experimental obtenido en ensayos de tracción y la inversa de la raíz cuadrada del tamaño de grano. El límite elástico se incrementa al disminuir el tamaño de grano, de acuerdo con la relación Hall-Petch. Sin embargo, la pendiente del coeficiente de Hall-Petch,  $k_y$ , varía dependiendo del tipo de elemento intersticial, siendo más pronunciada para el C que el N. De estos análisis se extrae que el coeficiente  $k_y$  depende fuertemente en el contenido en solución de carbono pero no del contenido en nitrógeno. La resistencia de la matriz, o tensión de fricción  $\sigma_0$ , tomada a partir de extrapolación de la relación de

Hall-Petch para granos infinitamente grandes, prácticamente convergen en un mismo valor alrededor de 60 MPa, independientemente del contenido en carbono o nitrógeno [Takaki, 2008]. Este valor corresponde al límite elástico del hierro puro con tamaño de grano infinitamente grande, dado por la predicción de Pickering para el acero [Pickering, 1971].

Dado que  $\sigma_0$  es la resistencia inherente sin endurecimiento por refinamiento de grano, se deduce que el endurecimiento por solución sólida de carbono y nitrógeno tiene poca influencia en la  $\sigma_0$  del acero ferrítico. El valor de  $k_y$  aumenta significativamente con poca concentración de carbono, llegando a un valor de 550 MPa· $\mu\text{m}^{1/2}$  a concentraciones de carbono en solución de 60 ppm. Para aceros bajos en carbono convencionales el valor de  $k_y$  se encuentra entre 550-600 MPa· $\mu\text{m}^{1/2}$  [Fukushima, 2005]. Esto indica que una pequeña diferencia en el carbono en solución causa una dispersión del límite elástico para aceros bajos en carbono a través de un cambio pronunciado del valor de  $k_y$  [Takaki, 2008].

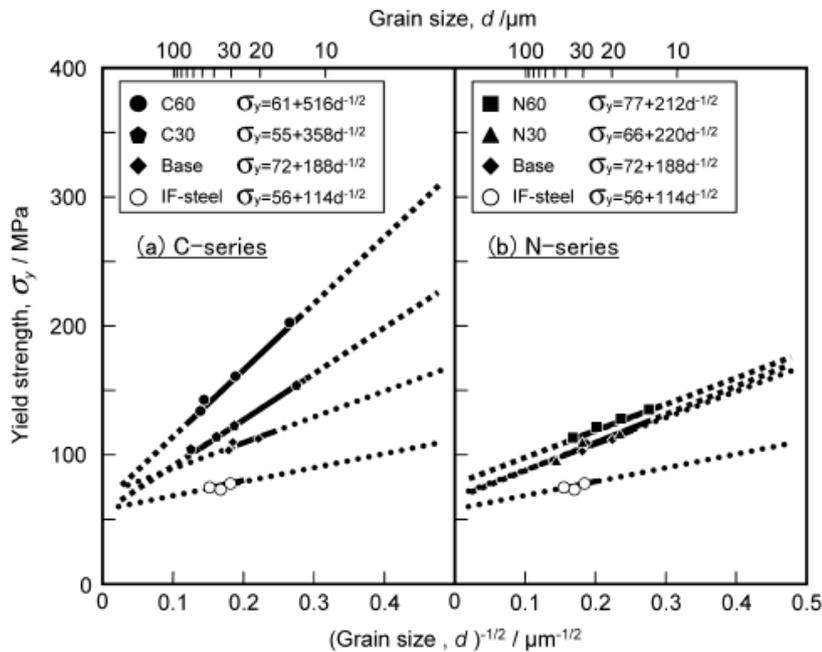
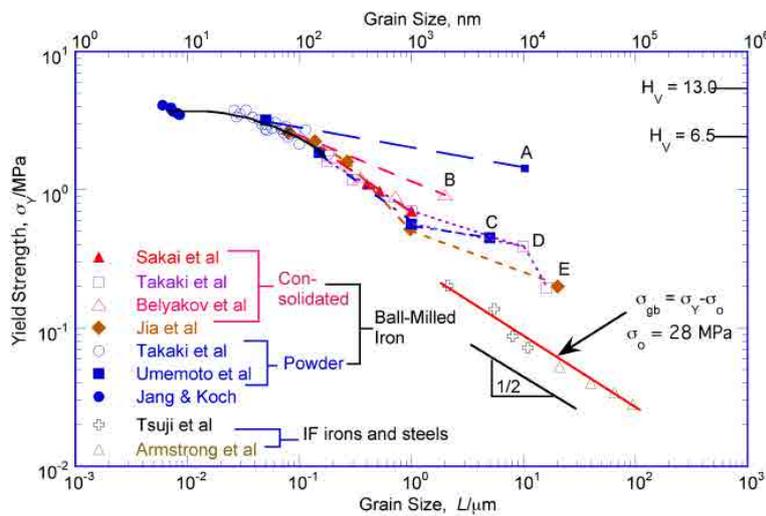


Figura 2.22. Representación de la relación de Hall-Petch en para aceros ferríticos dependiendo de los contenidos en carbono y nitrógeno [Takaki, 2008].

#### 2.5.2.2.1 Endurecimiento por precipitación.

La resistencia de la matriz puede variar por varios factores metalúrgicos como solutos, partículas, celdas de dislocaciones y subgranos. Estas variables se consideran aditivas e independientes [Pickering, 1978], [Lesuer, 2000]. Para el hierro con tamaño de grano nanocrystalino y ultrafino obtenido por procesos SPD o por molienda

mecánica, con o sin posterior consolidación, el papel de los precipitados no fue tomado muy en consideración y por lo general, el incremento de la resistencia en estos materiales se asociaba a la disminución del tamaño de grano mediante la ecuación de Hall-Petch. Sin embargo, a partir de los trabajos de Lesuer et al., el papel de los óxidos y precipitados en la resistencia del polvo molido ha cobrado más importancia [Lesuer, 2006]. Lesuer et al. compararon la resistencia de hierro MM con diferentes niveles de oxígeno con los valores de hierro libre de intersticiales (IF) presentados en la figura 2.23. Los valores del hierro IF fueron evaluados por [Armstrong, 1962], [Tsuji, 2004]. El valor utilizado por Lesuer, corresponde a  $\sigma_0=28$  MPa [Cracknell, 1955] y  $k_y=260$  MPa $\cdot\mu\text{m}^{1/2}$  para tamaños de grano de hasta 2  $\mu\text{m}$ . Dichos valores concuerdan con la teoría de apilamiento de dislocaciones para el endurecimiento por límite de grano. Como se puede apreciar, los datos para el hierro MM con estructura nanocrystalina no siguen la predicción de Hall-Petch, y son superiores a los del hierro IF. En estos trabajos se sugiere que la mayor resistencia del polvo de hierro molido respecto al hierro sin intersticiales proviene del endurecimiento por precipitados [Lesuer, 2006].



**Figura 2.23. Logaritmo del límite elástico de hierro MM, graficado como función del logaritmo del tamaño de grano. También se muestran valores para hierro IF. Para estos materiales el límite elástico se grafica como el límite elástico menos la resistencia de la matriz (28 MPa) [Lesuer, 2006].**

La incoherencia respecto a la relación de Hall-Petch para tamaños de grano inferiores a 2  $\mu\text{m}$  se atribuye a la disminución de la efectividad en el apilamiento de dislocaciones en los límites de grano. La migración de límites de grano o el deslizamiento de los límites de grano toman un papel más importante a medida que el tamaño cristalino se reduce, llevando a una relajación de tensión en los límites de los granos y haciendo disminuir el coeficiente  $k_y$ . Takaki y Hidaka [Takaki 2001, Hidaka 2001] sugieren una explicación similar, donde el mecanismo de relajación de tensiones

en los límites de grano lleva a que estos sean unas barreras menos efectivas a la deformación plástica.

En estudios anteriores, el mismo razonamiento se había aplicado a diversas composiciones de acero [Syn, 1994-2005] comprobándose coherente la suposición de que las partículas contribuyen de manera importante a la resistencia del material, mientras que las otras variables contribuyen comparativamente poco. En estos estudios se formuló una predicción del endurecimiento por partículas según la ecuación 2.12:

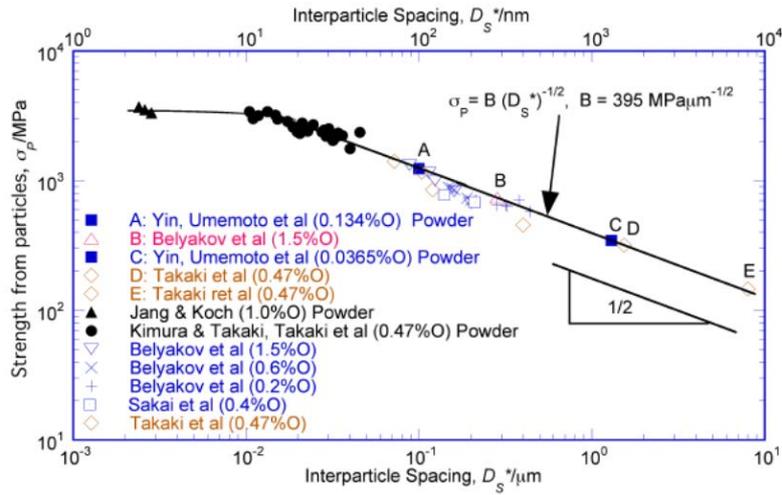
$$\sigma_p = A \cdot [D_s^*]^{-1/2} \quad (2.12)$$

Donde  $\sigma_p$  es el incremento de la resistencia debido al endurecimiento por precipitados, y  $D_s^*$  es el espaciado entre partículas.  $A$  se estimó en un valor de  $395 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$  [Syn, 1994-2005]. El exponente para el endurecimiento por precipitados es el mismo que para el endurecimiento por tamaño de grano, y se consideró su origen procedente del apilamiento de dislocaciones [Ansell, 1965].

Cuando los datos de tamaño de partícula ( $d$ ) y de fracción en volumen ( $f_v$ ) se encuentran disponibles  $D_s^*$  se calcula mediante la ecuación 2.13:

$$D_s^* = (3/2)^{1/2} \cdot \left\{ \left[ \pi / (4 \cdot f_v) \right]^{1/2} - 1 \right\} \cdot d \quad (2.13)$$

La figura 2.24 muestra la relación entre  $\sigma_p$  y  $D_s^*$  aplicando dicha fórmula para muestras de hierro molido con o sin posterior consolidación. Se puede apreciar que la mayoría de los datos, especialmente para materiales con tamaño de grano grueso, confirman la predicción de la relación derivada del endurecimiento por partículas, ecuación 2.12. Sin embargo, el efecto de endurecimiento por partículas disminuye cuando  $D_s^*$  llega a valores menores a  $0,02 \mu\text{m}$ . Una posible explicación para esto, es que el refinamiento de grano se produce más rápidamente que el refinamiento de precipitados durante la molienda, llevando al material a obtener dicha resistencia mecánica.



**Figura 2.24. Resistencia del hierro obtenido por molienda mecánica, con diferentes contenidos en oxígeno,  $\sigma_p$  en función del espaciado entre partículas,  $D_s^*$ . [Lesuer, 2006].**

La gran aportación de las partículas a la resistencia del hierro MM fue explicada por el cambio microestructural que se podría producir durante la molienda mecánica del hierro con presencia de oxígeno. Tomando que en la molienda mecánica se genera un estado de endurecimiento por deformación, donde la dureza se incrementa con el tiempo de molienda creando una estructura de celdas de dislocaciones y subgranos, Yin y Umemoto muestran que a medida que aumenta el tiempo de molienda se genera una nueva estructura, paralelamente a la región endurecida por trabajo, por un proceso de transformación [Kimura, 1995-1999], [Yin, Umemoto, 2001] y [Takaki, 2001]. La región transformada, es más dura que la región endurecida por trabajo. La diferencia entre las durezas no se puede explicar por la diferencia entre tamaños de grano. Se propuso que la estructura transformada involucra la creación de granos nanocrystalinos de ferrita y la formación de nano partículas de óxido (ver figura 2.11 en el apartado 2.4.1.1).

Lesuer et al. proponen un mecanismo basado en la formación adiabática de bandas de cizalla. Este proceso tendría lugar cuando se alcanza suficiente energía de deformación en el material endurecido por trabajo [Syn, 2005], [Lesuer, 2004-2005]. La gran deformación inducida en la banda de cizalla produce el refinamiento de los precipitados y calienta el material adiabáticamente, causando la transformación de ferrita a austenita. La transformación es esencialmente atérmica, dado que se produce un enfriamiento rápido, quedando una estructura consistente en nanopartículas y granos ultrafinos de ferrita. Durante la formación de bandas de cizalla, el oxígeno en solución dentro de la ferrita precipitaría como óxido de hierro durante la transformación en hierro gamma. El enfriamiento rápido siguiente, no permitiría que la partícula se

disuelva nuevamente. Estos precipitados son los predecesores de los nanoóxidos observados por Belyakov [Belyakov, 2002-2003-2004]. Fuera de esta región transformada, las regiones endurecidas por trabajo no presentarían la formación de nanopartículas de óxido.

Hay que comentar respecto a este modelo que en la mayoría de los trabajos no existían mediciones fiables de fracción de volumen de óxidos presentes en la estructura del hierro MM, por lo que esta fracción de volumen se calculaba a partir del porcentaje total de oxígeno de la muestra. En el caso del único trabajo que presentaba valores de fracción de volumen calculados directamente a partir de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de muestras consolidadas a alta temperatura [Belyakov, 2002-2003-2004], los valores de resistencia por efecto de las partículas eran menores de los esperados por este modelo. Esto se debía a que los valores de fracción de volumen experimentales eran menores de los teóricos calculados a partir del porcentaje total de oxígeno en la muestra. Este punto no se aclaró en los trabajos de Lesuer y se supuso que todo el oxígeno debía contribuir generando óxidos y haciendo disminuir el tamaño de grano.

#### *2.5.2.3 Comportamiento mecánico de materiales NC obtenidos por procesos SPD.*

De todas las técnicas SPD disponibles en la actualidad, La técnica ECAP ha sido la más estudiada y sobre la que más datos se tienen. Aoki et. al [Aoki, 2007] analizó la evolución de la resistencia y la ductilidad de diversos aceros al carbono hasta 10 pases. La figura 2.25-a muestra la relación entre la resistencia a tracción y el número de pases. Se puede apreciar que esta se incrementa a medida que aumentan los pases, llegando a obtenerse valores de 1000 MPa para un acero con contenido ultra bajo en carbono. El aumento en el contenido de carbono conduce a un aumento de la resistencia. La figura 2.25-b muestra el alargamiento obtenido en las mismas muestras, y se puede comprobar como hay una reducción drástica después del primer pase, manteniendo una tendencia más suave a la baja para pases posteriores. Para los aceros con mayor contenido en carbono, el alargamiento disminuye a un 10% después de 3 pases. Una consecuencia importante del trabajo es que la disminución de la ductilidad es muy similar independientemente del contenido de carbono a partir del 0,15%.

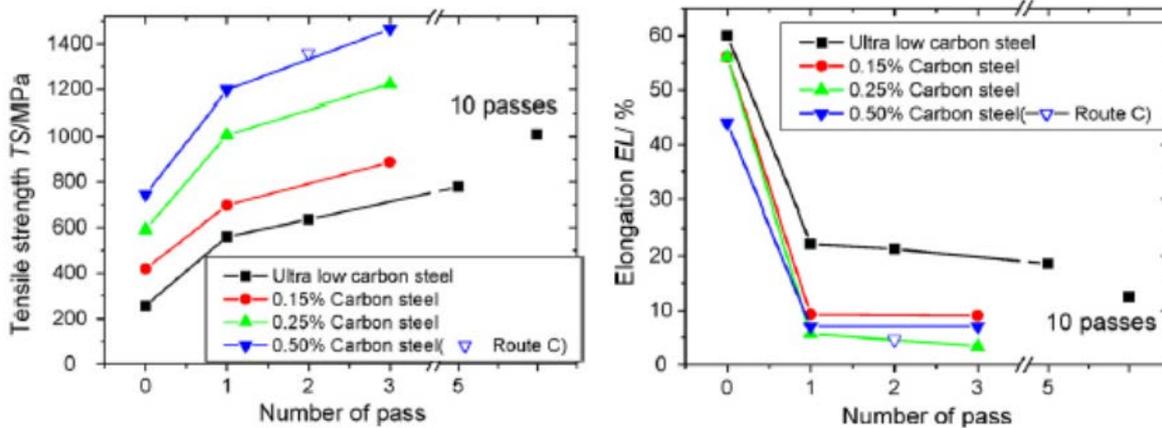


Figura 2.25. a) Evolución de la resistencia y b) Evolución del alargamiento en pruebas de microtracción para muestras ECAP en aceros con diferentes contenidos en C [Aoki, 2007].

Todaka et al. [Todaka, 2008] analizó el proceso HPT sobre muestras de Fe con una composición en oxígeno del 0,4% a diferentes revoluciones obteniendo una microestructura UF homogénea (figura 2.26). A medida que aumenta la deformación aplicada, la resistencia del material se incrementa y disminuye la ductilidad. La deformación obtenida para las muestras tratadas y sin tratar es inestable, ya que no se apreciaba ningún endurecimiento por deformación, dando niveles importantes de deformación después de la estricción. Es interesante constatar que a altos números de revoluciones el aumento de resistencia es mínimo mientras que la ductilidad aumenta de la muestra N=10 respecto a N=5.

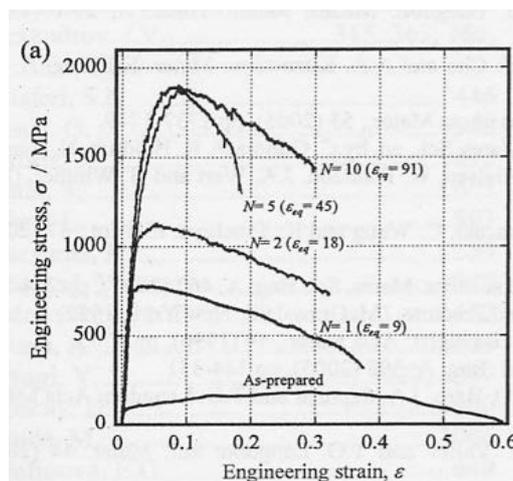
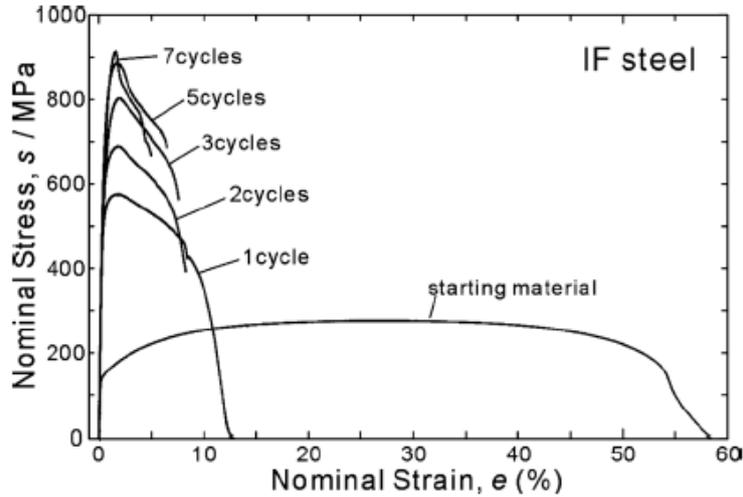


Figura 2.26. Curvas tensión-deformación en ensayos de tracción para compactos obtenidos por HPT [Todaka, 2008].

Respecto al estudio de otras técnicas SPD, procesos como ARB han sido analizados por Tsuji [Tsuji, 2008] en aceros IF (0,02% C) hasta siete pases de laminado (figura 2.27). La tendencia del material es típica a medida que aumenta el número de pases: La resistencia a tracción aumenta considerablemente desde el primer laminado,

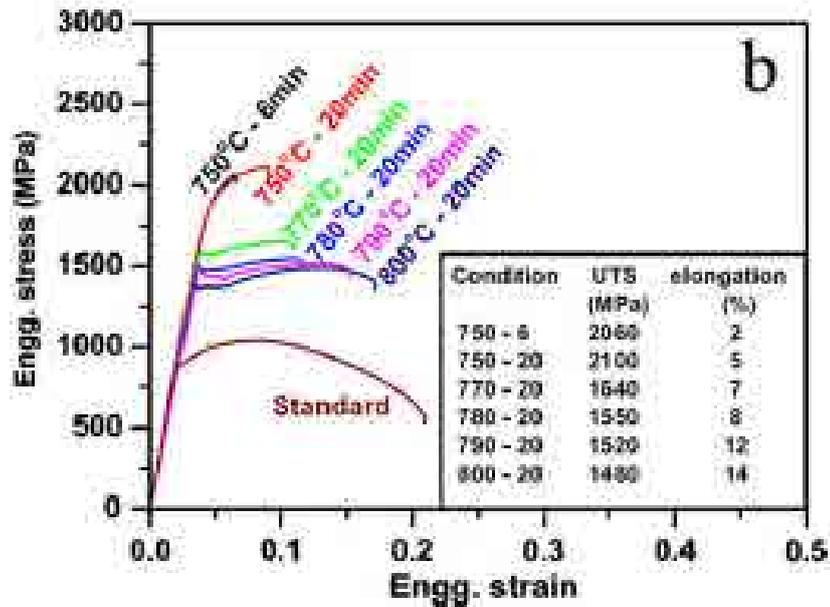
llegando a 900 MPa a los siete pases, y la ductilidad disminuye progresivamente. El material muestra muy poca deformación uniforme, generando la deformación después de la estricción, comportamiento típico de un material endurecido por deformación.



**Figura 2.27. Curvas tensión-deformación en ensayos de tracción par a muestras obtenidas por ARB [Tsuji, 2008].**

Srinivasarao et. al [Srinivasarao, 2009], obtuvo estructuras bimodales en compactos de Fe (0,15 % O, 0,07% C y 0,54% Cr en peso) obtenidos por MM y posterior sinterización con la técnica SPS. En la figura 2.28 se representan los resultados a microtracción para diferentes temperaturas de consolidado y posteriores TT. Se reportan valores de resistencia por encima de 2 GPa para la muestra consolidada siendo unos valores muy altos para un hierro MM y sinterizado. A medida que aumenta la temperatura del TT se aprecian fenómenos tales como “yield point elongation” y endurecimiento por deformación, cosa que indica la actividad de las dislocaciones en el interior de los granos y la interacción con precipitados presentes en el interior de los mismos.

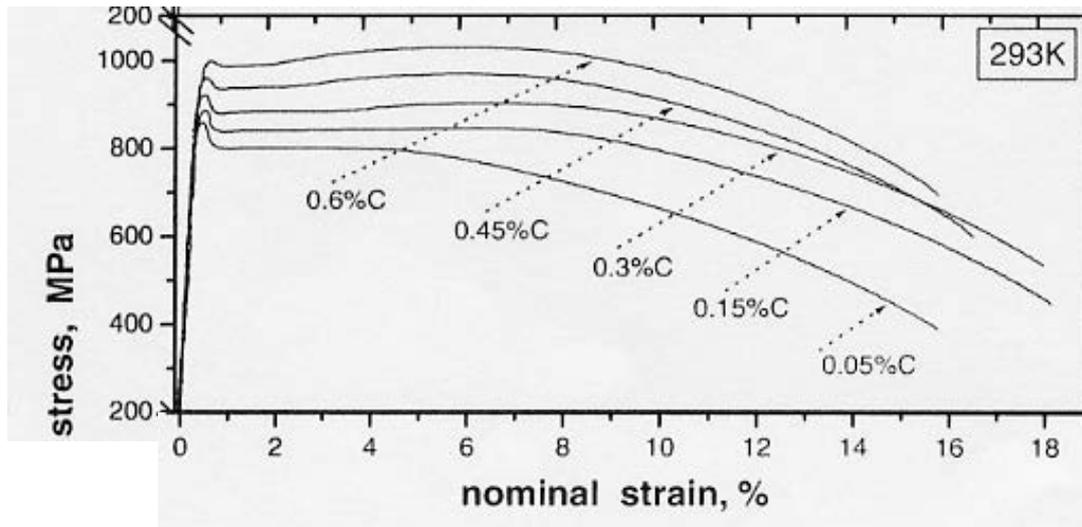
En este trabajo se realiza una estimación de la resistencia de los consolidados a partir de la contribución de la fricción interna, la actividad de los bordes de grano y la presencia de partículas en base a los estudios de Lesuer presentados en el apartado 2.5.2.2, y se da por bueno dicho modelo. Sin embargo, aunque por composición se puede adivinar y se comenta la presencia de óxidos tipo  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mayoritariamente en los límites de grano, y se pueden correlacionar los valores de resistencia y ductilidad frente a los porcentajes en área de las zonas con grano micrométrico en las muestras con distribución bimodal de grano, no existe una determinación del tamaño de grano de las diferentes muestras.



**Figura 2.28. Curvas tensión-deformación en ensayos de tracción para compactos de Fe obtenidos por MM y consolidación SPS [Srinivasarao, 2009].**

Asimismo, la fracción de volumen de óxidos presentes en la estructura se calcula a partir del porcentaje total de oxígeno en el material. Tampoco se ha discutido la posible presencia de precipitados de base carbono en la microestructura, porque aunque el porcentaje de carbono en las muestras es pequeño, es lo suficientemente grande para poder sumarse a la actividad de los óxidos descritos. Por todo ello es difícil aceptar la validez del modelo de Lesuer por este trabajo.

[Zhao, 2006] estudió el efecto del contenido en carbono en aceros UF a base de realizar trefilados a temperaturas entre 600 y 700°C sobre barra de material macizo con diferentes concentraciones de carbono. Este contenido en carbono se traduce en un aumento de la fracción en volumen de cementita presente en la microestructura. Como se puede apreciar en la figura 2.29, el aumento en carbono deriva en un aumento del límite elástico, así como un aumento del efecto de endurecimiento por deformación hasta valores de 0,3% en carbono, a partir del cual, este efecto es similar. Este trabajo permite comprobar como la presencia de carbono no es perjudicial para la ductilidad, ya que al aumentar el porcentaje de cementita de morfología globular y tamaño fino, se conseguía mejorar la capacidad de endurecimiento de estos aceros.



**Figura 2.29. Efecto en las curvas tensión-deformación en ensayos de tracción para aceros con diferentes composiciones en Carbono [Zhao, 2006].**

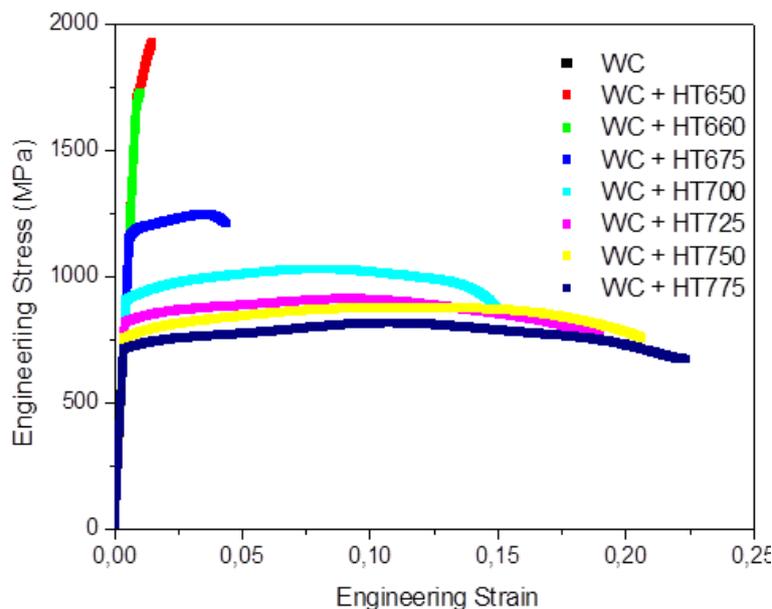
Respecto a la técnica MM más proceso de consolidación isostática en tibio, [Tejedor, 2010] trabajó con polvo de Fe NC con contenido en peso de 0,4% de oxígeno y 1%Cr y valores de C ligeramente por debajo del 0,04%. La aplicación de diversos tratamientos térmicos dio lugar a diferentes estructuras bimodales que generaron un amplio espectro de respuestas mecánicas, presentados en la tabla 2.4 y en la figura 2.30. Para estas muestras se calcularon los tamaños de grano promedio y los porcentajes de área de grano UF y de grano micrométrico que había sufrido crecimiento heterogéneo. También se realizaron determinaciones de oxígeno total en la muestra y se realizó un primer intento de calcular la fracción de volumen y el tamaño real de los óxidos en la microestructura.

El material sin estructura bimodal conseguía altos niveles de resistencia por encima de 1500 MPa, pero nula ductilidad debido a defectos de procesamiento propios de un proceso pulvimetalúrgico, como porosidades. Dichos resultados son similares a los conseguidos por Srinivasarao en un proceso de consolidación SPS. A medida que se aplican tratamientos térmicos a distintas temperaturas y se desarrolla la estructura bimodal, los especímenes generan respuestas más dúctiles y disminuyen su límite elástico debido al crecimiento de grano. Se observa para las diferentes muestras que hay un efecto de endurecimiento por deformación, gracias a la interacción de las dislocaciones con precipitados presentes en la microestructura, que actúan como puntos de anclaje al movimiento de las mismas, reflejándose en una respuesta plástica estable.

**Tabla 2.4. Valores microestructurales y de límite elástico para muestras de hierro MM con contenido en oxígeno 0,4% [Tejedor, 2010].**

Muestra	Grano UF $\mu\text{m}$	Grano CG $\mu\text{m}$	% CG	Diametro Promedio $\mu\text{m}$	Límite Elástico MPa
Consolidado	0,09		0%	0,09	1960
650°C	0,11		0%	0,11	1860
660°C	0,13	2,2	4%	0,21	1660
675°C	0,16	2,7	7%	0,34	1330
700°C	0,31	2	21%	0,66	1000
725°C	0,4	2,9	47%	1,58	833
775°C	0,7	4,15	100%	2	700

Para las muestras con TT superiores a 700°C, el alargamiento es superior al 20%, con una disminución del límite elástico por debajo de los 800 MPa. Se observa también el efecto de “yield point elongation”, alargamiento en el punto de fluencia como en el caso de Srinivasaro. Sin embargo, parece que la estructura bimodal obtenida mediante la técnica de consolidación SPS, permite lograr estos grados de deformación manteniendo resistencias por encima de los 1000 MPa.



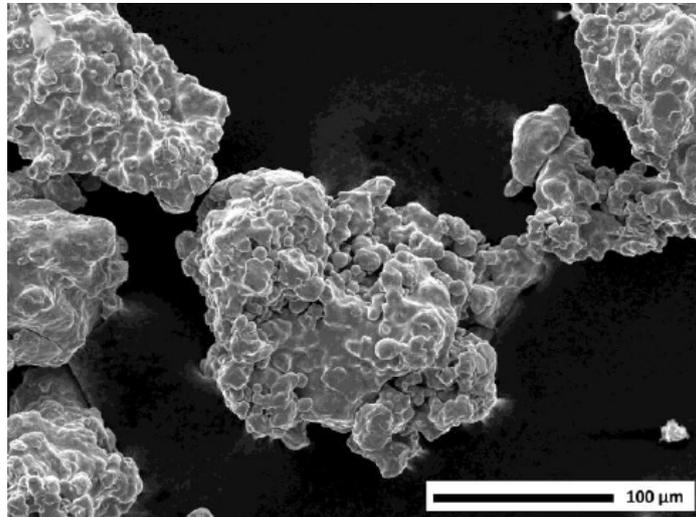
**Figura 2.30. Curvas tensión-deformación en ensayos de microtracción para compactos de Fe MM (0,4% O). Efecto de los TT para la obtención de estructuras bimodales [Tejedor, 2010]**



## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 MATERIAL DE PARTIDA.

Para la realización de esta tesis se empleó polvo de Hierro comercialmente puro al 99.9%, suministrado por la empresa Höganäs. En la figura 3.1 se observa una micrografía MEB de partículas de polvo inicial. El polvo suministrado se separó en distintas fracciones mediante un tamizado para trabajar con una fracción de tamaño de partícula entre 75 y 160  $\mu\text{m}$ . Dicho tamizado se llevó a cabo en una tamizadora de la marca Fritsch como la de la figura 3.2. Así mismo, en la tabla 3.1 se resume la composición química del polvo suministrada por el fabricante.



*Figura 3.1. Morfología de las partículas de polvo de Fe inicial. Imagen obtenida por MEB.*

*Tabla 3.1. Composición química detallada del polvo de hierro inicial.*

Elemento	%
Si	0,1
O	0,11
Mn	0,1
S	< 0,015
C	0,01
P	< 0,01
H	< 0,25



***Figura 3.2. Tamizadora Fritsch Analysette 3 empleada para el tamizado del polvo inicial.***

### **3.2 OBTENCIÓN DE POLVO NANOCRISTALINO.**

El polvo se sometió a un proceso de molienda mecánica en un molino planetario de bolas de la marca Fritsch, modelo Pulverisette 5, propiedad del grupo de investigación PROCOMAME, ubicado en el departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la ETSEIB. En la figura 3.3 se presenta el molino montado con los viales. El equipo consta de un disco base sobre el que van acoplados los porta-recipientes. El disco base y los porta-recipientes giran en sentidos opuestos, generando un movimiento planetario, de rotación y translación, el cual produce los choques entre las partículas de polvo y los elementos de molienda contenidos en el vial, como se ha explicado en el capítulo de marco teórico.

En la figura 3.4, se muestra el interior de los viales con los elementos de molienda; bolas de acero templado al cromo de 10 milímetros de diámetro. Los recipientes empleados están fabricados en acero inoxidable austenítico AISI 304, con una capacidad de 250 ml. Estos presentan unos niveles de llenado máximo y mínimo especificados por el fabricante, y que son 125 ml y 30 ml respectivamente. En la misma figura se presenta también el detalle de los propios recipientes con el sistema de válvulas en la tapa para introducir la atmósfera controlada en el interior, así como el sistema de cierre hermético empleado.

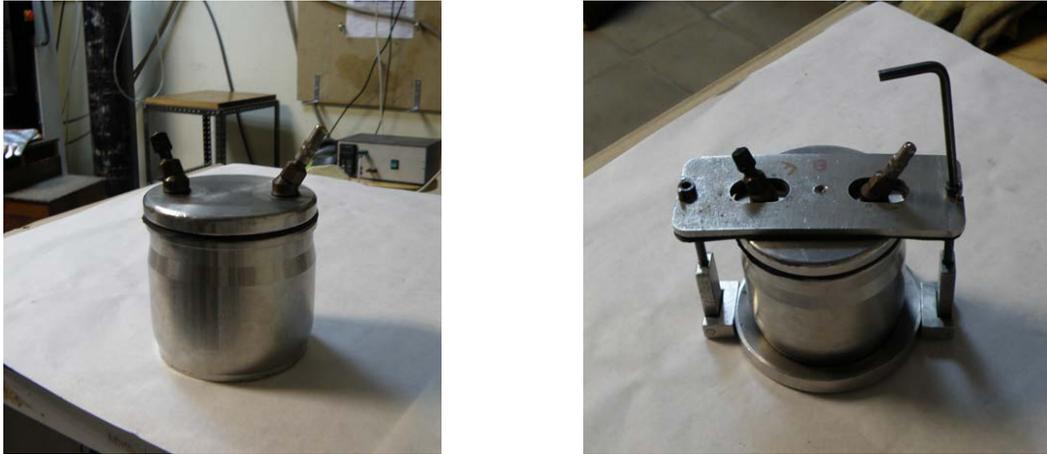


**Figura 3.3. Molino planetario de bolas Marca Fritsch modelo Pulverisette5.**



**Figura 3.4. Interior de un recipiente y elementos de molienda de acero templado al cromo.**

Para introducir la atmósfera de argón en los viales, se emplea el sistema ilustrado en la figura 3.5. En la tapa se mecanizaron orificios de entrada para dos válvulas: por una se introduce el gas inerte, en el caso de este trabajo Argón, y por la segunda se realizan tres purgas para garantizar la expulsión del aire contenido al cerrar la tapa. En la figura 3.6 se aprecia el procedimiento de purgado.



**Figura 3.5. Recipientes de molienda de acero austenítico. Detalle del sistema de válvulas para la introducción de atmósfera controlada.**



**Figura 3.6. Proceso de purgado y llenado de argón de los viales de molienda.**

Las condiciones de molienda descritas en la tabla 3.2 permitieron reducir el tamaño de grano desde las 20 micras iniciales hasta los 20-30 nm, según medidas efectuadas por difracción de rayos X [Benito, 2008], realizadas en los Serveis Científicotècnics de la UB. Trabajando bajo estos parámetros se garantizó una transferencia energética suficiente para la consecución de un hierro NC, evitando problemas de sobrecalentamiento del sistema, y evitando problemas de contaminación excesiva por fricción entre las partículas de polvo y los elementos de molienda. Para determinar la composición del polvo producido, se realizaron distintos análisis químicos del material. La técnica empleada para la determinación de elementos metálicos fue la espectrometría de emisión óptica por arco eléctrico (chispa) en un equipo Spectrolab del centre Tecnològic de Manresa (CTM), según normativa ASTM-E415. Este método

consiste en detectar las longitudes de onda características de cada elemento cuando sus electrones son excitados mediante una chispa procedente de un arco eléctrico formando un plasma, analizando en un intervalo de longitudes de onda que va desde los rayos X hasta el infrarrojo cercano.

El carbono y el azufre se determinaron mediante análisis de gases de combustión con un analizador "LECO CS-200", y mediante la técnica LECO de fusión en gas inerte se determinó el Oxígeno y Nitrógeno. Ambos equipos también del CTM. Este tipo de análisis permiten realizar análisis tanto cualitativos como cuantitativos de los elementos presentes en una muestra. Se presentan en la tabla 3.3 las composiciones del polvo molido y consolidado, en cuanto a los componentes con mayor presencia. Dicha composición se analizará más en detalle en el capítulo de resultados.

**Tabla 3.2. Condiciones de molienda para la obtención de polvo de Fe nanoestructurado.**

Parámetros de molienda	Valor
Tiempo de molienda	17 horas
Velocidad de molienda	160 rpm
Masa polvo	6 gramos
Ratio peso bolas-polvo	27:1
Atmosfera	Argón
Material bolas	Acero cromo templado
Agente controlador proceso	No

**Tabla 3.3. Contenido de impurezas en el material después de moler y la posterior consolidación. Medidas realizadas por técnica LECO en Inasmet y Fundació CTM.**

Composición (en peso)	% Oxígeno	% Cromo	% Carbono	% Hierro
Polvo Molido	0,17	0,925	0,02	Resto
Polvo sinterizado	0,18	0,925	0,06	Resto

Para minimizar la contaminación por oxígeno, el proceso de apertura de los viales y extracción del polvo después del proceso de molienda se lleva a cabo en una glove-box de la marca Captair, también propiedad del grupo de investigación PROCOMAME, representada en la figura 3.7, donde previamente se introducen los viales así como todos los elementos necesarios para la abertura de los viales, la extracción de bolas y polvo y para el correcto almacenamiento del polvo molido y los elementos de

### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

molienda. El dispositivo cuenta con un sistema de sellado hermético y una válvula de extracción de gas.

Con la ayuda de una bomba de vacío de la marca Telstar, modelo Top-3, es posible realizar el vacío en el interior para eliminar el contenido de oxígeno en la medida de lo posible. Posteriormente, mediante el mismo sistema se introduce gas argón en la glove-box sellada para obtener una atmosfera controlada. El gas se inyecta directamente de la botella de argón, controlando la presión de entrada mediante el manómetro de salida de la botella. El llenado se realiza a una presión de 1 bar, para evitar que se introduzca oxígeno en el sistema. Una vez la glove-box se ha llenado con argón, el flujo de gas se mantiene al mínimo para evitar que el dispositivo se hinche, dado que no cuenta con una válvula de salida. La operación de extracción se debe realizar en el menor tiempo posible para minimizar los problemas de sellado inherentes al dispositivo. Este es un sistema económico, fácil de utilizar y relativamente cómodo para obtener una atmósfera controlada, pero presenta limitaciones debido al material polimérico en que está fabricada, que con el paso del tiempo puede degradarse y presentar menos eficiencia en el sellado.

El polvo extraído se conservó un máximo de una semana en un recipiente sellado con atmósfera de argón en el interior de un desecador, para evitar en la medida de lo posible la oxidación. Esto implicó la fabricación de los compactos en la semana inmediatamente después del proceso de molienda.



**Figura 3.7. Glove-box para la extracción del polvo después del proceso de molienda.**

### **3.3 FABRICACIÓN DE COMPACTOS A PARTIR DEL POLVO NC.**

Una vez obtenido el polvo de hierro NC con las características deseadas, se fabricaron los compactos mediante un proceso de consolidación en tibio. Este proceso se llevó a cabo en una máquina de ensayos universal INSTRON 8501 propiedad del grupo PROCOMAME, capaz de aplicar hasta 10 kN de fuerza, equipada con un horno de radiación, como se detalla en la figura 3.8, obteniendo muestras cilíndricas de 10 mm de diámetro por 1 o 2 mm de espesor (figura 3.9), según el tipo de tratamiento térmico a aplicar posteriormente.

El proceso de consolidación consta de dos etapas: un primer paso de compactación en frío y seguidamente la propia compactación en tibio, bajo las condiciones descritas en la tabla 3.4. Todo el proceso se realiza en moldes y punzones de acero Maraging ICO 2800 suministrado por la empresa Rovalma, (figura 3.10), que mantiene altas prestaciones mecánicas a las temperaturas de trabajo. Estas altas prestaciones se obtienen gracias a la precipitación de compuestos intermetálicos, ya que es un acero con bajo contenido en carbono. Para obtener esa precipitación homogénea que proporciona la alta resistencia del molde a temperaturas de 500°C, una vez mecanizados los moldes y punzones se deben tratar térmicamente para facilitar el proceso de formación de los precipitados, a una temperatura de 600°C durante 3 horas.



***Figura 3.8. Sistema de compactación en tibio. Máquina de ensayos universal Instron 8501 con horno de radiación incorporado.***

### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

Para obtener compactos de 1 milímetro de espesor y 10 milímetros de diámetro, se hace un cálculo del polvo de hierro necesario para fabricar ese volumen, considerando una pieza 100% compacta. Un compacto de esas dimensiones supone un volumen de hierro de  $0,078 \text{ cm}^3$ . Tomando la densidad del hierro puro de  $7,8 \text{ g/cm}^3$ , se encuentra que la cantidad de polvo de hierro necesaria para la obtención de un compacto es de 0,61 gramos.



**Figura 3.9. Polvo molido previa compactación y compacto de 10 mm de diámetro.**

**Tabla 3.4. Condiciones de consolidación.**

Condiciones	Compactación en frío	Compactación en tibio
<b>Temperatura</b>	Ambiente	500°C
<b>Tiempo</b>	30 minutos	60 minutos
<b>Presión</b>	1300 MPa	1145 Mpa
<b>Atmosfera</b>	Aire	Argón

A fin de mejorar el proceso de compactación y favorecer la densificación del material másico, se añade a esa cantidad de polvo de hierro un componente orgánico, cera EBS (Etilen bis Esteramida), específico para procesos pulvimetalúrgicos. La proporción de cera es del 3% en peso, lo que equivale a 0,018 gramos de cera para cada compacto. Esta cera orgánica lubrica las partículas favoreciendo su colocación y reduciendo la fricción entre ellas y las paredes del molde. Dicha cera se degrada durante la compactación al alcanzar los 300°C, pudiendo quedar algunos residuos en forma de carbono residual presentes en las fronteras de unión entre partículas del

hierro, lo que puede afectar ligeramente el valor de la composición de carbono en los consolidados. Dicho efecto se comentará posteriormente en el apartado de resultados.



**Figura 3.10. Molde y punzones de compactación, acero ICO2800.**

Finalmente, la mezcla de polvo de hierro y cera se introduce en el molde, (figura 3.10). Los punzones de compactación a su vez, se lubricaron con una grasa de disulfuro de molibdeno, para facilitar el proceso de extracción. El molde de compactación preparado se somete entonces al primer paso de compactación en frío en una prensa manual, aplicando 10 toneladas de fuerza durante 30 minutos. El objetivo es eliminar en la medida de lo posible los espacios vacíos entre las partículas de polvo y hacer que estas se deslicen y deformen para obtener así una pieza en verde. Al trabajar en frío, no hay unión metalúrgica entre las partículas y la pieza no posee integridad estructural alguna.

Una vez transcurrido ese tiempo, el molde con la pieza en verde en su interior se coloca en las mordazas de la máquina de ensayos INSTRON, (figura 3.8), y se aplica una precarga no superior a los 300 N. Entre los punzones del molde y las mordazas de la máquina se colocan unos discos fabricados en el mismo material que el molde, como los presentados en la figura 3.10. El objetivo es evitar deformaciones en los punzones y daños en la superficie de las mordazas, de modo que se asegure que la presión se aplica perpendicularmente.

El molde y las mordazas son encapsulados por un tubo de cristal Pirex, que será sellado con lana de vidrio por sus extremos, y por el que se inyectará argón durante

todo el proceso para asegurar una compactación en atmósfera controlada. Una vez el sistema está preparado, se cierra el horno de radiación, y se procede a iniciar el calentamiento. Se aplica una rampa de calentamiento hasta 500°C, con una velocidad de calentamiento de 100°/minuto.

A fin de homogeneizar la temperatura en todo el volumen del molde y de la pieza en verde alojada en su interior, y esperar a que finalice la dilatación de las mordazas y el propio molde, se mantiene esa temperatura durante 30 minutos antes de iniciar el proceso de compactación en tibio. La dilatación de los componentes podría interferir en la presión aplicada durante el proceso. Una vez estabilizado el sistema, se inicia la consolidación, aplicando una carga de 1145 MPa, a una velocidad de 65 MPa/minuto. Al llegar a la presión deseada, se inicia el proceso de consolidación en tibio propiamente dicho. Este paso dura 60 minutos, durante el cual las partículas de hierro siguen deformando y deslizando para eliminar los poros o espacios entre partícula. De igual modo, se fomenta la unión metalúrgica entre las partículas, a pesar de que esta es deficiente debido a la baja temperatura de consolidación.

Una vez finalizado el proceso, se apaga el horno y se retira la carga aplicada, dejando que el molde enfríe a temperatura ambiente dentro del horno, todavía bajo condiciones de atmósfera controlada. La extracción del compacto una vez terminado el proceso de consolidación en tibio se realiza en la misma prensa manual, aplicando presión sobre los punzones para retirar el compacto.

#### **3.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS. OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS BIMODALES.**

Como ya se ha comentado en los objetivos de la presente tesis, se pretende generar y evaluar la influencia de distintos tratamientos térmicos sobre el material NC base. Se pretende mejorar la unión metalúrgica entre las partículas de polvo que conforman el compacto, además de generar cambios en la microestructura del material. Estos cambios consisten principalmente en un crecimiento de grano heterogéneo que permita obtener distribuciones bimodales de grano. La finalidad de estos procesos es mejorar la ductilidad del material consolidado, manteniendo un alto límite elástico. Dichos tratamientos térmicos se realizaron a partir de tres métodos distintos: tratamiento térmico convencional en horno tubular, Hot Isostatic Pressing (HIP) y Ultra-Fast Annealing (UFA).

### **3.4.1 Tratamientos Térmicos convencionales.**

En primer lugar se describirá el procedimiento para realizar los tratamientos térmicos (TT) convencionales en horno tubular. Este sistema es el empleado tradicionalmente en sus líneas de investigación por el grupo PROCOMAME del departamento de materiales del CMEM. En la figura 3.11 se muestra el horno tubular de la empresa Hobersal modelo ST16, capaz de operar en un rango de temperatura hasta los 1600°C bajo una atmosfera controlada con gas argón.

A fin de comparar resultados, se mecanizaron probetas de microtracción a partir de compactos sin tratamiento térmico como material de partida. Se aplicaron seis tratamientos térmicos diferentes a 675°C, 660°C, 650°C, 645°C, 640°C y 625°C. Todos los TT se realizaron en el horno mencionado, en atmosfera controlada de argón, durante 30 minutos. Las muestras se colocaron en navetas de alúmina para su manipulación, y esta se introdujo en el tubo de alúmina del horno, asegurando que se encontrara en la zona central del mismo.



**Figura 3.11. Horno tubular de la empresa Hobersal, modelo ST16.**

El tubo de alúmina dispone de un sistema de cierre en sus extremos por donde se insufla el argón. El flujo de gas debe ser el adecuado para no producir problemas de arrastre de oxígeno que influyan en el material en forma de oxidación superficial. Para controlar el flujo se cuenta con el manómetro de salida de la botella de argón. En el extremo contrario, la salida del argón es recogida por un conducto que lleva a un sistema de burbujeo. Este dispositivo permite controlar visualmente el caudal de gas y evita la entrada de oxígeno al sistema.

Las probetas se templean al finalizar el TT, para detener el proceso de crecimiento de grano. El temple se realiza colocando las probetas de microtracción sobre un disco de

cobre que actúa como disipador de calor. El proceso se realiza bombeando argón sobre la muestra caliente hasta que alcanza temperatura ambiente. Esta etapa permite enfriar las probetas en pocos segundos. A diferencia de un temple en agua, con este método se logran evitar problemas de oxidación superficial. Durante el TT, no solo se espera obtener un crecimiento de grano heterogéneo que lleve a la formación de estructuras bimodales, sino que también se intenta mejorar la unión metalúrgica entre las partículas de polvo, analizando su influencia en el comportamiento mecánico.

#### **3.4.2 Tratamiento Térmico Hot Isostatic Pressing (HIP).**

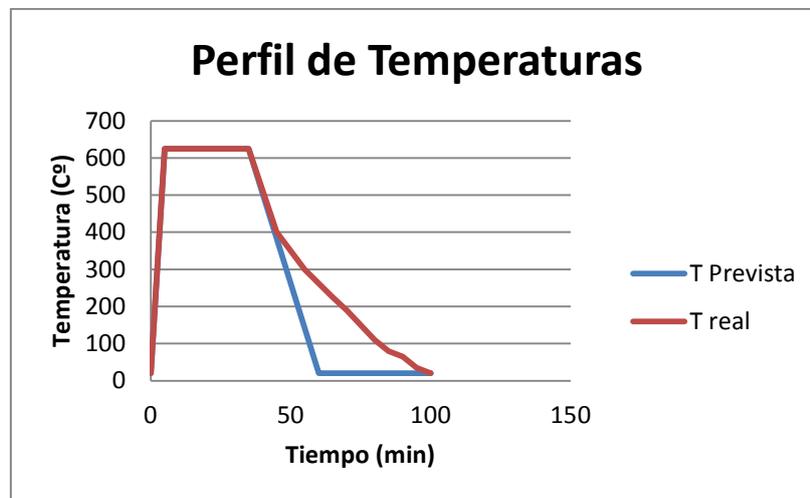
El segundo sistema propuesto para realizar tratamientos térmicos, se basa en la técnica de Hot Isostatic Pressing (HIP). El compacto una vez fabricado por el proceso descrito en el apartado 3.3 del presente capítulo, se introduce en un molde de aleación TZM de molibdeno, similar a los empleados para el proceso de sinterizado, (figura 3.12). El motivo para utilizar moldes fabricados en molibdeno es debido a que las temperaturas empleadas en este tratamiento son superiores a los 600°C. Estas temperaturas no permiten utilizar los moldes convencionales de ICO2800, dado que dicho material sufriría degradación microestructural y crecimiento de los precipitados que le confieren altas prestaciones, con la consiguiente pérdida de propiedades mecánicas que lo hacen adecuado para trabajar a temperaturas inferiores.

Con este dispositivo, se aplica presión y temperatura simultáneamente sobre el compacto en cuestión. Este proceso se realiza en la máquina de ensayos universal INSTRON equipada con el horno de radiación como ya se vio en la figura 3.8, empleada para el proceso de fabricación de los compactos. Dichos tratamientos térmicos se llevan a cabo bajo atmósfera controlada de Argón, y en condiciones de presión de 510 MPa a tres temperaturas distintas: 600°C, 625°C y 650°C. La finalidad de este sistema es la aplicación de presión durante el tratamiento térmico para aumentar la densificación del material, así como contemplar si existe influencia de la presión uniaxial en el crecimiento heterogéneo de grano. Dadas las limitaciones de operación de este sistema, no se puede realizar temple sobre el compacto para detener el TT, con lo que el enfriamiento se produce dentro del horno.



**Figura 3.12. Molde y punzones de Molibdeno TZM para realizar los tratamientos Hot Isostatic Pressing (HIP).**

En la figura 3.13 se describe el ciclo térmico del tratamiento. El ciclo de aplicación de temperatura y presión comienza con una rampa de calentamiento de 5 minutos hasta la temperatura del TT, a partir del cual comienza la aplicación de presión a un ratio de 5000 N/minuto hasta alcanzar los 510 MPa. Desde el momento en que se alcanza la temperatura de TT se cronometran 30 minutos a dicha temperatura. Una vez se llega a ese límite de tiempo, se apaga el horno y el compacto se enfría dentro del molde.



**Figura 3.13. Comparación de los perfiles de temperatura real vs programada durante los tratamientos Hot Isostatic Pressing.**

### 3.4.3 Tratamiento Térmico Ultra-Fast Annealing (UFA).

El último sistema empleado para realizar los tratamientos térmicos se ha denominado Ultra Fast Annealing (UFA). La base de este método es emplear velocidades de calentamiento y enfriamiento muy rápidas, de 100°C/s, y tiempos de mantenimiento a temperatura muy breves, del orden de 20 a 35 segundos. Para conseguir estos altos

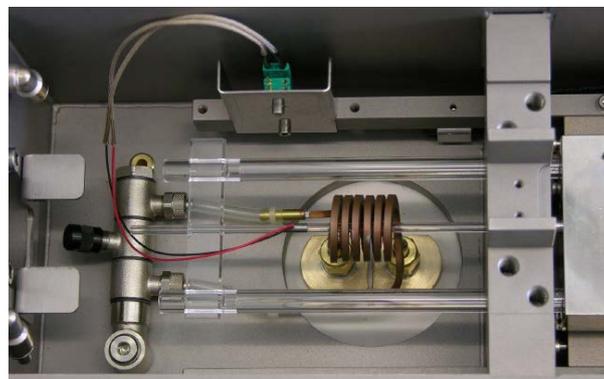
### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

gradientes de temperatura, se utiliza un dilatómetro BARH, ubicado en la Fundació CTM Centre Tecnològic, ilustrado en la figura 3.14. Este equipo consta de un sistema de inducción por bobina de cobre, detalle mostrado en la figura 3.15. Este método permite una aplicación homogénea de la temperatura en todo el volumen de la probeta, en un tiempo muy breve.

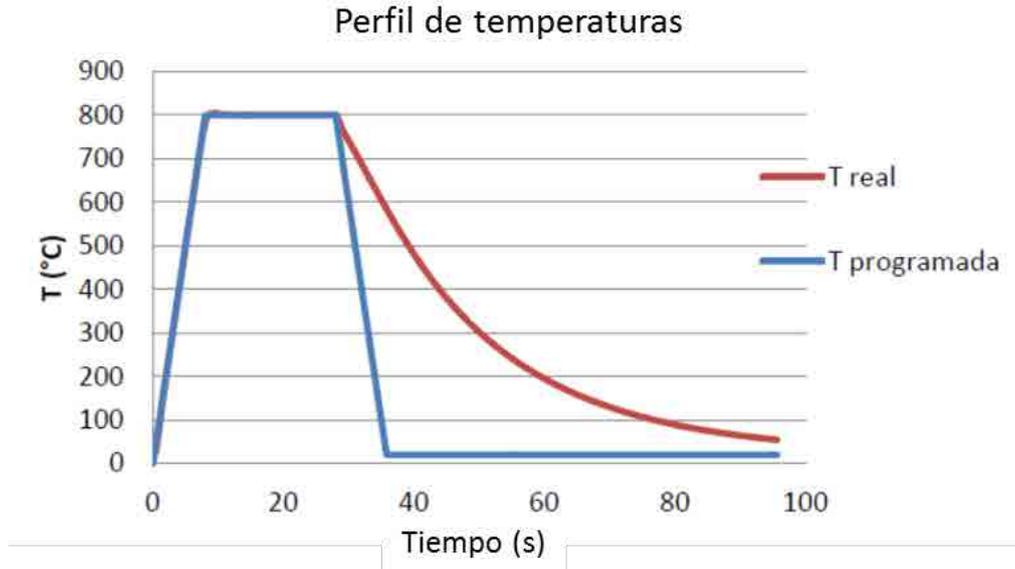
En el interior de la bobina se encuentra una cápsula de cuarzo donde se aloja la muestra a tratar, sujeta entre dos soportes. El objetivo de la cápsula es proteger la bobina de inducción ante un eventual fallo en el sistema de fijación de la probeta, o en un caso extremo, una hipotética fusión de la muestra. En la cámara de vacío también se encuentra el conector del termopar que controla la temperatura del proceso. A pesar de la precisión del sistema, el perfil de temperatura real varía ligeramente respecto al perfil programado durante la fase de enfriamiento como se observa en la figura 3.16.



**Figura 3.14. Dilatómetro empleado para los tratamientos térmicos Ultra-Fast Annealing, ubicado en la Fundació CTM Centre Tecnològic.**

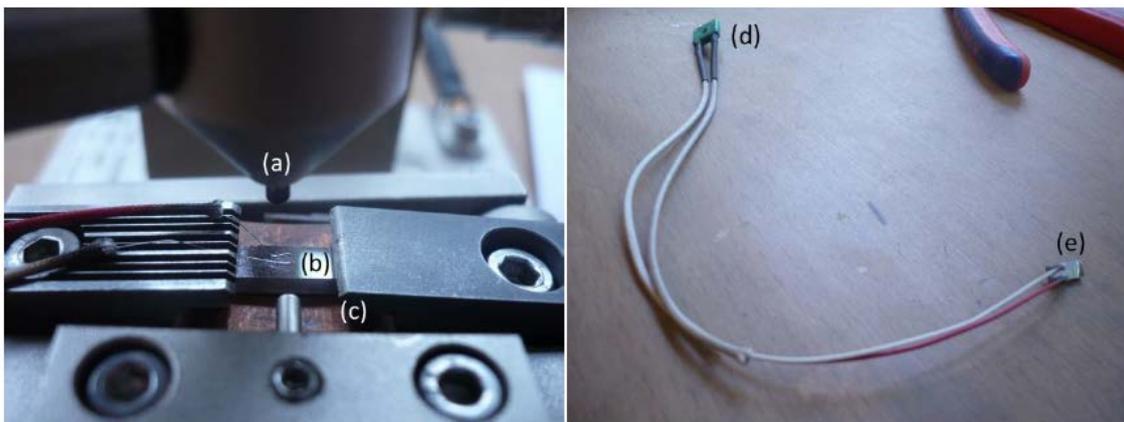


**Figura 3.15. Detalle de la cámara de tratamiento y de la bobina de inducción del dilatómetro.**



**Figura 3.16. Comparación de los perfiles de temperatura real frente a la temperatura programada durante los tratamientos Ultra-Fast Annealing.**

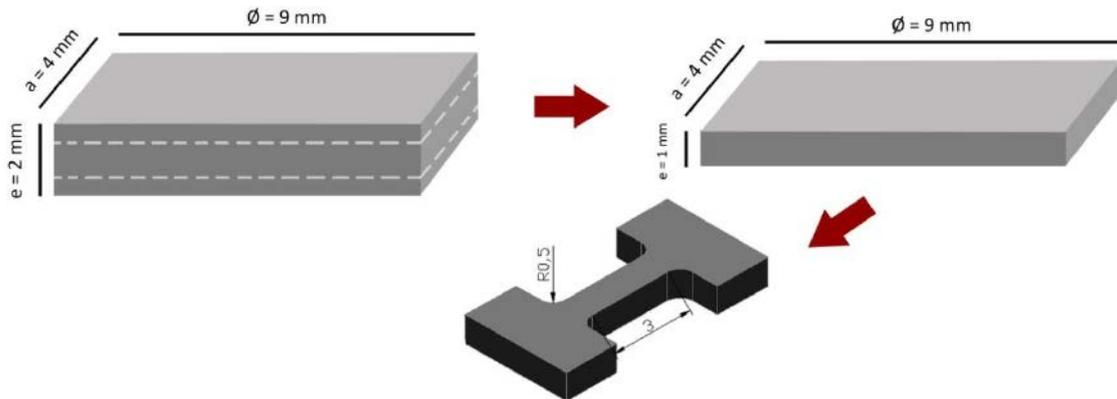
Para el control de la temperatura se suelda un termopar tipo K sobre la superficie de la probeta (figura 3.17). De este modo, se pueden realizar TT a temperaturas superiores a las habituales y tener un control muy preciso de la temperatura. En la presente tesis se realizaron tratamientos en vacío a 680°C, 700°C, 720°C, 740°C, 760°C y 780°C. Para el enfriamiento se realiza un temple insuflando helio en la cámara de cuarzo que contiene la muestra y que permite alcanzar la temperatura ambiente en pocos segundos.



**Figura 3.17. Sistema de soldadura del termopar sobre probeta prismática. a) Electrodo, b) Probeta con termopar soldado, c) Soportes conductores, d) Enchufe termopar, e) Probeta con termopar soldado.**

Las características dimensionales de los compactos para aplicar esta técnica han sido modificadas respecto a los dos sistemas anteriores, dichas modificaciones se presentan en la figura 3.18. Es necesario fabricar compactos con un espesor de 2 mm para realizar el tratamiento en el dilatómetro, dado que el sistema de soporte de las

probetas pierde eficacia en muestras demasiado finas. Este mayor espesor de los compactos conlleva duplicar las cantidades de polvo y cera EBS durante la compactación. Una vez pulidos y caracterizados a nivel de microdurezas, se mecanizaran prismas de 9 mm por 4 mm mediante corte por hilo eléctrico. El motivo de este dimensionado es permitir una mejor y uniforme distribución del calor a través de la probeta una vez ubicada en la bobina del dilatómetro.



**Figura 3.18. Proceso de desbaste y corte por hilo para obtener probetas de microtracción sistema UFA.**

### 3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS.

#### 3.5.1 Medición de la densidad de los compactos.

Para la determinación de las densidades y porosidades de los compactos sinterizados, se midieron las dimensiones de las muestras (diámetro y espesor) con un pie de rey, y se obtuvo el peso de los compactos con una balanza de precisión de la marca Gibertini (figura 3.19), con una sensibilidad de 0,1 mg. De este modo se obtuvo el volumen y masa de cada compacto, obteniendo la densidad del compacto.

Estas densidades se comparan con la densidad teórica del hierro puro, 7,87 g/cm<sup>3</sup>, mediante la ecuación (3.1):

$$\rho_{relativa} = \left( \frac{m_{compacto} / V_{compacto}}{\rho_{hierro\ puro}} \right) \quad (3.1)$$

De este modo se obtuvieron la densidad relativa para cada muestra, dato que a su vez se empleó como un indicador de la porosidad del material consolidado. Evidentemente en el proceso de consolidación se busca lograr la máxima compacidad posible de las piezas. Una baja presencia de defectos en el material repercute en una mayor fiabilidad en los ensayos de microtracción.



**Figura 3.19. Balanza de precisión Gibertini modelo Crystal.**

### **3.5.2 Ensayos de microdureza.**

Los ensayos de microdureza o microindentación son ensayos no destructivos que proporcionan una manera fiable de analizar las propiedades mecánicas de un material. Para comprobar la fiabilidad del proceso de molienda y consolidado, se realizaron en todos los compactos fabricados ensayos de microdureza en un microindentador Akashi mostrado en la figura 3.20, ubicado en el departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la ETSEIB, con una carga de 200 gramos durante 15 segundos.

Para asegurar una correcta medición de las indentaciones, los compactos se desbastaron con papel de carburo de silicio hasta un "grit" de 1200 partículas por  $\text{cm}^2$  y posterior pulido con suspensión de diamante hasta las  $6 \mu\text{m}$  de tamaño de partícula. Se realizaron 40 mediciones por compacto, trazando 2 diagonales de 10 indentaciones en cada cara. A partir de los datos se obtiene un valor promedio que se toma como la dureza del compacto en cuestión. Para el material estudiado en esta tesis se encontró un valor promedio de dureza alrededor de 450 HV después de la consolidación. Se propuso un protocolo de caracterización según el cual, toda muestra que se desviara más de 50 HV del valor promedio, aproximadamente un 10%, se descartaría por

### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

problemas en el proceso de fabricación. Estos problemas pueden surgir de distintas formas:

- Fallos en el control de temperatura de consolidación debido a un deterioro del termopar. Un error en la lectura del termopar puede propiciar que la temperatura durante la consolidación ha sido mayor o menor a la prevista y el consolidado presenta una dureza superior o inferior a la media, así como variaciones en la porosidad.
- Fallos en el cierre hermético de los recipientes de molienda, debido al desgaste de las válvulas o de las juntas tóricas. La presencia de oxígeno durante la molienda ha propiciado la formación de nanopartículas de óxido que quedan aleadas en el interior de los granos de ferrita, endureciendo notablemente el compacto.

Una vez realizados los tratamientos térmicos se llevó a cabo una segunda tanda de ensayos de microdureza, nuevamente para todos los compactos y siguiendo el mismo sistema de desbaste y pulido. Los valores de dureza obtenidos reflejan la influencia del tratamiento térmico sobre las propiedades mecánicas del material, así como la tendencia del material a medida que varía la temperatura o tiempo de los tratamientos.



**Figura 3.20. Microinductor Akashi.**

Como se ha explicado, los valores de dureza de los compactos se pueden utilizar para estimar las propiedades mecánicas del material en cuanto a límite elástico, existiendo una relación entre dureza y límite elástico de  $\sigma_y=HV/3$ , propuesta por varios autores [Cheng, 2005], [Cahoon, 1970]. Para poder emplear dicha relación, el valor de dureza debe estar expresado en MPa. En el caso de ensayos de dureza Vickers, las unidades de la medición obtenidas por el dispositivo son  $kp/mm^2$ . Para convertir el valor de dureza en MPa se transforman las unidades mediante la ecuación 3.2:

$$HV \left( \frac{Kp}{mm^2} \right) \cdot \frac{9,80665N}{1Kp} = HV(MPa) \quad (3.2)$$

El cálculo proporciona una estimación del valor de límite elástico esperado para el material en cuestión, y se ha demostrado fiable para distintos tipos de metales, especialmente aceros y aleaciones ferrosas.

### **3.5.3 Ensayos de microtracción.**

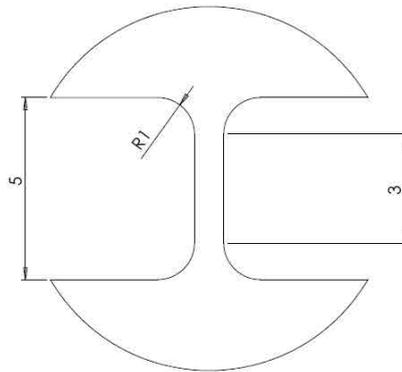
Para los tres tipos de tratamiento térmico, se mecanizaron probetas de microtracción con la técnica de corte por hilo eléctrico, con un diseño de longitud calibrada de 3 mm per 1 mm de espesor, (figura 3.21). El mecanizado de las probetas se llevó a cabo en la Fundació CTM Centre Tecnològic. Los ensayos de microtracción se llevaron a cabo en una máquina de microtracción de la marca Deben Microtest 5kN Tensile Tester, propiedad del grupo de investigación PROCOMAME, ilustrada en las figuras 3.22, con un control de desplazamiento de mordazas de 0,2 mm/minuto y una velocidad de deformación de  $1,7 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ .

Se toman los valores dimensionales de espesor, ancho y longitud calibrada de la probeta antes de iniciar el ensayo. El sistema de anclaje de la probeta en las mordazas asegura el correcto posicionamiento de la misma y evita problemas de deslizamiento durante el ensayo. La probeta debe posicionarse con precisión, y ajustar los parámetros de fuerza y desplazamiento de la máquina a 0 antes de iniciar el ensayo.

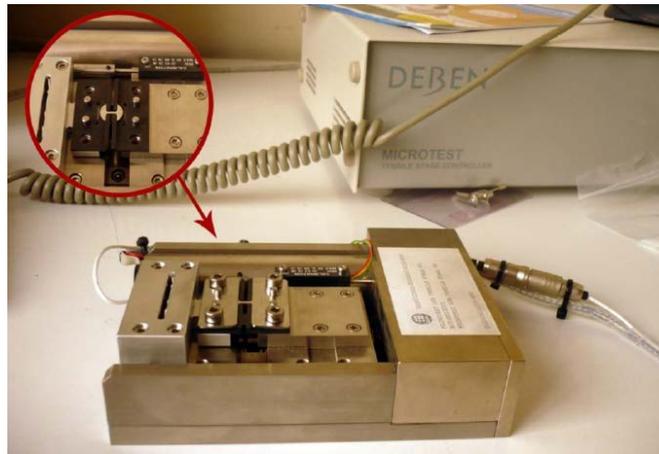
El software proporciona datos de fuerza y desplazamiento de las mordazas. A partir de estos datos y con las dimensiones iniciales de sección y longitud de la probeta, se procesaron los datos para obtener los valores de tensión y deformación ingenieriles y posteriormente tensión y deformación verdaderas, mediante una hoja de cálculo excel.

### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

Debido a que las probetas presentan una alta resistencia, las mordazas también sufren una cierta deformación elástica durante el ensayo, que interfiere en los datos obtenidos. Los valores deben analizarse con cuidado, mediante software de análisis matemático ORIGINPRO 8 y corregir las gráficas tensión – deformación para asegurar la veracidad de las curvas.



**Figura 3.21. Croquis probeta microtracción para tratamientos convencionales y HIP.**



**Figura 3.22. Máquina de ensayos de microtracción Deben Microtest.**

## **3.6 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.**

### **3.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido.**

Para la realización del análisis microestructural de las muestras, se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). Debido al tamaño de grano tan fino que presentan la mayoría de las muestras, la microestructura solo puede ser analizada

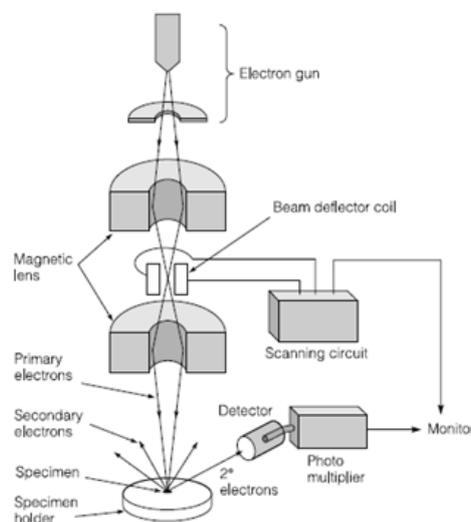
### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

mediante esta técnica, ya que no es posible observar granos de rango ultra fino mediante microscopía óptica.

Al inicio de esta tesis, los análisis MEB se realizaron en los microscopios electrónicos del departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la ETSEIB, modelos JEOL JSM-6400 Scanning Microscope, y el microscopio electrónico de efecto campo (FE-SEM) JEOL JSM 7001-F. Más adelante, los análisis MEB se realizaron en el microscopio de efecto campo (FESEM) Zeiss Ultra plus, ubicado en la Fundació CTM Centre Tecnològic.

Un microscopio electrónico de barrido (MEB) es un microscopio electrónico que produce imágenes de la muestra mediante el escaneo con un haz de electrones condensado. Las muestras se observan generalmente en condiciones de alto vacío. Tal como se esquematiza en la figura 3.24 el haz de electrones se concentra mediante lentes condensadoras sobre un punto que puede presentar un diámetro aproximado entre 0,4 nm a 5 nm. El haz pasa a través de sistemas de bobinas situadas en la columna de electrones, que desvían el haz en los ejes X e Y de manera que escanea la superficie de la muestra en forma de rejilla sobre un área rectangular.

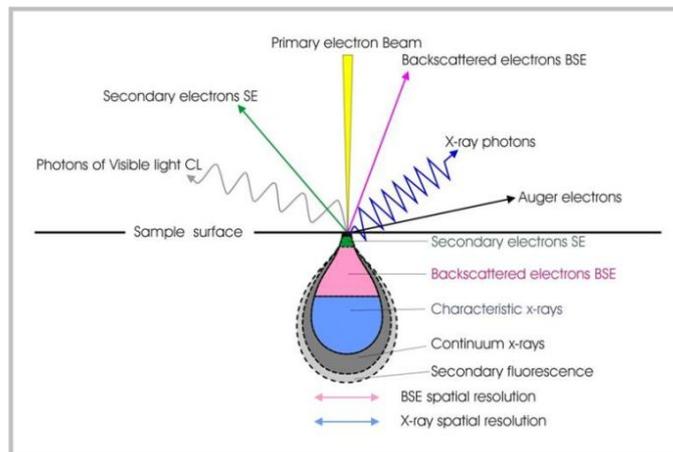
Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, los electrones pierden energía por dispersión y absorción dentro de un volumen de material de la muestra conocida como volumen de interacción, que se extiende desde menos de 100 nm a aproximadamente 5 micras en la superficie, dependiendo de la energía del haz y las características electroquímicas de la muestra.



**Figura 3.24. Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido MEB.**

Los electrones interactúan con los átomos de la muestra, produciendo varios tipos de señal (figura 3.25), que contienen información sobre la topografía de la superficie de la muestra y la composición. Los tipos de señales producidos por un SEM incluyen electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE), rayos X, entre otros, cada uno de los cuales puede ser detectado por los detectores específicos. El modo más común de detección es por electrones secundarios, aunque también se puede medir la difracción de los electrones retrodispersados como en la técnica EBSD, que también se ha empleado en esta tesis. Mediante la exploración de la muestra y la detección de los electrones secundarios, se crea una imagen que muestra la topografía de la superficie.

Las señales son el resultado de interacciones del haz de electrones con átomos de la superficie de la muestra o a poca profundidad. Debido a que el haz de electrones es muy estrecho, las micrografías MEB tienen una gran profundidad de campo dando un aspecto tridimensional, característica útil para la comprensión de la estructura de la superficie de una muestra.



**Figura 3.25. Esquema de la interacción del haz de electrones sobre la muestra y tipos de señales emitidos.**

### 3.6.1.1 Preparación de las muestras.

Para caracterizar microestructuralmente el tamaño de grano ultrafino y la formación de granos micrométricos, es decir la formación de estructuras bimodales, se llevó a cabo en todas las muestras un proceso de desbaste y pulido en pulidoras del laboratorio de preparación de muestras del departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la ETSEIB, modelo Alpha de la compañía Buehler. El desbaste se realizó con papel de carburo de silicio de diversos grosores, hasta llegar al de 2500 partículas por  $\text{cm}^2$ . Una vez llegado a este punto de desbaste, se procedió al pulido

con suspensión de diamante desde un tamaño de 6  $\mu\text{m}$  hasta un 1  $\mu\text{m}$  de diámetro de partícula abrasiva.

