

## EL ACERO HADFIELD REVISITADO

Asdrúbal Valencia Giraldo

*Profesor del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad de Antioquia, Calle 67 No 53-108, Bl. 18 of 134 Ciudad Universitaria, Medellín, Colombia.*

Teléfono 219 55 43

avalen@udea.edu.co

### 1. Introducción

Sir Robert Abbott Hadfield (1858 – 1940) fue un metalurgista, nacido en Sheffield, famoso porque en 1882 inventó el acero al manganeso, uno de los primeros aceros aleados. Él también inventó el acero al silicio, aprovechado inicialmente por sus propiedades mecánicas (patentes de 1886) que lo hicieron muy utilizado en resortes y algunas hojas finas, aunque después este acero se hizo importante en las aplicaciones eléctricas por su comportamiento magnético.

El padre de sir Robert, que también se llamaba Robert Hadfield era dueño de la Fundición de Acero Hadfield en Sheffield y fue uno de los primeros que hizo piezas fundidas de acero. El hijo tomó las riendas en 1888 y convirtió la empresa en una de las mayores acerías del mundo.

Sir Robert publicó más de 200 artículos sobre sus investigaciones metalúrgicas y se hizo miembro de la Royal Society en 1909. Recibió muchos reconocimientos por sus investigaciones y descubrimientos, que le merecieron un puesto en la historia del acero.<sup>1</sup>

El primer acero austenítico al manganeso inventado por Sir Robert, en 1882, contenía alrededor de 1,2 % de carbono y 12 % de manganeso, y se le denominó acero Hadfield. Este material combina características de alta tenacidad y ductilidad, a la vez que capacidad de endurecimiento por trabajo en frío y resistencia al desgaste. En la actualidad, todavía, se emplea ampliamente el acero Hadfield, con algunas variaciones en su composición que implican, fundamentalmente, modificaciones en el contenido en carbono y manganeso, así como el empleo de diferentes proporciones de elementos aleantes, como cromo, vanadio, níquel, molibdeno, aluminio, nitrógeno, etc.

Estos aceros son no magnéticos y extremadamente tenaces porque en ellos la transformación martensítica de endurecimiento se suprime debido a la combinación de alto contenido de manganeso y carbono, y la precipitación de carburos, propiciada una alta velocidad de enfriamiento desde temperaturas de austenización. Esto porque el acero Hadfield normalmente se austeniza para disolver los carburos y producir austenita homogénea, que se preserva enfriando rápidamente en agua desde arriba de 1000° C.

Reiterando, los aceros Hadfield están caracterizados por sus propiedades mecánicas como son: alta resistencia a la tracción y a la compresión, elevada ductilidad y excelente resistencia al desgaste. Este material es el único que combina alta resistencia y ductilidad con gran capacidad de endurecimiento por deformación y, usualmente, buena resistencia al desgaste.

Estos aceros austeníticos al manganeso presentan ciertas propiedades que tienden a restringir su uso, por ejemplo, son difíciles de maquinarse y usualmente tienen resistencia a la fluencia de 345 a 415 MPa (50 a 60 Ksi). Por tanto, no son aptos para partes que requieren alta precisión en sus medidas, obtenidas por maquinado, o que deben resistir deformación plástica cuando se someten a tensiones elevadas durante el servicio. La resistencia última es de 965 MPa, la reducción de área del 40%, la dureza en estado enfriado es de 190 B y en el momento de la fractura es de 500 HB, la energía absorbida en el ensayo Charpy a 22° C es de 169 J y de 7 J a -196° C .

Por tales razones este material es especialmente útil en aplicaciones donde se requiera abrasión y alto impacto, como en los revestimientos de los molinos de bolas para minerales. La norma ASTM – 128, que se refiere a este acero permite un intervalo de composición que va de 1,0 a 1,4% de carbono y de 10 a 14% de Mn. Sin embargo, las aleaciones comerciales con más de 12 o 13% de Mn se usan raramente debido a los costos. Más aún, el endurecimiento por deformación en una aleación con 1,15% C alcanza un máximo para 13% Mn.

Así pues la propiedad única de este acero es su rápido endurecimiento por deformación desde la resistencia a la cedencia de 79 MPa hasta la resistencia última de 965 MPa. En los ensayos de abrasión por desportillamiento, el acero Hadfield se comporta mejor que los aceros aleados laminados, los aceros vaciados, los aceros inoxidable, los aceros de herramientas o los hierros blancos de alto cromo. Esas combinaciones de propiedades lo hacen útil en aplicaciones tan diversas como orugas para tractores, intercambiadores de vías férreas, recubrimientos de molinos de trituración y molienda, mandíbulas y conos de trituradoras, martillos de impacto, dientes excavadoras y placas no magnéticas para electroimanes.

A pesar de todos los años que lleva usándose, este acero es útil todavía y se le siguen haciendo modificaciones; en esta reseña se presentarán los últimos estudios microestructurales que se han realizado y las nuevas modificaciones que han generado aceros de última generación.

## 2. Características Microestructurales

Cien años después de inventado el acero Hadfield, Y. N. Dastur y W. C. Leslie decían: "...a pesar de que es casi centenario, el mecanismo de endurecimiento rápido de este acero no está claro. El propósito de este estudio es determinar el mecanismo de endurecimiento rápido por deformación en el acero Hadfield, con el fin de resolver uno de los grandes misterios de la metalurgia física..."<sup>2</sup>

De acuerdo con dichos autores inicialmente (decenio de 1930) se pensaba que el rápido endurecimiento del acero Hadfield surgía de una transformación inducida por la deformación de la  $\gamma$  a martensita  $\alpha$  o  $\epsilon$ ; pero en su época (1981) ya se había demostrado que la composición de la austenita de composición Hadfield era estable durante la deformación plástica aún por debajo de -196° C.<sup>3,4</sup> La transformación inducida por la deformación sólo ocurría por la descarburación o la segregación local que llevaba a composiciones de austenita inestable. Algunos investigadores<sup>4,5</sup> atribuían el rápido endurecimiento a un maclado mecánico fino. Sin embargo, sus estudios no incluían medidas de las tasas de endurecimiento por deformación ni descripciones de las microestructuras obtenidas con una variedad de tasas de deformación y temperaturas.

Lambakakhar y Paska<sup>6</sup> no observaron correlación entre la frecuencia de las maclas y la dureza. En vez de ello, concluyeron que la dureza del acero Hadfield era más bien función de la estructura general de dislocaciones y no de una estructura específica. Drobnjak y Parr<sup>7</sup> sugirieron que las interacciones entre las fallas de apilamiento y las dislocaciones eran las responsables del aumento en la tasa de endurecimiento por deformación. Sin embargo, de acuerdo con Roberts,<sup>8</sup> las fallas de apilamiento sólo estaban presentes en las muestras martilladas y no en los especímenes sometidos a cargas de tracción o explosivas que se deformaban por maclado. La energía de falla de apilamiento de un acero con 1,1%C y 12% Mn se determinó –por entonces– que era de 50 MJ/m<sup>2</sup> a temperatura ambiente y contenido decreciente de carbono.<sup>9</sup> Este valor es más elevado que en metales fcc como Ag (16 mJ/m<sup>2</sup>)<sup>10</sup> Au (32 mJ/m<sup>2</sup>)<sup>11</sup> y los aceros inoxidable austeníticos (~20 m J/ m<sup>2</sup>)<sup>12</sup> cuyas tasas de endurecimiento son menores que las del acero Hadfield.

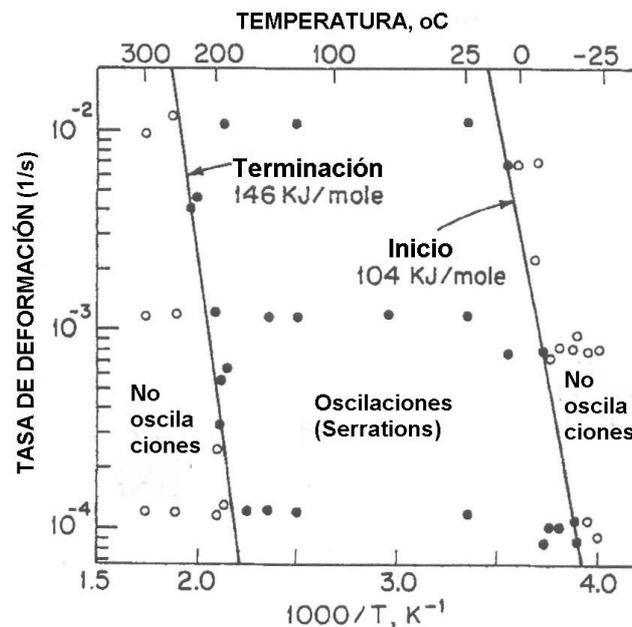
En la curva de flujo se había observado comportamiento oscilante (serrated flow)<sup>13</sup> pero sus límites no se habían determinado. Varios autores<sup>14, 15, 16</sup> habían propuesto que el endurecimiento rápido se debía a la interacción de las dislocaciones con los átomos de carbono de la solución sólida de austenita. Comparando con lo que pasaba en aleaciones como la Fe – 32 Ni y la Fe – 23Ni-0.6C, Leslie<sup>17</sup> concluyó que la causa más probable del rápido endurecimiento del acero Hadfield era la interacción entre las dislocaciones y los pares Mn – C en solución en la austenita. Los estudios de Sastri<sup>18, 19</sup> con microscopio electrónico de transmisión y espectroscopia Mössbauer indicaron apiñamientos de átomos de carbono en la austenita durante la deformación en frío, los que aumentan con el envejecimiento.

Con el panorama anterior y de acuerdo con sus estudios, Y. N. Dastur y W. C. Leslie concluyeron que el endurecimiento elevado del acero Hadfield se debía al rápido anclaje de las dislocaciones durante la deformación plástica en el intervalo de temperatura de uso normal. Este anclaje es un proceso controlado por la difusión del carbono en el acero. El único proceso que parecería satisfacer estos requerimientos era la difusión de corto alcance del carbono a los núcleos de las dislocaciones. En su revisión de la difusión al núcleo de las dislocaciones en metales fcc, Baluffi<sup>20</sup> concluyó que la energía de activación para la difusión dentro del núcleo era de 0.4 a 0.7 de la energía de activación para la difusión volumétrica. La energía de activación para el inicio del flujo oscilante es alrededor de 0.6 a 0.7 de la energía de activación para la difusión volumétrica del carbono en el acero Hadfield. Las estimaciones de las movilidades relativas de los solutos sustitucionales en los núcleos de las dislocaciones y en la red no perturbada del hierro bcc habían mostrado que el flujo oscilante aparecía a temperaturas donde el soluto era móvil en el núcleo pero inmóvil en la red.<sup>21</sup> Cálculos similares indican que unos pocos saltos de átomos de carbono pueden ocurrir en el núcleo de una dislocación, en el tiempo entre oscilaciones, aún a – 10° C.

