



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

“EFECTO DE LA RAPIDEZ
DE DEFORMACIÓN DE UN
ACERO GRADO API X70
SOBRE LA
MICROESTRUCTURA Y
PROPIEDADES MECÁNICAS
DE TENSIÓN E IMPACTO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

ING. EVERTH HERNÁNDEZ NAVA

TUTOR: DR. JULIO A. JUÁREZ ISLAS



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mi madre, ese ángel amoroso que cuida de mi.
A mis hermanas por su agradable compañía en este
viaje.
A mi padre... que ya está en un lugar mejor.*

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Julio Alberto Juárez Islas, por su apoyo y sus enseñanzas como parte fundamental en la realización del presente proyecto, las cuales se quedarán en mi memoria como una experiencia extraordinaria. Al Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes y al Dr. Carlos González Rivera por sus comentarios y consejos, al Ing. Gerardo Arámburo Pérez por compartir sin ninguna reserva el conocimiento y experiencia que sólo se adquiere a lo largo de la vida.

Doy gracias al CONACyT por el financiamiento de mis estudios de maestría como parte inicial de mi carrera, al posgrado de Ciencia e Ingeniería en Materiales que a través del Instituto de Investigaciones en Materiales se me facilitaron los recursos necesarios para la realización del proyecto, al Sr. Miguel Ángel Pineda Velásquez por su apoyo en la utilización de la maquinaria necesaria para la experimentación, al técnico Omar Novelo Peralta por su apoyo en el microscopio electrónico de barrido y al técnico Carlos Flores Morales por su valiosísimo aporte en la caracterización por microscopía electrónica de transmisión.

También quiero agradecer al Dr. Octavio Álvarez Fragoso, Dr. Osvaldo Flores Cedillo, Dr. Lucio Vázquez Briseño y al M.C. Sergio García Galán por sus apreciables comentarios en la finalización del presente trabajo.

A Miguel por su gran ayuda en la experimentación del proyecto aguantando el hambre hasta terminar la laminación del día, a la Sra. Marcela Cortés, con quien estaré por siempre agradecido por abrirme las puertas de su casa, a la Sra. Elvia Velasco Velez por aguantarme en la oficina todos los días, a Roberto, Hugo, Agustín, David y Alfredo por brindarme esa amistad de la que es para el resto de la vida.

Índice general

1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
2.1. Microestructura	5
2.1.1. Diagrama $Fe - Fe_3C$	5
2.1.2. Mecanismos de transformación	6
2.1.3. Transformación Austenita-Ferrita	8
2.1.4. Transformación Austenita-Cementita	8
2.1.5. Reacción Austenita-Perlita	8
2.1.6. Reacción bainítica	10
2.1.7. Ferrita Acicular	11
2.1.8. Efecto de los elementos aleantes	12
2.1.9. Mecanismos de endurecimiento.	16
2.1.10. Solubilidad y precipitación de los elementos microaleantes.	19
2.1.11. Fenómeno metalúrgico del tratamiento termomecánico	22
2.2. Tratamiento termomecánico	31
2.2.1. Deformación en zona de recristalización	32
2.2.2. Deformación en zona de no recristalización	32
2.2.3. Rapidez de deformación	34
2.2.4. Temperatura final de laminación	36
2.2.5. Enfriamiento acelerado	36
2.3. Resistencia a la tensión	38
2.4. Tenacidad	39
2.4.1. Fractura dúctil	40
2.4.2. Fractura frágil	40
3. Experimentación	41
3.1. Selección del material	41
3.2. Caracterización de colada	42
3.3. Estudio de crecimiento de grano	42
3.4. Determinación y comprobación de la temperatura de no recristalización	43
3.5. Tratamiento termomecánico	43
3.6. Pruebas mecánicas	44
3.6.1. Ensayos de tensión	44
3.6.2. Ensayos de impacto	44
3.7. Análisis microestructural	45
3.7.1. Microscopía óptica	45
3.7.2. Difracción de rayos X	45
3.7.3. Microscopía electrónica de barrido	45
3.7.4. Microscopía electrónica de transmisión	46

4. Resultados	47
4.1. Estructura de colada	47
4.2. Crecimiento de grano primario	50
4.3. Determinación de T_{NR} y acondicionamiento de γ	52
4.4. Tratamiento termomecánico	55
4.4.1. Parámetros	55
4.4.2. Microestructura	58
4.5. Propiedades mecánicas	72
4.5.1. Ensayos de tensión	72
4.5.2. Ensayo Charpy	75
5. Análisis de resultados	77
5.1. Análisis de la rapidez de deformación con el tamaño de grano	77
5.2. Análisis de la fase microestructural con las propiedades mecánicas	79
5.3. Análisis de la relación entre composición química, tamaño de grano y precipitados sobre las propiedades mecánicas	81
6. Conclusiones	85

Índice de figuras

2.1. Diagrama $Fe - Fe_3C$	6
2.2. Cuadro de mecanismos de transformación	7
2.3. Efecto del contenido de perlita en la resistencia a la deformación	9
2.4. Mecanismos de transformación	11
2.5. Efecto del tamaño del carburo de niobio en la resistencia a la fluencia	14
2.6. Crecimiento del grano austenítico durante el recalentamiento	15
2.7. Gráfica de Hall-Petch	17
2.8. Balance de fuerzas partícula contra dislocación	18
2.9. Partícula cortable - no cortable	18
2.10. Solubilidades de carbonitruros de Nb, Ti y V.	19
2.11. Tamaño de grano austenítico recristalizado y no recristalizado	23
2.12. Microestructura deformada antes y despues de la temperatura T_{NR}	24
2.13. Zenner - Hollomon contra tamaño de grano	25
2.14. Elementos en austenita y la temperatura de recristalización	27
2.15. Nivel de deformación contra cinética de precipitación	29
2.16. Cinética de precipitación con y sin deformación	30
2.17. Esquema de laminación con microestructuras resultantes	31
2.18. Grano austenítico contra deformación con y sin Nb.	32
2.19. Fracción recristalizada contra tiempo con y sin Nb	33
2.20. Bandas de deformación en reducción por debajo de la temperatura T_{NR}	34
2.21. Esquema de rapidez de deformación	35
2.22. Temperatura final de laminación contra resistencia y temperatura de transición	36
2.23. Rapidez de enfriamiento contra resistencia y tenacidad	37
2.24. Enfriamiento acelerado contra tamaño de grano	37
2.25. Diagrama esfuerzo - deformación	38
2.26. Temperatura de transición contra tamaño de grano	39
3.1. Fotografía laminadora Fenn reversible	43
3.2. Esquema de laminación	44
3.3. Ejemplo de medición de granos de γ y α	45
3.4. Esquema de transmisión	46
4.1. Microestructura de colada por microscopio óptico	47
4.2. Microestructura de colada por MEB	48
4.3. Microestructura de colada por MEB	48
4.4. Precipitados en microestructura de colada por MET	49
4.5. Fotografías de crecimiento de grano austenítico	50
4.6. Gráfica del crecimiento de grano austenítico	51
4.7. Gráfica de T_{NR}	52
4.8. Fotografías de grano recristalizado	53

4.9. Fotografías de grano no recristalizado	54
4.10. Diagrama experimental de laminación Muestras E1	55
4.11. Diagrama experimental de laminación Muestras E3	56
4.12. Diagrama experimental de laminación Muestras E7	56
4.13. Porcentaje de error de ε en cada paso de laminación	57
4.14. Variación de $\dot{\varepsilon}$ en cada paso de laminación	57
4.15. Microestructura deformada con $\dot{\varepsilon} = 1$	59
4.16. Diagramas CCT con y sin deformación	60
4.17. Microestructura deformada con $\dot{\varepsilon} = 3$	61
4.18. Microestructura deformada con $\dot{\varepsilon} = 7$	62
4.19. Fotografías por MEB de las microestructuras deformadas con $\dot{\varepsilon} = 1$, $\dot{\varepsilon} = 3$ y $\dot{\varepsilon} = 7$	63
4.20. Cuantificación de bainita con analizador de imágenes	64
4.21. Fotografías de fases por TEM	65
4.22. Histograma de grano ferrítico laminado a $\dot{\varepsilon} = 1$	66
4.23. Histograma de grano ferrítico laminado a $\dot{\varepsilon} = 3$	66
4.24. Histograma de grano ferrítico laminado a $\dot{\varepsilon} = 7$	67
4.25. Fotografías por TEM de precipitados de TiC	68
4.26. Fotografías de precipitados de Nb sobre límite de grano por TEM	69
4.27. Fotografías de precipitados en dislocaciones	69
4.28. Fotografía de precipitados de Cr	70
4.29. Fotografía de defectos con precipitados	71
4.30. Fotografía de densidad de dislocaciones	72
4.31. Valores de ensayos de tensión	73
4.32. Fotografías de fracturas en ensayos de tensión	74
4.33. Valores de energía de absorción por ensayo Charpy	75
4.34. Fracturas por MEB del ensayo Charpy	76
4.35. Fotografías por MEB de la microestructura fracturada	76
5.1. Tamaño de grano α contra $\dot{\varepsilon}$	78
5.2. Resumen de propiedades de tensión e impacto	79
5.3. Contribución de los endurecimientos al límite de fluencia	84

Índice de tablas

2.1. Secuencia de precipitación Fe-C-Mo, Fe-C-V	22
3.1. Composición química	41
3.2. Disolución de precipitados en el recalentamiento	42
4.1. Parámetros de la laminación controlada de las muestras de 20mm de espesor. . .	55
4.2. Comparaciones de distancias interplanares con las del JCPDS	70
4.3. Propiedades mecánicas	72
5.1. Temperaturas en los pasos de deformación	77
5.2. Valores del parámetro Zenner-Hollomon en los pasos de deformación	77
5.3. Valores de $Z^{-0,06}$ en los pasos de deformación	78
5.4. Valores de σ_0	81
5.5. Valores de σ_{base}	81
5.6. Valores de $\sigma_{base} + \sigma_{dis}$	82
5.7. Porcentaje cubierto de $\sigma_{base} + \sigma_{dis}$	82
5.8. Fracciones volumétricas de precipitados	83
5.9. Sumatoria de los endurecimientos	83

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad México cuenta con un red de distribución de cerca de 50,000km de acero grado tubería API repartida a lo largo del país para el transporte de hidrocarburos líquidos y gaseosos, tales como: gas natural y gasolina entre otros productos derivados del petróleo [1]. En la manufactura como producto terminado de este acero, las propiedades de tensión e impacto son de gran importancia ya que para su uso a bajas temperaturas en algunos casos su exigencia en rendimiento es elevada.

La placa, su principal presentación, es producida por medio de laminación en caliente y enfriamiento controlado, procesamiento conocido como tratamiento termomecánico controlado, siendo su principal forma de producción [2]. Este procedimiento a su vez, necesita un conocimiento pleno de todos los parámetros usados para su producción, es por eso que el presente estudio se enfoca al análisis sobre las propiedades y su microestructura final en función de la rapidez de deformación como parámetro principal de investigación.

Hasta ahora se ha estudiado por varios investigadores distintas rutas de procesamiento para la obtención y optimización de las propiedades mecánicas de aceros grado API [2] [3] [4], con especial atención a cada uno de los parámetros involucrados en el mismo, como son: el porcentaje de deformación [5], temperatura inicial de enfriamiento [6], tasa de enfriamiento [7] [6], medio de enfriamiento, temperatura de deformación del material [8], etc., pero hay muy pocos estudios sobre efecto de la rapidez de deformación $\dot{\epsilon}$ en la microestructura y propiedades mecánicas en procesos de laminación, siendo los estudios más cercanos sobre esta variable en ensayos de torsión [9] [10] y compresión isotérmica [11]. Una de las referencias más importantes sobre la influencia de $\dot{\epsilon}$, es la temperatura de inicio de precipitación " $T_{0,05}$ " hecha por B. Dutta y C. M. Sellars [12] donde aparece en términos del parámetro de Zener-Hollomon

El presente trabajo se desarrolla con el fin de modificar un parámetro en el proceso de laminación del material, que es la rapidez de deformación y el posterior análisis de la influencia que tiene la modificación del mismo, tanto en la microestructura como en las propiedades mecánicas.

Al término de la laminación controlada se observó la microestructura tanto de la matriz como de partículas de segundas fases generadas por la deformación del material, se verificaron las propiedades mecánicas de tensión e impacto para después ajustarse a un modelo de contribución del endurecimiento de cada mecanismo; por solución sólida y tamaño de grano, por dislocaciones y por precipitación para su posible aplicación acorde a los requerimientos mínimos necesarios de funcionamiento para aceros API.