Posteriormente al pulido, se realizó un ataque químico que revelase los límites de grano por ataque preferencial. El reactivo escogido para nuestro hierro UF fue Nital diluido al 2%. Este reactivo es ampliamente utilizado para la mayoría de metales ferrosos según norma ASTM E407-07 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. El reactivo se preparó mezclando ácido nítrico concentrado con etanol de alta pureza en una proporción del 2% en volumen de ácido.

Debido al tamaño de grano UF, existe un gran volumen de límites de grano en el material y por tanto este es muy reactivo, lo que supone realizar ataques breves, generalmente del orden de 10 segundos. El ataque se lleva a cabo sumergiendo el compacto durante unos segundos en el reactivo, agitando la muestra. El proceso se detiene sumergiendo la muestra en agua destilada y posteriormente en metanol de alta pureza para facilitar el secado de la misma y evitar la aparición de manchas de secado que dificulten la observación de la microestructura.

#### *3.6.1.2 Determinación del tamaño de grano.*

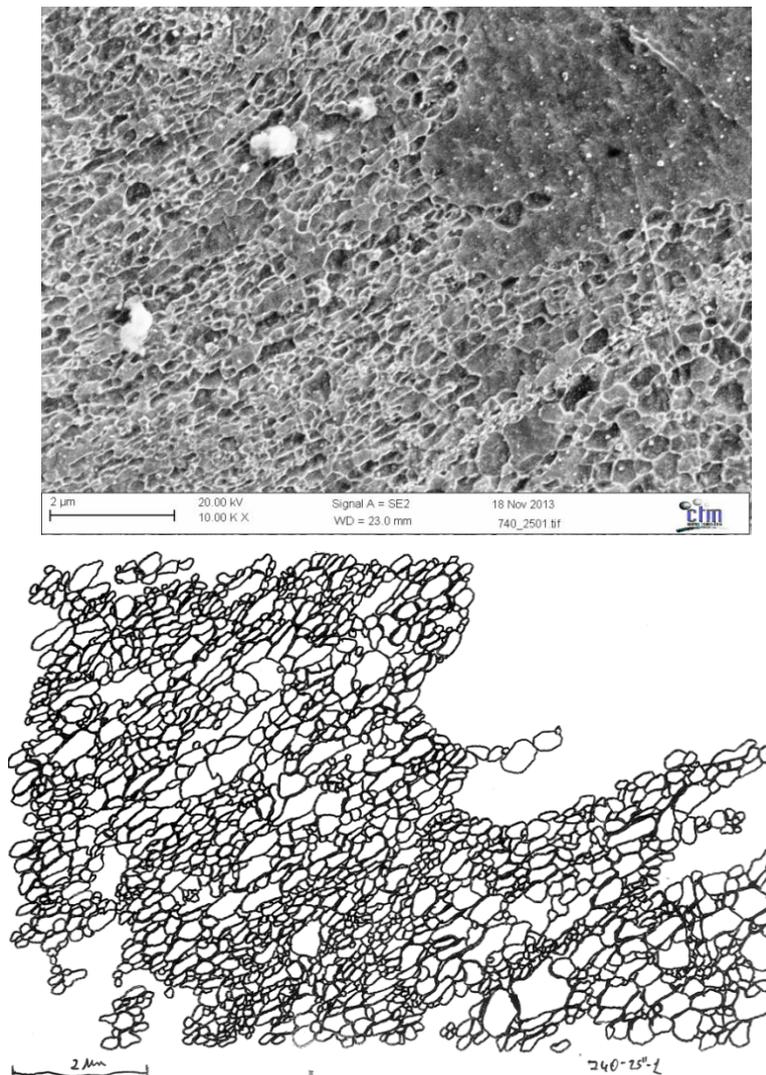
Como ya se ha comentado, el análisis se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB), mediante la detección de electrones secundarios para obtener una imagen de la superficie atacada. Dado el tamaño mayoritariamente UF de la microestructura, se contó con grandes poblaciones de cristales, lo que dificultó el cálculo manual de tamaño de grano. Para obtener una mayor precisión en los valores obtenidos y minimizar el factor humano, se trabajó con el software de análisis de superficie Buehler OMNIMET 5.3.

Las fotografías obtenidas por microscopía proporcionan una calidad de imagen suficiente para la determinación de los límites de grano visualmente, sin embargo, el contraste de la imagen no permite operar directamente con el software de tratamiento de imagen. Las imágenes se imprimieron y con la ayuda de folios de transparencia, se resaltó manualmente la microestructura sobre las transparencias, para determinar los límites de grano de forma que el software Omnimet pudiera detectar los bordes de grano de forma más precisa. Esas transparencias fueron escaneadas sobre fondo blanco, de modo que el programa pudiera detectar perfectamente los límites de grano.

### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

En la figura 3.26 se ilustra un ejemplo para una de las muestras estudiadas. La imagen superior, (figura 3.26-a) representa la fotografía obtenida por microscopía electrónica, donde se aprecia algún cristal de tamaño micrométrico rodeado de una matriz UF. La imagen inferior, (figura 3.26-b) es la microestructura obtenida de dicha fotografía, repasada sobre transparencia y que se llevó a análisis informático.

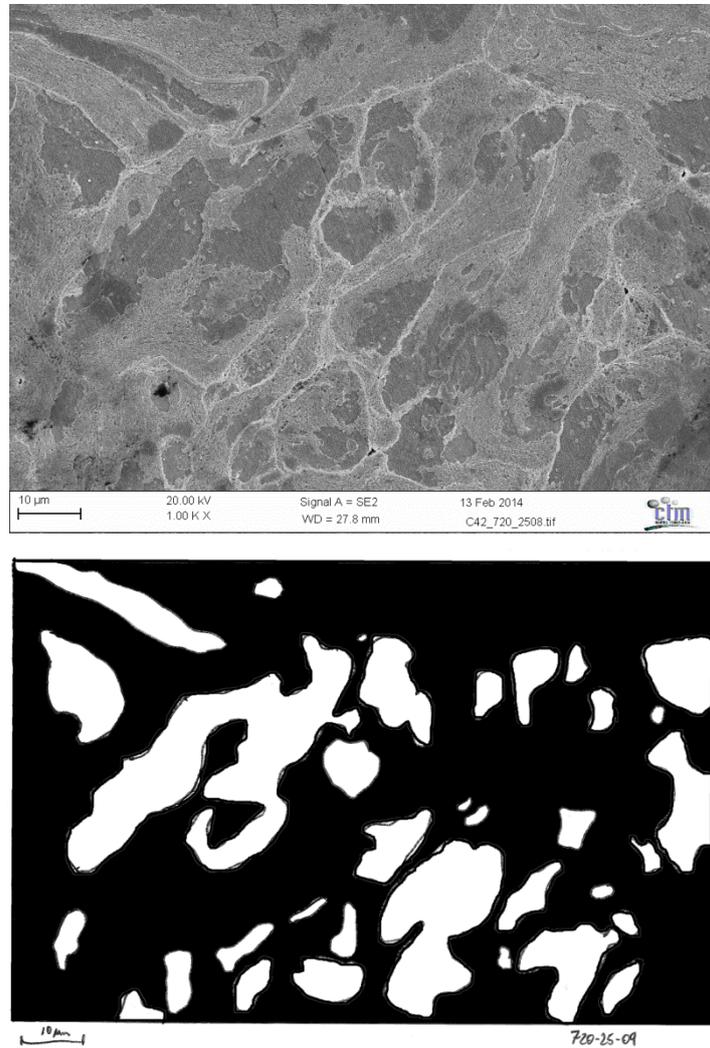
Una vez obtenida la mayor población de granos posible (siempre por encima de 1000 elementos por muestra como mínimo), se calculó el diámetro promedio así como la desviación estándar de cada muestra. Como convenio, se determinó que la población UF eran todos aquellos granos por debajo de 500 nm de diámetro circular, mientras que la población CG se refiere a los granos por encima de dicho valor. En todas las imágenes se tuvo en cuenta la escala de la fotografía para obtener el tamaño real de los granos, dado que no todas las imágenes se tomaron a la misma magnificación.



**Figura 3.26. a) Imagen MEB microestructura bimodal. b) Microestructura obtenida manualmente a partir de la imagen original para determinar tamaño de grano.**

3.6.1.2 Determinación del porcentaje de grano CG en las estructuras bimodales.

En cuanto a la determinación de la superficie ocupada por granos micrométricos o CG, (Coarse grain) se tomaron varias imágenes MEB a menor magnificación para todas las muestras, y se analizaron por un proceso de pulido y ataque químico idéntico al de determinación de tamaño de grano. En este caso, el trabajo manual efectuado sobre la fotografía consistió en identificar el contorno de todos los granos micrométricos presentes en la imagen, de modo que el software pudiera distinguir fácilmente las zonas superficiales compuestas por granos ultrafinos y zonas compuestas por granos CG. De este modo, se pudo determinar el área promedio ocupada por granos CG para todas las muestras.



**Figura 3.27. a) Imagen MEB microestructura bimodal. b) Área CG obtenida manualmente a partir de la imagen original para determinar la superficie bimodal.**

En la figura 3.27 se presenta un ejemplo del tratamiento de imagen sobre una de las fotografías. En la imagen superior se presenta la fotografía MEB. La imagen inferior corresponde a la misma imagen donde se ha contorneado los granos CG. A fin de diferenciar las regiones de grano ultrafino, estas se pintaron en negro. A partir de esta imagen, el software de tratamiento de imagen puede extraer el porcentaje superficial correspondiente a cada región. A fin de poder comparar este porcentaje superficial en todas las imágenes y extraer un valor promedio, se tuvo en cuenta la escala de las imágenes dado que no todas se tomaron a los mismos aumentos.

#### *3.6.1.3 Análisis EBSD.*

Paralelamente, se realizaron análisis con la técnica EBSD (Electron Backscattering diffraction) en un microscopio electrónico de barrido de efecto campo (FE-SEM) modelo JEOL JSM 7001-F, (figura 3.28) propiedad del departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la ETSEIB. Se seleccionaron muestras sin tratamiento térmico con comportamiento frágil, y muestras con tratamiento térmico convencional a 660°C, que como se verá en el capítulo de discusión de resultados, generaron una buena respuesta dúctil durante los ensayos de microtracción.

La preparación de las muestras para EBSD se llevó a cabo con un proceso de pulido idéntico al de preparación de muestras para la obtención de imágenes MEB, puliendo con suspensión de diamante hasta 1  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula de pulido. Seguidamente se llevó a cabo un proceso de pulido con sílice coloidal OPU con tamaño de partícula abrasiva de 200 nanómetros, durante un mínimo de 1 hora en una pulidora Struers Labopol-5 del laboratorio de preparación de muestras del departamento CMEM.

Este estudio se llevó a cabo para muestras sin tratamiento térmico y para muestras tratadas térmicamente de modo convencional a 660°C. Para las muestras con tratamiento térmico a 660°C, se analizaron las secciones de la zona de mordaza, donde no hubo deformación plástica durante el ensayo, y en la sección de longitud calibrada, donde la microestructura bimodal fue deformada. Se extrajeron datos de tamaño de grano a fin de comparar con los valores obtenidos por MEB, así como datos de la presencia de texturas cristalográficas y distribución de desorientación de límites de grano. Se trató de analizar los efectos de la deformación plástica en las poblaciones de granos NC y CG. Todas las mediciones se realizaron sobre la

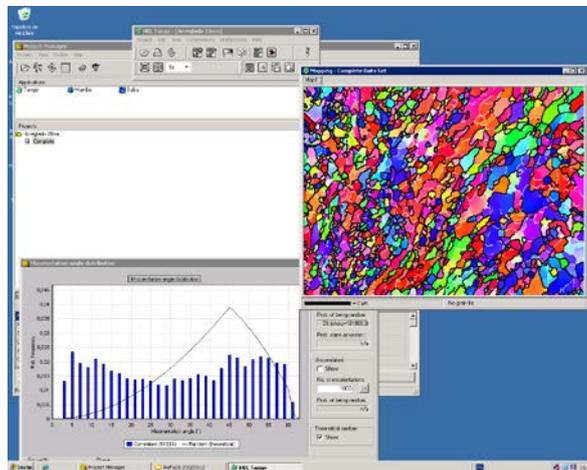
### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

superficie normal a la dirección de tracción. Los resultados se analizaron con el software específico Channel 5.

Dicho software cuenta con distintos módulos de trabajo dependiendo del tipo de análisis que queramos realizar. El módulo Tango (figura 3.29) ha sido el utilizado para llevar a cabo un análisis microestructural y de desorientación de los límites de grano. Este método ha permitido observar no solo la microestructura y las orientaciones cristalinas, sino también la presencia de subgranos o granos con ángulo de desorientación por debajo de  $15^\circ$ . Se extrajeron datos de tamaño de grano, subgrano y distribución de la desorientación entre límites de grano.



**Figura 3.28. Microscopio electrónico de barrido de efecto campo (FE-SEM) modelo JEOL JSM 7001-F.**



**Figura 3.29. Captura de pantalla del Software Channel 5, módulo Tango.**

### **3.6.2 Microscopía de transmisión.**

Para la caracterización de los óxidos presentes en el material, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 3.30 se ilustra el microscopio Philips CM30 empleado en esta tesis, con un voltaje acelerador de 300 kV. Dicho equipo es propiedad del Serveis Científico-Técnicos de la Universitat de Barcelona.



***Figura 3.30. Microscopio electrónico de transmisión (TEM) Phillips CM30.***

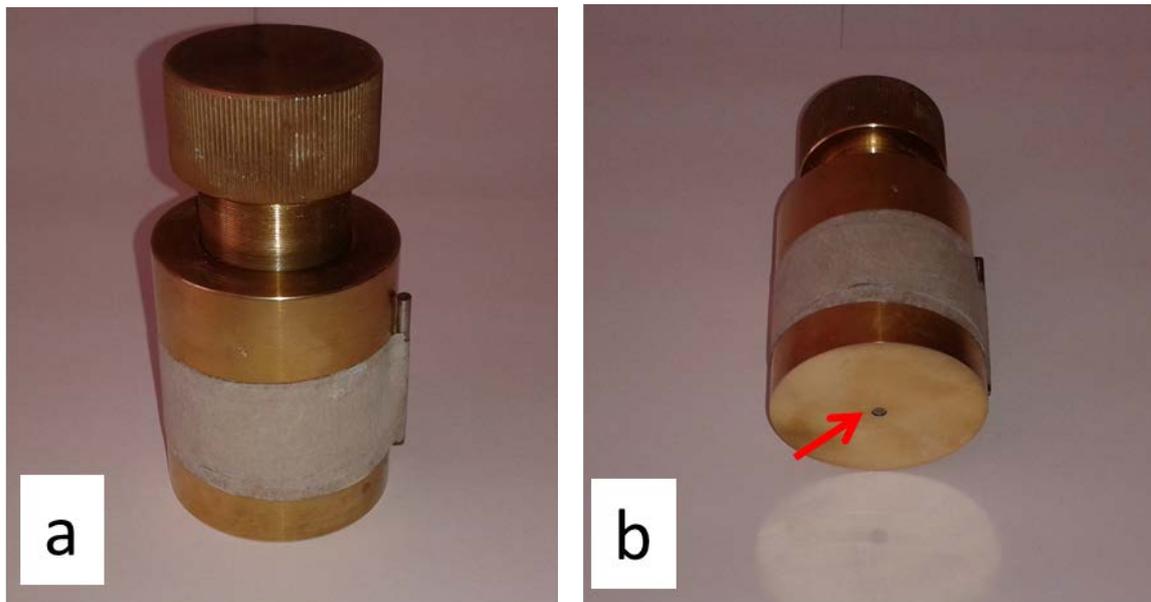
#### ***3.6.2.1 Preparación de muestras.***

Las muestras fueron rebajadas manualmente en una pulidora a velocidad mínima de rotación, empleando un papel de desbaste de grit 600, hasta un espesor de 300  $\mu\text{m}$  y posteriormente se troquelaron piezas circulares de 3 milímetros de diámetro, con el troquel expuesto en la figura 3.31. Las piezas troqueladas posteriormente se sometieron a un proceso de desbaste hasta dejar las piezas con un espesor de 100  $\mu\text{m}$ . Las piezas se rebajaron de esta forma y no directamente hasta 100  $\mu\text{m}$  porque un espesor tan bajo generaría problemas durante el troquelado. La muestra debe ser suficientemente gruesa para soportar la deformación generada durante el troquelado, ya que muestras demasiado delgadas pueden deformar o pandear o incluso llegar a romperse.



**Figura 3.31. Troquel para la obtención de muestras circulares de 3 mm de diámetro.**

Una vez troquelados, los discos se rebajaron manualmente hasta un espesor de 100  $\mu\text{m}$  con el dispositivo controlador de espesor presentado en la figura 3.32. En la figura 3.32-b, señalado con una flecha se aprecia en la base una ranura circular con un diámetro exacto de 3 milímetros para el encaje de los discos troquelados. Esto permite pulir con mayor comodidad la muestra sin peligro de extraviarla. Este dispositivo permite controlar exactamente el espesor rebajado en la muestra con precisión de micrómetros.



**Figura 3.32. Dispositivo controlador de espesor para el desbaste final de muestras TEM.**

Para el paso final de obtención de zonas lo suficientemente delgadas para resultar transparentes al haz de electrones (zona conocida como “playa”), se decidió aplicar un sistema de pulido por bombardeo iónico, en lugar de realizar un pulido electrolítico, debido a la fragilidad de las muestras consolidadas sin tratamiento térmico. Una vez rebajadas las muestras al espesor deseado, estas se cortaron en forma rectangular con una sierra de disco de diamante a bajas revoluciones. Para poder cortar la

muestra sin romperla ni perderla, el disco se pega en un portamuestras de cristal que sirve de soporte durante el corte. Una vez cortadas, estas se pegaron en un portamuestras de cobre especial para microscopio de transmisión, como se observa en la figura 3.33.



***Figura 3.33. Muestra cortada y colocada en un portamuestras de cobre para microscopio TEM.***

Una vez la muestra está montada se consigue la zona de observación con el sistema Ion Milling de adelgazamiento iónico, (figura 3.34). Esta técnica se basa en el adelgazamiento de la muestra mediante el disparo de iones de argón sobre la superficie del espécimen, que arrancan material paulatinamente. Los iones de argón se encuentran dentro de un plasma formado por descarga eléctrica, que es colimado en un haz muy concentrado mediante bobinas de inducción. Estas bobinas también aceleran los iones y los hacen incidir sobre la superficie del espécimen con un ángulo determinado de trabajo.

La muestra está montada dentro de una cámara de vacío sobre una base giratoria, lo que favorece una extracción de material uniforme por toda la superficie. Un filamento de neutralización evita la acumulación de carga positiva en la muestra a trabajar, a modo de toma de tierra.

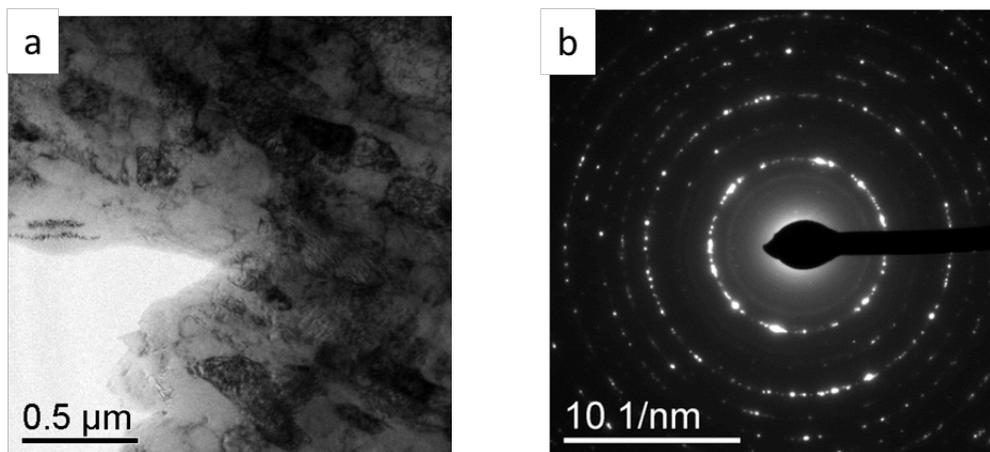
Este proceso, que puede durar más de 10 horas, se lleva a cabo hasta obtener regiones transparentes al paso de electrones, comúnmente llamadas “playas”, que permitirán analizar la microestructura y la presencia de nano-precipitados. El espesor de estas zonas se encuentra alrededor de pocos cientos de nanómetros.



**Figura 3.34. Ion Milling para preparación final de muestras TEM.**

**3.6.2.1 Identificación de óxidos.**

Se tomaron las fotografías obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión mediante el selector en modo difracción. Dicha técnica recoge todas las difracciones obtenidas por los planos de la muestra y las agrupa en función de su ángulo de difracción. Según la ley de Bragg,  $n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ , (donde  $d$  es el espacio interplanar,  $\sin \theta$  es el seno del ángulo de difracción y  $\lambda$  es la longitud de onda incidente) se colocan las difracciones en función de su espacio interplanar ( $d_{hkl}$ ) en la red recíproca, es decir la inversa de la red real  $d_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}}$ . Esta fotografía se denomina Selected Area Diffraction (SAD), presentada en la figura 3.35-b, y permite obtener el espectro de difracción.



**Figura 3.35. a) Imagen de transmisión de muestra sin tratamiento térmico. b) Selected Area Diffraction (SAD) correspondiente a la imagen de transmisión.**

### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

Una vez obtenido el espectro de difracción, este se trata con el software Digital Micrograph, que permite determinar la distancia recíproca  $\frac{1}{d_{hkl}}$  de cada familia de planos respecto al centro del espectro aplicando la escala 1/nm y calcular directamente los valores de espaciado interplanar  $d_{hkl}$ .

Se tomaron mediciones de espaciado interplanar en distintos puntos de los anillos pertenecientes a los planos de la ferrita como se muestra en la figura 3.36-a. Seguidamente se compararon los valores experimentales con los valores teóricos del hierro- $\alpha$  existentes en la bibliografía, mediante la comparación con la ficha Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), mostrada en la figura 3.37, para confirmar que efectivamente pertenecen a cristales de hierro. El pico más intenso para el hierro pertenece a la familia de planos {110}, con un espaciado interplanar de 0,202 nm. También se presentan intensidades inferiores para los planos {211} y {200} con una distancia de 0,117 nm y 0,143 nm respectivamente.

El mismo procedimiento se siguió para confirmar que el anillo interior, mucho más tenue, (Figura 33-b), correspondería a la presencia de óxidos de hierro. Estudios previos de Srinivasarao [Srinivasarao, 2009] y Ohsaki [Ohsaki, 2005] determinaron mediante microscopia de transmisión que el tenue anillo encontrado dentro del anillo principal para el hierro {110} correspondía a la estructura del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ya que las imágenes tomadas en campo oscuro a partir de los puntos de difracción de ese anillo revelaban la dispersión de partículas en el interior de la microestructura, tanto para granos CG como para granos ultrafinos. Dada la composición del material estudiado por los autores, dichos precipitados únicamente podían ser óxidos de hierro y hierro cromo.

Las fichas JCPDS correspondientes a los óxidos se presentan en las figuras 3.38 y 3.39. Tanto para los óxidos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  el pico principal pertenece a la familia de planos {311}. Para el óxido de hierro la distancia interplanar de este pico es de 0,2529 nm y para el óxido de hierro y cromo 0,2526nm. Esta proximidad provoca que los puntos de difracción se solapen sobre el espectro y por tanto aparecen como un solo anillo en el SAD. Dado que el hierro y cromo presentan características atómicas similares, la formación de óxidos tiende a combinar átomos de los dos elementos generando  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

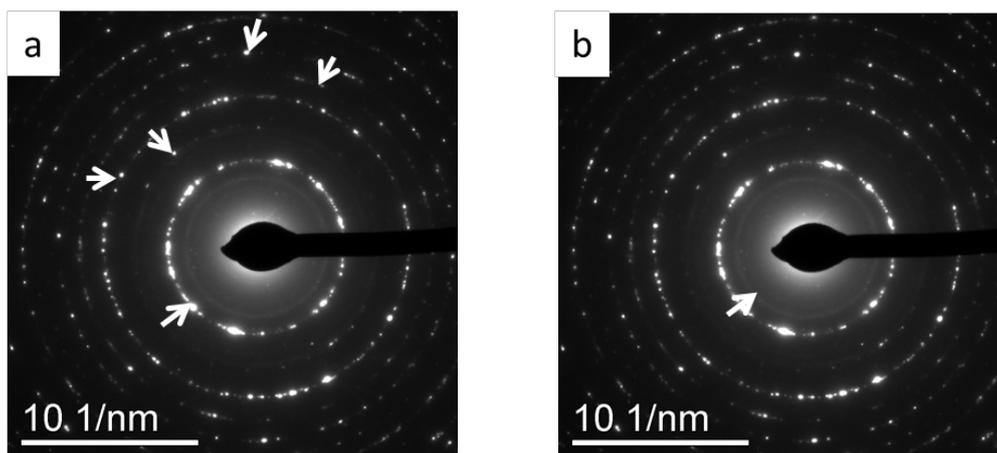


Figura 3.36. a) Espectro de difracción, señalados los anillos pertenecientes a la ferrita. b) Espectro de difracción con anillo interior correspondiente a la presencia de óxidos.

Se realizaron una media de 8 mediciones por anillo, marcados con puntos rojos en la figura 3.40. Los datos de espaciado interplanar se recogieron en una hoja de cálculo para obtener un valor medio y se compararon los valores de  $d_{hkl}$  experimentales con los establecidos por la bibliografía en fichas JCPDS, figuras 3.37, 3.38 y 3.39.

06-0696		Wavelength= 1.5405				
Fe	d(A)	Int	h	k	l	
Iron	2.0268	100	1	1	0	
	1.4332	20	2	0	0	
	1.1702	30	2	1	1	
Iron, syn	1.0134	10	2	2	0	
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:		
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.:				
	.9064	12	3	1	0	
	.8275	6	2	2	2	

Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 3 (1955)

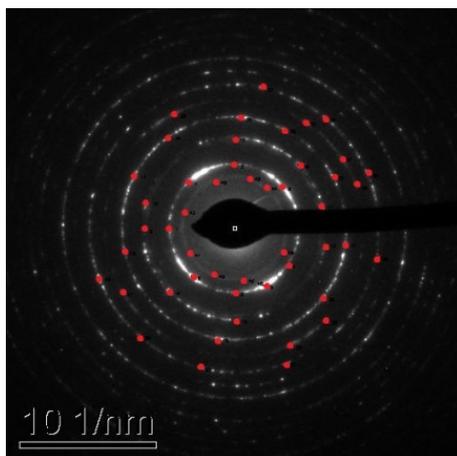
Figura 3.37. Ficha JCPDS para valores de espaciado interplanar para hierro.

65-3107		Wavelength= 1.540					
Fe3O4	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	
Iron Oxide	4.8442	68	1	1	1	.9624	
	2.9664	284	2	2	0	.9381	
	2.5298	999*	3	1	1	.9210	
	2.4221	73	2	2	2	.9155	
	2.0976	199	4	0	0	.8944	
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated				
Cut off:	Int.: Calculated	I/Icor.:	5.23				
	1.9249	12	3	3	1	.8796	
	1.7127	85	4	2	2	.8563	
Ref: Calculated from NIST using POWD-12++	1.6147	261	5	1	1	.8433	
Ref: N.Tombs, Acta Crystallogr., 4, 474 (1951)	1.4832	370	4	4	0	.8227	

Figura 3.38. Ficha JCPDS para valores de espaciado interplanar para óxido de hierro.

34-0140		Wavelength= 1.540			
Fe+2Cr2O4		d(Å)	Int	h	k l
Iron Chromium Oxide		4.839	13	1	1 1
		2.962	33	2	2 0
		2.526	100	3	1 1
Chromite, syn		2.418	7	2	2 2
Rad.: CuKα1	λ: 1.540598	2.0943	22	4	0 0
	Filter: Graph Mono	1.7105	11	4	2 2
	d-sp: Diff.	1.6125	39	5	1 1
Cut off:	Int.: Diffract.	1.4812	48	4	4 0
	I/Icor.:	1.4162	2	5	3 1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 19, 50 (1982)					

**Figura 3.39. Ficha JCPDS para valores de espaciado interplanar para óxido de hierro y cromo.**



**Figura 3.40. Ejemplo de espectro de difracción tratado mediante software Digital Micrograph para obtener los valores de espaciado interplanar.**

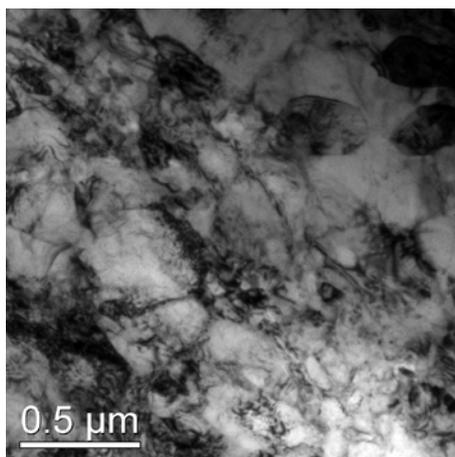
### 3.6.2.1 Caracterización de los óxidos.

Una vez confirmada la presencia de los precipitados, se procedió a la caracterización de los mismos para determinar su tamaño promedio y la fracción en volumen presente para cada muestra. La determinación visual de los precipitados en las imágenes de campo claro presenta complicaciones debido a su difícil identificación. En las fotografías de campo claro, existen zonas más brillantes según el número de electrones desviados al pasar por esa zona. Si el número de electrones difractados es muy grande esa región pierde brillo, lo que genera contraste como en el ejemplo de la figura 3.41.

Así pues, analizando las fotografías en campo claro las zonas o puntos oscuros podrían corresponder a la presencia de un precipitado, pero también podría ser debido a una orientación propia de un grano, solapamiento de varios granos debido a su pequeño tamaño, a un mayor espesor de la muestra en esa región, a la presencia de

dislocaciones u otra especie de precipitado que no pertenezca a los óxidos mencionados, como por ejemplo algún carburo.

Para solventar este problema, se puede trabajar solo con los electrones difractados en un ángulo específico. Tomando el espectro de difracción se selecciona analizar las zonas que difractan los electrones correspondientes al círculo interior del espectro y que se sabe corresponden a la familia de planos propia de los óxidos de hierro y hierro-cromo. Este proceso se lleva a cabo en varios puntos del anillo interior como se muestra en la figura 3.42, correspondiente a la imagen en campo claro mostrada en la figura 3.41. De esta manera se obtienen imágenes que se denominan de campo oscuro, donde solamente brillan las zonas que difractan sobre esa familia de planos, quedando el resto de la imagen oscura. En la figura 3.42 se muestra un ejemplo de tres imágenes en campo oscuro pertenecientes a la misma región representada en la figura 3.41, enfocando en tres puntos distintos del anillo interno del espectro de difracción marcados con letras, (figura 3.42-d).

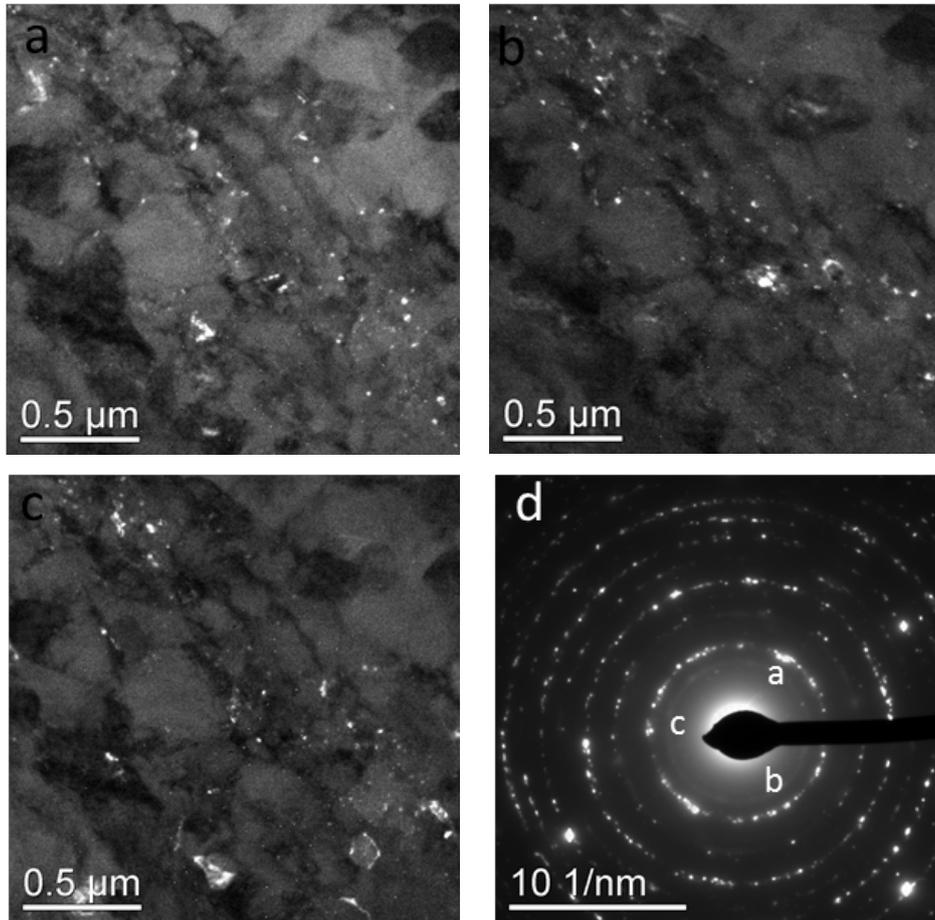


**Figura 3.41. Imagen de transmisión en campo claro de la muestra tratada en horno tubular a 675°C.**

En la figura 3.42 los puntos y zonas más brillantes corresponden básicamente a precipitados de óxido de hierro y hierro-cromo, con lo que se garantiza una mejor identificación y posterior caracterización. De esta manera se pueden analizar las fotografías mediante software de tratamiento de imágenes para medir el tamaño y número de precipitados presentes además de calcular el área superficial que ocupan.

Para determinar el tamaño de los óxidos se tomaron medidas en diámetros perpendiculares para cada uno de ellos, y obtener un diámetro de partícula promedio. Una vez obtenido, se calculó el área circular que ocupan cada uno de ellos y se sumaron todos los que aparecen en una fotografía determinada. Se calculó después el área de la fotografía, con lo que se obtuvo el área superficial que ocupan los óxidos en

ella. Se analizaron varias fotografías para cada muestra, a fin de ampliar la estadística del tamaño promedio de precipitados y obtener un valor medio de área superficial, que trataremos como fracción en volumen de precipitados.



**Figura 3.42. Imágenes de transmisión en campo oscuro de la muestra tratada en horno tubular a 675°C, zonas brillantes pertenecientes principalmente a la presencia de óxidos.**

Para poder identificar el 100% de los óxidos presentes en la región estudiada, se deberían analizar todos los puntos del anillo interno del espectro de difracción. Sin embargo es muy difícil poder mantener las condiciones de análisis, de modo que en la mayoría de ocasiones no se han podido identificar todos los óxidos presentes por este método.

Para conseguir un valor más cercano al real, se han inspeccionado todas las fotografías utilizadas en campo claro, y se han añadido más precipitados que a pesar de tener morfologías y aspectos similares a los óxidos detectados, no se han podido identificar mediante las fotografías en campo oscuro. De este modo se trabajó con dos grupos de óxidos. Por un lado, los óxidos caracterizados directamente mediante imágenes de transmisión en campo oscuro, denominados a partir de ahora *óxidos*

### Capítulo 3. Procedimiento Experimental

*revelados*. Y en segundo lugar, una ampliación de óxidos tomados a partir de las imágenes de transmisión en campo claro, denominados *óxidos totales*.



# 4. RESULTADOS

---

## 4.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL.

### 4.1.1 Estudio del material consolidado base.

Se caracterizaron en primer lugar algunos compactos de polvo de hierro UF consolidados a 500°C, dado que este material presenta la microestructura base de la que parten el resto de muestras, independientemente del tratamiento térmico que se aplique después.

#### 4.1.1.1 Análisis de composición.

Se llevaron a cabo análisis para la determinación de la composición del polvo de hierro después del proceso de molienda mecánica, y después del proceso de consolidado. Se caracterizaron los contenidos en metales en el material, así como el contenido en oxígeno, carbono, nitrógeno y azufre.

En la tabla 4.1 se resumen las composiciones del polvo de hierro original proporcionada por el fabricante, del polvo de hierro después de la MM y después del proceso de consolidación. El polvo de hierro original contiene impurezas de oxígeno y carbono que más tarde influirán en el comportamiento mecánico del material. El contenido en dichas impurezas varía durante el proceso de fabricación de los compactos, como se explicará a continuación.

En la tabla 4.1 la mayoría de elementos metálicos aparecen solamente en el hierro consolidado. Esto se debe al tipo de análisis al que se sometió las distintas muestras. Para el material consolidado se utilizó espectrometría de emisión óptica por arco eléctrico para determinación de elementos metálicos, proceso que no se realizó con el polvo molido. El motivo obedece al sistema de operación del equipo, que necesita trabajar con material másico. La composición de elementos metálicos para el polvo molido y polvo consolidado es la misma. En cuanto al polvo molido, se realizaron ensayos para determinar el contenido en carbono y azufre mediante análisis de gases de combustión con un analizador "LECO CS-200", y mediante la técnica LECO de fusión en gas inerte para analizar el oxígeno y nitrógeno.

La aparición de impurezas en el polvo de hierro molido tiene su origen en la contaminación producida durante la molienda mecánica. La fricción e impactos de las partículas de polvo contra las bolas y las paredes del vial generan un desgaste de las mismas y una transferencia de material al polvo de hierro. Se produce entonces un aleado mecánico que varía la composición del polvo de hierro final. Dada la naturaleza de los viales y de las bolas

#### Capítulo 4. Resultados

de molienda, los elementos con mayor presencia en el hierro molido, entre 0,06% y 0,9% en peso, son el carbono, manganeso, cromo y níquel. Las bolas de molienda están fabricadas con acero templado al cromo, que aportan impurezas de cromo, manganeso y carbono al material. En cuanto a los viales, estos están fabricados en acero inoxidable austenítico, lo que deriva en contaminación de cromo, níquel y manganeso.

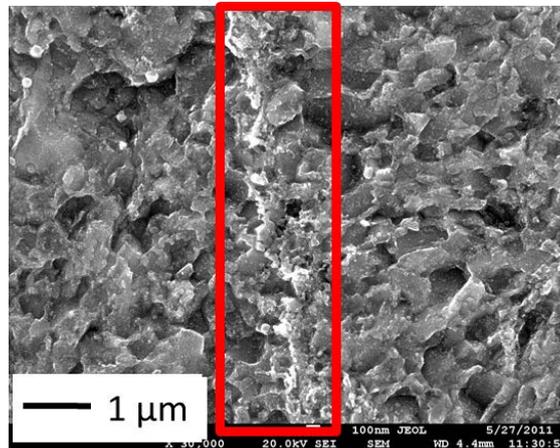
**Tabla 4.1. Composición química detallada del polvo de hierro inicial.**

Elemento	Polvo inicial (%)	Polvo Molido (%)	Consolidado (%)
C	0,002	0,026	0,06
S	0,007	0,021	0,025
P	0,01	-	0,01
O	0,11	0,17	0,018
N	-	0,012	0,012
Si	0,004	-	0,021
Mn	0,02	-	0,214
Cr	-	-	0,925
Mo	-	-	0,037
Ni	-	-	0,481
Co	-	-	0,019
Cu	-	-	0,047
Ti	-	-	0,001
W	-	-	0,016
Fe	Balance	Balance	Balance

El aumento en el contenido en carbono que se observa después de la consolidación se debe a la adición de cera EBS para el proceso de compactación. Esta cera se añade para facilitar el proceso de compactación, y se degrada a baja temperatura, pudiendo quedar pequeños residuos en forma de ceniza. Este carbono adicional puede encontrarse junto a un porcentaje importante de óxidos entre las partículas de hierro compactadas, como se muestra en la figura 4.1. Dado que la temperatura de compactación es relativamente baja, 500°C, se puede promover un proceso de difusión de parte de ese carbono hacia la microestructura, aunque de forma débil.

Respecto al contenido en oxígeno, este aumenta básicamente durante el proceso de MM, del 0,11% a un 0,17%. Este aumento es un fenómeno común en los procesos de molienda mecánica para hierro puro y que aumenta cuanto mayor es el tiempo de molienda, a pesar de realizar todo el proceso bajo atmósfera inerte. Umemoto et al. [Umemoto, 2001], reporta que para moliendas de 720 ks, el contenido en oxígeno aumenta en más de un orden de magnitud desde un 0,003% a 0,07% en peso. El oxígeno así como elementos como el carbono o cromo, quedan en disolución dentro de la red cristalina del hierro en una distribución de los átomos heterogénea, debido a la alta deformación inducida durante la molienda mecánica [Srinivasarao, 2008]. Los átomos de oxígeno y cromo quedan repartidos principalmente cerca de los límites de grano. El posterior proceso de consolidado produce la

difusión de dichos átomos y la formación de compuestos. La magnitud de esa difusión dependerá principalmente de la temperatura de consolidación, pero debido a la poca solubilidad del oxígeno en la ferrita, la mayor parte de los átomos de oxígeno y cromo migran en los bordes de grano y puntos de triple unión, formando principalmente precipitados de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .



**Figura 4.1. Micrografías MEB de muestras consolidadas sin tratamiento térmico. Detalle de una zona de unión entre partículas de Fe, presencia de restos de carbono y oxígeno. Compactado a 500°C.**

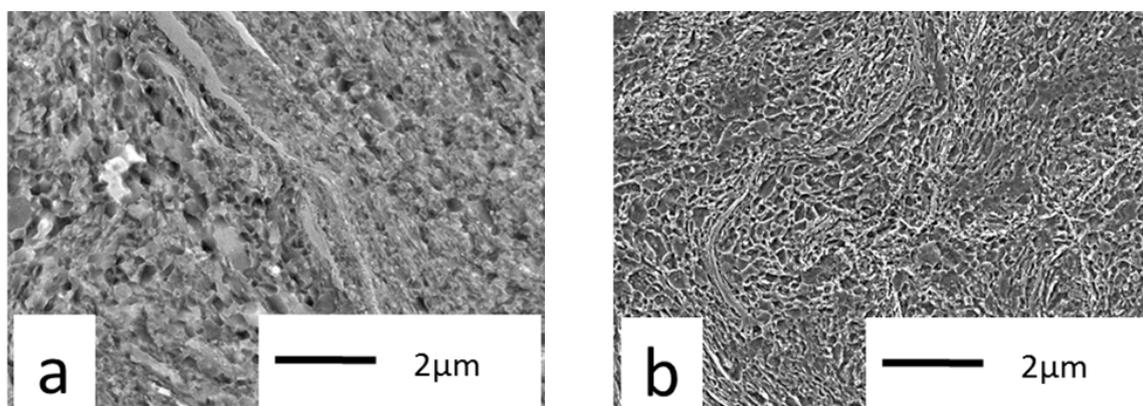
Por otra parte, se debe considerar la presencia de óxido de hierro ya existente en el polvo inicial, que se encuentra en la superficie de las partículas. Durante el proceso de molienda estos óxidos se fragmentan y se introducen en la microestructura por un proceso de aleado mecánico. Del mismo modo que se produce un refinamiento en el tamaño de grano por el proceso SPD, estos precipitados también sufren una disminución de su diámetro hasta el rango nanométrico. Los precipitados generados de esta forma se encuentran repartidos en el interior de los granos de ferrita, a diferencia de los formados por el proceso de disolución atómica más difusión. Al final de la molienda, además, las superficies de las partículas son muy reactivas y se produce oxidación en la superficie, que genera las zonas con precipitados detalladas en la figura 4.1.

Sin embargo, después del proceso de consolidado no se aprecia un aumento ostensible de la contaminación por oxígeno debido al método de consolidación del polvo, siempre bajo atmósfera inerte. El ligero aumento del contenido en oxígeno entre la MM y la consolidación se produce de forma superficial en las partículas de hierro. Respecto a otros elementos, se observa un aumento en el contenido de azufre durante la molienda, debido a la contaminación propia de la MM, y un ligero aumento después de la consolidación. Este aumento puede proceder de la utilización de disulfuro de molibdeno como lubricante del molde de compactación durante el proceso de consolidación. Este lubricante también aporta trazas de molibdeno en la composición final.

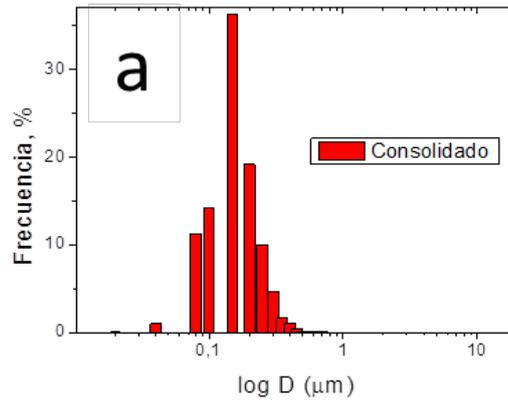
4.1.1.2 Análisis de la microestructura por Microscopía Electrónica de Barrido.

La microestructura de los compactos sin TT analizados por microscopía electrónica de barrido (MEB) se compone en su totalidad por granos nanocristalinos y ultrafinos. En la figura 4.2 se presentan dos micrografías donde se aprecia como el tamaño de grano está en el rango NC y UF, así como una cierta orientación de los granos en el interior de cada partícula original. Esta orientación se produce por la deformación de las partículas de polvo de hierro durante la molienda y posterior consolidación, debido a que este polvo es relativamente blando y dúctil comparado con polvo de hierro molido con mayor contenido en oxígeno, como se estudió en trabajos previos del grupo [Tejedor, Benito, 2010]. Esta diferencia se explica puesto que el material en estudio contiene poco contenido de oxígeno, que genera menor presencia de precipitados en la microestructura. Este fenómeno de orientación cristalina se apreció especialmente en estas muestras, ya que en los especímenes con tratamiento térmico desaparece al crecer el grano. Además, se pueden observar también líneas de unión entre las partículas de polvo.

En la figura 4.3 se representa el histograma de distribución de tamaño de grano de la muestra consolidada, respecto a la frecuencia de cada población. Dado que el rango de diámetros de grano es muy amplio, este se representa en escala logarítmica. El histograma de las poblaciones de granos presenta la forma característica de una distribución log-normal. En estadística, la distribución log-normal es una distribución de probabilidad de una variable aleatoria cuyo logaritmo esté normalmente distribuido. Es decir, que si el diámetro promedio de grano es una variable aleatoria con una distribución normal, entonces  $\log(X)$  tiene una distribución log-normal. Para el material en cuestión, la mayoría de la muestra se encuentra en un rango cercano a 150 nm, con un pequeño número de granos que superan la barrera del rango ultrafino, 500nm.



**Figura 4.2. Micrografías MEB de muestras consolidadas sin tratamiento térmico. a) Detalle de una zona de unión entre partículas de Fe, compactado a 500°C. b) Microestructura UF.**



**Figura 4.3. Histograma distribución tamaño de grano para muestra consolidada.**

La tabla 4.2 resume el tamaño promedio de grano UF para la muestra consolidada, así como el porcentaje superficial de fase con grano ultrafino (UF) y micrométrico o “coarse grain” (CG), que para esta última, es 0%. Como se ha explicado ampliamente en el apartado 3.6.1.2 del procedimiento experimental, estos valores se calcularon mediante un software de tratamiento de imágenes Omnimet, a partir de fotografías MEB previamente procesadas. Se trabajó manualmente sobre dichas imágenes para determinar los límites de grano de forma que el software Omnimet pudiera detectar los bordes de grano de forma más precisa.

Una vez obtenida la mayor población de granos posible (siempre por encima de 1000 elementos por muestra como mínimo), se calculó el diámetro promedio así como la desviación estándar de cada muestra. Como convenio, se determinó que la población UF eran todos aquellos granos por debajo de 500 nm de diámetro circular, mientras que la población CG se refiere a los granos por encima de dicho valor que escapan de la distribución log-normal. No se consideró una población nanocrystalina, ya que por definición se refiere a granos con diámetro inferior a 100 nm. En el presente material, se encuentran algunos granos en ese rango, pero la mayoría de la población se ubica en el rango ultrafino.

**Tabla 4.2. Diámetro promedio de grano de la fracción UF y CG. Porcentajes de fase UF y CG para material consolidado.**

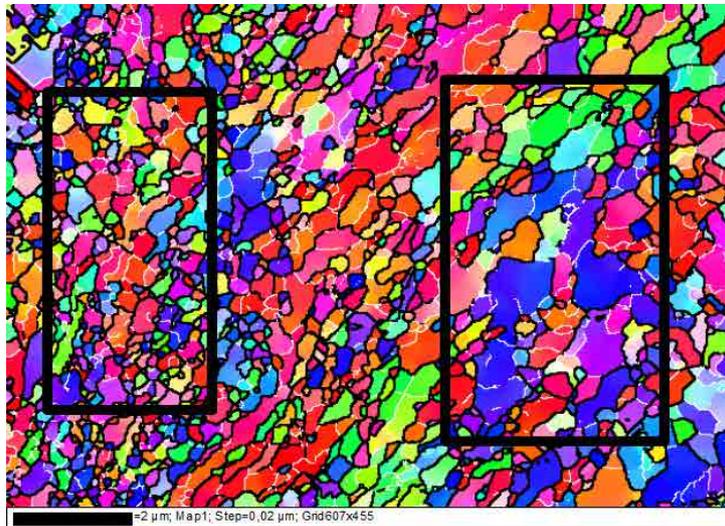
Muestra	Grano UF μm	Grano CG μm	% UF	% CG	Diámetro Promedio μm
Consolidado	0,15 ± 0,07		100%	0%	0,15

4.1.1.3 Análisis EBSD.

Se realizaron análisis EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) para la muestra consolidada a fin de establecer el mapa de desorientaciones y la textura del material consolidado sin tratamiento térmico.

La figura 4.4 representa el mapa EBSD de una de las muestras en cuestión, obtenido mediante el software Channel5. En ella se pueden distinguir diferentes poblaciones de granos con orientaciones distintas. Ciertas regiones presentan granos equiaxiales, mientras que en otras los granos se presentan orientados en una determinada dirección. Esta diferencia respecto a la orientación corresponde a la deformación propia del proceso de molienda mecánica más consolidación, y que ya se observó en el análisis MEB.

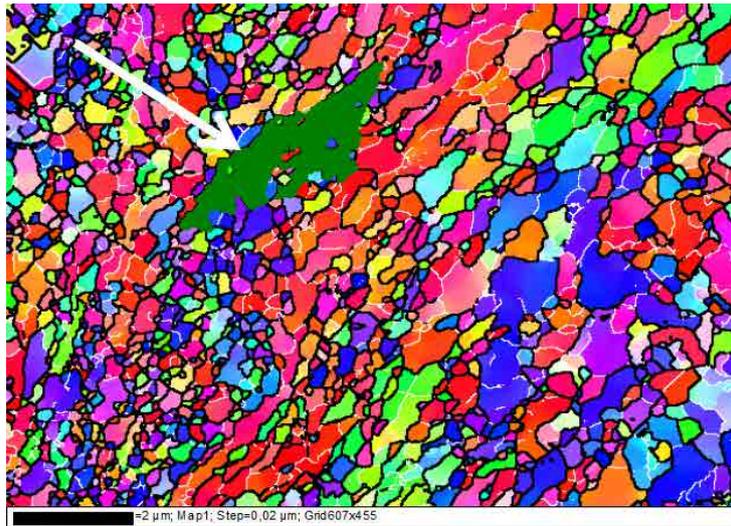
Esta diferencia en regiones tan cercanas de una misma muestra se atribuye a que ambas regiones pertenecen a distintas partículas de polvo de hierro originales, que han sido deformadas de distinta forma y consolidadas de manera aleatoria. En dicha microestructura, los límites de grano con un ángulo de desorientación mayor a  $15^\circ$  se representan con una línea negra, mientras que los subgranos, con un ángulo inferior a  $15^\circ$ , se distinguen con una línea fina de color blanco.



**Figura 4.4. Mapa EBSD de la muestra sinterizada sin tratamiento térmico, con poblaciones de grano UF pertenecientes a diferentes partículas.**

Analizando la microestructura que se presenta en la figura 4.5, se muestra la misma imagen que en la figura 4.4, resaltando en ambas figuras los límites de grano de ángulo alto. Sin embargo, también se descubren algunos granos irregulares de mayor tamaño, con una gran cantidad de subestructura en su interior. Uno de estos granos queda detallado en la figura 4.5, señalado con una flecha. A este respecto, esta característica del polvo de hierro en cuestión se ha considerado como el factor de mayor importancia para la generación de

crecimiento de grano heterogéneo en el material. El desarrollo de las estructuras bimodales durante los tratamientos térmicos responde a la evolución de estos granos CG durante el tratamiento térmico, durante el cual su subestructura interna recrystaliza y sufre un proceso de coalescencia, dejando finalmente un grano independiente con una única orientación cristalina. A partir de este punto, el crecimiento de estos granos CG al lado de una población de grano que no ha comenzado a crecer, termina generando las distintas estructuras bimodales.

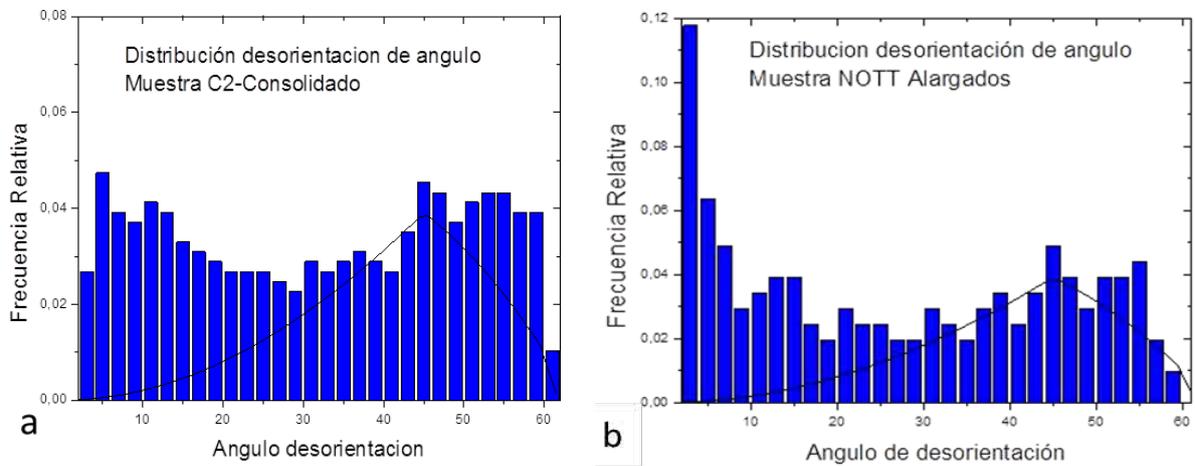


**Figura 4.5. Mapa EBSD de la muestra sinterizada sin tratamiento térmico, detalle de un grano CG con subestructura en su interior.**

En la figura 4.6 se presenta la distribución de los ángulos de desorientación entre granos, tanto en el conjunto de la muestra, como separadamente en la región donde los granos existentes presentan una morfología alargada y aparentemente una mayor cantidad de subestructura en su interior.

La figura 4.6-a representa el histograma de distribución de los ángulos de desorientación entre granos para la muestra general. Sobre dicho histograma se muestra una línea que representaría la distribución ideal de un material totalmente recrystalizado. Comparando la tendencia del histograma con la curva teórica, resulta evidente que el material no responde al patrón establecido de distribución de desorientación cristalina para un material totalmente recrystalizado. Tomando los valores de desorientación obtenidos, se aprecia que existe un porcentaje del 22% de granos con una desorientación por debajo de  $15^\circ$ . Por otro lado, la microestructura del hierro UF obtenido por MM y posterior consolidación todavía retiene una cantidad importante de deformación. Este hecho se explica debido a la baja temperatura empleada para el proceso de compactación, que ha producido una recrystalización incompleta.

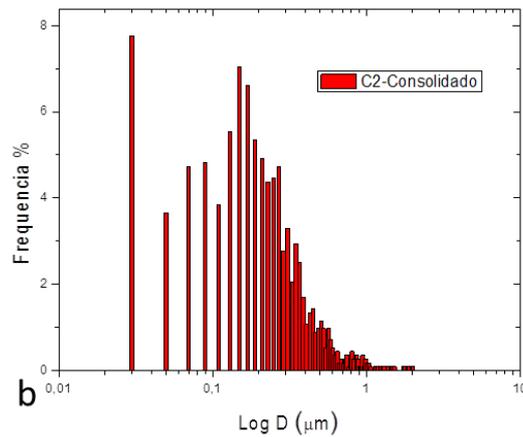
En la figura 4.6-b se expone el histograma de distribución de la desorientación en límites de grano para una zona con población de granos irregulares con subestructura interior. En este histograma también se presenta la curva teórica de un material recristalizado. Para esta región se detectó una diferencia respecto a la fracción de material subestructurado en la muestra total. La mayoría de granos presenta una desorientación de grano alta, ( $>15^\circ$ ), sin embargo existe una población importante de subgranos, es decir, granos con una desorientación por debajo de  $15^\circ$  aproximadamente del 37%, frente al 22% encontrado en la muestra general. En esta región, hay mayor cantidad de subestructura en el interior de los granos irregulares, que son de mayor tamaño, lo que se traduce en un pico más intenso en la parte baja del histograma, entre  $3^\circ$  y  $5^\circ$  de desorientación. Este pico también se encuentra en la figura 4.6-a, pero su intensidad es menor.



**Figura 4.6. a) Histograma de la distribución de la desorientación de límites de grano de la muestra sinterizada b) Histograma de la distribución de la desorientación de límites de grano de la población de granos alargados.**

La figura 4.7 muestra la distribución de tamaño de grano, obtenido mediante el software Channel5. De este modo, se encuentra que para la muestra consolidada existe la presencia de granos CG por encima de 1 micrómetro, y el diámetro promedio es superior al calculado por el proceso descrito en el apartado de análisis microestructural.

## Capítulo 4. Resultados



**Figura 4.7. Distribución de tamaños de grano para la muestra consolidada contando únicamente los límites de grano con un ángulo de desorientación de más de 15°.**

Mientras en el primero el tamaño de grano promedio para esta muestra era de 146 nm con una desviación estándar de 70 nm, con este sistema, el tamaño de grano es de 205 nm, con una desviación estándar de 200 nm. Esta diferencia derivada de la presencia de subestructura deberá ser tomada en cuenta, aunque también hay que tener en cuenta que si bien el software de análisis EBSD permite distinguir entre granos y subgranos, el área superficial y las poblaciones analizadas son menores comparadas con el sistema de análisis MEB.

Otro apartado es el análisis de las texturas presentes en el material, que se obtuvieron mediante los ODF (Orientation Distribution Function) de la muestra general, sin tener en cuenta una población equiaxial u orientada. Se estudió la sección a  $\varphi^2=45^\circ$ , representada en la figura 4.8, para detectar las componentes presentes. Para la muestra consolidada a 500°C se detectó la presencia de componentes de la textura  $\alpha$  (FD= 5,4) {110} (112) y {110} (223), correspondientes a un metal bcc deformado en frío, y una menor presencia de fibra y que correspondería a un material deformado en frío y posteriormente recristalizado. Estos resultados pueden encajar con el historial del material, dado que la muestra está fuertemente deformada en frío por el proceso de molienda mecánica y también parece haber sufrido procesos de recuperación y una cierta recristalización durante la etapa de consolidación.

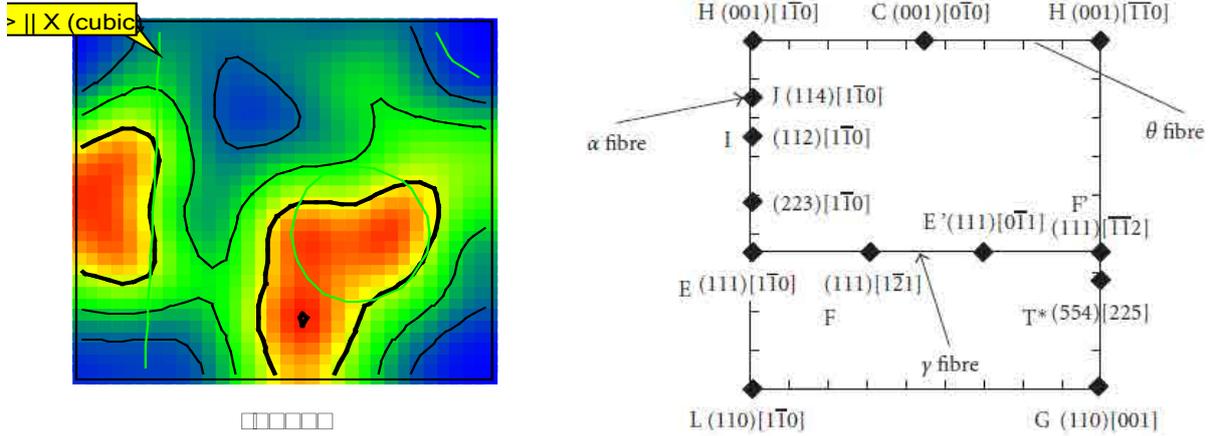


Figura 4.8. Sección ODF corte  $\phi^2=45^\circ$  de la muestra sinterizada. Componentes de texturas ideales en un metal BCC.

#### 4.1.1.4 Durezas del material consolidado.

En la figura 4.9 se ha graficado las durezas de los compactos antes de ser sometidos a los distintos tratamientos térmicos. Los valores de dureza oscilan entre los 450 HV y 470 HV, con un valor promedio de  $460 \pm 10$  HV. Dicho valor permite confiar en la reproducibilidad del proceso de molienda más compactación. Cabe notar que los compactos para tratamiento térmico de Ultra-Fast Annealing se prepararon con el doble de espesor, 2 milímetros, lo cual podía hacer pensar que presentarían algunas diferencias. Sin embargo, el promedio de dureza de esas muestras es también de 460 HV, con una desviación estándar menor, de 6 HV.

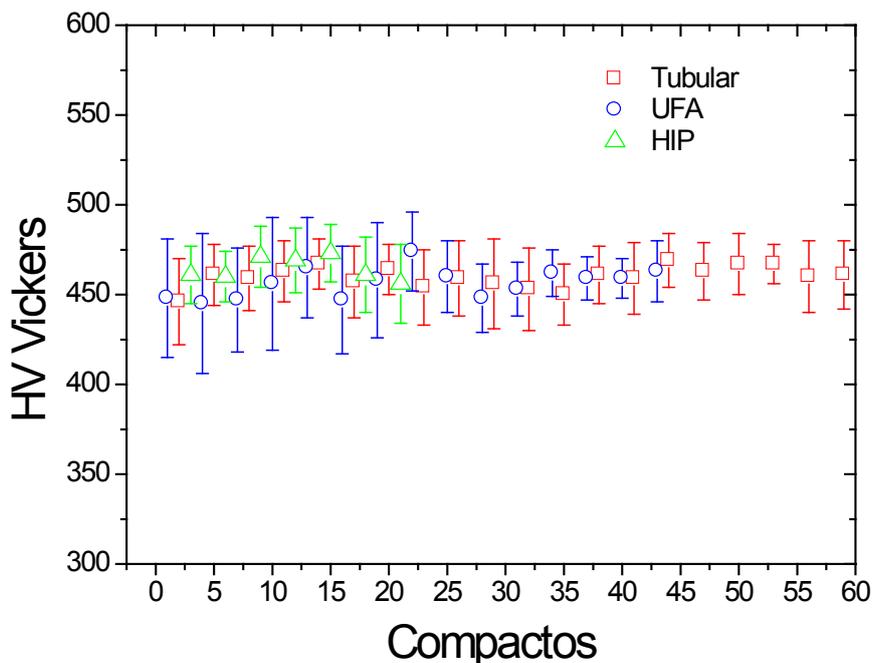


Figura 4.9. Durezas de los compactos antes de aplicar tratamiento térmico.

#### 4.1.2 Evolución del tamaño de grano según tratamiento térmico y obtención de distribuciones bimodales.

Durante la realización de esta tesis se han propuesto tres métodos distintos para realizar el proceso de tratamiento térmico. La finalidad de dichos tratamientos es generar un crecimiento de grano heterogéneo que finalice con la obtención de una microestructura bimodal, constituida por una matriz de granos nanocristalinos, rodeando granos recristalizados con un tamaño micrométrico. A continuación se presentan los resultados obtenidos en cuanto a evolución microestructural para cada método según las temperaturas y tiempos utilizados.

##### 4.1.2.1 Evolución microestructural obtenida mediante tratamientos térmicos convencionales.

Se fabricaron los compactos bajo las condiciones descritas en el apartado de procedimiento experimental y se sometieron a tratamientos térmicos de 30 minutos a temperaturas desde 625° a 675°, analizando la microestructuras resultantes.

Las figuras 4.10 y 4.11 muestran las microestructuras obtenidas por microscopía electrónica de barrido MEB de los diferentes compactos. A partir de ellos se puede determinar la evolución del crecimiento de grano durante los TT realizados a distintas temperaturas. En la figura 10 se muestran los tratamientos a 625°C y 640°C que no generaron crecimiento de grano heterogéneo, mientras en la figura 4.11 se representan los tratamientos a 645°C, 650°C, 660°C y 675°C, en los que se observa la aparición de una microestructura bimodal.

Para las muestras tratadas a 625°C y 640°C (figura 4.10), las imágenes obtenidas mediante MEB no muestran ninguna generación de crecimiento heterogéneo de grano, aunque se observa un ligero crecimiento en el tamaño de grano UF. A pesar de dicho crecimiento de grano, se sigue observando en la microestructura la deformación procedente de la molienda. Estas temperaturas de tratamiento no han producido una recristalización suficiente para que el crecimiento de grano elimine la orientación de la microestructura.

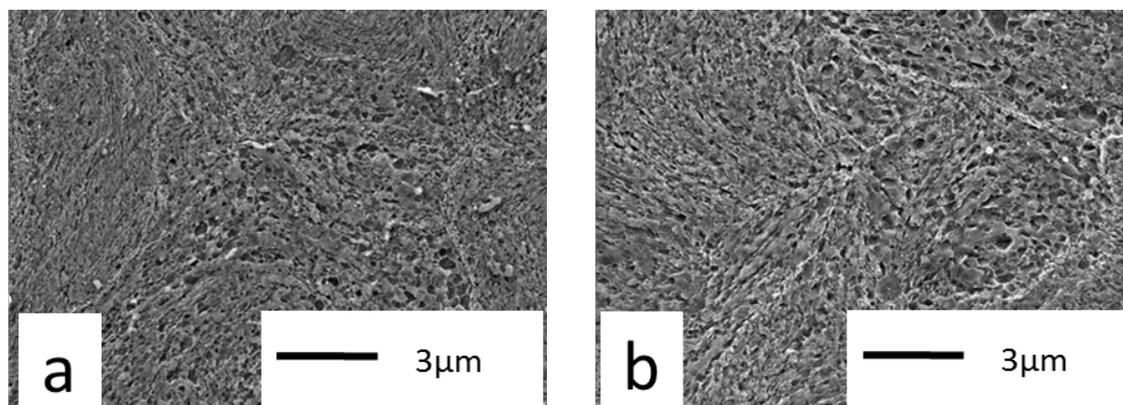
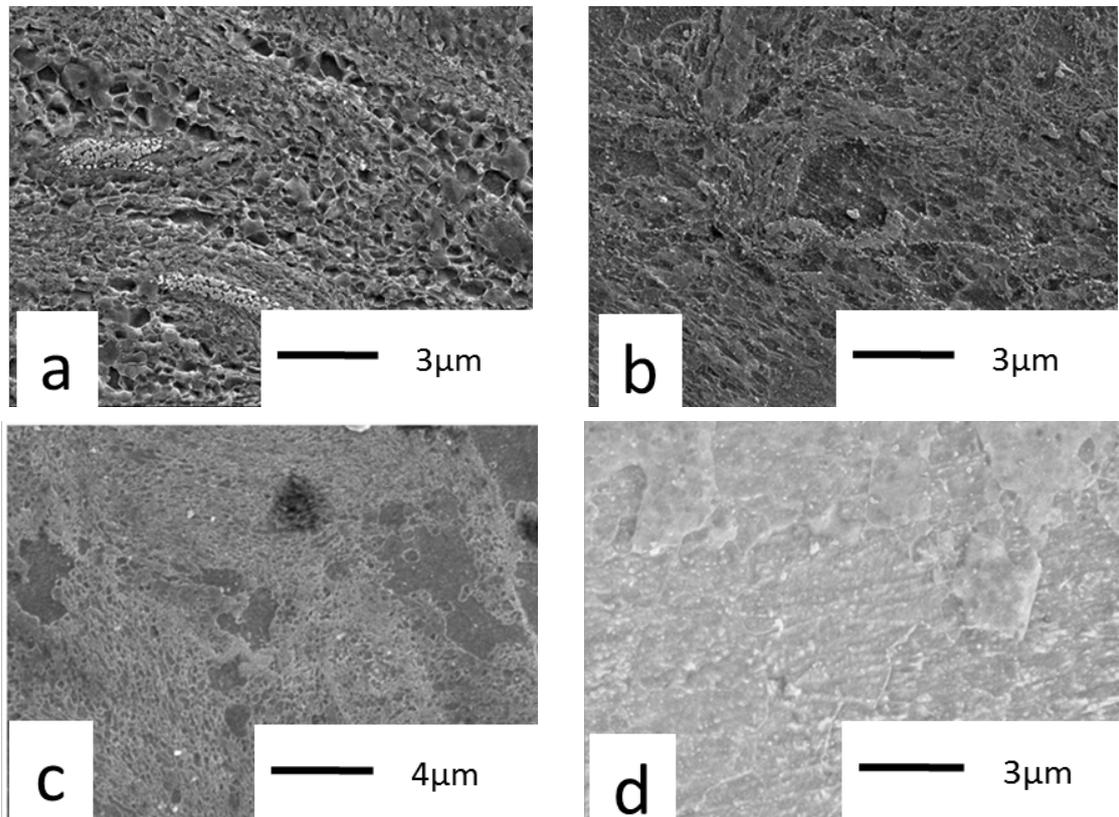


Figura 4.10. Micrografías MEB de muestras sin distribución bimodal. a) TT 625°C, b) TT640°C.

#### Capítulo 4. Resultados

En la figura 4.11-a, se observa que al llegar a la temperatura de tratamiento de 645°C, se comienza a apreciar zonas donde alrededor de la matriz de granos NC aparecen agrupaciones de granos que crecen homogéneamente, con diámetros cercanos a 1 micrómetro. Estos granos tenderán a sufrir un proceso de coalescencia para generar granos independientes de mayor tamaño. Sin embargo, a dicha temperatura y tiempo de tratamiento no se llega a ese estado.

El crecimiento de dichos cristales independientes tiene su origen en los granos irregulares y de mayor tamaño que la media, como se expuso en el apartado 4.1.1. Estos granos antes del tratamiento térmico tenían en su interior una cantidad importante de subestructura, esto es, granos con menos de 15° de desorientación respecto a sus vecinos. Durante el tratamiento térmico, estos subgranos tienden a experimentar un proceso de coalescencia, dejando el grano principal con una única orientación cristalina homogénea [Umemoto – Liu, 2001]. Este grano final es por defecto más grande que la zona de grano UF que lo rodea. A medida que el tratamiento térmico progresa, este nuevo grano de mayor diámetro continúa con el proceso de recristalización y aumenta su diámetro asimilando granos UF vecinos, al mismo tiempo que se produce un crecimiento cristalino en las regiones UF entre granos finos.



**Figura 4.11. Micrografías MEB de muestras con distribución bimodal. a) TT645 Inicio de una estructura bimodal por coalescencia de granos, b) TT 650°C, c) TT 660°C. Estructura bimodal formada por granos independientes aislados, d) TT 675°C. Estructura bimodal formada por granos CG conectados.**

## Capítulo 4. Resultados

Para los compactos tratados a 650°C y 660°C representados en las figuras 4.11-b y 4.11-c, se ha superado esta fase de coalescencia y se ha producido la formación de cristales independientes de diversos micrómetros de diámetro. En este punto sí se observa una estructura bimodal clara, con granos grandes por encima de 1 µm. Sin embargo, las zonas CG todavía aparecen aisladas entre si y rodeadas de una matriz de grano UF.

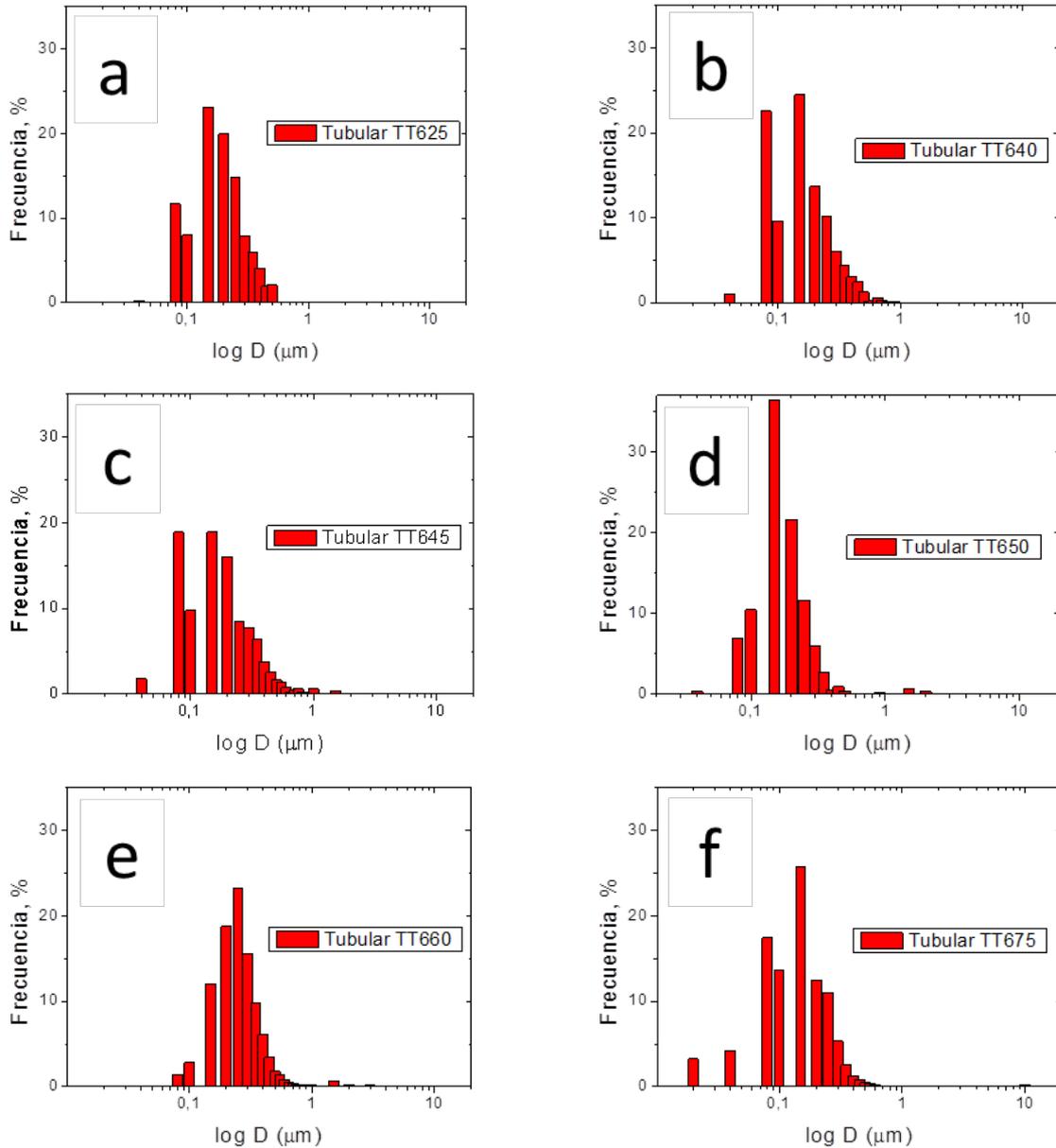
El tamaño de los granos CG, como se verá, también aumenta con la temperatura del tratamiento térmico. En la figura 4.11-d, de la muestra tratada a 675°C, el crecimiento de los granos micrométricos ha continuado hasta llegar a un punto donde las distintas zonas de grano CG comienzan a entrar en contacto entre ellas y formar agrupaciones mayores. Como se verá en posteriores apartados, estas distintas estructuras bimodales han generado distintas respuestas mecánicas en los ensayos de tracción.