Generalmente se ha notado que el envejecimiento dinámico por deformación (EDD) reduce la ductilidad.<sup>22</sup> Baird propuso que la temprana aparición de la estricción durante el alargamiento en el intervalos de EDD era causado por el agotamiento local de solutos intersticiales de modo que el suministro se hace insuficiente para anclar las dislocaciones móviles, proporcionando sitio para el flujo plástico localizado y la inestabilidad plástica.<sup>23</sup> Debido a las elevadas concentraciones de carbono y manganeso en el acero Hadfield, este agotamiento no puede ocurrir y el resultado es la tasa de endurecimiento por deformación, alargamiento elevado y uniforme y una aleación tenaz.

De acuerdo con Y. N. Dastur y W. C. Leslie,<sup>24</sup> el endurecimiento por trabajado del acero Hadfield disminuye a temperaturas por encima y por debajo del intervalo de EDD. A baja

temperatura,  $< -25^{\circ}\text{C}$ , o a tasas más elevadas a temperaturas más altas, los átomos de carbono están inmóviles tanto en los núcleos de las dislocaciones como en la red de modo que no ocurre anclaje. Para ellos era tentador especular que a las temperaturas y deformaciones donde desaparece la cedencia oscilante los átomos de carbono se pueden difundir con las dislocaciones deslizantes, como lo puede indicar la similitud entre las energías de activación para la difusión volumétrica del carbono y la temperatura para la terminación de la cedencia oscilante, figura 1; infortunadamente esto requiere una alta densidad de dislocaciones móviles, que no es razonable.



**Figura 1.** Régimen de oscilaciones (serrations) de acuerdo con la temperatura y la tasa de deformación.

Fuente: Dastur, Y. N. and W. C. Leslie, "Mechanism of Work Hardening in Hadfield Manganese Steel", *Metallurgical Transactions*, Vol. 12A, May 1981, p. 751.

Tanto el maclado como el EDD se observaron en el intervalo de  $-25^{\circ}\text{C}$  a  $225^{\circ}\text{C}$  en el cual el endurecimiento por trabajado fue elevado y constante, pero la densidad de maclas decreció monótonicamente a medida que se elevó la temperatura. El endurecimiento persistió por encima de  $225^{\circ}\text{C}$  en la ausencia de maclado pero en la presencia de EDD. El endurecimiento elevado decreció cuando el flujo se hizo continuo a temperaturas por debajo de  $-25^{\circ}\text{C}$  aunque el maclado era profuso. Por tanto Y. N. Dastur y W. C. Leslie concluyeron que el maclado no podía ser la causa principal del rápido endurecimiento de esta aleación.

Sin embargo, la teoría de del maclaje tenía amplios antecedentes, y en 1986 Adler, Olson y Owen<sup>25</sup> señalaron que el flujo plástico del acero Hadfield en tracción y compresión uniaxiales muestra, en la forma de la curva  $\sigma - \epsilon$ , efectos que indican fenómenos de transformación inducida por la plasticidad. Las tendencias en la forma de la curva al variar la temperatura se correlacionan con la extensa deformación por maclado observada, consistente con el efecto de ablandamiento del maclado como un mecanismo de deformación y un efecto de endurecimiento de la estructura maclada. Los efectos combinados le dan una curvatura hacia arriba a la curva  $\sigma - \epsilon$ . Un mayor endurecimiento por deformación en compresión que en tracción es consistente con la textura que se desarrolló. La textura juega un papel importante en el endurecimiento por deformación en compresión, pero es menos importante en tracción.

Un cálculo de la relación entre la energía de falla de apilamiento y el contenido de manganeso se correlaciona con la dependencia, previamente observada, del comportamiento en deformación, lo que sugiere que la composición del acero Hadfield es óptima para una máxima tasa de deformación por maclaje.

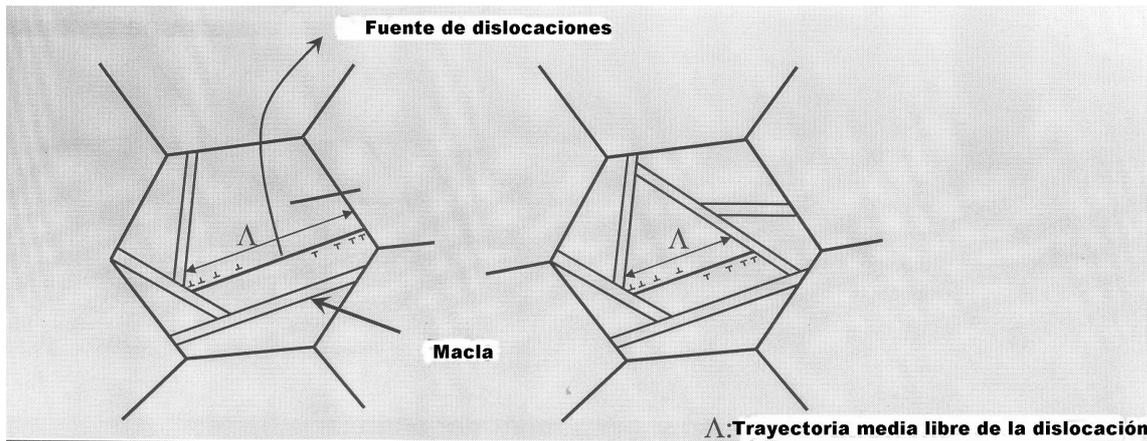
La comparación del acero Hadfield con la aleación Co – 33Ni mostró en ambos una cinética de maclado idéntica, y la deformación por deslizamiento de la aleación Fe – 21Ni – C demostró que no es raro un endurecimiento por deformación a bajas deformaciones donde éstas está controladas por el deslizamiento, pero a deformaciones grandes se daba una cantidad inusual de endurecimiento asociada con la formación de maclas. La consideración del proceso de maclaje en una solución sólida no aleatoria sugiere la ocurrencia de pseudomaclaje por el cual el producto es una fase distorsionada con simetría ortorrómbica. Una mayor dureza de la fase pseudomaclada daría cuenta del endurecimiento anómalo del acero Hadfield, de acuerdo con las conclusiones de los autores mencionados.

Desde entonces se ha reconocido la importancia del maclaje en la deformación del acero Hadfield. En resumen, es posible que se forme martensita  $\epsilon$  sobre los planos de deslizamiento de los aceros de más alto manganeso, pero no es visible en el microscopio óptico y la evidencia es que las “marcas de deformación” se deben a las maclas finas que predominan. Tanto la microscopía electrónica de transmisión (TEM), como la difracción de electrones retrodispersados (EBSD) <sup>26</sup> confirman el maclado fino.

Fue así como la plasticidad inducida por maclado se hizo tan conocida que, los aceros de plasticidad inducida por maclado (TWIP) fueron inventados en 2004 por el profesor Georg Foremmeyer, Jefe del Departamento de Tecnología de Materiales del Instituto Max Planck para la Investigación del Hierro, MPIR; tales aceros tienen gran ductilidad y absorben la energía en el caso de una colisión del vehículo, al mismo tiempo que mantienen su estabilidad y resistencia para proteger la cabina del pasajero. Los aceros TWIP contienen alrededor de 20% de Mn y pequeñas cantidades de carbono, aluminio y silicio y se pueden deformar hasta 90%.

La plasticidad inducida por el maclado (Twinning Induced Plasticity TWIP) se debe a la estructura austenítica que hace años se conoce en los aceros Hadfield, y la cual, en los aceros TWIP, tiene una reducida energía de falla de apilamiento (EFA) –es de unos 20 mJ/m<sup>2</sup>–, lo cual facilita la formación de maclas durante la deformación. Esto porque la acción de maclado se produce únicamente cuando la EFA está entre 12 y 35 mJ/m<sup>2</sup>, si es menor se formará martensita  $\epsilon$  y si es mayor el mecanismo de deformación será el deslizamiento de dislocaciones.

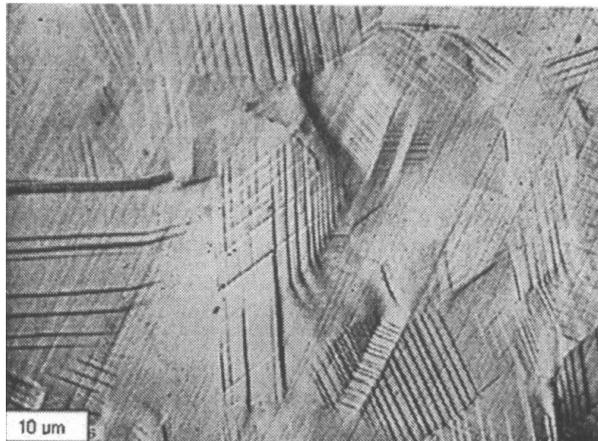
Así, cuando el material se deforma las maclas reducen el tamaño de grano efectivo, se acorta la distancia de deslizamiento de las dislocaciones y se produce una especie de efecto dinámico de Hall – Petch, figura 2.



**Figura 2.** El maclado produce un efecto dinámico de Hall – Petch

Fuente: Chen, Lei, “Thermo-mechanical Properties of Fe18Mn0.6C TWIP Steel”, Materials Design Laboratory, Graduate Institute of Ferrous Technology, Pohang University of Science and Technology, Korea, June, 2007.

En el decenio de 1960 se notó que las líneas de deslizamiento en el acero Hadfield se cruzaban entre sí aún después de deformaciones plásticas del 35%, como se muestra en la figura 3.<sup>27</sup> Los autores concluyeron que la planeidad del deslizamiento debido a la dificultad del deslizamiento cruzado de las dislocaciones es también uno de los posibles mecanismos que contribuyen a la alta tasa de endurecimiento de estas aleaciones. También mencionaron claramente que la baja energía de falla de apilamiento (EFA) y la segregación del carbono a las dislocaciones eran responsables de este patrón de deslizamiento y del efecto parecido al Portevin – Le Chatelier que ya se había observado en este acero. Sin embargo, esas bandas de deslizamiento posiblemente estaban mal interpretadas en ese tiempo y podían ser maclas mecánicas.



**Figura 3.** Las líneas de deslizamiento en el acero Hadfield se cruzan entre sí, sin desviación, aún después de deformaciones plásticas del 35%.

Fuente: Collette, G. C. Crussard, A. Kohn, J. Plateau, G. Pomey, and M. Wexsz, *Revue de Metalurgie*, Vol. 54, 1957, p. 433.