RESUMEN

Se estudió y analizó el efecto de la rapidez de deformación $\dot{\epsilon}$ sobre la microestructura y propiedades mecánicas de tensión e impacto de un acero microaleado grado tubería API X70 producido por Arcelor Mittal en Lázaro Cárdenas Michoacán para el transporte de gas amargo, con un proceso de fusión en horno eléctrico de arco, tratamiento en horno olla, desgasificado en vacío y por colada continua con una composición química de 0.09 % de C, 0.3 % de Si, 1.65 % de Mn, 0.018 % de P, 0.0024 % de S, 0.1 % de Cr, 0.1 % de Ni, 0.05 % de Mo, 0.018 % de V, 0.1 % de Cu, 0.029 % de Al, 0.04 % de Nb, 0.019 % de Ti, 0.003 % de N, todos son porcentajes en peso. Su condición de entrega desde la planta fue en placas de 65 mm de espesor seccionadas con oxicorte de las cuales se maquinaron y cepillaron varias probetas de 120 x 70 mm con 22 mm de espesor para la experimentación del presente trabajo.

Se prepararon varias probetas para la observación de la microestructura de colada en las tres direcciones en microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido. La preparación consistió de desbaste con lijas 100 hasta 1500 y pulido con polvo de alúmina de 1 micra, para después atacar con nital al 3 %, y llevar a cabo la observación de la microestructura en dichos microscopios, distinguiendo fases de ferrita y perlita con algunos precipitados de TiN de aproximadamente $3\mu m$.

Posteriormente se realizó un estudio de crecimiento del tamaño de grano austenítico a varias temperaturas de recalentamiento las cuales fueron de 1300, 1250, 1200, 1150, 1100, 1050 y 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 5°C/s. y una permanencia de 25 minutos a la temperatura de recalentamiento, para después templar las muestras a temperatura ambiente en agua. Para facilitar la observación del grano primario durante el estudio metalográfico, se realizó un recocido de 24 hrs. a 500°C después del temple de las muestras, para después ser desbastadas y pulidas con el mismo procedimiento antes mencionado y, atacándolas con una solución especialmente hecha para tal objetivo y compuesta de: ácido pícrico, etanol, ácido clorhídrico, y sulfonato dodecibenceno de sodio como agente tensoactivo para revelar la microestructura buscada de grano austenítico.

Se realizó otro estudio previo a la laminación en caliente, que fue la determinación de la temperatura de no recristalización T_{NR} , el cual consistió de laminar en caliente varias probetas con una deformación de $\epsilon = 0.1$ en cada paso de deformación, a un $\dot{\epsilon}$ constante (en función de la velocidad radial del rodillo y los espesores finales e iniciales de deformación) desde los 1200 °C hasta los 1000, 950 y 900°C templándolas en agua hasta temperatura ambiente inmediatamente después del último paso de laminación para mantener la microestructura del grano austenítico deformado y así determinar por microscopía óptica la temperatura a la cual deja de recuperarse el grano debida a la deformación, indicando el final de la recristalización.

Se utilizó una hoja de calculo openoffice para obtener los promedios y las desviaciones del tamaño de grano de las fotos obtenidas con el microscopio óptico con más de 200 datos por muestra. Se compararon los resultados obtenidos con un modelo propuesto por Sellars mostrando una gran concordancia entre los resultados predichos y los experimentales.

Una vez determinados los parámetros de velocidad radial del rodillo de laminación y espesores iniciales y finales a cada paso de deformación, se procedió con la laminación en caliente del acero de manera controlada. La cual constó del calentamiento previo de las probetas a una temperatura de 1250°C a una velocidad de 5°C/s. y una permanencia de 25 minutos en una

atmósfera parcialmente oxidante, cumplido esto se laminaron las muestras del acero microaleado en una laminadora fenn reversible de 0.136 m de diámetro y 25 toneladas de carga, variando la rapidez de deformación desde $\dot{\epsilon} = 1s^{-1}$ hasta $7s^{-1}$, en función de la velocidad radial del rodillo y la deformación ϵ en cada paso de laminación. La deformación de las probetas fue en dos tiempos, la primera fue laminación gruesa, que es la deformación a temperatura superior a la de formación de precipitados de Nb(CN), y la segunda fue la laminación fina, o sea, posterior a la precipitación de dichas partículas de segunda fase, pasando por una zona de recristalización y no recristalización desde los 1200 °C hasta los 844 °C para un posterior enfriamiento controlado de 12, 14 y 16°C/s hasta los 600 °C y un enfriamiento final al aire a temperatura ambiente.

Las pruebas se controlaron en todo momento con un termopar de Pt/Pt-13%Rh acoplado a las muestras laminadas a la mitad de la pieza y un adquiredor de datos Steren MUL-600 con capacidad de registro a cada segundo. La microestructura resultante se observó en un microscopio óptico Olympus y un microscopio electrónico de barrido Steroscan 440 encontrando que está compuesta de ferrita bainítica en su mayoría y ferrita acicular en menor proporción, mostrando un comportamiento muy similar al descrito por el diagrama CCT para el material bajo estudio, además se midió el tamaño de grano resultante que fue de 7 y 5 μm cuantificado con un analizador de imagen para la determinación del tamaño de grano.

Se obtuvieron probetas del acero laminado para los ensayos de tensión e impacto de acuerdo a la norma ASTM E8 y ASTM A370 respectivamente, reportando distintos valores debido a la rapidez de deformación que recibieron las piezas. Se procedió al análisis y caracterización de la microestructura con microscopía electrónica de barrido de las muestras fracturadas, observando la morfología típica de fractura dúctil en los ensayos de tensión a temperatura ambiente, comprobando la condición de iniciadores de grietas de los precipitados de TiN de 3 μm de diámetro formados durante la etapa de solidificación. En las fracturas frágiles de los ensayos de impacto, se analizaron las unidades de fractura por clivaje que se muestran como unidades de ángulo grande, demostrando la efectividad de la ferrita acicular como obstáculo para la propagación de la grieta proporcionando valores de hasta 140 Joules de absorción en el impacto a -14°C .

Por último, se prepararon varias muestras para la observación en el microscopio electrónico de transmisión, dicha preparación constó de desbaste de un corte previo de la muestra a analizar en lijas 320, 400 y 600, para después cortarse en discos de 3 mm de diámetro y electropulirse con una solución al 5% en volumen de ácido perclórico en etanol a -15°C en chorro a una carga de 25 volts.

Se realizaron los análisis pertinentes para establecer el efecto de la rapidez de deformación sobre la microestructura y propiedades mecánicas haciendo un balance de los efectos de endurecimiento sobre la resistencia a la tensión e impacto del material.

Objetivo general

- Evaluar el efecto de la rapidez de deformación en la laminación en caliente sobre las propiedades mecánicas de tensión e impacto en un acero microaleado al Nb.

Objetivos particulares

- Relacionar la microestructura a obtener con las propiedades mecánicas de tensión e impacto de los materiales.
- Relacionar la microestructura a obtener con las tasas de enfriamiento del tratamiento termomecánico controlado.
- Relacionar la microestructura a obtener con la variación de la rapidez de deformación en la laminación en caliente.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Microestructura

2.1.1. Diagrama $Fe - Fe_3C$

El diagrama de equilibrio Hierro-Carbono, representa el inicio para cualquier estudio de la constitución estructural de todos los hierros y aceros al carbono, dicho diagrama (figura 2.1), contiene las características básicas incluso para los aceros más complejos. Se debe señalar que el diagrama de equilibrio real representa el equilibrio metaestable entre el hierro (Fe), y el carburo de hierro (Fe_3C), conocido como cementita.

La cementita es una fase metaestable, y su equilibrio real se encuentra entre el hierro y el grafito. El grafito se presenta más fácilmente en los hierros, que son aleaciones con contenidos de 2-4 % en peso de carbono, mientras que es más difícil obtenerlo en aceros, que son aleaciones con contenidos de hasta 2 % en peso de carbono [13]. Como se puede observar en la figura 2.1, el campo de $Fe-\gamma$ (austenita) comparado con el de $Fe-\alpha$ (ferrita) muestra una mayor solubilidad de carbono en $Fe-\gamma$, (con un máximo de 2 % a 1147 °C) mientras que el campo de $Fe-\alpha$ (ferrita) muestra una solubilidad de 0.02 % en peso de carbono a 723 °C, por lo tanto, el área restringida de la región de $Fe-\alpha$ en el diagrama de equilibrio $Fe - C$, asocia al carbono encontrado en los aceros en carburo de hierro en una u otra forma.

Existen varios puntos críticos y temperaturas importantes en la figura 2.1, como: la temperatura A_1 a la cual ocurre la reacción eutectoide (línea P-S-K), y la temperatura A_3 ; cuando transforma el $Fe-\alpha$ a $Fe-\gamma$, que para el hierro puro ocurre a 910 °C pero que disminuye con el contenido de carbono (línea G-S de la figura 2.1), entre otros puntos más.

La gran diferencia que existe de solubilidad del carbono entre el $Fe-\gamma$ y $Fe-\alpha$, lleva a la difusión y expulsión de carbono como carburo de hierro hacia los límites de fase γ . La transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ ocurre por la reacción eutectoide, que tiene su temperatura y composición a 723 °C y a 0.8 % en peso de carbono respectivamente (figura 2.1), en donde dicha transformación produce una estructura lamelar de ferrita con carburo de hierro mejor conocida como perlita.

En aceros con contenidos de carbono menores al 0.8 % en peso, el producto de transformación de la austenita es la ferrita proeutectoide y la perlita, desde los 910 hasta 723 °C, mientras que en aceros con 0.8-2.0 % en peso de carbono, el producto de transformación es cementita y perlita.

Por lo tanto, las fases de ferrita, perlita y cementita, son los tres constituyentes microestructurales principales de los aceros al carbono, tomando en cuenta que están sujetos a la rapidez de enfriamiento para evitar la formación de fases metaestables. Por consiguiente, es importante examinar la nucleación y crecimiento de éstas fases y determinar los factores que controlan su morfología [13].

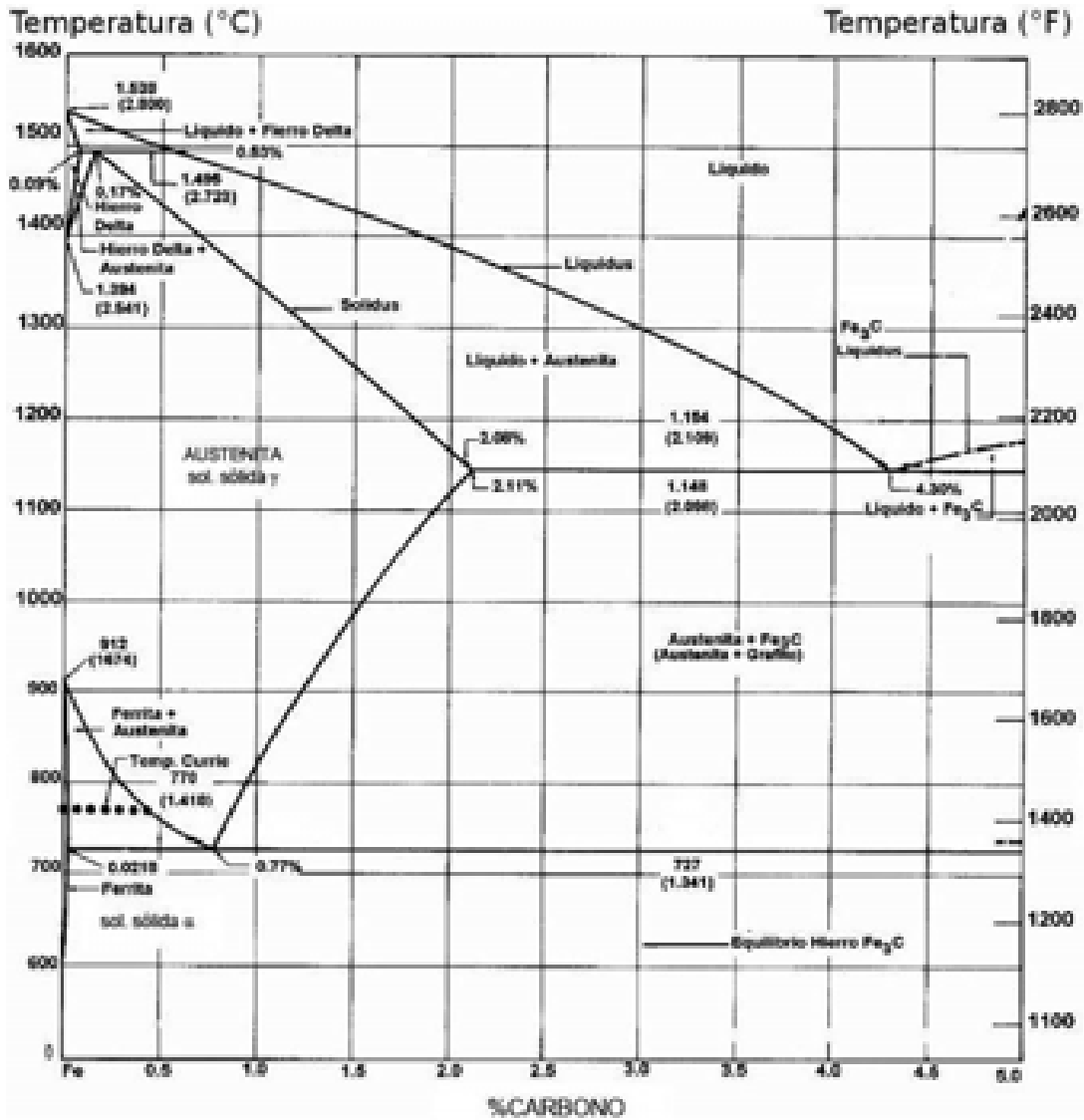


Figura 2.1: Diagrama Fe – Fe₃C con hasta 5% en peso de carbono. Se señalan los porcentajes y temperaturas de los puntos de transformación y límites de solubilidad de las fases Fe_α, Fe_γ, Fe_δ y Fe₃C (cementita).