La figura 4.12 muestra los histogramas de la distribución de tamaño de grano para cada tratamiento térmico en función del porcentaje en número de granos. Dado que el rango de diámetros de grano es muy amplio, este se representa en escala logarítmica. Los histogramas de las poblaciones de granos presenta la forma característica de una distribución log-normal. Se puede apreciar que hay un desplazamiento de la función hacia valores mayores a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico y que la población de granos entre 500 nm y 1 micrómetro aumenta gradualmente. A partir de la temperatura de 645°C, el crecimiento heterogéneo de grano produce la aparición de picos pertenecientes a granos mayores de 1 micrómetro de diámetro y que se escapan de la distribución log-normal general. Su frecuencia es muy baja, debido a que su número es relativamente pequeño en comparación con la gran cantidad de granos con tamaños dentro del rango ultrafino.

La tabla 4.3 resume el tamaño promedio de grano UF para cada tipo de muestra, así como el porcentaje superficial de fase ultrafina (UF) y micrométrica o “coarse grains” (CG). Estos valores se calcularon mediante un software de tratamiento de imágenes Omnimet, a partir de fotografías MEB previamente procesadas. Como se mencionó en el capítulo de procedimiento experimental, se toman como granos UF aquellos por debajo de 500 nm. Para el cálculo de grano promedio, se utilizó una ley de mezclas a partir de los valores de tamaño de grano para los rangos UF y CG y las fracciones de volumen de cada fase, según la ecuación (4.1):

$$D_{Promedio} = D_{UF} \cdot f_{\%UF} + D_{CG} \cdot f_{\%CG} \quad (4.1)$$

## Capítulo 4. Resultados



**Figura 4.12. Histogramas distribución tamaño de grano para cada temperatura de tratamiento térmico convencional. a) 625°C, b) 640°C, c) 645°C, d) 650°C, e) 660°C y f) 675°C.**

Analizando los datos de la tabla, se observa un aumento gradual del diámetro promedio de la fracción UF, desde 146 nm para una muestra sin tratamiento térmico, superando los 200 nm para las muestras tratadas a 660°C y 675°C. Para las muestras sin tratamiento térmico y con tratamientos a 625°C y 640°C se aprecia en los histogramas que hay un pequeño número de granos por encima de los 500 nm. Sin embargo, no se ha contabilizado esos granos como fracción CG. Esto se ha considerado así, dado que la superficie CG resultante era inferior al 1%, y la forma de los histogramas apenas se encontraba desplazada respecto a la distribución log-normal. Así pues, los pocos granos superiores a 500 nm se contabilizaron dentro de la fracción UF. Esa es la razón por la que el tamaño de grano ultrafino de las muestras 625°C y 640°C es un poco superior al de las muestras 645°C y 650°C.

**Tabla 4.3. Diámetro promedio de grano de la fracción UF y CG. Porcentajes de fase UF (%UF) y CG (%CG).**

Muestra	Grano UF $\mu\text{m}$	Grano CG $\mu\text{m}$	% UF	% CG	Diámetro Promedio $\mu\text{m}$
Consolidado	0,15 $\pm$ 0,07		100%	0%	0,15
625°C	0,18 $\pm$ 0,1		100%	0%	0,18
640°C	0,17 $\pm$ 0,12		100%	0%	0,17
645°C	0,15 $\pm$ 0,1	0,72 $\pm$ 0,23	76,45%	23,45%	0,29
650°C	0,16 $\pm$ 0,07	0,95 $\pm$ 0,78	73,9%	26,1%	0,37
660°C	0,22 $\pm$ 0,08	4,00 $\pm$ 2,5	62,9%	37,1%	1,62
675°C	0,22 $\pm$ 0,09	5,25 $\pm$ 2,2	56,9%	43,1%	2,38

En las muestras tratadas a 645°C y 650°C el crecimiento de los granos CG es pequeño, por lo que el diámetro promedio es bajo, 0,29  $\mu\text{m}$  y 0,37  $\mu\text{m}$  respectivamente. Se aprecia igualmente que solo a partir de 645°C se genera una estructura bimodal real, con una población significativa de granos por encima de 500 nm, claramente desplazados respecto de la forma log-normal de la curva del histograma.

El tamaño promedio de los granos CG y la superficie que ocupan también evoluciona a medida que aumenta la temperatura del tratamiento. Las muestras tratadas a 660°C y 675°C generaron un mayor crecimiento de la fracción CG, tanto del diámetro promedio como del área superficial. Para el tratamiento a mayor temperatura, 675°C, el porcentaje de fase CG en la estructura bimodal supera el 40% de grano micrométrico, y se aprecia un aumento claro del tamaño de grano, tanto UF como CG.

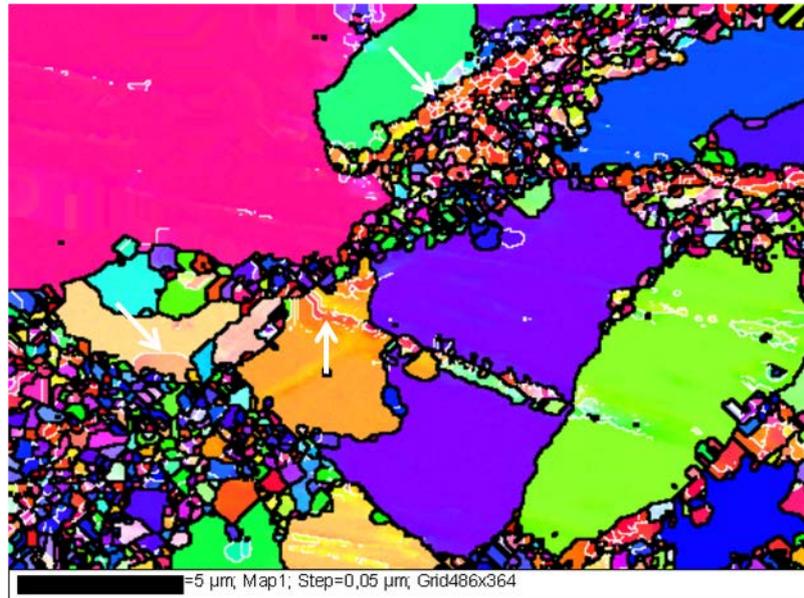
#### 4.1.2.2 Análisis EBSD de muestras con distribución bimodal de grano.

Como se explicó en el apartado 4.1.1.3, se llevó a cabo un análisis EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) para el material base consolidado sin aplicación de tratamiento térmico. En el presente apartado se efectuaron nuevos análisis en compactos tratados térmicamente, a fin de establecer las características cristalográficas del material una vez que su microestructura ha evolucionado y ha generado crecimiento de grano. Las muestras analizadas fueron compactos tratados a 660°C en horno tubular como ejemplo de microestructura parcialmente recristalizada con presencia de distribución bimodal.

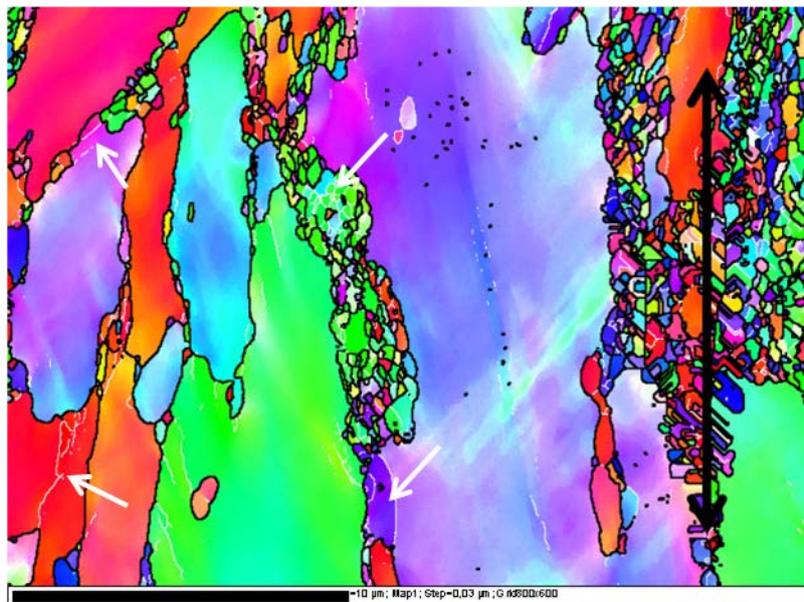
Para esta muestra se analizó por separado la longitud calibrada de la probeta después del ensayo de microtracción para observar la estructura deformada y la zona de la mordaza como microestructura no deformada. En las figuras 4.13 y 4.14 se presentan los mapas EBSD para la muestra con microestructura sin deformar y deformada respectivamente. Debido a la naturaleza de la estructura bimodal y a la presencia de granos CG, estos mapas EBSD se tomaron a menores aumentos para tratar de abarcar las distintas poblaciones de granos UF y CG. Del mismo modo que para la muestra consolidada sin tratamiento térmico, los bordes de grano con un ángulo de desorientación superior a  $15^\circ$  están representados con un trazo grueso, mientras la subestructura, granos entre  $3^\circ$  y  $15^\circ$ , se distinguen por trazos finos de color blanco.

En los análisis realizados sobre la superficie normal de las probetas se aprecia principalmente una diferencia importante entre las dos zonas estudiadas. La microestructura en la zona de no deformada (figura 4.13), presenta un aspecto general equiaxial, tanto para los granos ultrafinos como para los granos micrométricos. No se aprecia ningún tipo de orientación en las poblaciones UF, así como tampoco se observa ninguna deformación ni orientación preferente para los granos micrométricos. Se puede apreciar que en el interior de los granos CG existen una cierta cantidad residual de límites de grano de ángulo bajo de desorientación, resaltados con flechas blancas. También se pueden encontrar claramente subgranos presentes en las regiones de grano fino. Esto parece indicar que a pesar del proceso de crecimiento de grano a la temperatura de  $660^\circ\text{C}$ , una parte de la subestructura que inicialmente se encontraba dentro de los granos todavía no ha evolucionado.

En cuanto al análisis de la longitud calibrada (figura 4.14), se observa rápidamente que la estructura ha sido estirada y deformada, y que tras la deformación los granos micrométricos aparecen estirados y orientados en la dirección de la tensión aplicada durante el ensayo de microtracción (destacada con la flecha negra). Esta deformación de los granos micrométricos parece haber afectado a las zonas de grano ultrafino, ya que aunque los granos UF parecen deformados individualmente, la población en conjunto aparece reorientada sobre la dirección de la deformación, adaptándose a la deformación de sus vecinos de mayor tamaño. De igual modo que en el análisis de las zonas sin deformar, en esta muestra también se encuentra fracción subestructurada en el interior de los granos micrométricos. Hay que resaltar, finalmente, como en esta muestra deformada la indexación de los puntos fue peor en algunas zonas y aparecen algunas agrupaciones de granos ultrafino irreales.



**Figura. 4.13.** Mapa EBSD de la muestra tratada en horno tubular a 660°C. Zona de mordaza, microestructura bimodal no deformada. Detalle de subestructura remanente en granos CG.



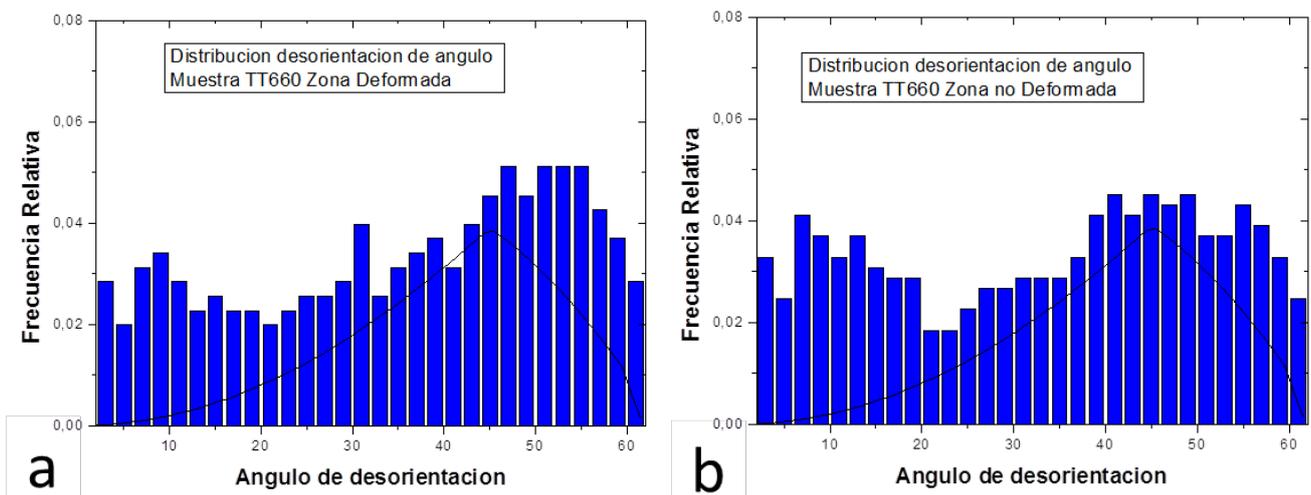
**Figura. 4.14.** Mapa EBSD de la muestra tratada en horno tubular a 660°C. Zona de longitud calibrada, microestructura bimodal deformada.

Se analizaron por separado las poblaciones de grano ultrafino para determinar el tamaño promedio de dicha fracción. El diámetro promedio de la fracción UF calculado para las dos muestras analizadas es de 243 nm con una desviación estándar de 180 nm. Para esta muestra tratada térmicamente, el valor obtenido es muy próximo al valor obtenido mediante análisis de las micrografías MEB (220 nm). En la muestra sin tratamiento térmico existían granos de mayor tamaño, cercano o superior al micrométrico, con gran cantidad de subestructura interna. La subestructura de dichos granos desaparece al aplicar el tratamiento térmico, dejando un único grano de tamaño CG. Al desaparecer gran parte de la

subestructura por coalescencia, la desviación en el tamaño de grano entre las dos técnicas es más pequeña. Hay que indicar finalmente que los granos UF con alto ángulo de desorientación sufren un crecimiento más lento y el aumento respecto al consolidado base es pequeño.

La figura 4.15 presenta los histogramas obtenidos en los análisis de distribución de desorientación de ángulo entre granos en las muestras tratadas a 660°C. Los histogramas muestran un mejor ajuste a la curva teórica del material recristalizado en su conjunto, comparado con las muestras sin tratamiento térmico. Eso se traduce en que la principal diferencia respecto a las muestras sin tratamiento térmico, es que la intensidad de los picos correspondientes a la población de subgranos con desorientación entre 3° y 15° ha disminuido debido al proceso de crecimiento de grano durante el TT. En la zona deformada se encontró un porcentaje del 16% de subestructura frente al 22% general para la muestra sin tratamiento. No se observan grandes diferencias entre la zona deformada y sin deformar, a pesar que el histograma de la muestra no deformada presenta mayor intensidad de los picos en la región de 3° a 15° de desorientación.

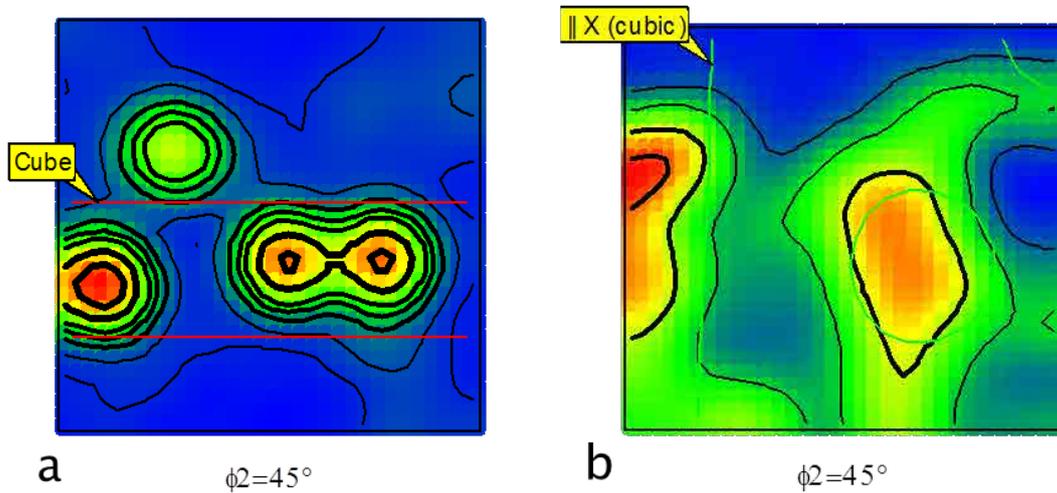
A pesar de esta disminución en la cantidad de subestructura, todavía existe una cantidad importante de subgranos, indicando que el proceso de recristalización no ha finalizado con el tratamiento térmico a 660°C durante 30 minutos. Esa subestructura remanente está indicada mediante flechas blancas en la figura 4.13 y 4.14.



**Figura. 4.15. Histograma de la distribución de la desorientación de límites de grano. Muestra tratada a 660°C con microestructura bimodal. a) Longitud calibrada, b) Zona mordaza.**

En el apartado de análisis de texturas para esta muestra, se analizaron por separado la zona deformada y sin deformar. Para cada una de las zonas, además, se tomaron separadamente las fracciones UF y los granos micrométricos.

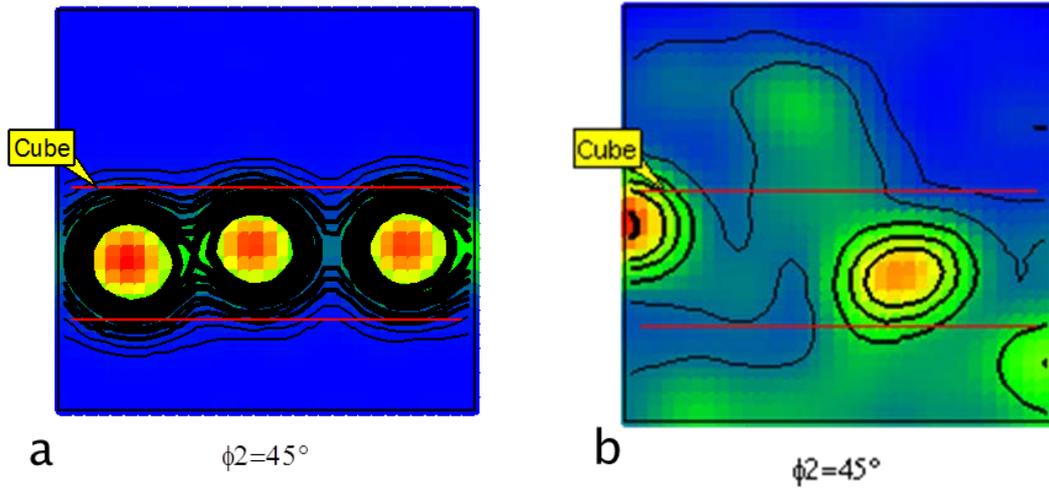
En la muestra sin deformar los granos micrométricos presentan de forma clara la componente de fibra  $\gamma$ , dado que estos granos han sufrido recristalización durante el tratamiento térmico a medida que aumentaba su tamaño, como se observa en la figura 4.16-a. La intensidad de la señal ha sido  $FD=9,56$ . Respectivamente, en la fracción UF se encuentran componentes de fibra  $\alpha$   $\{110\}$   $(112)$  de forma más clara, como se puede observar en la figura 4.16-b.



**Figura 4.16. Sección ODF corte  $\phi_2=45^\circ$ , a) Granos micrométricos b) Fracción UF para la muestra tratada a  $660^\circ\text{C}$  no deformada.**

A pesar de esto, cabría esperar una mayor intensidad de fibra gamma en esta muestra sin deformar, ya que la muestra deformada, como se verá a continuación, podría haber presentado componentes de fibra alfa debido a la deformación durante el ensayo de microtracción.

En la muestra deformada, como era de esperar, los granos micrométricos presentan de forma marcada las componentes de fibra  $\gamma$  Figura 4.17-a, dada la recristalización que han sufrido estos granos durante el TT. Se ha encontrado que la intensidad de esta fibra es mayor,  $FD>10$ , en la muestra deformada comparado con la muestra sin deformar. En la figura 17-b, referente a la fracción UF, también aparece esta fibra  $\gamma$  y de manera menos intensa ( $FD=4,5$ ), ya que esta fracción de la microestructura apenas ha sufrido recristalización. En dicha región, todavía persisten componentes de fibra  $\alpha$ .



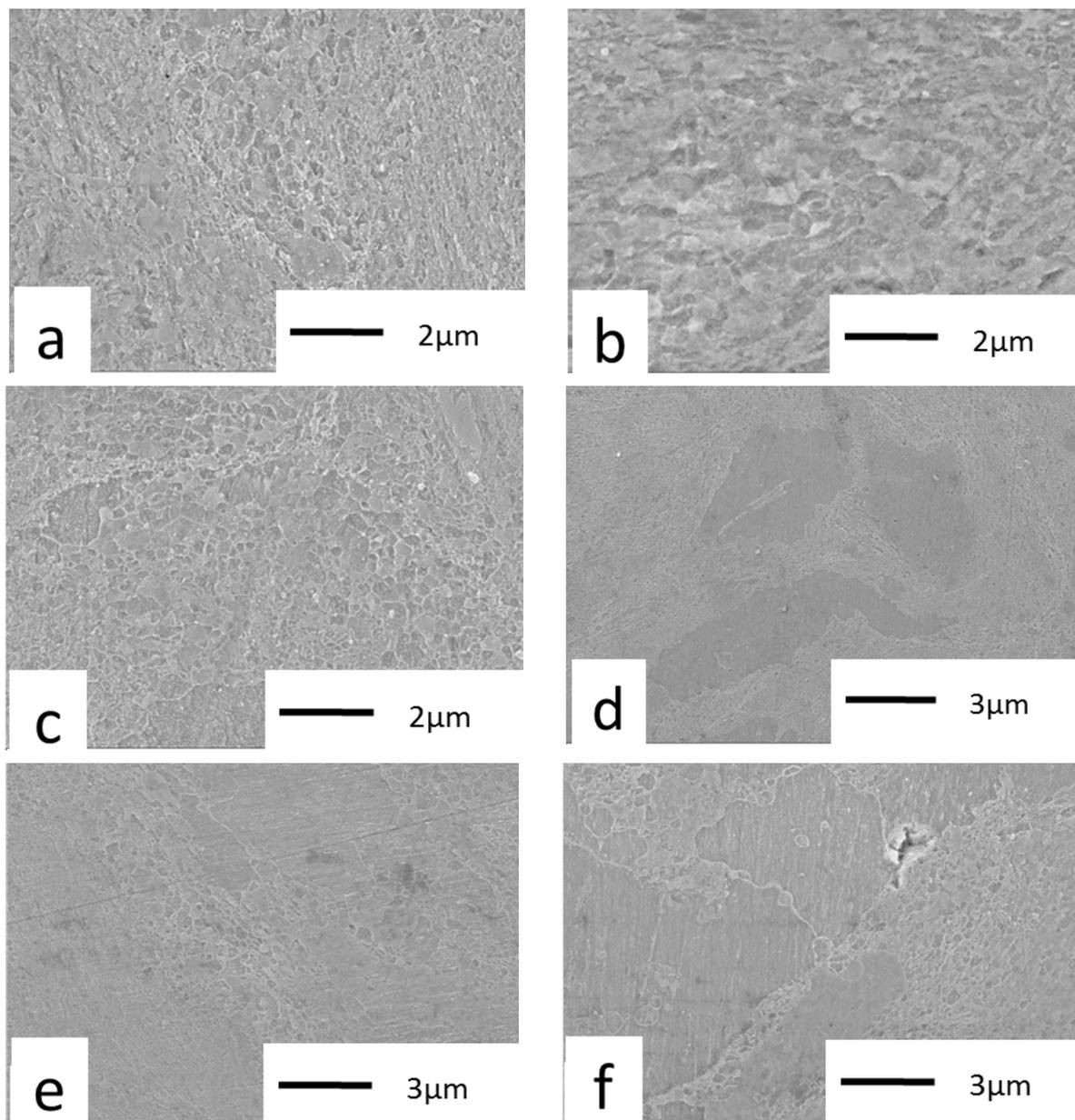
**Figura 4.17. Sección ODF corte  $\phi_2=45^\circ$ , a) Granos micrométricos b) Fracción UF para la muestra tratada a  $660^\circ\text{C}$ . Zona deformada.**

#### 4.1.2.2 Tratamiento Térmico Ultra-Fast Annealing (UFA).

##### 4.1.2.2.1 Influencia de la variación de Temperatura.

En la serie que se expone, se operó en un rango de temperaturas desde  $680^\circ\text{C}$  a  $780^\circ\text{C}$  en incrementos de  $20^\circ\text{C}$ , manteniendo la temperatura durante un tiempo de 20 segundos. En la figura 4.18 se muestran imágenes MEB de los distintos tratamientos según su temperatura. La figura 4.18-a corresponde al tratamiento a  $680^\circ\text{C}$  donde se muestra cómo la mayoría de los granos son UF, con poca población de granos por encima del rango ultrafino (500 nm). La estructura bimodal es prácticamente inexistente, parecida al sistema descrito para tratamiento térmico a  $645^\circ\text{C}$ . Respecto a la muestra tratada a  $700^\circ\text{C}$ , (figura 4.18-b), el tamaño de grano UF se mantiene constante respecto a  $680^\circ\text{C}$  y ha comenzado a generarse crecimiento de grano heterogéneo, pero la fase de granos micrométricos o “coarse grains” (CG) tiene porcentajes de área total bajos. Dicha estructura bimodal es todavía incipiente, formada por agrupaciones de granos y subgranos en fase de coalescencia.

En la figura 4.18-c, perteneciente a la muestra tratada a  $720^\circ\text{C}$ , se presentan los primeros granos independientes de alrededor de 1 micrómetro de diámetro debido al crecimiento de grano anormal. Estos granos se encuentran separados entre sí y representan un área ocupada superior al 10%. El mismo tipo de microestructura de CG aislados se genera en las muestras tratadas a  $740^\circ\text{C}$ , aunque en este caso, algunos granos han aumentado su diámetro promedio a varios micrómetros. Para los especímenes tratados a  $740^\circ\text{C}$  la zona de CG está ya cercana al 20%, (figura 4.18-d) y el tamaño de grano CG tiene cierta influencia en el tamaño promedio general.



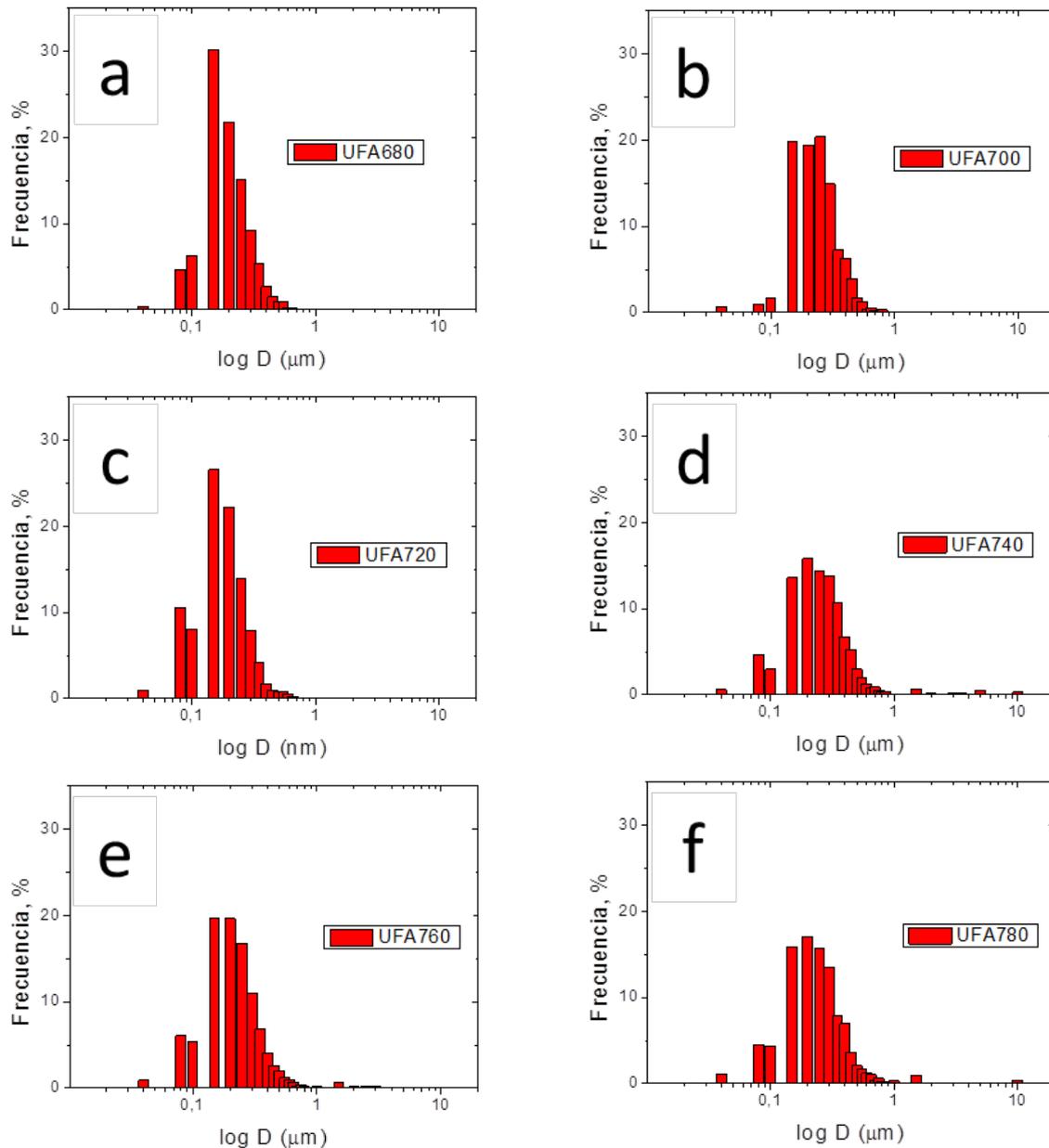
**Figura 4.18. Micrografías MEB muestras tratadas a) UFA 680°C, b) UFA 700°C, c) UFA 720°C, d) UFA 740°C, e) UFA 760°C, f) UFA 780°C.**

A la temperatura de 760°C, (figura 4.18-e), la superficie CG de la estructura bimodal sigue aumentando hasta el 23,5% y el tamaño de grano UF y CG también han aumentado. En esta muestra los granos CG empiezan a entrar en contacto, formando agrupaciones de mayor diámetro. El último tratamiento a 780°C, (figura 4.18-f), ha generado un crecimiento importante del área CG respecto a la muestra de 760°C. En esta muestra, la superficie de grano micrométrico ocupa el 35%, y del mismo modo que en las muestras tratadas mediante TT convencional a 675°C, los granos CG claramente están conectados en grandes regiones, rodeando en muchos casos la zonas que todavía mantienen un tamaño de grano ultrafino.

La figura 4.19 recoge los histogramas de distribución de tamaño de grano para las muestras obtenidas. Dichos histogramas presentan la forma típica de una distribución log-normal. La

## Capítulo 4. Resultados

intensidad de los picos para la población UF va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura de tratamiento y que aparece población CG, aunque estos son débiles dado que los histogramas muestran el porcentaje en número.



**Figura 4.19. Histogramas distribución tamaño de grano para cada temperatura de tratamiento térmico de Ultra-Fast Annealing. a) UFA680, b) UFA700, c) UFA720, d) UFA740, e) UFA760, f) UFA780.**

Como se ha mencionado anteriormente, se comenzaron a observar granos micrométricos en MEB a partir de 720°C a pesar de que en el histograma es difícil apreciarlo.

Las características microestructurales generadas por Ultra Fast Annealing se encuentran descritas en la tabla 4.4. La tendencia muestra un aumento de diámetro con la temperatura para la fracción micrométrica o “coarse grain” (CG), como es de esperar. Lo mismo ocurre

con el porcentaje de área de la estructura bimodal. Debido al periodo de tiempo tan corto del tratamiento, se aprecia que el tamaño de grano para dichas temperaturas es inferior al logrado por el tratamiento convencional en horno tubular a menores temperaturas. A pesar de que las temperaturas no son comparables ente los dos métodos, se puede afirmar que la tendencia es similar en cuanto a aumento de tamaño de grano UF y porcentaje de área CG, excepto para el tamaño de grano CG, que en el caso Ultra-Fast Annealing parece crecer a un ritmo más lento.

**Tabla 4.4. Diámetro promedio de grano de la fracción UF y CG. Porcentajes de fase UF (%UF) y CG (%CG). Tratamiento térmico Ultra Fast Annealing.**

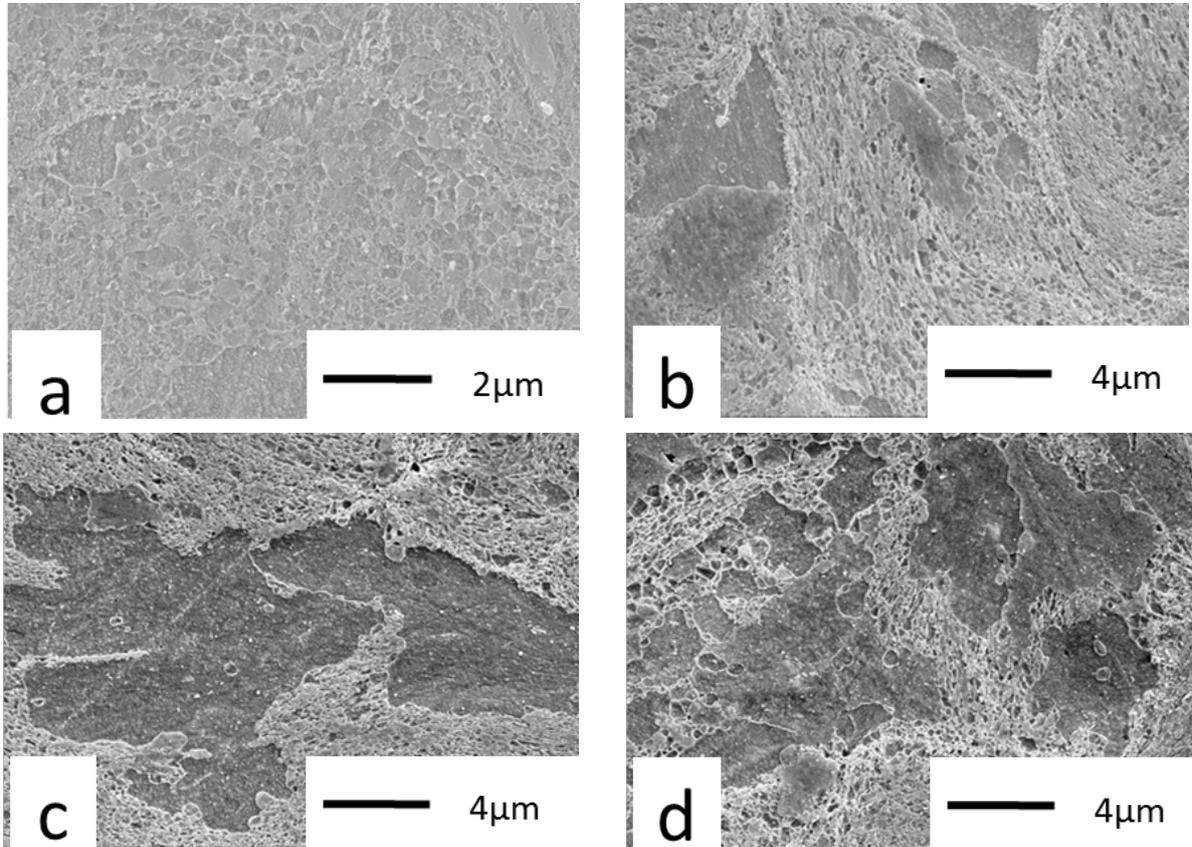
Muestra	Grano UF μm	Grano CG μm	% UF	% CG	Diámetro Promedio μm
UFA680	0,19 ± 0,1		100%	0%	0,19
UFA700	0,22 ± 0,09	0,6 ± 0,09	92,7%	7,3%	0,25
UFA720	0,18 ± 0,08	0,83 ± 0,23	86,4%	13,6%	0,27
UFA740	0,24 ± 0,1	1,33 ± 1,8	82,8%	17,2%	0,43
UFA760	0,2 ± 0,09	2 ± 1,2	76,6%	23,4%	0,62
UFA780	0,22 ± 0,1	2,5 ± 1,9	64,4%	35,6%	1,03

Como se explicará en el apartado de resultados de microtracción y análisis de propiedades mecánicas, a pesar de generar un crecimiento de grano menor y un menor porcentaje de superficie bimodal, este método ha mejorado notablemente la unión metalúrgica de las partículas de hierro, permitiendo al material alcanzar mayores valores de resistencia, cercana a los límites elásticos teóricos calculados a partir de la dureza. A raíz de ese motivo, se decidió tomar las dos temperaturas que generaron mejor resistencia con inicio de deformación plástica, 720°C y 740°C, y se aumentó el tiempo del tratamiento térmico de 20 segundos a 25, 30 y 35 segundos.

#### 4.1.2.2.2 Influencia de la variación del Tiempo.

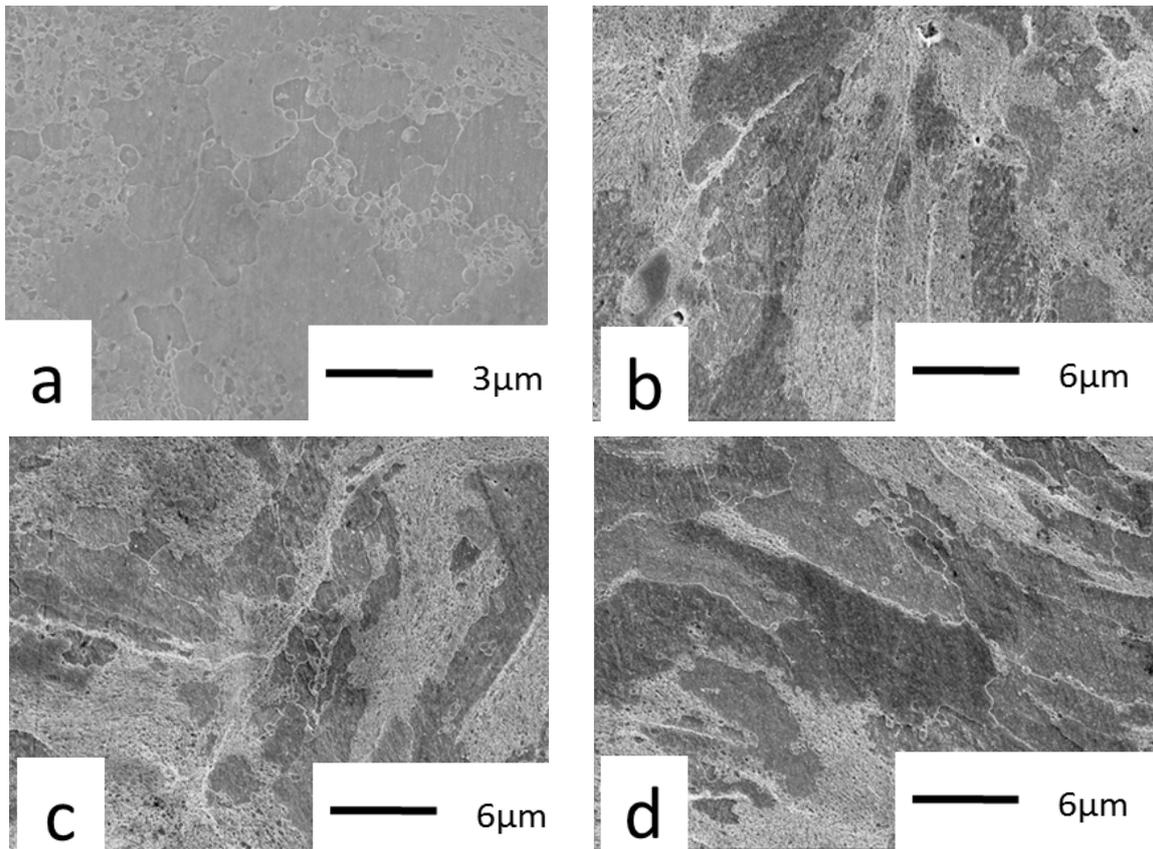
En las figuras 4.20 y 4.21 se muestran las microestructuras generadas en los tratamientos Ultra-Fast Annealing a distintos tiempos para las temperaturas de 720°C y 740°C, respectivamente. En el caso de la temperatura de 720°C, en todas las muestras se observa la formación de una distribución bimodal de tamaño de grano, formada por granos micrométricos independientes de diversas micras de diámetro. Para la muestra de 720°C

tratada a 25 segundos, (figura 4.20-b), los granos están mayoritariamente separados entre sí. A medida que se aumenta el tiempo de tratamiento, estos granos crecen hasta conectar entre ellos, como se observa en las figuras 4.20-c y 4.20-d, especialmente para la muestra de 35 segundos.



**Figura 4.20.** a) Micrografía MEB muestra tratada UFA 720°C durante 20 segundos, b) UFA 720°C durante 25 segundos, c) UFA 720°C durante 30 segundos, d) UFA 720°C durante 35 segundos.

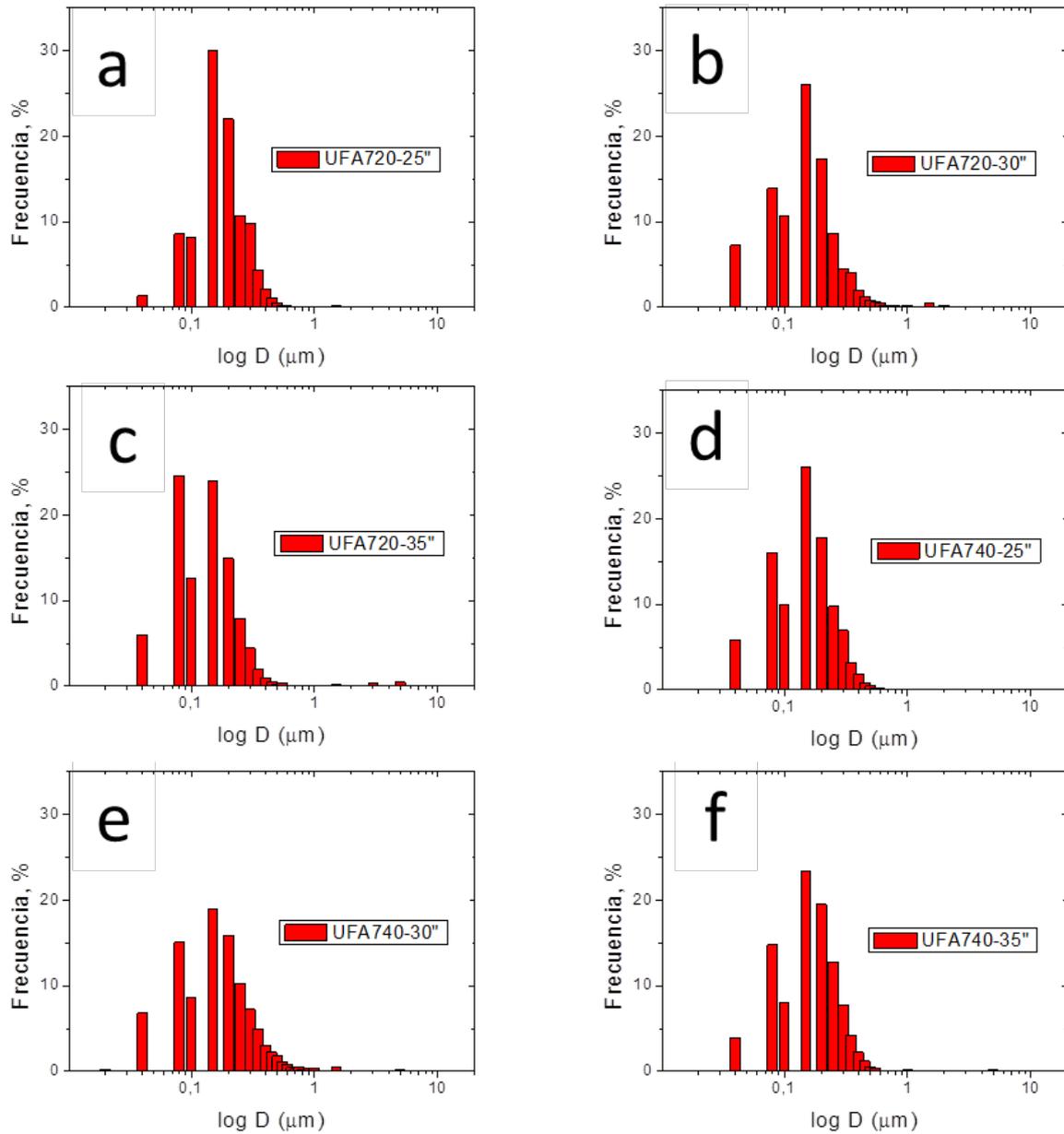
Las muestras tratadas a 740°C, resumidas en la figura 4.21, presentan la estructura de granos micrométricos conectados entre ellos a partir de 25 segundos de tratamiento, variando únicamente el diámetro promedio de estos y el área superficial CG que ocupan. El proceso de crecimiento de estos granos se considera el mismo que para los tratamientos anteriores. Los subgranos sufren un fenómeno de coalescencia, dejando una red cristalina homogénea en el grano recristalizado final. Mientras que para las muestras de 720°C el porcentaje superficial de esta fracción CG aumentaba ligeramente con el aumento del tiempo de tratamiento, para las muestras a 740°C el aumento de la fracción de granos CG y el diámetro promedio de los granos micrométricos con el tiempo es mucho más acusado, llegándose a observar un tamaño promedio de más de 2 µm para los 35 segundos de tratamiento.



**Figura 4.21. a) Micrografía MEB muestra tratada UFA 740°C durante 20 segundos, b) UFA 740°C durante 25 segundos, c) UFA 740°C durante 30 segundos, d) UFA 740°C durante 35 segundos.**

En la figura 4.22, se exponen los histogramas de distribución de tamaño de grano para dichas muestras. En todas las muestras aparecen picos desplazados de la distribución log-normal, de diámetro superior a 1 micrómetro, y a medida que aumenta el tiempo del tratamiento térmico, estos picos aumentan su frecuencia. Debido a que los histogramas se representan en función del número de granos contados, dichos picos son débiles comparados con los de población UF.

En la tabla 4.5 se muestran los resultados en cuanto a tamaño de grano y determinación de superficie bimodal. En primer lugar, se aprecia que el tamaño promedio de la fracción UF para ambas temperaturas no aumenta respecto a los valores obtenidos en los tratamientos a 20 segundos. Respecto a la fracción CG, se observa mayor influencia del tiempo sobre su diámetro promedio. En los tratamientos propuestos se puede ver un aumento del tamaño de grano CG con el aumento de tiempo y temperatura, superando los logrados en tratamientos de ultra-fast annealing a 20 segundos pero a temperaturas mayores.



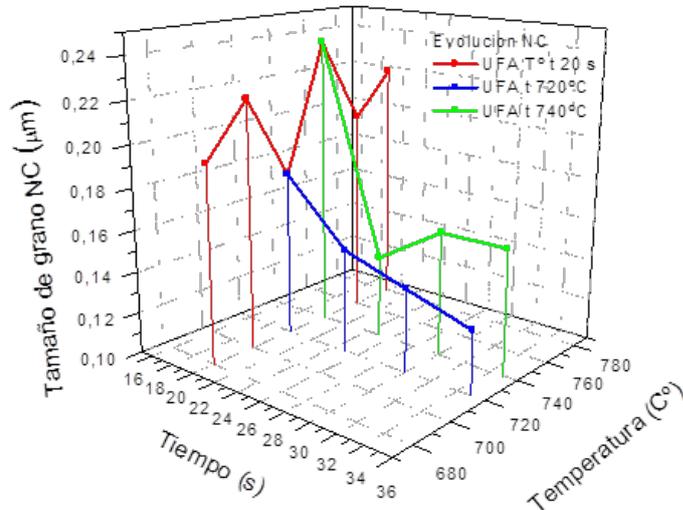
**Figura 4.22. Histogramas distribución tamaño de grano para cada tiempo de tratamiento térmico de Ultra-Fast Annealing. a) UFA720-25'', b) UFA720-30'', c) UFA720-35'', d) UFA740-25'', e) UFA740-30'', f) UFA740-35''.**

La variación del tamaño de grano de las poblaciones UF y CG con la temperatura y el tiempo de tratamiento se representan en las figuras 4.23 y 4.24. Asimismo, la figura 4.25 muestra la evolución del porcentaje de área de los granos CG que han sufrido un crecimiento anormal también en función del tiempo y temperatura de tratamiento.

Se puede afirmar que para el tratamiento Ultra-Fast Annealing, en los tiempos y temperaturas estudiados, el aumento del tiempo de tratamiento incrementa notablemente el tamaño promedio de la fracción CG, pero tiene poca influencia sobre el diámetro de la fracción UF. El aumento de la temperatura por el contrario aumenta el tamaño promedio de ambas poblaciones, pero el crecimiento de la fracción CG no es tan pronunciado.

**Tabla 4.5. Diámetro promedio de grano de la fracción UF y CG. Porcentajes de fase UF (%UF) y CG (%CG). Tratamiento térmico Ultra-Fast Annealing distintos tiempos.**

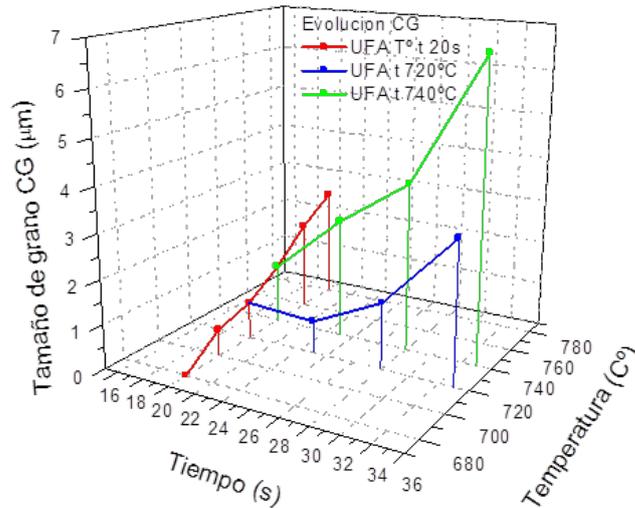
Muestra	Grano UF $\mu\text{m}$	Grano CG $\mu\text{m}$	% UF	% CG	Diámetro Promedio $\mu\text{m}$
UFA720 20"	$0,18 \pm 0,08$	$0,83 \pm 0,23$	86,4%	13,6%	0,27
UFA720 25"	$0,16 \pm 0,07$	$0,73 \pm 0,34$	87,8%	12,2%	0,22
UFA720 30"	$0,14 \pm 0,08$	$1,5 \pm 0,6$	83%	17%	0,37
UFA720 35"	$0,13 \pm 0,08$	$3,2 \pm 0,8$	84%	16%	0,62
UFA740 20"	$0,24 \pm 0,1$	$1,33 \pm 1,8$	82,8%	17,2%	0,43
UFA740 25"	$0,14 \pm 0,07$	$2,7 \pm 1$	85,5%	14,5%	0,52
UFA740 30"	$0,17 \pm 0,1$	$3,8 \pm 1,7$	83%	17%	0,78
UFA740 35"	$0,16 \pm 0,09$	$6,7 \pm 3,1$	70,8%	29,2%	2,07



**Figura 4.23. Evolución del tamaño de grano UF según la variación en las variables temperatura y tiempo para los tratamientos Ultra-Fast Annealing.**

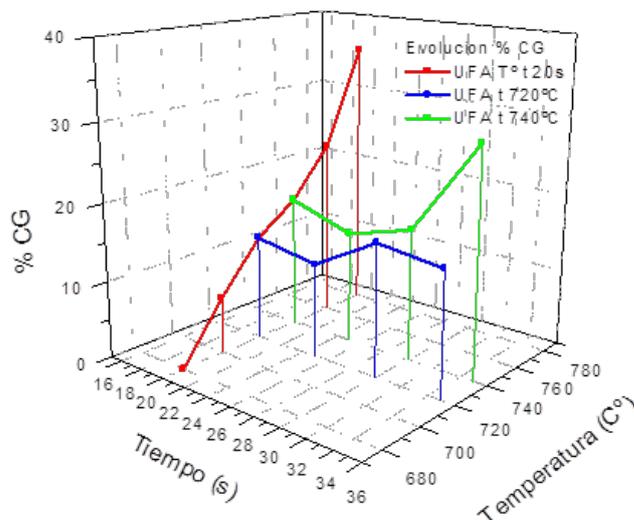
El efecto del tiempo en este sistema de tratamiento térmico no influye especialmente en el crecimiento de la población UF, debido al periodo de tiempo tan corto. Posiblemente aquellos cristales deformados con mayor población interna de subestructura necesitaron menos energía para eliminar tensiones internas (recuperación) y ven favorecido su crecimiento, llegando a diámetros micrométricos en pocos segundos, mientras que el resto

de cristales UF con límites de grano por encima de  $15^\circ$ , permanecen más estables en su diámetro.



**Figura 4.24. Evolución del tamaño de grano CG según la variación en las variables temperatura y tiempo para los tratamientos Ultra-Fast Annealing.**

La figura 4.25 por otro lado, muestra la variación del porcentaje de superficie de granos con crecimiento heterogéneo. Se aprecia que el aumento del tiempo de tratamiento hace que la superficie CG aumente, pero de forma menos continua que cuando se aumenta la variable temperatura. La temperatura pues, muestra una mayor influencia sobre el aumento de la superficie CG que el tiempo de mantenimiento. En la figura 4.24 se ve cómo la temperatura no genera un ritmo de crecimiento del tamaño de grano CG, pero viendo la figura 4.25 sí que tiene mucha influencia en el crecimiento de la fracción CG. De esto se deduce que el aumento de la temperatura fomenta el crecimiento de mayor número de granos aunque estos no lleguen a diámetros tan grandes.



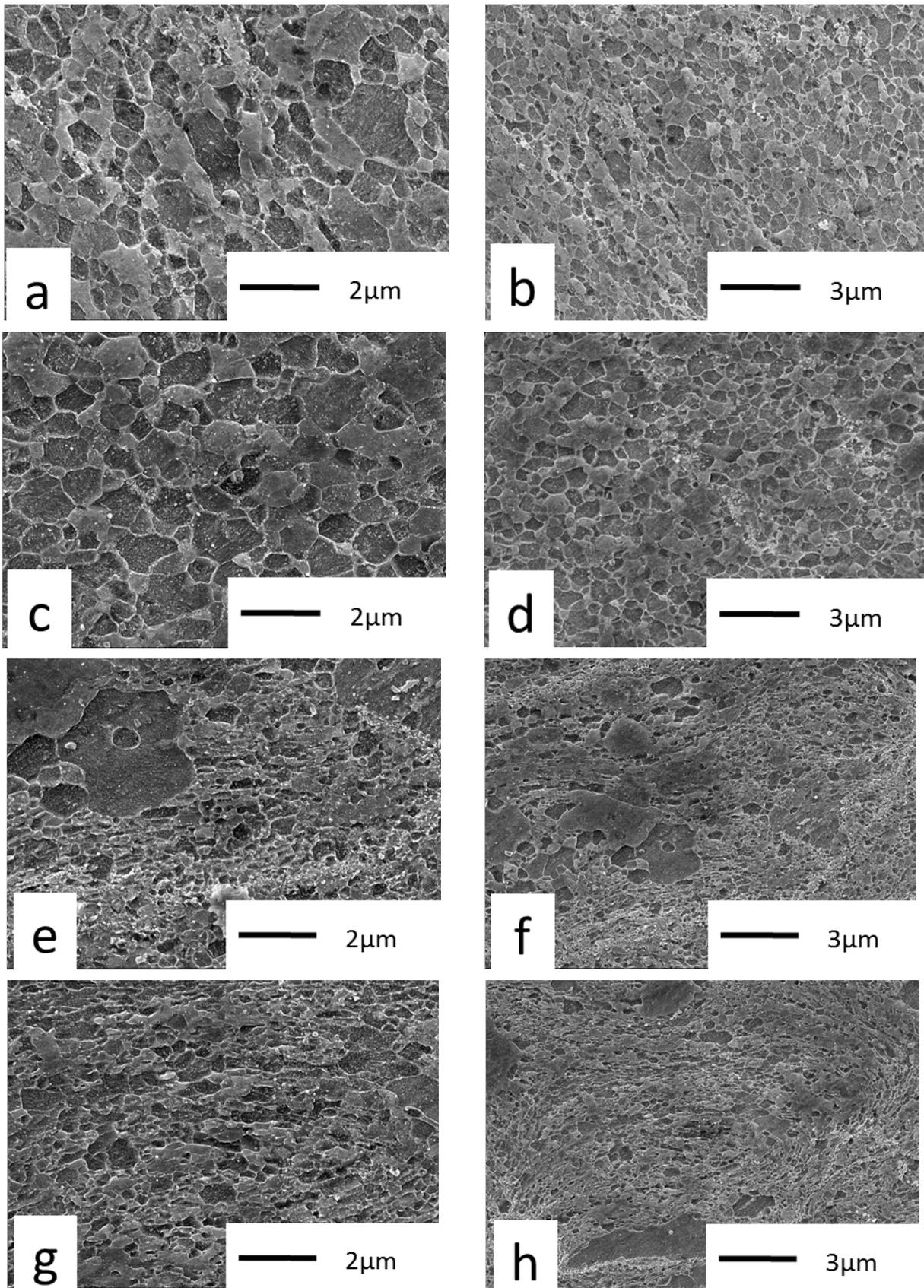
**Figura 4.25. Evolución de la superficie ocupada por granos CG según la variación en las variables temperatura y tiempo para los tratamientos Ultra-Fast Annealing.**

*4.1.2.3 Tratamiento térmico Hot Isostatic Pressing (HIP).*

En este punto se presentan los resultados microestructurales para las muestras tratadas mediante Hot Isostatic Pressing (HIP), a 600°C, 625°C y 650°C. Analizando las muestras mediante microscopía electrónica de barrido, se apreció que el crecimiento de grano para los compactos tratados con HIP no se produce de forma homogénea por toda la geometría de la pieza. Como se puede apreciar en la figura 4.26, se tomaron imágenes de uno de los especímenes tratados a 650°C desde el borde del compacto hasta la zona central del mismo. La microestructura sufre una evolución evidente, generando un crecimiento de grano más homogéneo en la parte exterior del compacto (figuras 4.26-a y 4.26-b), el valor promedio del tamaño de grano está por encima de 1  $\mu\text{m}$ . Al avanzar un par de milímetros hacia el interior no hay cambios apreciables en la microestructura (figuras 4.26-c y 4.26-d). Sin embargo en la zona central del compacto el tamaño cristalino es en términos generales claramente más fino. En las figuras 4.26-e y 4.26-f, en puntos más cercanos al centro del disco consolidado que de su extremo, la estructura de grano es mucho más difícil de resolver, pero hay que resaltar que también se puede observar un cierto crecimiento anormal de grano. En las figuras 4.26-g y 4.26-h, en el centro de la pieza, la situación es la misma. Aunque se aprecian granos independientes de pocas micras de diámetro, están aislados y totalmente rodeados de una matriz UF. El porcentaje de fase de grano micrométrico es en general pequeño y la diferencia de microestructura con el exterior de los consolidados muy evidente.

Este comportamiento se ha apreciado de forma más evidente en la muestra tratada a 650°C dado que ha generado mayor crecimiento de grano en general, pero se observó también en las muestras tratadas a temperaturas inferiores. Esta variación en la microestructura causó una diferencia en el perfil de durezas tomadas sobre los compactos, lo que corroboró dicha irregularidad.

Los ensayos de microdureza confirmaron que la zona central de los compactos presentaba mayor dureza que los bordes. Para explicar este hecho debemos pensar en que la zona central de los discos es la que está sometido a mayor presión con muy pocas posibilidades de deformación, y que las zonas exteriores son las que pueden deformarse ya que las medidas del disco consolidado son un par de décimas menores que las de molde de tratamiento térmico. Esta posibilidad de fluencia del material en los bordes puede facilitar el crecimiento de grano en estas zonas.

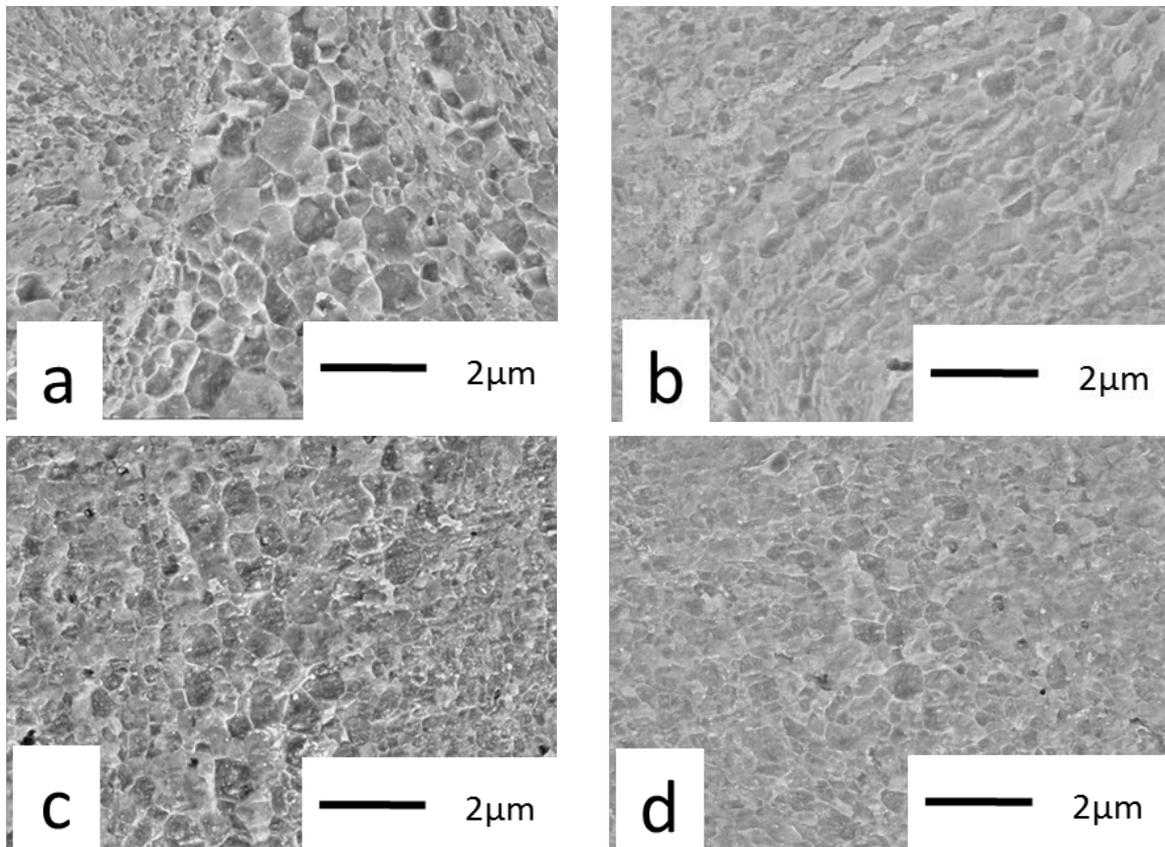


**Figura 4.26.** Micrografías MEB de la evolución microestructural del compacto HIP 650°C según su geometría: a,b) Borde pieza, c,d) a 2mm del borde, e,f) a 3,5 mm del borde, g,h) centro pieza.

Otra explicación puede venir dada por los gradientes de calentamiento y enfriamiento durante el tratamiento térmico. La parte exterior del compacto estaría sometida a un

calentamiento más rápido que la zona central del compacto durante la fase inicial del tratamiento térmico, con lo que el crecimiento de grano se iniciaría antes en estas zonas. Por tanto, la periferia de los compactos permanecería más tiempo a temperatura que la zona central, permitiendo de este modo que los granos del borde de la pieza dispongan de un “tiempo extra” para recrystalizar y crecer, fomentando de ese modo un crecimiento más generalizado.

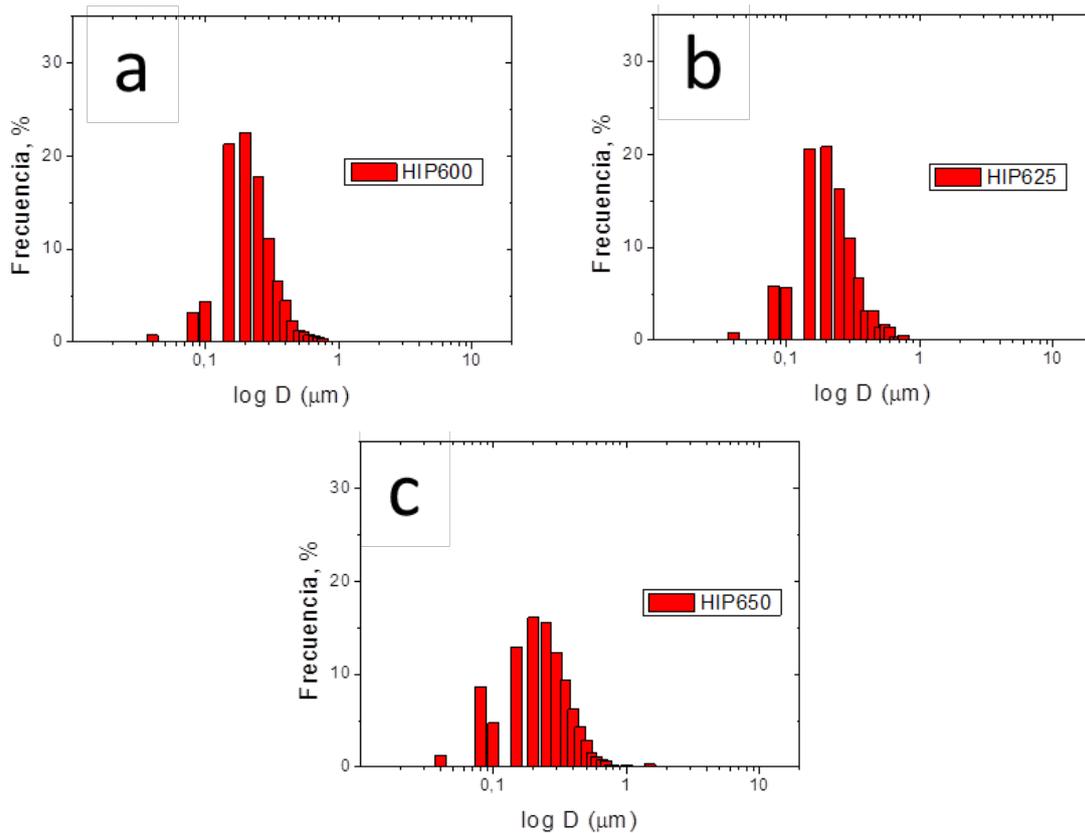
Respecto a las microestructuras de los tratamientos Hot Isostatic Pressing a 600°C y 625°C, estas se resumen en la figura 4.27. Estas muestras no presentaron diferencias apreciables en las imágenes de microscopía electrónica de barrido. Sin embargo en las imágenes obtenidas de las muestras a 600°C, (figura 4.27-b), se aprecia una cierta orientación de los cristales, posiblemente originada durante el proceso de molienda más consolidación y que perdura después del tratamiento térmico. Dicha orientación es menos evidente para las muestras tratadas a 625°C. La microestructura de estas muestras a 625°C presenta un aspecto isotrópico, cosa que no sucedía con los compactos tratados a 600°C o los consolidados sin tratamiento térmico. Cabe resaltar que para obtener imágenes de regiones con granos superiores a 1 micrómetro se tuvo que hacer un análisis exhaustivo en el MEB para detectar dichas áreas.



**Figura 4.27. Micrografías MEB muestras tratadas por tratamiento térmico Hot Isostatic Pressing HIP. a,b) Muestra HIP600°C. c,d) Muestra HIP625°C.**

#### Capítulo 4. Resultados

Con los tratamientos llevados a cabo con el sistema HIP se ha generado un crecimiento de grano en la fracción UF, llegando a valores para esta fracción por encima de 200 nm. Este punto se ve confirmado en la figura 4.28, donde los histogramas de distribución de tamaño de grano corroboran que el crecimiento de grano ha sido limitado. Si bien es cierto que el porcentaje de población alrededor de 100-200 nm disminuye a medida que aumenta la temperatura, la población de granos mayores de 500 nm es muy limitada, y solo se aprecian picos fuera de la distribución log-normal para la muestra tratada a 650°C.



**Figura 4.28. Histogramas distribución tamaño de grano para cada temperatura de tratamiento térmico Hot Isostatic Pressing HIP. a) HIP 600°C, b) HIP 625°C, c) HIP 650°C.**

En la tabla 4.6 se resumen los valores de tamaño de grano obtenidos por tratamiento de imágenes MEB. En base a ellos se puede afirmar que solo se ha generado un crecimiento heterogéneo de grano al alcanzar una temperatura de tratamiento térmico de 650°C, y que dicho crecimiento se encuentra en la zona central del compacto. Para estas muestras se ha formado una superficie ocupada por granos que han sufrido un crecimiento anormal de grano del 11,7%. Este porcentaje se puede considerar pequeño y no permite la existencia de contacto entre estos granos, quedando rodeados por la fase UF.

Se determinó que este sistema a las temperaturas de trabajo posibles en función de la resistencia del molde, a pesar de generar crecimiento de grano, no presentaba capacidad para formar estructuras bimodales remarcables y que estas zonas no estaban compuestas

por granos independientes, sino por agrupaciones de granos y subgranos en fase de coalescencia, como se producía en la muestra de horno tubular tratada a 645°C o muestras UFA tratadas a 700°C, figura 4.26. Por otro lado, el sistema de trabajo empleado genera gradientes de enfriamiento distintos según la geometría del compacto. Esto resulta en diferentes microestructuras en una misma pieza.

**Tabla 4.6. Diámetro promedio de grano de la fracción UF y CG. Porcentajes de fase UF y CG. Tratamiento térmico Hot Isostatic Pressing.**

Muestra	Grano UF μm	Grano CG μm	% UF	% CG	Diametro Promedio μm
HIP600	0,22 ± 0,13		100%	0%	0,22
HIP625	0,22 ± 0,13		100%	0%	0,22
HIP650	0,25 ± 0,15	0,7 ± 0,17	88,3%	11,7%	0,3

## 4.2 ENSAYOS DE MICROTRACCIÓN.

### 4.2.1. Resultados de microtracción para las muestras obtenidas por tratamiento térmico convencional.

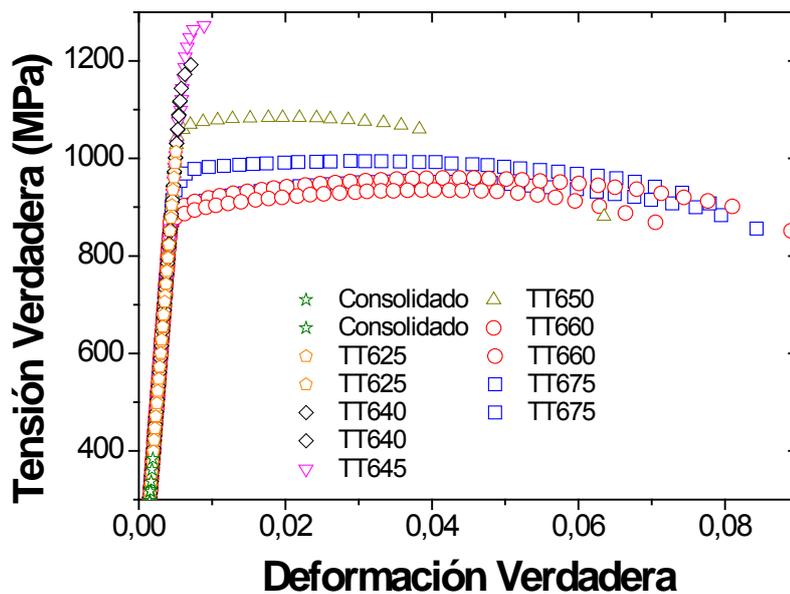
Uno de los objetivos de esta tesis es la obtención de un polvo de hierro más libre de oxígeno que en trabajos anteriores del grupo de Metalurgia (PROCOMAME). Dicha reducción en el contenido de oxígeno se traduce en una menor formación de partículas de óxido en el interior del material, y por tanto, la obtención de un polvo de hierro relativamente más blando, que debe permitir mejorar el proceso de consolidación y mejorar la unión metalúrgica de las partículas.

Se realizaron ensayos de microtracción en probetas mecanizadas a partir de los compactos obtenidos por tratamiento térmico convencional y compactos sin tratar. Las curvas tensión – deformación de estos ensayos se muestran en la figura 4.29. En la tabla 4.7 se presenta el límite elástico, alargamiento porcentual, dureza vickers y límite elástico esperado para dichas muestras a partir de la relación HV/3, tal y como se ha comentado en el apartado 3.5.2 del procedimiento experimental.

Analizando las gráficas, en primer lugar se detecta que las muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento a 625°C, rompen frágilmente. Respecto a la resistencia mecánica, la muestra sinterizada solo alcanzó los 400 MPa antes de romper, a pesar de que su límite elástico previsto es de 1500 MPa.