A pesar de ello seguían inquietando las ideas de Dastur y Leslie de que el endurecimiento se debía a los dipolos de átomos de carbono y manganeso, donde los átomos intersticiales interactúan fuertemente con el campo de deformación de una dislocación, en tanto que su enlace al manganeso sustitucional los mantiene en su posición en la red, es decir un tipo de envejecimiento por deformación dinámica en la presencia de altas concentraciones de

carbono. Además, algunas investigaciones sobre envejecimiento apoyaban este modelo.<sup>28</sup> O sea, el endurecimiento se debía principalmente a la multiplicación de dislocaciones.

Sin embargo, en 2006 Hutchinson y Ridley<sup>28</sup> concluyeron que la tasa de acumulación de dislocaciones en el acero Hadfield es mucho más elevada que en los metales fcc puros, probablemente como un resultado de las interacciones entre éstas y los dipolos manganeso – carbono. Pero los análisis de las curvas  $\sigma - \epsilon$  de tracción mostraron que la tasa de endurecimiento por deformación empieza a incrementarse a una deformación unitaria de 0.15 y que esto se debe al inicio del maclado mecánico. En la región de deformación unitaria más elevada el endurecimiento por trabajado, debido al maclado creciente, es el doble que el debido a la acumulación de dislocaciones.

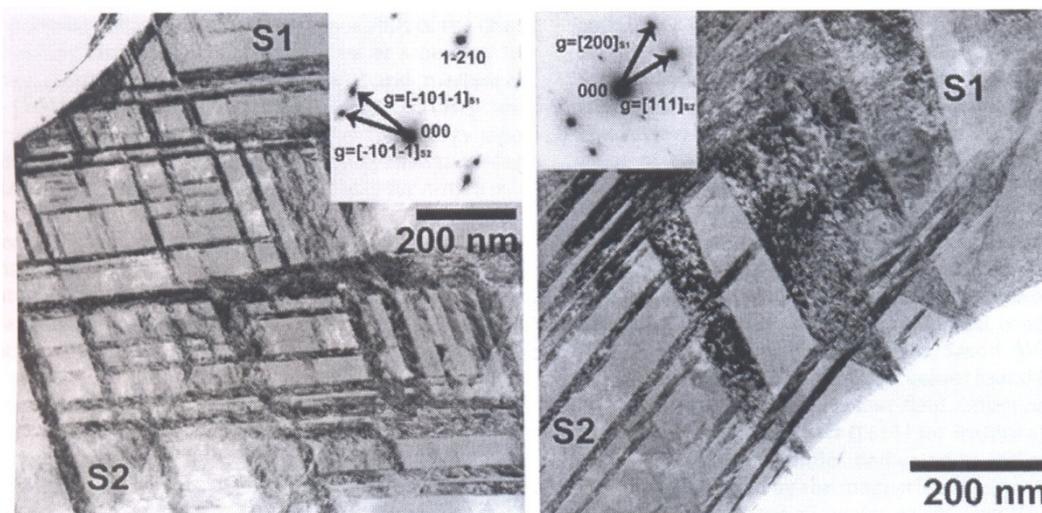
Ya Rémy<sup>29</sup> al observar los grandes apilamientos de dislocaciones contra los límites de macla supuso que las maclas que se formaban podían actuar como obstáculos para el deslizamiento de las dislocaciones.

De modo que en la actualidad se considera que la inusual tasa de endurecimiento por deformación del acero Hadfield se debe al maclado pronunciado –facilitado por su energía de falla de apilamiento– y, en menor medida, al fenómeno de envejecimiento por deformación.

Todo esto está respaldado por numerosas investigaciones.<sup>30,31, 32, 33, 24, 35, 36</sup>

### 3. El papel de la energía de falla de apilamiento (EFA)

En los aceros de alto manganeso el maclado mecánico y la formación de martensita  $\epsilon$  son mecanismos de deformación que compiten con el deslizamiento de las dislocaciones y son muy similares desde el punto de vista de la nucleación (reacciones de dislocaciones) y la morfología resultante (placas de unas pocas decenas de nanómetros de espesor). La figura 4 muestra, por ejemplo, fotografías de SEM de la estructura deformada de un acero Fe – 22Mn - 0.6% a 77° K (placas de martensita de martensita  $\epsilon$ ) y a temperatura ambiente (maclas mecánicas).<sup>37</sup>



**Figura 4.** Fotos TEM en campo oscuro de un acero FE – 22Mn - 0.6 C, deformado a 77° K (placas de martensita  $\epsilon$ ) y a temperatura ambiente (maclas mecánicas)  
Fuente: Allain, S. Ph. D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2004.

Los aspectos cristalográficos del proceso de maclado y los modelos basados en la nucleación de dislocaciones han sido revisados extensamente por Christian y Mahajan.<sup>38</sup>

En las aleaciones fcc con baja EFA se sabe que las maclas mecánicas son el resultado del deslizamiento colaborativo de dislocaciones parciales de Shockley  $a/6 \langle 111 \rangle$  sobre planos sucesivos paralelos  $\{111\}$  que definen el plano de hábito de las maclas. Los ya mencionados Adler, Olson y Cohen<sup>39</sup> señalaron que los átomos de carbono atrapados en los sitios intersticiales octaédricos de la estructura fcc se mueven a sitios tetraédricos en la región maclada. De acuerdo con estos autores esto introduce un proceso de extra endurecimiento que explica la elevada tasa de endurecimiento de estos aceros. Sin embargo, este enfoque no explica el comportamiento de ciertas aleaciones libres de carbono como la FeMnSiAl, estudiada por Grässel y sus colaboradores.<sup>40</sup>

Debe insistirse en que la formación de martensita  $\epsilon$  es muy parecida al maclado y ocurre de la misma manera. Así, muchos autores han observado los dos procesos y han podido detectarlos dentro de la misma banda de cizallamiento. Ambos mecanismos están fuertemente asociados con la EFA, que controla la energía necesaria para crear tales defectos y la distancia de disociación entre las dislocaciones parciales que los rodean.

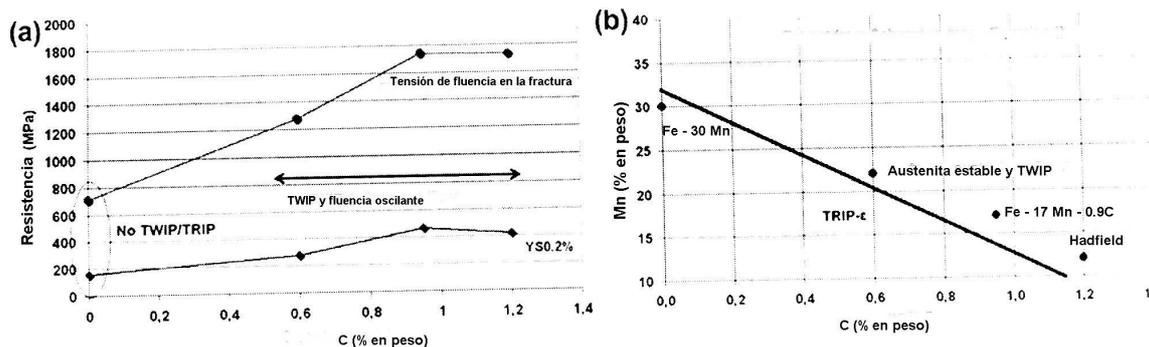
La EFA también controla la morfología final y el espesor de las maclas mecánicas, como fue establecido por Friedel.<sup>41</sup>

Lo cierto es que en los aceros de alto manganeso se ha establecido que la EFA para la transición de martensita  $\epsilon$  a maclas es de  $20 \text{ mJ/m}^2$ . Sin embargo, debido a que estas medidas son muy difíciles, pueden variar significativamente de un autor a otro.

Otro hecho bien establecido es que la EFA juega un papel fundamental en el estado magnético (paramagnético o antiferromagnético) de estas aleaciones para estimar la estabilidad relativa de las fases.

Para la activación del maclaje mecánico es necesaria una baja EFA pero, obviamente, no es suficiente. Por ejemplo, estudiando distintos aceros de alto manganeso, Allain y sus colaboradores<sup>42, 43, 44</sup> han determinado que la aleación Fe-30Mn sólo se deforma por deslizamiento de dislocaciones, mientras que las aleaciones Fe-22Mn-0.6C, Fe-17Mn-0.9C y Fe-12Mn-1.2C se deforman tanto por deslizamiento como por maclado mecánico. Sin embargo todos estos aceros exhiben una EFA similar, lo cual es ilustrado por su misma estabilidad frente a la transformación a martensita  $\epsilon$ , como se ve en la figura 5. De modo que el contenido de carbono, como ya se había dicho, es un parámetro para promover el maclado y posiblemente todos los otros mecanismos colaborativos de las dislocaciones.

La movilidad de las dislocaciones y su auto organización al deformar son cuestiones fundamentales para entender la ocurrencia del maclado. Infortunadamente este aspecto ha sido mucho menos estudiado que el maclado y que, incluso, la formación de martensita  $\epsilon$ . Sin embargo en estos materiales el deslizamiento de las dislocaciones tiene características distintivas. Esto es más importante en los aceros TWIP que en los aceros Hadfield, cuyo mecanismo de endurecimiento ya está más o menos bien establecido.



**Figura 5.** (a) Evolución de las propiedades mecánicas (resistencia última y resistencia a cedencia) y mecanismos de deformación de 4 aleaciones FeMnC como función del contenido de carbono a temperatura ambiente; (b) Posición de las cuatro aleaciones en el diagrama de Schuman.<sup>45</sup>

#### 4. El efecto de los aleantes

Se ha visto que el parámetro más importante para la presencia del maclaje es la energía de falla de apilamiento (EFA), que depende de la temperatura y la composición. Dumay y sus colaboradores modificaron un acero Fe – 22Mn – 0.6C con pequeñas cantidades de Cu, Cr, Al y Si y encontraron que sólo el Cr disminuye la EFA.<sup>46</sup>

El efecto del Mn es fundamental en el acero Hadfield, así en combinación con el carbono, el manganeso puede formar distintos carburos:  $Mn_7C_3$ ,  $Mn_5C_2$ ,  $Mn_{23}C_6$  y  $Mn_{15}C_5$ ; sin embargo, generalmente, para los contenidos habituales de manganeso los únicos carburos que aparecen son  $(Fe, Mn)_3C$  y, principalmente,  $Mn_3C$ .<sup>47</sup> Las propiedades mecánicas de los aceros austeníticos se ven modificadas, tanto por el contenido en manganeso como por el contenido en carbono.