2.1.2. Mecanismos de transformación

Una de las razones del porque existen una gran variedad de microestructuras en los aceros, es debido a que la transición alotrópica del hierro para alcanzar el cambio de la estructura cristalina, puede ocurrir de manera reconstructiva o de desplazamiento, figura 2.2.

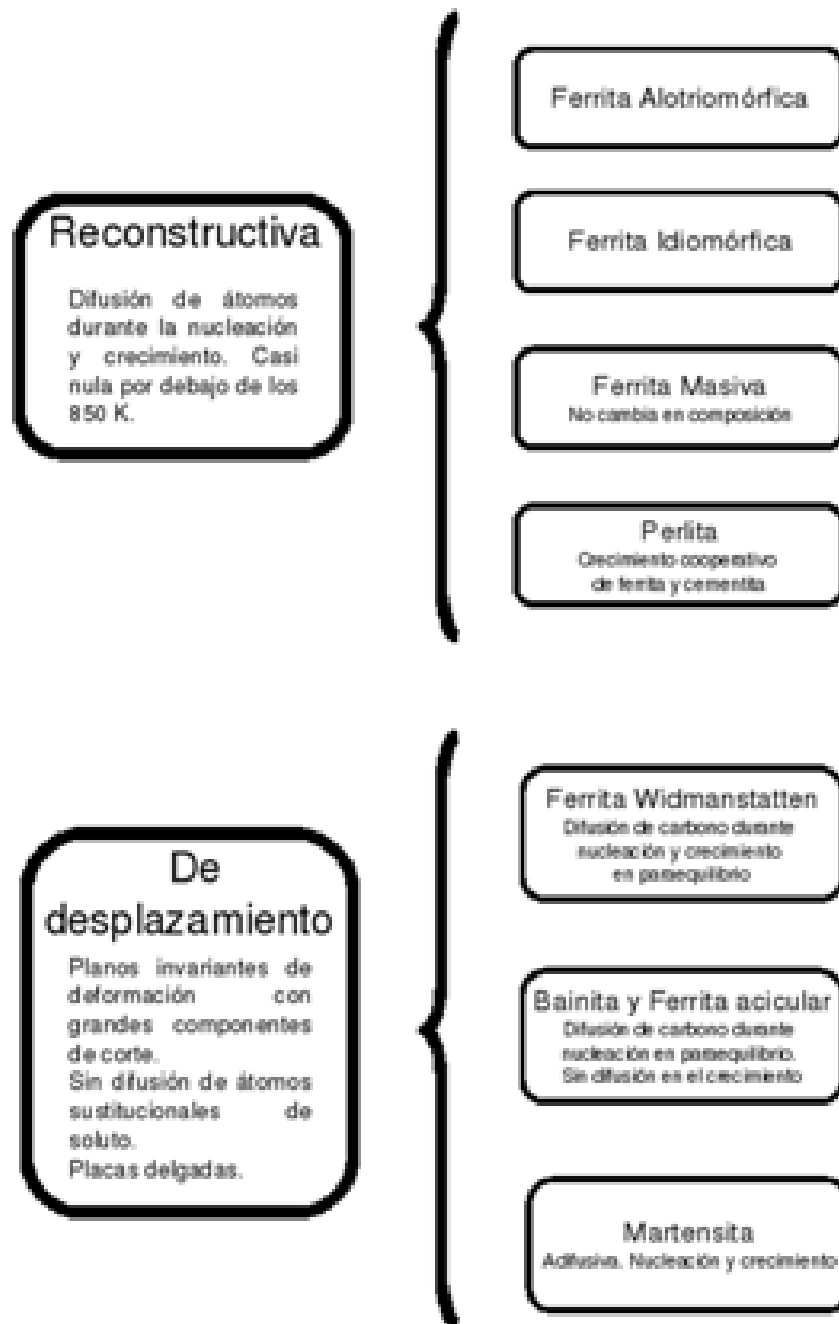


Figura 2.2: Fases generadas por la descomposición de austenita. El término “paraequilibrio” se refiere al caso cuando el carbono particiona pero los átomos de soluto no difunden.

En la transformación reconstructiva existe un reacomodo de los átomos en una nueva estructura, donde el flujo de materia es suficiente para evitar cualquier componente de corte de deformación, teniendo solamente efectos de cambio volumen. En la transformación de desplazamiento, la nueva estructura cristalina es deformada durante la transformación por la combinación

de esfuerzos plásticos y elásticos alrededor de la matriz, en donde las fases crecen en forma de placas delgadas para minimizar los esfuerzos. Por lo tanto, los átomos son desplazados a sus nuevos sitios de manera coordinada, ya que no existe una difusión atómica plena en ésta transformación, obligado a los átomos de soluto a formar parte de la fase producto por medio de un “atrapamiento” [13].

2.1.3. Transformación Austenita-Ferrita

La transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ ocurre a 910°C en hierro puro, pero en aleaciones $Fe - C$ toma lugar entre los 910 y 723°C. Sin embargo, si enfriamos desde el rango austenítico a temperaturas por debajo de la temperatura eutectoide, la ferrita puede ser formada a partir de los 600°C. La clasificación de morfologías de ferrita, que ocurren en la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ se muestra a continuación [13]:

1. Alotriomorfos. Un alotriomorfo tiene una forma que no refleja su simetría cristalina interna, esto se debe a que tiende a nuclear en las superficies de grano austenítico, lo que lo obliga a estar en contacto con al menos dos de los granos de austenita, teniendo una orientación al azar y coherente con alguno de los dos.
2. Placas o agujas de ferrita Widmanstätten. Estas placas crecen de manera definida a lo largo de los planos de austenita y no crecen atravesando el límite de grano austenítico.
3. Idiomorfos. Estos son cristales equiaxiales que nuclean dentro del grano austenítico, y se forma sin el contacto de la superficie del grano austenítico
4. Placas intergranulares. Estas placas son similares a las que crecen de los límites de grano, con la diferencia de que nuclean completamente dentro del grano austenítico.

2.1.4. Transformación Austenita-Cementita

La clasificación de las morfologías de la cementita desarrollada progresivamente a baja temperatura de transformación, aplica de igual manera que la ferrita. El desarrollo de los alotriomorfos en los límites de grano es muy similar al de la ferrita, al igual que las placas de cementita Widmanstätten.

2.1.5. Reacción Austenita-Perlita

La perlita es un constituyente microestructural de forma lamelar, compuesto de hierro y carburo de hierro. Su reacción ocurre tanto por nucleación como por crecimiento. Nuclea en los límites de grano austenítico y en inclusiones, también puede nuclear con ferrita o cementita, dependiendo si el acero es hipo o hiper-eutectoide.

En cuanto a la resistencia de la perlita, ésta incrementa con la disminución del espacio interlamelar. A su vez, el espaciado interlamelar es inversamente proporcional al grado de subenfriamiento, y se puede relacionar linealmente a la resistencia a la fluencia y la resistencia máxima con el recíproco de la raíz cuadrada del espaciado interlamelar o con el grado de subenfriamiento, en aceros con un contenido superior al 3% en peso de carbono.

Sin embargo en acero con menos del 3% en peso de carbono, donde la perlita ocupa un pequeño volumen en la microestructura, la resistencia a la fluencia no se afecta marcadamente con la proporción del incremento de la perlita. Sin embargo, la resistencia a la tensión es sensible al contenido de perlita, que se explica por el hecho de que hay una relación lineal entre el endurecimiento por trabajado y el contenido de perlita, figura 2.3 [14], que incrementa debido a que la perlita endurece más rápido que la ferrita.

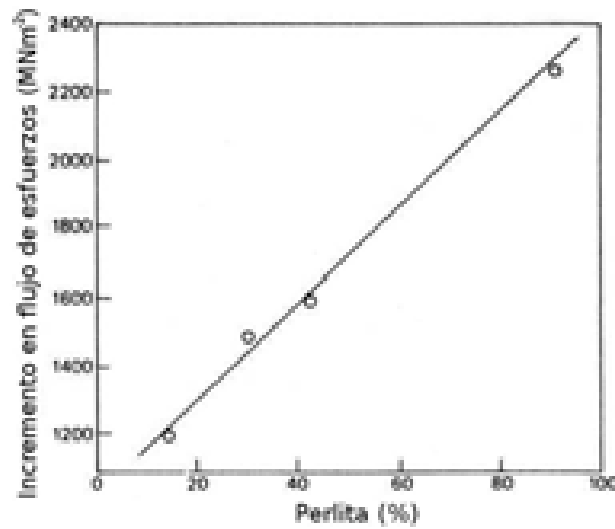


Figura 2.3: Efecto del contenido de perlita en la resistencia a la deformación para aceros al carbono con menos de 0.3 % en peso.

Sin embargo, la perlita tiene un efecto adverso en la ductilidad y tenacidad de los aceros al carbono. La temperatura de transición de impacto es elevada con el contenido de carbono. Su parencia en la microestructura promueve sitios de fácil nucleación para las grietas, particularmente en la interfase ferrita-cementita. Sin embargo, una grieta puede propagar solamente a una pequeña distancia en la ferrita antes de encontrarse con otra placa de cementita, absorbiendo energía durante la propagación. Por otro lado, la baja energía absorbida en ensayos de impacto de estructuras perlíticas, se basa en el hecho de que muchas grietas nuclean en las interfaces de perlita que, en conjunto con el trabajo mecánico, restringe la deformación plástica en los alrededores de la grieta.

Los aceros con una estructura de ferrita y perlita cubren una gran proporción de los aceros usados en la industria, los cuales incluyen una gran variedad de adiciones de elementos con distintos fines, ya sea en la aceración o con propósitos de endurecimiento, un ejemplo es el aluminio que sirve como refinador de grano y como desoxidante.

Este tipo de aceros dependen esencialmente de la presencia del C y Mn, donde el acero contiene desde 0.05 hasta 1.0 % en peso de C, y de 0.25 hasta 1.7 % en peso de Mn. Es claro que el C representa la manera mas barata de endurecer el acero sin embargo, su soldabilidad se verá drásticamente reducida con contenidos del 0.2 % en peso de carbono, manifestándose en grietas en la zona soldada [13].

En los aceros microaleados, se presentan adiciones de otros elementos con efecto de refinación de grano como el: Vanadio, Titanio y Niobio, en concentraciones que no exceden del 0.1 % en peso. Muchos de los aceros de este tipo son usados después de un proceso termomecánico, sin necesidad de incrementar el contenido de carbono o manganeso, mejorando la soldabilidad y la tenacidad.

Sin embargo, sus propiedades mecánicas no dependen solamente de la composición química, sino de otros factores como el acondicionamiento de la austenita, que depende de las técnicas de laminación controlada como se verá en los siguientes apartados de éste trabajo[15].

2.1.6. Reacción bainítica

La bainita es una estructura de placas intermedias de ferrita con partículas de cementita, que se forma desde los 250 hasta los 400°C como bainita inferior y de 400 a 550°C como bainita superior.

Bainita superior

La bainita superior se forma en dos etapas, la primera involucra la formación de ferrita bainítica que tiene una baja solubilidad de carbono (0.2% en peso), que con el crecimiento de la ferrita, se enriquece de carbono la austenita remanente, precipitando cementita desde la austenita residual entre las unidades de ferrita.

Su nucleación ocurre a temperaturas entre los 400 y 550°C, nucleando en placas de ferrita en los límites de grano austenítico, acompañado de un cambio en la región transformada por deformaciones plásticas en la austenita adyacente, incrementando la densidad de dislocaciones e influyendo en el crecimiento de la placa de ferrita, llegando a ser menor que el tamaño del grano austenítico.

Este cambio de forma implica que el mecanismo de crecimiento de la ferrita bainítica es por desplazamiento, como se indica en la figura 2.4, y es la minimización de energía libre del desplazamiento la que se asocia con el crecimiento de la bainita en forma de placas delgadas, encontrando una relación en la orientación de la austenita con la bainita generada por el movimiento coordinado de los átomos.