**Tabla 4.7. Propiedades mecánicas de los compactos de microtracción con tratamiento térmico en horno tubular.**

Compactos	Límite Elástico (MPa)	Tensión Max. (MPa)	HV	HV/3 (MPa)	A%
Consolidado C1	400	400	450	1500	0,1%
Consolidado C2	325	325	445	1483,1	0,1%
625°C C6	1023	1023	415	1383,3	0,2%
625°C C7	935	935	414	1379,8	0,3%
640°C C12	1200	1200	390	1300	0,6%
640°C C13	1119	1119	391	1303,2	0,5%
645°C C8	1275	1275	385	1283,3	1%
650°C C15	1050	1084	358	1193,3	4,5%
660°C C4	872	935	301	1003,2	8%
660°C C5	900	960	310	1033,3	9,2%
675°C C23	953	994	301	1003,2	8,2%
675°C C24	895	952	306	1019,9	8,9%



**Figura 4.29. Curvas tensión-deformación de las muestras tratadas térmicamente en horno tubular.**

La muestra tratada a 625°C aumenta su resistencia antes de romper. Este aumento se explica debido a que el tratamiento térmico ha mejorado la unión metalúrgica entre las partículas de polvo del compacto, al promover la difusión de átomos entre partículas vecinas. Este incremento permite que la resistencia de la muestra alcance los 1000 MPa antes de romper de forma frágil. A pesar de la mejora, todavía se encuentra por debajo de su límite elástico esperado (~1380 MPa).

## Capítulo 4. Resultados

Para los ensayos realizados en especímenes tratados a 640°C y 645°C, se llegó a mayores valores de resistencia, indicando que se ha obtenido un buen nivel de consolidación. En el caso de la probeta de 640°C se llega a 1200 MPa, aunque todavía por debajo de su límite elástico esperado. Respecto a la muestra de 645°C, el límite elástico es igual a dicho valor previsto por HV/3. Eso es especialmente relevante puesto que indica que la unión metalúrgica lograda es eficiente, a pesar de romper antes de generar una respuesta dúctil. En este caso, la rotura frágil se asocia a la presencia de defectos y a la alta resistencia de estos materiales que presentan una tenacidad a fractura  $K_{IC}$  baja. Hohenwarter et al. [Hohenwarter, 2010] analizaron la influencia de la orientación cristalina sobre la tenacidad a fractura de hierro puro UF obtenido por HPT. El autor encontró una fuerte dependencia entre la orientación cristalina y el valor medido de la tenacidad a fractura. Cuando la propagación de la grieta se produce en paralelo a la dirección en la que se encuentra orientada la microestructura, el valor de  $K_{IC}$  es inferior a un caso en que la grieta propague transversalmente a la dirección de los granos. En cuanto a la superficie de fractura, la dirección de propagación de la grieta a nivel macroscópico es la misma que la dirección en la que se encuentra alineados los granos a nivel microscópico.

En el caso del hierro UF obtenido por MM y posterior consolidación, la orientación cristalina no presenta anisotropía a nivel macroscópico, pero sí a nivel microscópico. La orientación microestructural localizada observada en el apartado 4.1.1 corresponde a la deformación propia de las distintas partículas de hierro después del proceso de molienda mecánica. Dicha orientación cristalina desaparece durante la aplicación de los distintos tratamientos térmicos, al generar crecimiento de grano. Así pues la isotropía del material hace descartar distintas  $K_{IC}$  de los compactos, ni fenómenos de avance preferencial de grietas durante la fractura.

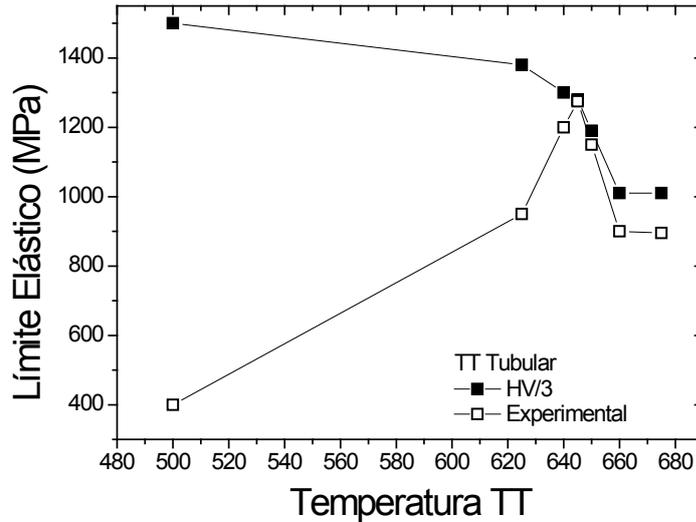
La estructura bimodal presente en la muestra de 645°C no ha podido proporcionar suficiente capacidad de deformación plástica. Debido a la rotura frágil del compacto no se ha podido comprobar si el porcentaje superficial ocupado por la estructura bimodal CG de un 23%, es todavía insuficiente para poder generar endurecimiento o esta microestructura pudiera dar más ductilidad de la observada mediante este tipo de tratamiento térmico. El hecho que haya llegado a una resistencia cercana a la esperada, hace descartar problemas de unión metalúrgica entre las partículas de Fe originales. Se corrobora pues, que hasta no alcanzar una buena unión metalúrgica, al material le resulta muy complicado generar una respuesta dúctil. La alta energía acumulada en el material, puede acabar generando una fractura catastrófica a partir de un defecto.

#### Capítulo 4. Resultados

A medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, se observa una mejora en la unión metalúrgica. Este fenómeno se corrobora en la figura 4.30 donde se comparan los límites elásticos calculados a partir de la dureza del espécimen, (HV/3), y los valores obtenidos por tracción. A medida que mejora la unión entre las partículas, el valor esperado por los ensayos de dureza es de esperar que se aproxime al límite elástico obtenido por tracción. Se comprueba esta tendencia a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, siendo los valores cada vez más próximos. Las muestras tratadas a 650°C y temperaturas superiores que generaron un crecimiento de grano anormal, experimentan un descenso en los valores de límite elástico experimental. Para estas muestras, el límite elástico previsto se aproxima más al valor de tensión máxima.

Así pues, el valor calculado mediante dureza sirve como indicador del grado de unión metalúrgica lograda. Los compactos tratados a temperaturas que no permitieron una buena unión metalúrgica rompen frágilmente por debajo de dicho valor. Los compactos con una buena unión entre partículas se aproximan o incluso superan este valor, dependiendo del tipo de microestructura formada durante el tratamiento térmico. Para aquellos compactos que han generado crecimiento de grano anormal, desarrollando estructuras bimodales que han proporcionado ductilidad, el límite elástico experimental de nuevo es inferior al teórico.

A partir de los tratamientos a 650°C, se produce deformación plástica. La ductilidad de la muestra de 650°C se aproxima al 4,5% a pesar de que la superficie micrométrica es tan solo del 26%, y no presenta un aumento significativo respecto a 645°C. Como se ha dicho, el hecho que esta estructura bimodal este compuesta por granos independientes ha generado una mejor respuesta dúctil ya que permite una mayor actividad de las dislocaciones. Los tratamientos térmicos a 660°C y 675°C produjeron una respuesta mecánica muy similar, con una deformación plástica entre el 8% y 9%, bajando su límite elástico alrededor de 900 MPa. Se observa que el límite elástico experimental sufre un descenso a partir del incremento de la fracción de grano CG, que para las muestras con estos tratamientos supone alrededor del 35% superficial.



**Figura 4.30. Comparación límite elástico experimental vs. Límite elástico esperado (HV/3) para muestras tratadas térmicamente en horno tubular.**

Se comprueba que el crecimiento de grano durante los TT ha sido mayor del esperado debido a la poca presencia de precipitados de oxígeno, lo que conlleva un menor efecto “pinning”. Esto ha llevado a una caída del límite elástico por debajo de los 1000 MPa. Esta pérdida de resistencia entonces, se asocia al crecimiento del porcentaje superficial de la zona CG y la naturaleza de esta estructura bimodal, pero también al crecimiento de grano de la fracción UF, dado que se produce un aumento significativo desde los ~155 nm para 640°C y 645°C hasta los ~220 y nm en el caso de los tratamientos a 660°C y 675°C respectivamente.

Analizando las gráficas, cabe destacar la poca capacidad de endurecimiento por deformación que presenta el material, especialmente en la muestra de 650°C. Este fenómeno es típico en materiales nanocristalinos. Sin embargo, en trabajos previos del grupo de metalurgia se ha apreciado que la presencia de precipitados en el interior del material que actúan como punto de anclaje al movimiento de dislocaciones pueden proporcionar este endurecimiento por deformación, generando una respuesta plástica homogénea. En la presente tesis, y debido a la disminución de la contaminación por oxígeno, se encuentra un déficit de precipitados en el material que impide que se produzca este efecto de forma efectiva.

Para comparar el comportamiento a deformación de los distintos compactos, se analizó la curva de todas las muestras que mostraron un comportamiento dúctil estable, sin fenómeno de ablandamiento por deformación. Se tomaron datos de las curvas tensión – deformación,

en el tramo de deformación plástica entre el inicio de la fluencia y el valor de tensión máxima, tabla 4.8.

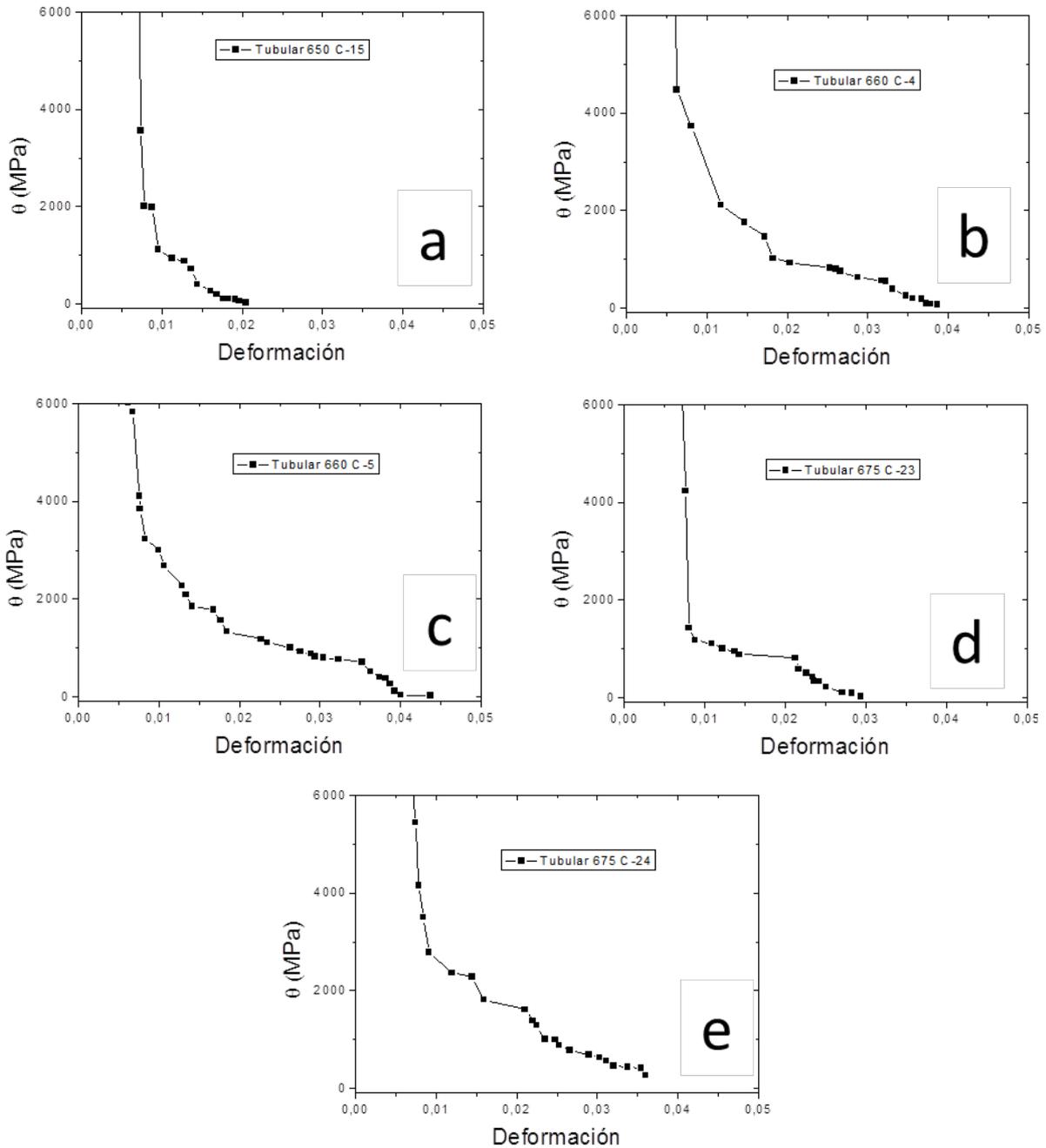
**Tabla 4.8. Datos del coeficiente de endurecimiento por deformación de las muestras tratadas en horno tubular a 650°C, 660°C y 675°C.**

Muestra	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	A %	Deformacion Homogenea %	$n$	$k$
C-15 TT650	1050	1084	4,5 %	2,1 %	0,014	3,05
C-4 TT660	872	935	8 %	4,1 %	0,0315	3,01
C-5 TT660	900	960	9,2 %	4,4 %	0,0333	3,03
C-23 TT675	953	994	8,2 %	3 %	0,0312	3,01
C-24 TT675	895	952	8,9 %	3,6 %	0,0344	3,03

En la figura 4.31 se graficó el endurecimiento por deformación  $\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$  respecto a la deformación para las muestras mencionadas. Observando dichas curvas, se aprecia que el material consolidado y tratado en horno tubular presenta poca capacidad de endurecimiento. La muestra tratada a 650°C que deformó de forma homogénea hasta el 2%, sufre un descenso rápido del valor de  $\theta$ . Dicha muestra llegó a deformar un 4,5% antes de romper.

Para las muestras tratadas a las temperaturas de 660°C y 675°C, este descenso es menos pronunciado, donde el valor del endurecimiento se mantiene relativamente más constante, aunque la tendencia es a descender su valor a medida que aumenta la deformación. Esto indica que a medida que aumenta el tamaño de grano CG y la superficie ocupada por los mismos, comienza a producirse el movimiento y almacenamiento de las dislocaciones en el interior de dichos granos. Esta tendencia es coherente, dado que se observa que la deformación homogénea para estas muestras es mayor, entre el 3 y 4%. A fin de valorar el coeficiente de endurecimiento de las distintas muestras, se graficaron los datos de  $\log\sigma$  vs.  $\log\varepsilon$ , mostrados en la figura 4.32. El coeficiente  $n$  de endurecimiento por deformación representa la pendiente de dicha gráfica según la expresión  $\sigma = k \cdot \varepsilon^n$ , y los resultados obtenidos se muestran resumidos en la tabla 4.8.

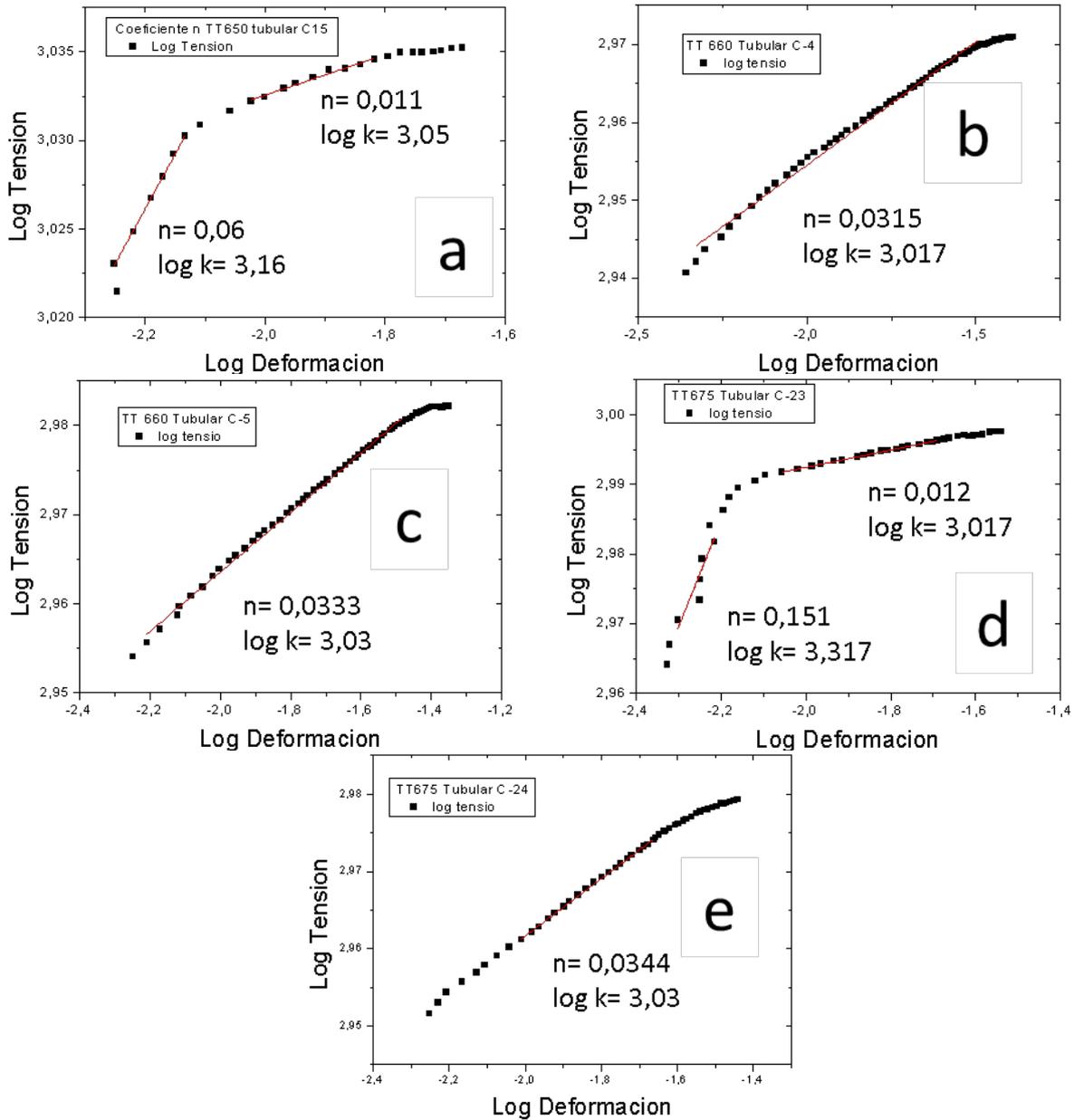
## Capítulo 4. Resultados



**Figura 4.31. Gráficas de variación del endurecimiento frente a la deformación para las muestras tratadas mediante tratamiento térmico convencional. a) TT 650°C b,c) TT 660°C d,e) TT 675°C.**

En la mayoría de muestras se observa un comportamiento lineal. De igual forma que en la figura 4.29, se constata que las muestras presentan poco endurecimiento por deformación. Los valores del coeficiente  $n$  se encuentran comprendidos entre 0,03 y 0,034. Estos valores bajos indican que empieza a producirse actividad de dislocaciones en el interior de los granos CG, pero que el material no es capaz de generar un endurecimiento notable. Recordemos que el coeficiente de endurecimiento para la ferrita es 0,26 [Dieter, 1988]. Se observa que el coeficiente de endurecimiento aumenta a medida que aumenta la superficie

ocupada por granos micrométricos. Este hecho es lógico dado que los granos de mayor diámetro permiten la formación y movilidad de dislocaciones en su interior.



**Figura 4.32. Gráficas  $\text{Log} \sigma$  vs.  $\text{Log} \epsilon$ . Coeficientes de endurecimiento para las muestras tratadas térmicamente en horno tubular. a) TT 650°C b,c) TT 660°C d,e) TT675°C.**

Sin embargo, se aprecian dos muestras con un comportamiento no lineal, con dos tramos de distinta pendiente. La muestra tratada a 650°C y una de las muestras tratadas a 675°C generaron estas dos pendientes. El primer segmento justo después de superar el límite elástico presenta un valor de coeficiente de endurecimiento  $n$  superior, lo que indicaría que el material endurece más en los primeros instantes de la deformación. A medida que progresa la deformación, el valor de  $n$  disminuye, con lo que el material apenas endurece. Eso se comprueba en la figura 4.29, donde se observa que dichas muestras presentan una

curva de la zona plástica muy aplanada. Calculando el valor medio de las pendientes, el valor de  $n$  obtenido es similar al resto de muestras, cercano al 0,03.

A pesar de producirse un aumento del tamaño de grano, el área superficial ocupada por estos granos CG no podría ser únicamente el único factor a contar a la hora de mostrar un comportamiento dúctil, sino que dicha estructura esté libre o no de subestructura, y una vez libres de subestructura estén aislados o interconectados entre ellos. Para el caso de los tratamientos térmicos a 660°C y 675°C, existe una interconexión entre estos granos micrométricos, lo que parece llevar a valores de endurecimiento y ductilidad más elevados. Lo que indica que en estas condiciones hay un incremento de la actividad de dislocaciones.

#### **4.2.2 Resultados de microtracción para las muestras obtenidas por Ultra-Fast annealing.**

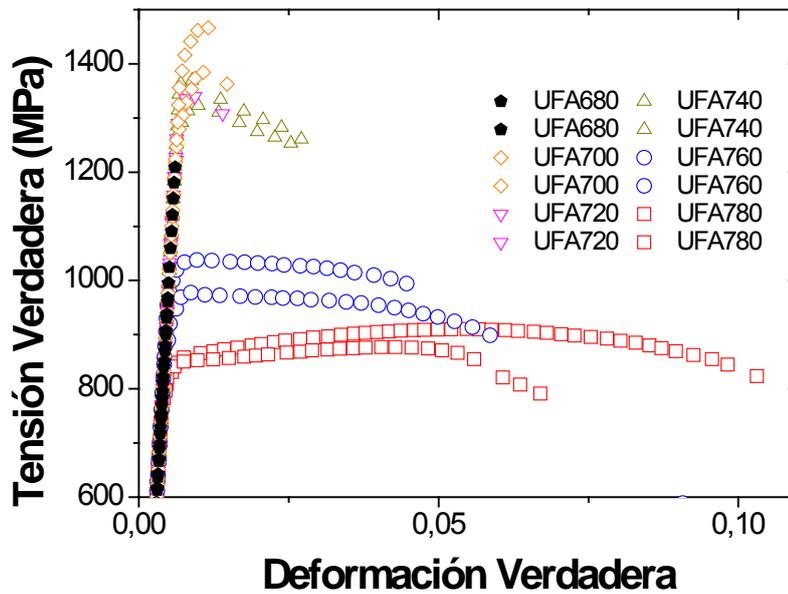
##### *4.2.2.1 Resultados de microtracción para los compactos obtenidos por Ultra-Fast Annealing. Influencia de la temperatura.*

Se realizaron ensayos de microtracción en probetas mecanizadas a partir de los compactos tratados térmicamente con el método propuesto. Las curvas tensión-deformación de estos ensayos se presentan en la figura 4.33. En la figura 4.34 se comparan los límites elásticos experimentales con los valores esperados, calculados a partir de la dureza Vickers (HV/3). En la tabla 4.9 se presenta el límite elástico, alargamiento porcentual, dureza Vickers y límite elástico teórico esperado para todos los compactos fabricados por este método. El factor de principal relevancia es que con este método la resistencia de los compactos ha aumentado respecto a los tratamientos convencionales, en algunos casos llegando a superar el valor de límite elástico calculado mediante HV/3, como se observa en la figura 4.34.

Para los tratamientos a 680°C el tratamiento térmico permitió a las muestras aumentar su resistencia a valores de 1200 MPa, aunque sin llegar a deformar plásticamente y quedando por debajo del límite elástico esperado. Este aumento confirma que se ha mejorado ostensiblemente la unión metalúrgica de las partículas de hierro, aunque para este tratamiento todavía no es suficiente. Sin embargo, para muestras tratadas a 700°C se superaron los 1400 MPa, superando el valor previsto de límite elástico a partir de la dureza y por tanto confirmado una buena unión metalúrgica. Para tratamientos térmicos posteriores a 720°C y 740°C se alcanzaron valores de tensión superiores a los 1300 MPa, y cierta deformación plástica para las muestras tratadas a 740°C, aunque la pendiente de ablandamiento es muy importante y habla de una rotura todavía frágil.

**Tabla 4.9. Propiedades mecánicas de los compactos de microtracción con tratamiento térmico por Ultra Fast Annealing UFA.**

Compactos	Límite Elástico (MPa)	Tensión Max. (MPa)	HV	Hv/3 (MPa)	A%
UFA680-C25	1217	1217	422	1406,5	0,6%
UFA680-C26	967	967	431	1436,6	0,5%
UFA700-C27	1469,5	1469,5	416	1386,6	1,4%
UFA700-C28	1383	1383	416	1386,6	1,2%
UFA720-C29	1228	1228	390	1300	0,7%
UFA720-C30	1342,3	1342,3	398	1326,6	1,7%
UFA740-C31	1372,4	1372,4	387	1290	2,7%
UFA740-C32	1310	1310	381	1269,8	2,7%
UFA760-C33	977	977	348	1159,8	5%
UFA760-C34	1037,7	1037,7	362	1206,6	4,7%
UFA780-C35	840	877	310	1033,2	7%
UFA780-C36	870	910	312	1040	10,5%



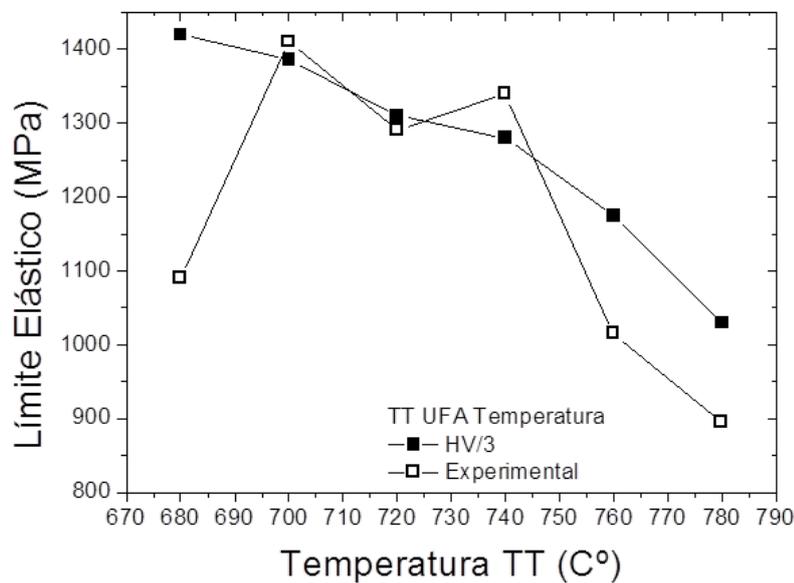
**Figura 4.33. Curvas tensión-deformación de las muestras tratadas térmicamente por Ultra Fast Annealing UFA.**

Para la muestra tratada a 760°C, el fenómeno de ablandamiento durante la deformación se repite, aunque de manera mucho más atenuada. Dicha muestra genera una estructura bimodal similar a la muestra tratada en el horno tubular a 645°C cercana al 23% de grano CG.

La diferencia se encuentra en la morfología de la estructura bimodal, siendo en el caso del ultra-fast annealing una estructura bimodal compuesta por granos micrométricos

independientes, más similar a la muestra de horno tubular tratada a 650°C. Debido al aumento de tamaño de grano CG, el límite elástico sufre una caída hasta los 1000 MPa. La ductilidad de la muestra UFA, relativamente baja para las temperaturas trabajadas anteriormente, aumenta ahora hasta un 5% de alargamiento. Este aumento se origina por la presencia de granos micrométricos, que permite una mayor actividad de las dislocaciones.

La última muestra tratada a 780°C, ha generado una estructura bimodal similar a la 660°C en horno tubular, con una superficie CG del 35% y 37% respectivamente, en ambos casos presentando interconexión entre granos CG. Este factor, unido al crecimiento general de grano produce un aumento de la ductilidad, pero una disminución del límite elástico por debajo de 1000 MPa. El tamaño promedio de grano para la muestra UFA a 780°C fue de 1,03  $\mu\text{m}$ , mientras la muestra de horno tubular a 660°C generó 1,62  $\mu\text{m}$  de diámetro promedio. Comparando detalladamente las curvas, en el caso del ultra-fast annealing a 780°C, la ductilidad ha sido mayor, de un 10,5% frente a un 9,2%. Por otra parte, la resistencia en la probeta Ultra-Fast Annealing a 780°C es de 870 MPa, como se puede apreciar en la tabla 4.9, mientras que para la muestra 660°C tubular es de 900 MPa. Estas diferencias entre ambas muestras son pequeñas, lo que resulta coherente dado que ambas muestras presentan una estructura bimodal parecida.



**Figura 4.34. Comparación límite elástico experimental vs. Límite elástico esperado (HV/3) para muestras tratadas térmicamente por Ultra-Fast Annealing.**

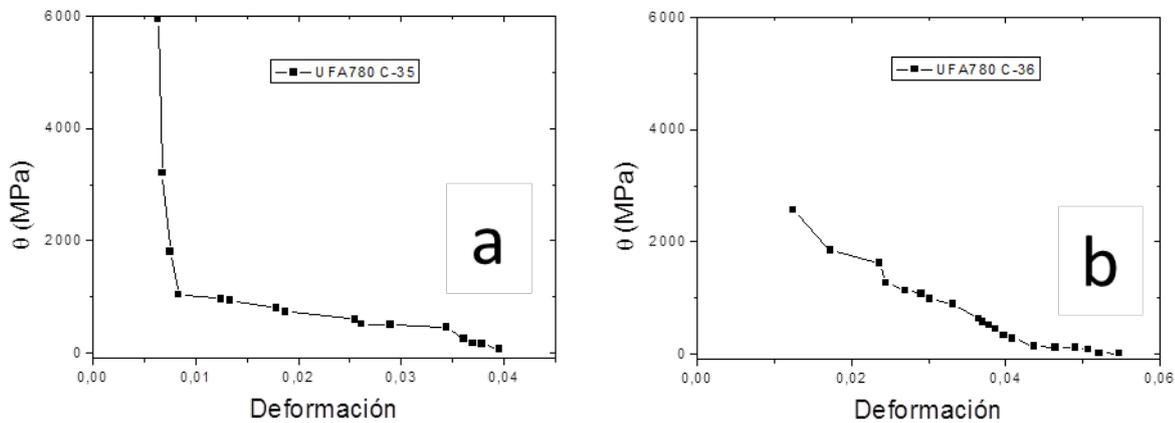
A ese respecto, se calculó el endurecimiento por deformación de estas muestras y se graficó respecto a la deformación para estudiar su evolución, mostrado en la figura 4.35, mientras que los valores obtenidos se resumen en la tabla 4.10. Para las dos muestras tratadas a 780°C la tendencia de los valores de  $\theta$  es un descenso continuo, sin embargo una de las muestras genera una zona de relativa estabilidad, figura 4.35-a. La segunda muestra

presenta menor estabilidad aunque la disminución del endurecimiento es baja, llegando a una mayor deformación estable, por encima del 5%. Las muestras tratadas a 660°C mediante tratamiento convencional en horno tubular presentan una evolución del endurecimiento más parecida a la muestra de la Figura 4.35-b.

**Tabla 4.10. Datos del coeficiente de endurecimiento por deformación de las muestras tratadas por Ultra-Fast Annealing a 780°C.**

Muestra	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	A %	Deformación Homogenea %	n	k
C-35 UFA780	840	877	7 %	4 %	0,0201	2,97
C-36 UFA780	870	910	10,5 %	5,5 %	0,0357	3,0

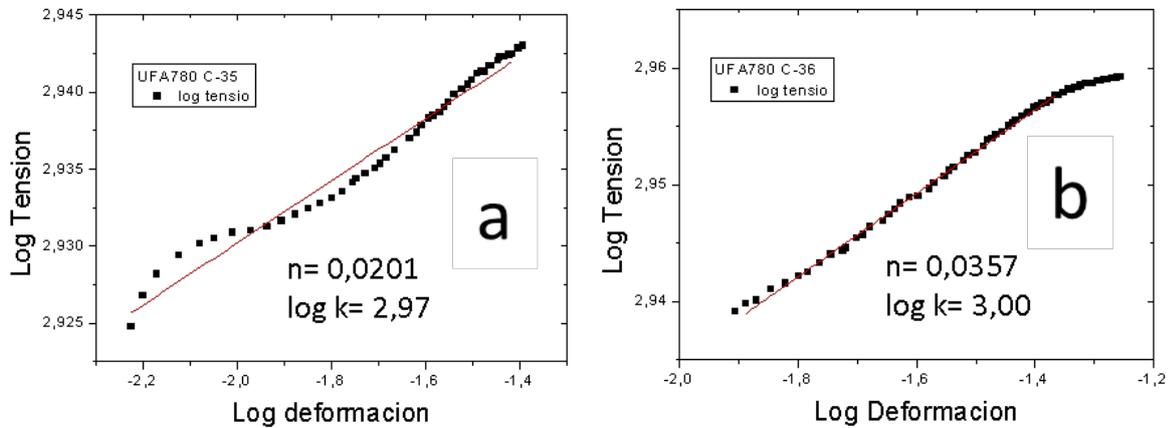
En la figura 4.36 se calculó el coeficiente de endurecimiento de las muestras Ultra-Fast Annealing tratadas a 780°C. Los valores para estas muestras están entre 0,02 y 0,0357, mientras los de 660°C están en 0,0291 y 0,0323. Estos valores son muy próximos, lo que indica que para el tratamiento Ultra-Fast Annealing el endurecimiento también es muy bajo y difícilmente puede explicar este aumento de la ductilidad en el tratamiento UFA. Así pues, la explicación de que soporte más deformación viene dada por una mejora en el proceso de unión metalúrgica entre las partículas de polvo y una disminución de los defectos en la pieza.



**Figura 4.35. Gráficas Endurecimiento vs. Deformación. Coeficientes de endurecimiento para las muestras tratadas térmicamente por Ultra-Fast Annealing. a,b) 780°C.**

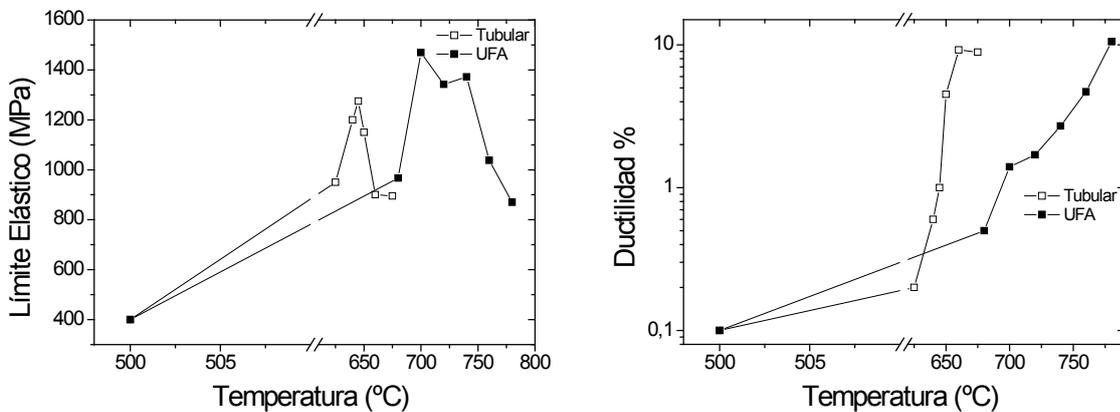
En las figuras 4.37 y 4.38 se comparan los comportamientos de los compactos para los dos tipos de tratamientos térmicos. Se aprecia que el comportamiento del material según aumenta la temperatura de tratamiento para ambos casos es parecido. A pesar de ello, en los tratamientos en horno tubular, a partir de 660°C parece que se llega a un estado estacionario, donde la ductilidad y límite elástico varían poco, efecto que no se produce en los tratamientos UFA. Esto se atribuye a que el cambio en la estructura bimodal para las dos

temperaturas (660°C y 675°C) es pequeño, con un aumento cercano al 5% en área, mientras que en los tratamientos UFA el incremento en la superficie ocupada por granos micrométricos se encuentra en valores entre el 5-10% para cada gradiente de temperatura.



**Figura 4.36. Gráficas  $\text{Log } \sigma$  vs.  $\text{Log } \epsilon$ . Coeficientes de endurecimiento para las muestras tratadas térmicamente por Ultra-Fast Annealing a 780°C.**

Respecto al comportamiento del material durante la deformación, como ya se ha visto, es análogo al de los TT en horno tubular, ya que se aprecia poca capacidad de endurecimiento por deformación. Este endurecimiento tan solo se observa en las muestras con mayor porcentaje de estructura bimodal. Una vez más, el poco endurecimiento se puede explicar debido a la composición baja en oxígeno del material.



**Figuras. 4.37 y 4.38. Evolución del límite elástico y ductilidad en los compactos, después de aplicar distintos tratamientos térmicos.**

#### 4.2.2.2 Resultados de microtracción para los compactos obtenidos por Ultra-Fast Annealing. Influencia del tiempo.

Como ya se ha referido, se escogieron las temperaturas de los dos tratamientos que generaron el inicio de la deformación plástica a unos valores de límite elástico elevados, por encima de 1200 MPa, esto es 720°C y 740°C, y se decidió aumentar el tiempo de

#### Capítulo 4. Resultados

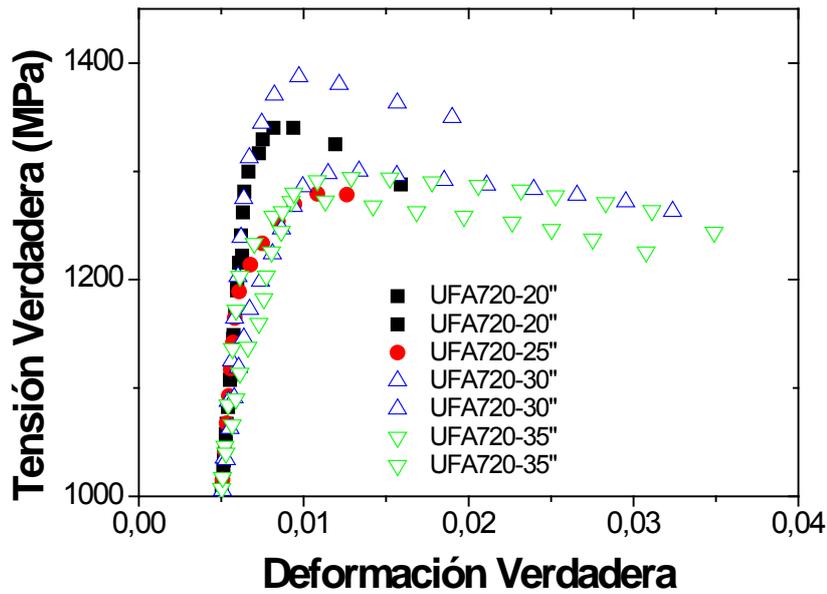
tratamiento en incrementos de 5 segundos. De los 20 segundos originales, se llevaron a cabo tratamientos de 25, 30 y 35 segundos.

Los resultados de límite elástico y ductilidad obtenidos experimentalmente se muestran en la tabla 4.11. En la figura 4.39 se grafican las curvas tracción-deformación para los tratamientos de 720°C, y en la figura 4.40 los resultados de los tratamientos a 740°C. La tendencia que presentan los compactos es la disminución del límite elástico y el aumento de la ductilidad a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo del tratamiento Ultra-Fast Annealing, debido al crecimiento de grano y de la fracción CG. Sin embargo, los valores de límite elástico obtenidos experimentalmente son muy próximos a los valores teóricos obtenidos a partir de la relación HV/3 e incluso en algunas muestras el valor experimental supera el valor teórico.

Comparando las curvas de tracción, en primer lugar se aprecia que los especímenes tratados a 720°C presentan un límite elástico ligeramente inferior al tratamiento Ultra-Fast Annealing de 20 segundos, excepto una de las muestras tratadas a 30 segundos. Se puede decir que el límite elástico se mantiene relativamente constante según aumenta el tiempo del tratamiento.

**Tabla 4.11. Propiedades mecánicas de los compactos de microtracción con tratamiento térmico por Ultra Fast Annealing UFA, diferentes tiempos de tratamiento.**

Compactos	Límite Elástico (MPa)	Tensión Max. (MPa)	HV	Hv/3 (MPa)	A%
UFA720-20"-C29	1228	1228	390	1300	0,7%
UFA720-20"-C30	1342	1342	398	1326	1,7%
UFA720-25"-C42	1270	1280	371	1236,6	1,4%
UFA720-30"-C43	1300	1387	403	1343,2	2%
UFA720-30"-C44	1280	1300	386	1286,6	3,4%
UFA720-35"-C45	1240	1273	372	1239,8	3,5%
UFA720-35"-C46	1290	1294	377	1256,5	3,6%
UFA740-20" -C31	1372	1372	387	1290	2,7%
UFA740-20"-C32	1310	1310	381	1269	2,7%
UFA740-25"-C47	1280	1292	377	1256,5	3,3%
UFA740-25"-C48	1195	1220	376	1253,2	3,2%
UFA740-30"-C49	1020	1067	349	1163,3	7,4%
UFA740-30"-C50	1150	1156	354	1180	5,3%
UFA740-35"-C51	1125	1161	345	1149,8	6,8%
UFA740-35"-C52	1190	1209	352	1173,2	6,4%



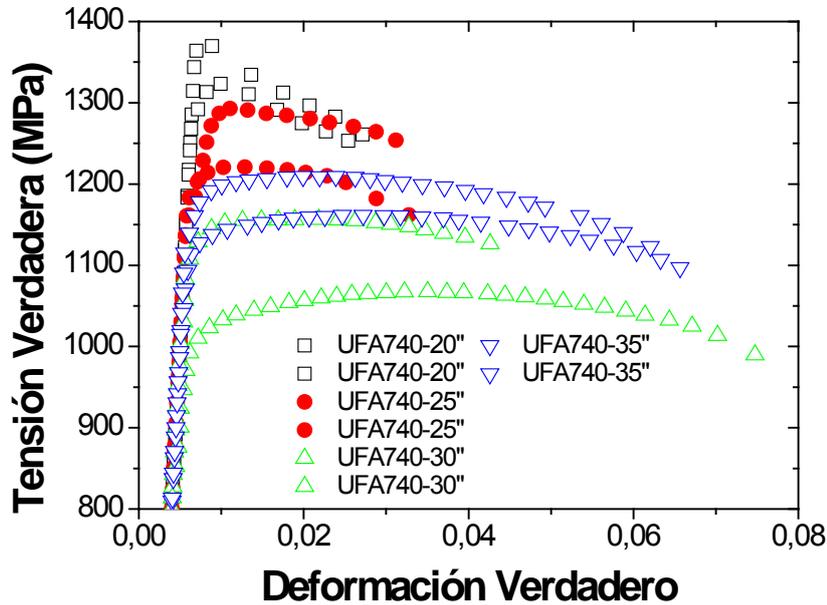
**Figura 4.39. Curvas tensión-deformación de las muestras tratadas térmicamente por Ultra Fast Annealing UFA a 720°C durante diferentes tiempos de tratamiento.**

En cuanto a la deformación plástica, la muestra tratada 25 segundos, presenta una ductilidad inferior a las probetas tratadas durante 30 y 35 segundos, algo lógico dada la temperatura del tratamiento térmico y la estructura bimodal obtenida. A pesar de ello, el límite elástico es similar al de las muestra tratadas a 30 y 35 segundos. Como se comentó al hablar de la microestructura, el tamaño de grano UF no aumenta para las muestras Ultra-Fast Annealing con el tiempo. La muestra a 720°C durante 25 segundos tiene un tamaño de grano UF similar a los de los tratamientos a 30 y 35 segundos. Por lo tanto, puede esperarse que los límites elásticos sean comparativamente parecidos.

Los tratamientos a 30 y 35 segundos han dado un límite elástico y ductilidad parecidos, lo que resulta lógico ya que las estructuras bimodales generadas para estas dos muestras son muy similares. El aumento de ductilidad para la muestra de 35 granos puede responder a una eliminación de defectos más efectiva, una menor resistencia y un aumento de la superficie de granos micrométricos. Igualmente las curvas presentan un comportamiento típico de material nanocristalino, con una caída de la tensión poco después de superar el límite elástico, sin generar endurecimiento por deformación.

En cuanto a las muestras tratadas a 740°C, la tendencia a disminuir el límite elástico y aumentar la ductilidad con el tiempo del tratamiento térmico es más evidente que para 720°C. La probeta tratada durante 25 segundos presenta una forma prácticamente idéntica a la muestra de 720°C de 35 segundos con un límite elástico próximo a 1300 MPa y ductilidad moderada del 3,5%. Esto es comprensible dado que las estructuras bimodales son muy

similares para ambas muestras, alrededor del 15% superficial. Una de las probetas tratadas a 30 segundos y las dos de 35 segundos presentan un límite elástico muy similar, que ha disminuido por debajo de 1200 MPa.



**Figura 4.40. Curvas tensión-deformación de las muestras tratadas térmicamente por Ultra Fast Annealing UFA a 740°C durante diferentes tiempos de tratamiento.**

Además, la otra de las dos probetas tratadas durante 30 segundos ha generado una respuesta más dúctil y blanda que las tratadas a 35 segundos, deformando hasta el 7,4% y disminuyendo su límite elástico hasta 1000 MPa. Para las dos temperaturas estudiadas con este tipo de tratamiento térmico, se observa un solapamiento de comportamiento mecánico para los distintos tiempos. Los tiempos de tratamiento Ultra-Fast Annealing son muy cortos lo que genera microestructuras parecidas en cuanto a tamaño de grano promedio y superficie bimodal obtenida. La respuesta mecánica obtenida en los ensayos de microtracción entonces, puede no solo depender de la microestructura y de la unión entre partículas, sino también en la presencia eventual de algún defecto o en pequeñas diferencias dimensionales de la probeta.

Respecto al comportamiento plástico del material, para la mayoría de las probetas se observó el fenómeno de ablandamiento por deformación, exceptuando los especímenes Ultra-Fast Annealing tratados a 740°C durante 30 y 35 segundos, que exhibieron endurecimiento por deformación.

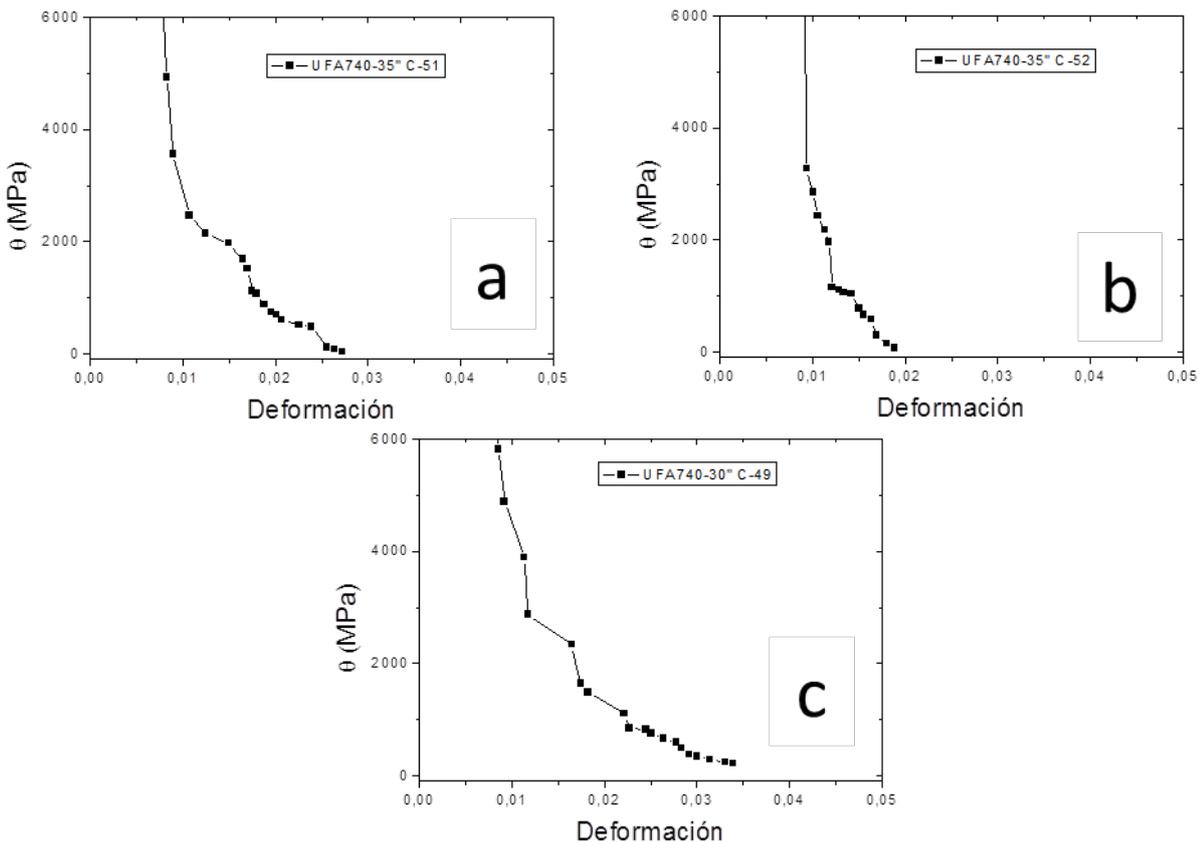
Para estas muestras se analizó en la figura 4.41 la evolución del endurecimiento por deformación respecto a la deformación, y se obtuvieron datos del coeficiente de endurecimiento, que se exponen en la tabla 4.12. A pesar de generar ductilidades

Capítulo 4. Resultados

superiores al 6%, se aprecia claramente que el valor de  $\theta$  disminuye rápidamente para estas muestras. En estos compactos no se ha observado ninguna zona donde el valor de  $\theta$  presente una estabilidad excepto una de las probetas tratadas a 740°C durante 35 segundos, donde la disminución es más lenta y se forman algunos codos, especialmente en el tramo final, antes de que la probeta generara estricción. A pesar de ello, el descenso en el valor de endurecimiento por deformación es claro.

**Tabla 4.12. Datos del coeficiente de endurecimiento por deformación de las muestras tratadas por Ultra-Fast Annealing a 740°C durante 30 y 35 segundos.**

Muestra	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	A %	Deformacion Homogenea %	$n$	$K$
C-49 UFA740-30"	1020	1067	7,4 %	3,5 %	0,0333	3,03
C-51 UFA740-35"	1125	1161	6,8 %	2,8 %	0,0245	3,104
C-52 UFA740-35"	1190	1209	6,4 %	2 %	0,0205	3,119

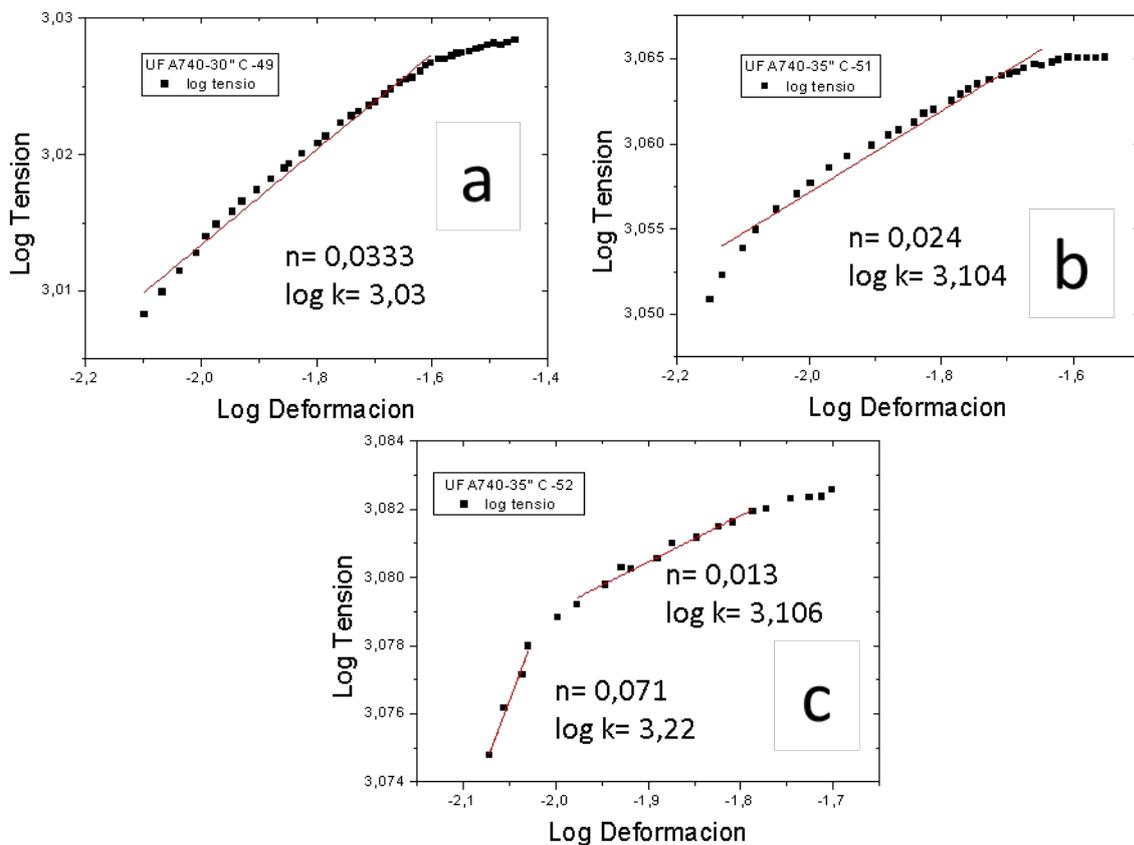


**Figura 4.41. Gráficas Endurecimiento por deformación vs. Deformación para las muestras tratadas térmicamente por Ultra-Fast Annealing. a,b) 740°C 35" c) 740°C 30".**

En estas muestras se observa que el coeficiente  $n$  es muy similar al resto de los tratamientos térmicos que generaron una superficie bimodal por encima del 30% superficial y con tamaño de grano CG de varios micrómetros.

Sin embargo, la evolución del endurecimiento, como ya se ha referido, es distinta y presenta una caída más pronunciada, similar a la muestra tratada a 650°C en horno tubular. Dado que los valores de porcentaje CG para las muestras de 740°C a 30 y 35 segundos son similares a los del tratamiento convencional a 660°C y menores del 30%, parece existir una relación entre la caída abrupta de  $\theta$  y el porcentaje CG.

En la figura 4.42 se graficaron los logaritmos de los valores de tensión y deformación entre el límite elástico y la tensión máxima, a fin de obtener el valor de coeficiente de endurecimiento  $n$ . Se obtuvieron valores por encima de 0,03. Este valor sigue siendo pequeño, y muy similar al resto de tratamientos térmicos.



**Figura 4.42. Gráficas  $\text{Log}\sigma$  vs.  $\text{Log}\epsilon$ . Coeficientes de endurecimiento  $n$  para las muestras tratadas térmicamente por Ultra-Fast Annealing a) 740°C 30 segundos, b,c) 740°C 35 segundos.**

La muestra Ultra-Fast Annealing de 740°C durante 35 segundos representada en la figura 4.42-b, del mismo modo que la muestra tratada en horno tubular a 650°C y una de las 675°C, presenta esa doble pendiente, lo que indica que el coeficiente  $n$  no ha sido constante durante la deformación. Esta muestra ha presentado un mayor endurecimiento al inicio de la deformación plástica, con un valor del coeficiente de endurecimiento de 0,07. A medida que se produce la deformación plástica, este valor disminuye hasta 0,013, por debajo incluso que el resto de muestras. El valor de  $n$  que se expone en la tabla 4.12 se trata de un promedio extraído por regresión de la curva completa.

### 4.2.3 Resultados de microtracción para las muestras tratadas térmicamente mediante Hot Isostatic Pressing (HIP).

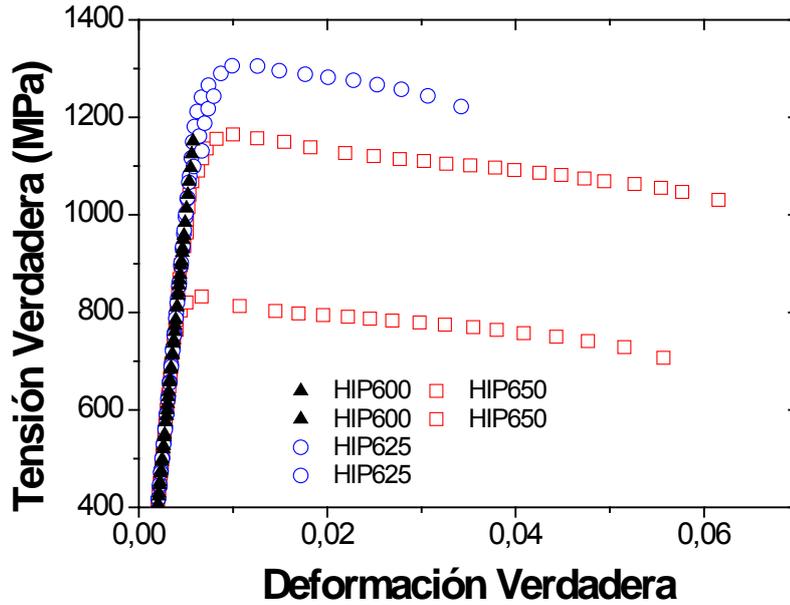
En la figura 4.43 se presentan las curvas tensión – deformación para los compactos tratados por Hot Isostatic Pressing (HIP) a tres temperaturas diferentes, 600°C, 625°C y 650°C. En la tabla 4.13 se resumen los valores de dureza y límites elásticos experimentales y teóricos. Debido al gradiente de durezas según el punto geométrico del compacto HIP, originada por la diferencia de microestructuras fruto del gradiente de calentamiento y enfriamiento durante el tratamiento, se consignan dos valores de dureza y límite elástico teórico. HV correspondería al valor promedio de durezas de todo el compacto. Por su parte, HVcal, correspondería a las durezas medidas en la zona calibrada, es decir, donde realmente se va a ensayar la pieza y donde se ha observado un cierto crecimiento de grano heterogéneo.

El primer punto a destacar es que este sistema de tratamiento térmico también permite mejorar la unión metalúrgica entre las partículas de polvo y el material llega a soportar tensiones superiores a los 1100 MPa, incluso para las muestras tratadas a menor temperatura (600°C). A pesar de esta mejora, las muestras HIP tratadas a 600°C rompieron frágilmente por debajo de su límite elástico calculado mediante valor de dureza HV/3.

**Tabla 4.13. Propiedades mecánicas de los compactos de microtracción con tratamiento térmico por Hot Isostatic Pressing (HIP).**

Compactos	Límite Elástico (MPa)	Tensión Max. (MPa)	HV	HV cal	HV/3	HV/3 cal	A%
C18HIP 600	965	965	402	431	1330	1437	0.1%
C19HIP 600	1151	1151	411	434	1356	1447	0.2%
C20HIP 625	1256	1256	393	418	1300	1393	0,6%
C21HIP 625	1309	1309	359	386	1183	1286	3.9%
C16HIP 650	832	832	334	357	1110	1189	5.5%
C22HIP 650	1165	1165	317	336	1050	1120	6.8%

Los compactos tratados a 625°C han llegado a su límite elástico previsto (HV/3), incluso llegando a superarlo, lo que indica la calidad y mejora del proceso de unión entre partículas. En este caso, una muestra ha llegado a deformar plásticamente hasta aproximadamente el 4% con un límite elástico experimental superior a 1300 MPa, mientras que la segunda probeta ha llegado a su límite elástico e iniciar la cedencia a 1250 MPa.



**Figura 4.43. Curvas tensión-deformación de las muestras tratadas térmicamente por Hot Isostatic Pressing (HIP).**

En cuanto a la interpretación de la curva de la probeta de 625°C que sí ha deformado, se aprecia claramente el ablandamiento por deformación, es decir, una caída de tensión al superar el límite elástico. Esta caída se sostiene hasta el momento de rotura. Este comportamiento se ha observado para todas las muestras que han dado respuesta dúctil, entre ellas las tratadas a 650°C. Dicho fenómeno es frecuente entre los metales nanocristalinos, como se refirió en el apartado de marco teórico. Así pues, este comportamiento mecánico se puede explicar en términos que hacen referencia al aumento del tamaño de grano UF y la poca presencia de granos micrométricos junto a la mejora de la unión entre partículas.

Respecto a las muestras tratadas a 650°C, se produjo una disparidad notable en los valores del límite elástico. Esta diferencia probablemente se pueda atribuir a algún defecto pulvimetalúrgico, o cambios microestructurales no encontrados en el análisis. El hecho que dicha probeta deformara muy por debajo de su límite elástico teórico y la presencia de ablandamiento hace suponer que el motivo debe ser efectivamente la presencia de un defecto.

### **4.3 ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA.**

Una vez realizados los ensayos de microtracción, se analizan las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido con el objetivo de identificar la presencia de fenómenos de ductilidad o fractura frágil, así como fenómenos de descohesión entre partículas.

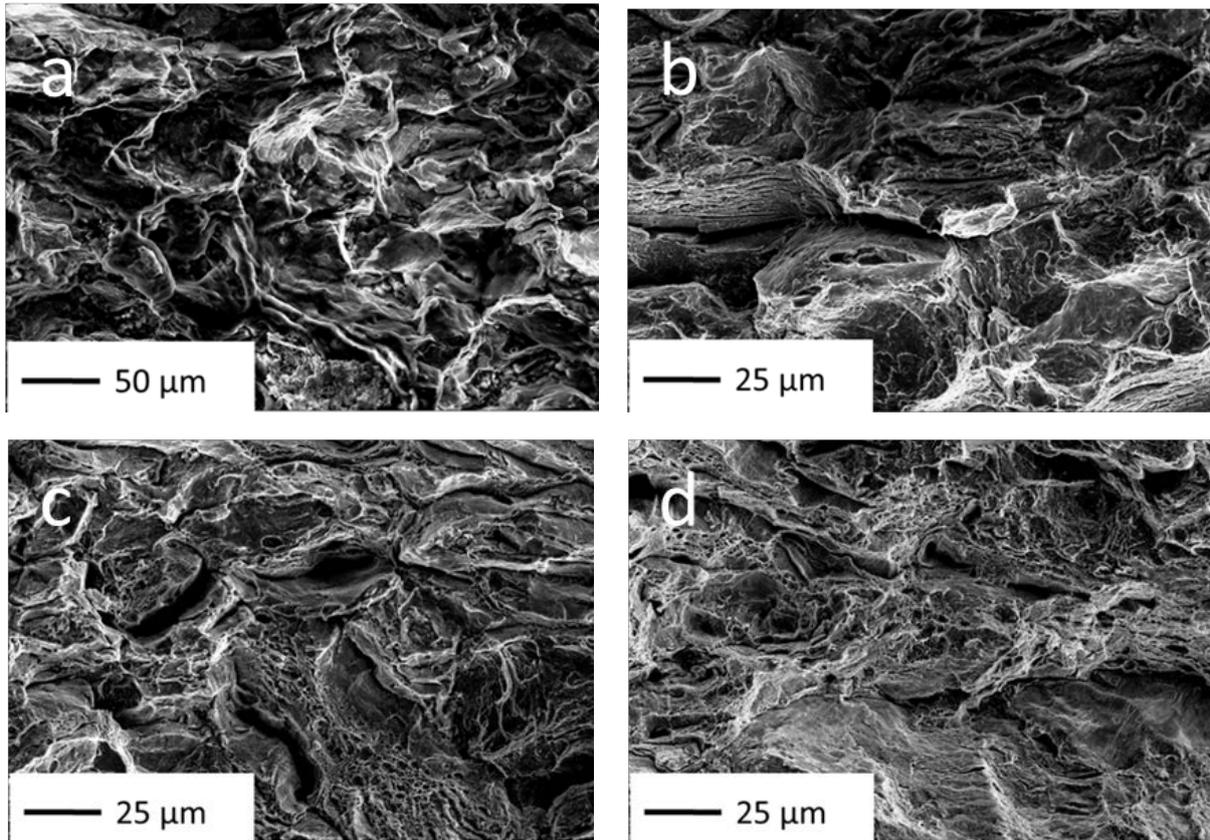
#### **4.3.1. Tratamiento térmico convencional.**

Partiendo de los resultados obtenidos en los ensayos de microtracción, se seleccionaron varios compactos que presentaron distintas respuestas en cuanto a ductilidad.

En la figura 4.44 se muestran las superficies de fractura para las muestras seleccionadas. En primer lugar se estudió la superficie de fractura de la muestra consolidada base y la muestra tratada a 625°C, figuras 4.44-a y 4.44-b respectivamente. Estas muestras tuvieron un comportamiento totalmente frágil debido a una mala unión metalúrgica. En dichas superficies de fractura no se observan signos de ductilidad, solamente zonas de fractura frágil y descohesión entre partículas, en forma de superficie irregular donde aparecen cantos vivos pertenecientes a la superficie de las partículas originales.

En las figuras 4.44-c y 4.44-d, se presentan las superficies de muestras que si desarrollaron cierta ductilidad en los ensayos de microtracción. En este caso, muestras tratadas a 650°C y 675°C respectivamente. Se observa en ambas muestras algunas regiones o partículas que deforman plásticamente generando el fenómeno de micro cavidades, típico de una deformación dúctil. A pesar de ello, también existen zonas planas que indican que la fractura no ha sido puramente dúctil, sino que ha habido una mezcla de los dos mecanismos durante la fractura.

En la Figura 4.44-d correspondiente a la muestra tratada a 675°C se aprecia de forma más clara la formación de micro-cavidades, donde estas presentan un mayor tamaño. También se observa que el material ha sido estirado, formando "labios". A pesar de ello, como se ha comentado, se pueden apreciar zonas de clivaje o fractura transgranular. Así pues, la fractura de este espécimen no se puede clasificar como totalmente dúctil, existiendo una mezcla de sistemas de fractura durante el ensayo.



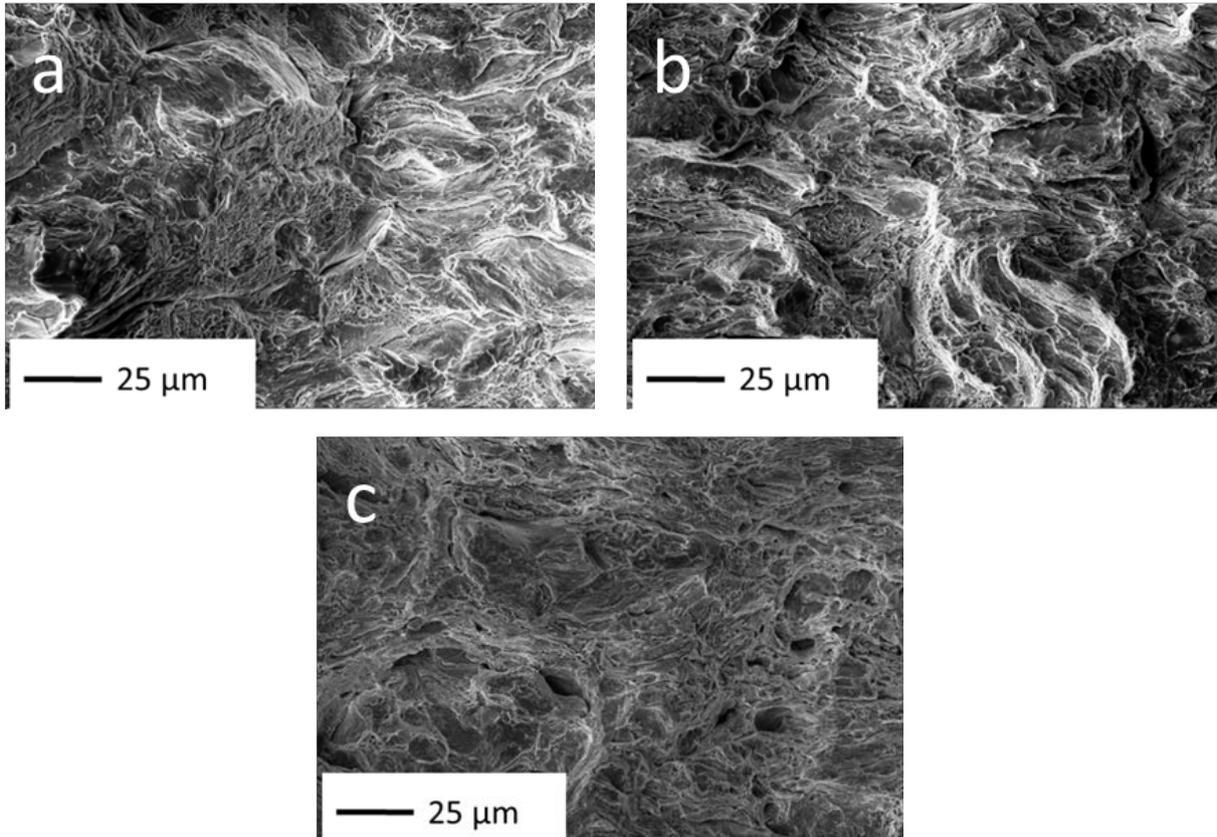
**Figura 4.44. Superficie de fractura de muestras tratadas por vía convencional. Muestras sin ductilidad a) Material consolidado base, b) Muestra tratada a 625°C. Muestras con ductilidad c) Muestra tratada a 650°C y d) Muestra tratada a 675°C.**

#### 4.3.2. TT Ultra-Fast Annealing (UFA).

##### 4.3.2.1 TT Ultra-Fast Annealing influencia de la temperatura.

Como se expuso en el apartado de microtracción, los tratamientos por Ultra-Fast Annealing mejoraron la unión metalúrgica de los compactos. Sin embargo no todos los tratamientos produjeron respuesta dúctil. Considerando este punto, se analizaron las superficies de fractura de los compactos tratados a 720°C, 740°C y 780°C.

En la Figura 4.45 se presenta la superficie de fractura para todas ellas. En la figura 4.45-a se muestra la superficie de fractura de la probeta tratada a 720°C. En ella se aprecian zonas de ductilidad compuestas por micro-cavidades junto a regiones de fractura transgranular. También se observa una cierta descohesión entre partículas, dado que se pueden ver zonas de unión entre estas. En esta muestra la deformación no fue homogénea, produciéndose el fenómeno de ablandamiento por deformación y rotura catastrófica al cabo de poco de superar el límite elástico. Este fenómeno de caída de la tensión poco después de superar el límite elástico es típico en metales UF procesados por deformación plástica severa, y se puede atribuir a la poca capacidad de almacenamiento de dislocaciones de la microestructura.



**Figura 4.45. Superficie de fractura muestra Ultra-Fast Annealing. a) Muestra tratada a 720°, b) Muestra tratada a 740°C y c) Muestra tratada a 780°C.**

La superficie de la muestra tratada a 740°C se presenta en la Figura 4.45-b. En dicha fotografía se observa una apariencia similar a la muestra de 720°C, con zonas de micro-cavidades, pero donde también se descubren zonas planas típicas de una fractura frágil, con lo que cabe suponer que para esta muestra el proceso de fractura ha sido mixto. Cabe destacar que a pesar de haber generado ablandamiento durante la deformación, en esta muestra no se han observado problemas de unión entre las partículas de hierro.

Respecto a la muestra tratada a 780°C, la Figura 4.45-c muestra nuevamente una superficie de fractura mixta, con micro-cavidades, y alguna zona de fractura transgranular. En esta muestra, determinadas micro-cavidades presentan un tamaño mayor que en las probetas anteriores, lo que se podría interpretar como una muestra con mayor ductilidad. Esta observación es consistente con los resultados de microtracción, dado que esta muestra generó un 10%. En dicha muestra no se produjo el fenómeno de caída de tensión al superar el límite elástico, produciéndose un leve endurecimiento por deformación.

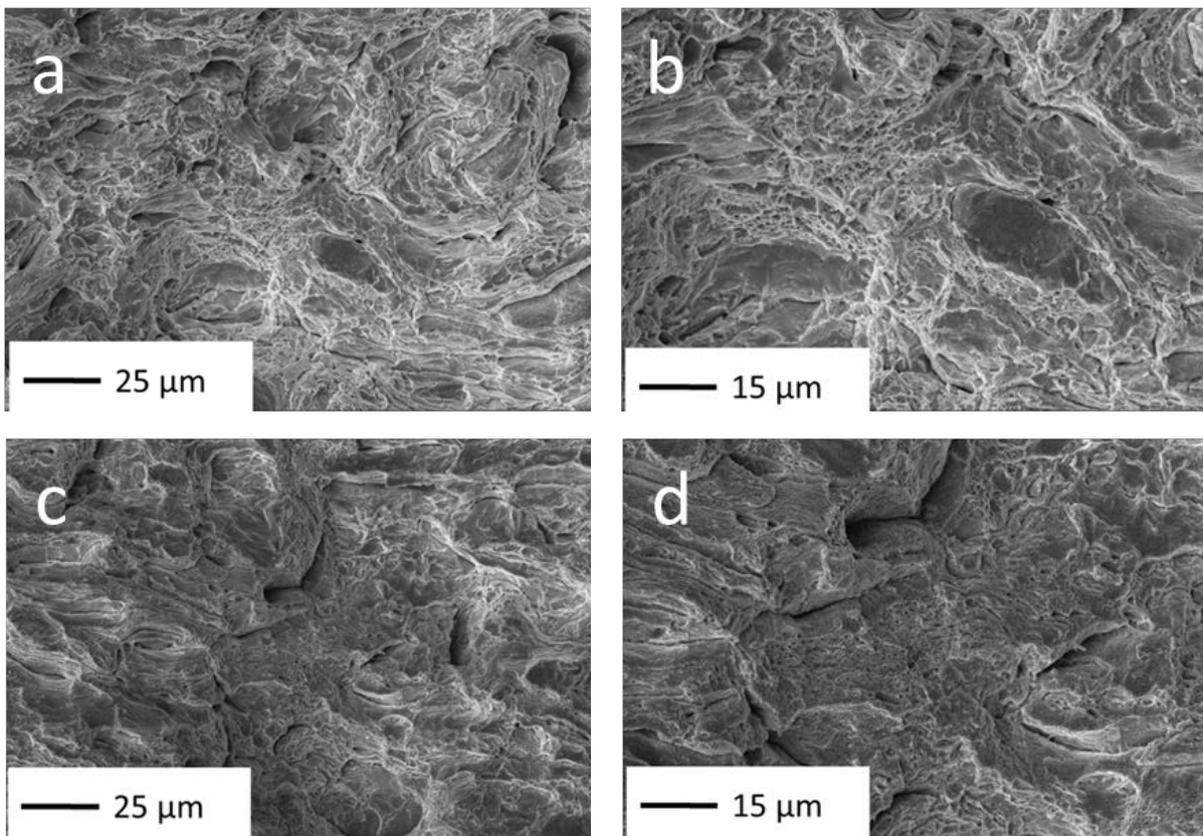
#### 4.3.2.2 TT Ultra-Fast Annealing influencia del tiempo.

Respecto a las muestras tratadas por Ultra-Fast Annealing, tratadas a distintos tiempos, se tomaron imágenes de las superficies de fractura para las muestras tratadas a 740°C durante

30 y 35 segundos. Estos especímenes generaron mayor ductilidad y exhibieron cierto endurecimiento por deformación.

La figura 4.46-a presenta la fractura de la muestra Ultra-Fast Annealing tratada a 740°C durante 30 segundos. Se observa una mezcla de fractura transgranular con clivaje y zonas deformadas plásticamente con la típica formación de micro-cavidades. Estas micro cavidades son especialmente pequeñas y se tomaron imágenes a mayor magnificación, (figura 4.46-b). En esta figura se aprecian regiones de fractura frágil rodeadas por material deformado plásticamente.