Según aumenta el carbono de la aleación, se hace más difícil su retención en solución, lo cual implica que la resistencia a tracción no aumente y la ductilidad disminuya. Por el contrario, la resistencia al desgaste aumenta cuando lo hace el porcentaje de carbono, por lo que las cantidades de este elemento que se emplean, frecuentemente, no son las óptimas en cuanto a características mecánicas, sacrificando, en parte, la resistencia a tracción y la ductilidad en favor de la respuesta frente al desgaste. Por ello los contenidos superiores a 1,4 % de carbono se utilizan con poca frecuencia, puesto que es complicado obtener, con esa composición, una estructura austenítica libre de carburos precipitados en el límite de grano lo que, también, influye en el descenso de resistencia y ductilidad.

Un elemento que aparece, normalmente, en la composición química de los aceros austeníticos al manganeso es el silicio. Puede emplearse con porcentajes entre 1 y 2 % para incrementar el límite elástico, sin embargo, desde el punto de vista operativo se prefieren otros elementos para este propósito. Cuando se adicionan porcentajes por encima no es frecuente y no suele encontrarse silicio en proporciones superiores al 1 %. Con porcentajes mayores de 2.2 % Si se presenta una pérdida abrupta en el límite de fluencia de los aceros austeníticos al manganeso, pero si los niveles de silicio son inferiores al 0.1% Si producen un decrecimiento en la fluidez durante la colada.

En cuanto al fósforo se considera una impureza excepto en los aceros en los que es deseable su efecto sobre la maquinabilidad y la resistencia a la corrosión; en estos casos, el contenido

de fósforo puede ser hasta de 0.12%. En general el contenido de fósforo se debe mantener inferior al 0.035%, aunque las últimas investigaciones han demostrado que en muchas aplicaciones, porcentajes de hasta 0.08% no son dañinos. Sin embargo, los porcentajes mayores producen fragilidad en frío, dada su tendencia a originar estructuras groseras y segregadas. El fósforo aumenta la dureza pero disminuye la ductilidad y la tenacidad.

Los elementos de aleación más frecuentes en los aceros austeníticos al manganeso son cromo, molibdeno y níquel. La adición del níquel, en porcentajes en torno a 2 - 4 % tiene un efecto estabilizador sobre la austenita, puesto que permanece en solución sólida. También, se consigue evitar la formación de láminas de carburos para un rango de temperaturas de 300 a 500 °C y se incrementa la ductilidad, mientras que el límite elástico disminuye, ligeramente. En cuanto a la resistencia al desgaste también disminuye cuando se adiciona níquel. En cantidades superiores al 4%, el níquel estabiliza la austenita debido a que es retenida en solución sólida. El níquel es particularmente efectivo para suprimir la precipitación de carburos laminares, los cuales se pueden formar entre 300 y 550°C. Por lo tanto la presencia de níquel ayuda a retener las cualidades magnéticas en el acero, especialmente en las capas superficiales decarburadas. Las adiciones de níquel incrementan la ductilidad, disminuyen ligeramente el esfuerzo de fluencia y disminuye la resistencia a la abrasión de los aceros al manganeso.

El cromo y el molibdeno se añaden para incrementar el límite elástico de los aceros austeníticos. Puesto que las adiciones de cromo resultan más baratas, son más frecuentes los aceros austeníticos aleados con cromo que con molibdeno. La formación de carburos de cromo, que no llegan a desaparecer mediante el tratamiento normal de solubilización (calentamiento en torno a 1.050 °C), aumentan la resistencia al desgaste, notablemente, por lo que este tipo de materiales se emplean con frecuencia en los procesos de molienda de minerales. El cromo adicionando a aceros con un contenido de carbono de 1.15%C, incrementa el esfuerzo de fluencia del material.

Los aumentos muy significativos de cromo por encima del 2% reducen la ductilidad debido al incremento en la fracción en volumen de los carburos en la microestructura. El cromo provee resistencia a la corrosión atmosférica y al desgaste, sin embargo, el efecto no siempre es consistente y depende de aplicaciones individuales. Debido al efecto estabilizante del cromo sobre los carburos de hierro, se deben utilizar temperaturas más altas durante los tratamientos térmicos con el fin de disolver los carburos previamente formados antes del temple en agua.

En cuanto al molibdeno, se añade en proporciones, en el intervalo de 0,5 a 2 %, con el objetivo de mejorar la tenacidad, disminuir la formación de grietas y aumentar el límite elástico. En este tipo de aceros, durante el revenido, se precipitan carburos pequeños y redondeados (en lugar de agujas) que no afectan a la tenacidad del material. Cuando el contenido en manganeso se reduce en torno al 6 - 8 %, es preciso añadir un 1 % de molibdeno, con el fin de que las propiedades del acero se mantengan en valores aceptables. En estos aceros, la austenita es menos estable, la tenacidad disminuye con respecto al acero austenítico al 12 % de manganeso, pero la capacidad de endurecimiento mediante el trabajo en frío se incrementa. Estos efectos ocurren debido a que el molibdeno en los aceros al manganeso se distribuye parcialmente en solución en la austenita, formando carburos primarios durante la solidificación del acero. El molibdeno en solución efectivamente suprime la formación de carburos fragilizantes y de la perlita, aun cuando la austenita está expuesta a temperaturas por encima de 275°C durante la soldadura en servicio. El molibdeno en carburos primarios tiende a cambiar la morfología desde las dendritas de austenita a una forma nodular

menos perjudicial, especialmente cuando el molibdeno excede el 1.5%Mo. La adición de molibdeno en cantidades mayores al 1% puede incrementar la susceptibilidad de los aceros al manganeso a la fusión incipiente durante el tratamiento térmico. La fusión incipiente se refiere al fenómeno de licuefacción que ocurre debido a la presencia de constituyentes con bajo punto de fusión en áreas interdendríticas, esto puede ocurrir tanto dentro de los granos como a lo largo de los límites de grano. Esta tendencia es agravada por mayores niveles de fósforo (%P> 0.05%), altas temperaturas (la cual promueve la segregación en la fundición) y altos niveles de carbono (%C>1.3%) en el acero.

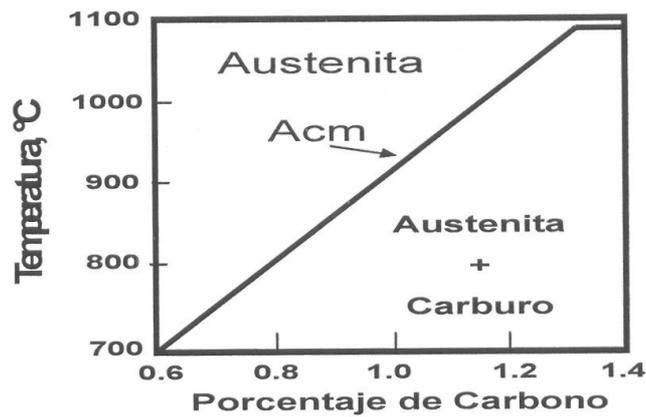
El titanio puede reducir el contenido de carbono en la austenita por la formación de carburos muy estables. El titanio puede también neutralizar un poco el efecto del fósforo. Altos niveles de este elemento puede resultar en severas pérdidas de ductilidad.

Otros elementos de aleación son el vanadio, que incrementa la formación de carburos y, por tanto, aumenta el límite elástico y disminuye la ductilidad, y el cobre, que se emplea en porcentajes del 1 al 5 % para estabilizar la austenita.<sup>48 - 50</sup>

El vanadio es un fuerte formador de carburos y su adición a los aceros al manganeso incrementa notablemente la resistencia a la fluencia, pero con su correspondiente decrecimiento de la ductilidad. El vanadio se usa en aceros al manganeso endurecibles por precipitación en cantidades de 0.5 a 2%. Debido a la estabilidad de los carbonitruros de vanadio, se recomienda utilizar temperaturas de austenización mayores 1120°C a 1175°C antes del envejecimiento (usualmente entre 500°C a 650°C). Se obtienen esfuerzos de fluencia superiores 700MPa de acuerdo el nivel de ductilidad que pueda tolerarse para una aplicación dada. Hay un acero Hadfield con 1.2 a 2% de vanadio que está patentado y se trata térmicamente para dispersar los carburos de los límites de grano uniformemente en la matriz.

Por otra parte el cobre, como el níquel, ha sido usado en los aceros Hadfield, en cantidades de 1 a 5%, para estabilizar la austenita. El efecto del cobre sobre las propiedades mecánicas no se ha establecido claramente. Algunos reportes indican que puede tener efectos fragilizantes, el cual puede ser debido a la limitada solubilidad del cobre en la austenita

Las composiciones establecidas por la norma ASTM A128 no permiten que ocurra transformación austenítica cuando los aceros Hadfield se templean en agua desde temperaturas superiores a la línea  $A_{cm}$ . Sin embargo, esto no impide que se obtengan valores de ductilidad en secciones gruesas debido a menores velocidades de enfriamiento. Esta pérdida de ductilidad de la aleación se debe a la formación de carburos a lo largo de los límites de grano y de otras áreas interdendríticas. Este fenómeno ocurre en casi todas las aleaciones comerciales excepto en las piezas muy pequeñas en las cuales las velocidades de enfriamiento son altas. La Figura 6 muestra la temperatura  $A_{cm}$  para un acero Hadfield con 13% de Mn.<sup>51</sup>



**Figura 6.** Solubilidad del carbono en un acero Hadfield con 13% Mn y 0.6% C.

Fuente: Higuera, O. F., J. L. Tristancho y L. C. Flórez, “Fundamentos teóricos de los aceros austeníticos al manganeso (Aceros Hadfield)”, *Scientia et Technica*, Vol. 13, No 34, Mayo de 2007, Universidad Tecnológica de Pereira, p. 231.

Otros elementos como el bismuto, mejoran la maquinabilidad de los aceros austeníticos al manganeso especialmente cuando el acero presenta niveles de manganeso superiores al 13%.

Finalmente, el contenido de azufre en los aceros al manganeso raramente influye en sus propiedades mecánicas debido a que el manganeso elimina el azufre en forma de inclusiones. Sin embargo, se recomienda mantener el azufre lo más bajo posible para minimizar el número de inclusiones en la microestructura que serán sitios potenciales para la nucleación de grietas por fatiga en servicio.<sup>52, 53</sup>

De todas maneras hay que tener en cuenta que, por varias razones, la calidad del acero Hadfield es inestable y es frecuente que ocurran fenómenos como la deformación, la fractura y la pérdida de resistencia al desgaste. Para resolver esos problemas los investigadores han realizado muchos experimentos variando la composición y el tratamiento térmico, con lo que han obtenido ciertos resultados prometedores.