Bainita inferior

La bainita inferior tiene una microestructura muy similar a la de la bainita superior, con la diferencia de que presenta precipitados de cementita dentro de las placas de ferrita, producto de una sobresaturación de ferrita, además de los que separan las placas de ferrita bainítica por enriquecimiento de carbono de la austenita presentes en la bainita superior.

Debido a que la cementita precipita dentro de la ferrita, la partición del carbono dentro de la austenita residual es menor, precipitando partículas de cementita más finas y obteniendo una mayor resistencia mecánica.

Los aceros bainíticos deben tener un especial diseño de aleación, ya que deben de tener adiciones de elementos de aleación que permitan una buena templabilidad como el Boro o el Molibdeno. Algunos diseños de aleación están reducidos en el contenido de carbono para ser procesados con un enfriamiento acelerado, y así obtener la microestructura bainítica [13].

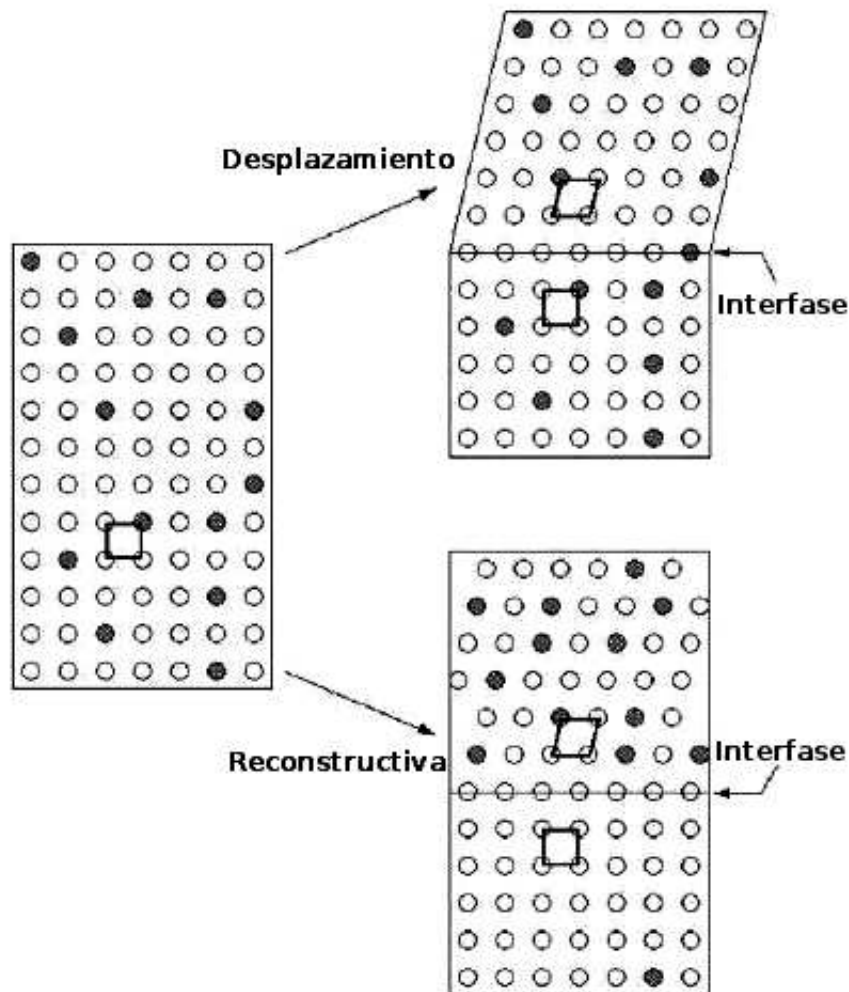


Figura 2.4: Ilustración esquemática de los mecanismos de transformación reconstructiva y de desplazamiento. Las figuras de la derecha representan las muestras transformadas con los dos tipos de átomos del cristal original.

2.1.7. Ferrita Acicular

La ferrita acicular es un arreglo caótico de placas nucleadas heterogéneamente sobre pequeñas inclusiones no metálicas, con diferente dirección desde el punto de nucleación. Su arreglo desordenado desvía la propagación de la grieta de fractura, obteniendo como resultado una elevada tenacidad en los ensayos de impacto.

Mecanismo de transformación

Los mecanismos de transformación de la ferrita acicular y la bainita son similares, o sea, por desplazamiento (figura 2.4), pero son diferentes en microestructura ya que la bainita crece como una serie de placas paralelas emanando desde la superficie del grano austenítico, mientras que la ferrita acicular nuclea intergranularmente en sitios puntuales sin que pueda desarrollar un arreglo paralelo.

Las placas de ferrita acicular no pueden cruzar el grano γ , debido a que el movimiento coordinado de átomos implicado por el cambio de forma, no puede mantenerse a lo largo de granos con diferente orientación cristalográfica. Por lo tanto, la red de la ferrita acicular es generada por la deformación de la austenita, incapacitando a los átomos de Fe y de soluto a la difusión durante el curso de la transformación. Como consecuencia, no es extraño que las concentraciones de elementos aleantes permanezcan sin cambio durante el crecimiento de la ferrita acicular [13].

Dentro de los aceros microaleados, la ferrita acicular tiene por objetivo el desarrollar una estructura ferrítica acicular fina en lugar de la estructura común de ferrita poligonal. Esta estructura se consigue durante el enfriamiento de estos aceros con suficiente templeabilidad (por adiciones de manganeso, molibdeno o boro).

La principal diferencia entre una estructura de ferrita acicular y una de ferrita poligonal, es que la primera se caracteriza por una elevada densidad de dislocaciones, con granos finos y elongados que no se exhiben en la ferrita poligonal. Su principal ventaja es la inusual combinación de una elevada resistencia a la fluencia (415-690 MPa, o 60-100 ksi) con una alta tenacidad y buena soldabilidad. Este tipo de aceros tiene mayor aplicación en tuberías petroleras para climas del ártico [15].

2.1.8. Efecto de los elementos aleantes

La mayoría de los aceros microaleados no especifican las adiciones de microaleantes que necesitan para alcanzar el nivel deseado de endurecimiento. Estos aceros en ocasiones se especifican en términos de las propiedades mecánicas, dejando a discreción del proveedor las cantidades de dichos elementos. Así, los efectos que tiene cada elemento sobre el acero varía, algunos incrementan la resistencia a la corrosión, otros contribuyen al endurecimiento por solución sólida, otros actúan por medio de un endurecimiento por precipitación mientras que otros más específicos, refinan el grano austenítico por medio del tratamiento termomecánico.

Los elementos aleantes también se escogen de acuerdo a la influencia que ejercen sobre las temperaturas de transformación de la austenita a ferrita y perlita, ya que a una baja temperatura de transformación se genera un grano más fino el cual provee al material de un incremento en la resistencia.

Carbono. El carbono es uno de los elementos más potentes para incrementar la resistencia, también incrementa notoriamente el contenido de perlita, componente microestructural que es poco efectivo en mejorar la resistencia a la fluencia. A esto hay que agregarle que disminuye considerablemente la soldabilidad y la tenacidad al impacto del acero. En presencia de otros elementos aleantes, el contenido máximo de carbono en aceros microaleados, procesados por laminación, es del 0.2% en peso. Aceros con un contenido mayor tienden a formar una microestructura compuesta de martensita y bainita. La mayoría de los aceros microaleados tienen contenidos de carbono de alrededor del 0.06% en peso, desarrollando resistencias a la fluencia de 345MPa a 620MPa (50ksi a 90ksi).

Nitrógeno. Las adiciones de nitrógeno en aceros microaleados con vanadio se han vuelto muy populares, ya que endurecen al material por precipitación, con el nitruro de vanadio, VN, el cual actúa como refinador de grano por presentar una menor solubilidad en la austenita que el carburo de vanadio, VC, [15]. También se ha demostrado que con el incremento de nitrógeno en la composición química aumenta la temperatura de crecimiento de grano T_{CG} [16] debido a la formación de precipitados muy estables. **Manganeso.** Cuando se encuentra en proporciones del 1% en peso, es el principal elemento endurecedor en aceros estructurales al carbono de alta

resistencia. Su función principal es el endurecimiento por solución sólida en la ferrita, y en los aceros microaleados una de sus funciones principales es la de disminuir considerablemente la temperatura de transformación austenita a ferrita [17] [18] aumentando la templabilidad a bajo costo [19]. Además, el manganeso ayuda al endurecimiento por precipitación de los aceros al vanadio [20] [21], y en menor proporción a los aceros al niobio.

Silicio. Una de las aplicaciones más importantes del silicio es como desoxidante en la etapa de aceración. Su contenido es de hasta un 0.35 % en peso en aceros que fueron completamente desoxidados con Si. En aceros de baja aleación tiene un efecto de endurecimiento por solución sólida, y en cantidades elevadas mejora la resistencia a elevadas temperaturas. Tiene un efecto significativo en la resistencia a la fluencia por solución sólida, [22].

Cobre. Con un contenido de 0.20 % en peso presenta resistencia a la corrosión atmosférica, y su efecto se acentúa cuando existe una cantidad mayor al 0.05 % en peso de fósforo. En cantidades de 0.25 – 0.35 % en peso incrementa la resistencia al agrietamiento inducido por el hidrógeno en ambientes acuosos con ácido sulfhídrico, H_2S . En cantidades del 0.60 % en peso, el cobre precipita con la segunda fase Cu- ϵ , la cual endurece a la ferrita. Con contenidos del 1 % en peso, se incrementa la resistencia a la fluencia de 70MPa a 140MPa. Aceros con contenidos mayores al 0.50 % en peso de cobre, presentan una contracción en caliente, resultando en grietas sobre la superficie desarrolladas durante la deformación en caliente, un control de oxidación en el recalentamiento y la prevención de un sobrecalentamiento minimiza estas condiciones. La adición de níquel en cantidades de al menos la mitad del contenido de cobre, ayuda a prevenir estos agrietamientos [15]. Adiciones de 1.5 % de Cu con 2 % en peso de Mn disminuye la temperatura de transformación de la austenita [17].

Fósforo. Es un efectivo endurecedor por solución sólida de la ferrita, también incrementa la resistencia a la corrosión atmosférica pero disminuye la ductilidad. A bajos niveles, cerca del 0.05 % en peso, puede causar fragilidad por segregación en el límite de grano austenítico [8]. Su contribución a la resistencia a la corrosión atmosférica se incrementa cuando se acompaña con cantidades pequeñas de cobre [15]. Tiene una notable contribución en la templabilidad a bajos contenidos en el acero.

Cromo. Se adiciona para incrementar la resistencia a la corrosión y oxidación, incrementa la templabilidad y la resistencia a altas temperaturas. En ocasiones se adiciona junto con cobre para incrementar la resistencia a la corrosión atmosférica, una vez expuesto a la atmósfera con composiciones de 0.12 % P, 0.85 % y 0.40 % Cu en peso, desarrolla una capa protectora de óxido [19]. Es un fuerte generador de carburos formando carburos complejos de cromo hierro.

Níquel. Puede ser adicionado en cantidades de hasta un 1 % en peso en aceros microaleados. Incrementa moderadamente la resistencia de la ferrita por solución sólida y la resistencia a la corrosión atmosférica, también, en combinación con el cobre y el fósforo incrementa la resistencia a la corrosión en agua de mar. Es a menudo agregado en aceros con cobre para minimizar la contracción en caliente [15] e incrementa la tenacidad en los aceros de matriz ferrita - perlita [19].

Circonio. En los aceros microaleados, se agrega el circonio al acero en estado líquido una vez pasada la etapa de desoxidación, esto con el objeto de mejorar la morfología de las inclusiones, particularmente con las inclusiones de sulfuro, las cuales afectan la ductilidad de la pieza de manera transversal.

Boro. No tiene ningún efecto sobre la resistencia de aceros normales laminados en caliente pero puede mejorar considerablemente la templabilidad para los productos de transformación como la ferrita acicular en las placas laminadas de acero bajo carbono. Se obtiene un efecto más completo de templabilidad cuando el acero está desoxidado con aluminio [19].

Molibdeno. Se usa para incrementar la templabilidad en los aceros microaleados y laminados en caliente cuando se desean otros productos de transformación aparte de ferrita y perlita, como por ejemplo, para la transformación a ferrita acicular. Con contenidos de 0.15 % a 0.30 % en peso, incrementa la solubilidad del niobio en la austenita facilitando la precipitación del NbCN en la ferrita. El molibdeno también ha mostrado el poder aglomerar los precipitados de NbCN elevando la resistencia a la fluencia [15]. Tiene una fuerte tendencia a formar carburos, más efectiva que el cromo o tungsteno contribuyendo al endurecimiento por precipitación. Eleva la temperatura de crecimiento de grano austenítico y la resistencia a elevadas temperaturas [19].