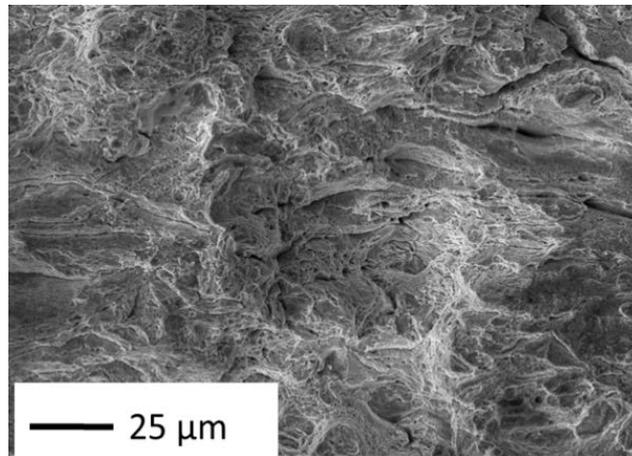
En cuanto al compacto tratado durante 35 segundos a la misma temperatura, las figuras 4.46-c y 4.46-d, ilustran la superficie de fractura para esta muestra. Nuevamente se observa una mezcla de superficie de fractura frágil con zonas de ductilidad, donde las microcavidades presentan un aspecto muy fino. A pesar del mayor tiempo de tratamiento, el aspecto general es muy parecido al del compacto tratado durante 30 segundos.



**Figura 4.46. Superficie de fractura muestra Ultra-Fast Annealing. a) Muestra 740°C durante 30 segundos, b) Muestra 740°C durante 30 segundos, magnificación. c) Muestra 740°C durante 35 segundos y d) Muestra 740°C durante 35 segundos, magnificación.**

### 4.3.3. TT Hot Isostatic Pressing (HIP).

Por último se tomaron imágenes de las muestras tratadas mediante Hot Isostatic Pressing. La figura 4.47 corresponde a la superficie de fractura del compacto C-22 tratado a 650°C y que tuvo un comportamiento más dúctil, deformando un 6,9% y alcanzando un límite elástico superior a 1100 MPa. Como ya se ha visto en el apartado de microtracción, esta muestra no presentó ningún endurecimiento por deformación, produciéndose un ablandamiento del material justo después de superar el límite elástico. De igual modo que en las muestras tratadas por otros métodos, en dicha superficie se observan zonas de ductilidad ocupadas por la formación de micro-cavidades conjuntamente con zonas de rotura frágil. Estas microcavidades presentan un tamaño superior al de muestras con un valor de alargamiento parecido. como podrían ser las probetas tratadas por Ultra-Fast Annealing a 740°C durante 30 y 35 segundos, aunque estas últimas sí mostraron endurecimiento por deformación.



**Figura 4.47. Superficie de fractura del compacto C-22 Hot Isostatic Pressing a 650°C. Zonas de ductilidad con micro cavidades de diversos diámetros.**

Se ha observado igualmente para todas las muestras analizadas poca tendencia a generar estricción, sea cual sea el tipo de tratamiento térmico empleado. Este hecho puede responder a varios factores.

Por una parte la variable dimensional, ya que para probetas de microtracción de metales UF, el “necking” se produce con mayor facilidad cuando el coeficiente entre espesor y longitud calibrada es próximo a 1, es decir, cuando la longitud calibrada y el espesor son iguales o muy parecidos. Para estas probetas, la longitud calibrada es tres veces mayor que el espesor por lo que no se debe tener en consideración este factor.

Por otra parte se ha observado que independientemente del tratamiento térmico, no se encuentra ninguna probeta con una fractura totalmente dúctil. En todas las muestras analizadas, sin importar el grado de ductilidad mostrado durante el ensayo de microtracción,

aparecen en distinto grado zonas de fractura transgranular, indicando que el compacto ha roto antes de poder desarrollar una mayor ductilidad, y por lo tanto generan estricción.

#### **4.4 ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE ÓXIDOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.**

Para caracterizar la presencia de precipitados en el hierro UF obtenido por molienda mecánica y su evolución dentro de la microestructura durante los tratamientos térmicos, se llevaron a cabo análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de distintas muestras tratadas mediante tratamiento térmico convencional en horno tubular. Se estudiaron muestras del material consolidado base como material de partida y muestras tratadas a 650°C, 660°C y 675°C como materiales con crecimiento de grano heterogéneo y que generaron ductilidad durante los ensayos de microtracción.

En estos análisis se ha tratado de determinar qué tipo de precipitados están presentes, la fracción en volumen dentro del material así como el tamaño promedio de los mismos. Por último también se ha intentado identificar la ubicación de los mismos y como ésta varía al producirse el crecimiento de grano heterogéneo.

##### **4.4.1 Imágenes de transmisión.**

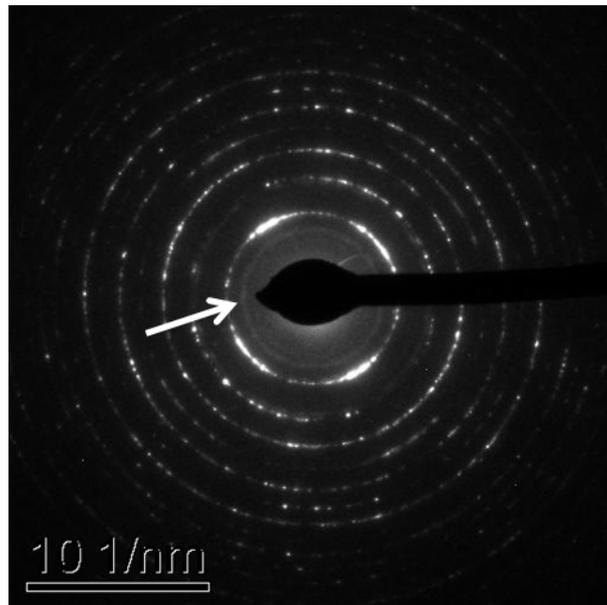
###### *4.4.1.1 Análisis del material consolidado base.*

A la hora del análisis en las muestras consolidadas, hay que señalar que el tamaño de grano UF de éstas dificultó la caracterización de los precipitados, ya que dado su reducido diámetro se producen solapamientos de granos en la imagen TEM y resulta muy difícil distinguir qué es un límite de grano, un óxido o cualquier otro efecto visual. Esto obliga a trabajar en zonas muy cercanas al extremo de la muestra y tomar las imágenes a mayores aumentos. La figura 4.48 muestra el patrón SAD (Selected Area Diffraction) obtenido para estos especímenes. En él se aprecia que el círculo interno del patrón, marcado con flecha blanca perteneciente a los planos de difracción de los precipitados de hierro y cromo, da una señal evidente. Lo mismo sucede con el anillo perteneciente al plano {110} de la ferrita. Dada la gran cantidad de granos presentes en la muestra, este anillo presenta gran cantidad de puntos.

El anillo interno corresponde a precipitados de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . El modo de determinación de estos precipitados se detalla en el apartado de procedimiento experimental 3.6.2.1 Identificación de óxidos.

El hecho de obtener un anillo de difracción con gran cantidad de señal dificultó la detección de los óxidos, ya que se genera una zona de observación muy extensa, difícil de cubrir y

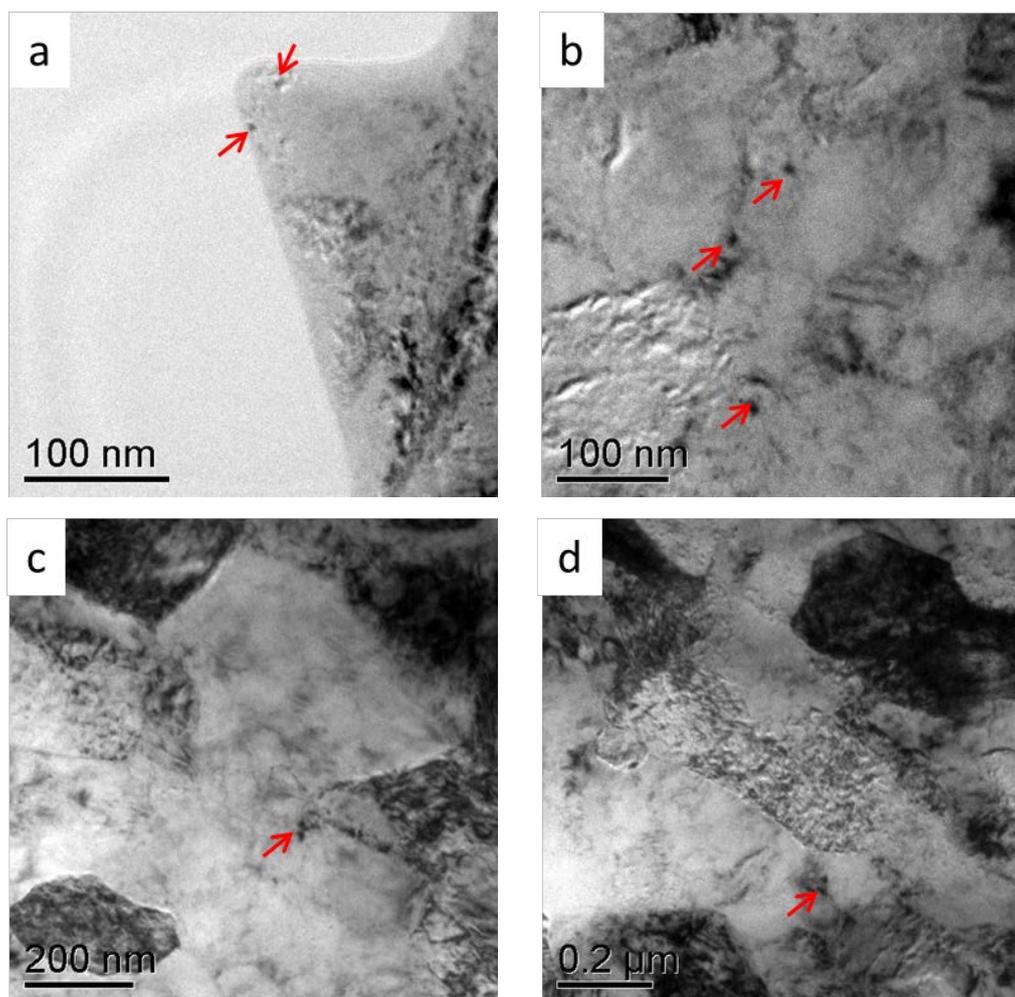
realizar un posicionamiento preciso del haz de electrones para la difracción de los precipitados en campo oscuro.



**Figura 4.48. Patrón SAD para la muestra consolidada sin tratamiento térmico.**

En la figura 4.49 se presentan imágenes de transmisión en campo claro para esta muestra, con algunos de los precipitados identificados mediante flechas. Los precipitados para esta muestra parecen estar localizados principalmente en los límites de grano y puntos de triple unión, aunque es difícil de corroborar, ya que en algunas imágenes el óxido y el límite de grano se encuentran a distintas profundidades en el espesor de la muestra. De nuevo, este efecto se produce debido al reducido tamaño de los cristales presentes en la muestra. A pesar de trabajar con una muestra de un espesor de pocos cientos de nanómetros, este es suficiente para que se solapen varios granos, lo que genera que no se pueda afirmar con certeza que todos los precipitados y límites de grano se encuentran a la misma altura.

En el apartado 4.1.1.2 Análisis EBSD, se constató que para la muestra de material consolidado base existe una cantidad importante de subgranos, representando alrededor de un 22% superficial. En los análisis de microscopía de transmisión igualmente se ha observado este fenómeno. Se puede apreciar una diferenciación entre límites de grano y bordes de subgranos. En las figuras 4.49-c y 4.49-d se observan límites claros que separan granos de diferentes tonos debido a la diferente orientación cristalográfica. Sin embargo, también se observan regiones que dada su morfología deberían corresponder a granos distintos pero que presentan una orientación cristalográfica muy similar y donde no se aprecia frontera de grano clara.

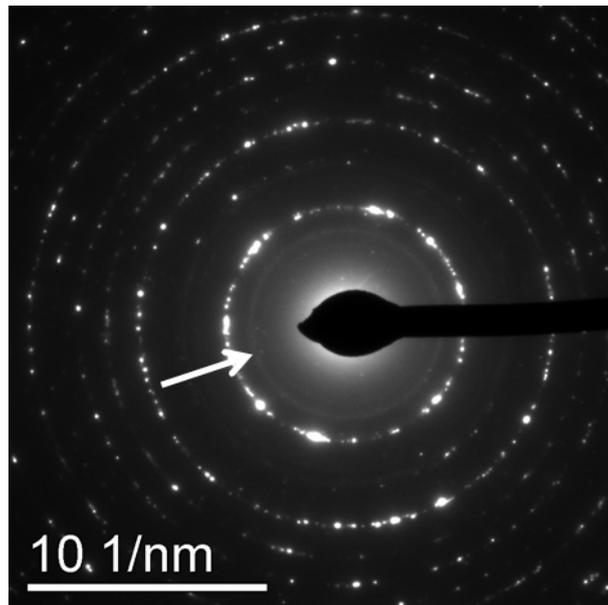


**Figura 4.49. Imágenes de transmisión electrónica en campo claro de la muestra consolidada sin TT.**

#### 4.4.1.2 Análisis de las muestras con tratamiento térmico convencional.

En cuanto a las muestras con tratamiento térmico, el crecimiento de grano heterogéneo permite una mejor identificación de los precipitados y un espectro de difracción más claro. En la figura 4.50 se observa el patrón SAD de la muestra tratada a 650°C. En dicha figura, el círculo de difracción perteneciente a los planos cristalográficos de los óxidos presenta una intensidad similar que en la muestra sin tratamiento térmico.

Respecto a las imágenes de transmisión, se pudieron obtener imágenes en campo claro y campo oscuro, presentadas en la figura 4.51. En este caso, se pudieron tomar imágenes a menores aumentos gracias a la mayor claridad presentada por la microestructura.

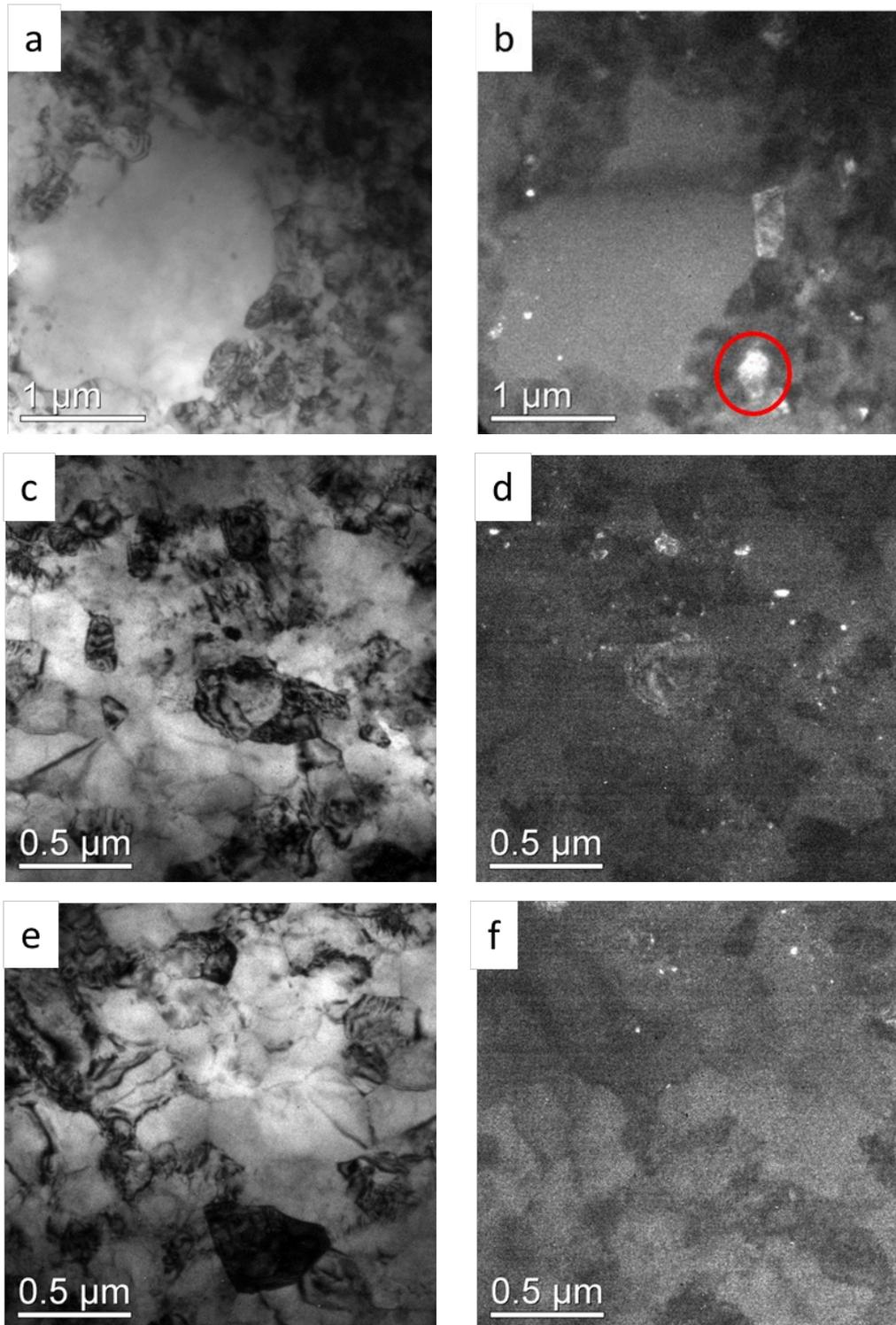


**Figura 4.50. Patrón SAD para la muestra tratada térmicamente a 650°C por vía convencional.**

Las figuras 4.51-a, 4.51-c y 4.51-e corresponden a las imágenes en campo claro, donde aparecen algunas manchas oscuras de pequeño tamaño que podrían ser óxidos. Para confirmar este punto, y descartar que dichos objetos se deban a la presencia de dislocaciones, defectos o solapamientos cristalinicos, se obtuvieron las imágenes en campo oscuro correspondientes, que se muestran en las figuras 4.51-b, 4.51-d y 4.51-f.

En este caso, los precipitados se aprecian en color claro, puesto que en este caso se ha colocado la ventana del diafragma de manera que solo deje pasar la radiación difractada por esos óxidos y es la que se utiliza para generar la imagen. En dichas imágenes, especialmente la figura 4.51-b, se aprecian algunos granos ferríticos brillantes, destacados con un círculo. La apertura de diafragma utilizada recoge la luz de los precipitados en algunos puntos del anillo interior, pero inevitablemente también recoge otras señales, como serían algunos granos cuya radiación está en el anillo {110} de la ferrita muy cercanos a los puntos de los óxidos escogidos.

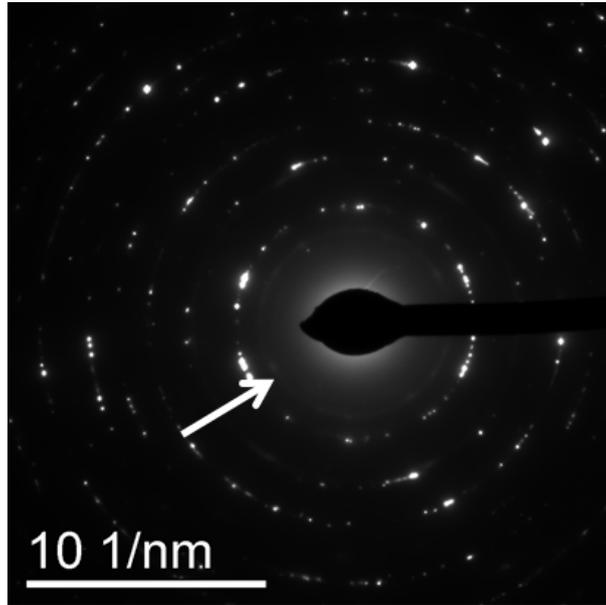
En general, se puede decir que los precipitados de esta muestra presentan un aspecto más grueso que en la muestra sin tratamiento térmico. En cuanto a la situación dentro de la microestructura, se pueden diferenciar dos zonas, la de grano UF y los granos CG. En los granos UF, con las imágenes obtenidas resulta difícil decir si la mayoría se encuentra todavía en los límites de grano, pero para los granos CG es evidente que algunos de los precipitados se encuentran en su interior, debido al crecimiento de los granos ferríticos durante el tratamiento térmico. Esto hace suponer que estas partículas se encontraban en el límite del grano inicial, y que al crecer éste durante el tratamiento térmico, el óxido ha quedado dentro del cristal.



**Figura 4.51. Imágenes de transmisión electrónica a,c,e) Imágenes en campo claro y b,d,f) Imágenes en campo oscuro de la muestra tratada térmicamente a 650°C en por vía convencional.**

A medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, también lo hace el tamaño promedio de grano y por tanto hay menos granos analizados. Esto se traduce en menos puntos sobre los anillos de difracción de la ferrita. En la figura 4.52 se puede observar este hecho en el patrón SAD correspondiente, así como la presencia de la señal de óxido. Las

imágenes obtenidas por transmisión, tanto en campo claro como en campo oscuro, permiten apreciar mejor los posibles precipitados, como se observa en la figura 4.53.



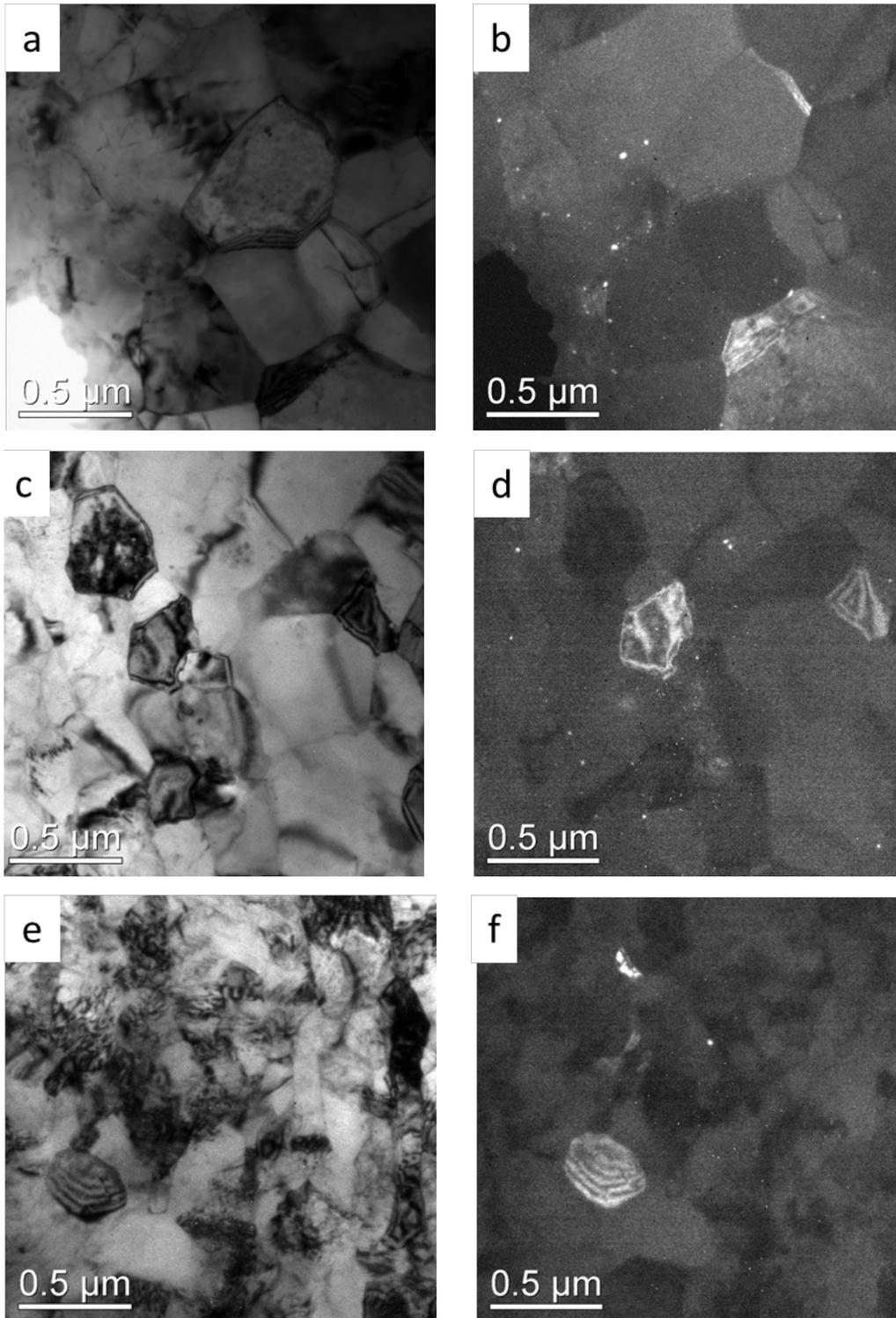
**Figura 4.52. Patrón SAD para la muestra tratada térmicamente a 660°C por vía convencional.**

En este material se pudieron tomar imágenes a menores aumentos gracias a la mayor claridad presentada por la microestructura y al mayor tamaño de grano. En dichas imágenes no se observa una evolución visible en el tamaño de los precipitados respecto a la muestra tratada a 650°C. Al igual que para el tratamiento térmico anterior, la ubicación de estos precipitados sufre una variación en los granos que han sufrido un crecimiento heterogéneo. Del mismo modo que en la muestra tratada a 650°C, se aprecia en los granos CG algunos óxidos en el interior. Esos óxidos están principalmente en la región externa del grano, pero en algunos casos aparecen en el centro, fenómeno que no se apreció en muestras con tratamiento térmico a inferior temperatura.

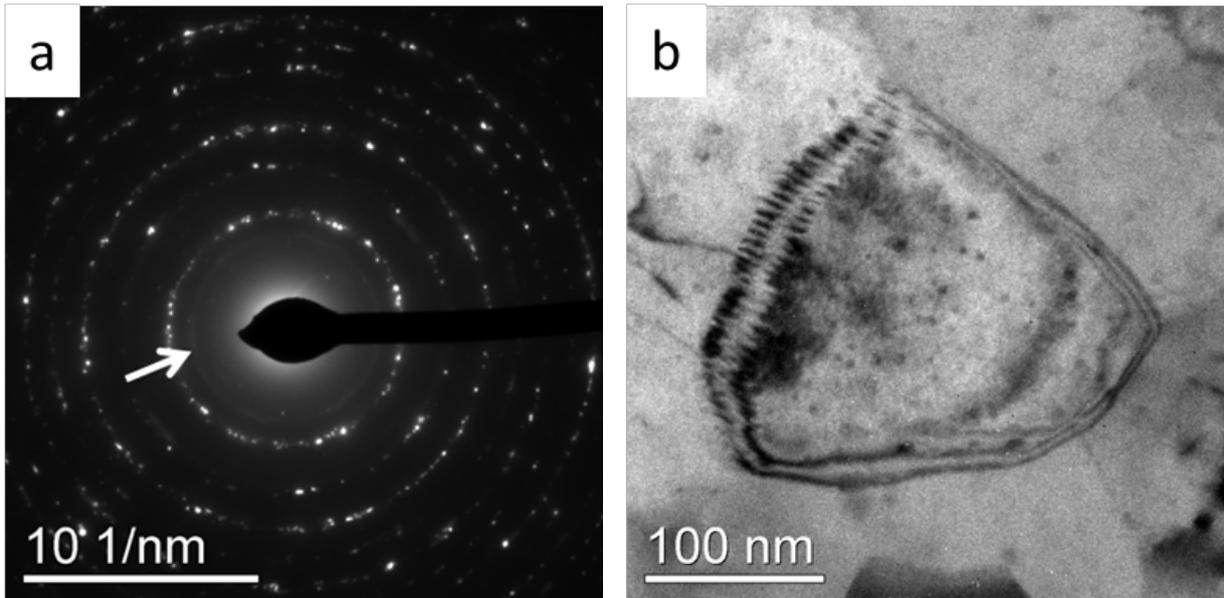
Finalmente, en la figura 4.54 se presenta el espectro de difracción de la muestra tratada a 675°C y el detalle de unos precipitados en el interior de un grano UF. Se aprecia que para este tratamiento térmico la determinación de óxidos ha sido más fácil gracias a que la microestructura presentaba una mayor claridad. En la figura 4.54-b, se observa claramente que el grano UF presenta óxidos en su interior. Dicho grano presenta un diámetro superior a los 200 nm, con lo que a pesar de formar parte de la fracción UF ha crecido durante el TT.

En la figura 4.55 se resumen las imágenes de transmisión en campo claro y campo oscuro correspondientes para el tratamiento térmico de 675°C. En estas fotografías de transmisión

se observa la presencia de granos CG de mayor tamaño, ya que este tratamiento térmico ha generado un mayor crecimiento de grano heterogéneo.



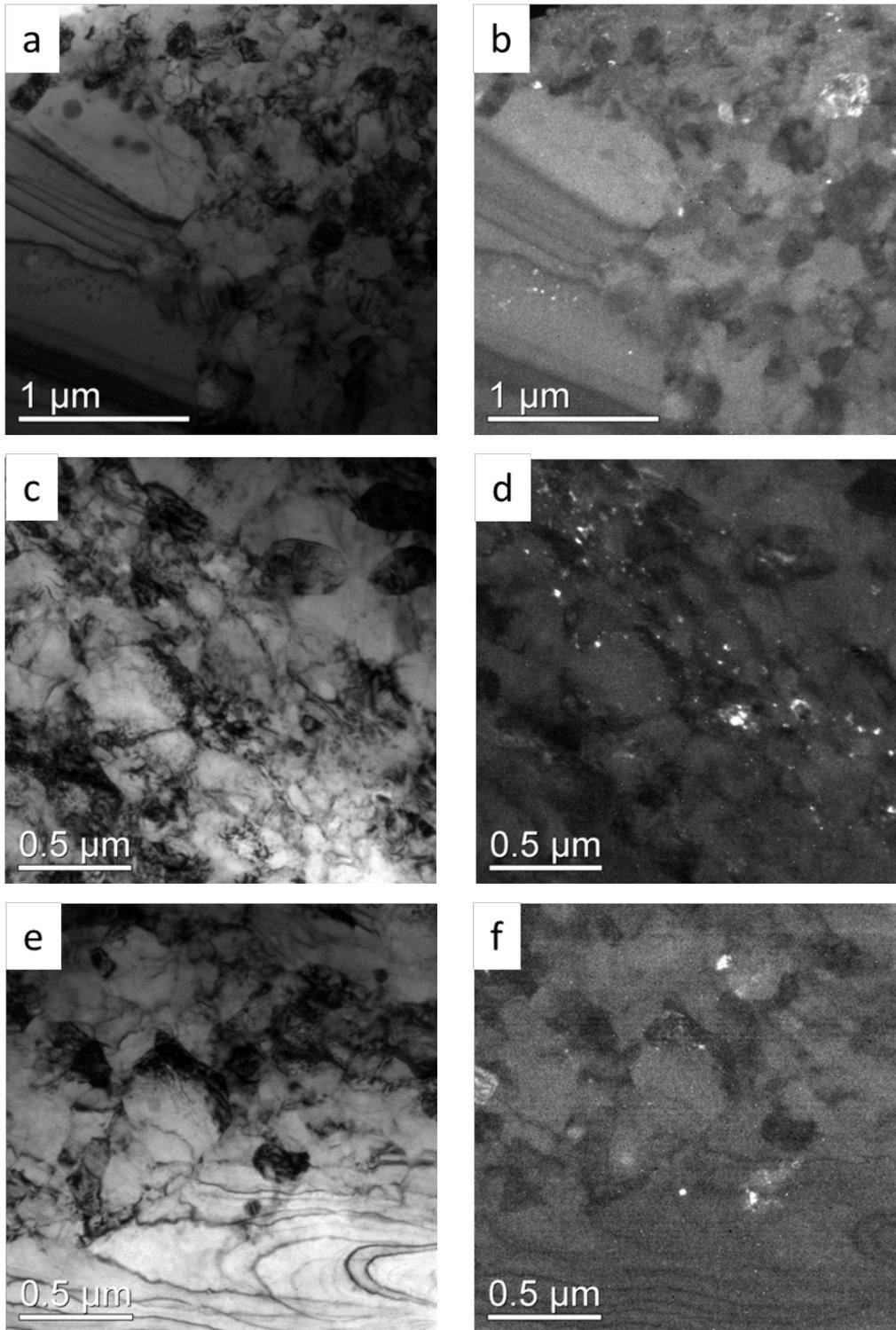
**Figura 4.53. Imágenes de transmisión electrónica a, c, e) Imágenes en campo claro y b,d,f) Imágenes en campo oscuro de la muestra tratada térmicamente a 660°C por vía convencional.**



**Figura 4.54. a) Patrón SAD para la muestra tratada térmicamente a 675°C por vía convencional, b) Detalle de óxidos en el interior de un grano UF.**

Debido a la presencia de granos micrométricos de mayor tamaño, algunas fotografías de la figura 4.55 se tomaron a menor magnificación. Observando las fotografías no se aprecia un aumento significativo del tamaño de los óxidos respecto a las otras muestras con tratamiento térmico, a pesar de haberse generado un mayor crecimiento de grano. Para este tratamiento térmico en algunas fotografías puede observarse la presencia de óxidos en el interior de los granos micrométricos, especialmente en el grano CG de la figura 4.55-b. A pesar de ello, no se muestra una tendencia marcada al respecto, pudiendo localizarse precipitados de óxidos en zonas de grano UF y en los límites de grano y puntos de triple unión como sucedía en las muestras con tratamiento térmico a 650°C y 660°C.

En la mitad inferior de las figuras 4.55-e y 4.55-f se observa un cristal CG de gran tamaño. En el interior de dicho grano se identifican algunos óxidos, la mayor parte de los cuales se encuentra cerca del borde de grano tal como se observó en las muestras tratadas a 650°C y 660°C. En la zona central del mismo apenas se ha detectado la presencia de precipitados, siendo además muy finos.



**Figura 4.55.** *Imágenes de transmisión electrónica a,c,e) Imágenes en campo claro y b,d,f) Imágenes en campo oscuro de la muestra tratada térmicamente a 675°C por vía convencional.*

#### 4.4.2 Cálculo del diámetro promedio de óxidos y de la fracción en volumen para cada tratamiento térmico.

Los cálculos se llevaron a cabo considerando el tipo de medición tomada. Como se explicó en el capítulo de procedimiento experimental, se obtuvieron valores para la población de precipitados por dos métodos distintos.

En primer lugar los denominados óxidos revelados, obtenidos mediante el análisis de los anillos del espectro de difracción correspondientes a los precipitados de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  y la obtención de las fotografías de campo oscuro. Dada la dificultad para obtener imágenes en campo oscuro para todos los puntos del anillo de difracción correspondiente a los óxidos, esto hizo que no todos los precipitados pudieran ser analizados.

Se contrastaron las imágenes en campo claro con las imágenes en campo oscuro para detectar aquellos óxidos que no se hubieran revelado. Se aseguró que no se repetían mediciones para una misma partícula. De este modo se trató de completar de modo más fiable los datos de población de precipitados. Los óxidos totales corresponden al número de óxidos revelados más los contabilizados manualmente sobre imágenes de transmisión en campo claro. Esta segunda medida se llevó a cabo cuidadosamente considerando la morfología y tamaño de aquellas partículas que claramente parecían precipitados pero que no fueron reveladas en campo oscuro.

Los resultados presentados en el siguiente apartado tienen en consideración solamente los óxidos revelados por difracción.

##### 4.4.2.1 Cálculos para óxidos revelados.

Se analizaron diversas fotografías para cada muestra. El número de imágenes en campo oscuro analizadas y precipitados revelados encontrados y medidos para cada muestra se resume en la tabla 4.14.

**Tabla 4.14. Resumen de fotografías analizadas por campo oscuro y población de óxidos revelados.**

Compacto	Nº Fotografías	Nº Precipitados
Consolidada	11	60
TT 650°C	6	54
TT 660°C	4	46
TT 675°C	6	141

#### Capítulo 4. Resultados

Se observa que para la muestra del material consolidado base, la determinación de óxidos fue complicada dado el número de fotografías trabajadas y el número de óxidos encontrados en comparación con las muestras con tratamiento térmico que desarrollaron una estructura bimodal. Esto es debido al tamaño tan pequeño de la microestructura, donde hay mucho solapamiento entre granos y gran presencia de límite de grano que dificulta la observación de los precipitados, así como la obtención de un espectro de difracción claro. A medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico resulta más fácil la identificación de los precipitados, y por tanto se encuentran en mayor número.

Los óxidos revelados se midieron mediante software de tratamiento de imagen para tomar un diámetro circular promedio para cada uno así como del área superficial que ocupaban en cada una de las fotografías. El porcentaje entre el área de óxidos y el área total de material estudiado se considera como la fracción en volumen de precipitados. Dependiendo de la fotografía estudiada el valor de fracción en volumen puede variar prácticamente en un orden de magnitud, dado que la distribución de estos precipitados no es totalmente homogénea. Para tomar un valor promedio de fracción en volumen más preciso, se sumaron todas las áreas de los precipitados, dividiendo este valor por el área total analizada de todas las fotografías. Los resultados se presentan en la tabla 4.15 junto con los valores promedios de fracción en volumen de precipitados.

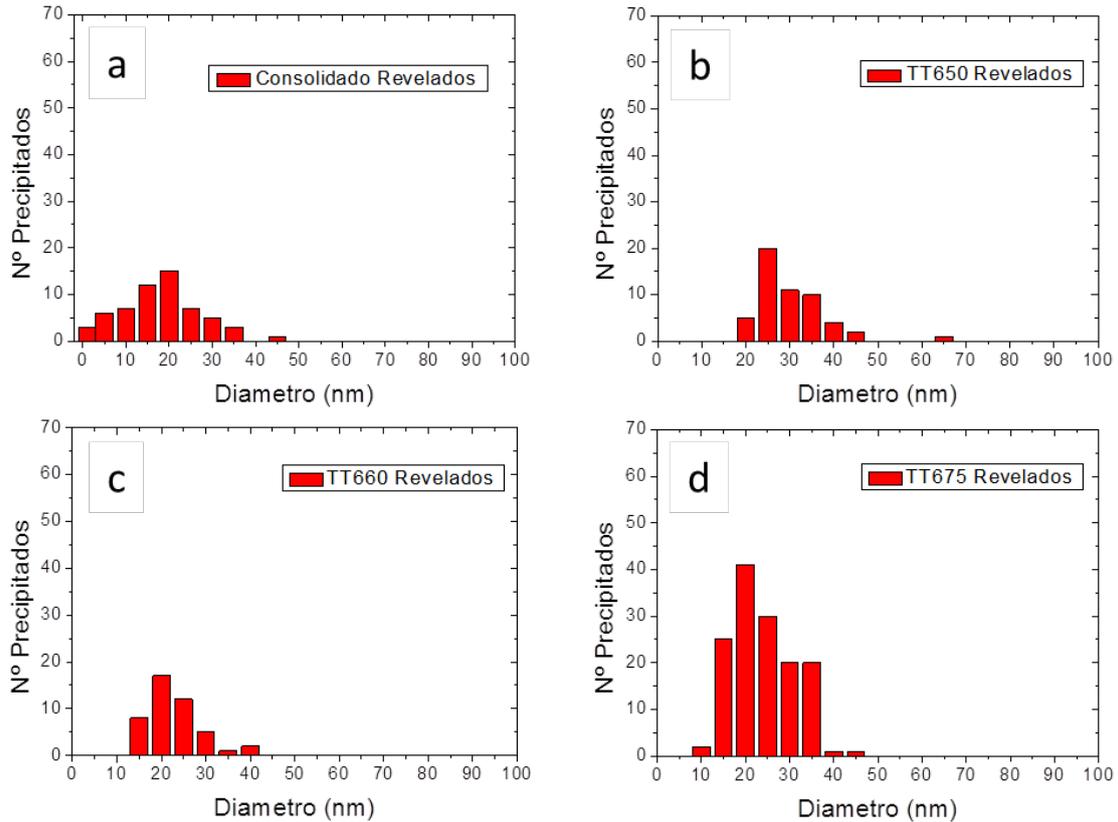
**Tabla 4.15. Valores calculados de diámetro promedio de partícula y fracción en volumen de óxidos revelados mediante técnica de campo oscuro.**

Compacto	Fracción en Volumen, %	Diámetro Promedio ( $\mu\text{m}$ )
Consolidada	0,14 %	0,015
TT 650°C	0,09 %	0,027
TT 660°C	0,10 %	0,020
TT 675°C	0,29 %	0,021

La figura 4.56 muestra los histogramas de distribución de tamaño de precipitados revelados para las muestras analizadas. En primer lugar se aprecia que en la muestra consolidada sin tratamiento térmico el tamaño de precipitado es inferior, y que se encuentran óxidos con diámetro inferior a 15 nanómetros. En cuanto se aplican tratamientos térmicos, el histograma se desplaza a la derecha, indicando que el tamaño promedio de los precipitados es mayor llegando a aparecer algunos precipitados mayores de 50 nm, como en la figura 4.56-b. Para todas las muestras la población de precipitados presenta su mayor frecuencia para un tamaño comprendido entre 20 y 25 nanómetros.

Tomando los datos conjuntos de la figura 4.56 y la tabla 4.15, se observa que el tamaño promedio de precipitados sufre un aumento al aplicar los distintos tratamientos térmicos,

pasando de un valor de 15 nm a un valor de 20 nm. Se observa también que el diámetro promedio presenta poca variación respecto a las distintas temperaturas de tratamiento térmico, manteniéndose cercano al valor de 20 nm. Solamente la muestra tratada a 650°C presenta un promedio superior, de 27 nm, y eso es debido a que se midió una menor cantidad de precipitados de tamaño inferior a 20 nm, como se aprecia en el histograma correspondiente. Por otro lado, también aparece un precipitado de diámetro superior a 60 nm. Si no consideramos la presencia de dicha partícula, el diámetro promedio disminuye a 26 nm y la fracción en volumen a 0,083%.



**Figura 4.56. Histogramas de distribución de tamaño de precipitados revelados mediante técnica de campo oscuro. a) Muestra consolidada, b) Muestra 650°C, c) Muestra 660°C, d) Muestra 675°C.**

#### 4.4.2.2 Cálculos para óxidos totales.

Para tratar de completar el número de mediciones y mejorar la estadística del análisis, se amplió el número de precipitados encontrados por difracción y técnica de campo oscuro mediante mediciones sobre imágenes en campo claro. Se tomaron datos de aquellas partículas que por morfología, tamaño y ubicación eran claros candidatos a ser partículas de óxidos. Se contrastaron las imágenes en campo claro con sus correspondientes en campo oscuro para asegurar que no se repetían mediciones en precipitados ya medidos por la primera técnica. En la tabla 4.16 se resumen las imágenes analizadas y los precipitados

totales encontrados. Estos precipitados totales corresponden a los encontrados por difracción más análisis en campo claro.

**Tabla 4.16. Resumen de fotografías analizadas por campo oscuro y campo claro, población de óxidos totales.**

Compacto	Nº Fotografías	Nº Precipitados
Consolidada	--	--
TT 650°C	6	82
TT 660°C	6	114
TT 675°C	6	246

La muestra consolidada no presenta valores dada la complejidad de las imágenes obtenidas. La microestructura compuesta por granos muy finos suponía un grave problema para determinar con precisión la presencia de más óxidos que los encontrados por difracción. Ante la imposibilidad de asegurar que lo que se estaba midiendo fuera realmente un precipitado, se decidió no llevar a cabo este procedimiento.

Para el resto de muestras, los óxidos medidos manualmente sobre imágenes en campo claro se midieron con el software de tratamiento de imágenes Digital Micrograph, para tomar un diámetro circular promedio para cada precipitado y obtener el área superficial que ocupaban en cada una de las fotografías.

De igual modo que en el sistema anterior, los porcentajes superficiales ocupados por los óxidos en cada una de las fotografías analizadas, pueden sufrir grandes variaciones. Como en el caso anterior, para obtener un valor más preciso de fracción en volumen, se sumaron todas las áreas de los precipitados, dividiendo este valor por el área total analizada de todas las fotografías. Los resultados se presentan en la tabla 4.17.

**Tabla 4.17. Valores calculados de diámetro promedio de partícula y fracción en volumen de óxidos totales.**

Compacto	Fracción en Volumen, %	Diámetro Promedio (µm)
Consolidada	0,14 %	0,015
TT 650°C	0,13 %	0,027
TT 660°C	0,17 %	0,020
TT 675°C	0,38 %	0,021

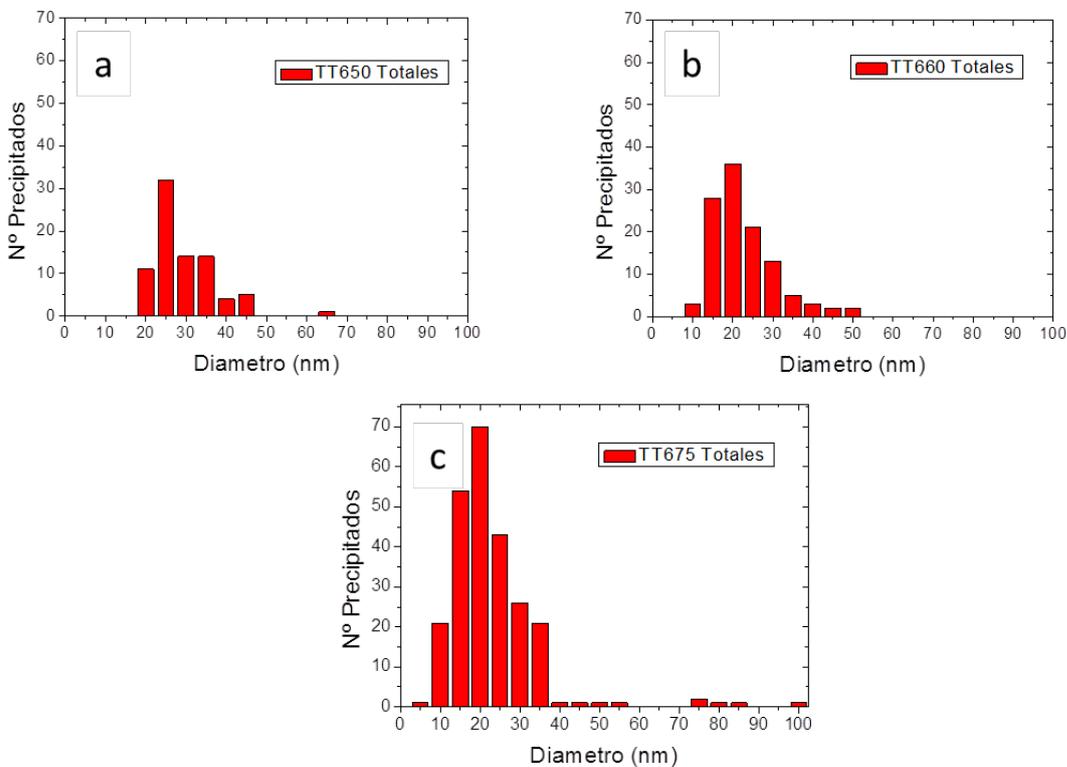
El tamaño promedio de los óxidos totales se analizó para cada muestra y se obtuvieron los histogramas de distribución de tamaño de precipitados, presentados en la figura 4.57. La forma y ubicación de los histogramas no cambia respecto a los mostrados en la figura 4.56,

#### Capítulo 4. Resultados

donde la mayor parte de los precipitados encontrados presentan un tamaño promedio alrededor de 20 nm. Únicamente se encuentra que la población de óxidos analizada es mayor.

En la tabla 4.17 se observa que el diámetro promedio de los precipitados se incrementa ligeramente al aplicar tratamientos térmicos, comparado con la muestra consolidada. Cabe destacar que los valores de diámetro promedio prácticamente no han variado respecto a los encontrados mediante difracción, (tabla 4.15), quedando muy cerca de los 20 nm. De igual modo, la diferencia entre diámetros una vez se ha aplicado el tratamiento térmico es muy baja. También se observa que la muestra tratada a 650°C presenta menor población de precipitados con diámetro inferior a 20 nm comparado con las muestras tratadas a 660°C y 675°C. Esto ya se producía en los cálculos realizados únicamente mediante difracción. El motivo de esta diferencia responde a que el tamaño promedio de grano es inferior para esta muestra, lo que dificulta la detección de los óxidos más finos.

Sin embargo, la fracción en volumen si ha sufrido cierta variación respecto a los valores obtenidos por campo oscuro. Dado que las imágenes estudiadas por los dos métodos son las mismas, un aumento de la población de óxidos analizados resulta en una mayor fracción en volumen. Las muestras tratadas a 650°C y 660°C experimentan un aumento desde el 0,1% hasta un 0,13% y 0,17% respectivamente. En cuanto a la muestra tratada a 675°C, este aumento ha sido mayor, pasando del 0,29% a un 0,38%.



**Figura 4.57. Histogramas de distribución de tamaño de precipitados totales. a) Muestra 650°C, b) Muestra 660°C, c) Muestra 675°C.**

#### Capítulo 4. Resultados

Respecto a la fracción en volumen prevista en el material, se calculó una estimación en base al contenido en oxígeno de los compactos, encontrada en el apartado 4.1.1.1. Dicho contenido en oxígeno es de 0,18% en peso. Con este valor se puede realizar una estimación de la fracción en volumen máxima que se podría encontrar en el material si todo el oxígeno se encontrara formando precipitados en el interior de la microestructura del hierro.

Para este cálculo se consideró la formación de una única especie,  $Fe_3O_4$ , dado que los pesos atómicos del cromo y del hierro son muy similares 52 gr/mol y 55,8 gr/mol respectivamente. Si suponemos que todo el oxígeno contenido en el material se encuentra formando óxidos de  $Fe_3O_4$  y  $FeCr_2O_4$  la cantidad de óxidos de hierro y cromo sería del 0,65% en peso.

$$0,18gr\ O \cdot \frac{1\ mol\ O}{16\ gr.\ O} \cdot \frac{1\ mol\ Fe_3O_4}{4\ mol\ O} \cdot \frac{231,4\ gr.\ Fe_3O_4}{1\ mol\ Fe_3O_4} = 0,651gr\ Fe_3O_4$$

A pesar de tener otros compuestos como níquel y manganeso presentes en el material, sus pesos atómicos son muy cercanos al del hierro, 58,7 gr/mol y 54,9 gr/mol respectivamente, con lo que se considera que el resto de material es hierro puro para simplificar el cálculo. La densidad de  $Fe_3O_4$  es 5,2 gr/cm<sup>3</sup> y la densidad del hierro 7,87 gr/cm<sup>3</sup> por tanto:

$$0,651gr\ Fe_3O_4 \cdot \frac{1cm^3}{5,2\ gr.\ Fe_3O_4} = 0,1252\ cm^3\ Fe_3O_4$$

$$99,349gr\ Fe \cdot \frac{1cm^3}{7,87\ gr.\ Fe} = 12,6237cm^3\ Fe$$

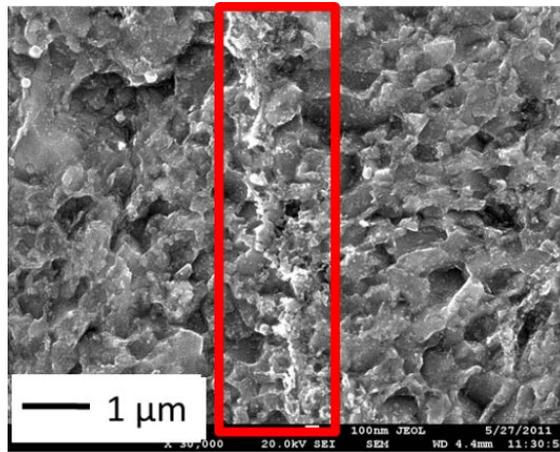
Obtenidos estos valores de volumen para las dos especies, se extrae el porcentaje de la fracción en volumen de los óxidos:

$$\frac{0,1252\ cm^3\ Fe_3O_4}{12,6237\ cm^3\ Fe} \cdot 100 = 0,9918\%$$

La fracción en volumen encontrada experimentalmente se mantiene alrededor de un 0,15% para la muestra consolidada, 0,1% para las muestras con tratamientos a 650°C y 660°C y 0,3% para la muestra con el tratamiento a 675°C. Este aumento observado para la muestra de 675°C responde a que para este tratamiento térmico se apreció con mayor facilidad la presencia de precipitados y la población estudiada es mucho mayor que para el resto de especímenes.

Todos los valores encontrados quedan por debajo del valor máximo calculado, que prácticamente llega al 1%. Esta diferencia se debe a que no todo el oxígeno se encuentra formando precipitados en el interior de la microestructura, pues una parte queda alojada en

las zonas de unión de partículas del polvo de hierro, como se observó en imágenes de microscopía electrónica de barrido, detallado en la figura 4.58. El papel que puedan jugar estos óxidos sobre el comportamiento mecánico del material consolidado no está claro.



**Figura 4.58. Micrografía MEB de muestra de material consolidado base. Detalle de una zona de unión entre partículas de Fe, presencia de restos de carbono y oxígeno.**



## 5. DISCUSIÓN

---

### **5.1 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE OXÍGENO EN LA MICROESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS OBTENIDAS MEDIANTE TRATAMIENTOS TÉRMICOS CONVENCIONALES.**

A continuación se comparan los resultados obtenidos en cuanto a análisis microestructural (tamaño de grano y presencia de precipitados) y ensayos de microtracción, para el material propuesto con un contenido en oxígeno de 0,18% en peso con trabajos realizados anteriormente en el grupo de investigación PROCOMAME donde se estudió un material con composiciones superiores en oxígeno, del 0,4% y 0,8% en peso [Benito, 2011].

La temperatura de consolidación fue la misma para las tres composiciones, 500°C, variando únicamente la presión de compactación para la muestra con menor contenido en oxígeno, de 1145 MPa respecto a los 850 MPa empleada en las otras composiciones.

#### **5.1.1 Modificación microestructural durante el proceso de consolidación.**

Belyakov [Belyakov, 2009] reportó que en el caso concreto de sus estudios para acero deformado en frío y posteriormente recocido para temperaturas de recocido relativamente bajas, 500°C e inferiores, no se producían cambios importantes en las microestructuras obtenidas por molienda mecánica, tales como aumento del tamaño de grano y subgrano o disminución de densidad de dislocaciones en el interior de los mismos. Sin embargo, a pesar de los pocos cambios microestructurales, el límite elástico para un material severamente deformado disminuía notablemente después del recocido, sugiriendo que la resistencia de los materiales UF fabricados por deformación plástica severa no solo se ve afectada por el tamaño de grano o subgrano, sino también por las tensiones residuales acumuladas y la densidad de dislocaciones en el interior de la microestructura.

Para el caso del presente hierro MM consolidado a 500°C, los cambios en la microestructura durante la consolidación son relativamente pequeños, produciéndose el proceso de relajación de tensiones mencionado, una reorganización interna de las dislocaciones dentro del grano así como una recristalización parcial que conlleva a un ligero crecimiento de grano. Ese proceso no fue completo durante el consolidado y se finaliza durante los tratamientos térmicos, hecho que se ha apreciado especialmente

para los TT convencionales a la temperatura de 625°C, donde la microestructura todavía presentó un aspecto deformado.

De igual modo, se discutirán los resultados obtenidos contrastando con otros estudios realizados en hierro UF obtenido por severa deformación plástica, molienda mecánica y consolidados mediante técnicas distintas como el Spark Plasma Sintering [Srinivasaro, 2009] o mediante condiciones de compactación uniaxial distintas [Jia, 2003].

### **5.1.2 Microestructura del material consolidado base.**

Una de las premisas de este trabajo fue fabricar un polvo con baja concentración de oxígeno (0,18%) para obtener un material más blando que permitiera mejorar el proceso de consolidación. Durante este proceso se produce una relajación de la microestructura deformada durante la molienda, a pesar de que la temperatura empleada sea relativamente baja, de 500°C. Durante la compactación se produce una eliminación de las tensiones residuales y de exceso de dislocaciones en la microestructura, generando cambios en el tamaño de grano respecto al obtenido después de la molienda. Las condiciones de compactación producen una recristalización incompleta en el material. El tamaño cristalino del polvo molido se determinó mediante difracción de rayos X [Benito, 2008] y se encontró un valor de 25 nm. Se debe especificar que en dicho sistema de análisis, no se distingue entre granos de alto ángulo de desorientación (HAGB) y subgranos con bajo ángulo de desorientación (LAGB), con lo que el tamaño de grano contando los HAGB obtenido sea probablemente menor al real.

#### *5.1.2.1. Formación de óxidos. Localización dentro de la microestructura.*

Durante el proceso de molienda mecánica se produce una contaminación del polvo de hierro debido a la fricción del material con los elementos de molienda. Debido a que estos elementos están fabricados con acero inoxidable AISI 304 y acero templado al cromo, las impurezas más relevantes proceden de cromo, níquel y carbono.

En el capítulo de resultados 4.1.1.1, sobre la composición química del polvo molido no se apreció una contaminación relevante de carbono, aunque no se descarta una pequeña presencia. Dado que el níquel es un elemento sustitucional del hierro este se introduce por solución sólida en la red cristalina, sin generar precipitados. De modo que la impureza más relevante durante la formación de precipitados procede del cromo, tal y como se presentó en el capítulo de resultados por microscopía de transmisión 4.5.1.

Así mismo, durante la molienda mecánica también se introduce oxígeno en el polvo. Este es un problema inherente al sistema empleado a pesar de haber utilizado diferentes sistemas de aislamiento para evitar al máximo posible la interferencia de dicho elemento. Dado que la composición inicial del polvo presenta un 0,11% en oxígeno, la presencia de un 0,18% de oxígeno en el polvo final indica que se ha logrado un mejor control de la contaminación por oxígeno gracias al sistema de sellado de los viales durante todo el proceso en comparación con trabajos anteriores del grupo.

Como se vio en el capítulo de resultados mediante análisis TEM de muestras 0,18% se logró observar la presencia de precipitados en las microestructuras de los compactos consolidados con y sin tratamiento térmico. En estudios anteriores del grupo de investigación PROCOMAME, también se observó dicha formación de precipitados para hierro con contenido 0,4% en oxígeno [Benito, 2011].

Como ya se explicó en el apartado 2.4.1.1 del marco teórico la formación de estos óxidos más finos se puede explicar mediante dos vías. Por un lado algunos autores [Lesuer, 2006], [Belyakov, 2004], defienden que se producen por fragmentación de óxidos más grandes presentes en el material inicial, y que el proceso de molienda reduce el tamaño de los mismos y homogeniza su distribución dentro de los granos de la microestructura. Belyakov determina, además, que la fracción de óxidos finos en el interior de los granos de ferrita aumenta cuanto mayor es el tiempo de molienda. Para tiempos cortos, dicha fracción de óxidos finos es baja, quedando la mayor parte del oxígeno como partículas mayores de 100 nm.

Un segundo camino, [Srinivasarao, 2009], es la precipitación de los óxidos durante la molienda y posterior consolidación. Este segundo caso da lugar a una distribución no homogénea de los precipitados dentro de la microestructura, estando alojados mayoritariamente en los límites de grano y puntos de triple unión. Srinivasarao también detecta la presencia de algunos precipitados en el interior de los granos UF para hierro MM y sinterizado por spark plasma sintering. En dicho estudio, estas partículas son más finas que los precipitados encontrados en los bordes de grano.

En el caso del presente trabajo, los precipitados observados en la microestructura del material se encontraban dentro del rango fino de partículas, no apreciándose en general óxidos de diámetro superior a 50 nm. La presencia de óxidos de mayor tamaño sí se ha detectado en las zonas de unión entre partículas de hierro, creyendo que no influyen directamente sobre la evolución microestructural del compacto durante los tratamientos.

Respecto a su localización, los óxidos en el material consolidado base se encuentran repartidos por la microestructura de forma no homogénea, como en el caso estudiado por Srinivasaro. En el polvo de hierro molido y consolidado, que no ha sufrido tratamiento térmico y por tanto ha sufrido un proceso de relajación y una recristalización incompleta, la mayoría de precipitados se encuentran ubicados en los límites de grano y puntos de triple unión donde precipitan preferencialmente. Estos precipitados parecen ser mayoritariamente óxidos de hierro-cromo  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

*5.1.2.2. Efecto de los óxidos sobre el tamaño de grano.*

La presencia de dichos óxidos produce el efecto pinning, con lo que al aumentar la concentración de oxígeno, se generan más precipitados y se produce un efecto de anclaje de los límites de grano mayor, evitando un crecimiento de grano excesivo. La presencia de dichas partículas es beneficiosa para el mantenimiento de estructuras nanocristalinas durante la consolidación.

Existe una fuerte dependencia entre el tamaño de grano para las muestras consolidadas y el contenido en oxígeno del polvo molido. En trabajos anteriores [Benito, 2011] por el mismo método de molienda más consolidación se obtuvieron también tamaños de grano para muestras con distintos contenidos en oxígeno, del 0,4% y el 0,8%. El aumento en el contenido en oxígeno está directamente relacionado con un menor tamaño de grano inicial (tabla 5.1). El material consolidado base con contenido en oxígeno de 0,18% en peso presenta un tamaño cristalino determinado por SEM de 150 nm. Para el 0,4% el tamaño de grano promedio es de 96 nm, y para el contenido mayor en oxígeno, el diámetro encontrado es de 70 nm.

**Tabla 5.1. Resumen del tamaño de grano, fracción CG y propiedades mecánicas de compactos consolidados con distinta composición en oxígeno. Material base.**

Compactos	% CG	Diametro Promedio ( $\mu\text{m}$ )	Límite Elástico (MPa)	HV/3 (MPa)	A%
Consolidado 0,18%	0%	0,15	400	1500	0,1%
Consolidado 0,4%	0%	0,10	350	1960	0,1%
Consolidado 0,8%	0%	0,07	275	2500	0.1%

*5.1.2.3. Respuesta mecánica. Dureza y resistencia a tracción.*

En la tabla 5.1 se presentan también los valores de límite elástico teórico (HV/3) y resistencia a la tracción para los consolidados con diferente concentración de oxígeno. Se observa que cuanto mayor es el contenido en oxígeno mayor es la dureza del

hierro UF [Benito, 2011]. El material es más duro dado el menor tamaño de grano que impide la actividad de las dislocaciones en su interior, por la misma presencia de los precipitados y su efecto descrito sobre el tamaño de grano.

Como se puede apreciar en la tabla 5.1, todos los compactos de material consolidado base presentaron un límite elástico muy inferior al teórico obtenido mediante durezas (HV/3), con unos valores de deformación nulos. La rotura frágil y prematura de las probetas se produjo por descohesión entre partículas ya que la unión metalúrgica para estos materiales no fue eficiente. La temperatura de 500°C en el proceso de consolidación es baja para conseguir una unión metalúrgica eficiente. La mejora en la unión metalúrgica entre partículas vecinas está controlada por la difusión de átomos de hierro. Esta difusión depende por un lado de la temperatura del tratamiento térmico, y por otro de la duración del mismo, aumentando a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico o a medida que aumenta el tiempo. Dada la temperatura relativamente baja de consolidación, la difusión ha sido limitada y por tanto la unión metalúrgica, débil.

#### *5.1.2.4. Origen de la distribución bimodal de grano.*

La microestructura del material consolidado base con 0,18% de contenido en oxígeno fue analizada mediante la técnica EBSD y se tomaron datos de la distribución de desorientación de ángulo entre granos. La microestructura está compuesta principalmente por granos UF con un ángulo de desorientación alto (HAGB), superior a 15°. Sin embargo, existe una fracción de material subestructurado, con bordes de grano de bajo ángulo de desorientación (LAGB).

Como se presentó en el apartado de resultados 4.1.1.3 de análisis EBSD en la figura 4.5, estos límites de grano de bajo ángulo de desorientación (LAGB) representan un 22% de la población, pero no se encuentran homogéneamente distribuidos. Además de granos nanocristalinos y UF, se encontró también la presencia de cristales de forma irregular, en ocasiones con magnitudes superiores a 1 µm en alguna dirección. En las zonas donde aparecen estos granos la cantidad de subestructura era superior a la media de toda la muestra, alrededor de un 40%.

En el presente trabajo, esos granos irregulares de mayor tamaño con alta cantidad de subgranos internos encontrados en el material base se consideran como el punto de inicio de la formación de la estructura bimodal. Estos granos forman parte de la microestructura inicial que ha sido deformada durante la molienda mecánica, lo que en trabajos de Umemoto [Umemoto, 2000], denomina “work hardened regions”. Estas

regiones aparecen para tiempos intermedios de molienda, aunque en su trabajo no se especifica el tiempo exacto del proceso.

Durante los tratamientos térmicos los límites de bajo ángulo de desorientación que separan los subgranos pueden migrar, dando lugar a un fenómeno de coalescencia. En este proceso los subgranos contenidos en los cristales de mayor tamaño se reorientan, dejando estos granos con una única orientación cristalográfica, dando lugar a los primeros granos micrométricos de la microestructura bimodal. Al mismo tiempo, las zonas de grano UF con mayoría de fronteras de grano de ángulo alto tienen un crecimiento nulo o muy pequeño. A partir de ese punto, la estructura bimodal se produce a partir del crecimiento anormal de estos primeros granos micrométricos.

Como se planteó en el capítulo de marco teórico, la presencia de subestructura en el polvo de hierro molido depende del tiempo de molienda, de la cantidad de precipitados presentes en el material y de la energía del proceso en cuestión. Respecto a los dos primeros puntos, diversos autores han señalado que tiempos de molienda cortos, inferior a 20 horas de molienda, pueden generar una gran cantidad de subestructura. Se corroboró que para tiempos cortos de MM la evolución de la microestructura comienza con la formación de subgranos y que el efecto del tiempo sobre un proceso de molienda mecánica favorece la creación de HAGB en detrimento de los LAGB [Beliakov, 2003]. Por lo tanto, un proceso más prolongado de molienda acaba generando que toda la microestructura este constituida por granos de ángulo alto de desorientación [Umemoto, 2001-2004, Yin, 2001].

El efecto combinado de tiempo de molienda y presencia de precipitados fue estudiado por Belyakov [Belyakov, 2001], y propuso que la presencia de partículas finas juega un papel importante en la formación de nanoestructuras. El autor trabajó en un proceso de molienda de 100 horas de duración con tres mezclas de polvo de hierro y óxido, dando lugar a tres contenidos distintos de oxígeno: 0,2%, 0,6% y 1,5% en peso. Mediante análisis de ángulos de desorientación postuló que la cantidad de material subestructurado disminuye a medida que aumenta la concentración en oxígeno, dado que la presencia de precipitados parece hacer aumentar la desorientación entre granos y subgranos. Para un polvo de hierro con un contenido del 0,2% en oxígeno molido durante 100 horas, la población de subestructura representaba cerca de un 50% de los límites de grano. Al aumentar el contenido a 0,6% y 1,5% este porcentaje de LAGB se reducía a 26% y 10% respectivamente.

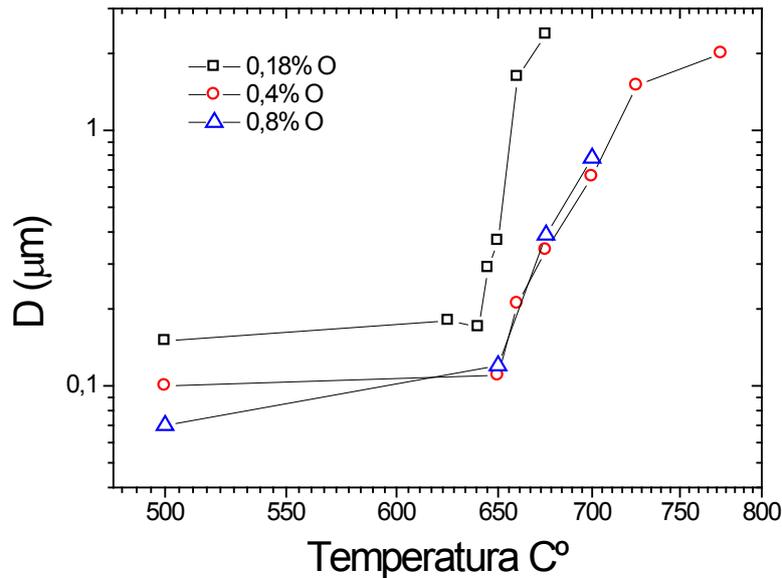
## Capítulo 5. Discusión

Al mismo tiempo, se analizó el efecto del tiempo de molienda sobre la población de LAGB. El polvo de hierro estudiado contenía 0,6% de oxígeno en peso, y se sometió a MM durante 20 horas, 100 horas y 300 horas. El porcentaje de LAGB disminuyó al aumentar el tiempo de molienda, desde un 50% para la muestra molida durante 20 horas, 26% para la muestra de 100 horas y 20% para 300 horas.

En el presente trabajo, para el material consolidado base con un 0,18% en oxígeno, la cantidad de LAGB ascendió hasta el 22%. Siendo un material bastante puro y con un tiempo de molienda por debajo de las 20 horas, se debe pensar que las condiciones de molienda son más energéticas en este caso que en los trabajos de Belyakov y Umemoto. La principal razón puede ser la gran relación bolas-polvo utilizada. El polvo molido en el presente trabajo ha sufrido mayor deformación y eso ha supuesto una subestructura menor correspondiente a tiempos mayores de molienda en aquellos trabajos. Por otro lado, del análisis de la subestructura realizada para las muestras consolidadas a partir de polvo molido con una composición del 0,4%, se ha podido corroborar el papel del contenido de oxígeno en la disminución de la subestructura. Bajo las mismas condiciones, para las muestras con contenido en oxígeno del 0,4% se encontró que la fracción de subestructura en el material consolidado base era del 13%, frente al 22% de las muestras de composición 0,18% de oxígeno.

En la presente tesis doctoral, se ha observado que este crecimiento de grano anormal se produce de forma brusca, generando un cambio microestructural muy rápido al aumentar el diámetro promedio de grano, como se observa en la figura 5.1. Los bordes de los subgranos migran dejando granos con alto ángulo de desorientación con una única orientación cristalina. Dicho comportamiento se observó analizando por EBSD muestras de material consolidado base, donde existe un alto porcentaje de LAGB y en muestras con tratamiento térmico a 660°C donde disminuye la fracción de subgranos.

Como ya se apuntó en la introducción, para el caso de los límites de grano con alto ángulo de desorientación (HAGB), al aplicar los tratamientos térmicos, estos presentan una cinética de crecimiento lenta [Umemoto, 2001], llegando a un estado estacionario que se encuentra en dependencia con la segregación de impurezas en los límites de grano para temperaturas bajas de consolidado y al efecto pinning para tratamientos a mayor temperatura.



**Figura 5.1. Diámetro promedio de grano  $D$ . vs. Temperatura de tratamiento.**

### 5.1.3 Influencia del oxígeno en la microestructura y resistencia de las muestras obtenidas por tratamientos térmicos convencionales.

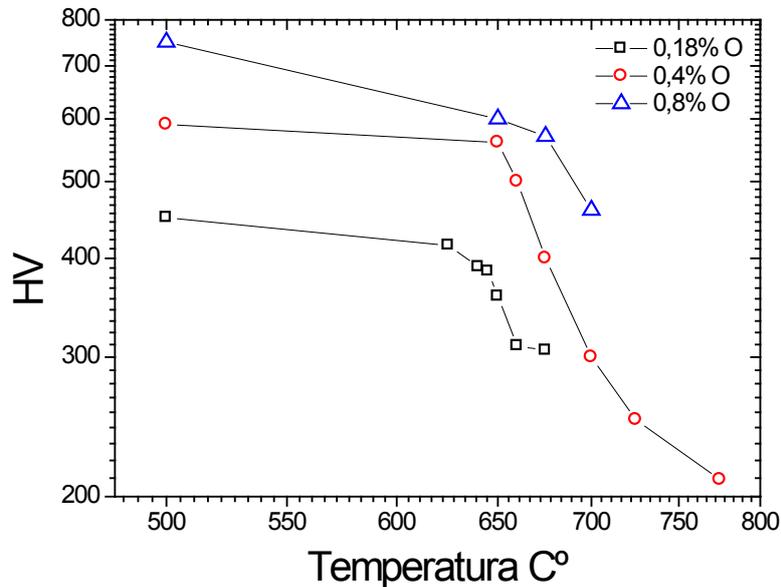
#### 5.1.3.1. Influencia en la microestructura de los consolidados.

El contenido en oxígeno ha generado materiales con diferentes microestructuras y propiedades mecánicas durante el proceso de molienda y consolidación, y durante los posteriores tratamientos térmicos. Aparte de la figura 5.1, se añade la figura 5.2 donde se observa el perfil de durezas para las tres composiciones.

Al aumentar el contenido en oxígeno, la dureza del material se ve incrementada para una misma condición o tratamiento térmico. Esto se produce por dos efectos asociados al contenido de oxígeno: el menor tamaño de grano obtenido durante la consolidación y tratamientos térmicos, unido al efecto endurecedor por la mayor presencia de precipitados.

En las tres curvas se aprecia el inicio del crecimiento de grano anormal. Este punto implica un descenso pronunciado de la dureza y que coincide con el inicio de la formación de una microestructura bimodal, que se puede observar en la figura 5.1 de tamaño de grano promedio frente a temperatura. Para el 0,18% en oxígeno esa temperatura corresponde a 645°C. Para los contenidos de 0,4% y 0,8% no se aprecia una diferencia clara y la temperatura de crecimiento de grano heterogéneo se encuentra alrededor de 660°C. Este hecho indica que el proceso de crecimiento

anormal de grano en hierro UF obtenido por MM durante un recocido presenta una dependencia con el contenido en oxígeno y la formación de precipitados.

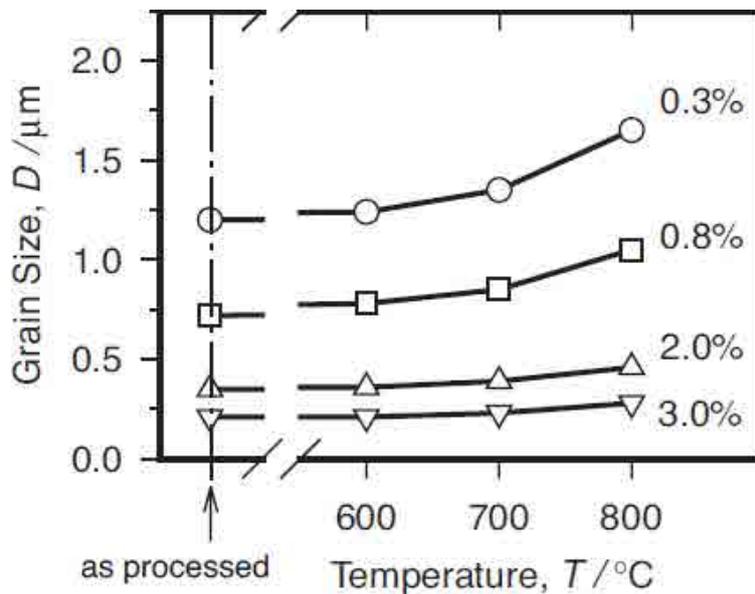


**Figura 5.2. Perfil de durezas HV vs. Temperatura de tratamiento.**

De igual forma, los tamaños de grano promedio para cada temperatura no presentan diferencias notables entre la composición de 0,4% y 0,8%, a pesar de que sí se refleja una diferencia en la dureza del material. En este caso la diferencia viene dada por el mayor número de precipitados. La presencia de óxidos endurece de forma relevante cuando los dos materiales han generado un crecimiento de grano heterogéneo similar, lo que se observa en las diferencias entre 0,4% y 0,8% en las temperaturas de 675°C y 700°C.