En los estudios con aleantes, el principal método es añadir elementos formadores de carburos como cromo, molibdeno, vanadio y otros para que la cementita aleada y los carburos específicos se precipiten en los límites de grano y en la estructura intercrystalina del acero en bruto de colada (as cast). Como se ha señalado, esos carburos tienen mayor estabilidad y son más difíciles de disolver en la austenita. A menores temperaturas es difícil disolverlos completamente o son insolubles aun a largos tiempos de tratamiento. De modo que requieren temperaturas y tiempos mayores que el acero Hadfield ordinario. Al mismo tiempo, los granos crecen más fácilmente en esas condiciones, por consiguiente se añaden tierras raras para mejorar las microestructuras, el desempeño en servicio y las propiedades tecnológicas. En ese sentido los metales alcalinos pueden ser prometedores, así, con K y Na se cambia la forma y distribución de los carburos disminuyendo tiempos y temperaturas de tratamiento.<sup>54</sup>

Sin embargo, los elementos que más se han investigado para modificar los aceros de alto manganeso son el aluminio y el nitrógeno, por lo que se hará una breve aproximación a estos aceros.

## 5. Aceros Hadfield modificados con aluminio

Los estudios sobre los mecanismos de endurecimiento del acero Hadfield sugieren que la resistencia al desgaste se podría incrementar añadiendo elementos a la solución sólida de modo que aumente la solubilidad del carbono en la austenita y por tanto el contenido de él.

Para aumentar efectivamente la solubilidad del carbono en la austenita del acero Hadfield, el elemento en la solución sólida debe disminuir la actividad de aquél en la austenita pero no debe interactuar muy fuertemente con este elemento para que no forme carburos y debe interactuar con el hierro y el manganeso para formar compuestos intermetálicos, no debe decrecer seriamente la colabilidad del acero y debe ser económico. Una búsqueda de los efectos de los elementos de aleación sobre la actividad del carbono en la austenita demostró que sólo el aluminio reúne todos los requisitos mencionados.

A este respecto Zuidema et al. hicieron un estudio –publicado en 1987– para determinar el endurecimiento por trabajo y la resistencia al desgaste de aceros Hadfield con carbono de 1.0 a 1.75% y aluminio de 0.0 a 4.0%. Se encontró que el aluminio reduce la actividad del carbono en la austenita, aumentando la solubilidad metaestable del carbono en el acero Hadfield. Las adiciones de aluminio inhibieron el maclado mecánico y expandieron el intervalo de temperatura en el cual ocurre el envejecimiento dinámico por deformación (EDD) y ocurrió endurecimiento rápido por deformación. Las adiciones simultáneas de carbono y aluminio aumentaron la tasa de endurecimiento por trabajado y la resistencia a la abrasión por altos esfuerzos, pero hubo un contenido óptimo de aluminio más allá del cual ambos parámetros decrecieron. La máxima tasa de endurecimiento se obtuvo para 1.3% Al, 1.75% C y 13.5% Mn. La mejor resistencia a la abrasión se logró con 1.00% C, 4.0% Al y 13.5% Mn.<sup>55</sup>

Lai y Wan observaron efectos similares en aceros con 0.8%C - 30% Mn con contenidos de aluminio de 0.0, 5.5 y 8.5%.<sup>56</sup>

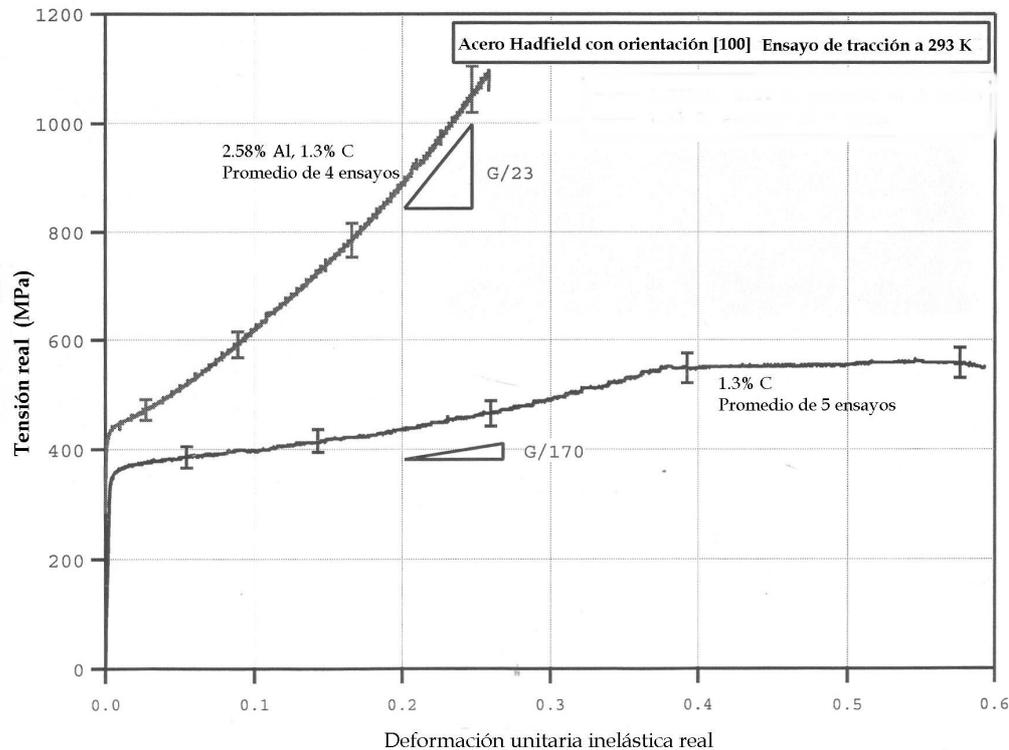
También Oh y sus colaboradores estudiaron el efecto del aluminio sobre el modo de deformación y las propiedades mecánicas de un acero con 0.25% C, 19 % Mn, 5 % Cr y aluminio de 1.0, 2.5, 3.5, 4.0 y 5.5% sin conclusiones aplicables al acero Hadfield.<sup>57</sup>

Dumay y otros investigaron el efecto de los elementos de aleación sobre la energía de falla de apilamiento de los aceros de alto manganeso empleando adiciones de Cu, Cr, Al y Si. Y encontraron que, exceptuando el caso más complejo del silicio, los resultados estaban de acuerdo con otros estudios previos.<sup>58</sup> El cromo era el único elemento que disminuía el EFA y el modelo se usó exitosamente para elaborar aceros con EFAs por debajo de 18mJ/m<sup>2</sup>.<sup>59</sup>

Canadinc estableció que el principal efecto del aluminio en el acero Hadfield es suprimir el maclado y por tanto modificar el comportamiento de endurecimiento. Para ello usó dos composiciones: 0% Al y 2.6% Al (con la misma cantidad de C y Mn). En la figura 7 se observa el comportamiento de los dos materiales. De acuerdo con sus conclusiones la resistencia a la cedencia aumenta con el contenido de Al con cierta pérdida de ductilidad pero no muy frágil. Además las propiedades mecánicas dependen fuertemente de la orientación cristalográfica.

Como el aluminio suprime el maclado hay una gran diferencia en el endurecimiento por deformación, pues el coeficiente de endurecimiento en la etapa II aumentó drásticamente con

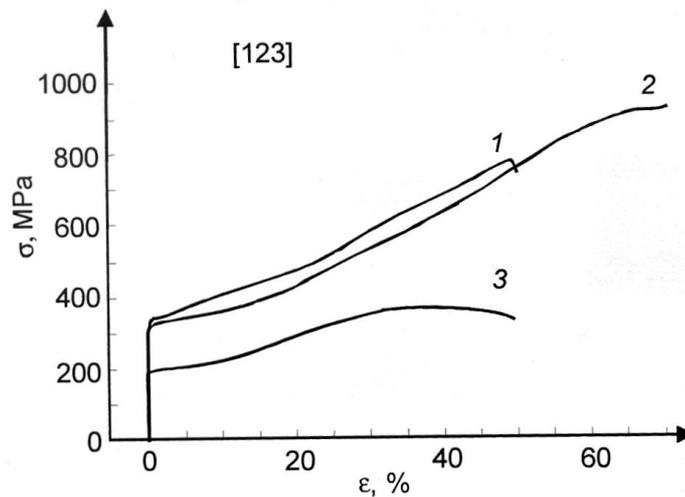
el Al. Es decir, la adición de aluminio introdujo un rápido endurecimiento por deformación combinado con una resistencia relativamente elevada.<sup>60, 61</sup>



**Figura 7.** Monocristales de acero Hadfield con orientación [100] bajo carga de tracción. Fuente: Canadinc, Demircan, *A detailed investigation of the strain hardening response of aluminum alloyed Hadfield steel*, M. Sc. Thesis, University of Illinois at Urbana - Champaign, 2005, p. 46.

Astafurova, Tukeev, y Chumlyakov estudiaron monocristales, con orientación  $\langle 123 \rangle$ , de tres aleaciones: Fe-13Mn-1.3C Hadfield (1), Fe-13Mn-2.7Al-1.3C Hadfield modificado con Al (2) y un acero Fe-18Cr-12Ni-2Mo (3), en la figura 8 se ven las curvas de tracción de los tres materiales y su conclusión principal es que en el acero Hadfield, para deformaciones de 15 a 20%, ocurre un cambio en el mecanismo de deformación de deslizamiento a maclado, que es debido a la combinación de una baja energía de falla de apilamiento y un alto nivel de tensiones de deformación. La adición de aluminio se observó que suprimía el maclado en el monocristal  $\langle 123 \rangle$  y la deformación ocurre por deslizamiento, lo que produce una curva similar a la de los metales y aleaciones fcc de baja resistencia.