Niobio. El niobio es un refinador de grano más efectivo que el vanadio, debido a que el carburo de niobio es más estable en la austenita que el carburo de vanadio a las temperaturas típicas de laminación. Por lo tanto, el efecto combinado del endurecimiento por precipitación y el refinamiento de grano ferrítico hace al niobio un agente endurecedor más atractivo para su uso. Cantidades pequeñas de entre 0.03 % a 0.05 % en peso, el niobio incrementa la resistencia a la fluencia mediante la combinación del endurecimiento por precipitación y un refinamiento de grano, figura 2.5 [15].

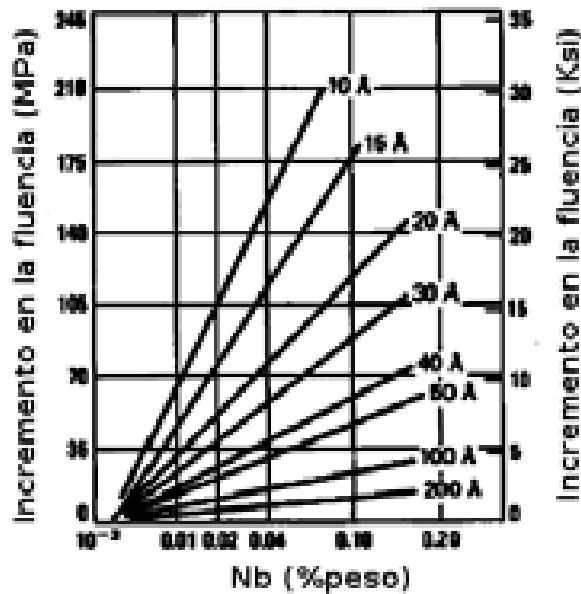


Figura 2.5: Efecto del tamaño del carburo de niobio en la resistencia a la fluencia.

A más baja solubilidad del carburo de niobio en la austenita, se genera un precipitado más estable, el cual anclará el límite de grano austenítico, retardando el crecimiento de grano. Las adiciones más comunes de niobio son de un 0.02 a un 0.04 % en peso, que es aproximadamente una tercera parte de las adiciones de vanadio.

Aluminio. Es el desoxidante más usado y fue el primer elemento usado para controlar el crecimiento de grano austenítico durante el recalentamiento por medio de una dispersión con oxígeno o nitrógeno como Al_2O_3 y AlN [19]. Su uso es muy limitado en los aceros microaleados al Nb, alrededor del 0.03, ya que el objetivo de estos aceros es dejar la mayor cantidad posible de nitrógeno para la precipitación del Nb(CN), contrario a la afinidad que presenta el Al por el N.

Vanadio. Tiene una fuerte tendencia a formar precipitados, sólo después del niobio y titanio. Incrementa la resistencia de los aceros HSLA mediante el endurecimiento por precipitación en la ferrita y por el refinamiento del grano ferrítico, que depende de los parámetros de la laminación. La precipitación del carbonitruro de vanadio en la ferrita puede desarrollar un incremento significativo en la resistencia, que no solo depende del proceso de laminación sino también de la composición química. Un contenido de vanadio de 0.13% al 0.15% en peso con un 1% en peso de carbono o más, facilita el endurecimiento por precipitación. Eleva la temperatura de crecimiento de grano austenítico T_{CG} e incrementa la templabilidad [19].

Titanio. El titanio es único en su categoría, ya que combina el efecto del endurecimiento por precipitación, sólo por debajo del niobio [19], con el control de forma de las inclusiones, además de que evita el crecimiento de grano de manera más efectiva que el vanadio [23] debido a que el TiC presenta una menor solubilidad que el VC. Cantidades pequeñas de Ti, menores al 0.025% en peso, son de gran ayuda limitando el crecimiento de grano austenítico, figura 2.6 [24].

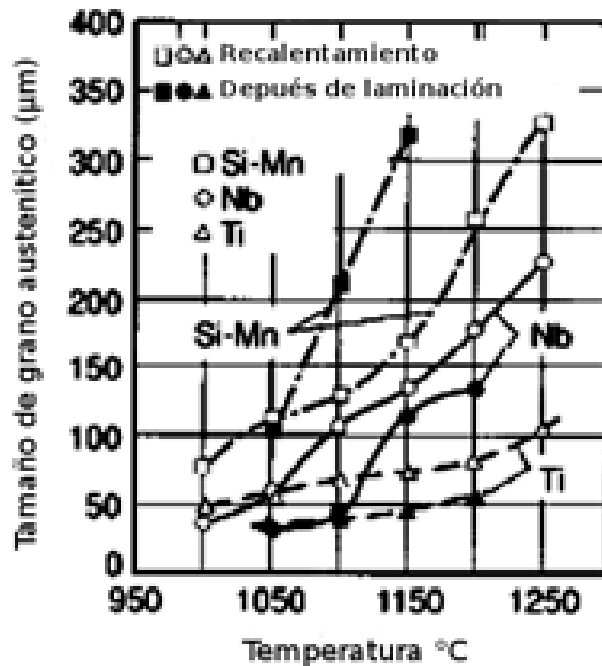


Figura 2.6: Crecimiento del grano austenítico durante el recalentamiento y después de la laminación en caliente por un periodo de tiempo de 30 minutos. El contenido de titanio es de 0.008% a 0.022% en peso.

La versatilidad del titanio está limitada debido a los contenidos de oxígeno, nitrógeno y azufre, que afectan la contribución del titanio como carburo endurecedor. Tiene una contribución considerable en la templabilidad cuando permanece en solución, pero ya que sólo una pequeña

cantidad es soluble en presencia de las cantidades comunes de carbono, el efecto es casi nulo en los aceros microaleados.

2.1.9. Mecanismos de endurecimiento.

La resistencia es una de las propiedades fundamentales de los aceros que se define como el incremento de la resistencia con la deformación plástica. El endurecimiento de los aceros microaleados involucra varios mecanismos, como son; tamaño de grano, endurecimiento por solución sólida, endurecimiento por dislocaciones, endurecimiento por precipitación, y endurecimiento por transformación. Según la siguiente ecuación [25]:

$$\sigma_{ys} = \sigma_{base} + \sigma_{dis} + \sigma_{ppt} \quad (2.1)$$

donde σ_{ys} es la resistencia a la fluencia, σ_{base} es la contribución a la resistencia por solución sólida y tamaño de grano, σ_{dis} es el endurecimiento por deformación o aumento de dislocaciones y σ_{ppt} es el endurecimiento por precipitación. La contribución de estos mecanismos a la resistencia del acero se discutirá de manera breve en los siguientes subtemas

Endurecimiento por solución sólida y tamaño de grano.

El endurecimiento por solución sólida es la interacción producida entre los defectos atómicos dispersos en la red, en este caso átomos de soluto sustitucionales o intersticiales, y el movimiento de las dislocaciones. Este endurecimiento de la red cristalina resulta de las atracciones o repulsiones que sufren las dislocaciones con dichos átomos de soluto e impidiendo su movilidad a través de distorsiones simétricas o asimétricas en la red [26]. La ecuación 2.2 relaciona la resistencia a la fluencia en MPa del acero en términos del tamaño de grano y las adiciones de los elementos aleantes desarrollada por P. Choquete [27]:

$$\sigma_{base} = \sigma_0 + (15,4 - 30C + 6,094/(0,8 + Mn))d_\alpha^{-\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

$$\sigma_0 = 63 + 23Mn + 53Si + 700P \quad (2.3)$$

Donde el contenido de los elementos es en % en peso, d_α está en mm como parte de la ecuación Hall-Petch mostrada a continuación en donde el esfuerzo de cedencia incrementa en forma lineal conforme disminuye la raíz cuadrada del tamaño de grano en un material policristalino [28] [29], la figura 2.7 [30] muestra esta dependencia, aquí el esfuerzo de fluencia del hierro se gráfica contra el inverso de la raíz cuadrada del diámetro del tamaño de grano.

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2.4)$$

Esta ecuación es la ecuación de Hall - Petch y aplica para cualquier caso en el que el metal es subdividido en granos, y es obedecida por los metales bcc, fcc y hcp. Petch explicó esta dependencia asumiendo que la dislocación en un principio está inmóvil hasta que un esfuerzo aplicado alcanza el punto de cedencia donde comienza la deformación plástica en un sólo grano, cuando esto ocurre, el límite del grano que las anclaba empieza a ceder con el esfuerzo hasta que el apilamiento produce una concentración de esfuerzos en el grano adyacente y, si es suficiente, se empiezan a mover las dislocaciones del grano siguiente, propagando ésta concentración de un grano a otro. Es por esto que en los metales de grano pequeño es necesario un mayor esfuerzo para causar que el deslizamiento pase de un grano a otro que en un material de grano grueso.

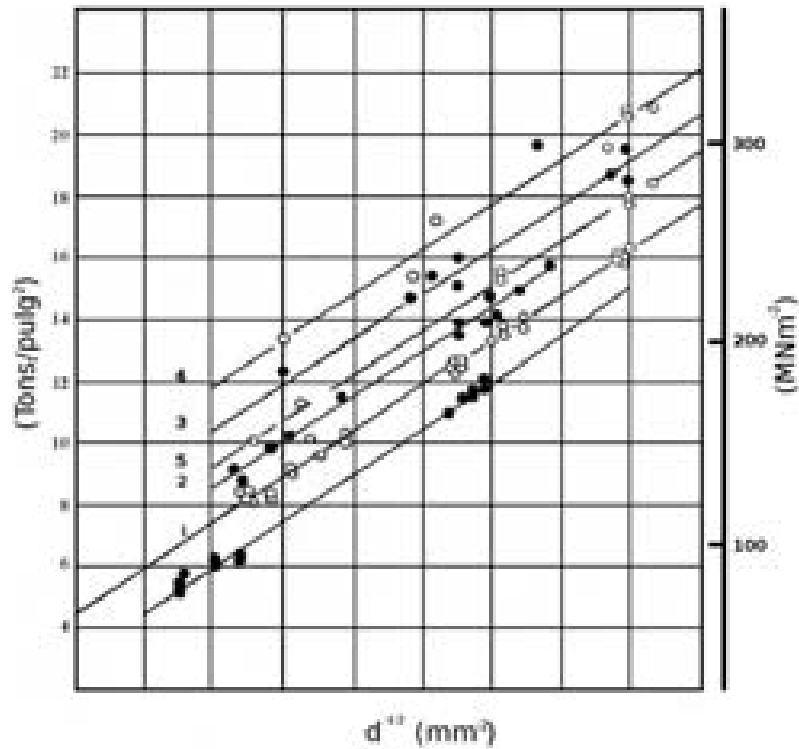


Figura 2.7: Dependencia del esfuerzo de fluencia en Tons/pulg² y MN/m² contra el inverso de la raíz cuadrada del tamaño de grano en mm^{-1/2} para aceros recocidos (1), nitrurados (2), templados desde 650°C (3), templados y revenidos a 150°C por 1 hora (4), templados y revenidos por 100 horas a 200°C (5), recocido (6).

Endurecimiento por deformación o aumento de dislocaciones.

Este endurecimiento se genera a través de la deformación plástica aplicada al material en algún proceso de manufactura, en donde dicha deformación tiene influencia de manera directa sobre el movimiento o generación de las dislocaciones. Se obtiene endurecimiento porque unas dislocaciones obstruyen el movimiento de otras dislocaciones a temperaturas por debajo de la temperatura de recristalización. La ecuación de Keh [31] relaciona el incremento de la densidad de dislocaciones durante el trabajado con el incremento del flujo de esfuerzos durante la deformación plástica:

$$\Delta\rho = \left(\frac{\Delta\sigma}{0,2\mu b}\right)^2 \quad (2.5)$$

Sin embargo la forma más general de medir el incremento del endurecimiento por efecto de las dislocaciones es por medio de la ecuación de Ahsby - Orowan (2.6):

$$\sigma_{dis} = (\alpha)MGb\sqrt{\rho} \quad (2.6)$$

En donde α es una constante de espaciamento entre las dislocaciones, M es un promedio del factor de Taylor, b es el vector de Burguers, G es el módulo de corte y ρ es la densidad de dislocaciones.

Endurecimiento por precipitación

El endurecimiento por precipitación se logra a través de un proceso de dispersión de partículas de segundas fases con el objetivo de obstaculizar el movimiento de las dislocaciones, el grado de endurecimiento varía en función del sistema, del tamaño y fracción volumétrica del precipitado. El mecanismo más aceptado es el de Ashby-Orowan [32] [33], ecuación (2.7):

$$\sigma_{ys}(MPa) = \left(\frac{0,538Gb}{X}\right) f^{1/2} \ln\left(\frac{X}{2b}\right) \quad (2.7)$$

para partículas coherentes, semicoherentes e incoherentes, con sus respectivas complicaciones donde G es el módulo de corte, b es el vector de Burguers en el plano de deslizamiento, X es el diámetro real de las partículas y f es la fracción volumétrica de las partículas, que resulta de un balance de fuerzas entre la partícula y la dislocación, como se muestra en la figura 2.8 [34].