En los trabajos de Belyakov [Belyakov, 2001-2004] sobre la influencia del contenido de oxígeno en la cinética de recristalización de polvo molido y consolidado a alta temperatura se afirma que la estabilidad térmica del hierro UF se caracteriza por un crecimiento de grano continuo con una cinética lenta en el proceso de “coarsening” para temperaturas inferiores a 800°C donde no se produce transformación de la ferrita en austenita. El efecto de la temperatura sobre el tamaño de grano para polvo molido durante 100 horas con tres diferentes composiciones de oxígeno se presenta en la figura 5.3 [Belyakov, 2004]. Hay que destacar que el autor no se refiere a un crecimiento de grano anormal, sino al aumento de tamaño de grano de toda la microestructura. En estas condiciones, el autor sostiene que el crecimiento de grano está relacionado con el aumento del tamaño de los óxidos. Debido a que a estas temperaturas no producen cambios significativos en los precipitados, puesto que el aumento de los precipitados está controlado por la difusividad del oxígeno en la ferrita,

el crecimiento de los óxidos es muy limitado. De acuerdo con esto, en la curva se observa que la cinética del proceso a temperaturas por debajo de 700°C es muy lenta para estos casos donde el crecimiento de grano es homogéneo, sin desarrollo de distribuciones bimodales, incluso para muestras relativamente puras como las que se pueden observar en la figura 5.3, con un 0,3% en fracción de volumen de óxidos en la microestructura.



**Figura 5.3. Efecto de la temperatura de tratamiento en el tamaño de grano de aceros Fe-O con diferentes fracciones en volumen de óxidos (Vfo). [Belyakov, 2004]**

Los resultados del autor contrastan con los encontrados en el presente trabajo, dado que en este caso sí se observa un cambio drástico en el tamaño de grano, y que la temperatura en la que se produce este cambio depende del contenido en oxígeno, encontrándose en un rango de 645°C a 675°C. Sin embargo, la pendiente para el estudio de Belyakov es mucho más suave, especialmente para los aceros con mayor fracción en volumen de óxidos. La fracción en volumen de precipitados promedio encontrada para los materiales estudiados en esta tesis fue del 0,2% para las muestras de 0,18% en peso y 0,35% para las muestras de 0,4% en peso.

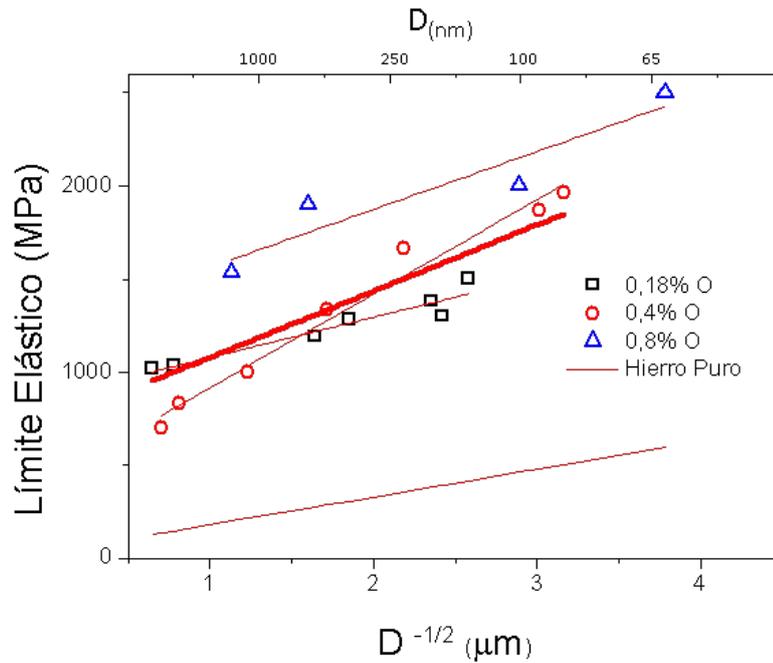
En este caso, estas muestras se encontrarían en la parte alta de la gráfica del trabajo de Belyakov. Vale la pena destacar que el tamaño de grano inicial para las muestras de este trabajo está alrededor de 100 nanómetros para los tres contenidos en oxígeno. Sin embargo, en el trabajo del autor, el tamaño de grano inicial para una muestra molida 20 horas y contenido en oxígeno de 0,6% en peso es superior a 1 micrómetro. Esta diferencia, como ya se comentó antes, puede ser debida a la relación en peso bolas de molienda/polvo. Esto implicaría que el proceso empleado por Belyakov, que

no se encuentra especificado, fue menos energético y por tanto produjo una menor reducción del tamaño de grano. De ahí que el cambio en el tamaño de grano resulta más brusco en las muestras de esta tesis. Las muestras en el trabajo de Belyakov no generan un crecimiento de grano anormal dado que su microestructura inicial presenta mayoritariamente granos por encima del rango UF. El proceso de molienda para el resto de muestras presentadas por Belyakov es superior a las 100 horas, con lo que las microestructuras obtenidas están compuestas principalmente por HAGB, y muestran una mayor estabilidad térmica que los casos presentados en la presente tesis. Por otra parte, el contenido en oxígeno del resto de muestras que resume el autor, es mayor al 0,18% presentado en esta tesis, con lo que la cantidad de precipitados es más elevada y genera un efecto pinning mayor, con lo que no se produce ese salto en el diámetro promedio de grano.

#### *5.1.3.2. Influencia en la resistencia de los consolidados.*

En la figura 5.4 se representan los valores de resistencia de las muestras con diferentes tamaños de grano para las tres composiciones de oxígeno frente al tamaño de grano tal y como aparece en la relación Hall-Petch ( $D^{-1/2}$ ). Como durante los ensayos de microtracción solo las muestras con crecimiento de grano heterogéneo lograron superar el límite elástico y generar ductilidad, en la figura 5.4 se consignan los valores extraídos a partir del límite elástico teórico ( $HV/3$ ) para el resto de muestras que tuvieron una fractura frágil que impidió calcular el límite elástico. En la misma figura 5.4 se ha incluido la evolución de la resistencia frente a  $D^{-1/2}$  para el hierro puro a partir de la ecuación de Hall-Petch presentada en [Takaki, 2008] ( $\sigma_y = 30 + 150 \frac{1}{\sqrt{d}}$ ).

Analizando la gráfica, los mayores límites elásticos pertenecen a las muestras con el mayor contenido en oxígeno, aunque la mayoría de las probetas con esa composición no se acercaron a ese valor teórico durante los ensayos de tracción. En todos los casos, el comportamiento de los consolidados para cualquier composición de hierro está lejos del observado para un hierro puro. Para cada composición se ha realizado una regresión lineal y se ha determinado la tensión de fricción ( $\sigma_0$ ) y el coeficiente de Hall-Petch  $K_y$ . En todos los casos hay desviaciones importantes en los dos términos. Para la composición de 0,18% de oxígeno,  $\sigma_0$  vale 800 MPa, mientras que para 0,4%, el valor disminuye hasta 450 MPa, volviendo a aumentar para la composición del 0,8% de oxígeno, llegando a 1250 MPa. Estos altos valores de tensión de fricción indican que la evaluación de la resistencia de estos consolidados con los dos términos expuestos de la ecuación Hall-Petch es incorrecta y se necesita un enfoque más amplio.



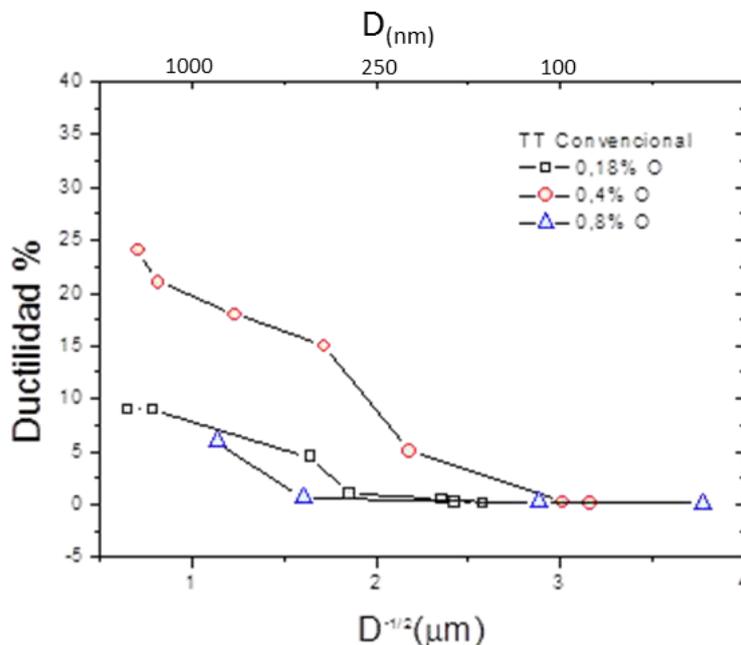
**Figura 5.4. Límite elástico vs.  $D^{-1/2}$  muestras tratadas convencionalmente con distintos contenidos en oxígeno.**

Por lo que se refiere al coeficiente  $K_y$ , en todos los casos hay un aumento de este coeficiente con cualquier composición de oxígeno, pero también hay mucha dispersión y no se observa una tendencia clara. Para el 0,18% de oxígeno,  $K_y$  presenta un valor de  $215 \text{ MPa}\cdot\mu\text{m}^{1/2}$ . Este valor se incrementa fuertemente hasta los  $410 \text{ MPa}\cdot\mu\text{m}^{1/2}$  cuando la composición es del 0,4% de oxígeno, para volver a bajar a  $250 \text{ MPa}\cdot\mu\text{m}^{1/2}$  para los consolidados con 0,8% de oxígeno. En estos materiales, la aparición de la distribución bimodal debido al crecimiento heterogéneo de grano en algunas etapas puede estar detrás de los bajos valores de  $K_y$ , ya que mientras el tamaño de grano aumenta inmediatamente, la resistencia parece ser menos afectada. Por lo tanto, para un mejor análisis de la variación de la resistencia en estas muestras parece más eficaz utilizar los modelos propuestos ya avanzados en el marco teórico.

### 5.1.3.3. Influencia en la ductilidad a tracción de los consolidados.

En la figura 5.5 se han recogido todos los datos de alargamiento porcentual (A%) para todas las composiciones y se han representado frente al tamaño de grano tomado como  $D^{-1/2}$ . En la ductilidad de estas muestras se observan dos fenómenos. El primero es que para todas las composiciones, la ductilidad es prácticamente nula cuando no se genera una distribución bimodal, dado que las probetas rompen frágilmente debido bien a una unión metalúrgica deficiente o bien por la presencia de defectos. Para las composiciones inferiores, 0,18% y 0,4%, hay un incremento a medida que se aplican los distintos tratamientos térmicos, mientras que para 0,8% prácticamente no se

consigue ductilidad en las muestras ensayadas. Al iniciar el crecimiento de grano anormal, el cambio en la ductilidad es brusco y aumenta notablemente para todos los materiales.



**Figura 5.5. Ductilidad de los consolidados con diferentes concentraciones de carbono frente a  $D^{-1/2}$ .**

El segundo factor relevante es que, de las tres composiciones, la que ofrece mejor comportamiento a deformación es la de 0,4%. La combinación de la distribución bimodal y la presencia de óxidos que actúan como defectos anclando y fomentando la actividad de las dislocaciones en el interior de los granos de ferrita CG, permite al material del 0,4% una deformación claramente superior a las muestras de 0,18%. Estas últimas, al carecer de una mayor presencia de precipitados, presentan muy poca capacidad de endurecimiento, como se ha visto en el capítulo de resultados. Ello hace que para esa composición baja, las probetas generen antes la formación del “cuello” durante la deformación y por tanto rompan a menores alargamientos.

#### 5.1.4 Microestructura y comportamiento a tracción después de los tratamientos térmicos.

Durante la aplicación de los distintos tratamientos térmicos, se observó que dos factores influyen en el comportamiento a tracción del material. Por una parte la resistencia de las muestras se ve afectada por el grado de unión metalúrgica y se produce una gran fragilidad a bajos tamaños de grano. Al conseguir una mejora en este aspecto, la presencia de defectos y la baja tenacidad de fractura del hierro UF

generan también fragilidad y pequeñas ductilidades. Por otra parte, la ductilidad exhibida por los compactos está directamente relacionada con la distribución bimodal de grano producida durante los distintos tratamientos térmicos.

El primero afecta a la resistencia a tracción de los compactos sin estructura bimodal, ya que las piezas rompen por debajo del límite elástico teórico. Estas muestras no son capaces de generar una respuesta dúctil durante el ensayo de tracción.

El segundo factor influye en el valor de límite elástico y ductilidad del material, así como su comportamiento mecánico durante la deformación, dependiendo de la proporción y características de la distribución bimodal de grano.

#### *5.1.4.1 Muestras sin deformación.*

El tratamiento térmico convencional bajo atmósfera controlada es el sistema común para las tres composiciones. Las características microestructurales de las distintas muestras se encuentran resumidas en la tabla 5.2.

En el rango de temperaturas empleadas para estos tratamientos térmicos en el caso del hierro con 0,18% de oxígeno, se observa un claro aumento de la resistencia a tracción de los compactos a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico a partir de 625°C. Para la temperatura de 645°C, se alcanzan los valores de límite elástico experimental iguales a los previstos mediante la relación HV/3. En estas muestras se encuentran agrupaciones de subgranos con diámetro promedio alrededor de 1  $\mu\text{m}$ . La superficie ocupada por estos “clusters” es cercana al 20%, siendo la muestra de 645°C el punto de inicio de la formación de la estructura bimodal. Para este material este cambio se considera muy brusco, ya que para las zonas estudiadas de las muestras tratadas a 640°C no se había detectado la presencia de estos granos con diámetros cercanos a 1  $\mu\text{m}$ . Esto supone que estas microestructuras con baja composición de oxígeno son extraordinariamente sensibles a pequeños cambios de temperatura. Para 645°C, las muestras alcanzan su límite elástico previsto a partir de la relación HV/3, aunque rompen frágilmente debido a su poca capacidad de generar ductilidad, derivada de su microestructura y a la todavía grande presencia de defectos propios de la consolidación. En este sentido, hay que tener en cuenta que algunos estudios sobre tenacidad de fractura ( $K_{IC}$ ) en hierro obtenido por procesos SPD, han mostrado que los valores de  $K_{IC}$  son bastante bajos y que el material tiene entonces mucha tendencia a la rotura frágil [Hohenwarter, 2013].

En las muestras con 0,4% en oxígeno, para generar una resistencia a la tracción acorde a su relación HV/3 se tuvo que trabajar con temperaturas de 650° y 660°C. Así,

un mayor contenido en oxígeno genera un material con un tamaño de grano más fino, más duro. Esta mayor dureza se traduce en una mayor dificultad en la consolidación y en un límite elástico previsto mayor. Este rango de temperaturas superior permitió una unión metalúrgica efectiva que dio lugar a muestras con un alto límite elástico, prácticamente igual al valor previsto a partir de HV/3.

**Tabla 5.2. Resumen del tamaño de grano y fracciones CG en compactos consolidados con distinta composición en oxígeno y tratamientos térmicos. Muestras sin ductilidad.**

Compactos	% CG	Diametro Promedio ( $\mu\text{m}$ )	Límite Elástico (MPa)	HV/3 (MPa)	A%
Consolidado 0,18%	0%	0,15	400	1500	0,1%
Consolidado 0,4%	0%	0,1	350	1960	0,1%
Consolidado 0,8%	0%	0,07	275	2500	0,1%
625°C 0,18%	0%	0,18	1023	1383	0,3%
640°C 0,18%	0%	0,17	1200	1300	0,6%
645°C 0,18%	23,55%	0,29	1275	1283	1%
650°C 0,4%	0%	0,12	1850	1860	1%
660°C 0,4%	4%	0,2	1700	1660	1%
650°C 0,8%	0%	0,12	600	2000	0,2%
675°C 0,8%	13%	0,39	790	1900	0,6%

En las muestras con una concentración de oxígeno del 0,8% tratadas a 660° y 675°C los resultados están muy por debajo de la relación HV/3. En estas muestras, la unión entre partículas se ve entorpecida, por dos motivos. En primer lugar, la elevada dureza del polvo dificulta el proceso de consolidación, debido a que durante la compactación el polvo de hierro apenas deforma y se reducen los puntos de contacto entre partículas. Por otro lado, la cantidad de óxidos después de la molienda no se concentra solamente en el interior de la microestructura, sino que parte del óxido está ubicado en la superficie de la partícula de polvo. Esta cantidad de óxidos superficiales entorpece el proceso de consolidación. Para esta composición la temperatura necesaria para conseguir resistencias cercanas a las teóricas llega hasta los 700°C, y en este caso, al producirse un desarrollo de la distribución bimodal de grano, el material será capaz de generar una cierta deformación plástica.

*5.1.4.2 Crecimiento anormal de grano y formación de las estructuras bimodales. Endurecimiento por deformación.*

Las muestras analizadas en esta sección presentan una distribución bimodal constituida por granos CG de varios micrómetros de diámetro, donde estos granos pueden encontrarse aislados o en contacto entre ellos dentro de la matriz de grano UF, como se presentó en el capítulo de resultados microestructurales 4.1.2. En las muestras con mayor superficie CG es donde se presenta esta conexión entre granos, que genera la presencia de zonas con un mayor volumen de material donde las dislocaciones pueden generarse, moverse y almacenarse, permitiendo un aumento de la deformación plástica.

Como se ha observado en el capítulo de resultados de ensayos de microtracción, la unión metalúrgica de las partículas se ha visto favorecida por el aumento de las temperaturas de tratamiento térmico, con el resultado de que en todas estas muestras se alcanzan valores de límite elástico experimental cercanos a los valores teóricos previamente calculados. Por lo general para todas estas muestras ya se han comenzado a formar los grandes granos provenientes de las zonas con subestructura y se constata que las muestras ensayadas no empezaron a generar una respuesta dúctil hasta el momento en que comienza a formarse un crecimiento heterogéneo de grano. Con el aumento de temperatura de tratamiento, se consigue un aumento de la capacidad de endurecimiento por deformación y del porcentaje superficial de zonas CG, que redundan en un aumento de la ductilidad.

La formación de las estructuras bimodales tiene lugar a distintas temperaturas dependiendo de la cantidad de óxidos presentes en la microestructura. En los tratamientos térmicos convencionales el inicio de la formación de estructuras bimodales tiene lugar a partir de 645°C para las muestras con 0,18% en oxígeno, mientras que en las muestras de 0,4% dicha temperatura asciende a 660°C y en el caso de las muestras con 0,8% llega a 700°C.

En la tabla 5.3 se presentan los valores de tamaño de grano y porcentajes ocupados por las áreas de granos CG así como los resultados obtenidos durante los ensayos de microtracción de las distintas muestras analizadas en la presente tesis, además de los obtenidos en trabajos anteriores del grupo de investigación PROCOMAME para composiciones del 0,4% y 0,8% en oxígeno.

Independientemente del contenido en oxígeno, la característica común en todas las muestras es la presencia de granos CG, con distintos porcentajes de área. Las

propiedades mecánicas durante los ensayos de microtracción han diferido dependiendo del contenido en oxígeno y de la superficie bimodal. A la vista de los resultados, el fenómeno de endurecimiento por deformación está relacionado con el contenido en oxígeno y la presencia de precipitados además de la cantidad y tamaño de CG.

Como se aprecia en la tabla 5.3, el aumento en el contenido en oxígeno conlleva un aumento del valor del exponente  $n$  y por tanto una mayor capacidad de endurecimiento por deformación. Aunque en todo caso son valores modestos frente a la capacidad de endurecimiento de muestras de hierro ARMCO donde el exponente  $n$  se sitúa entre 0,2-0,3. Aunque el aumento de tamaño de grano parece tener cierta influencia en el valor del exponente  $n$  para la composición del 0,18%, ya que este aumenta de 0,01 a 0,03, para la composición del 0,4% esta influencia no es tan clara.

**Tabla 5.3. Resumen del tamaño de grano y fracciones CG en compactos con distintos contenidos en oxígeno y tratamiento térmico. Muestras con endurecimiento.**

Compactos	% CG	Diametro Promedio ( $\mu\text{m}$ )	Límite Elástico (MPa)	A estable%	A%	n
650°C 0,18%	26,1%	0,37	1050	2,1%	4,5%	0,014
660°C 0,18%	37,1%	1,62	900	4,1 %	9,2%	0,033
675°C 0,18%	43,1%	2,38	895	4,4 %	8,9%	0,034
675°C 0,4%	7%	0,34	1170	4,2%	4,5%	0,036
700°C 0,4%	21%	0,66	920	8%	15%	0,049
725°C 0,4%	47%	1,58	800	9,2%	18%	0,037
775°C 0,4%	100%	2	720	10,8%	22%	0,053
700°C 0,8%	35%	0,79	900	6%	6%	0,098

Evaluando las composiciones del 0,18 y 0,4%, se observa como a medida que aumenta el contenido en oxígeno, el tamaño promedio de granos CG y el porcentaje de área CG necesarios para lograr valores de ductilidad iguales o incluso superiores, son inferiores para el caso del 0,4%. La razón podría encontrarse en la mayor presencia de óxidos en el caso del 0,4%, que producirían un mayor endurecimiento por deformación, estabilizando la deformación logrando alcanzar mayores valores de ductilidad, superando el 20% de alargamiento.

Un aspecto a destacar en las muestras con menor alargamiento (0,18% en oxígeno tratada a 650°C y 0,4% en oxígeno tratada a 675°C) es que presentaron una microestructura compuesta por granos CG con un diámetro de varias micras, pero a

## Capítulo 5. Discusión

diferencia de las microestructuras obtenidas a mayores temperaturas, los granos no estaban entrelazados, sino aislados entre la matriz de grano UF como se explicó en el apartado de resultados de microtracción 4.3.1 tabla 4.9. Aunque hay que tener en cuenta que ambas muestras tienen un tamaño de grano promedio claramente por debajo de 1  $\mu\text{m}$  y un límite elástico por encima de los 1000 MPa, se destaca el hecho de que el porcentaje de área CG necesita ser lo suficientemente importante para permitir la conexión entre las diferentes zonas CG ya que parece tener cierta importancia en el aumento de la ductilidad de las muestras.

En estas dos composiciones, los porcentajes de área CG fueron 26% para la muestra tratada a 650°C con composición del 0,18% y 7% para la muestra tratada a 675°C con composición del 0,4%. Este porcentaje es inferior al 35% encontrado por Srinivasaro, [Srinivasarao, 2009] para obtener una respuesta mecánica similar. El autor concluye que para conseguir una deformación “razonable” de un 5%, es necesaria una fracción en volumen de CG en la distribución bimodal de 35-40%, lograda empleando Spark Plasma Sintering (SPS) a 750°C durante 20 minutos. Aunque un 26% pudiera parecer cercano, el valor del 7% para la composición del 7% parece muy pequeño. A pesar de que en la composición del 0,4% se podría esperar un mayor efecto de anclaje de los límites de grano debido a la presencia de los óxidos y la menor presencia de subestructura por el mismo motivo, el valor es difícil de justificar y es importante destacar que el análisis superficial de las muestras del 0,4% de oxígeno tratadas a 675°C se llevó a cabo en trabajos anteriores mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). El área analizada era mucho más pequeña, con lo que el porcentaje de granos CG pudiera ser mayor que el 7% que se muestra, lo que explicaría que su ductilidad haya sido superior a la esperada.

Por lo que respecta a la gran diferencia entre las muestras a 645 y 650°C para la composición del 0,18%, donde la primera rompe frágilmente y la segunda consigue deformar hasta un 4,5% pero con una caída importante de la resistencia, de unos 150 MPa, se pueden realizar dos comentarios. El primero sería que las diferencias en microestructura no son tan grandes para justificar los cambios, y se necesitarían más probetas para tener una mayor estadística y poder tener una idea más clara del por qué una variación tan pequeña de temperatura genera un cambio tan grande en el comportamiento a tracción. En segundo término, se podría comentar que aparte de la diferencia de un 3% entre los porcentajes de área CG, la principal diferencia entre las estructuras bimodales a 645°C y 650°C no radica en el área ocupada, sino que en el segundo caso, los granos CG no se encuentran en fase de agrupación, sin subestructura en el interior, habiendo superado esa fase. Para 650°C la estructura

bimodal está compuesta por granos independientes de varios micrómetros de diámetro, encontrándose aislados dentro de la matriz de grano UF. Estos granos de diámetro mayor, han facilitado la actividad de las dislocaciones en su interior, promoviendo una mayor deformación.

Respecto a las muestras del 0,18% en oxígeno con un mayor porcentaje de grano CG, tratadas a 660°C y 675°C, la ductilidad se ha visto incrementada considerablemente. Este aumento de la ductilidad se atribuye no solamente al tamaño promedio de grano que ha alcanzado 1,6  $\mu\text{m}$  y 2,3  $\mu\text{m}$  respectivamente, sino que ese crecimiento ha propiciado que los CG se encuentren entrelazados. Este hecho ha podido estabilizar la ductilidad de la muestra permitiendo alcanzar un mayor alargamiento. Además, a pesar de existir una cantidad de precipitados relativamente baja con una fracción en volumen de precipitados entre el 0,2% y el 0,4% dentro de la microestructura, al encontrarse un mayor volumen de material CG se ha permitido que estos óxidos pudieran proporcionar una cierta capacidad de endurecimiento que ha estabilizado la deformación, ayudando a obtener un mayor alargamiento. La presencia de precipitados juega un papel determinante en la estabilización de dicha deformación plástica, como se planteó en el Capítulo de Marco teórico 2.5.2 Comportamiento Tensión-Deformación en metales obtenidos por técnicas SPD, figura 5.18.

Solamente al aumentar el contenido en oxígeno hasta el 0,8% se aprecia una influencia perjudicial para la ductilidad, mostrando un comportamiento dúctil limitado al aplicar un tratamiento térmico de 700°C. La muestra del 0,8% de contenido en oxígeno tratada a 700°C mostró el coeficiente  $n$  más alto, del 0,098. La presencia de óxidos promovió la actividad de dislocaciones durante la deformación, aportando capacidad de endurecimiento por deformación durante el ensayo. La deformación lograda bajo esas condiciones fue del 6%, exhibiendo un límite elástico experimental de 900 MPa. Durante la deformación, el valor de la tensión aumentó hasta la rotura, alcanzando un valor UTS de 1190 MPa.

A pesar de ello la muestra rompió prematuramente, sin alcanzar su resistencia máxima. Este tratamiento térmico generó una estructura bimodal con un 35% de grano CG, y un tamaño de grano promedio de 0,89  $\mu\text{m}$ . En dicha distribución bimodal, los granos micrométricos presentan el mismo aspecto de interconexión. A pesar de esta morfología de la estructura bimodal, el tamaño promedio de los granos UF y CG es inferior a las muestras con 0,18% y 0,4% de contenido en oxígeno. La mayor presencia de precipitados limitó el crecimiento de grano CG durante los tratamientos térmicos.

Por otra parte, la mayor dureza del polvo molido dificultó el proceso de consolidación, promoviendo una mayor presencia de defectos tales como porosidades. Este problema, unido a la alta resistencia alcanzada por el compacto, produce la rotura de las muestras de composición 0,8% antes de poder desarrollar una ductilidad mayor, a partir de los defectos presentes en la probeta.

## **5.2 ANÁLISIS DEL LÍMITE ELÁSTICO PARA DISTINTOS CONTENIDOS EN OXÍGENO, TRATAMIENTOS TÉRMICOS CONVENCIONALES. COMPARACIÓN CON MODELOS.**

La resistencia del hierro con distribución bimodal de tamaño de grano fabricado por vía pulvimetalúrgica depende de varios factores, que se pueden clasificar en dos categorías. En primer lugar, defectos de procesado tales como porosidades y falta de unión metalúrgica entre partículas. En segundo, factores directamente relacionados con las características microestructurales del material, como el tamaño de grano, presencia de precipitados, solución sólida y otros que se pueden recoger independientemente como términos aditivos siguiendo el esquema básico de la relación Hall-Petch, tal como se planteó en el capítulo del marco teórico, 2.5.

El intento de explicar la resistencia de las muestras obtenidas mediante tratamiento térmico convencional se realizará para la composición del 0,18% de oxígeno desarrollada en esta tesis y para las muestras obtenidas en trabajos anteriores con los mismos procedimientos pero con la composición del 0,4% de oxígeno. Por un lado se cuenta con los valores de tamaño de grano para los compactos con composición 0,18% en oxígeno, obtenidos del análisis microestructural realizado a partir de fotografías MEB en el software OMNIMET y de los estudios realizados mediante la técnica EBSD para el material consolidado base y las muestras tratadas a 660°C, y ya expuestos en el capítulo de resultados de caracterización microestructural 4.1.2. Estos datos se emplearon para el cálculo de límite elástico según los dos modelos explicados en el capítulo 2.5.2.2 del marco teórico.

Por otro lado se tienen los valores de resistencia obtenida en los ensayos de microtracción. En el caso de rotura prematura por excesiva fragilidad, se tomarán los valores de resistencia teórica a partir de la relación  $HV/3$ , viendo que en general se ha obtenido una buena correlación para las probetas sin endurecimiento por deformación. Por último, se cuenta con los datos de diámetro y fracción en volumen de óxidos en el material con una composición del 0,18% en oxígeno, mediante mediciones en microscopio electrónico de transmisión y que se resumen en la tabla 5.4.

Para la composición del 0,4%, se trabajará con los datos obtenidos para tamaño de grano y resistencia para las piezas con composición de oxígeno del 0,4% realizados en trabajos previos del grupo de investigación PROCOMAME [Benito, 2008] y expuestos en el marco teórico en el apartado 2.5.2.3. Los resultados de diámetro y fracción de volumen de óxidos se exponen en la tabla 5.5. En dichos análisis, se observó que el diámetro y fracción en volumen de precipitados de oxígeno en el material con una composición dada, no varían significativamente con la aplicación de los tratamientos térmicos.

**Tabla 5.4. Valores de tamaño de óxidos y fracción en volumen de óxidos ( $V_f$ %), para compactos de hierro con contenido en oxígeno de 0,18% en peso. Distintos tratamientos térmicos.**

Muestra	Óxidos	
	Tamaño partícula (nm)	$V_f$ %
Consolidado	15	0,15
TT 650	26	0,13
TT 660	20	0,17
TT 675	20	0,38

**Tabla 5.5. Valores de tamaño de óxidos y fracción en volumen de óxidos ( $V_f$ %), para compactos de hierro con contenido en oxígeno de 0,4% en peso. Distintos tratamientos térmicos. [Benito, 2008].**

Muestra	Óxidos	
	Tamaño partícula (nm)	$V_f$ %
Consolidado	15	0,48
TT 650	16	0,40
TT 660	25	0,34
TT 675	20	0,32
TT 700	23	0,28
TT 725	25	0,15
TT 775	25	0,42

### 5.2.1 Modelos de cálculo.

Los modelos empleados dividen la aportación del límite elástico según tres factores, siguiendo la ecuación 5.1:  $\sigma_0$  es el aporte de la fricción entre átomos dentro de la matriz cristalina de hierro,  $\sigma_{gb}$  es la aportación de la actividad de los límites de grano y su efecto sobre el movimiento de las dislocaciones, que se calcula mediante la

ecuación 5.2 y por último  $\sigma_p$  es la influencia de los precipitados presentes en la microestructura.

$$\sigma_y = \sigma_o + \sigma_{gb} + \sigma_p \quad (5.1)$$

$$\sigma_{gb} = \sigma_o + k_y \cdot D^{-1/2} \quad (5.2)$$

Conociendo los datos microestructurales, se obtuvieron valores de  $\sigma_{gb}$ ,  $\sigma_p$  y  $\sigma_y$  calculados, y se compararon con el límite elástico teórico y experimental para los distintos tratamientos aplicados.

#### 5.2.1.1 Modelo GB. Influencia de la actividad de los límites de grano.

En primer lugar se compararán los valores de límite elástico experimental obtenidos en los ensayos de microtracción con el modelo de cálculo de límite elástico propuesto por el modelo de influencia de límites de grano (modelo GB) [Takaki, 2008]. En el caso de probetas que hayan roto prematuramente por poca cohesión de las piezas, se utilizarán los valores de resistencia teórica obtenidos mediante la relación teórica (HV/3). Este modelo, ideado para hierro mástico UF, se desarrolló para explicar la resistencia de hierro libre de intersticiales y sin presencia de precipitados, basando la resistencia del material a la aportación de los límites de grano, dando buenos resultados. En este modelo las variables para calcular  $\sigma_y$  se describen a continuación. La elección de los valores de estos parámetros se ha explicado en el marco teórico, apartado 2.5:

$$\sigma_o = 100MPa$$

$$k_y = 600MPa \cdot \mu m^{-1/2}$$

El valor de  $\sigma_o$  es la fricción entre átomos de hierro en la matriz del material y en este trabajo se ha tomado el mismo valor que el planteado por el autor, dado que los niveles de contaminación del polvo empleando en esta tesis por cromo y azufre eran un poco diferentes a los planteados en el estudio de Takaki pero su combinación deja valores de  $\sigma_o$  cercanos [Takaki, 2008]. El valor de  $k_y$ , el coeficiente de Hall-Petch, es el propuesto por el autor en función del contenido de carbono, como se comenta en el apartado 2.5 del capítulo de marco teórico. En el hierro molido, el contenido de carbono es muy superior a las 60 ppm mínimas necesarias para poder tomar este valor de  $k_y$ .

Se ha introducido un término adicional para calcular la aportación de las partículas a la resistencia del material,  $\sigma_p$ , a partir de la ecuación ampliamente utilizada de Ashby-Orowan, que constituye la ecuación 5.3:

$$\sigma_p = \left( (0,13 \cdot Gb) / l \right) \cdot \ln(r/b) \quad (5.3)$$

Donde  $G$  es el módulo de rigidez, 80,3 GPa,  $b$  es el vector de burgers con 0,248 nm,  $r$  el radio de partícula y  $l$  el espaciado planar entre partículas, obtenido mediante la ecuación 5.4.

$$l = (0,5 \cdot (N_s)^{-0,5}) - d \quad (5.4)$$

A su vez,  $l$  se obtiene a partir del valor de  $N_s$  que equivale al interespaciado entre las partículas de óxido, calculado a partir de la fracción en volumen de precipitados ( $Vf_o$ ) y el diámetro de las partículas ( $d$ ) según la ecuación 5.5.

$$N_s = (3 \cdot Vf_o) / (2 \cdot \pi \cdot d^2) \quad (5.5)$$

#### 5.2.1.2 Modelo Mixto GB+P incluyendo la influencia de los precipitados.

En segundo lugar se aplicó el modelo mixto  $GB+P$  de cálculo de límite elástico propuesto por Lesuer et al. [Lesuer, 2006], que además de la actividad de los límites de grano, incide de forma especial en la influencia de los precipitados de óxido de hierro y cromo presentes en la microestructura del material, por encima de la influencia de los límites de grano.

Como se explica en el marco teórico, Lesuer defiende que la densidad de precipitados en la microestructura, así como el tamaño promedio de estos, es el factor de mayor importancia en cuanto a las contribuciones en que se divide el límite elástico, dado que dichos precipitados dificultan y actúan de forma efectiva como puntos de anclaje para el movimiento de dislocaciones. Esta influencia sobre el movimiento de las dislocaciones, sugiere, es mayor que la que proporciona los límites de grano para materiales con tamaño de grano UF. Las variables de cálculo de este modelo son las siguientes:

$$\sigma_o = 28MPa$$

$$k_y = 260MPa \cdot \mu m^{-1/2}$$

La aportación de las partículas  $\sigma_p$  se calcula a partir de la ecuación 5.6:

$$\sigma_p = B \cdot [D_s^*]^{-1/2} \quad (5.6)$$

Donde B es la constante planteada por el autor, con un valor de  $395 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$  y es el factor que da la mayor importancia a  $\sigma_p$ .  $D_s^*$  es el interespaciado entre partículas calculado mediante la ecuación 5.7:

$$D_s^* = (3/2)^{0,5} \cdot \left\{ \left[ \pi / (4 \cdot Vfo) \right]^{0,5} - 1 \right\} \cdot d \quad (5.7)$$

Con los datos microestructurales obtenidos experimentalmente mediante MEB, TEM y EBSD y aplicando los dos modelos propuestos, se obtuvieron valores teóricos de límite elástico para cada muestra con contenido en oxígeno de 0,18% y 0,4% tratadas mediante tratamiento térmico convencional. Estos valores teóricos se comparan con los valores experimentales del límite elástico en los ensayos de microtracción.

### 5.2.2 Composición 0,18% en oxígeno.

En la tabla 5.6 se resumen los valores obtenidos para las muestras con bajo contenido en oxígeno. Se debe destacar que para llevar a cabo los cálculos, el tamaño de grano utilizado es el obtenido al tomar en cuenta solo los límites de grano con desorientación de ángulo alto HAGB. En los modelos propuestos, se parte de la suposición de una estructura dominada por los límites de grano de ángulo alto, y se descarta la aportación de los subgranos a la resistencia. Para considerar la modificación de las ecuaciones propuestas el nivel de subestructura debería ser muy elevado [Lesuer, 2007]. En esos supuestos, se deberían modificar las ecuaciones y añadir términos adicionales para poder estimar la disminución de la actividad de los límites de grano de ángulo alto y la aportación de una subestructura homogénea por todo el material. De todos los consolidados estudiados, los consolidados base del 0,18% de oxígeno son los que han mostrado un mayor porcentaje de subgranos, pero se considera que el porcentaje no es suficiente para variar el modelo propuesto. Respecto al resto de piezas de 0,18% de oxígeno, se estima que todas las probetas tratadas térmicamente han eliminado de manera efectiva gran cantidad de subestructura a medida que avanza la formación de grandes granos provenientes de la coalescencia de la subestructura, como en el caso estudiado de las probetas tratadas térmicamente mediante método tradicional en horno tubular a  $660^\circ\text{C}$ .

Por lo tanto, no se consideraron las fronteras de grano con desorientación por debajo de  $15^\circ$ , lo que para el consolidado base y las probetas tratadas a baja temperatura que

no tengan un porcentaje de fase de grano micrométrico importante supone trabajar con los valores obtenidos por EBSD y no los obtenidos por MEB, que incluyen granos y parte de subgranos. Por lo visto en los cálculos del consolidado base, esto supone un incremento en el tamaño de grano promedio de 50 nanómetros.

Por otra parte, se cuenta con datos experimentales de fracción en volumen y tamaño de precipitados obtenidos mediante TEM y presentados en el capítulo de resultados 4.5.1, para las muestras consolidadas y tratadas a 650°C, 660°C y 675°C, pero no para las muestras de temperaturas intermedias. Aquí también hay que realizar una estimación, a partir de los valores calculados, aunque no se observan grandes cambios en el comportamiento de los óxidos y no se cree que los valores pudieran estar muy afectados, excepto quizás para el valor de  $Vf_o$  de 675°C, que mostró una presencia mucho mayor de precipitados, no encontrada en todas las probetas estudiadas. Para estas muestras se realizó un promedio de los resultados obtenidos mediante TEM, obteniendo una fracción en volumen del 0,2% y un diámetro de partícula de 20 nm.

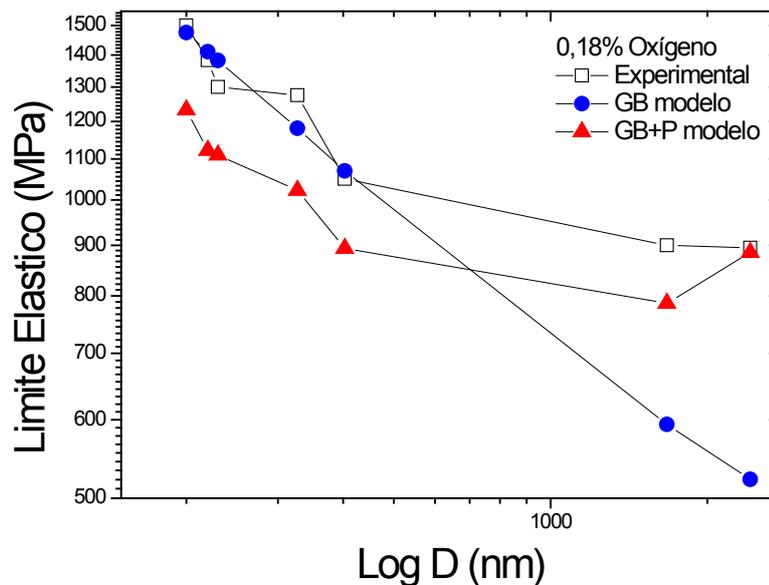
**Tabla 5.6. Valores experimentales y teóricos de límite elástico, para compactos de hierro con contenido en oxígeno de 0,18% en peso. Distintos tratamientos térmicos.**

Muestra	D (nm)	HV/3 (MPa)	$\sigma_y$ (tensión) (MPa)	Modelo Gb (MPa)	Modelo Gb+P (MPa)
Consolidado 0,18%	200	1500		1475	1232
625°C	220	1383		1410	1121
640°C	230	1300		1382	1109
645°C	326		1275	1181	1022
650°C	403		1050	1069	893
660°C	1672		900	593	786
675°C	2418		895	522	885

Los valores calculados con ambos modelos se presentan en la figura 5.6. Los valores de resistencia calculados por el modelo GB sufren un descenso continuado a medida que aumenta el tamaño de grano promedio y se genera una estructura bimodal. Hay que indicar que la importancia de  $\sigma_p$  en este modelo según la ecuación 5.3 proporciona una resistencia extra comparativamente pequeña, no llegando a 70 MPa en el mayor de los casos. Por lo tanto, la curva del modelo GB presenta una caída a pendiente casi constante.

Los valores experimentales sí exhiben una caída continua para tamaños de grano dentro del grano ultrafino y sin presencia de crecimiento anormal de grano, pero este descenso se para a medida que aumenta el tamaño de grano promedio, con la

formación de grandes granos y la aparición de la estructura bimodal. Del análisis del primer tramo a pequeños tamaños de grano, sí que existe una cierta coincidencia entre lo propuesto por el modelo GB y la resistencia de los compactos. A partir de los tratamientos de 650°C, donde la estructura bimodal está compuesta por granos CG independientes, los valores experimentales decrecen más lentamente, no ajustándose los valores propuestos por este modelo.



**Figura 5.6. Comparación límite elástico experimental vs modelos GB y GB+P, muestras 0,18% de oxígeno.**

Respecto al modelo mixto *GB+P* propuesto por Lesuer, los valores obtenidos se encuentran siempre por debajo de los experimentales. Sin embargo este modelo no depende de forma tan determinante del tamaño de grano y los valores obtenidos, a pesar de encontrarse por debajo, siguen la misma tendencia. Para este contenido en oxígeno, el modelo mixto no llega a predecir los valores de resistencia para las estructuras de grano UF pero parece adecuarse mejor a los valores experimentales cuando ya se han generado estructuras bimodales y los granos micrométricos están en contacto o entrelazados. Que el modelo mixto *GB+P* se adapte mejor en las muestras con estructura bimodal de grano resulta coherente, puesto que en estas condiciones microestructurales se fomenta la actividad de las dislocaciones en el interior de los granos CG, que pueden interactuar con los precipitados presentes detectados por TEM. Los precipitados actuarían como puntos de anclaje dificultando el movimiento de las dislocaciones, lo que incrementaría la resistencia del material.

En el ajuste del modelo mixto en la zona de distribución bimodal, la muestra tratada a 675°C presenta un aumento respecto a la muestra tratada a 660°C. Este aumento se

debe a que en el análisis de las imágenes TEM se encontró una mayor cantidad de precipitados para esta muestra gracias a la mayor claridad de la microestructura, aumentando la fracción en volumen de óxidos. De este modo el valor de límite elástico calculado se incrementó ya que el modelo depende básicamente de la fracción en volumen de óxidos y del tamaño promedio de estos.

El modelo mixto  $GB+P$  no logra, sin embargo, adaptarse a los valores de resistencia de las muestras en el rango ultrafino. Esto se podría explicar porque en ese rango los precipitados se han encontrado preferentemente en los límites de grano. Dentro del límite de grano, el precipitado de óxido no parece tener una influencia tan importante en la resistencia como cuando se encuentra en el interior de granos CG suficientemente grandes. El incremento de resistencia debido al efecto del tamaño de grano en la emisión de dislocaciones, parece ser entonces el mecanismo principal, y la suposición de utilizar un valor alto de  $k_y$  en el modelo  $GB$  por efecto del contenido de carbono parece ajustarse más a la realidad.

### **5.2.3 Composición 0,4% en oxígeno.**

En cuanto a las muestras con contenido en oxígeno de 0,4%, hay que indicar antes de incorporar los modelos que en este material el porcentaje de subestructura obtenido por EBSD fue del 13%, y en este caso hubo coincidencia entre el tamaño de grano obtenido por SEM y por EBSD. Por otro lado, las probetas tratadas térmicamente exhibieron una resistencia a la tracción muy elevada y solamente rompieron prematuramente las probetas ensayadas del consolidado base del 0,4%. En los valores de resistencia sólo se ha incorporado entonces el valor de resistencia teórica obtenido a partir de  $HV/3$  en esas muestras. Para el cálculo de  $\sigma_p$  se utilizaron los datos de  $Vf_o$  y  $d$  de óxidos de la tabla 5.5 y los tamaños de grano expuestos en la tabla 2.4. En la tabla 5.7 se presentan los valores experimentales y calculados para estas muestras según la temperatura de tratamiento y la figura 5.7 muestra la representación gráfica de estos valores.

En general, el comportamiento es bastante parecido al observado para la composición del 0,18% de oxígeno. Hay que señalar que para este material hay un abanico de tamaños de grano y de resistencias obtenidas más amplio, entre 100 y 2000 nm y entre 2000 y 550 MPa. Los valores experimentales para esta composición muestran un descenso de la resistencia más constante comparado con las muestras del 0,18% de oxígeno a medida que aumenta el tamaño de grano promedio. El incremento del tamaño de grano medido es progresivo. Por otro lado, en este material el porcentaje

de grano micrométrico se incrementa hasta alcanzar el 100% de la microestructura para el tratamiento a 775°C, lo que no se producía en las muestras con menor contenido en oxígeno, que se trataron térmicamente a temperaturas inferiores.

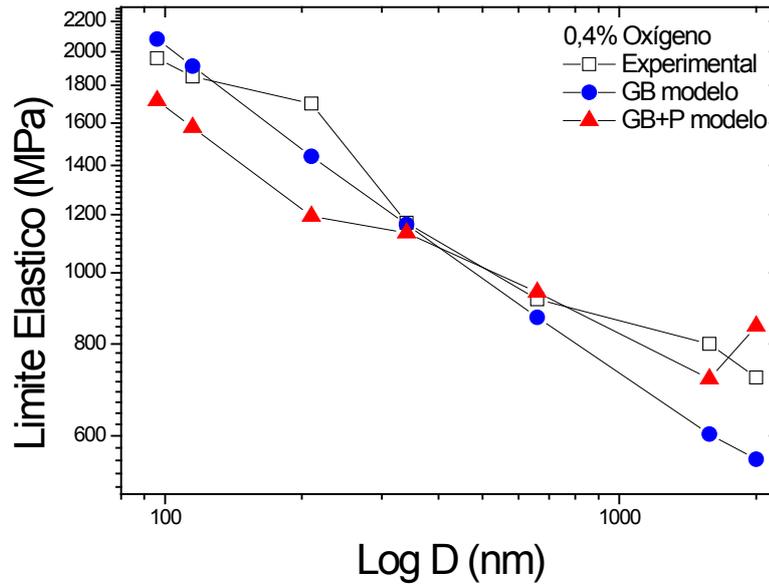
**Tabla 5.7. Valores experimentales y teóricos de límite elástico, para compactos de hierro con contenido en oxígeno de 0,4% en peso. Distintos tratamientos térmicos.**

Muestra	D (nm)	$\sigma_y$ (tension) (MPa)	Modelo Gb (MPa)	Modelo Gb+P (MPa)
Consolidado 0,4%	96	1960*	2081	1715
650°C	115	1850	1910	1576
660°C	210	1700	1441	1194
675°C	340	1170	1163	1132
700°C	660	920	870	941
725°C	1580	800	603	717
775°C	2000	720	557	845

\*Obtenido a partir de la relación teórica HV/3.

Nuevamente, el modelo GB de actividad de límites de grano ajusta mejor para las muestras con un tamaño de grano de 300 nanómetros o inferiores, sin presencia de granos CG. A su vez, el modelo mixto GB+P se aproxima más en aquellas muestras con tamaño de grano superior y con desarrollo de estructura bimodal, con unos valores calculados muy próximos a los valores experimentales, pero falla en las muestras en el rango ultrafino, con valores de resistencia más bajos que los experimentales. En la región de estructura bimodal, el modelo mixto se ajusta mejor, confirmando que la mayor presencia de precipitados y la existencia de mayor cantidad de granos CG fomentan la actividad de las dislocaciones que interactúan con las partículas de precipitados. El hecho de que estas probetas mostraran capacidad de endurecimiento por deformación durante los ensayos de microtracción, tal como se muestra en el capítulo de resultados de microtracción 4.3.1, apoya este razonamiento.

Se observa para las dos composiciones que el modelo mixto no se ajusta para las muestras sin estructura bimodal. En el presente estudio, para la composición del 0,18% se ha determinado que la mayor parte de los precipitados para estas muestras con microestructura UF se encuentran ubicados en los bordes de grano. Para las muestras de la composición del 0,4% en el rango ultrafino, también [Benito, 2011]. Para estas muestras, la actividad de los precipitados interactuando con las dislocaciones tiene menos influencia, por lo tanto el sistema que define la resistencia del material es la actividad de los límites de grano, cosa que se corrobora al comprobar que el modelo GB ajusta mejor para esta región.



**Figura 5.7. Comparación límite elástico experimental vs modelos GB y GB+P muestras 0,4% de oxígeno.**

La razón de la imposibilidad del modelo GB para explicar la resistencia de los compactos con estructura bimodal parece clara, ya que la actividad de los nanoóxidos dispersos en el interior de los grandes granos ferríticos no está recogida convenientemente por la ecuación de Ashby-Orowan. Por contra, el modelo mixto *GB+P* es eficiente para explicar la resistencia de la distribución bimodal con presencia de óxidos y se ajusta bastante bien, por lo que se puede afirmar que la adición de un término tan potente a la ecuación Hall-Petch es válida.

El modelo mixto *GB+P* no funciona en los dos materiales estudiados para el rango ultrafino en ausencia de porcentajes moderados de granos micrométricos. Los valores de resistencia calculados quedan por debajo de los experimentales. Sin embargo, la tendencia de las curvas es bastante similar, sobretodo en la composición del 0,18% de oxígeno, aunque el diagrama logarítmico ayuda a minimizar las diferencias en la zona ultrafina.

Para intentar eliminar esta diferencia en el rango ultrafino un factor puede ser una incorrecta determinación de la fracción en volumen de óxidos. El análisis TEM puede estar infravalorando el porcentaje total. Para el 0,18%, se observa como la probeta tratada a 675°C, donde el porcentaje de óxidos determinado es muy superior al resto, el valor calculado por el modelo mixto se iguala al experimental. Si se supusiera que esa es la fracción en volumen real en las demás composiciones, el valor para 660°C también se ajustaría al experimental. Sin embargo, el resto de muestras se acercaría, pero no llegaría a ajustarse, puesto que la diferencia es mayor. Un aumento mayor de

fracción de volumen o una reducción del diámetro de los óxidos supondría un aumento de los valores de resistencia, pero al mismo tiempo que los valores en el rango ultrafino se acercarían, se empezarían a alejar en las zonas de mayores tamaños de grano con distribución bimodal. Por lo que se descarta una posible corrección por este lado.

Otro factor a tener en cuenta es que Lesuer et al no disponían en general de datos sobre fracción de volumen y diámetro de óxidos [Lesuer, 2006]. En la mayoría de casos, los espaciados entre partículas se determinaron a partir de tamaño de grano o del porcentaje total de oxígeno en la muestra. En el caso de las muestras obtenidas por Belyakov [Belyakov, 2004] se deja claro que una cosa es la fracción en volumen de óxidos calculada a partir del porcentaje másico de oxígeno en la muestra, y otra la fracción de volumen determinada a partir de las micrografías TEM. En todos los casos, el valor de la fracción de volumen determinado mediante TEM (o “real”, si se quiere) era bastante más pequeño que la fracción de volumen total posible. Al introducir los datos de fracción en volumen en el modelo, las resistencias obtenidas con los datos “reales” tampoco llegaban a las resistencias previstas, mientras que los valores calculados ajustaban mucho mejor.

Lo expuesto en el párrafo anterior no desacredita el modelo de Lesuer, por dos razones. En primer lugar porque el modelo está diseñado para polvo molido durante más tiempo. Y en segundo lugar, porque se parte casi siempre de porcentaje de oxígeno más altos. Aunque la molienda desarrollada por varios autores, entre ellos Belyakov y Umemoto [Belyakov, 2003-04, Umemoto 2001] sea menos energética que la empleada aquí, el tiempo de molienda es mucho mayor y, por lo general, los contenidos en oxígeno son más altos, cercanos al 1% y superiores en algunas ocasiones. Esto significa que para tiempos de molienda más altos y mayores contenidos de oxígeno, la distribución de nanoóxidos puede ser más intensa y producirse incluso en el rango ultrafino. La estructura final puede ser en esos casos más cercana a la pronosticada por Lesuer y el ajuste mejor.

Finalmente, añadir que una pequeña modificación en el valor del coeficiente  $k_y$  del modelo y del coeficiente  $B$  asociado al término de endurecimiento entre partículas podría generar un modelo global quizás más cercano a los valores experimentales de las dos composiciones estudiadas aquí.

### **5.3 TÉCNICAS DE TRATAMIENTO TÉRMICO ALTERNATIVAS.**

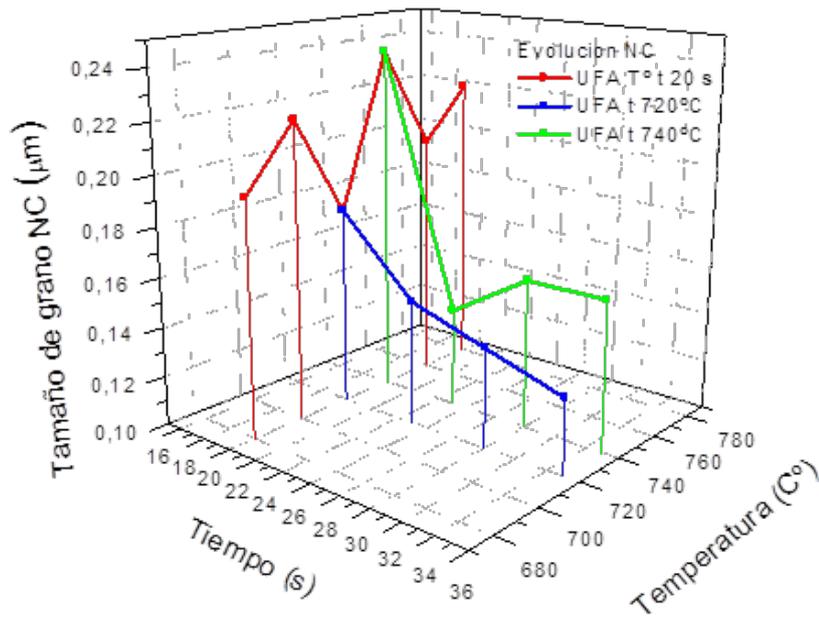
Con el objetivo de incrementar en lo posible la resistencia y ductilidad de las muestras consolidadas, en esta tesis se emplearon nuevos métodos de tratamiento térmico para los consolidados con baja composición de oxígeno: Ultra-Fast Annealing y Hot Isostatic Pressing.

Como ya se explicó en el capítulo de procedimiento experimental, en el método Ultra-Fast Annealing se modificaron las variables de proceso, aumentando la temperatura por encima del rango empleado en los tratamientos en horno tubular y utilizando velocidades de calentamiento de 100°C/sec. Esto incrementó el proceso de difusión, permitiendo acortar drásticamente el tiempo de tratamiento térmico, con una permanencia a alta temperatura entre 20 y 35 segundos.

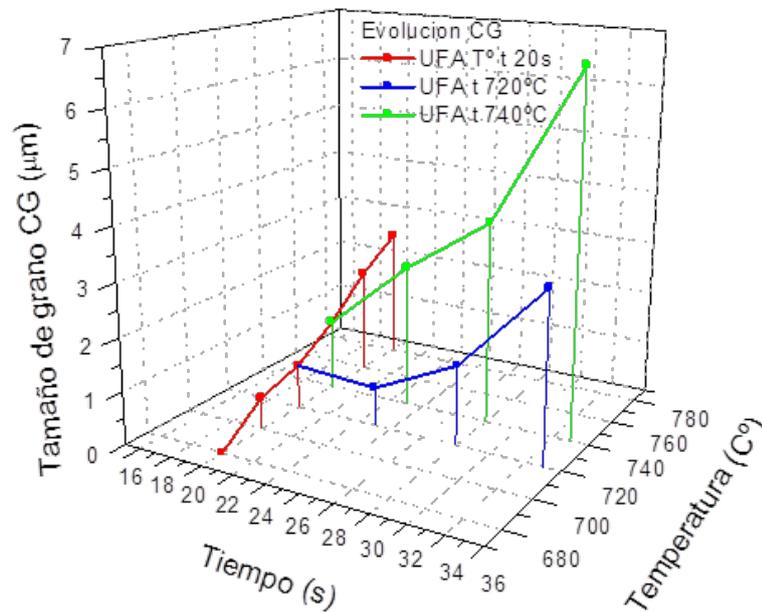
Respecto al sistema Hot Isostatic Pressing, se aplicó simultáneamente a algunos consolidados una presión durante 30 minutos a temperaturas superiores a las del proceso de consolidación. En este caso, la aplicación combinada de presión y temperatura mejoró la resistencia de las probetas hasta alcanzar valores de límite elástico por encima de 1000 MPa.

#### **5.3.1 Efecto de la temperatura y el tiempo sobre la microestructura en los tratamientos Ultra-Fast Annealing.**

Se puede afirmar que para el tratamiento Ultra-Fast Annealing, en los tiempos y temperaturas estudiados, el aumento de la temperatura de tratamiento presenta poca influencia en el tamaño de grano UF e incrementa moderadamente el crecimiento de grano CG, como se observa en las figuras 5.8 y 5.9. A pesar de ello, el porcentaje ocupado por los granos CG sí se ve claramente aumentado a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento (figura 5.10). En dicho gráfico se puede apreciar que la temperatura muestra una mayor influencia sobre el aumento de la superficie CG que el tiempo de mantenimiento en los intervalos estudiados. Dado que el tamaño promedio de grano CG al variar la temperatura es inferior al tamaño promedio de grano CG al variar el tiempo de tratamiento, se deduce que el aumento de la temperatura fomenta el crecimiento de mayor número de granos aunque estos no lleguen a diámetros tan grandes, según se ha visto en la tabla 4 del capítulo de resultados 4.1.2.2.1 sobre la influencia de la variación de temperatura.



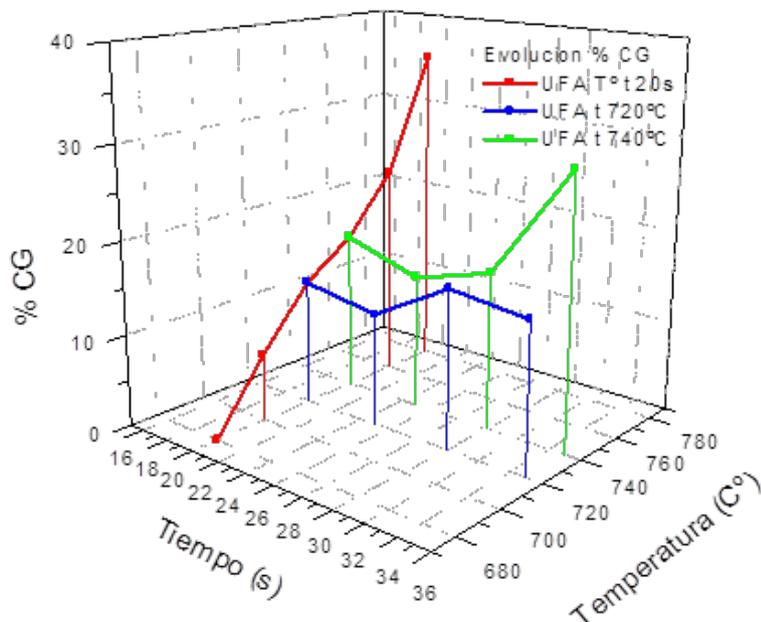
**Figura 5.8. Evolución del tamaño de grano UF según la variación en las variables temperatura y tiempo para los tratamientos Ultra-Fast Annealing.**



**Figura 5.9. Evolución del tamaño de grano CG según la variación en las variables temperatura y tiempo para los tratamientos Ultra-Fast Annealing.**

Por otra parte, el efecto del tiempo en este sistema de tratamiento térmico tampoco influye especialmente en el crecimiento de la población UF, debido al periodo de tiempo tan corto, aunque sí lo hace sobre el tamaño de la población CG. Se plantea que aquellos cristales deformados con mayor población interna de subestructura ven favorecido su crecimiento a altas temperaturas, llegando a diámetros micrométricos en

pocos segundos, mientras que el resto de población UF con límites de grano por encima de 15° permanecen estables sin crecimiento. Se aprecia que el aumento del tiempo de tratamiento hace que la superficie CG aumente, pero de forma menos continua que cuando se aumenta la variable temperatura, representado en la figura 5.10.



**Figura 5.10. Evolución de la superficie ocupada por granos CG según la variación en las variables temperatura y tiempo para los tratamientos Ultra-Fast Annealing.**

### 5.3.2 Análisis conjunto de las propiedades mecánicas obtenidas por las tres vías de tratamiento térmico utilizadas.

En este apartado se analizarán conjuntamente todos los consolidados obtenidos por los tres métodos de tratamiento térmico a partir de los consolidados base de composición de 0,18% de oxígeno. En concreto se analizará la resistencia a tracción y la ductilidad, tratando de relacionarla con la microestructura obtenida en cada caso. Todas las probetas que rompieron frágilmente en el ensayo de tracción quedando claramente por debajo de la resistencia teórica calculada mediante la relación HV/3 han sido eliminadas de este apartado. Esto afecta a las probetas tratadas convencionalmente en horno tubular a las temperaturas de 625 y 640°C, las probetas obtenidas por Ultra-Fast Annealing a 680°C y las obtenidas por Hot Isostatic Pressing a 600°C.

Para realizar el análisis conjunto, en la figuras 5.11 y 5.12 se ha analizado gráficamente la evolución del límite elástico para los tres sistemas en función del

diámetro de grano promedio y del porcentaje de área CG, respectivamente. Además, en las figuras 5.13 y 5.14 se presentan la relación de la ductilidad medida a partir del alargamiento porcentual (A%) con el diámetro promedio de grano y el porcentaje de área CG, respectivamente. En primer lugar se realizará una pequeña descripción del comportamiento particular para el tratamiento de Ultra-Fast Annealing debido a la mayor complejidad de temperaturas y tiempos, para finalmente abordar el análisis conjunto. En el anexo 1 se presenta en la tabla 7.2 todos los datos de microestructura y propiedades mecánicas para todas las probetas comentadas en este apartado.

#### *5.3.2.1 Análisis del comportamiento de las muestras Ultra-Fast annealing.*

Analizando las figuras 5.11 y 5.12, en ellas se aprecia que la variación de la temperatura manteniendo el tiempo de tratamiento en 20 segundos ha incrementado progresivamente el tamaño de grano promedio y el área CG lo que se ha traducido en un descenso del límite elástico. Dicha disminución es más evidente a partir del tratamiento térmico de 740°C, momento en que los granos micrométricos de la estructura bimodal empezaron a contactar entre ellos, como se expuso en el capítulo de resultados y análisis microestructural.

Por el contrario, el aumento del tiempo de tratamiento no ha generado cambios drásticos en la resistencia de las probetas para las muestras tratadas a 720°C. Para estas muestras se puede decir que el límite elástico se mantiene relativamente constante según aumenta el tiempo del tratamiento a una temperatura dada. Hay que tener en cuenta que los tiempos de tratamiento son muy cortos lo que genera microestructuras parecidas en cuanto a tamaño de grano promedio y superficie bimodal obtenida. El crecimiento de grano promedio y de área CG ha sido lento a esta temperatura. Para los tratamientos a 740°C la evolución de la microestructura también ha sido lenta, aunque para las condiciones de mayor temperatura y tiempo, 740°C durante 30 y 35 segundos se ha producido una cierta caída de la resistencia.

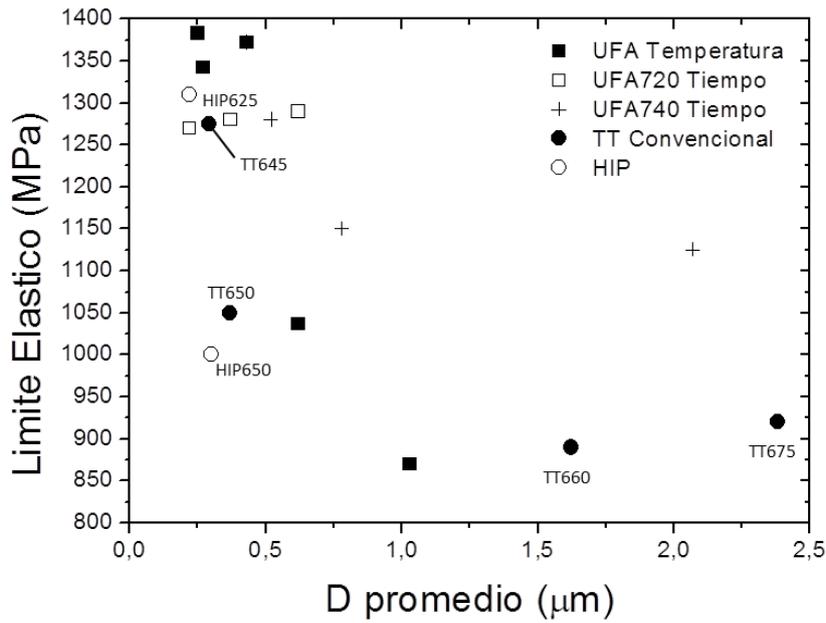


Figura 5.11. Comparación de los límites elásticos frente diámetro promedio de grano, obtenidos en muestras 0,18% oxígeno. Distintos tratamientos térmicos.

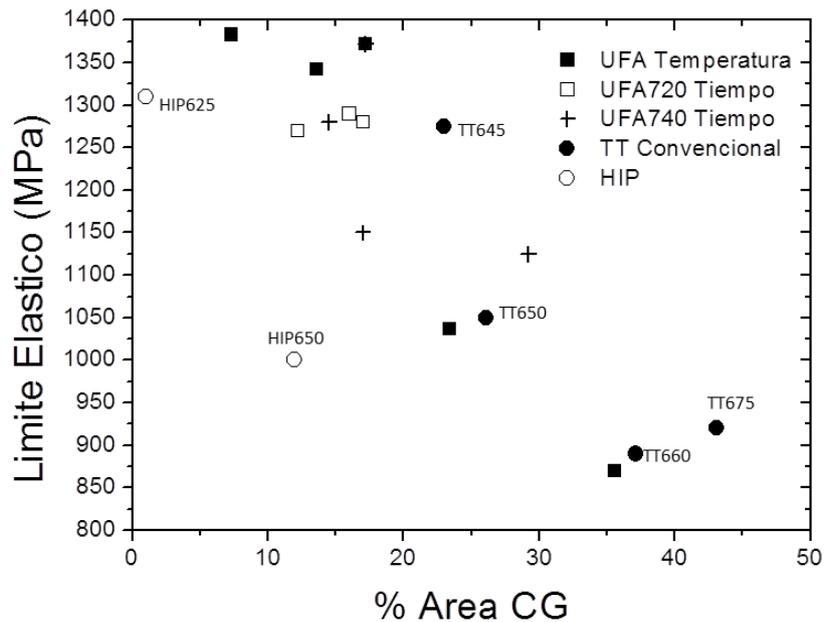
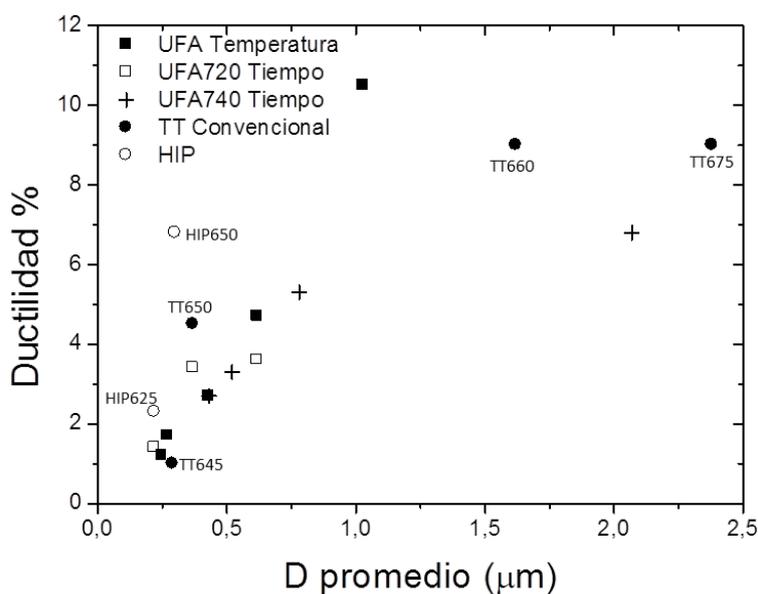


Figura 5.12. Comparación de los límites elásticos frente superficie de grano CG, obtenidos en muestras 0,18% oxígeno. Distintos tratamientos térmicos.

Respecto a la ductilidad, se debe comentar que al aumentar la temperatura en estos tratamientos se genera un aumento del tamaño de grano promedio y de área de granos micrométricos que conlleva a una mayor variación en el alargamiento de las muestras durante los ensayos de microtracción. Como se puede observar en la figura 5.14, el aumento de la ductilidad es constante a medida que aumenta la temperatura del tratamiento, ya que se incrementa la superficie CG en la distribución bimodal. El

aumento es más importante a partir de 740°C, momento en el que también se observó que los cristales CG comienzan a entrar en contacto.

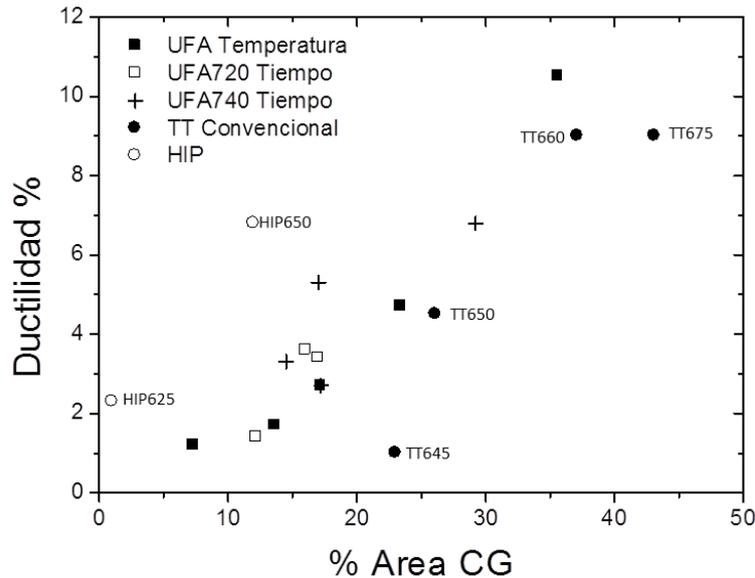
Como ya sucedía respecto al límite elástico, los tiempos de tratamiento cortos han provocado que en general, para todos los tratamientos a 720°C y la mayoría de 740°C, se producen aumentos poco pronunciados del alargamiento, relacionado con el modesto aumento en el tamaño de grano. En la figura 5.13 la evolución de los valores de alargamiento respecto al tamaño de grano promedio para estas muestras presenta un comportamiento similar para todas las muestras excepto la probeta tratada a 740°C durante 35 segundos. En el caso de estas muestras, con deformaciones hasta un 6-7%, el tamaño promedio de grano es aproximadamente 2 micrómetros, muy por encima del resto de muestras. Esto debería haber generado una respuesta más dúctil. Sin embargo, comparando las figuras 5.13 y 5.14, se observa que el comportamiento dúctil de la muestra en cuestión es coherente respecto al porcentaje de área CG, donde en la figura 5.14 se observa una tendencia general en todas las muestras Ultra-Fast Annealing a aumentar la ductilidad con el aumento de la fracción de grano micrométrico.



**Figura 5.13. Comparación de la ductilidad frente diámetro promedio de grano, obtenida en muestras 0,18% oxígeno. Distintos tratamientos térmicos.**

A partir del análisis general de este tipo de tratamiento se puede establecer que debido a las altas temperaturas de este proceso hay una primera fase de crecimiento de granos CG partiendo de los granos irregulares con subestructura interna, presentes en la microestructura inicial. Este crecimiento de granos CG es muy rápido en este

proceso, puesto que a los 20 segundos es detectado claramente a partir de 700°C, tal y como se observa en la tabla 5.8. Durante esta primera fase, el crecimiento de la fase UF y la eventual formación de granos micrométricos a partir de esa fracción ultra fina presentan un comportamiento más estacionario, dada la estabilidad térmica de los granos con alto ángulo de desorientación (HAGB).



**Figura 5.14. Comparación de la ductilidad superficie de grano CG, obtenida en muestras 0,18% oxígeno. Distintos tratamientos térmicos.**

De este modo, como ilustra la tabla 5.8, el porcentaje de granos CG crece despacio al aumentar la temperatura manteniendo los 20 segundos de tratamiento, incorporando nuevos granos por el proceso de coalescencia. No se observa tampoco un aumento muy significativo del diámetro promedio de estos granos CG con la temperatura (desde 0,6  $\mu\text{m}$  a 700°C hasta 2  $\mu\text{m}$  a 760°C) ni con el tiempo a la temperatura de 720°C, e incluso para tiempos hasta 30 segundos a 740°C. En esta primera fase se forman entonces estructuras bimodales con un porcentaje en área micrométrica relativamente bajos, entre el 15% y 20%. Estos porcentajes de estructura bimodal no son suficientes para proporcionar grandes ductilidades en el material compactado, a pesar de que se observe interconexión entre granos CG, ya que a la vista de la figura 5.14, es el porcentaje de granos CG el factor que parece tener mayor influencia a la hora de la generación de ductilidad en los compactos tratados térmicamente.