Además el coeficiente de endurecimiento del acero Hadfield durante el deslizamiento es mayor que el de las otras aleaciones debido al efecto del envejecimiento dinámico por deformación, que favorece el anclaje de las dislocaciones y aumenta la tensión necesaria para su movimiento. La presencia de aluminio suprime el efecto del envejecimiento dinámico por deformación, que da como resultado el surgimiento de líneas de deslizamiento y un cambio en el tipo de la estructura de dislocaciones en el acero 1 a una planar en el acero 2.<sup>62</sup>



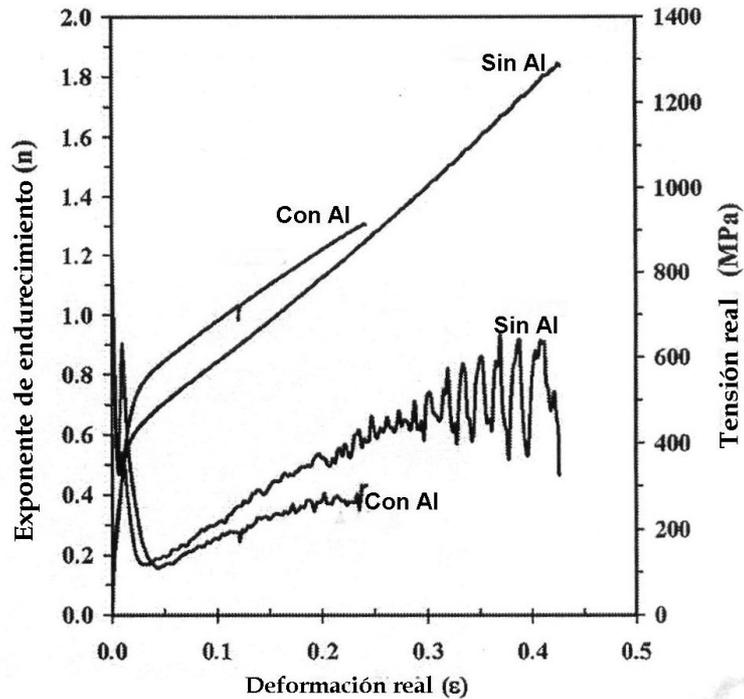
**Figura 8.** Curvas tensión - deformación para tres aleaciones: 1: Fe-13Mn-1.3C, 2: Fe-13Mn-2.7Al-1.3C y 3: Fe-18Cr-12Ni-2Mo. Ensayo a 300° K.

Fuente: Astafurova, E. G. M. S. Tukeev, and Yu. I. Chumlyakov, “The effect of aluminum alloying on strength and deformation mechanisms of the <123> Hadfield steel single crystals”, *Russian Physics Journal*, Vol. 50, No. 10, 2007, p. 959.

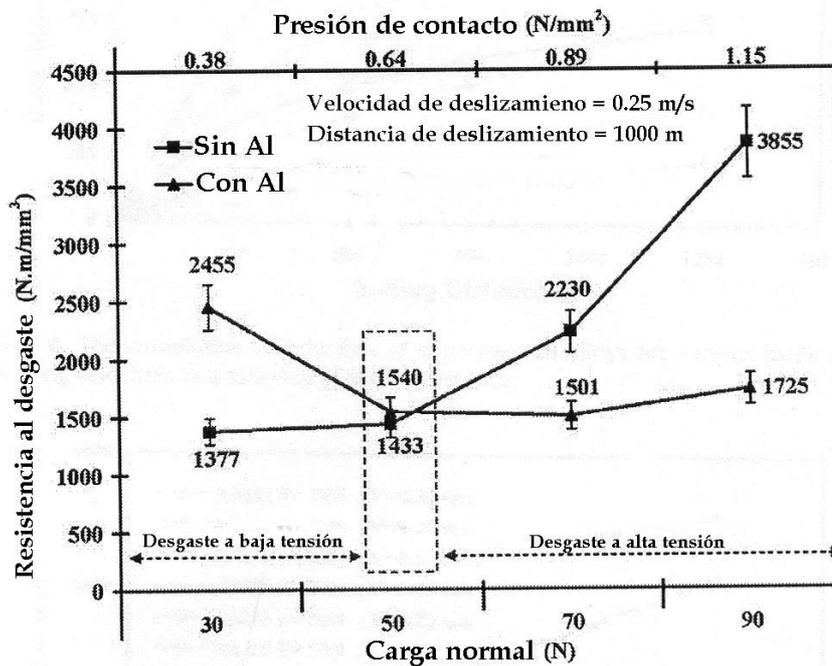
Sin embargo, las investigaciones de los autores ya mencionados no fueron completas, posteriormente otros siguieron con la tarea, entre ellos Abbasi y sus colaboradores –que publicaron sus resultados en 2010– quienes usaron ensayos de “pin-on-disk” para comparar el desempeño de los aceros con aluminio con los aceros Hadfield sin él. En la figura 8 se muestra el comportamiento de los dos aceros (con y sin aluminio) en el ensayo de flujo.

Se puede observar que el acero con aluminio tiene una mayor resistencia a la cedencia y una dureza inicial también mayor, pero tiene menor resistencia última y alargamiento que el acero sin Al. El comportamiento oscilante (serrations) se sabe que está relacionado con dos mecanismos: maclado y envejecimiento dinámico por deformación. De acuerdo con la figura 9, se ve que el coeficiente de endurecimiento de los dos aceros con la deformación, y los dos tienen comportamiento oscilante (serrations). Este fenómeno es menor en las curvas del acero con Al que en el acero sin Al. Esto es debido los efectos de restricción del Al sobre los dos mecanismos. Además cerca a la deformación de fractura, el máximo exponente de endurecimiento para el acero sin Al es de 0.8 que es dos veces el del acero con Al. Pero a bajas deformaciones, el acero con Al tiene mayor resistencia que el acero sin Al.

La figura 10 muestra la influencia de las cargas normales sobre la resistencia al desgaste de las aleaciones experimentales. Se puede observar que al aumentar la carga normal (presión de contacto), la resistencia al desgaste del acero sin Al aumenta, mientras que la del acero con Al disminuye. Además, la diferencia en resistencia al desgaste es despreciable a unos 50 N, peor que aumenta al incrementar o disminuir la presión. Por consiguiente, en condiciones de tensión elevada el acero sin Al es más resistente al desgaste, situación que se reversa para tensiones bajas.<sup>63</sup>



**Figura 9.** La curva real de dos aceros Hadfield, con y sin aluminio  
 Fuente: Abbasi, Majid et al., “On the comparison of the abrasive wear behavior of aluminum alloyed and standard Hadfield steels”, *Wear*, Vol. 268, 2010, p. 202.



**Figura 10.** Efecto de la carga normal sobre la resistencia al desgaste de dos aceros Hadfield con y sin aluminio.

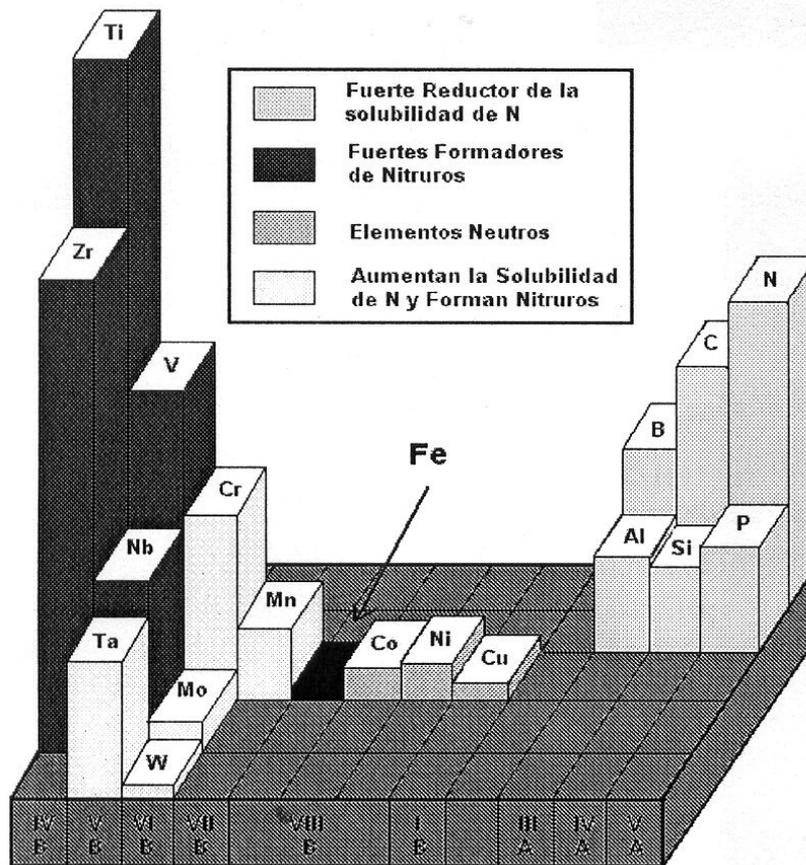
Fuente: Abbasi, Majid et al., “On the comparison of the abrasive wear behavior of aluminum alloyed and standard Hadfield steels”, *Wear*, Vol. 268, 2010, p. 202.

En resumen, el aluminio aumenta el coeficiente de endurecimiento y la resistencia, con pérdida moderada de ductilidad, lo cual hace que el acero Hadfield modificado con aluminio tenga otras posibilidades de aplicación para necesidades específicas.

## 6. Aceros Hadfield modificados con nitrógeno

Hasta hace unos 30 años el nitrógeno se consideraba perjudicial para el acero casi como el hidrógeno y el oxígeno, sin embargo en los últimos años se ha dado importancia al N porque potencia los efectos del carbono y puede producir resultados en el cambio de propiedades del acero Hadfield. Así se ha utilizado para mejorar la resistencia de los aceros austeníticos en general y en particular del acero Hadfield, por lo cual es conveniente hacer una corta revisión de este tema.<sup>64</sup>

En contraste con el carbono, el nitrógeno es volátil y por tanto requiere medidas especiales para disolverlo en el metal fundido. Lo primero es alear. La solubilidad del nitrógeno aumenta en el siguiente orden  $X_i = N, C, Si, Al, Ni, Co, Cu/W, Mo, Mn, Cr, Nb, V, Ti$ , la línea oblicua indica el cambio de los elementos repulsivos a los atractivos. Como el producto de solubilidad del Nb, V y Ti en la austenita es bajo, la solubilidad del nitrógeno se basa primariamente en el Cr. En la figura 11 se resumen los efectos de los elementos de aleación sobre el N en el acero.<sup>65, 66</sup>



**Figura 11.** Efecto de los aleantes sobre el N en el acero

Fuente: Gavriljuk, Valentin G. and Hans Berns, *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications*, Springer Verlag, New York, 1999, p. 36.

Sobre las posibilidades del nitrógeno como aleante del acero Hadfield hubo dos conferencias, una fue en la Semana Internacional de los Materiales en Cincinnati, Ohio, entre el 10 y el 15 de Octubre de 1987 y la segunda en la Semana Internacional de Materiales de 1992 en Chicago del 2 al 4 de Noviembre de 1992, que fueron publicadas en 1993.