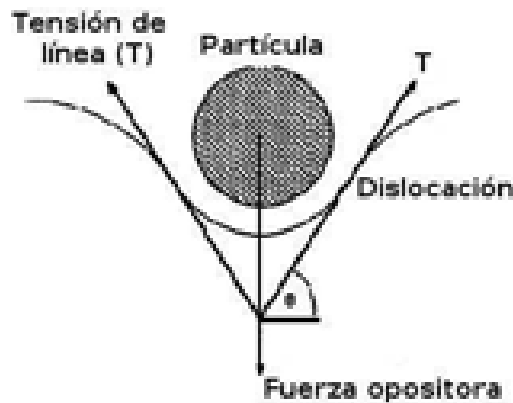


Figura 2.8: Balance de fuerzas de la partícula y el movimiento de la dislocación.

Donde T es la línea de tensión de la dislocación, y F es la resistencia que opone la partícula. Para una máxima resistencia, θ tiende a 90 grados, y la partícula permanece sin deformación figura 2.9a, en este caso la resistencia de dicha partícula se vuelve irrelevante, convirtiéndose el mecanismo solo dependiente del espaciado entre partículas donde aplica la ecuación (2.7). Pero si la partícula es suave, ésta se cortará y la dislocación pasará a través de ella figura 2.9b [35], en este caso se aplica otro sistema de ecuaciones, que está en función del deslizamiento de dislocaciones sobre el precipitado, que a su vez estará en función de las estabilidades de los precipitados, y que se mencionan en el siguiente apartado.

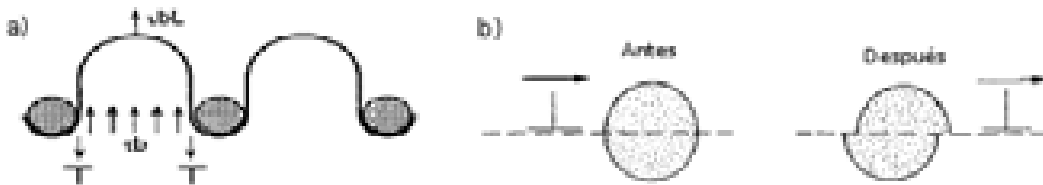


Figura 2.9: a) Partícula dura que impide el movimiento de la dislocación, b) Partícula suave que se corta por la tensión ejercida de la dislocación.

2.1.10. Solubilidad y precipitación de los elementos microaleantes.

Es sabido que elementos como el Ti y Nb, forman precipitados de segundas fases siendo nitruros, carburos o carbonitruros. La estabilidad termodinámica de cada precipitado estará en proporción al grado de sobresaturación que alcance en la matriz, ya sea austenítica o ferrítica, según sea el caso. El producto de la solubilidad para compuestos simples como $A_n B_m$ se deriva de la energía libre de Gibbs, ΔG^O :

$$\Delta G^O = \Delta H^O - T\Delta S^O = -RT \ln k = -RT \ln((a_A^n a_B^m)/(a_{A_n B_m})) \quad (2.8)$$

donde A y B son las concentraciones de soluto (en fracción molar), y n y m son las fracciones atómicas de A y B respectivamente del compuesto, T es la temperatura de equilibrio, ΔH^O y ΔS^O son la entalpía y entropía de reacción respectivamente, k es la constante de equilibrio, \ln es el logaritmo natural, a es la actividad y R es la constante de los gases. Tomando a $A_n B_m$ como el estado estándar, la $a_{A_n B_m}$ es igual a 1. Y para una solución diluida se puede aproximar el valor de $a_A=[A]$ y $a_B=[B]$. Sustituyendo y arreglando la ecuación anterior obtenemos:

$$\log[A]^n[B]^m = (\Delta S^O/R) - (\Delta H^O/RT) = p - q/T \quad (2.9)$$

donde p y q son constantes. Reordenando obtenemos:

$$T = q/(p - \log[A]^n[B]^m) \quad (2.10)$$

La temperatura de equilibrio de los precipitados T , puede ser determinada y ha sido objeto de múltiples estudios de precipitación de partículas, dichas temperaturas de disolución de partículas se mencionan en los siguientes apartados y se ilustran en la figura 2.10 [34].

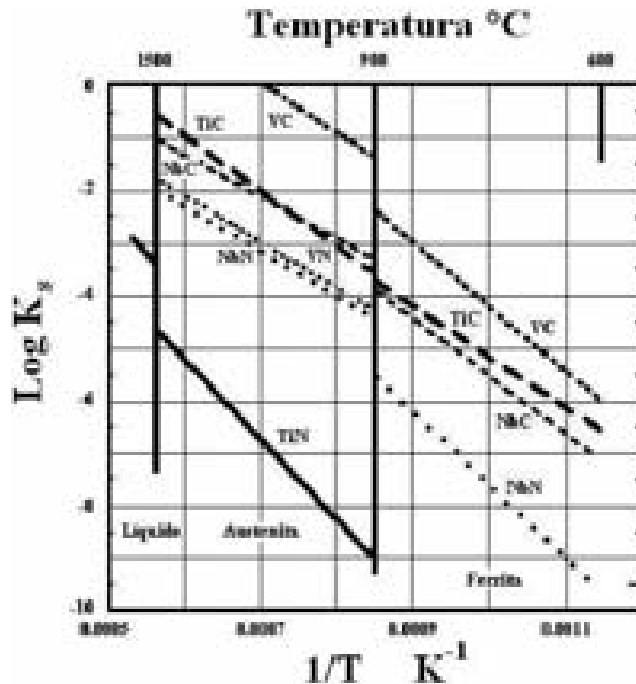


Figura 2.10: Comparación de los productos de solubilidad, carburos y nitruros de microaleación, mostrando los nitruros una mayor estabilidad sobre los carburos destacando la baja solubilidad del TiN así como la alta solubilidad del VC en la austenita. También se muestra una menor solubilidad de los precipitados en la ferrita que en la austenita a temperaturas del rango ferrítico.

Nitruro de Titanio

De todos los carburos y nitruros de microaleantes, el TiN es el más estable en la austenita debido a su baja solubilidad. En contenidos convencionales de titanio (0.01 - 0.1 % en peso), los precipitados se encuentran en forma de cubos relativamente grandes (hasta 3 micras de diámetro), que pueden ser observados en microscopía óptica y que han precipitado en estado líquido. De acuerdo con Narita [36] el producto de solubilidad del TiN se describe por la siguiente ecuación:

$$\log(\%Ti)(\%N) = 3,9 - 15000/T \quad (2.11)$$

Donde el % del elemento químico es la cantidad en peso y T es la temperatura en kelvin. Este precipitado se caracteriza por ser el más estable en estado líquido, ya que su temperatura de precipitación para el acero bajo estudio en este trabajo es de 1568°C.

Carburo de Titanio

Uno de los aspectos más delicados con la solubilidad del TiC es la presencia de nitrógeno ya que el TiN es extremadamente estable y puede precipitar como este último. Estudios de su solubilidad dentro de la austenita fueron llevados a cabo por Irvine [37] [38], en donde sugiere una fórmula para la precipitación del compuesto y está dada por:

$$\log(\%Ti)(\%C) = 2,75 - 7000/T \quad (2.12)$$

Donde el % del elemento químico es la cantidad en peso y T es la temperatura en kelvin. Que para la composición química del acero estudiado en el presente trabajo la temperatura de equilibrio del compuesto es de 995°C.

Carburo de Niobio

El NbC muestra una solubilidad mayor que la del NbN, pero entre los dos su solubilidad es bastante amplia, lo que lleva a la formación del precipitado complejo Nb(CN) que se mencionará más adelante. De acuerdo con Palmiere, [16] la precipitación del NbC está dada por:

$$\log[Nb][C] = 2,06 - (6700/T) \quad (2.13)$$

Donde el % del elemento químico es la cantidad en peso y T es la temperatura en kelvin. Resultando una temperatura de equilibrio para este precipitado de 1214°C para el presente acero.

Nitruro de Niobio

La solubilidad del NbN generalmente está basada en los cálculos termodinámicos por calores de formación y de disolución de los elementos en la matriz de hierro, sin embargo ha habido varios estudios enfocados al tema, dentro de ellos los reportados por Smith [39], que establece una temperatura de precipitación del NbN en base a experimentos realizados en atmósferas controladas de $H_2 - CH_4$, de acuerdo a la ecuación (2.14):

$$\log[Nb][N] = 4,04 - (10230/T) \quad (2.14)$$

Donde el % del elemento químico es la cantidad en peso y T es la temperatura en kelvin. Obteniendo una temperatura de equilibrio de 1071°C para este precipitado.

Carbonitruro de Niobio

Los elementos de microaleación que generalmente contienen estos aceros, que son Nb, Ti, V, reaccionan con el nitrógeno y carbono para generar nitruros y carburos respectivamente, las solubilidades de los cuales se muestran en esta misma sección. Sin embargo, los carburos y nitruros de este tipo muestran una extensa solubilidad entre ellos, ya que presentan una misma estructura cristalina cúbica además de tener parámetros de red muy similares.

El parametro de red de estos carbonitruros en consecuencia está en función de la fracción de carbono/nitrógeno, generándose un parámetro de red intermedio entre cada uno de los parámetros promedio de los nitruros y carbonitruros [34][40]. La precipitación de estos carbonitruros complejos a sido objeto de varios estudios, determinándose ecuaciones que indican el inicio de precipitación [41][42], una de ellas es la ecuación (2.15) que indica una temperatura de precipitación de 1100°C para este acero.

$$\log[Nb][C + (12/14)N] = 3,97 - 8800/T \quad (2.15)$$

Donde el % del elemento químico es la cantidad en peso y T es la temperatura en kelvin. La estabilidad de dichos precipitados es alterada o no por el tratamiento termomecánico y sus parámetros, ya que el acondicionamiento de la austenita con la temperatura de recalentamiento y los niveles de deformación influyen el volumen y grado de dispersión, de éstos precipitados de segundas fases.

Nitruro de Vanadio

Irvine [37] mostró que el producto de solubilidad en la austenita del VN incrementa ligeramente con el contenido de manganeso en el acero, de acuerdo a la ecuación (2.16):

$$\log[V][N] = (3,40 + 0,12(\%Mn)) - 8330/T \quad (2.16)$$

En donde N y V está en % en peso, T es la temperatura absoluta y el % es en peso de manganeso, en donde para el acero bajo estudio indica una temperatura de equilibrio de 790°C. Una segunda característica de los resultados de Irvine fue la ausencia de cualquier efecto del carbono sobre la solubilidad del producto, sugiriendo que el precipitado es solamente VN, en lugar que el complejo de V(CN).

Carburo de Vanadio

El producto de solubilidad del carburo de vanadio en el acero es un poco más complejo, debido a las diferencias evidentes en la estequiometría [34], indicando un fórmula química de carburo de vanadio como V_4C_3 . Sin embargo, no todos los investigadores han aceptado ésta fórmula, encontrando suficiente evidencia para un asumir un compuesto de VC [36] según la fórmula (2.17).

$$\log[V][C] = 6,72 - 9500/T \quad (2.17)$$

En donde V y C está en % en peso y T es la temperatura absoluta. Una característica importante del carburo de vanadio es que presenta una solubilidad considerablemente más elevada en la austenita que cualquier otro carburo o nitruro de los elementos de microaleación, indicando que a temperaturas bajas de austenitización (900°C), estará completamente disuelto en aceros microaleados con hasta 0.15 % en peso de vanadio. Para el presente trabajo se consideró esta fórmula, indicando una temperatura de equilibrio de precipitación de 726°C.

Precipitación de Molibdeno en Fe-C

El estudio de precipitación del carburo de molibdeno en aceros al carbono ha sido ampliamente estudiado, concluyendo que: en aleaciones con una cantidad superior al 3% en peso de Mo, se observan finos precipitados de Mo_2C después del temple [43]. Mientras que para aceros microaleados, en donde el contenido de Mo no excede el 1%, es difícil observar los precipitados de Molibdeno después del tratamiento térmico de endurecimiento. Cuando los aceros sufren un tratamiento térmico de envejecido, se pueden observar Mo_2C en forma de agujas [44].

Se ha reportado que las fases que precipitan después del Mo_2C son: $M_{23}C_6$ y M_aC_b , donde $M_{23}C_6$ tiene una composición de $Fe_{21}Mo_2C_6$ y precipita en ferrita o en límites de grano γ [45], y M_aC_b precipita con una composición de Fe_2MoC y una estructura ortorrómbica [46]. Sin embargo, el precipitado M_aC_b muestra una composición M_6C de equilibrio, donde M es el metal y C el carbono, con precipitados de Fe_3Mo_3C y Fe_4Mo_2C , precipitando en límites de grano. En aceros con contenidos de 0.10% en peso de C y 1.60% en peso de Mo, la temperatura de equilibrio es de 600°C [47].