Para la más alta temperatura estudiada, 780°C, y la muestra de 740°C tratada durante 35 segundos, el diámetro de los granos CG sube hasta 2,5 y 6,7  $\mu\text{m}$ , respectivamente. El porcentaje de granos CG sube respecto a todas las otras muestras y llega al 30% en los dos casos. En este punto es de esperar que se ha iniciado una segunda fase en la que parte de la estructura de grano ultrafino está empezando a sufrir un crecimiento

de grano más acusado y los grandes granos ferríticos han consumido todo la subestructura posible. Debido al interés en este estudio de buscar la mejor ductilidad perdiendo lo menos posible de resistencia, no se ha avanzado más en el estudio del efecto del tiempo en este sistema de tratamiento térmico.

**Tabla 5.8. Resumen del tamaño de grano y fracciones UF y CG en compactos con distintos contenidos en oxígeno y tratamiento térmico. Muestras con ductilidad.**

Compactos	% CG	Diametro CG ( $\mu\text{m}$ )	Diametro Promedio ( $\mu\text{m}$ )	Límite Elástico (MPa)	A%
UFA680 20"	0%	-	0,20	1090	0,5%
UFA700 20"	7,3%	0,6	0,25	1425	1,3%
UFA720 20"	13,6%	0,83	0,27	1342	1,7%
UFA720 25"	12,2%	0,73	0,22	1270	1,4%
UFA720 30"	17%	1,5	0,37	1280	3,4%
UFA720 35"	16%	3,2	0,62	1290	3,6%
UFA740 20"	17,2%	1,33	0,43	1372	2,7%
UFA740 25"	14,5%	2,7	0,52	1280	3,3%
UFA740 30"	17%	3,8	0,78	1150	5,3%
UFA740 35"	29,2%	6,7	2,07	1125	6,8%
UFA 760 20"	23,4%	2	0,62	1000	5%
UFA 780 20"	35,6%	2,5	1,03	855	10,5%

### 5.3.2.2 Análisis conjunto del comportamiento mecánico.

Como comentario inicial desde el punto de vista de la resistencia, y a la vista de la figura 5.11, en las que se representa el límite elástico en los ensayos de microtracción frente al tamaño de grano promedio para cada muestra, se puede decir que no hay una excesiva dispersión de resultados ni comportamientos muy diferentes según el tratamiento térmico utilizados en el rango de condiciones aplicadas para cada tratamiento en el presente trabajo. Por lo general, las muestras de máxima resistencia se encuentran agrupadas en una zona de tamaños de grano entre 0,2 y 0,6  $\mu\text{m}$ . La caída de resistencia con el aumento del tamaño de grano es bastante abrupta en este primer tramo, para después estabilizarse para diámetros mayores en los que el porcentaje de grano CG en la distribución bimodal es importante. En esta zona sí que se puede observar una mayor dispersión de resultados.

En la figura 5.12, el límite elástico se representa en función de la superficie ocupada por los granos CG. En este caso, a pesar de que existe dispersión, sí que puede establecerse una relación entre límite elástico y el porcentaje de área de granos CG

que presenta cada probeta. Por lo general, el límite elástico desciende a medida que aumenta el %CG, un poco al margen del sistema de tratamiento térmico realizado. Para las muestras con un valor alto de %CG, la correlación con el límite elástico parece más fiable que el uso del tamaño de grano promedio de la figura 5.11.

Respecto a la ductilidad, y observando la figura 5.13 donde se relaciona la ductilidad frente al tamaño promedio de grano, se podría dividir la gráfica en dos partes. En la primera, para tamaños de grano en el campo ultrafino, la ductilidad aumenta progresivamente a medida que aumenta el tamaño de grano promedio. Por lo general, la ductilidad es muy baja y excepto para la probeta tratada convencionalmente en horno tubular a 650°C y la obtenida por UFA a 740°C y 30 segundos, no se produce endurecimiento durante la deformación plástica. En la segunda parte nos encontramos con las probetas que han desarrollado una distribución bimodal con un porcentaje de fase CG importante, y que tienen valores más altos de A%. En este segundo caso, la dispersión es más grande, y no se puede decidir si la ductilidad continúa creciendo linealmente o se produce un estancamiento para mayores valores de %CG.

Esta indefinición desaparece al analizar la figura 5.14, donde se relaciona la ductilidad con el porcentaje de granos CG. En este caso, excepto las probetas obtenidas mediante HIP y quizás la probeta con comportamiento frágil obtenida por tratamiento térmico convencional en horno tubular a 645°C, existe una correlación entre el porcentaje de área en la muestra y la ductilidad conseguida, incluso para los mayores valores de ambas variables conseguidos en este trabajo, un 40% de %CG y una ductilidad del 10,5%.

#### *5.3.2.2.1. Análisis de probetas sin endurecimiento.*

Los datos más relevantes de microestructura y propiedades mecánicas de todas las probetas que presentaron rotura frágil o cierta ductilidad con marcado ablandamiento se presentan en la tabla 5.9. A la vista de las figuras 5.11 y 5.12, la técnica de Ultra-Fast Annealing durante tiempos de tratamientos cortos es la que ha permitido mayores resistencias, por encima de los 1350 MPa. Estas probetas tratadas entre 700 y 740°C tienen características similares, con un intervalo de tamaño promedio de grano entre 0,2-0,4  $\mu\text{m}$ . Esta variación es debida básicamente a que los valores de porcentaje CG varían entre 7 y 16%, ya que la fase ultrafina mantiene los valores constantes por debajo de 0,2  $\mu\text{m}$ . El porcentaje de %CG es suficientemente pequeño para que todas estas probetas presenten una resistencia parecida. Las otras dos técnicas, viendo todos los datos de la tabla 5.9 presentan tamaños de grano similares, pero todas quedan con resistencias menores. La técnica de Ultra-Fast Annealing permite obtener

## Capítulo 5. Discusión

consolidados con una buena unión metalúrgica y mantener un tamaño de grano claramente en el rango ultrafino, con pequeños porcentajes de área con grano micrométrico.

Por el contrario, los tratamientos térmicos tradicionales parecen tener más dificultades para conseguir una unión efectiva de las partículas y retener el grano ultrafino. Así, en el caso de las probetas a 640°C, que eran las que podían ofrecer mayor resistencia, todas rompieron prematuramente, y para la temperatura de 645°C también se perdieron probetas por excesiva fragilidad. Para la temperatura de 650°C, las probetas ensayadas ya no rompieron frágilmente, pero la estructura es mucho menos resistente, situándose en los 1050 MPa. Además, a la vista de la figura 5.14, donde se relaciona la ductilidad con el porcentaje de granos CG, puede observarse que las probetas UFA tratadas a 720 o 740°C, teniendo una estructura similar, presentan signos de ductilidad con un fuerte ablandamiento. Por el contrario, la muestra tratada convencionalmente en horno tubular, aun teniendo un porcentaje elevado de grano micrométrico (un 23%), apenas presenta deformación plástica y queda por debajo de lo que es la tendencia general en la relación ductilidad-%CG. Esto marca una tenacidad a la rotura muy pequeña o un nivel de defectos muy importante en estas muestras.

El otro sistema alternativo de tratamiento térmico, la técnica Hot Isostatic Pressing, trabajó a temperaturas similares que los tratamientos térmicos convencionales, presentando problemas de rotura de moldes y probetas por encima de la temperatura de 650°C. En comparación con las probetas de tratamiento convencional, la aportación de presión generó una mejora en la unión metalúrgica de las partículas de las probetas a igualdad de temperaturas de tratamiento, que se tradujo en un incremento de la resistencia durante los ensayos de microtracción. Así, las muestras más resistentes correspondieron al tratamiento HIP a 625°C, de resistencia similar al del tratamiento convencional tratada a 645°C. La probeta HIP tratada a 650°C también tiene una mayor resistencia que su homóloga en tratamiento convencional. Sin embargo, estos valores quedan por debajo de los conseguidos mediante Ultra-Fast Annealing.

El tamaño de grano promedio para los tratamientos realizados entre 600°C y 650°C por HIP se mantuvo entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 0,3  $\mu\text{m}$ , inferior a los obtenidos por Ultra-Fast Annealing o por tratamiento térmico convencional. Este sistema presentó dificultades para generar crecimiento de grano anormal por lo que para la muestra a temperatura superior, 650°C, las estructuras bimodales obtenidas presentaron un porcentaje CG del 12%, comparativamente bajo respecto a los otros métodos estudiados.

## Capítulo 5. Discusión

Hay que resaltar, sin embargo, que las muestras tratadas a 650°C, con un diámetro promedio bajo y un porcentaje CG limitado, lograron deformar plásticamente hasta valores superiores al 6% de alargamiento gracias a la buena unión metalúrgica y la ausencia de defectos. Observando la microestructura de la probeta, la introducción de presión en el tratamiento térmico parece eficaz para incrementar la resistencia a roturas completamente frágiles. En este caso no hubo endurecimiento y sí un marcado ablandamiento, que parece alejar la posibilidad de una deformación con endurecimiento cero. En estas condiciones parece difícil sugerir que el mecanismo de deformación puede haber estado controlado por la formación de bandas de cizalla o la generación y aniquilamiento de dislocaciones, dando una deformación no homogénea, típica de materiales nanocristalinos y ultrafinos. Desde el punto de observación óptica de las probetas, no se han descubierto signos de bandas de cizalla ni otras señales de este tipo de deformación no homogénea.

A pesar de ello, para las temperaturas analizadas en esta tesis, el crecimiento de grano fue limitado y no se produjo de forma homogénea, como se presentó en el capítulo de resultados 4.1.2.3, tabla 4.6.

**Tabla 5.9. Resumen del tamaño de grano CG en compactos consolidados mediante distintos tratamientos térmicos y contenidos en oxígeno. Muestras sin ductilidad.**

Compactos	% CG	Diametro CG ( $\mu\text{m}$ )	Diametro Promedio ( $\mu\text{m}$ )	Límite Elástico (MPa)	A%
UFA700 20"	7,3%	0,6	0,25	1383	1,2%
UFA720 20"	13,6%	0,83	0,27	1372	1,7%
UFA720 25"	12%	0,73	0,22	1270	1,4%
UFA720 30"	17%	1,5	0,37	1300	2%
UFA740 20"	17,2%	1,33	0,43	1350	2,7%
HIP625	0%	-	0,22	1256	0,6%
HIP650	12%	0,7	0,3	1100	6-7
645°C 0,18%	23,4%	0,72	0,29	1275	1%
650°C 0,4%	0%	-	0,11	1850	1%
660°C 0,4%	4%	2,2	0,21	1700	0,6%

Las muestras que rompieron sin ninguna deformación plástica o pequeños porcentajes entre el 1-3% con un ablandamiento marcado de carácter frágil, poseen una serie de características comunes, como se observa en la tabla 5.9. El porcentaje de estructura bimodal es inferior al 20% y un diámetro promedio entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 0,5  $\mu\text{m}$ , exceptuando la muestra de 0,18% en oxígeno tratada a 645°C, que tiene un % CG del 23%. Para

acabar, las estructuras bimodales producidas en estas probetas tienen los granos CG aislados entre sí.

En general, como ya se ha explicado en este apartado y en el capítulo de resultados 4.1.2.1, la formación de estructura bimodal en estas probetas se encuentra en una primera fase con agrupaciones de subgranos en fase de coalescencia. El aumento del tamaño de los granos CG y la superficie ocupada supone no solamente un pequeño incremento en la ductilidad, sino también una pequeña disminución del límite elástico.

Las muestras Ultra-Fast Annealing tratadas a 720°C y 740°C durante 20 segundos proporcionaron alargamientos entre el 1% y 3%, exhibiendo ablandamiento después de superar el límite elástico. Jia et al. [Jia, 2003], propone que este ablandamiento en metales UF está asociado por la formación de bandas de cizalla promovidas por la reorientación de los granos UF durante la deformación plástica. Este mecanismo se relaciona con la presencia de los granos CG que permiten la reorientación de la fracción UF que rodea los granos micrométricos, más blandos. También hay que contar con el mecanismo alternativo de generación y aniquilamiento de dislocaciones, lo que podría explicar el ablandamiento producido [Wei, 2004]. La ausencia de bandas de cizalla en la inspección por microscopía óptica y la poca presencia de dislocaciones en el interior de los granos ultrafinos del material consolidado base en la observación por TEM, junto al marcado carácter frágil de la rotura en estas probetas no parecen apoyar la presencia de estos mecanismos de deformación en estas probetas.

Para las muestras Ultra-Fast Annealing tratadas a 720°C y 740°C a 20 segundos, el límite elástico experimental igualó e incluso superó al valor teórico esperado, por encima de 1300 MPa. Estas muestras generaron una distribución bimodal del 13,6% y 17,2% de CG respectivamente. Es un porcentaje inferior a muestras tratadas a mayor temperatura, pero la diferencia más interesante se encuentra en que el diámetro de los granos micrométricos para las muestras a 720°C y 740°C es también inferior. La combinación de ambos factores produce una estructura bimodal con granos CG aislados entre sí.

#### *5.3.2.2.2. Muestras con endurecimiento nulo.*

En este punto se hablará de las muestras que generaron una ductilidad más estable con tramos de deformación homogénea muy pequeños pero sin endurecimiento apreciable. En ellos es posible definir alguna zona de deformación con endurecimiento nulo con cierta deformación tras el inicio de la estricción.

## Capítulo 5. Discusión

Las muestras analizadas aquí se obtuvieron mediante Ultra-Fast Annealing, ya que las muestras de Hot Isostatic Pressing tratadas a 650°C, a pesar de tener un intervalo de ductilidad aceptable, se considera que su ablandamiento es muy marcado. Como ya se presentó en el apartado de resultados de microtracción, hay una tendencia de mejora de unión metalúrgica e incremento de la resistencia de las muestras a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico para el sistema propuesto.

Los porcentajes de área CG y diámetro promedio, así como los resultados experimentales de microtracción están presentados en la tabla 5.10. El aumento del tamaño promedio y superficie ocupada de los granos micrométricos de ferrita influye en el límite elástico y la ductilidad de las muestras. En estas probetas, la fracción UF es mayoritaria y aporta resistencia al conjunto. El porcentaje de área de grano micrométrico se encuentra por debajo o alrededor del 20%, y el diámetro de estos granos CG se encuentra entre 2-3  $\mu\text{m}$ , lo que lleva en todos los casos a tener un diámetro promedio superior a las 0,5  $\mu\text{m}$ . En general, en las muestras que superan su límite elástico y empiezan a deformar plásticamente, el proceso de coalescencia de subgranos en el interior de granos mayores está llegando a su término y se está generando una estructura compuesta por granos micrométricos independientes, pero no interconectados entre sí. Estas parecen ser las condiciones mínimas para que en la microestructura se empieza a generar la actividad de dislocaciones.

**Tabla 5.10. Resumen del tamaño de grano y fracciones UF y CG en compactos con distintos contenidos en oxígeno y tratamiento térmico. Muestras con ductilidad limitada.**

Muestra	% CG	Diametro CG ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro Promedio ( $\mu\text{m}$ )	Límite Elástico (MPa)	A%
UFA760 20"	23,4%	2	0,62	1037	4,7%
UFA720 35"	16%	3,2	0,62	1290	3,6%
UFA740 25"	14,5%	2,7	0,52	1280	3,3%

En estas probetas sí es más factible pensar en los mecanismos de deformación propuestos para los materiales en el rango nanométrico y bajo UF: bandas de cizalla o generación o aniquilación de dislocaciones. Tampoco en este caso se han podido apreciar bandas de cizalla en ninguna de estas probetas, y sobre el segundo mecanismo es difícil asegurar nada. En todo caso, el mecanismo de deformación

plástica del material ya está en transición y acercándose al mecanismo convencional de actividad y acumulación de dislocaciones en el interior de los granos CG de ferrita.

*5.3.2.2.3. Muestras con endurecimiento por deformación.*

En este apartado se discutirán las muestras que sí mostraron capacidad de endurecimiento por deformación, y se compararán muestras obtenidas por las vías de tratamiento convencional y Ultra-Fast Annealing estudiadas en esta tesis. Además, se introducen también muestras con un mayor contenido en oxígeno, obtenidos de trabajos anteriores del grupo de investigación PROCOMAME.

Las muestras analizadas en esta sección presentan una distribución bimodal constituida por granos CG de varios micrómetros de diámetro, donde el crecimiento y cantidad de estos ha llevado la microestructura a presentar un aspecto de granos CG entrelazados dentro de la matriz de grano UF. Esta conexión entre granos supone la presencia de zonas con un mayor volumen de material donde las dislocaciones pueden generarse y moverse, permitiendo que la deformación plástica esté localizada en un área mayor. Por lo general, el porcentaje de %CG se encuentra por encima del 25%. En muestras con capacidad de endurecimiento por deformación, la ductilidad exhibida depende de la morfología de la estructura bimodal, cantidad y tamaño de los CG, así como de la presencia de precipitados en la microestructura. Aunque la combinación de los tres factores facilita que las muestras puedan alcanzar una deformación homogénea, los resultados de la figura 5.14 mostraban como la relación entre la ductilidad y el porcentaje de granos CG daban una correlación bastante aceptable. En la tabla 5.11 se presentan los valores de tamaño de grano y porcentaje de área CG, así como resultados de microtracción para las muestras convencionales obtenidas a 650°C, 660°C y 675°C, las producidas mediante Ultra-Fast Annealing que generaron endurecimiento por deformación, tratadas a 780°C durante 20 segundos y 740°C durante 30 y 35 segundos. Se añadieron también aquellas muestras 0,18%, 0,4% y 0,8% en oxígeno, tratadas térmicamente por vía convencional que desarrollaron capacidad de endurecimiento.

Para el caso de las muestras con mismo contenido en oxígeno del 0,18%, las diferencias en el comportamiento mecánico entre ellas se deben relacionar con el tamaño de grano UF y CG además del porcentaje de distribución bimodal, puesto que es de esperar una fracción en volumen de y tamaños de precipitados similar para todas las muestras.

**Tabla 5.11. Tamaño de grano CG y propiedades mecánicas en compactos con distintos tratamientos térmicos y contenido en oxígeno. Muestras con endurecimiento.**

Compactos	% CG	Diametro CG ( $\mu\text{m}$ )	Diametro Promedio ( $\mu\text{m}$ )	Límite Elástico (MPa)	A% homogénea	A%	n
650°C 0,18%	26,1%	0,95	0,37	1050	2,1%	4,5%	0,014
660°C 0,18%	37,1%	4	1,62	900	4,1 %	9,2%	0,033
675°C 0,18%	43,1%	5,2	2,38	895	4,4 %	8,9%	0,034
UFA780 20''	35,6%	2,5	1,03	870	5,5%	10,5%	0,036
UFA740 30''	17%	3,8	0,78	1150	3,5%	5,3%	0,033
UFA740 35''	29,2%	6,7	2,07	1125	2,8%	6,8%	0,025
675°C 0,4%	7%	2,7	0,34	1170	4,2%	4,5%	0,036
700°C 0,4%	21%	2	0,66	920	8%	15%	0,049
725°C 0,4%	47%	2,9	1,58	800	9,2%	18%	0,037
775°C 0,4%	100%	4,1	2	720	10,8%	22%	0,053
700°C 0,8%	35%	2	0,79	900	6%	6%	0,098

Respecto a las características microestructurales de todas las probetas que muestran endurecimiento para la composición de 0,18%, la característica principal, como se señaló anteriormente, es un aumento de la %CG, generalmente por encima del 25%, y un aumento del diámetro de la fase de granos micrométricos. Pero existen excepciones y la ductilidad de las probetas viene afectada en esos casos.

En el primer caso, la muestra tratada convencionalmente a 650°C exhibió un tamaño de grano promedio muy bajo, de 0,37  $\mu\text{m}$ , debido al bajo valor del diámetro de la fase CG (0,95  $\mu\text{m}$ ), a pesar de tener ya una superficie CG del 26,1%. Un tamaño de grano de 1  $\mu\text{m}$  se considera suficientemente grande para permitir deformación plástica, contando con que la resistencia asociada a los límites de grano disminuye rápidamente a medida que crece el tamaño de grano fuera del rango ultrafino, pero la ductilidad de estas muestras es baja  $A\% \approx 4,5\%$  y el endurecimiento es el menor de los calculados, sobre el 0,015. Además, la resistencia disminuye hasta los 1050 MPa de límite elástico.

El segundo caso es la probeta obtenida por Ultra-Fast Annealing a 740°C y 30 segundos de tratamiento, ya que el porcentaje CG es bajo, del 17%. La resistencia es la más alta de las exhibidas en este grupo, pero la ductilidad se queda en el 5%.

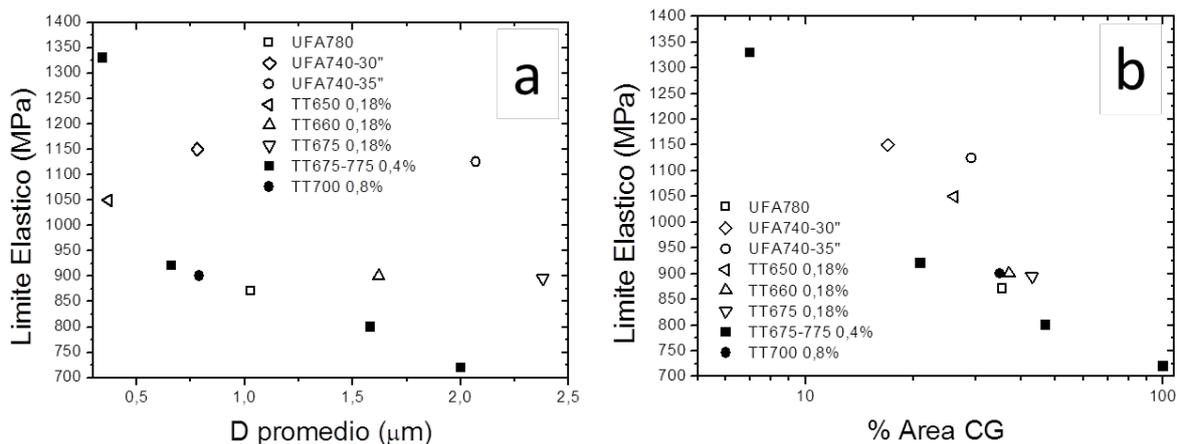
Aparte de estos dos casos, hay que señalar que el parámetro que más claramente parece afectar a la resistencia y ductilidad del material tratado por cualquier método es

el porcentaje de grano CG. En los casos que se sobrepasa el 35% de CG, la resistencia baja de los 1000 MPa y la ductilidad se mueve entre el 7-10% y el coeficiente de endurecimiento  $n$  se encuentra alrededor del 0,03. Estas probetas se obtuvieron por los dos métodos de tratamiento diferentes. Esto hace pensar que estas características de resistencia y ductilidad son propias del material e independientes del sistema de tratamiento que se utilice. A priori, la variación del tipo de tratamiento térmico no parece mejorar el coeficiente de endurecimiento para este material en concreto.

Se ha dejado para el final el caso de las muestras obtenidas mediante el tratamiento térmico de Ultra-Fast Annealing a 740°C y 35 segundos de tiempo. En este caso, el porcentaje de fase CG está en el 29% con un diámetro de esta fase CG de 6,7  $\mu\text{m}$ , el mayor de todos. El porcentaje de fase por debajo del 30% ha permitido mantener una resistencia por encima de 1150 MPa y una ductilidad alta, con un endurecimiento intermedio del 0,02. Este caso permite pensar que el tratamiento Ultra-Fast Annealing es lo suficientemente versátil para poder reproducir un número variado de condiciones de temperatura y tiempo de tratamiento que pueden generar un abanico amplio de microestructuras que permitan encontrar probetas como este caso a 740°C y 35 segundos con un balance resistencia-ductilidad mejorado.

Respecto al comportamiento general de las probetas que presentan endurecimiento por deformación para las tres composiciones de oxígeno utilizadas por el grupo de investigación, en la figura 5.15 se graficaron los valores de límite elástico frente a tamaño de grano promedio (5.15-a) y frente al área CG (5.15-b). Los compactos de composición 0,4% y 0,8% de oxígeno se obtuvieron a partir de tratamientos térmicos convencionales.

Se aprecia que la tendencia del material con contenido en oxígeno 0,4% es de disminuir su límite elástico a medida que aumenta el tamaño de grano promedio y la superficie CG con la aplicación de los tratamientos térmicos. Para estas muestras se alcanzó el 100% de grano CG para el tratamiento a 775°C. Esto contrasta con los valores obtenidos para el material en 0,18% que presentan una gran variabilidad dependiendo del sistema de consolidación y TT empleado.



**Figura 5.15. Comparación entre estructuras bimodales respecto a contenido en oxígeno. a) Límite elástico vs. D promedio. b) Límite elástico vs. % área bimodal.**

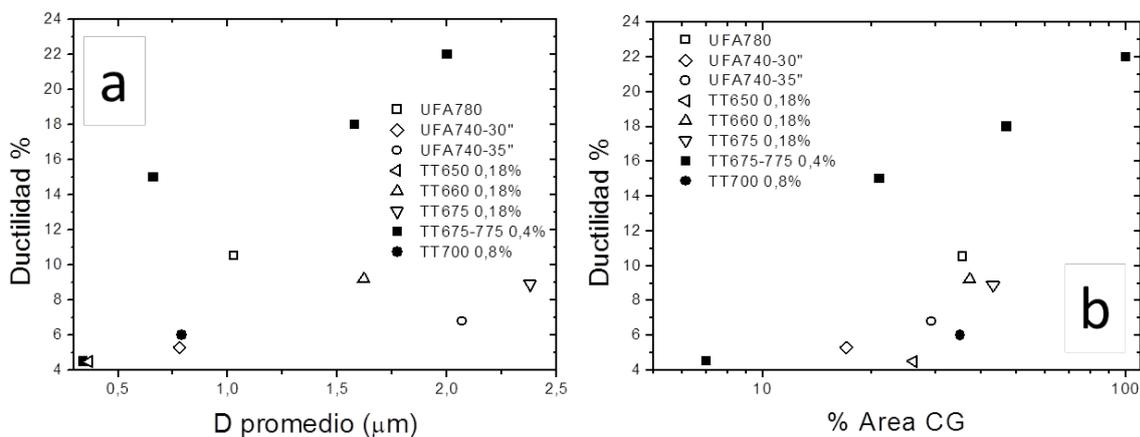
Hablando de tratamientos térmicos convencionales, no parece haber un incremento de resistencia al pasar de 0,18% a 0,4% de oxígeno. La muestra de composición 0,4% tratada a 675° es la que mayor resistencia muestra, debido a su bajo valor de tamaño grano promedio y su pequeño porcentaje de %CG, pero en el resto de puntos, para valores cercanos de porcentaje de área CG, el 0,4% parece ir un poco por debajo.

Parece entonces que respecto al límite elástico en muestras con distribución bimodal el porcentaje de óxidos inicial no es tan importante, aunque hay que contar con los diferentes porcentajes CG que tiene cada muestra, como se observa en la gráfica 5.15-b. Las muestras de 0,8% de oxígeno con distribución bimodal y que consiguieron deformar con endurecimiento, tampoco muestran un límite elástico por encima de las muestras de 0,18%. Se llega al punto de que para un porcentaje de área de granos CG entre el 35-40%, el límite elástico se mantiene constante alrededor de 900 MPa, independientemente del tipo de tratamientos utilizado y de la composición en oxígeno.

Sin embargo, las muestras tratadas por Ultra-Fast Annealing a 740°C durante 30 y 35 segundos generaron un límite elástico claramente superior al resto de muestras, excepto la más resistente de la composición del 0,4% y con un tamaño promedio de grano y %CG mucho más pequeño. La mayor resistencia lograda se atribuye a las características microestructurales sumadas a una disminución de los defectos, dada la combinación de alta temperatura aplicada y tiempo de tratamiento. Este resultado hace pensar que la utilización del método Ultra-Fast Annealing a muestras consolidadas de 0,4% permitiría mejorar los resultados para este material.

En cuanto a la ductilidad, para las muestras de las tres composiciones que generaron endurecimiento con deformación, en la figura 5.16 se graficaron los valores de ductilidad frente a tamaño de grano promedio (5.16-a) y frente al área CG (5.16-b).

Respecto a las probetas con la composición del 0,18% en oxígeno, la muestra tratada a 780°C durante 20 segundos generó la mayor deformación para cualquier muestra de esa composición, independientemente del tratamiento utilizado. Para estas muestras de 0,18% de oxígeno, el Ultra-Fast Annealing a 780°C presentó un área CG similar a las muestras convencionales tratadas a 660°C, pero un diámetro promedio inferior debido principalmente al tiempo corto de tratamiento en el sistema Ultra-Fast Annealing. Como ya se constató, la mejora en la ductilidad una vez superado el valor mínimo de tamaño CG no depende tanto del tamaño de los granos micrométricos, sino del porcentaje de área CG total.



**Figura 5.16. Comparación entre estructuras bimodales respecto a contenido en oxígeno. a) Ductilidad vs. D promedio. b) Ductilidad vs. % área bimodal.**

La muestra Ultra-Fast Annealing tratada a 740°C durante 30 segundos confirma el planteamiento de que el porcentaje de grano CG tiene una mayor influencia respecto al tamaño de grano CG una vez superado un diámetro umbral. Esta muestra presentó la menor superficie bimodal, del 17% en CG, y un tamaño de grano CG de 3,8 µm. Esto repercutió en un alargamiento inferior al 5%, a pesar del mayor diámetro de los CG. En estas muestras se obtuvo un coeficiente de endurecimiento de  $n=0,030$ .

Dado que el tiempo de tratamiento es breve para los Ultra-Fast Annealing, y que el contenido en oxígeno es bajo, a priori no se puede descartar totalmente que la formación de óxidos durante este tratamiento térmico presente diferencias respecto al sistema convencional. En el presente trabajo no se pudo realizar microscopía de transmisión para estas muestras que pudieran confirmar este punto. Sin embargo, ya se ha comentado que las muestras de Ultra-Fast Annealing no mostraron un coeficiente de endurecimiento mayor que el de las muestras convencionales.

A la vista de la figura 5.16, queda claro que las muestras tratadas convencionalmente con contenido 0,4% en oxígeno generaron mayores alargamientos que las muestras

de 0,18%. Sin embargo, el aumento de la cantidad de oxígeno hasta 0,8% redujo dicha ductilidad, con una gran cantidad de compactos con microestructuras diferentes que en gran medida tuvieron roturas frágiles.

En este punto sí que parece que este comportamiento está relacionado con el papel de los óxidos. Los óxidos cumplen un primer papel ya descrito de aumentar la capacidad de endurecimiento de los consolidados de hierro al quedar situados en el interior de los grandes granos ferríticos y servir de obstáculo a las dislocaciones, permitiendo su almacenamiento más eficazmente. Así, y como ya se presentaron en la tabla 5.11, las probetas del 0,18% de oxígeno tienen un coeficiente  $n$  máximo de 0,03-0,035. Para el caso del 0,4% en oxígeno, el coeficiente  $n$  alcanzó un valor entre 0,04 y 0,05 y las muestras de 0,8% en oxígeno presentaron un valor de  $n$  de 0,098. Un mayor valor de endurecimiento por deformación estabiliza la deformación y permite conseguir mayores valores de  $A\%$  en los ensayos de tracción. Aunque aquí el aumento de  $n$  entre el 0,18 y el 0,4% no sea espectacular, permiten aportar una explicación al aumento de la ductilidad en las probetas del 0,4%.

En el caso del 0,8% el coeficiente  $n$  aún es mayor, pero la ductilidad en este material está muy reducida, por debajo de las muestras con 0,18%. Para explicar este hecho hay que tener en cuenta el papel que juega el oxígeno en la molienda mecánica, que supone que los óxidos endurecen el material durante la deformación. Un polvo más duro deforma peor e impide una unión metalúrgica eficiente durante el consolidado, con lo que la rotura se produce de forma prematura por descohesión de partículas en multitud de ocasiones y la presencia de defectos es muy importante incluso en probetas tratadas a temperaturas como 700°C.

#### *5.3.2.3. Discusión sobre la influencia de la composición y métodos de consolidación sobre la resistencia y la ductilidad.*

A la vista de estos resultados, se puede decir que la principal influencia sobre la ductilidad de las probetas proviene del contenido en oxígeno, siendo una composición del 0,4% la que proporciona mayor estabilidad durante la deformación y por tanto un mayor alargamiento. Para el sistema de tratamiento térmico convencional, la composición del 0,4% de oxígeno en el rango de temperaturas estudiado, proporciona las características microestructurales de tamaño de grano y fracción en volumen de precipitados capaz de generar un material con capacidad de endurecimiento por deformación, que presente una ductilidad homogénea hasta valores de alargamiento de un 20%.

## Capítulo 5. Discusión

Un contenido del 0,18% no produce un endurecimiento suficiente, conduciendo a la formación de estricción y rompiendo a valores de alargamiento menores, de un 10% comparado con las muestras del 0,4% en oxígeno. Esto se observa claramente para muestras con un porcentaje similar de grano CG, 0,18% tratada a 675°C y 0,4% tratada a 725°C, ambas con una distribución bimodal entre 40-50% en CG. La muestra con contenido en oxígeno 0,4% alcanzó un alargamiento del 18% frente el 9% de la muestra 0,18%. El coeficiente de endurecimiento  $n$  como se ha visto en este mismo apartado, aumenta con el contenido en oxígeno del 0,03 para las muestras 0,18% hasta 0,05 para las muestras del 0,4% en oxígeno.

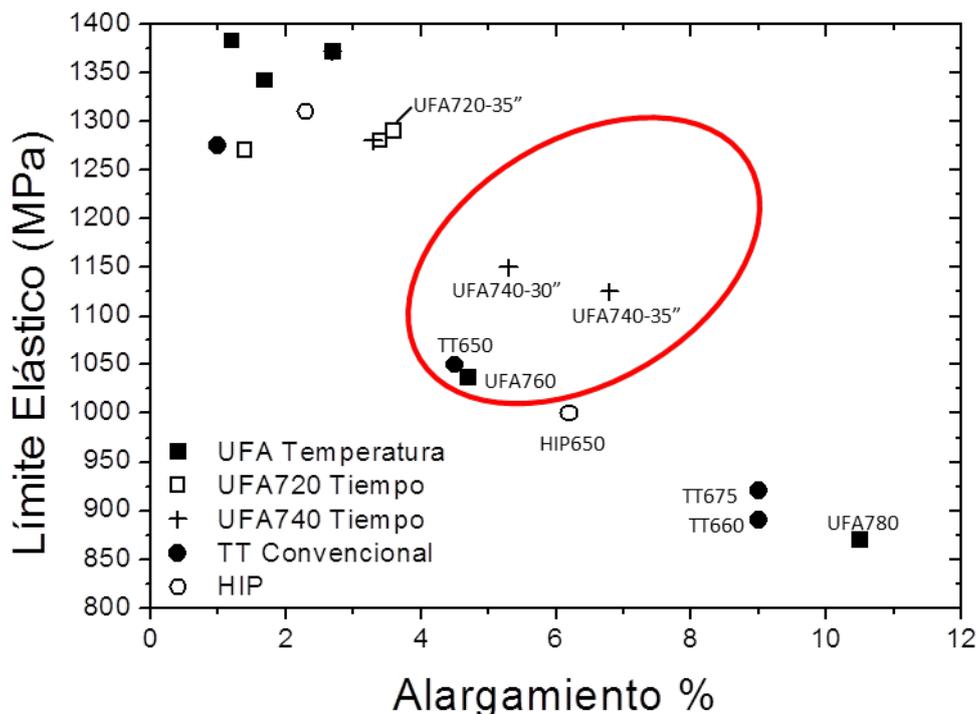
Por otro lado, un incremento del oxígeno hasta el 0,8% endurece todavía más el material, con un coeficiente  $n=0,098$ , pero la gran cantidad de óxidos, y la alta dureza del polvo, disminuye la eficiencia de la unión metalúrgica durante la consolidación. Como resultado de los altos valores de tensión alcanzados y la mala unión metalúrgica, estas probetas fallan por la presencia de defectos y descohesión entre partículas.

Respecto a los distintos sistemas de consolidación estudiados para la composición de 0,18% en oxígeno, se puede afirmar que la ductilidad depende del tipo de microestructura formada, y que esta dependerá de la vía de consolidación y tratamiento térmico empleados. En muestras con endurecimiento, la influencia principal corresponde al área superficial ocupada por los granos micrométricos por encima del diámetro promedio de grano, y que estos granos CG, dado el mayor diámetro y cantidad, se encuentren en contacto unos con otros o entrelazados. El tamaño promedio de estos granos CG no presenta un efecto tan marcado una vez se ha superado un valor umbral, próximo a las 2  $\mu\text{m}$ , a pesar de facilitar la capacidad de endurecimiento por deformación a menores porcentajes de área bimodal gracias a los óxidos alojados en su interior.

En la figura 5.17 se relacionan los valores de resistencia frente al alargamiento obtenidos en los ensayos de microtracción, para las muestras con 0,18% en oxígeno sometidas a los tres sistemas de tratamiento térmico utilizados. En la gráfica se presentan las muestras que alcanzaron su resistencia teórica obtenida por HV/3 y generaron ductilidad. En la figura se resalta en rojo la zona de compromiso donde se unifica una alta resistencia y ductilidad aceptable.

El sistema convencional de tratamiento térmico no consigue eliminar suficientemente los defectos pulvimetalúrgicos. Para aquellas probetas con un porcentaje de grano CG bajo y que presentan una mayor resistencia, esto supone una tendencia a romper

frágilmente. Cuando el porcentaje de grano micrométrico aumenta lo suficiente para permitir la deformación plástica, la gran fracción CG supone un descenso de la resistencia de la probeta.



**Figura 5.17. Relación entre resistencia y ductilidad en los compactos de 0,18% en oxígeno según los tratamientos térmicos aplicados.**

De los sistemas alternativos empleados en esta tesis, el método Ultra-Fast Annealing representa una mejora respecto al sistema convencional de tratamiento térmico. Gracias a la versatilidad de este sistema, se puede trabajar a mayor temperatura de tratamiento, mejorando la unión metalúrgica y eliminando defectos en el material, incrementando la resistencia de las probetas durante los ensayos de microtracción. Este sistema ha permitido bajo condiciones de temperatura de 740°C y tiempo de tratamiento de 30-35 segundos la formación de estructuras bimodales que han logrado generar un comportamiento dúctil homogéneo por encima de 1100 MPa, algo que no se había logrado con tratamientos convencionales para esta composición en oxígeno. La combinación de granos CG de diámetro superior a las 3  $\mu\text{m}$  sumado a un porcentaje de grano micrométrico relativamente bajo y a una fracción UF fina permitió desarrollar este comportamiento.

Variando las condiciones de trabajo del sistema, al aumentar la temperatura a 780°C con un tiempo de tratamiento de 20 segundos, se obtuvieron las probetas con mayor alargamiento para esta composición, independientemente del tipo de tratamiento

## Capítulo 5. Discusión

térmico utilizado. Estas muestras deformaron hasta un valor aproximado del 10%, gracias al mayor porcentaje en área de granos micrométricos, 37%, como se ha visto en el apartado anterior. El aumento de la temperatura para este método promueve la formación de un mayor número de granos CG que el sistema convencional, aunque en este caso el diámetro promedio sea inferior.

Respecto al sistema Hot Isostatic Pressing, como se presentó en el capítulo de resultados 4.1.2.3 de análisis microestructural, no es un buen sistema para la generación de estructuras bimodales y no genera fácilmente un crecimiento heterogéneo de grano. Solo a temperaturas de 650°C, temperatura a la cual se empezaron a tener problemas de rotura de moldes, se ha logrado crear una estructura bimodal en el compacto, pero incluso en ese caso, el diámetro promedio de grano es 0,3  $\mu\text{m}$  y la superficie de grano CG es del 12%. Este tipo de microestructura, con un tamaño de grano tan pequeño no es capaz de generar una ductilidad estable.

En este caso, el mecanismo de deformación plástica puede estar controlado por la generación y aniquilamiento de dislocaciones. Este mecanismo se propone para explicar el comportamiento a deformación de los materiales UF, ya que para estos casos se genera un ablandamiento por deformación, como ha sido el caso de la muestra HIP tratada a 650°C. Sin embargo, y a pesar de este comportamiento, la muestra alcanzó un límite elástico de 1150 MPa y un alargamiento del 6,8% claramente superior a otras muestras obtenidas por vía convencional con un mismo tamaño de grano o superficie bimodal. Se propone que este mayor alargamiento se debe a que el sistema Hot Isostatic Pressing fomenta la eliminación de defectos en el material al aplicar temperatura y presión durante el proceso. Las piezas procesadas por este sistema han aumentado su densidad, y al estar más libres de defectos de origen pulvimetalúrgico, la probeta puede desarrollar mayor alargamiento a pesar de que la ductilidad no sea homogénea.

Dicho esto, se puede decir que el sistema Ultra-Fast Annealing permite obtener compactos con una excelente unión metalúrgica y microestructuras bimodales capaces de mejorar las propiedades mecánicas de la pieza respecto a un tratamiento térmico convencional. Por otro lado, el sistema Hot Isostatic Pressing no es eficiente en cuanto a la formación de distribuciones bimodales de grano, pero mejora la unión metalúrgica de las partículas y es el mejor sistema para la eliminación de defectos en el material gracias a la aplicación de presión.

A la vista de la figura 5.17, se determina que la muestra con una mejor combinación de prestaciones mecánicas ha sido la Ultra-Fast Annealing tratada a 740°C durante 35

segundos. La combinación de una superficie bimodal de 29,2% y granos CG de diámetro promedio superior al valor umbral mencionado de 2  $\mu\text{m}$ , rodeados de una gran fracción UF con un diámetro promedio muy fino (0,16  $\mu\text{m}$ ) posibilitó que esta muestra generara más de un 6,5% de alargamiento mostrando endurecimiento por deformación y resistiendo por encima de 1100 MPa.

#### **5.4 ANÁLISIS DEL LÍMITE ELÁSTICO PARA TRATAMIENTOS ULTRA-FAST ANNEALING. COMPARACIÓN CON MODELOS.**

Del mismo modo que con los compactos tratados por sistema convencional, se analizó la resistencia a tracción de los compactos tratados por Ultra-Fast Annealing, comparando los valores experimentales con el modelo de límites de grano (GB) y modelo mixto de límite de grano más contribución de precipitados (GB+P), propuestos en apartados previos.

Se cuenta con un análisis microestructural realizado por microscopía electrónica de barrido en cuanto a datos microestructurales de tamaño de grano para las muestras tratadas a las temperaturas y tiempos estudiados. A pesar de no haber realizado análisis por EBSD, se consideró que para las muestras Ultra-Fast Annealing que desarrollaron una estructura bimodal, la presencia de subgranos debería ser similar al encontrado para muestras tratadas en horno tubular a 660°C, alrededor del 15%, y que esto no suponía una variación del tamaño de grano obtenido a partir de MEB.

Para las muestras con tratamiento térmico a 680°C sin crecimiento de grano heterogéneo, y para 700°C con una formación de distribución bimodal limitada (7,3%), se planteó que el porcentaje de LAGB en estos casos sería más próximo al obtenido por EBSD en el compacto de material consolidado base. Por lo tanto, se supuso también para estas dos muestras una variación en el tamaño de grano de unos 50 nanómetros superior respecto al encontrado por MEB.

Por otra parte, para las muestras Ultra-Fast Annealing tampoco se contó con datos de microscopía de transmisión. Se consideraron los siguientes factores al calcular los modelos. En primer lugar, que al tener la misma composición en oxígeno del 0,18% en peso, la fracción en volumen y tamaño de precipitados deberían ser muy similares a las muestras convencionales analizadas mediante TEM. A pesar de las diferencias de temperatura y tiempo empleadas en el sistema Ultra-Fast Annealing, en trabajos de Belyakov [Belyakov, 2004], se plantea que los óxidos sufren muy poca variación en su diámetro durante la aplicación de tratamientos térmicos o recocido, y que su distribución tampoco se ve alterada de forma remarcable. El autor afirma que esta

estabilidad térmica es independiente de la temperatura del tratamiento y que solo para tiempos de recocido muy largos, 100 horas, hay un incremento del diámetro de las partículas.

Apoiando este planteamiento de Belyakov, mediante análisis TEM realizados sobre las muestras tratadas convencionalmente no se apreció un aumento significativo de tamaño de precipitados ni aumento de la fracción en volumen de óxidos con la aplicación de tratamientos térmicos. De este modo, se estimó que la fracción en volumen de precipitados para las muestras Ultra-Fast Annealing presenta un valor de  $V_{f_0} = 0,2\%$ , y un diámetro promedio de partícula de  $d=20$  nanómetros, los cuales se emplearon para realizar los cálculos.

Por otro lado, como ya se presentó en el capítulo 4.2.2.1 de resultados de microtracción y se discutió en el punto 5.3 de la presente discusión, no se observa un cambio significativo en los coeficientes de endurecimiento del hierro 0,18% de oxígeno, independientemente del tipo de tratamiento térmico utilizado. Este hecho apoya la suposición de que la presencia y tamaño de precipitados en el sistema Ultra-Fast Annealing es similar a los datos obtenidos para tratamientos térmicos convencionales.

#### **5.4.1. Efecto de la temperatura.**

En primer lugar se estudiará el caso para las muestras Ultra-Fast Annealing con tiempo de tratamiento constante de 20 segundos y variación de temperatura. En la tabla 5.12 se presentan los datos para estas muestras, junto a los valores calculados con ambos modelos.

Los límites elásticos experimentales presentan valores relativamente cercanos para los tratamientos realizados entre 680°C y 740°C. En estas muestras la estructura UF es mayoritaria, con diferentes porcentajes de área CG creciente siempre inferiores al 20% y tamaño de grano promedio por debajo de 0,5  $\mu\text{m}$ . En estas muestras los granos micrométricos presentan un aspecto aislado, sin interconexión. A partir de la temperatura de 760°C, las estructuras bimodales cambian su morfología a granos CG entrelazados, con un área CG del 23,4% y un tamaño promedio superior a 0,6  $\mu\text{m}$ . Es a partir de este punto donde la resistencia de las probetas desciende de forma clara y continua. Para la muestra tratada a 780°C, el porcentaje de grano micrométrico aumenta hasta el 35%. Como ya se ha comentado, el aumento de la superficie CG conlleva a una disminución de la resistencia de la probeta, en este caso hasta un valor de 855 MPa.

**Tabla 5.12. Valores experimentales y teóricos de límite elástico, para compactos de hierro con contenido en oxígeno de 0,18% en peso. Tratamiento Ultra-Fast Annealing, variación de la temperatura a tiempo constante.**

Muestra	D (nm)	$\sigma_y$ (tension) (MPa)	Modelo Gb (MPa)	Modelo Gb+P (MPa)
UFA680	235	1435*	1370	1150
UFA700	300	1430	1230	1090
UFA720	270	1285	1200	1080
UFA740	430	1340	1000	1000
UFA760	620	1000	870	940
UFA780	1030	855	710	870

\*Valor obtenido a partir de HV/3. Esta muestra rompió antes de alcanzar su límite elástico.

En la figura 5.18 se presentan las curvas para los datos experimentales y para los obtenidos con los dos modelos de cálculo. Como sucedía en las muestras obtenidas por tratamientos convencionales con distinto contenido en oxígeno, el modelo de cálculo GB presenta una pendiente muy marcada debido a los valores de las variables empleadas en la ecuación (5.2). Dada la importancia que atribuye este modelo al tamaño de grano, es lógica la tendencia a disminuir el valor del límite elástico a medida que aumenta el diámetro promedio. Los valores calculados disminuyen de forma constante, cosa que no sucede con los valores experimentales.

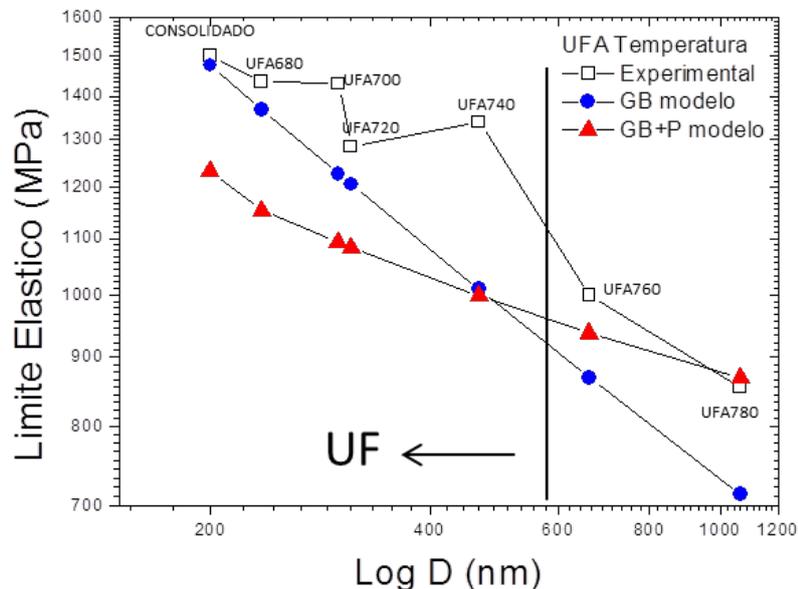
El modelo GB se aproxima a los valores experimentales cuando la mayor parte de la microestructura se encuentra en el rango UF, caso de la muestra consolidada y la tratada a 680°C, quedando claramente por debajo para las muestras que formaron distribuciones bimodales con mayor porcentaje en área CG, a partir de 740°C. Es importante remarcar que a diferencia de los compactos tratados de forma convencional, en el sistema Ultra-Fast Annealing los valores experimentales entre 700°C y 740°C han superado en todos los casos los valores obtenidos con los dos modelos de cálculo así como los valores predichos mediante durezas HV/3. A pesar de presentar valores inferiores de resistencia, para estas muestras intermedias el modelo GB se ha ajustado un poco mejor dado que nos encontramos en la región UF.

Respecto al modelo mixto, a diferencia de los casos estudiados para distinto contenido en oxígeno donde se contaba con valores experimentales, esta vez la gráfica presenta una pendiente constante para todos los puntos, dictada por los valores estimados de  $Vf_0$  y  $d$  que se han empleado para los cálculos de todas las muestras. De este modo, se ha encontrado un mismo valor de interespaciado entre partículas para todas las muestras. La aportación de la componente  $\sigma_p$  en este modelo alcanza un valor de 680 MPa, por lo que la disminución en el valor de los cálculos depende del aumento del

tamaño de grano. Este valor de  $\sigma_p$  representa más del 50% de la aportación a la resistencia de la probeta para las muestras con mayor tamaño de grano.

Del mismo modo que en los tratamientos convencionales, los valores obtenidos con el modelo GB+P se aproximan a los valores experimentales a medida que el tamaño de grano promedio crece y se produce el crecimiento de grano anormal. Por encima de un diámetro promedio de  $0,6 \mu\text{m}$  y una superficie bimodal superior al 20%, los granos CG comienzan a presentar interconexión. En ese momento se puede establecer que el modelo mixto se ajusta a los valores experimentales debido al gran número de granos micrométricos que permiten la interacción de las dislocaciones con los precipitados presentes en su interior. Para las muestras Ultra-Fast Annealing tratadas a distintas temperaturas, los valores del modelo mixto se aproximan especialmente cuando se genera el entrelazado de los granos CG, a partir de  $760^\circ\text{C}$ . A pesar de ello, este modelo reporta unos valores por debajo de los experimentales para todos los tratamientos, exceptuando el de  $780^\circ\text{C}$ .

Hay dos vías posibles para justificar este comportamiento, por un lado la influencia e interacción de los precipitados que podrían ser más finos que en las muestras convencionales, y por otro, el efecto de muestras con un porcentaje de grano CG relativamente bajo y una población de grano UF con un diámetro promedio similar para todas ellas.



**Figura 5.18. Comparación límite elástico experimental vs modelos GB y GB+P muestras 0,18% de oxígeno. Muestras Ultra-Fast Annealing variación de la temperatura a tiempo constante.**

En primer lugar, se plantea una divergencia en el tamaño de los precipitados. Se debe tener en consideración que para estas muestras no se contaba con datos experimentales de fracción en volumen y diámetro de precipitados, con lo que es lícito suponer que los valores utilizados podrían diferir de los reales, teniendo una mayor fracción en volumen, o un diámetro de partícula más fino. Como ya se ha mencionado, Belyakov [Belyakov, 2004] propone que los óxidos presentan una estabilidad térmica que solo se rompe para tiempos largos de tratamiento térmico. Por lo tanto, aunque la temperatura empleada es superior a la de los tratamientos convencionales (700°C-780°C), se podría considerar que el tiempo corto de tratamiento puede haber impedido el leve crecimiento de los óxidos detectados con los tratamientos térmicos convencionales en los estudios de TEM presentados en el capítulo de resultados 4.5.1.2.

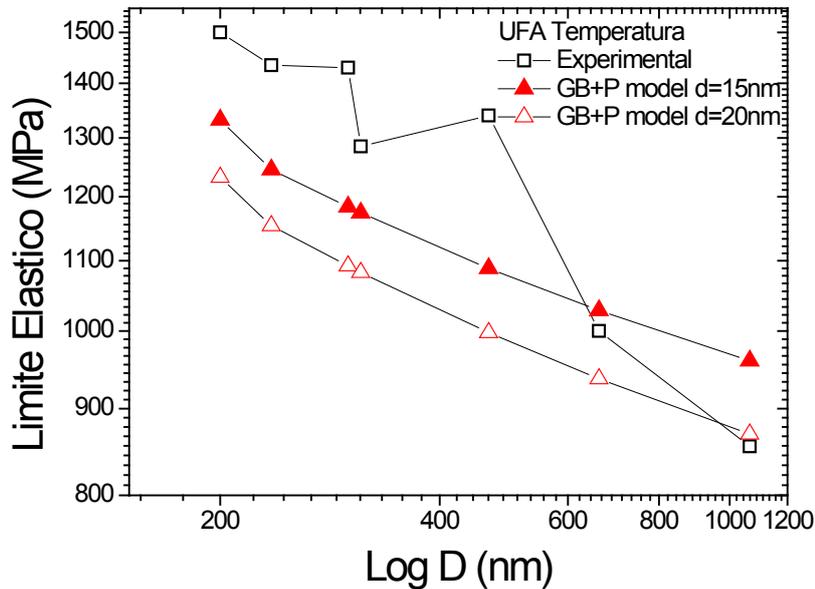
No se descarta que una posible diferencia en el tamaño de precipitados genere un mayor efecto pinning, que afectaría los granos CG, como predice la ecuación de Zener-Smith (2.7) presentada en el capítulo de marco teórico. Este fenómeno también podría explicar porque las muestras a 760°C y 780°C generan estructuras bimodales con un tamaño de grano CG promedio inferior a muestras tratadas convencionalmente que presentaron un comportamiento mecánico a tracción similar. En cualquier caso, el efecto del tiempo parece determinante en el menor tamaño promedio de la fracción CG.

En la figura 5.19 se comparan los límites elásticos experimentales con el modelo mixto, empleando dos tamaños distintos de partícula. Por un lado los 20 nanómetros utilizados en el cálculo anterior y por otro suponiendo que los óxidos producidos son más finos, con un diámetro de 15 nanómetros.

Al disminuir el diámetro de los óxidos de 20 a 15 nanómetros, el valor de interespaciado entre partículas aumenta de modo que la aportación de las partículas al límite elástico se incrementa en unos 100 MPa. Este incremento se ajusta al valor de la muestra tratada a 760°C, pero sobrepasa el de 780°C y sigue sin ajustarse a las muestras del rango UF, tratadas por debajo de 760°C. Esas muestras presentan una distribución bimodal con menor cantidad de grano CG y un tamaño de grano promedio inferior, por lo que se considera que la suposición de que los precipitados sean más finos, no explica el fallo del modelo GB+P para las muestras con porcentaje CG bajo.

Parece razonable afirmar que el modelo mixto puede explicar de forma más acertada el comportamiento de este material para las muestras con tamaño de grano superior a 0,5  $\mu\text{m}$  y un área bimodal por encima del 20% CG. Sin embargo, para muestras con

una microestructura más fina, la actividad de los límites de grano parece influir de forma más determinante.



**Figura 5.19. Comparación límite elástico experimental vs modelo GB+P utilizando dos diámetros de partícula. Muestras 0,18% de oxígeno Ultra-Fast Annealing variación de la temperatura a tiempo constante.**

El segundo punto a considerar; el efecto de la fase UF en las muestras con porcentaje de CG bajos permite proponer una explicación de esa mayor resistencia por el hecho de que en los compactos tratados por Ultra-Fast Annealing el tamaño promedio de la fracción UF es muy similar para todas, alrededor de  $0,2 \mu\text{m}$ . Para esas muestras el tamaño de grano CG afecta al tamaño de grano promedio, pero no afecta a la resistencia, que viene dada por el comportamiento de la fase UF. Las muestras por debajo de  $760^\circ\text{C}$ , a pesar de haber generado crecimiento de grano heterogéneo, lo han hecho con un porcentaje de grano CG muy bajo. Además han producido granos CG aislados, de modo que la resistencia de estos compactos ha sido dominada por la presencia de una alta población UF. Solo para las muestras tratadas a  $760^\circ\text{C}$  y  $780^\circ\text{C}$ , donde el porcentaje de grano CG ha aumentado y estos granos CG han presentado una apariencia de interconexión la resistencia ha descendido. Por encima de un cierto porcentaje de área CG, a partir de un tamaño de grano umbral, el diámetro promedio afecta poco a la resistencia.

Como se ha visto en el apartado 5.2 de la discusión, algunas muestras tratadas convencionalmente han exhibido un comportamiento similar. Son los casos de la muestra del 0,4% tratada a  $660^\circ\text{C}$  y la muestra del 0,18% tratada a  $645^\circ\text{C}$ . Ambas

muestras quedaron por encima del valor calculado mediante los dos modelos planteados.

En ambos casos el diámetro promedio cristalino se encuentra entre 0,2 y 0,3  $\mu\text{m}$  y un tamaño de grano UF muy fino, cercano o inferior a 0,15  $\mu\text{m}$ . Ambas características muy parecidas a las muestras Ultra-Fast Annealing presentadas en este apartado. La diferencia entre ambas proviene de la superficie bimodal. Para la muestra de 0,18%, esta superficie ocupa el 24%, con un tamaño de grano CG bajo, de 0,72 micrómetros. Para la muestra de 0,4%, la superficie bimodal solamente ocupa un 4%, pero el tamaño de grano CG se incrementa hasta un valor de 2,2  $\mu\text{m}$ . Esto sugiere que independientemente del contenido en oxígeno, cuando la fracción UF es mayoritaria la actividad de los límites de grano domina la aportación a la resistencia de los compactos, independientemente del valor promedio de tamaño de grano. Sin embargo, se debe destacar que el caso de 0,18%, con un 24% de fase CG, representaría un caso extremo.

#### **5.4.2. Efecto del tiempo.**

Respecto a las muestras Ultra-Fast Annealing tratadas a temperatura constante de 720°C y 740°C a diferentes tiempos, se partió de las mismas suposiciones iniciales en cuanto a presencia de precipitados, utilizando  $V_{f_0} = 0,2\%$ , y un diámetro promedio de partícula de  $d = 20$  nanómetros. Respecto a la presencia de subgranos, en estas muestras el porcentaje CG es más elevado y cercano a la situación de la muestra tratada convencionalmente a 660°C, donde no había variación entre las medidas EBSD y MEB, al no incluir el límite de grano de ángulo bajo, por lo tanto, el tamaño de grano en los cálculos no se modificó. En la tabla 5.13 se resumen los valores experimentales y calculados para estas nuevas variables.

En la figura 5.20 se representan gráficamente los valores experimentales de resistencia frente al tamaño de grano promedio y los valores calculados para los dos modelos.

Todas las muestras tratadas a 720°C presentan un porcentaje de área CG muy parecido, inferior al 20%, y un tamaño de grano UF muy similar próximo a 0,14  $\mu\text{m}$ , con lo que los valores experimentales de resistencia son muy estables entre 1300-1150 MPa y se podría pensar que la estructura actúa como si toda la microestructura fuera UF. Sin embargo, el efecto del porcentaje CG sí afecta al tamaño de grano CG.

**Tabla 5.13. Valores experimentales y teóricos de límite elástico, para compactos con contenido tratamiento Ultra-Fast Annealing, variación del tiempo.**

Muestra	D (nm)	$\sigma_y$ (tension) (MPa)	Modelo Gb (MPa)	Modelo Gb+P (MPa)
UFA720-25"	220	1270	1290	1120
UFA720-30"	370	1290	1010	1000
UFA720-35"	620	1265	870	935
UFA740-25"	520	1240	935	965
UFA740-30"	780	1090	760	890
UFA740-35"	2070	1160	520	785

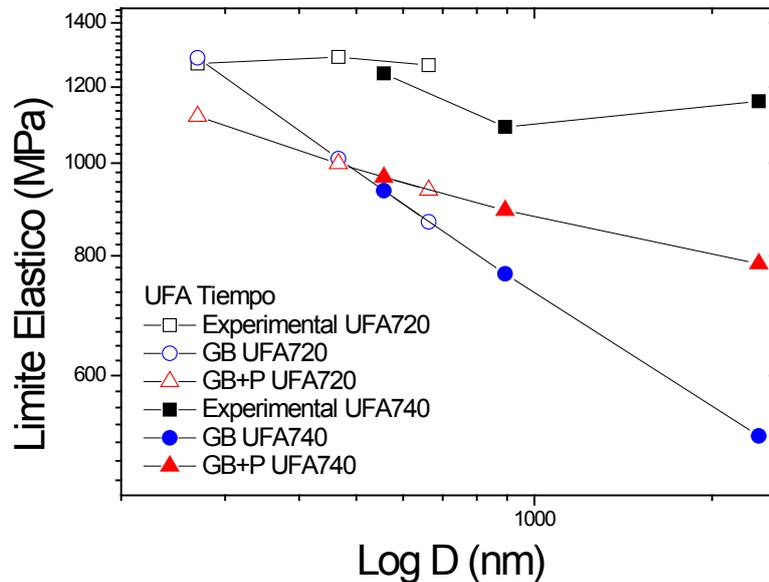
Esto indica que para este rango de temperatura los cambios microestructurales son pequeños, al encontrarnos en el inicio de la formación de una estructura bimodal, y que la temperatura de 720°C para estos tiempos tan cortos tiene poco efecto sobre los granos HAGB en el rango UF, produciendo solamente el crecimiento de aquellos granos grandes con un alto contenido en LAGB en su interior originados durante la molienda mecánica.

Como se observa en la figura 5.18, estas variaciones influyen sobre el modelo GB, que se ve afectado por el aumento del diámetro cristalino promedio, disminuyendo rápidamente la resistencia. Solamente para la muestra tratada durante 25 segundos, donde la superficie bimodal fue del 12% y el tamaño de grano promedio de 0,22 micrómetros, el valor del modelo y el experimental coinciden, produciéndose un mal ajuste para el resto de muestras. Respecto al modelo mixto GB+P, los valores calculados han quedado claramente por debajo de los experimentales. El hecho de tener una gran cantidad de granos UF domina el aporte a la resistencia para estas muestras, con lo que la influencia de los precipitados juega un papel menor.

En cuanto a las muestras tratadas a 740°C, estas también mantienen unos valores muy constantes de límite elástico experimental, no así los valores calculados con los modelos. En estas muestras, la tendencia es similar a las muestras tratadas a 720°C, presentando unas microestructuras parecidas, exceptuando la muestra tratada a 35 segundos, donde el porcentaje de grano CG llegó al 30%.

En las muestras tratadas a 740°C se ha visto que el modelo de cálculo GB basado en la influencia de los límites de grano se encuentra muy por debajo de los valores experimentales, dado que el crecimiento de los granos CG ha llevado a valores de diámetro promedio por encima de 0,5  $\mu\text{m}$ . La incongruencia entre una fracción UF mayoritaria muy fina y la presencia de granos CG de gran diámetro han invalidado los

resultados del modelo GB, ya que el diámetro promedio parece afectar al modelo GB pero no a los valores reales de resistencia.



**Figura 5.20. Comparación límite elástico experimental vs modelos GB y GB+P muestras 0,18% de oxígeno. Muestras Ultra-Fast Annealing variación del tiempo a temperaturas constantes.**

El modelo mixto GB+P también ha quedado por debajo de los valores experimentales para las muestras tratadas a 740°C. Nuevamente, para los tiempos de 25 y 30 segundos se plantea que la gran cantidad de fracción UF, unida al diámetro fino de esta fracción domina el aporte a la resistencia de las probetas, por encima de la aportación de los precipitados. Sin embargo este esquema no se ajusta a la muestra tratada a 740°C durante 35 segundos. En dicha muestra, los granos CG han crecido hasta un promedio de 6,7 micrómetros, dando un tamaño de grano de 2,07  $\mu\text{m}$ . Bajo estas características microestructurales, la probeta debería haber presentado una resistencia inferior, por debajo de los 1000 MPa en lugar de superar los 1100 MPa. Con los datos experimentales disponibles, no es posible asegurar el origen de este comportamiento.

La posible explicación de esta mayor resistencia respecto a lo previsto en el modelo GB+P, nuevamente, podría venir dada por el tamaño de grano UF, que al igual que las muestras tratadas a tiempos más cortos sigue siendo estable, de 0,16  $\mu\text{m}$ . Esto sugiere que a pesar del aumento de la superficie bimodal, la resistencia de esta probeta podría seguir estando dominada por la fracción UF. La composición de estos compactos del 0,18% en oxígeno y la presencia relativamente escasa de precipitados

## Capítulo 5. Discusión

en el interior de los granos CG ayuda a explicar que la mayor aportación a la resistencia provenga de los granos UF.

En resumen, para las muestra Ultra-Fast Annealing a distintos tiempos de tratamiento, el modelo GB ha calculado un valor que se ha ajustado bien para el compacto tratado a 720°C durante 25 segundos, pero han descendido fuertemente respecto al valor experimental para el resto de muestras a medida que aumenta el tamaño de grano promedio. En la mayoría de casos, como se aprecia en la tabla 5.14, hay pocos granos CG pero de gran diámetro, que hacen aumentar considerablemente el promedio, mientras existe todavía un alto porcentaje de grano UF que apenas varía su diámetro. Esta estabilidad de la fracción UF y su bajo diámetro frente a la poca actividad de los granos CG en la resistencia, se considera la razón del fallo del modelo GB. Suponiendo que la resistencia viene determinada por el tamaño UF, este modelo permitiría explicar la resistencia observada.

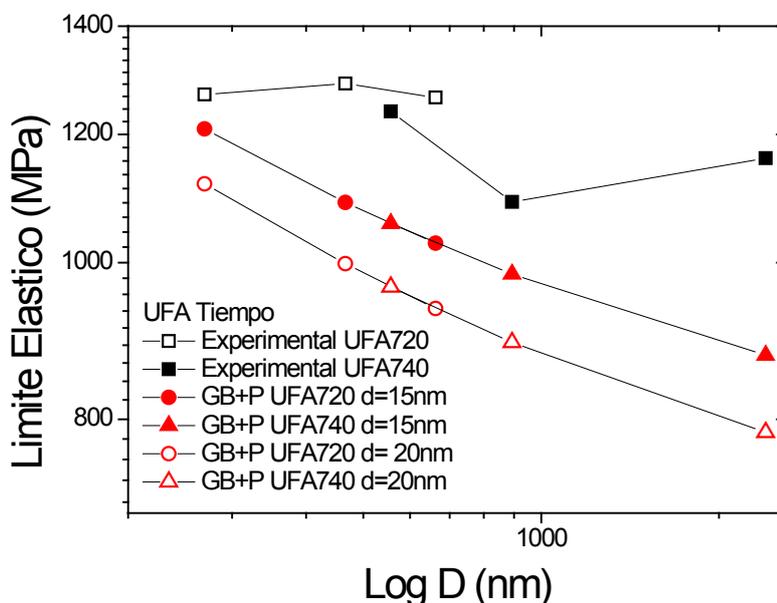
El modelo GB+P, por su parte, ha fallado para todas las muestras. Se ha visto que este modelo ajusta relativamente bien a partir de un determinado porcentaje de grano CG, superior al 25-30%. Dado que todas las muestras Ultra-Fast Annealing tratadas a distintos tiempos tenían una superficie bimodal inferior al 20% con una fracción UF muy fina, esta valoración resulta coherente. La excepción, como ya se ha referido es la muestra tratada a 740°C durante 35 segundos.

**Tabla 5.14. Diámetro promedio de grano de la fracción UF y CG. Porcentajes de fase UF y CG. Tratamiento térmico Ultra-Fast Annealing 720°C y 740°C distintos tiempos.**

Muestra	Grano UF $\mu\text{m}$	Grano CG $\mu\text{m}$	% UF	% CG	Diametro Promedio $\mu\text{m}$
UFA720 25"	0,16 $\pm$ 0,07	0,73 $\pm$ 0,34	87,8%	12,2%	0,22
UFA720 30"	0,14 $\pm$ 0,08	1,5 $\pm$ 0,6	83%	17%	0,37
UFA720 35"	0,13 $\pm$ 0,08	3,2 $\pm$ 0,8	84%	16%	0,62
UFA740 25"	0,14 $\pm$ 0,07	2,7 $\pm$ 1	85,5%	14,5%	0,52
UFA740 30"	0,17 $\pm$ 0,1	3,8 $\pm$ 1,7	83%	17%	0,78
UFA740 35"	0,16 $\pm$ 0,09	6,7 $\pm$ 3,1	70,8%	29,2%	2,07

Dado que los valores experimentales han superado notablemente los valores calculados por ambos modelos, especialmente para la muestra tratada a 740°C y 35 segundos, es justo suponer que la fracción en volumen de precipitados o el diámetro de los mismos es diferente al estimado en los cálculos iniciales. Para justificar este hecho, igual que en los apartados anteriores, se ha planteado que en el sistema Ultra-Fast Annealing los precipitados presentes en el material, dadas las condiciones del tratamiento térmico, pueden ser más finos de lo estimado en comparación con los tratamientos convencionales. Esto supondría un aumento de la influencia de los precipitados que el modelo GB no tiene en consideración.

A tal fin, en la figura 5.21 se ha recalculado el modelo mixto GB+P considerando que el diámetro de los precipitados era 15 nanómetros y se graficaron los valores, comparando ambos tamaños de precipitado.

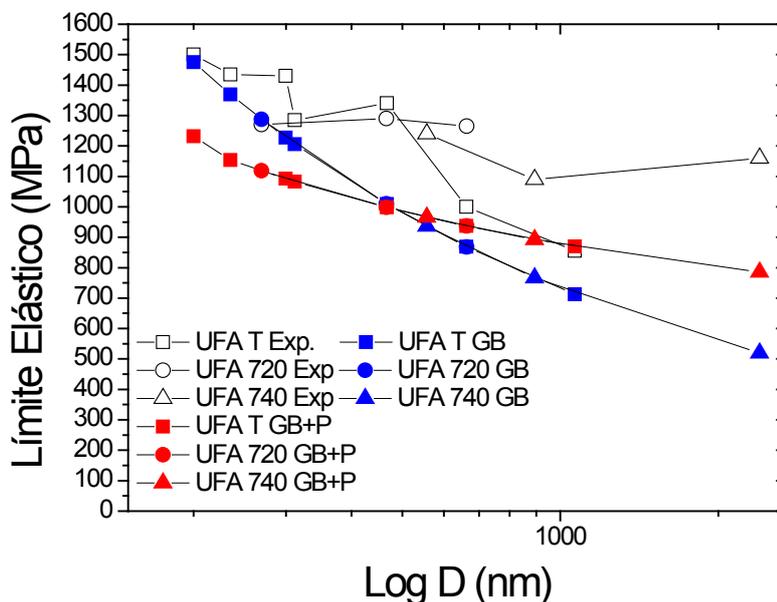


**Figura 5.21. Comparación límite elástico experimental vs modelo GB+P utilizando dos diámetros de partícula. Muestras Ultra-Fast Annealing variación del tiempo a temperaturas constantes.**

Se observa que el valor de límite elástico calculado aumenta aproximadamente 100 MPa, como sucedía para las muestras Ultra-Fast Annealing tratadas a distintas temperaturas. Sin embargo, los valores siguen estando por debajo de los resultados de microtracción.

Los resultados experimentales obtenidos para los compactos Ultra-Fast Annealing, independientemente de la variable modificada, han superado en muchas ocasiones los dos modelos de cálculo. En la figura 5.22 se han superpuesto los dos tipos de tratamiento Ultra-Fast Annealing con los modelos correspondientes. La tendencia

general encontrada ya en los tratamientos térmicos convencionales es que los valores del modelo GB se aproximen más en las muestras dentro del rango UF, y el modelo mixto GB+P se acerque a medida que se generan las estructuras bimodales.



**Figura 5.22. Comparación límite elástico experimental vs modelos GB y GB+P muestras 0,18% de oxígeno. Muestras Ultra-Fast Annealing.**

Como conclusión general de la aplicación de los modelos de cálculo sobre las muestras tratadas mediante Ultra-Fast Annealing, se puede afirmar que el modelo GB se ajusta parcialmente bien para aquellas muestras ubicadas en el rango UF, con un porcentaje CG por debajo del 20% y un diámetro promedio de grano inferior a  $0,5 \mu\text{m}$ , ya que aunque el valor no coincide, se supone un efecto del crecimiento del tamaño de grano CG que a pequeños porcentajes no parece afectar significativamente la resistencia. En dichas muestras, por tanto, la aportación principal a la resistencia procede de la influencia de los límites de grano.

En cuanto al modelo mixto GB+P, este modelo se ha aproximado bien para muestras con un alto porcentaje CG, donde el mayor volumen de material micrométrico permite la interacción de las dislocaciones con los precipitados presentes en el interior de los granos, a excepción hecha de las probetas tratadas a  $740^\circ\text{C}$  durante 35 segundos, donde la resistencia es mayor que la esperada.

Estos resultados no coinciden con los presentados por Lesuer [Lesuer, 2006]. La principal razón es que a diferencia de los resultados presentados por el autor, para el material presentado en esta tesis, del 0,18% de oxígeno, no se observaron precipitados en el interior de los granos UF, estando alojados en los límites de grano.

Por otra parte, se deben considerar las distintas condiciones de procesado del material. Los polvos de hierro estudiados en el trabajo de Lesuer presentaban contenido en oxígeno del 1,5% en peso, y otros trabajos también con porcentajes elevados de oxígeno claramente superiores al presentado en este trabajo, y por tanto una mayor cantidad de óxidos. Igualmente, las condiciones de molienda fueron distintas, siendo en el trabajo de Lesuer procesos de más de 100 horas en condiciones menos energéticas.

Los resultados obtenidos tampoco coinciden con Srinivasarao [Srinivasarao, 2009]. El autor presenta el resultado a microtracción de muestras de hierro mecánicamente molido y consolidado por Spark Plasma Sintering, con estructura bimodal tal como ha sido presentado en el capítulo de marco teórico. En algunas muestras se superan los 2000 MPa de resistencia, y en algunos casos, muestras con una ductilidad superior al 10% y una resistencia próxima a los 1300 MPa.