El editor de esas memorias fue R. A. Lula y su introducción es uno de los trabajos seminales en cuanto el uso del nitrógeno en los aceros Hadfield, se titulaba “High Manganese Austenitic Steels, Present & Future.”<sup>67</sup>

Estudios similares se hicieron con otros aceros, que clarificaron el papel del nitrógeno sobre la estructura de los aceros austeníticos.<sup>68, 69</sup> Ellos demostraron que estos aceros, con niveles de nitrógeno a veces superiores al 0.5% en peso, tenían una combinación excepcional de resistencia, tenacidad, capacidad de deformación en frío y resistencia a la corrosión.<sup>70</sup>

En 1998 Knutsen y Mills trabajaron con tres aleaciones: una CrMnN (19Cr, 10Mn, 0.63 N, 0.8 Ni, 0.16 Mo y 0.3C), un acero AISI 304 (18 Cr, 1.2Mn, 9.3Ni, 0.05 C) y un acero Hadfield (1.1 C, 12 Mn, 0.02 N, 0.1 Ni, 1.17C) y encontraron las superiores propiedades al desgaste para el acero Hadfield con N.<sup>71</sup>

Posteriormente Ibrahim Karaman en su trabajo de doctorado encontró que el nitrógeno era un agente endurecedor más efectivo que el carbono y también servía para disparar el maclado.<sup>72</sup>

El mismo Karaman y sus colaboradores, trabajando con acero 304L con 0.4% de nitrógeno, encontraron que se aumentaba la energía de falla de apilamiento, la cual decrecía luego al aumentar el N. Es decir, que en las aleaciones con baja EFA y altos intersticiales (donde compiten el maclado y el deslizamiento) el mecanismo microscópico (efecto de los átomos intersticiales, orden de corto alcance, separación de dislocaciones parciales, etc.) responsable de ello y del comportamiento resultante (niveles de esfuerzo crítico resuelto, endurecimiento por deformación y forma de la curva tensión deformación) son universales y predecibles con modelos similares.<sup>73</sup>

Ya en 2003 Karaman, Canadinc y otros publicaron un artículo sobre el papel del nitrógeno sobre la curva tensión deformación de monocristales de acero Hadfield bajo cargas de compresión. Se examinaron dos concentraciones de nitrógeno (0.05 y 1.06% en peso) y en ambos casos se encontraron grandes aumentos en los esfuerzos críticos resueltos y los coeficientes de endurecimiento comparados con el acero Hadfield sin nitrógeno. La curva tensión deformación dependía fuertemente de las maclas de deformación existentes y de los precipitados, que actúan como fuertes obstáculos contra el movimiento de las dislocaciones, por ello aumenta sensiblemente la tensión de cedencia.<sup>74</sup>

En 2005 Canadinc presentó su trabajo con acero Hadfield de tres composiciones de 0%N, 0.05%N, 1.06%N (y la misma cantidad de C y Mn), cuyas curvas tensión deformación se ven en la figura 11.

La principal conclusión de Canadinc es el drástico aumento de la resistencia a la cedencia con el contenido de nitrógeno sin cambios significativos en la ductilidad, el papel del endurecimiento por precipitación en el aumento de la resistencia y la significativa diferencia en el comportamiento en deformación de los materiales con la misma orientación cristalográfica y distinto contenido de nitrógeno.<sup>75</sup>

En Chile, Iglesias y Schultz han realizado trabajos sobre el influjo del nitrógeno en el acero Hadfield, los cuales empezaron a publicar en 2003. Su conclusión inicial es que, sin ignorar todo lo que se conoce sobre los mecanismos de endurecimiento, más bien complementándolos, el efecto de endurecimiento por deformación en el acero Hadfield es

una combinación de los elementos intersticiales ( C + N).<sup>76</sup> Además establecieron que el coeficiente de deformación en compresión presenta un incremento de un 100% en su valor, al aumentar el % N de 80 a 620 ppm, debido a solución sólida intersticial y no la a la formación de segundas fases, que no están presentes para estos contenidos de nitrógeno.<sup>77</sup>

En general, encontraron que el acero Hadfield para las aplicaciones industriales contiene una pequeña cantidad de nitrógeno, entre 130 y 200 ppm, que es responsable del aumento en el endurecimiento por deformación y que si esa cantidad se disminuye (71 ppm de N) disminuye la dureza y el exponente de endurecimiento con respecto al acero Hadfield común. Y a mayor contenido de nitrógeno mayor es el exponente de endurecimiento y produce una interacción macla – deslizamiento, de acuerdo con la microscopía óptica. Es decir, que además del deslizamiento se desarrollan mecanismos como las fallas de apilamiento y las maclas. A bajas deformaciones el nitrógeno aumenta la interacción maclaje – deslizamiento, pero al aumentar aquéllas el nitrógeno favorece el maclaje secundario y por tanto aumenta la tasa de endurecimiento.<sup>78, 79</sup>

Por las anteriores razones se ha utilizado el nitrógeno para mejorar las soldaduras en el acero Hadfield, ya sea sometiendo el material de aporte un tratamiento de difusión en un ambiente con alta presión de nitrógeno para usarlo después en la soldadura TIG, o utiliza un material de aporte común, y un gas protector de argón con 10% de nitrógeno, también con soldadura TIG. Ambas técnicas aumenta la resistencia a la cedencia, la tasa de endurecimiento y la resistencia última de la región soldada.<sup>80</sup>

## Conclusión

Hace ya tiempo que no se conoce una revisión sobre el estado del arte del acero Hadfield, similar a la que hizo Chinella en 1989,<sup>81</sup> pero desde entonces, como se ha mostrado en este trabajo, han ocurrido importantísimos desarrollos, que bien merecen seguir estudiándose, para entender las posibilidades de un viejo material que cada día se renueva y ofrece nuevas perspectivas de estudio, desarrollo y aplicación.

## Referencias

01. Tweedale, G., "Sir Robert Abbott Hadfield F.R.S. (1858-1940), and the Discovery of Manganese Steel". *Notes and Records of the Royal Society*, Vol. 40, 1985, p. 63.
02. Dastur, Y. N. and W. C. Leslie, "Mechanism of Work Hardening in Hadfield Manganese Steel", *Metallurgical Transactions*, Vol. 12A, May 1981, p. 749.
03. Doepken, . H . C., "Tensile Properties of Wrought Austenitic Manganese Steel in the Temperature Range from +100 to -196C, *Trans. AIME*, 1952, Vol. 194, p. 166.
04. White, C. H. and R. W. K. Honeycombe, "Structural changes during deformation of high-purity Fe–Mn–C alloys", *J. Iron Steel Inst.*, 1962, Vol. 200, p. 457.
05. Raghavan, K. S., A.S. Sastri, and M.J. Marcinkowski, "Nature of the Work Hardening Behaviour in Hadfield's Manganese Steel", *Trans. TMS-AIME*, 1969, Vol. 245, p. 1596.
06. Lambakakhar, O. O. and Yu. I. Paskal, "Dislocation structure and work-hardening of manganese steel", *Russian Physics Journal*, Vol. 16, No. 7, 1973, p. 910
07. Drobnyak, D.J. and J.G. Parr, "Deformation substructure and strain-hardening characteristics of metastable Fe–Mn austenites", *Metall Trans*, Vol. 1, 1970, p. 759.

08. Roberts W. N., "Deformation twinning in Hadfield steels", *Trans. TMS-AIME*, 1964, Vol. 230, p. 373.
09. Volosevich, P. Yu. V. N. Gridnev, and Yu. N. Petrov, "Effect of manganese on packing defect energy in iron—manganese alloys," *Fiz. Met.Metalloved.*, 1975, Vol. 40, p. 554.
10. Cockayne, D. J. H., M. L. Jenkins, and I. L. F. Ray, "Stacking faults in fcc metals", *Philos. Mag.*, 1971, vol. 24, p. 1383.
11. Jenkins M. L., "Measurement of the stacking-fault energy of gold using the weak-beam technique of electron microscopy", *Philos. Mag.*, 1972, Vol. 26, p. 747.
12. Brofman, P. J. and G. S. Ansell, "On the Effect of Carbon on the Stacking Fault Energy of Austenitic Stainless Steels", *Met. Trans. A.*, 1978, vol. 9A, p. 879.
13. Doepken, . H. C., "Tensile Properties of Wrought Austenitic Manganese Steel in the Temperature Range from +100 to -196°C, *Trans. AIME*, 1952, Vol. 194, p. 166.
14. Roberts W. N., "Deformation twinning in Hadfield steels", *Trans. TMS-AIME*, 1964, Vol. 230, p. 373.
15. White, C. H. and R. W. K. Honeycombe, "Structural changes during deformation of high-purity Fe–Mn–C alloys", *J. Iron Steel Inst.*, 1962, Vol. 200, p. 457.
16. Saito, T., "The  $\epsilon$  phase Formation Range of Fe – C - Mn Alloys under Quenching Conditions", *Trans. Jpn Inst Metals*, Vol. 6, 1965, p. 240.
17. Collette, G. C. Crussard, A. Kohn, J. Plateau, G. Pomey, and M. Weisz, "Contribution a l' etude des transformations des austenites a 12% Mn", *Revue de Metalurgie*, Vol. 54, 1957, p. 433.
18. Leslie W. C., *Metallurgical Effects at High Strain Rates*, Plenum Press, New York, 1973, p. 571.
19. Sastri, S. A., *Proc. 3rd ICSMA*, Cambridge, England, Aug. 1973, Vol. 1, p. 596. Institute of Metals Monograph and Report Series, No. 36.
20. Collette, G. C. Crussard, A. Kohn, J. Plateau, G. Pomey, and M. Wexsz: *Revue de Metalurgie*, 1957, vol. 54, p. 433.
21. Balluffi, R. W., "On measurements of self-diffusion rates along dislocations in F.C.C. Metals", *Phys. Status Solidi*, 1970, vol. 41, p. 11.
22. Cuddy, L. J. and W. C. Leslie, "Some aspects of serrated yielding in substitutional solid solutions of iron", *Acta Met.*, 1972, vol. 20, p. 1157.
23. Baird, J. D., *The Inhomogeneity of Plastic Deformation*, ASM, Metals Park, OH, 1973, p. 191.
24. Baird, J. D., "The effects of strain-ageing due to interstitial solutes on the mechanical properties of metals", *Metallurgical Reviews*, Vol. 16, 1971, p. 1.
25. Dastur, Y. N. and W. C. Leslie, "Mechanism of Work Hardening in Hadfield Manganese Steel", *Metallurgical Transactions*, Vol. 12A, May 1981, p. 749.
26. Adler, P. H., G. B. Olson and W. S. Owen, "Strain hardening of Hadfield manganese steel", *Metallurgical Transactions*, Vol. 17A, Octobre 1986, p. 1725.
27. Raghavan, K. S., A.S. Sastri, and M.J. Marcinkowski, "Nature of the Work Hardening Behaviour in Hadfield's Manganese Steel", *Trans. TMS-AIME*, 1969, Vol. 245, p. 1596.
28. Collette, G. C. Crussard, A. Kohn, J. Plateau, G. Pomey, and M. Wexsz: *Revue de Metalurgie*, 1957, vol. 54, p. 433.
29. Doepken, . H. C., "Tensile Properties of Wrought Austenitic Manganese Steel in the Temperature Range from +100 to -196°C, *Trans. AIME*, 1952, Vol. 194, p. 166.
30. Rémy, L., "The Interaction Between Slip and Twinning Systems and the Influence of Twinning on the Mechanical Behavior of fcc Metals and Alloys", *Metall. Trans. A*, Vol. 12A, March, 1981, p. 390.