Precipitación de Molibdeno en Fe-C-V

Se ha reportado que la secuencia de precipitación para un sistema Fe-C-Mo-V es [48]:



Lo que indica que una precipitación isotérmica de Mo con M_6C donde M sería el Mo, tomaría lugar hasta después de la precipitación del V. La cementita, que es cinéticamente más favorable, es uno de los carburos menos estables y en consecuencia, mientras comienza la precipitación de carburos, éste empieza a disolver. La tabla 2.1 muestra la secuencia de precipitación en 3 sistemas diferentes, Fe-C-Mo, Fe-C-V, Fe-C-Mo-V.

Tabla 2.1: Secuencia de precipitación en 3 sistemas diferentes, Fe-C-Mo, Fe-C-V, Fe-C-Mo-V

Sistema	Precipitado
Fe-C-Mo	Fe_3C Mo_2C $Fe_{21}Mo_2C_6 (M_{23}C_6)$ $Fe_2MoC (M_aC_b)$ $Fe_4Mo_2C - Fe_3Mo_3C$ Fe_3C
Fe-C-V	Fe_3C V_4C_3
Fe-C-Mo-V	V_4C_3 M_6C

2.1.11. Fenómeno metalúrgico del tratamiento termomecánico

Acondicionamiento de la austenita. Parámetro Sv

El acondicionamiento de la austenita tiene el propósito de crear las condiciones necesarias para obtener una estructura austenítica laminada apropiada para la nucleación de ferrita después del enfriamiento, que requiere de una alta concentración de defectos cristalinos como sitios de nucleación para los nuevos granos después de la transformación. Estos sitios son; límites de grano de austenita, límites incoherentes de maclas y bandas de deformación [42]. La densidad de estos

sitios por unidad de volumen se expresa como S_v y se define como el área total interfacial de los límites cuasiplanares por unidad de volumen y tiene las unidades de mm^2/mm^3 . La influencia de S_v en el tamaño de grano de la ferrita se muestra en la figura 2.11 [49].

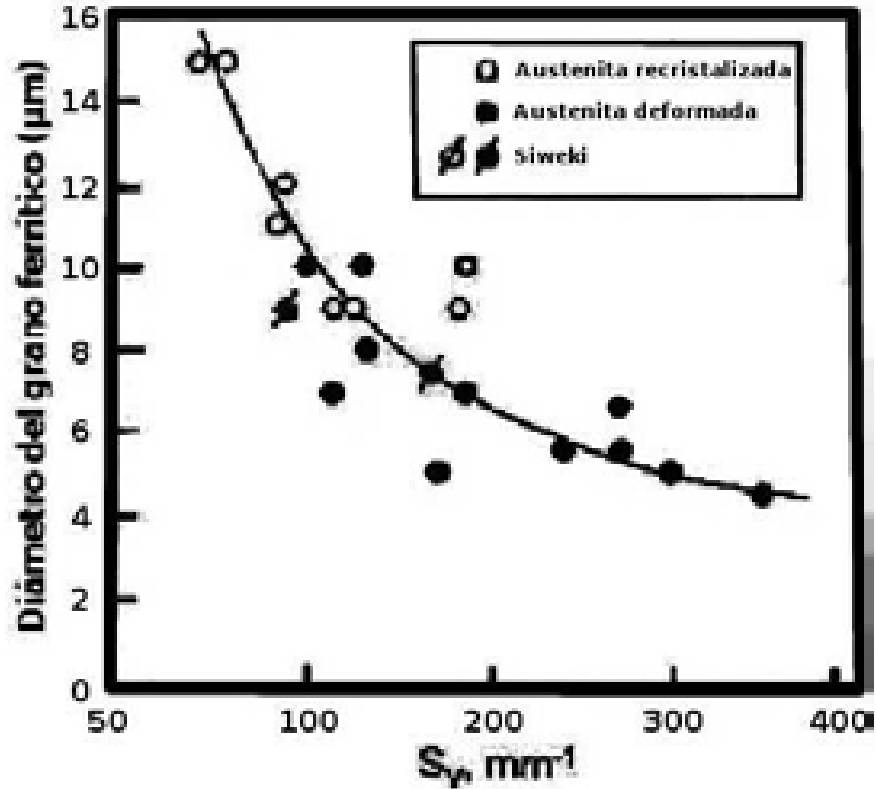


Figura 2.11: Tamaño de grano producido por austenita recristalizada y no recristalizada a varios valores de S_v .

Existen dos maneras de incrementar S_v . En la primera, la deformación ocurre a temperaturas superiores a la de no recristalización T_{NR} , que es la temperatura límite en donde los granos iniciales precalentados de austenita, se recristalizan con la deformación repetitiva en laminación en caliente, en función de: la deformación, el contenido de Nb, el parámetro de Zenner-Hollomon, temperatura de deformación, y diámetro inicial del grano austenítico, como se explica en la sección 2.1.11, llevándose a cabo el refinamiento de grano. Este proceso, que involucra recristalización repetitiva aunado a un mecanismo de inhibición del crecimiento de grano se llama recristalización de laminación controlada, este fenómeno se explicara en la siguiente sección. Es por esto, que para que exista una mayor brecha de recristalización, el acero debe tener una temperatura de recristalización baja y un pre-existente sistema de inhibición del crecimiento de grano.

En la segunda, la deformación es por debajo de la T_{NR} , y el grano permanece sin recristalizar (recristalización estática, que también se explicará en el siguiente subtema) entre cada paso de deformación, es por eso el cambio en la forma de los granos y las bandas de deformación. A este proceso se le conoce como laminación convencional controlada. La figura 2.12 nos muestra las diferencias entre los dos procesos [16].

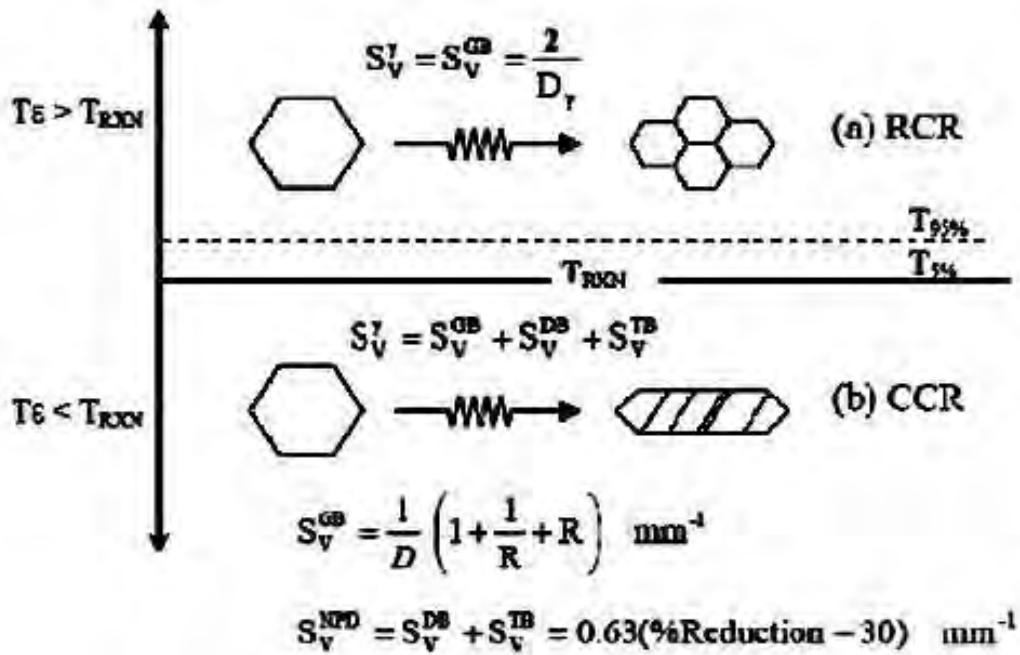


Figura 2.12: Representación esquemática de la microestructura austenítica deformada arriba y debajo de la temperatura de no-recristalización, y la correspondiente descripción de S_v , donde GB es la contribución de los límites de grano, DB es de las bandas de deformación, TB es de las maclas, y NPD los defectos cuasiplanares.

Temperatura de precalentamiento

En el proceso termomecánico controlado, la temperatura de precalentamiento tiene una gran influencia en la resistencia, tenacidad y microestructura del acero microaleado. Una baja temperatura de precalentamiento da como resultado un grano austenítico fino, que a su vez refina la microestructura mejorando la tenacidad del acero a bajas temperaturas. Además, la baja temperatura de precalentamiento disminuye la cantidad de elementos microaleantes disueltos en solución sólida dentro de la austenita, reduciendo la fracción de precipitados después del enfriamiento, disminuyendo el endurecimiento por precipitación y la resistencia del acero.

Por el contrario, a una temperatura elevada de recalentamiento se corre el riesgo de crecer de sobremanera el grano austenítico que repercutiría en un bajo refinamiento de grano y por lo tanto muy poca área de sitios de nucleación para la ferrita, es por esto la gran importancia que tiene el conocimiento del comportamiento de algunos elementos que se oponen al engrosamiento de la austenita durante el recalentamiento. [16].

Recristalización y crecimiento de grano

La recristalización y el crecimiento son dos procesos de restauración del material policristalino en respuesta a una deformación sufrida durante cualquier proceso termomecánico, el primero se refiere a la disminución de energía libre del sistema debido a la migración de las fronteras de grano de ángulo grande, mientras que el segundo fenómeno responde al nuevo equilibrio termodinámico resultado de la disminución de energía de superficie con el crecimiento de grano.

La recrystalización ha sido tema de amplia discusión y clasificada en función de las rutinas de deformación, como recrystalización dinámica y recrystalización estática.

Por otro lado, algunos autores [16] establecen otra recrystalización llamada recrystalización secundaria fuera del contexto de deformación, la cual está definida por la temperatura de crecimiento de grano anormal, T_{CG} , debida a disolución de precipitados presentes en la microestructura. En lo que al crecimiento de grano se refiere, éste está en función de la fuerza impulsora con la que se recupera el grano del material policristalino, que en procesos de conformado se refiere principalmente al porcentaje de deformación recibida en el material.

Restauración. La restauración es el proceso de recuperación microestructural (ya sea estática o dinámicamente), que involucra una serie de mecanismos cinéticos que son: extinción de defectos puntuales como vacancias y sitios intersticiales, extinción mutua de dislocaciones, organización de dislocaciones para formar celdas y sub límites, sin involucrar la migración de los límites de grano de ángulo grande reteniendo la estructura del cristal deformado [50].

El proceso de restauración depende de varios factores como son: nivel de deformación, composición química y temperatura. La restauración es generalmente favorecida a bajas temperaturas (0.4 a 0.5 la temperatura de fusión), mientras que la composición química determina el grado de restauración, por ejemplo en los metales con una elevada energía de apilamiento como el Al y Fe α , que presentan restauración dinámica, en donde aprovechan la facilidad del escalamiento de las dislocaciones para aliviar la microestructura de esfuerzos aplicados sin presentar recrystalización [30].

Recrystalización dinámica. La recrystalización dinámica toma lugar con mayor facilidad en los metales con baja energía de apilamiento, como el cobre o aceros austeníticos, donde la restauración dinámica es menor debido al escalamiento de las dislocaciones.

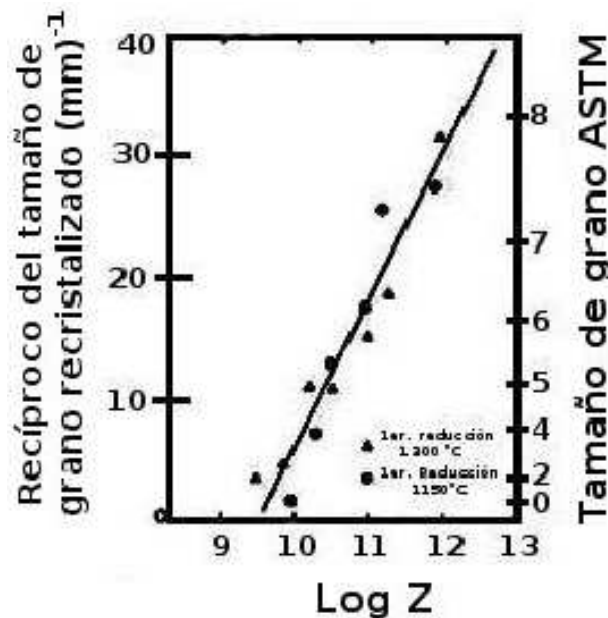


Figura 2.13: Relación entre el parámetro de Zener-Hollomon y el recíproco del tamaño de grano γ recrystalizado en un acero al niobio.

Durante la recrystalización dinámica los núcleos crecen de manera rápida al principio, sin embargo, la deformación aplicada incrementa la densidad de dislocaciones dentro del grano, disminuyendo la fuerza impulsora para la migración de la frontera y alcanzando un tamaño límite, para después comenzar un nuevo ciclo de nucleación.