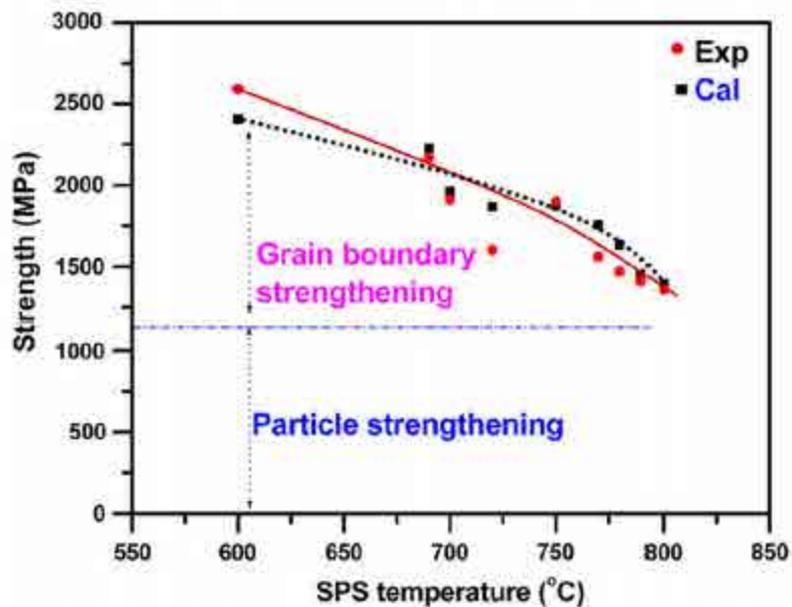
En este trabajo se explica la resistencia de los consolidados a partir del modelo GB+P propuesto por Lesuer con el mismo valor de magnitudes utilizadas en nuestro trabajo, sin hacer ninguna mención al modelo de actividad de límites de grano (GB). En la figura 5.23 se expone la bondad del cálculo realizado en base al modelo respecto a sus valores experimentales, encontrándose una correlación bastante aceptable. Sin embargo, después de los estudios realizados en la presente tesis, se pueden realizar dos comentarios sobre estos resultados.

En primer lugar, Srinivasarao presenta una composición del polvo de hierro utilizado del 0,15% en oxígeno, 0,54% en cromo y 0,07% en carbono, relativamente similares a la composición del material usado en esta tesis. Srinivasarao argumenta que los precipitados se han formado durante la etapa de sinterizado y que estos son partículas de óxido de cromo, alojadas preferencialmente en los límites de grano. Sin embargo, el autor no lleva a cabo una caracterización experimental de los óxidos y estima una fracción en volumen de precipitados del 0,88%, suponiendo por lo tanto que todo el oxígeno presente en el material se encuentra formando partículas de óxido, y que estas presentan un tamaño de partícula de 10 nanómetros, valores muy distintos a los encontrados experimentalmente en la presente tesis y que por tanto conducen a valores calculados por el modelo mixto claramente superiores.

En segundo lugar, en el trabajo de Srinivasarao no se presentan valores de tamaño de grano, solo se menciona el tamaño de grano para la muestra 100% nanocristalina con un tamaño de grano promedio de 45 nanómetros. Para una muestra de estas características y empleando los datos sobre partículas de óxidos planteadas por el

autor, los valores obtenidos usando ambos modelos se han calculado a continuación. Mediante el modelo GB se obtendría un resultado de 2870 MPa, y utilizando el modelo mixto GB+P un valor de 2400 MPa, donde la aportación de las partículas a la resistencia de la muestra alcanza los 1200 MPa. Este valor representa más de la mitad de la resistencia total de sus muestras.

En la figura 5.23 se exponen los valores experimentales encontrados por el autor con los calculados empleando el modelo mixto GB+P, obteniendo valores muy similares. Sin embargo, para el caso de la muestra 100% nanocrystalina, de tamaño de grano 45 nanómetros, se observa que su valor experimental está alrededor de los 2600 MPa. Por lo tanto, el valor experimental se encuentra entre los valores calculados para los dos modelos. No parece entonces, y contando con lo visto en el presente trabajo respecto al papel de los óxidos, que se pueda relacionar la resistencia del hierro UF con el modelo de Lesuer y se pueda descartar el modelo GB de actividad de límites de grano.



**Figura 5.23. Comparación de los valores experimentales encontrados por Srinivasarao, empleando el modelo de cálculo mixto GB+P [Srinivasarao, 2009].**

Respecto a la mayor resistencia del material, hay que señalar que su contenido en carbono del 0,07%, es superior al 0,03% presentado en esta tesis, como se puede apreciar en la tabla 4.1 del capítulo de resultados. Como ya se especificó, este es el contenido en carbono después de la molienda mecánica, el aumento del contenido en carbono después de la consolidación es debido a la adición de cera EBS para mejorar la compacidad de las muestras. Debido a la baja temperatura de consolidación, se

## Capítulo 5. Discusión

argumenta que no hay suficiente difusividad para que este carbono extra se introduzca en la microestructura, estando alojado entre las partículas de hierro. A pesar de esta diferencia en el contenido en carbono entre Srinivasarao y el presente trabajo, no se puede atribuir a este hecho las diferencias observadas entre los resultados de resistencia.

Existen también diferencias en el proceso de fabricación de los compactos. Las condiciones de molienda en el caso de Srinivasarao fueron más severas, con una duración de proceso de 100 horas a 250 rpm. Estas condiciones en el proceso de molienda habrían generado un material con un tamaño de grano inferior en el material de partida, ya que el tamaño de grano para la fase NC fue de 45 nm. Este valor de tamaño de grano sí que permite explicar el aumento de resistencia.



## 6. CONCLUSIONES

---

A continuación se presentaran las conclusiones a las que se ha llegado a partir de los resultados obtenidos en la realización de la presente tesis. Se tratarán de exponer en términos de caracterización microestructural y comportamiento mecánico, considerando la influencia del contenido en oxígeno para un polvo de hierro molido, consolidado y posteriormente tratado térmicamente de forma convencional. También se comparara la influencia de los distintos sistemas de consolidación y tratamiento térmico desarrollados en el presente trabajo, para compactos con un contenido en oxígeno del 0,18%. Finalmente, se presentaran las conclusiones referentes al análisis de la resistencia del material utilizando los modelos de cálculo estudiados en este trabajo.

### 6.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE LAS MUESTRAS DE 0,18% EN OXÍGENO.

- El material consolidado base obtenido por molienda mecánica en un molino planetario de bolas, bajo las condiciones empleadas en este trabajo, genera un material con microestructura UF. Mediante análisis EBSD se ha detectado la presencia de una cantidad importante de límites de grano con bajo ángulo de desorientación en la microestructura, con un valor del 22%.
- En dicha microestructura se observaron granos irregulares con un alto porcentaje de subestructura en su interior, cercano al 40%. Con la aplicación de los tratamientos térmicos, se ha observado la coalescencia de la subestructura contenida estos granos de mayor diámetro, formando los primeros granos de gran tamaño y generando una estructura bimodal de grano.
- Se detectó mediante microscopía de transmisión, la presencia de precipitados  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , formados a partir de la presencia de oxígeno y cromo introducidos durante el proceso de molienda. Estos precipitados se encuentran repartidos por la microestructura UF de forma no homogénea, estando la mayoría ubicados en los límites de grano y puntos de triple unión donde se encuentran preferencialmente.
- Los óxidos observados en la microestructura del material se encuentran dentro del rango nanométrico, no apreciándose apenas óxidos de diámetro superior a

50 nm. Con la aplicación de los tratamientos térmicos, los precipitados alojados inicialmente en los límites de grano UF quedan ubicados en el interior de los granos CG formados, debido al crecimiento de estos. Las partículas sufren un leve crecimiento, no significativo, con la aplicación de los distintos tratamientos.

- Se ha comprobado que la fracción en volumen de precipitados es inferior a la teórica calculada a partir del contenido total de oxígeno del material. Parte del oxígeno se encuentra en forma de óxidos con un diámetro superior situados en las zonas de unión entre partículas de hierro.

## **6.2 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MUESTRAS DE 0,18% EN OXÍGENO.**

En este punto se distinguirán las muestras dependiendo del tipo de microestructura desarrollada y el grado de distribución bimodal alcanzado, independientemente del tipo de tratamiento térmico utilizado. Las conclusiones se extraen a partir de los resultados obtenidos en ensayos de microtracción.

- Las muestras con una microestructura UF mostraron alta resistencia a tracción, pero nula capacidad de endurecimiento por deformación, por la poca actividad de las dislocaciones propia de estos materiales con gran cantidad de granos UF, poca presencia de granos CG y la poca influencia de los precipitados ubicados en los límites de grano. Las muestras exhibieron un comportamiento frágil.
- Las probetas con una distribución bimodal por encima de un determinado porcentaje CG entre 20 y 25% y tamaño de grano promedio a partir de 0,5  $\mu\text{m}$ , desarrollaron un comportamiento dúctil con cierta capacidad de endurecimiento. El coeficiente de endurecimiento obtenido sin embargo, presenta un valor muy bajo de  $n=0,03$ .
- El tipo de tratamiento térmico empleado no parece influir sobre el coeficiente de endurecimiento, siendo muy similar para todas las vías empleadas.
- Se han fabricado muestras con valores de resistencia de 1470 MPa y ductilidad nula, y muestras con valores de ductilidad cercanos al 10% de alargamiento y con resistencia de 870 MPa. Las muestras tratadas por Ultra-Fast Annealing a 740°C durante 35 segundos mostraron el mejor compromiso entre resistencia y ductilidad, con un límite elástico de 1190 MPa y 6,5% de alargamiento.

### **6.3 COMPARACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS PARA MUESTRAS DE 0,18% EN OXÍGENO.**

- Para los tratamientos térmicos convencionales se ha observado que para alcanzar un buen grado de unión metalúrgica entre partículas, se necesita una temperatura alta que genera crecimiento tanto de la fase UF como CG, y que este hecho repercute en una disminución de la resistencia y en una ductilidad aceptable.
- A determinadas temperaturas el sistema Ultra-Fast Annealing logra una buena unión metalúrgica con porcentajes de grano CG bajos y reteniendo una fracción UF más fina, obteniendo probetas más resistentes comparando con la vía convencional.
- El aumento del tiempo a una temperatura constante de 720°C y 740°C implica un incremento significativo en el tamaño de grano promedio de la fracción CG, sin producir cambios notables en la fracción UF. Se han obtenido especímenes con ductilidad hasta el 5% de alargamiento con resistencias superiores a los 1200 MPa.
- El sistema Ultra-Fast Annealing ha demostrado ser el método más versátil para lograr distintas distribuciones bimodales, gracias a la influencia que presentan pequeñas variaciones de las variables de proceso sobre la microestructura obtenida.
- El método Hot Isostatic Pressing a las temperaturas y tiempos estudiados no ha generado un desarrollo de estructuras bimodales claro. Únicamente la muestra tratada a 650°C ha producido un cierto crecimiento de grano heterogéneo. La evolución microestructural no ha sido homogénea en la geometría de los compactos.
- El sistema Hot Isostatic Pressing ha permitido fabricar compactos con una mayor resistencia comparando con muestras tratadas convencionalmente con microestructuras similares. A través del mejor comportamiento a tracción obtenido, se deduce que es posible que el sistema haya reducido la presencia de defectos de origen pulvimetalúrgico.

#### **6.4 COMPARACIÓN DE DISTINTOS CONTENIDOS EN OXÍGENO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE MUESTRAS TRATADAS TÉRMICAMENTE POR VÍA CONVENCIONAL.**

- Como es sabido, una mayor concentración en oxígeno conlleva una mayor presencia de precipitados en la microestructura, y por tanto un tamaño de grano inferior para una misma temperatura dada. Al mismo tiempo, la temperatura de inicio del crecimiento de grano anormal también se ve afectada, siendo mayor a medida que aumenta la concentración de oxígeno. Para tratar de obtener distribuciones bimodales similares se debe aplicar temperaturas mayores para materiales con mayor contenido en oxígeno.
- Las muestras con contenido en oxígeno del 0,18% presentan una capacidad de endurecimiento limitada ya que el coeficiente de endurecimiento es bajo, debido a la poca presencia de precipitados. Esto conlleva un comportamiento inestable durante la deformación y por tanto, una menor ductilidad de las muestras.
- Las muestras con contenido en oxígeno del 0,4% presentan una mejor combinación entre resistencia y ductilidad. Gracias a la mayor presencia de precipitados, hay una mayor interacción entre estos y las dislocaciones. Esto implica una mayor capacidad de endurecimiento por deformación que estabiliza la deformación, alcanzando mayores alargamientos.
- Las muestras con contenido en oxígeno del 0,8% aumentaron todavía más su coeficiente de endurecimiento gracias a la mayor presencia de precipitados. Sin embargo la alta dureza del polvo derivada de un menor tamaño de grano y la presencia de óxidos, dificulta el proceso de consolidación, produciendo una mayor cantidad de defectos pulvimetalúrgicos que llevan a un comportamiento frágil de las probetas.

#### **6.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LOS MODELOS DE CÁLCULO.**

- Para las muestras tratadas convencionalmente el modelo de actividad de límites de grano (GB) se ajusta bien a las muestras de la región UF, donde el papel del límite de grano es dominante.

## Capítulo 6. Conclusiones

- En las muestras UF con contenidos de CG inferiores al 20%, obtenidas por Ultra-Fast Annealing el modelo GB presenta valores inferiores a los experimentales. Sin embargo, en este caso se piensa que el porcentaje CG afecta al diámetro promedio pero no afecta la resistencia de los especímenes, ya que se retiene un tamaño muy fino en la fracción UF. En consecuencia, el mecanismo GB continúa siendo válido.
- El modelo GB se adapta mal en las muestras con un porcentaje de grano micrométrico elevado, donde el papel de los óxidos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  en el interior de los granos CG de ferrita es mayor, y la sola actividad de los límites de grano no permite explicar la resistencia encontrada.
- El modelo mixto (GB+P) ha presentado unos resultados por debajo de los experimentales en todas las muestras con tamaño de grano en la región UF. En dichas muestras los óxidos están alojados principalmente en los límites de grano, donde tienen un menor aporte a la resistencia, ya que apenas interactúan con las dislocaciones.
- Se observa que el modelo mixto (GB+P) se ajusta para aquellas muestras con una distribución bimodal de grano con alto porcentaje en CG, con granos micrométricos que presentan una apariencia de conexión. En estas muestras la mayor cantidad de CG permite la interacción de los precipitados con las dislocaciones.

## Capítulo 6. Conclusiones

## 7. ANEXO 1

Todas las muestras consolidadas han mostrado una alta densificación, los resultados de densidad dan un valor promedio del 98,6%, llegando en algunos casos al 100% de densificación. Los valores de microdureza para los compactos de partida muestran unos valores siempre estables en un rango de  $460 \pm 10$  HV, Tabla 7.1. Tanto los valores de microdureza como los de densidad después del proceso de fabricación se mantienen estables, hecho que da confianza sobre la reproductibilidad del proceso de molienda y compactación, así como de la composición de nuestro material.

**Tabla 7.1. Resumen de los valores de densidad y dureza de los compactos antes y después de los tratamientos térmicos.**

Muestra	Densidad	Dureza Inicial	Dureza TT
Consolidado	98,50%	450 ± 33	
TT625	96,20%	457 ± 32	415±31
TT640	97%	453 ± 16	392±17
TT645	98,20%	473 ± 21	380±19
TT650	96,80%	459 ± 12	358±32
TT660	97,14%	465 ± 28	309±30
TT675	99,39%	459 ± 12	306±26
HIP600	97,50%	469 ± 18	411±28
HIP625	98,22%	461 ± 20	359±33
HIP650	98%	456 ± 22	317±29
UFA680	100%	461 ± 17	431±23
UFA700	99,04%	459 ± 18	416±15
UFA720	99,30%	457 ± 20	398±17
UFA740	98,90%	464 ± 14	387±20
UFA760	99,35%	455 ± 25	362±35
UFA780	100%	450 ± 17	312±24
UFA720-25"	99,40%	459 ± 20	372±34
UFA720-30"	98,50%	463 ± 16	386±28
UFA720-35"	99,30%	467 ± 17	377±28
UFA740-25"	100%	460 ± 20	377±31
UFA740-30"	99,60%	464 ± 21	354±30
UFA740-35"	99,10%	465 ± 15	345±40

**Tabla 7.2. Resumen de los valores microestructurales y propiedades mecánicas de las muestras con distintos grados de microestructura bimodal, independientemente del tratamiento térmico empleado.**

Muestra	Conexion	D UF	D CG	% CG	D promedio	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	A%	A% Homogénea	n
0,18% TT645	NO	0,15	0,72	23,4%	0,29	1275	1%	0%	-
HIP625	NO	0,22	-	0%	0,22	1275	2%	0%	-
UFA700/20	NO	0,22	0,60	7,3%	0,25	1383	1,2%	0%	-
UFA720/20	NO	0,18	0,83	13,6%	0,27	1372	1,7%	0%	-
UFA740/20	NO	0,24	1,33	17,2%	0,43	1350	2,7%	0%	-
UFA720/25	NO	0,16	0,73	12%	0,22	1270	1,4%	0%	-
UFA720/30	NO	0,14	1,50	17%	0,37	1300	3%	0%	-
UFA720/35	NO	0,13	3,2	16%	0,62	1270	3,5%	0%	-
UFA740/25	NO	0,14	2,7	14,5%	0,52	1250	3,3%	0%	-
HIP650	NO	0,25	0,70	11,7%	0,3	1165	6,8%	0%	-
UFA760/20	SI	0,20	2,00	23,4%	0,62	1000	5%	0%	-
0,18% TT650	NO	0,16	0,95	26,1%	0,37	1050	4,5%	2,1%	0,014
0,18% TT660	SI	0,22	4,00	37,1%	1,62	950	8-9%	4,4%	0,033
0,18% TT675	SI	0,22	5,25	43,1%	2,38	950	8-9%	3,6%	0,034
UFA780/20	SI	0,22	2,50	35,6%	1,03	850	10%	5%	0,035
UFA740/30	SI	0,17	3,80	17%	0,78	1100	5-7%	3,5%	0,033
UFA740/35	SI	0,16	6,70	29,2%	2,07	1150	6-7%	2-3%	0,025

## 8. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS.

---

Se recomienda enfocar los posteriores trabajos en intentar comprender el proceso que da lugar a la formación de las estructuras bimodales para el hierro con bajo contenido en oxígeno así como analizar en profundidad el efecto de pequeñas variaciones de composición y temperatura-tiempo sobre las propiedades mecánicas y evolución microestructural para el sistema Ultra-Fast Annealing. Tratar de obtener una reproductibilidad, dado que nos encontramos en una ventana de trabajo muy estrecha donde pequeños variaciones generan resultados significativamente distintos.

Analizar mediante microscopía de transmisión muestras obtenidas por Ultra-Fast Annealing para encontrar la fracción en volumen y tamaño de precipitados de forma experimental y contrastar con los modelos de cálculo de resistencia planteados en esta tesis.

Fabricar muestras mediante Ultra-Fast Annealing con polvo de hierro con contenido 0,4% en oxígeno para observar la suma de las mejoras observadas en el proceso de consolidación y en cuanto a la aportación de la composición.

Asimismo, tratar de combinar el efecto positivo de los dos métodos de consolidación propuestos en esta tesis, fabricando compactos en una ruta que combine los dos sistemas. 1-Aplicar Hot Isostatic Pressing entre 625°C y 650°C para la eliminación de defectos pulvimetalúrgicos y mejorar la densificación. 2-Aplicar Ultra-Fast Annealing bajo condiciones de tiempo y temperatura que optimicen la relación entre resistencia y ductilidad y tratar de obtener una deformación estable con endurecimiento.

Analizar químicamente las zonas de unión entre partículas y tratar de evaluar el efecto que los residuos de cera EBS aportan al comportamiento mecánico. Tratar de observar si se produce difusión de carbono al interior de los granos.

Llevar a cabo un análisis exhaustivo de las microestructuras obtenidas por Hot Isostatic Pressing, para tratar de modelizar el crecimiento heterogéneo de grano en este tipo de tratamientos.



## 9. BIBLIOGRAFÍA.

---

T. Aida, K. Matsuki, Z. Horita, T.G. Langdon. *Scripta Materialia*. (2001) Vol. 44 p. 575.

R.A. Andrievski. *Int. J. Powder Metallurgy*. (1994) Vol. 30 p. 59.

G.S. Ansell. *Physical Metallurgy*. Ed. By R. W. Cahn. (North Holland Publishing Company, Amsterdam, (1965) p. 887.

U. Anselmi-Tamburini , J . E. Garay, Z. A. Munir, A. Tacca, F. Maglia and G. Spinolo. *Journal. Materials. Research*. (2004) Vol. 19 p. 3255.

U. Anselmi-Tamburini , J . E. Garay and Z. A. Munir. to be submitted, (2005).

K. Aoki, A. Azushima. *Materials Science Forum* (2007) p. 539.

R. Armstrong, L. Codd, R. M. Douthwaite and N. J. Petch. *Phil. Mag.* (1962) Vol. 7 p. 45.

M.F.Ashby, in *Proc. Second bolton Landing Conference on oxide dispersion strengthening*, Gordon and Breach, Science Publishers. Inc., New York, (1968).

H.Azizi-Alizamini, M. Militzer and W.J.Poole. *Scripta Materialia* (2007) Vol. 57 p. 1065.

A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D.Y. Yang, F. Micari, G.D. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida. *CIRP Annals - Manufacturing Technology* (2008) Vol. 57 p. 716.

L.M. Di, H. Bakker. *Journal of Physics Condensed. Condensed Materials* (1991);Vol. 3, p. 3427.

M.R. Barnett, J.J. Jonas. *ISIJ International*. (1997) Vol. 37, p. 706.

M.R. Barnett, L. Kestens. *ISIJ International*. (1999) Vol. 39, p. 923.

P.A. Beck. *Journal of Applied. Physics*. (1947) Vol. 18, p. 1028.

A. Belyakov, Y. Sakai, T. Hara, Y. Kimura and K. Tsuzaki. *Metallurgy. Material. Transaction A*. (2002). Vol. 33A, p. 3241.

A. Belyakov, Y. Sakai, T. Hara, Y. Kimura, K. Tsuzaki: *Metallurgy. Material. Transaction A*. (2003) Vol. 34A, p. 131.

## Capítulo 9. Bibliografía

A. Belyakov, Y. Sakai, T. Hara, Y. Kimura, K. Tsuzaki. *Materials Transactions*. (2004) Vol.45, No. 7, p. 2252.

P.W. Bridgman. *Physical Review*. (1935) Vol. 48, p. 825.

J.R. Cahoon, W.H. Broughton, A.R. Kutzak. *Metallurgical Transactions*. (1971) Vol. 2, Issue 7, p 1979.

W.Q. Cao, Q .Liu, A. Godfrey, N. Hansen. *Materials Science Forum*. (2002) p. 408, p. 721.

Y. Chen, J.S. Williams. *Materials Science Forum*. (1996) p. 225, p. 881.

S. Cheng, E. Ma, Y.M. Wang, L.J. Kecskes, K.M. Youssef, C.C. Kochi, U.P. Trociowitz, K. Han. *Acta Materialia*. (2005) Vol. 53, p. 1521.

S. Cheng, W.W. Milligan, X.L.Wang, H. Choo, P.K. Liaw. *Materials Science and Engineering A*. (2008) Vol. 493, p. 226.

Z.H. Chin, T.P. Perng. *Materials Science Forum* (1997); p. 121, p. 235.

B.L. Chu, C.C. Chen, .T.P. Perng. *Metallurgical Transactions*. (1992) Vol. A23, p. 2105.

A.H. Cottrell. *Theory of dislocations*. *Progress in Metallurgic Physics*. (1953) Vol. 4, p. 205, p. 209, p. 249.

A. Cracknell and N.J. Petch. *Acta Metallurgica*. (1955) Vol. 3, p. 186.

F. Emren, U. Von Schlippenbach, K. Lücke. *Acta Metallurgica* (2005) Vol. 34, p.19.

S. Erbel. *Mechanical Properties and Structure of Extremely Strainhardened Metals*. (1979).

D. Gavrilov, O. Vinogradov, W.J.D. Shaw. *Proc. Inter. Conference on Composite Materials*. (1995) Vol. 3, p. 11.

R.M. German. *Sintering Theory and Practice*, (1996) p. 482.

V.Y. Gertsman, M. Hoffmann, H. Gleiter, R. Birringer. *Acta Materialia*. (1994) Vol. 42, p. 3539.

H. Gleiter. *Acta materialia*. (2000) Vol. 48, p. 1.

V.B. Ginzburg. *Steel-Rolling Technology*. (1989).

## Capítulo 9. Bibliografía

- R.E. Goforth, K.T. Hartwig, L.R. Cornwell. "Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation," (2000), p. 3. Copper. Metals Technology (2000) Vol. 6, p. 482.
- E.O. Hall. Proceeding Physical Society. (1951) Vol. B 64, p. 747.
- H. Hahn, J. Logas, R.S. Averback. Journal of. Material. Research. (1990) Vol. 5, p. 609.
- C.P. Heason, P.B. Prangnell. Materials Science Forum (2002) p. 369, p. 429.
- P. Hellman and M. Hillert. Scandinavian Journal. Metallurgy. (1975) Vol. 4, p. 211.
- H. Hidaka, T. Tsuchiyama and S. Takaki. Scripta Materialia. (2001) Vol. 41, p. 1503.
- H. Hidaka, K. Kawasaki, T. Tsuchiyama, S. Takaki. Materials Transactions. (2003) Vol. 44, p. 1912.
- L.B. Hong, C. Bansal, B. Fultz. Nanostructured Materials. (1994) Vol. 4, p. 949.
- P.J. Hsieh, Y.P. Hung, J.C. Huang. Scripta Materialia. (2003) Vol. 49, Issue 2, p.173.
- Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, Scripta Materialia. (1996) Vol. 35, p. 143.
- D.A. Hughes, in: T. Grobstein, C. Olsen (Eds.), Evolution of Refractory Metals and Alloys, TMS, (1994).
- F.J. Humphreys, M. Hatherly. Recrystallization and Related Annealing Phenomena (1996) p. 235.
- F.J. Humphreys. Acta Materialia. (1997) Vol. 45, p. 4231.
- W.B. Hutchinson. Acta Metallurgica. (1989) Vol. 37, p. 1047.
- M. Jang, M. Atzmon. Journal. of Applied Physics. (2003) Vol. 93, p. 9282.
- M. Jang, M. Atzmon. Journal of Applied Physics. (2006) Vol. 99, p. 8350.
- D. Jia, K.T. Ramesh, E. Ma. Acta Materialia. (2003) Vol. 51, p. 3495.
- J. Li, Z. Liu, C. Gao, Z. Wang, X. Liu, G. Wang. Journal of Materials Processing Technology. (2005) Vol. 167, Issue 1, p. 132.
- N. Kamikawa: Doctoral dissertation, Osaka University, (2005).

## Capítulo 9. Bibliografía

Th.H. De Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels. *Journal of Applied Crystallography*, (1982) Vol. 15, p. 308.

A.S. Khan, R. Liang. *International Journal Plasticity*. (2000) Vol. 16, p. 1443.

A.S. Khan, H. Zhang. *International Journal of Plasticity*. (2000) Vol. 16, p. 1477.

Y. Kimura, H. Hidaka, and S. Takaki. *Materials Transactions. Japanese Institute of Metals*. (1995) Vol. 36, p. 289.

Y. Kimura, H. Hidaka and S. Takaki. *Materials Transactions. Japanese Institute of Metals*. (1999) Vol. 40, p. 1149.

Kis-Varga, D.L. Beke. *Materials Science Forum*. (1996) p. 225, p. 465.

C.C. Koch. In: Cahn RW. *Processing of metals and alloys*, Vol. 15 of *Materials Science and Technology* (1991) p. 193.

C. Kuhrt, H. Schropf, L. Schultz, E. Arzt. *Materials Park, ASM International*, (1993). p. 269.

S.H. Lee, Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai. *Scripta Materialia* (2002) Vol. 46, p. 281.

D.R. Lesuer, C. K. Syn and O. D. Sherby. *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation*. (2000) p. 357.

D.R. Lesuer, C.K. Syn and O.D. Sherby. *Proceedings MS&T Conference, New Orleans*. (2004) p. 123.

D.R. Lesuer, C. K. Syn and O.D. Sherby. *Material Science Engineering*. (2005) Vol. 410-411, p. 222.

D.R. Leseuer, C.K. Syn and O.D. Sherby. *Materials Transactions*. (2006) Vol. 47, No. 6, p. 1508.

D.R. Lesuer, C.K. Syn, O.D. Sherby. *Journal of Material Science*. (2010) Vol. 45, p. 4889.

J.X. Li, X.H. Liu, G.D. Wang, L.Y. Zhang. *Journal of Materials Processing Technologies* (2005) Vol. 1, p. 132.

J.G.Li, M.Umemoto, Y.Todaka, K.Tsuchiya. *Journal of Alloys and Compounds*. (2007) Vol. 434-435, p. 290.

## Capítulo 9. Bibliografía

Z.G.Liu, H.J.Fecht, Y.Xu, J.Yin, K.Tsuchiya, M. Umemoto. Materials Science and Engineering. (2003) Vol. A362, p. 322.

Z.G.Liu, H.J.Fecht, M. Umemoto. Science and Engineering. (2004) Vol. A375-377, p. 839.

Ma E. JOM. Journal of Minerals, Metals and Materials (TSM). (2006) Vol. 58.

R. Mabota, N. Nakada, Y. Futamura, T. Tsuchiyama and S. Takaki. Tetsu-to-Hagané (Journal of the Iron and Steel Institute of Japan). (2007) Vol. 93, p. 513.

T.R. Malow, C.C. Koch. Acta Materialia. (1997) Vol. 45, p. 2177.

T.R. Malow, C.C. Koch. Acta Materialia. (1998) Vol. 46, p. 6459.

T.R. Malow, C.C. Koch, P.Q. Miraglia, K.L. Murty. Material Science and Engineering. (1998) Vol. A 252, p. 36.

P.G. McCormick. Material Transaction Japan Institute of Metals. (1995) Vol. 36, p.161.

Dieter (1988). Mechanical Metallurgy.

M.A. Meyers, Y.J. Chen, F.D.S. Marquis, D.S. Kim. Metallurgy and Material Transaction A. (1995) Vol. 26, p. 2493.

M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson. Progress in Materials Science. (2006) Vol. 51, p. 427.

M. Miki, T. Yamasaki, Y. Ogino. Material Transaction. Japan Institute of Metals. (1992) Vol. 33, p. 839.

C.H. Moelle, H.J. Fecht. Nanostructured Materials. (1995) Vol. 6, p. 421.

Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi. Journal of Material Science. (2006) Vol. 41, p. 763.

B.S. Murty, S. Ranganathan. International Material Review. (1998) Vol. 43, p. 101.

K. Oh-ishi, H.W. Zhang, T. Ohkubo, K. Hono. Material Science and Engineering A. (2007) p. 456.

M. Ohtaguchi, K. Tsuzaki y K. Nagai. Recrystallization and Related Phenomena. (The Japan Institute of Metals). (1999) p. 495.

## Capítulo 9. Bibliografía

- F. Padella, E. Paradiso, N. Burgio, M. Magini, S. Martelli, W. Guo, A. Iasonna. *Journal of Less-Common Metals*. (1991) Vol. 175, p. 79.
- K. T. Park, Y.S. Kim, J. G. Lee, D. H. Shin. *Material Science and Engineering A*. (2000) Vol. 293, p. 165.
- T. Park, H.J. Kwon, W.J. Kim, Y.S. Kim. *Material Science and Engineering A*. (2001) Vol. 316(1–2), p. 145.
- Y.B. Park, D.N. Lee, G. Gottstein. *Material Science Technolgies*. (1997) Vol. 13 (4), p. 289.
- S. Patra, Sk. Md. Hasan, N. Narasaiah, D. Chakrabarti. *Materials Science and Engineering A*. (2012) Vol. 538, p. 145.
- B.G.M. Patricia, J.J. Jonas. *ISIJ International*. (1996) Vol. 36, p. 68.
- Petch, N.J. *Journal of the Iron and Steel Institute*. (1953) p. 25.
- F.B. Pickering. *Toward Improved Ductility and Toughness*. *ISIJ and Japan Institute of Metals*. (1971) Vol. 9.
- F.B. Pickering. *Physical Metallurgy and the Design of Steels*. (1978), p. 63.
- J.C. Rawers. *Nanostructured Materials*. (1999) Vol. 11, p. 1055.
- R.K. Ray, J.J. Jonas, R.K. Hook. *International Materials Review*. (1994) Vol. 34, p. 129.
- Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, R.G. Hong. *Scripta Materialia* (1998) Vol. 39(9), p. 1221.
- Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai. *Acta Materialia*. (1999) Vol. 47(2), p. 579.
- Y. Sakai, M. Otaguchi, Y. Kimura and K. Tsuzaki. *Ultrafine Grained Materials*. (TMS). (2000) p. 361.
- V.M. Segal. *Materials Science and Engineering A*. (1995) Vol. 197, p. 157.
- P. Shailendra, K.T. Joshi, Ramesh. *Materials Science and Engineering A*. (2008) Vol. 493, p. 65.
- C. S. Smith. *Transaction. ASM*. (1948) Vol. 175, p. 15.
- R. Song, D. Ponge, D. Raabe. *Scripta Materialia*. (2005) Vol. 52, p. 1075.

## Capítulo 9. Bibliografía

- B. Srinivasarao, K. Oh-ishi, T. Ohkubo, K. Hono. *Acta Materialia* (2009) Vol. 57, p. 3277.
- C. Suryanarayana. *Bibliography on mechanical alloying and milling*. Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing, (1995).
- C. Suryanarayana, E. Ivanov, R. Nou, M.A. Contreras, J.J. Moore. *Journal of Materials Research*. (1999) Vol. 14, p. 377.
- C. Suryanarayana. *Progress in Materials Science*. (2001) Vol. 46, p. 1.
- C. K. Syn, D. R. Lesuer and O. D. Sherby. *Metallic Materials Transaction*. (1994) Vol. 25 A, p. 1481.
- C. K. Syn, D. R. Lesuer and O. D. Sherby. *Materials Science Technologies*. (2005) Vol. 21, p. 317.
- L. Takacs, M. Pardavi-Horvath. *Journal of Applied Physics*. (1994) Vol. 75, p. 5864.
- L. Takacs. In: C. Suryanarayana. *Processing and properties of nanocrystalline materials*. Warrendale, PA: TMS, (1996) p. 453.
- S. Takaki, K. Kawasaki, Y. Kimura. *Journal of Materials Processing Technology*. (2001) Vol. 117, p. 359.
- S. Takaki, K. Kawasaki and Y. Kimura. *Journal of Materials Processing Technology* 117 (2001) 359.
- S. Takaki. *Materials Science Forum*. (2012) Vol. 706-709, p. 181.
- K. Takeda, N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki. *ISIJ International*. (2008) Vol. 48, No. 8, p. 1122.
- R. Tejedor, R. Rodríguez-Baracaldo, J.A. Benito, J.M. Cabrera, J.M. Prado III *Congreso Nacional de Pulvimetalurgia*. Valencia. (2010) p. 40.
- Y. Todaka, Y. Miki, M. Umemoto. *Materials Science Forum*. (2008) Vol. 584-586, p. 597.
- K. Tokumitsu. *Materials Science Forum*. (1997) Vol. 235-238, p.127.
- N. Tsuchida, H. Masuda, Y. Harada, K. Fukaura, Y. Tomota, K. Nagai. *Materials Science Engineering A*. (2008) Vol. 488, p. 446.

## Capítulo 9. Bibliografía

- N. Tsuji, Y. Saito, S.H. Lee, Y. Minamino. *Advanced Engineering Materials*. (2003) Vol. 5(5), p. 338.
- N. Tsuji, S. Okuno, Y. Koizumi and Y. Minamino. *Materials Transaction*. (2004) Vol. 45, p. 2272.
- N. Tsuji, N. Kamikawa, R. Ueji, N. Takata, H. Koyama and D. Terada. *ISIJ International*. (2008) Vol. 48, No. 8, p. 1114.
- M. Umemoto. *Materials Transaction*. (2003) Vol. 44, p. 1900.
- R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev. *Materials Science and Engineering A*. (1991) Vol. 197, p. 35.
- R.Z. Valiev, R.S. Mishral, J. Grozal, A.K. Mukherjee. *Scripta Materialia*. (1996) Vol. 34(9), p.1443.
- R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe. *Journal of Materials Research*. (2002) Vol. 17, p. 5.
- R.Z. Valiev, T.G. Langdon. *Progress in Materials Science*. (2006) Vol. 51, p. 881.
- R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M. Zehetbauer, Y.T. Zhu. *JOM*. (2006) Vol. 58(4), p. 33.
- T.S. Wang, F.C. Zhang, M. Zhang, B. Lu. *Materials Science and Engineering A*. (2008) Vol. 485, p. 456.
- Z.D. Wang, Z.G. Li, X.M. He, K. Zhao. *Acta Metallurgica*. (2000) Vol. 36, p. 613.
- A.W. Weeber, H. Bakker, F.R. deBoer. *Europhysics Letters*. (1986) Vol. 2, p. 445.
- Q.Weij, L. Kecskes, T. Jiao, K.T. Ramesh, E. Ma. *Acta Materialia*. (2004) Vol. 52, p. 1859.
- G. Wiener. *Transaction. ASM*. (1952) Vol. 44, p. 1169.
- Z.P. Xing, S.B. Kang, H.W. Kim. *Scripta Materialia*. (2001) Vol. 45(5), p. 597.
- Z.P. Xing, S.B. Kang, H.W. Kim. *Scripta Materialia* (2001) Vol. 49(2), p. 173.
- B.K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara. *Materials Science and Engineering A*. (1996) Vol. 220, p. 8.
- B.K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara. *Materials Science Forum*. (1997) Vol. 235-238, p. 157.

## Capítulo 9. Bibliografía

J. Yin, M. Umemoto, Z.G. Liu, K. Tsuchiya. ISIJ International. (2001) Vol. 41, p. 1389.

N. Yoshinaga, D. Vanderschueren, L. Kestens. ISIJ International. (1998) Vol. 38.

M.C. Zhao, T. Hanamura, H. Qiu, K. Nagai, K. Yang. Scripta Materialia. (2006) Vol. 54, p. 1385.

M.C. Zhao, T. Hanamura, F. Yin, H. Qiu and K. Nagai. Metallurgical and Materials Transactions A. (2008) Vol 39A, p. 1691.

Y.H. Zhao, W. Shengh, K. Lu. Acta Materialia. (2001) Vol. 49, p. 365.



# Indice Tablas

---

<i>Tabla 2.1. Resumen de algunos artículos relevantes referentes a materiales nanoestructurados [Suryanarayana, 2001].....</i>	<i>5</i>
<i>Tabla 2.2. Capacidad de carga según tipo de molino. [Suryanarayana, 2001].....</i>	<i>15</i>
<i>Tabla 2.3. Tipos más frecuentes de agentes controladores de proceso de MM. [Suryanarayana,2001].....</i>	<i>18</i>
<i>Tabla 2.4. Valores microestructurales y de límite elástico para muestras de hierro MM con contenido en oxígeno 0,4% [Tejedor, 2010].....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 3.1. Composición química detallada del polvo de hierro inicial.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 3.2. Condiciones de molienda para la obtención de polvo de Fe nanoestructurado.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabla 3.3. Contenido de impurezas en el material después de moler y la posterior consolidación. Medidas realizadas por técnica LECO en Inasmet y Fundació CTM... </i>	<i>61</i>
<i>Tabla 3.4. Condiciones de consolidación.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 4.1. Composición química detallada del polvo de hierro inicial.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabla 4.2. Diámetro promedio de grano de la fracción UF y CG. Porcentajes de fase UF y CG para material consolidado.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabla 4.3. Diámetro promedio de grano de la fracción UF y CG. Porcentajes de fase UF (%UF) y CG (%CG).....</i>	<i>109</i>
<i>Tabla 4.4. Diámetro promedio de grano de la fracción UF y CG. Porcentajes de fase UF (%UF) y CG (%CG). Tratamiento térmico Ultra Fast Annealing.....</i>	<i>117</i>
<i>Tabla 4.5. Diámetro promedio de grano de la fracción UF y CG. Porcentajes de fase UF (%UF) y CG (%CG). Tratamiento térmico Ultra-Fast Annealing distintos tiempos.....</i>	<i>121</i>
<i>Tabla 4.6. Diámetro promedio de grano de la fracción UF y CG. Porcentajes de fase UF y CG. Tratamiento térmico Hot Isostatic Pressing.....</i>	<i>127</i>
<i>Tabla 4.7. Propiedades mecánicas de los compactos de microtracción con tratamiento térmico en horno tubular.....</i>	<i>128</i>

<i>Tabla 4.8. Datos del coeficiente de endurecimiento por deformación de las muestras tratadas en horno tubular a 650°C, 660°C y 675°C.....</i>	<i>132</i>
<i>Tabla 4.9. Propiedades mecánicas de los compactos de microtracción con tratamiento térmico por Ultra Fast Annealing UFA.....</i>	<i>136</i>
<i>Tabla 4.10. Datos del coeficiente de endurecimiento por deformación de las muestras tratadas por Ultra-Fast Annealing a 780°C.....</i>	<i>138</i>
<i>Tabla 4.11. Propiedades mecánicas de los compactos de microtracción con tratamiento térmico por Ultra Fast Annealing UFA, diferentes tiempos de tratamiento.....</i>	<i>140</i>
<i>Tabla 4.12. Datos del coeficiente de endurecimiento por deformación de las muestras tratadas por Ultra-Fast Annealing a 740°C durante 30 y 35 segundos.....</i>	<i>143</i>
<i>Tabla 4.13. Propiedades mecánicas de los compactos de microtracción con tratamiento térmico por Hot Isostatic Pressing (HIP).....</i>	<i>145</i>
<i>Tabla 4.14. Resumen de fotografías analizadas por campo oscuro y población de óxidos revelados.....</i>	<i>161</i>
<i>Tabla 4.15. Valores calculados de diámetro promedio de partícula y fracción en volumen de óxidos revelados mediante técnica de campo oscuro.....</i>	<i>162</i>
<i>Tabla 4.16. Resumen de fotografías analizadas por campo oscuro y campo claro, población de óxidos totales.....</i>	<i>164</i>
<i>Tabla 4.17. Valores calculados de diámetro promedio de partícula y fracción en volumen de óxidos totales.....</i>	<i>164</i>
<i>Tabla 5.1. Resumen del tamaño de grano, fracción CG y propiedades mecánicas de compactos consolidados con distinta composición en oxígeno. Material base.....</i>	<i>172</i>
<i>Tabla 5.2. Resumen del tamaño de grano y fracciones CG en compactos consolidados con distinta composición en oxígeno y tratamientos térmicos. Muestras sin ductilidad.....</i>	<i>183</i>
<i>Tabla 5.3. Resumen del tamaño de grano y fracciones CG en compactos con distintos contenidos en oxígeno y tratamiento térmico. Muestras con endurecimiento.....</i>	<i>185</i>

<i>Tabla 5.4. Valores de tamaño de óxidos y fracción en volumen de óxidos (<math>V_f</math>,%), para compactos de hierro con contenido en oxígeno de 0,18% en peso. Distintos tratamientos térmicos.....</i>	<i>189</i>
<i>Tabla 5.5. Valores de tamaño de óxidos y fracción en volumen de óxidos (<math>V_f</math>,%), para compactos de hierro con contenido en oxígeno de 0,4% en peso. Distintos tratamientos térmicos. [Benito, 2008].....</i>	<i>189</i>
<i>Tabla 5.6. Valores experimentales y teóricos de límite elástico, para compactos de hierro con contenido en oxígeno de 0,18% en peso. Distintos tratamientos térmicos.....</i>	<i>193</i>
<i>Tabla 5.7. Valores experimentales y teóricos de límite elástico, para compactos de hierro con contenido en oxígeno de 0,4% en peso. Distintos tratamientos térmicos.....</i>	<i>196</i>
<i>Tabla 5.8. Resumen del tamaño de grano y fracciones UF y CG en compactos con distintos contenidos en oxígeno y tratamiento térmico. Muestras con ductilidad.....</i>	<i>206</i>
<i>Tabla 5.9. Resumen del tamaño de grano CG en compactos consolidados mediante distintos tratamientos térmicos y contenidos en oxígeno. Muestras sin ductilidad.....</i>	<i>209</i>
<i>Tabla 5.10. Resumen del tamaño de grano y fracciones UF y CG en compactos con distintos contenidos en oxígeno y tratamiento térmico. Muestras con ductilidad limitada.....</i>	<i>211</i>
<i>Tabla 5.11. Tamaño de grano CG y propiedades mecánicas en compactos con distintos tratamientos térmicos y contenido en oxígeno. Muestras con endurecimiento.....</i>	<i>213</i>
<i>Tabla 5.12. Valores experimentales y teóricos de límite elástico, para compactos de hierro con contenido en oxígeno de 0,18% en peso. Tratamiento Ultra-Fast Annealing, variación de la temperatura a tiempo constante.....</i>	<i>223</i>
<i>Tabla 5.13. Valores experimentales y teóricos de límite elástico, para compactos con contenido tratamiento Ultra-Fast Annealing, variación del tiempo.....</i>	<i>228</i>

*Tabla 5.14. Diámetro promedio de grano de la fracción UF y CG. Porcentajes de fase UF y CG. Tratamiento térmico Ultra-Fast Annealing 720°C y 740°C distintos tiempos.....230*

*Tabla 7.1. Resumen de los valores de densidad y dureza de los compactos antes y después de los tratamientos térmicos.....242*

*Tabla 7.2. Resumen de los valores microestructurales y propiedades mecánicas de las muestras con distintos grados de microestructura bimodal, independientemente del tratamiento térmico empleado.....243*

# Indice figuras

---

<i>Figura 2.1. Representación esquemática de un material NC. Círculos negros son átomos en una estructura cristalina normal y los círculos blancos son átomos en la región de límite de grano. [Dieter, 1988].....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2.2. Mecanismo de refinamiento de grano: a) Generación de dislocaciones, b) Formación de celdas de dislocaciones, c) Aniquilación de dislocaciones dentro de las celdas de dislocaciones, d) Formación de subgranos, e) Crecimiento de los granos.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 2.3. Esquema del movimiento en el interior de los vales de molienda [Suryanarayana,2001].....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.4. a) Perfil XRD de polvo molido a diferentes tiempos y b) tamaño de grano vs. Tiempo de molienda [Srinivasarao, 2009].....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 2.5. Esquema de una matriz de ECAP.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2.6. Sección de una matriz de ECAP mostrando los dos ángulos internos <math>\Phi</math> y <math>\Psi</math>.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2.7. Las cuatro rutas de procesamiento en ECAP.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2.8. Esquema proceso HPT.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2.9. Esquema del proceso ARB.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.10. Esquema proceso Spark Plasma Sintering (SPS).....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 2.11. Esquema de la doble distribución de precipitados en la microestructura a partir de fragmentación de óxidos iniciales en el material de partida, para tiempos de molienda inferiores a 20 horas. [Lesuer, 2006].....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2.12. Cambios en la dureza (HV) de polvo de hierro molido (MM) después de diversos tratamientos térmicos a 30 horas. Comparación con hierro laminado en frío. [Takaki, 2001].....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 2.13. Esquema del crecimiento heterogéneo de grano por coalescencia en NC-Fe durante TT, [Umemoto, 2001].....</i>	<i>35</i>

<i>Figura 2.14. Aspecto de las regiones ricas en carbono con abundancia de nanopartículas de cementita, rodeada de granos de ferrita pro-eutectoide deformada. [Ming-Chun Zhao, 2008].....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 2.15. Dureza Vickers vs. tamaño de grano para polvo de hierro NC [Khan, 2000].....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 2.16. Dureza Vickers frente tamaño de grano (<math>d^{1/2}</math>) para polvo de hierro.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 2.17. Evolución de las propiedades mecánicas en materiales sometidos a SPD [Azushima, 2008].....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 2.18. Ausencia de capacidad de endurecimiento por deformación en Fe puro UF y NC obtenido por SPD [Wei, 2004].....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 2.19. Formación de bandas de cizalla en ensayos a compresión en hierro NC [Cheng, 2008].....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 2.20. Cambios en el mecanismo de deformación en consolidados de Fe ensayados a compresión uniaxial. a) Deformación uniforme a bajas velocidades de deformación <math>d=980\text{nm}</math> b) Deformación no uniforme a bajas velocidades deformación <math>d=268\text{nm}</math> c) Deformación no uniforme alta velocidad de deformación <math>d=268\text{nm}</math> [Jia, 2003].....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 2.21. Evolución en el desarrollo de bandas de cizalla en ensayos de compresión en Fe <math>d=268\text{nm}</math>. Diferentes niveles de deformación a) 3,7% b) 7,8% [Jia, 2003].....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 2.22. Representación de la relación de Hall-Petch en para aceros ferríticos dependiendo de los contenidos en carbono y nitrógeno [Takaki, 2008].....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 2.23. Logaritmo del límite elástico de hierro MM, graficado como función del logaritmo del tamaño de grano. También se muestran valores para hierro IF. Para estos materiales el límite elástico se grafica como el límite elástico menos la resistencia de la matriz (28 MPa) [Lesuer, 2006].....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 2.24. Resistencia del hierro obtenido por molienda mecánica, con diferentes contenidos en oxígeno, <math>\sigma_p</math> en función del espaciado entre partículas, <math>D_s^*</math>. [Lesuer,2006].....</i>	<i>49</i>

<i>Figura 2.25. a) Evolución de la resistencia y b) Evolución del alargamiento en pruebas de microtracción para muestras ECAP en aceros con diferentes contenidos en C [Aoki, 2007].....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 2.26. Curvas tensión-deformación en ensayos de tracción para compactos obtenidos por HPT [Todaka, 2008].....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 2.27. Curvas tensión-deformación en ensayos de tracción para muestras obtenidas por ARB [Tsuji, 2008].....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 2.28. Curvas tensión-deformación en ensayos de tracción para compactos de Fe obtenidos por MM y consolidación SPS [Srinivasarao, 2009].....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 2.29. Efecto en las curvas tensión-deformación en ensayos de tracción para aceros con diferentes composiciones en Carbono [Zhao, 2006].....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 2.30. Curvas tensión-deformación en ensayos de microtracción para compactos de Fe MM (0,4% O). Efecto de los TT para la obtención de estructuras bimodales [Tejedor, 2010].....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 3.1. Morfología de las partículas de polvo de Fe inicial. Imagen obtenida por MEB.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3.2. Tamizadora Fritsch Analysette 3 empleada para el tamizado del polvo inicial.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3.3. Molino planetario de bolas Marca Fritsch modelo Pulverisette5.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 3.4. Interior de un recipiente y elementos de molienda de acero templado al cromo.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 3.5. Recipientes de molienda de acero austenítico. Detalle del sistema de válvulas para la introducción de atmósfera controlada.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3.6. Proceso de purgado y llenado de argón de los viales de molienda.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3.7. Glove-box para la extracción del polvo después del proceso de molienda.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3.8. Sistema de compactación en tibio. Máquina de ensayos universal Instron 8501 con horno de radiación incorporado.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 3.9. Polvo molido previa compactación y compacto de 10 mm de diámetro.....</i>	<i>64</i>

<i>Figura 3.10. Molde y punzones de compactación, acero ICO2800.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 3.11. Horno tubular de la empresa Hobersal, modelo ST16.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 3.12. Molde y punzones de Molibdeno TZM para realizar los tratamientos Hot Isostatic Pressing (HIP).....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 3.13. Comparación de los perfiles de temperatura real vs programada durante los tratamientos Hot Isostatic Pressing.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 3.14. Dilatómetro empleado para los tratamientos térmicos Ultra-Fast Annealing, ubicado en la Fundació CTM Centre Tecnològic.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 3.15. Detalle de la cámara de tratamiento y de la bobina de inducción del dilatómetro.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 3.16. Comparación de los perfiles de temperatura real frente a la temperatura programada durante los tratamientos Ultra-Fast Annealing.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 3.17. Sistema de soldadura del termopar sobre probeta prismática. a) Electrodo, b) Probeta con termopar soldado, c) Soportes conductores, d) Enchufe termopar, e) Probeta con termopar soldado.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 3.18. Proceso de desbaste y corte por hilo para obtener probetas de microtracción sistema UFA.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 3.19. Balanza de precisión Gibertini modelo Crystal.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 3.20. Microindentador Akashi.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 3.21. Croquis probeta microtracción para tratamientos convencionales y HIP.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 3.22. Máquina de ensayos de microtracción Deben Microtest.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 3.24. Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido MEB.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 3.25. Esquema de la interacción del haz de electrones sobre la muestra y tipos de señales emitidos.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 3.26. a) Imagen MEB microestructura bimodal. b) Microestructura obtenida manualmente a partir de la imagen original para determinar tamaño de grano.....</i>	<i>80</i>

<i>Figura 3.27. a) Imagen MEB microestructura bimodal. b) Área CG obtenida manualmente a partir de la imagen original para determinar la superficie bimodal.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 3.28. Microscopio electrónico de barrido de efecto campo (FE-SEM) modelo JEOL JSM 7001-F.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 3.29. Captura de pantalla del Software Channel 5, módulo Tango.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 3.30. Microscopio electrónico de transmisión (TEM) Phillips CM30.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 3.31. Troquel para la obtención de muestras circulares de 3 mm de diámetro.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 3.32. Dispositivo controlador de espesor para el desbaste final de muestras TEM.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 3.33. Muestra cortada y colocada en un portamuestras de cobre para microscopio TEM.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 3.34. Ion Milling para preparación final de muestras TEM.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 3.35. a) Imagen de transmisión de muestra sin tratamiento térmico. b) Selected Area Diffraction (SAD) correspondiente a la imagen de transmisión.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 3.36. a) Espectro de difracción, señalados los anillos pertenecientes a la ferrita. b) Espectro de difracción con anillo interior correspondiente a la presencia de óxidos.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 3.37. Ficha JCPDS para valores de espaciado interplanar para hierro.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 3.38. Ficha JCPDS para valores de espaciado interplanar para óxido de hierro.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 3.39. Ficha JCPDS para valores de espaciado interplanar para óxido de hierro y cromo.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 3.40. Ejemplo de espectro de difracción tratado mediante software Digital Micrograph para obtener los valores de espaciado interplanar.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 3.41. Imagen de transmisión en campo claro de la muestra tratada en horno tubular a 675°C.....</i>	<i>91</i>

<i>Figura 3.42. Imágenes de transmisión en campo oscuro de la muestra tratada en horno tubular a 675°C, zonas brillantes pertenecientes principalmente a la presencia de óxidos.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4.1. Micrografías MEB de muestras consolidadas sin tratamiento térmico. Detalle de una zona de unión entre partículas de Fe, presencia de restos de carbono y oxígeno. Compactado a 500°C.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 4.2. Micrografías MEB de muestras consolidadas sin tratamiento térmico. a) Detalle de una zona de unión entre partículas de Fe, compactado a 500°C. b) Microestructura UF.....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 4.3. Histograma distribución tamaño de grano para muestra consolidada.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 4.4. Mapa EBSD de la muestra sinterizada sin tratamiento térmico, con poblaciones de grano UF pertenecientes a diferentes partículas.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4.5. Mapa EBSD de la muestra sinterizada sin tratamiento térmico, detalle de un grano CG con subestructura en su interior.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 4.6. a) Histograma de la distribución de la desorientación de límites de grano de la muestra sinterizada b) Histograma de la distribución de la desorientación de límites de grano de la población de granos alargados.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 4.7. Distribución de tamaños de grano para la muestra consolidadas contando únicamente los límites de grano con un ángulo de desorientación de más de 15°.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4.8. Sección ODF corte <math>\phi^2=45^\circ</math> de la muestra sinterizada. Componentes de texturas ideales en un metal BCC.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 4.9. Durezas de los compactos antes de aplicar tratamiento térmico.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 4.10. Micrografías MEB de muestras sin distribución bimodal. a) TT 625°C, b) TT640°C.....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 4.11. Micrografías MEB de muestras con distribución bimodal. a) TT645 Inicio de una estructura bimodal por coalescencia de granos, b) TT 650°C, c) TT 660°C. Estructura bimodal formada por granos independientes aislados, d) TT 675°C. Estructura bimodal formada por granos CG conectados.....</i>	<i>106</i>

<i>Figura 4.12. Histogramas distribución tamaño de grano para cada temperatura de tratamiento térmico convencional. a) 625°C, b) 640°C, c) 645°C, d) 650°C, e) 660°C y f) 675°C.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura. 4.13. Mapa EBSD de la muestra tratada en horno tubular a 660°C. Zona de mordaza, microestructura bimodal no deformada. Detalle de subestructura remanente en granos CG.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura. 4.14. Mapa EBSD de la muestra tratada en horno tubular a 660°C. Zona de longitud calibrada, microestructura bimodal deformada.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura. 4.15. Histograma de la distribución de la desorientación de límites de grano. Muestra tratada a 660°C con microestructura bimodal. a) Longitud calibrada, b) Zona mordaza.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 4.16. Sección ODF corte <math>\phi_2=45^\circ</math>, a) Granos micrométricos b) Fracción UF para la muestra tratada a 660°C no deformada.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 4.17. Sección ODF corte <math>\phi_2=45^\circ</math>, a) Granos micrométricos b) Fracción UF para la muestra tratada a 660°C. Zona deformada.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 4.18. Micrografías MEB muestras tratadas a) UFA 680°C, b) UFA 700°C, c) UFA 720°C, d) UFA 740°C, e) UFA 760°C, f) UFA 780°C.....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 4.19. Histogramas distribución tamaño de grano para cada temperatura de tratamiento térmico de Ultra-Fast Annealing. a) UFA680, b) UFA700, c) UFA720, d) UFA740, e) UFA760, f) UFA780.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 4.20. a) Micrografía MEB muestra tratada UFA 720°C durante 20 segundos, b) UFA 720°C durante 25 segundos, c) UFA 720°C durante 30 segundos, d) UFA 720°C durante 35 segundos.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 4.21. a) Micrografía MEB muestra tratada UFA 740°C durante 20 segundos, b) UFA 740°C durante 25 segundos, c) UFA 740°C durante 30 segundos, d) UFA 740°C durante 35 segundos.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 4.22. Histogramas distribución tamaño de grano para cada tiempo de tratamiento térmico de Ultra-Fast Annealing. a) UFA720-25", b) UFA720-30", c) UFA720-35", d) UFA740-25", e) UFA740-30", f) UFA740-35".....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 4.23. Evolución del tamaño de grano UF según la variación en las variables temperatura y tiempo para los tratamientos Ultra-Fast Annealing.....</i>	<i>121</i>

<i>Figura 4.24. Evolución del tamaño de grano CG según la variación en las variables temperatura y tiempo para los tratamientos Ultra-Fast Annealing.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 4.25. Evolución de la superficie ocupada por granos CG según la variación en las variables temperatura y tiempo para los tratamientos Ultra-Fast Annealing.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 4.26. Micrografías MEB de la evolución microestructural del compacto HIP 650°C según su geometría: a,b) Borde pieza, c,d) a 2mm del borde, e,f) a 3,5 mm del borde, g,h) centro pieza.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 4.27. Micrografías MEB muestras tratadas por tratamiento térmico Hot Isostatic Pressing HIP. a,b) Muestra HIP600°C. c,d) Muestra HIP625°C.....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 4.28. Histogramas distribución tamaño de grano para cada temperatura de tratamiento térmico Hot Isostatic Pressing HIP. a) HIP 600°C, b) HIP 625°C, c) HIP 650°C.....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 4.29. Curvas tensión-deformación de las muestras tratadas térmicamente en horno tubular.....</i>	<i>128</i>
<i>Figura 4.30. Comparación límite elástico experimental vs. Límite elástico esperado (HV/3) para muestras tratadas térmicamente en horno tubular.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 4.31. Gráficas de variación del endurecimiento frente a la deformación para las muestras tratadas mediante tratamiento térmico convencional. a) TT 650°C b,c) TT 660°C d,e) TT675°C.....</i>	<i>133</i>
<i>Figura 4.32. Gráficas <math>\text{Log}\sigma</math> vs. <math>\text{Log}\epsilon</math>. Coeficientes de endurecimiento para las muestras tratadas térmicamente en horno tubular. a) TT 650°C b,c) TT 660°C d,e) TT675°C.....</i>	<i>134</i>
<i>Figura 4.33. Curvas tensión-deformación de las muestras tratadas térmicamente por Ultra Fast Annealing UFA.....</i>	<i>136</i>
<i>Figura 4.34. Comparación límite elástico experimental vs. Límite elástico esperado (HV/3) para muestras tratadas térmicamente por Ultra-Fast Annealing.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 4.35. Gráficas Endurecimiento vs. Deformación. Coeficientes de endurecimiento para las muestras tratadas térmicamente por Ultra-Fast Annealing. a,b) 780°C.....</i>	<i>138</i>

<i>Figura 4.36. Gráficas <math>\text{Log}\sigma</math> vs. <math>\text{Log}\epsilon</math>. Coeficientes de endurecimiento para las muestras tratadas térmicamente por Ultra-Fast Annealing a 780°C.....</i>	<i>139</i>
<i>Figuras. 4.37 y 4.38. Evolución del límite elástico y ductilidad en los compactos, después de aplicar distintos tratamientos térmicos.....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 4.39. Curvas tensión-deformación de las muestras tratadas térmicamente por Ultra Fast Annealing UFA a 720°C durante diferentes tiempos de tratamiento.....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 4.40. Curvas tensión-deformación de las muestras tratadas térmicamente por Ultra Fast Annealing UFA a 740°C durante diferentes tiempos de tratamiento.....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 4.41. Gráficas Endurecimiento por deformación vs. Deformación para las muestras tratadas térmicamente por Ultra-Fast Annealing. a,b) 740°C 35" c) 740°C 30".....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 4.42. Gráficas <math>\text{Log}\sigma</math> vs. <math>\text{Log}\epsilon</math>. Coeficientes de endurecimiento <math>n</math> para las muestras tratadas térmicamente por Ultra-Fast Annealing a) 740°C 30 segundos, b,c) 740°C 35 segundos.....</i>	<i>144</i>
<i>Figura 4.43. Curvas tensión-deformación de las muestras tratadas térmicamente por Hot Isostatic Pressing (HIP).....</i>	<i>146</i>
<i>Figura 4.44. Superficie de fractura de muestras tratadas por vía convencional. Muestras sin ductilidad a) Material consolidado base, b) Muestra tratada a 625°C. Muestras con ductilidad c) Muestra tratada a 650°C y d) Muestra tratada a 675°C.....</i>	<i>148</i>
<i>Figura 4.45. Superficie de fractura muestra Ultra-Fast Annealing. a) Muestra tratada a 720°, b) Muestra tratada a 740°C y c) Muestra tratada a 780°C.....</i>	<i>149</i>
<i>Figura 4.46. Superficie de fractura muestra Ultra-Fast Annealing. a) Muestra 740°C durante 30 segundos, b) Muestra 740°C durante 30 segundos, magnificación. c) Muestra 740°C durante 35 segundos y d) Muestra 740°C durante 35 segundos, magnificación.....</i>	<i>150</i>
<i>Figura 4.47. Superficie de fractura del compacto C-22 Hot Isostatic Pressing a 650°C. Zonas de ductilidad con micro cavidades de diversos diámetros.....</i>	<i>151</i>
<i>Figura 4.48. Patrón SAD para la muestra consolidada sin tratamiento térmico.....</i>	<i>153</i>

<i>Figura 4.49. Imágenes de transmisión electrónica en campo claro de la muestra consolidada sin TT.....</i>	<i>154</i>
<i>Figura 4.50. Patrón SAD para la muestra tratada térmicamente a 650°C por vía convencional.....</i>	<i>155</i>
<i>Figura 4.51. Imágenes de transmisión electrónica a,c,e) Imágenes en campo claro y b,d,f) Imágenes en campo oscuro de la muestra tratada térmicamente a 650°C en por vía convencional.....</i>	<i>156</i>
<i>Figura 4.52. Patrón SAD para la muestra tratada térmicamente a 660°C por vía convencional.....</i>	<i>157</i>
<i>Figura 4.53. Imágenes de transmisión electrónica a, c, e) Imágenes en campo claro y b,d,f) Imágenes en campo oscuro de la muestra tratada térmicamente a 660°C por vía convencional.....</i>	<i>158</i>
<i>Figura 4.54. a) Patrón SAD para la muestra tratada térmicamente a 675°C por vía convencional, b) Detalle de óxidos en el interior de un grano UF.....</i>	<i>159</i>
<i>Figura 4.55. Imágenes de transmisión electrónica a,c,e) Imágenes en campo claro y b,d,f) Imágenes en campo oscuro de la muestra tratada térmicamente a 675°C por vía convencional.....</i>	<i>160</i>
<i>Figura 4.56. Histogramas de distribución de tamaño de precipitados revelados mediante técnica de campo oscuro. a) Muestra consolidada, b) Muestra 650°C, c) Muestra 660°C, d) Muestra 675°C.....</i>	<i>163</i>
<i>Figura 4.57. Histogramas de distribución de tamaño de precipitados totales. a) Muestra 650°C, b) Muestra 660°C, c) Muestra 675°C.....</i>	<i>165</i>
<i>Figura 4.58. Micrografía MEB de muestra de material consolidado base. Detalle de una zona de unión entre partículas de Fe, presencia de restos de carbono y oxígeno.....</i>	<i>167</i>
<i>Figura 5.1. Diámetro promedio de grano D. vs. Temperatura de tratamiento.....</i>	<i>176</i>
<i>Figura 5.2. Perfil de durezas HV vs. Temperatura de tratamiento.....</i>	<i>177</i>
<i>Figura 5.3. Efecto de la temperatura de tratamiento en el tamaño de grano de aceros Fe-O con diferentes fracciones en volumen de óxidos (Vfo). [Belyakov, 2004].....</i>	<i>178</i>

<i>Figura 5.4. Límite elástico vs. <math>D^{-1/2}</math> muestras tratadas convencionalmente con distintos contenidos en oxígeno.....</i>	<i>180</i>
<i>Figura 5.5. Ductilidad de los consolidados con diferentes concentraciones de carbono frente a <math>D^{-1/2}</math>.....</i>	<i>181</i>
<i>Figura 5.6. Comparación límite elástico experimental vs modelos GB y GB+P, muestras 0,18% de oxígeno.....</i>	<i>194</i>
<i>Figura 5.7. Comparación límite elástico experimental vs modelos GB y GB+P muestras 0,4% de oxígeno.....</i>	<i>197</i>
<i>Figura 5.8. Evolución del tamaño de grano UF según la variación en las variables temperatura y tiempo para los tratamientos Ultra-Fast Annealing.....</i>	<i>200</i>
<i>Figura 5.9. Evolución del tamaño de grano CG según la variación en las variables temperatura y tiempo para los tratamientos Ultra-Fast Annealing.....</i>	<i>200</i>
<i>Figura 5.10. Evolución de la superficie ocupada por granos CG según la variación en las variables temperatura y tiempo para los tratamientos Ultra-Fast Annealing.....</i>	<i>201</i>
<i>Figura 5.11. Comparación de los límites elásticos frente diámetro promedio de grano, obtenidos en muestras 0,18% oxígeno. Distintos tratamientos térmicos.....</i>	<i>203</i>
<i>Figura 5.12. Comparación de los límites elásticos frente superficie de grano CG, obtenidos en muestras 0,18% oxígeno. Distintos tratamientos térmicos.....</i>	<i>203</i>
<i>Figura 5.13. Comparación de la ductilidad frente diámetro promedio de grano, obtenida en muestras 0,18% oxígeno. Distintos tratamientos térmicos.....</i>	<i>204</i>
<i>Figura 5.14. Comparación de la ductilidad superficie de grano CG, obtenida en muestras 0,18% oxígeno. Distintos tratamientos térmicos.....</i>	<i>205</i>
<i>Figura 5.15. Comparación entre estructuras bimodales respecto a contenido en oxígeno. a) Límite elástico vs. <math>D</math> promedio. b) Límite elástico vs. % área bimodal.....</i>	<i>215</i>
<i>Figura 5.16. Comparación entre estructuras bimodales respecto a contenido en oxígeno. a) Ductilidad vs. <math>D</math> promedio. b) Ductilidad vs. % área bimodal.....</i>	<i>216</i>

<i>Figura 5.17. Relación entre resistencia y ductilidad en los compactos de 0,18% en oxígeno según los tratamientos térmicos aplicados.....</i>	<i>219</i>
<i>Figura 5.18. Comparación límite elástico experimental vs modelos GB y GB+P muestras 0,18% de oxígeno. Muestras Ultra-Fast Annealing variación de la temperatura a tiempo constante.....</i>	<i>224</i>
<i>Figura 5.19. Comparación límite elástico experimental vs modelo GB+P utilizando dos diámetros de partícula. Muestras 0,18% de oxígeno Ultra-Fast Annealing variación de la temperatura a tiempo constante.....</i>	<i>226</i>
<i>Figura 5.20. Comparación límite elástico experimental vs modelos GB y GB+P muestras 0,18% de oxígeno. Muestras Ultra-Fast Annealing variación del tiempo a temperaturas constantes.....</i>	<i>229</i>
<i>Figura 5.21. Comparación límite elástico experimental vs modelo GB+P utilizando dos diámetros de partícula. Muestras Ultra-Fast Annealing variación del tiempo a temperaturas constantes.....</i>	<i>231</i>
<i>Figura 5.22. Comparación límite elástico experimental vs modelos GB y GB+P muestras 0,18% de oxígeno. Muestras Ultra-Fast Annealing.....</i>	<i>232</i>
<i>Figura 5.23. Comparación de los valores experimentales encontrados por Srinivasarao, empleando el modelo de cálculo mixto GB+P [Srinivasarao, 2009].....</i>	<i>234</i>

## AGRADECIMIENTOS

Durante los años de trabajo que han supuesto la realización de esta tesis doctoral, son muchas las personas e instituciones vinculadas a ella que han permitido que finalice con éxito. Probablemente tantas que no podré mencionarlas a todas.

En primer lugar, quisiera agradecer especialmente la oportunidad que me ofrecieron mi director de tesis José Antonio Benito Páramo así como el doctor José María Cabrera Marrero. Me abrieron las puertas para trabajar en su grupo de investigación PROCOMAME y en la Fundació CTM Centro Tecnológico a pesar de atravesar una época complicada económicamente. Les agradezco sinceramente la guía, el tiempo y el apoyo prestados en todo momento. Sin sus consejos, aportaciones y críticas y porque no decirlo, sin su comprensión, paciencia y buen humor, no habría sido posible llegar al final del camino. Muchas gracias Toni y José María, me llevo una gran experiencia en cuanto a conocimientos, pero más importante aún, me llevo un ejemplo de lo que significa el compromiso y la pasión por tu profesión.

Agradezco al personal y miembros de la Fundació CTM su ayuda y su compañerismo en todo momento. Especialmente a Ana Hernández, Pablo Rodríguez, Lucia Suarez, Ahmed Boulaajaj y Carles Abad. Mención especial para Iban González... por esas sesiones de microscopía donde había más metal en el aire que dentro del microscopio. Y también a aquellos compañeros que no intervinieron directamente en mi tesis pero que estuvieron allí para dar su apoyo y echar unas risas, como Jaume Pujante, David Rivas y Raúl Bonet entre otros.

A los miembros del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería de Metalúrgica en general: profesores, investigadores, personal de administración y técnicos, muchas gracias. Dado que cuatro años dan para mucho, quisiera mencionar algunas personas en particular. Personas que a pesar del tiempo que pase, recordaré con afecto. A Jessica Calvo, no solo por sus consejos y por resolver dudas académicas, sino por las charlas y la amistad ofrecidas. Isaac y Pedro, técnicos del departamento, no sois compañeros de trabajo, sois desde hace tiempo mis amigos, y de los buenos. De los que te cantan las cuarenta cuando hace falta. Y desde luego, a mí me ha hecho falta alguna que otra vez. A Lluís, un amigo con un concepto fantástico de la vida que cuando ha sido necesario se ha disfrazado de gurú espiritual. A Kim, que siempre me ha echado una mano cuando lo he necesitado y que me ha mantenido informado de la actualidad internacional incluso cuando el tema no me interesaba demasiado.

A las chicas de biomateriales, las bioflowers. Sandra, Ana, Judith, Mónica y Joanna. Sois la alegría del laboratorio. La hora de la comida sería mucho menos agradable sin vosotras. Gracias por las risas, la amistad y el cariño que me habéis dado, es de lo más valioso que me llevo. Habéis ayudado a este Cromañón a comprender un poco mejor a las mujeres, y a comprenderse un poco mejor a sí mismo, que no es poco. Ya sabéis que os quiero.

A todos los compañeros de Metalurgia o de otros grupos que han compartido parte del camino conmigo y que han echado un cable cuando lo necesitaba: Robert, Gonzalo y Jorge que me vieron asomar la cabeza desde que era un pobre estudiante de Master. Jairo, Oscar y Elio, que hicieron buena parte de la ruta conmigo. Antonio, Valentin, Lúdia... Un abrazo enorme para todos. Y también Jordi, Jassine, David, Miquel, Edgar, Txell, etc... No solo hemos compartido kebabs. Siento si me dejo alguien, porque sois muchos.

Gracias de corazón a mis amigos que han soportado mis tonterías y me han escuchado y sacado de casa cuando no he estado en el mejor momento. Especialmente a Pau, Feno y Sergi. . También a los colegas del gimnasio, donde he invertido tantas horas para desahogarme. Este doctorado me deja un poco más inteligente y bastante más musculoso.

Un doctorado es una larga etapa en la cual muchas personas aparecen en tu vida, aunque otras tal vez salgan o se distancien. Sin embargo, no por ello son menos importantes. Quiero agradecer la paciencia, la motivación y el cariño que me dio mi amiga Neus, que estuvo a mi lado al empezar.

También hubo personas que aparecieron justo al final para dar un empuje cuando más costaba ponerse delante del ordenador. Ellas también me ayudaron a hacerme fuerte y terminar esta empresa. Algunas me hicieron ver que todas las personas tienen una lección que enseñar. Y tal vez haya aprendido algunas de las lecciones más importantes justo ahora. Me han enseñado que soy fuerte, y que cuando quieres a alguien de verdad estás dispuesto a todo.

Finalmente, quiero dar las gracias a mi familia, que a pesar de no saber muy bien que significa eso de “hacer un doctorado”, siempre se han interesado y han aguantado mis rollos. A mi hermano Carles, estoy muy feliz que en los últimos años nos hayamos acercado y seamos no solo hermanos, sino amigos. Y sobre todo a mis padres, Joan y Teresa, que a lo largo de mi vida han dado todo lo que tenían para darme a mí las oportunidades que ellos no tuvieron. He llegado lejos gracias a vosotros. En la vida se

pueden aprender muchas cosas, pero las más valiosas tal vez las aprendemos de bien pequeños. Me enseñasteis el valor que tiene el trabajo duro y honesto, con vuestro ejemplo. Me enseñasteis a medir el valor de las personas no por lo que tienen, ni por lo que saben... sino por lo que son y lo que sienten. Sé que en estos años no siempre he estado a la altura, y que he pasado momentos difíciles en los que nos ha costado comprendernos mutuamente. Sin embargo nunca me ha faltado vuestro apoyo incondicional. Algo que es tan evidente, a veces cuesta expresarlo en palabras. Us estimo, i aquesta tesis està especialmente dedicada a vosaltres.