31. Lee, W-S and T-H Chen, “Plastic deformation and fracture characteristics of Hadfield steel subjected to high-velocity impact loading”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, October 1, 2002, vol. 216, No. 10, p. 971.
32. Rittel, D. and I. Roman, “Tensile deformation of coarse-grained cast austenitic manganese steels” *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 110, March 1989, p. 77.
33. Qian, Lihe Xiaoyong Feng and Fucheng Zhang, “Deformed Microstructure and Hardness of Hadfield High Manganese Steel”, *Materials Transactions*, Vol. 52, No.08, 2011, p.1623.
34. Efstathiou, C and H Sehitoglu, “Strain hardening and heterogeneous deformation during twinning in Hadfield steel”, *Acta Materialia*, Vol.58, No. 5, 2010, p. 1479.
35. Grässel, O., Krüger, O, L. G. Frommeyer and L. W. Meyer, “High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development — properties — application”, *International Journal of Plasticity*, Vol. 16, Nos. 10-11, 2000, p. 1391.
36. Bayraktar, E., F. A. Khalid and Christophe Levaillant, “Deformation and fracture behavior of high manganese austenitic steel”, *Materials Processing and Technology*, Vol. 147, 2004, p. 145.
37. Strok, L P., K. I. Krasikov and N. K. Shaurova, “A study of the fine structure of steel 110G13L after high – velocity deformation”, *Izvestiya Vysshinhkh uchbnykh zavedenii, Fizika*, vol. 16, No. 7, 1973, p. 72.
38. Allain, S. *Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe–Mn–C steel*, Ph. D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004.
39. Christian, J. W. and S. Mahajan, “Deformation twinning”, *Prog. Mt. Sci.*, vol. 39, 1995, p. 1.
40. Adler, P. H., G. B. Olson and W. S. Owen, “Strain hardening of hadfield manganese steel”, *Metallurgical Transactions*, Vol. 17A, Octubre 1986, p. 1725.
41. Grässel, O., Krüger, O, L. G. Frommeyer and L. W. Meyer, “High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development — properties — application”, *International Journal of Plasticity*, Vol. 16, Nos. 10-11, 2000, p. 1391.
42. Friedel, J., *Dislocations*, Oxford, Pergamon Pres, Oxford, 1964.
43. Allain, S. et al, “Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanism in Fe – Mn – C alloys”, *Mater. Sci. Eng. A*, Vols. 387 – 389, 2004, p. 158.
44. Bouaziz, O., S. Allain and C Scott, “Effect of grain and twin boundaries on the hardening mechanisms of twinning-induced plasticity steels”, *Scripta Materialia*, Vol. 58, 2008, p. 484.
45. Allain, S., J Chateau, D Dahmoun and O Bouaziz, “Modeling of mechanical twinning in a high manganese content austenitic steel”, *Materials Science and Engineering A*, Vols. 387-389, 2004, p. 272.
46. Schumann, V. H., “Martensitische Umwandlung in austenitischen Mangan-Kohlenstoff-Stählen”, *Neue Hütte*, Vol. 17, 1972, p 605.
47. Dumay, et al., “Influence of addition elements on the stacking – fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe – Mn – C steel”, *Materials Science and Engineering A*, Vols. 483 – 484, 2008, p. 184.
48. García, A. et al., “Estudio tribológico de aceros austeníticos tipo Hadfield: influencia del manganeso en su respuesta frente al desgaste”, *Revista de Metalurgia*, Vol. 46, 2010, p. 47.

49. Finnie, I., A.V. Levy y D. H. McFadden, “The solid particle erosion behavior of steel as a function of microstructure”, *Fundamental mechanisms of erosive wear ductile metals by solid particles in Erosion, prevention and useful applications* (W.F. Adler, ed.), Special Publication STP-664, ASTM, Philadelphia, 1979, p. 36.
50. Karakaya I. and W.T. Thompsom, *Alloy phase diagrams, ASM Handbook*, Vol. 3, ASM International, Metals Park, 1992, p. 1.23.
51. Mammeri, A., F. J. Belzunce, C. Rodríguez, M. Torre, S. Poveda y J. García , “Mechanical properties of chromium steels for back up rolling rolls”, *Rev. Metal. Madrid*, Vol. 39, 2003, p. 107.
52. Higuera, O. F., J. L. Tristancho y L. C. Flórez, “Fundamentos teóricos de los aceros austeníticos al manganeso (Aceros Hadfield)”, *Scientia et Technica*, Vol. 13, No 34, Mayo de 2007, Universidad Tecnológica de Pereira, p. 231.
53. Subramanyan, D. K., A. E. Swansiger and H. S. Avery, “Austenitic manganese steel”, *Metals Handbook*, ASM, Metals Park, 1990, Vol 1., p. 822.
54. Xiaoyun, Li, Wu Wei, Xi Yun and Zu Fangqiu, “The Influence of SG Modification on the Microstructures of High Manganese Steel”, *2010 International Conference on Digital Manufacturing & Automation*, IIEE –Computer Society, p. 704.
55. Zuidema, B. K., D. K. Subramanyam and W. C. Leslie, “The effect of aluminum on the work hardening and wear resistance of Hadfield manganese steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 18, No. 9, September, 1987, p. 1629.
56. Lai, H. J. and C. M. Wan, “The study of work hardening in Fe-Mn-Al-C alloys”, *Journal of Materials Science*, Vol. 24, 1989, p. 2449.
57. Oh, B.W., “Effect of aluminium on deformation mode and mechanical properties of austenitic Fe-Mn-Cr-Al-C alloys”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 197, 1995, p. 147.
58. Allain, S. et al, “Correlation between calculated stacking fault energy and the plasticity mechanism in Fe – Mn – C alloys”, *Materials Science and engineering A*, Nos. 387 – 389, 2004, p. 158.
59. Dumay, A. et al, “Influence of addition elements on the stacking fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe – Mn – C steel”, *Materials Science and engineering A*, Nos. 483 – 484, 2008, p. 184.
60. Canadinc, Demircan, *A detailed investigation of the strain hardening response of aluminum alloyed Hadfield steel*, Ph. D. Thesis, University of Illinois at Urbana - Champaign, 2005.
61. Canandinc, D. et al., “Strain hardening behavior of aluminum alloyed Hadfield steel single crystals”, *Acta Materialia*, Vol. 53, 2005, p. 1831.
62. Astafurova, E. G. M. S. Tukeev, and Yu. I. Chumlyakov, “ The effect of aluminum alloying on strength and deformation mechanisms of the <123> Hadfield steel single crystals”, *Russian Physics Journal*, Vol. 50, No. 10, 2007, p. 959.
63. Abbasi, Majid et al., “On the comparison of the abrasive wear behavior of aluminum alloyed and standard Hadfield steels”, *Wear*, Vol. 268, 2010, p. 202.
64. Gavriljuk, Valentin G., “Nitrogen in Iron and Steel”, *ISIJ International*, Vol. 36, 1996, No. 7, p. 738.
65. Shankar, P., Raj, B. and Ranganathan, S., “Electron microscopy techniques in investigating behavior of nitrogen in austenitic steels”, *HNS 2003 High Nitrogen Steels*, International conference held in Schaffhausen, Switzerland, March 26 to 28, 2003, Markus O. Speidel, Claudia Kowanda, Markus Diener (Eds.), p. 341.
66. Gavriljuk, Valentin G. and Hans Berns, *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications*, Springer Verlag, New York, 1999, p. 36.

67. Lula, R. A., “High Manganese Austenitic Steels, Present & Future”, *Conf. Proc. High Manganese High Nitrogen Austenitic Steel*, ASM-International, Materials Park OH, 1993, p. 1.
68. Argirov, H., “Some specific studies of high nitrogen constructional steel for the nuclear power engineering”, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 45, No. 1, 2010, p. 93
69. Mülner, P. et al., “On the effect of nitrogen on the dislocation structure of austenitic stainless steel”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 164, Nos. 1 – 2, p. 164.
70. Uggowitzer, P. J., R. Magdowski and M. O. Speidel, “High-nitrogen austenitic stainless steels – properties and new developments”, *Proc. Stainless Steels '93*, Florence, 11 – 14 Oct. 1993, AIM, p. 2.359.
71. Knutsen R.D. and Mills D.J., “An investigation of the tribological behavior of a high-nitrogen Cr-Mn austenitic stainless steel”, *Wear*, Vol. 215, No. 1, March 1998 , p. 83.
72. Karaman, Ibrahim, “The competing effects of slip and twinning on the deformation of Hadfield manganese steel single and polycrystals”, Ph. D., University of Illinois at Urbana-Champaign, 2000.
73. Karaman et al., “Competing mechanisms and modeling of deformation in austenitic stainless steel single crystals with and without nitrogen”, *Acta Materialia*, Vol. 49, 2001, p. 3919.
74. Canadinc, D. et al., “The Role of Nitrogen on the Deformation Response of Hadfield Steel Single Crystals”, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 34A, September 2003, p. 1821.
75. Canadinc, Demircan, *A detailed investigation of the strain hardening response of aluminum alloyed Hadfield steel*, Ph. D. Thesis, University of Illinois at Urbana - Champaign, 2005.
76. Iglesias T., C y B. Schulz E., “Posible influencia del nitrógeno en los aceros Hadfield”, Simposio Materia 2003, Bariloche, 2003, p. 323.
77. Iglesias T., C y B. Schulz E., “Influencia del nitrógeno en la respuesta a compresión en aceros Hadfield”, Congreso OCNAMET/SAM 2004, La Serena, 2004, 1.
78. Iglesias, C., G. Solórzano and B. Schulz, “Effecto of low nitrogen contenido n work hardening and microstructural evolution in Hadfield steel”, *Materials characterization*, Vol. 60, 2009, p. 971.
79. Iglesias, C. et al., “Influence of nitrogen content on the stacking fault energy and twinning probability as a function of deformation in Hadfield steel”, *11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials*, ICAM 2009, Río de Janeiro, September 20- 25, 2009.
80. Efstathioua, C. and H. Sehitoglu, “Strengthening Hadfield steel welds by nitrogen alloying”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 506, Nos. 1 - 2, 2009, p. 174.
81. Chinella, John F., *Processing and characterization of high strength high ductility Hadfield steel*, M. Sc. Thesis, Worcester Polytechnic Institute, Worcester MASS., 1989.