La importancia de la recrystalización se basa en el desarrollo de la estructura del material durante el proceso termomecánico. Para el grano recrystalizado dinámicamente, su fracción recrystalizada está en función del parámetro de Zener-Hollomon Z que involucra la *rapidez de deformación* $\dot{\epsilon}$, el cual se muestra en la figura 2.13 [51] [52].

Recrystalización estática. La recrystalización estática es un proceso que usualmente tiene lugar en dos etapas, nucleación y crecimiento. Los núcleos son regiones de cristales casi perfectas, capaces de crecer continuamente a expensas de la matriz deformada circundante. La fuerza impulsora es la disminución de energía asociada a las dislocaciones. Si Gb^2 es la energía de una línea de dislocación, G es igual al módulo de corte, b es el vector de Burgers. La fuerza impulsora para la recrystalización es:

$$\rho = Gb^2(\rho - \rho_1) \quad (2.19)$$

Donde ρ es la densidad de dislocaciones del grano deformado y ρ_1 es la densidad de dislocaciones del grano recrystalizado [53].

Recrystalización anormal o secundaria. La recrystalización secundaria está en función de la temperatura de crecimiento de grano T_{CG} definida como la temperatura a la cual comienza un crecimiento anormal del grano o mejor dicho, en donde existe un equilibrio entre la fuerza impulsora para el crecimiento del grano F_{CG} contra una fuerza de anclado del movimiento del subgrano F_{acl} .

$$F_{CG} \approx F_{acl} \quad (2.20)$$

En donde F_{CG} es inversamente proporcional al tamaño de grano [54], donde a su vez la fuerza de anclado de las partículas presentes, F_{acl} , varía de manera inversa con el radio de la partícula [55], estableciendo que la fuerza de anclado está gobernada por la estabilidad termodinámica de dichas partículas de segundas fases y su tamaño en la austenita.

La importancia de la temperatura de crecimiento de grano T_{CG} inicia desde el precalentamiento del acero, ya que la cantidad de elementos de microaleación disueltos en la austenita influenciará en la fracción de precipitados de Nb(CN) que anclarán el crecimiento del grano, determinando ésta temperatura [16] [56] [57].

Fin de recrystalización T_{NR} . La temperatura de no recrystalización T_{NR} es la temperatura crítica a la cual por encima de ésta la austenita deformada recrystaliza por completo mientras que por debajo sólo recrystaliza de manera parcial o no recrystaliza [58], y juega un papel muy importante en el diseño del tratamiento termomecánico, ya que marca la pauta a la que la austenita deja de recrystalizar por completo, produciendo una microestructura de grano fino por la reducción aplicada, generando una mejor relación de las propiedades de resistencia y tenacidad [59].

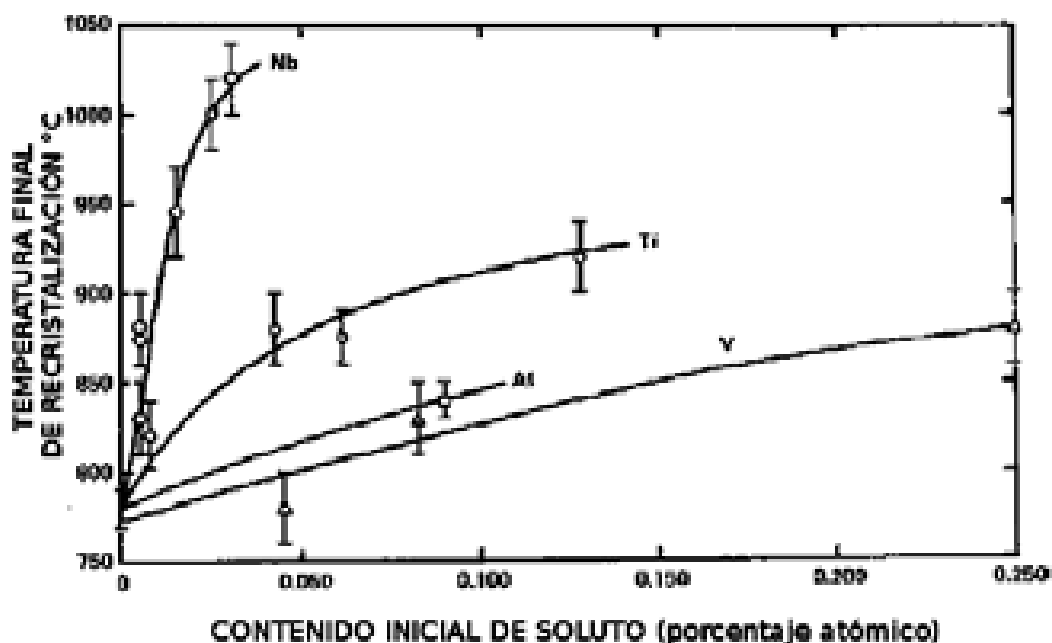


Figura 2.14: Efecto de los elementos microaleantes en la austenita sobre la temperatura de recrystalización.

El punto en el cual se detiene la recrystalización es una función compleja que dependerá de la composición química en especial del Nb como agente refinador de grano, figura 2.14 [58] y de la recrystalización metadinámica que pueda efectuarse por almacenamiento de energía durante la deformación. Barbosa [59] [60] obtuvo una ecuación por métodos matemáticos de regresión para determinar la T_{NR} en °C, la cual se menciona a continuación:

$$\begin{aligned}
 T_{NR} = & 887 + 464(\%C) + [6445(\%Nb) - 644(\%Nb)^{\frac{1}{2}}] \\
 & + [1732(\%V) - 230(\%V)^{1/2}] + 890(\%Ti) \\
 & + 363(\%Al) - 357(\%Si)
 \end{aligned} \quad (2.21)$$

Donde el % del elemento químico es la cantidad en peso. Sin embargo, esta ecuación no toma en cuenta la deformación que se le da al material durante el tratamiento termomecánico, que influye de manera directa en la disminución de la T_{NR} [61], por lo que se optó por el modelo propuesto por Dutta y Sellars [12] con las ecuaciones (2.22)(2.23), con el objetivo de establecer la T_{NR} bajo las condiciones presentes de estudio, que se establece en una de sus aplicaciones, como la intercepción de las curvas de tiempos de inicio de precipitación $T_{0,05}$ y de recrystalización completa $T_{0,95x}$ [61].

$$t_{0,05} = 3x10^{-6}[Nb^{-1}](\varepsilon^{-1})(Z^{-0,5})(e^{270000/RT})(e^{2,5x10^4/T^3}(LnK_s)^2) \quad (2.22)$$

$$t_{0,95x} = 7,64(6,75x10^{-20})[d_0^2](\varepsilon^{-4})(e^{300000/RT})(e^{((2,75x10^5/T^3)-185)[Nb]}) \quad (2.23)$$

En donde el Nb está en % en peso, ε es la deformación, Z es el parámetro de Zener-Hollomon, d_0 es el diámetro de grano primario antes de la deformación, K_s es la constante de solubilidad de las partículas principales encargadas del retardo de la recrystalización y e es la base de los

logaritmos naturales, R es la constante universal de los gases y es igual a 8.314 J/mol K, T es la temperatura de deformación en kelvin. Z está dado por la siguiente ecuación:

$$Z = (\dot{\epsilon}) \exp \frac{Q}{RT} \quad (2.24)$$

Donde $\dot{\epsilon}$ es la rapidez de deformación, Q es la energía de activación para el la composición química del acero con valor de 299,223.82 $\frac{\text{Joules}}{\text{mol}}$ [62], R es la constante universal de los gases con un valor de 8.314 J/mol K y T la temperatura absoluta en el momento de la deformación.

Una de las fallas que tiene el presente modelo es que para valores de ϵ mayores al 0.3, la predicción queda muy por encima de las observaciones [61], esto debido a que se desprecia el refinamiento de grano a grandes deformaciones permitiendo y ayudando a la recristalización del siguiente paso.

Tamaño de grano γ . A un mayor refinamiento del grano, cuando la deformación se realiza a bajas temperaturas, la recuperación disminuye considerablemente y la densidad de dislocaciones aumenta, necesitando una mayor energía para recristalizar los granos. El tamaño final del grano recristalizado varía acorde a distintos parámetros del proceso, como son; tamaño inicial, porcentaje de deformación y temperatura. Los factores para una refinación extensa del grano pueden ser entre otros: una deformación elevada ϵ a bajas temperaturas que signifique una posibilidad reducida para la recuperación y una elevada densidad de dislocaciones y limites de grano y subgrano que permita la nucleación de nuevos granos recristalizados. Gladman y Towle [51] [63] muestran que el tamaño del grano recristalizado puede ser expresado como:

$$d_{rex} = k \epsilon^{-0,5} d_0 Z^{-0,06} \quad (2.25)$$

Donde d_{rex} es el tamaño del grano recristalizado, k es una constante, ϵ es la deformación, d_0 es el diámetro inicial de grano y Z es el parámetro Zener - Hollomon, incorporando el efecto de la rapidez de deformación sobre el grano recristalizado. El TiN en los aceros microaleados con Nb-Ti que no se disuelve durante el precalentamiento, provee de un anclaje a los límites de grano previniendo un crecimiento significativo de la austenita, siempre y cuando se trate de precipitados pequeños menores a 100 μm . Aún así, existe un ligero crecimiento del grano austenítico a costa de estos precipitados, lo que sugiere que el engrosamiento que sufren algunas partículas de TiN durante la etapa previa de recalentamiento tienen un efecto limitado en dicho efecto de anclaje. Sin embargo, no es el caso para el Nb, que tiene un efecto considerable en la retención y movilidad de la frontera granular en la recristalización. Incluso en ausencia de Ti, o con un ineficiente anclado del TiN, el anclado por soluto del Nb previene un crecimiento del grano austenítico a temperaturas por encima de la T_{NR} .

Temperatura de transformación Ar_3 . De acuerdo a como se realice la laminación controlada, la deformación se puede llevar a cabo en la zona de γ o en la zona bifásica de $\gamma + \alpha$. Entonces, para tener un adecuado control de la laminación, es necesario tener el conocimiento preciso sobre dicha temperatura. Por medio de las ecuaciones (2.26) (2.27) de Kunitake y Miyoshi se pueden determinar estas temperaturas

$$\begin{aligned} Ar_1 = & 751 - 26,6(\%C) + 17,6(\%Si) - 11,1(\%Mn) - 22,9(\%Cu) \\ & - 23(\%Ni) + 24,1(\%Cr) + 22,5(\%Mo) - 39,7(\%V) \\ & - 5,7(\%Ti) + 233(\%Nb) - 169(\%Al) - 895(\%B) \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} Ar_3 = & 937 - 476(\%C) + 56(\%Si) - 19,7(\%Mn) - 16,3(\%Cu) \\ & - 26,6(\%Ni) - 4,9(\%Cr) + 38,1(\%Mo) + 12,5(\%V) \\ & + 136(\%Ti) - 19(\%Nb) + 198(\%Al) + 3315(\%B) \end{aligned} \quad (2.27)$$

Donde el % de los elementos está en peso. En los aceros laminados de forma controlada, la energía almacenada durante la deformación en la zona de no recristalización acelera la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$, o sea, la transformación inducida por deformación actúa de tal manera que eleva la temperatura de transformación [64] [51].

Tamaño de grano ferrítico. El tamaño de grano ferrítico resulta de la descomposición de la austenita, grano que deja de crecer aproximadamente a los 700°C según la ecuación (2.27). M. Suehiro [65] muestra una expresión para determinar el tamaño de α en función de la temperatura de inicio de transformación. Indicando en la ecuación 2.28, que la capacidad de maximizar el efecto del refinamiento está en función del tamaño de grano austenítico primario al inicio del enfriamiento acelerado.

$$d_{\alpha} \approx (F \exp(B - \frac{E}{T_s}))^{\frac{1}{3}} \quad (2.28)$$

donde d_{α} es el diámetro del grano ferrítico, T_s es la temperatura de transformación y está en kelvin, F es la fracción ferrítica final, E es una constante, y B es una función del tamaño inicial del grano de austenita [66].

Precipitación inducida por deformación en γ

En los aceros microaleados (Nb, Ti, V), se encuentran distintos carbonitruros precipitados, las reacciones de precipitación de dichas partículas (sección 2.1.10) indican que entre todas ellas el TiN es el único precipitado estable a las temperaturas del acero líquido y que no se disuelve durante el recalentamiento, por lo tanto, la precipitación inducida por deformación se da en los precipitados de Nb(CN) principalmente [42] [12] [67].

Como ya se mencionó antes, los requisitos para un acondicionamiento favorable de la austenita son: una gran cantidad de defectos cristalinos que sirvan como sitios de nucleación para la ferrita, junto con un sistema de partículas precipitadas que impida o retarde el movimiento de los límites de grano y subgrano asociados a la recristalización estática y crecimiento de grano.

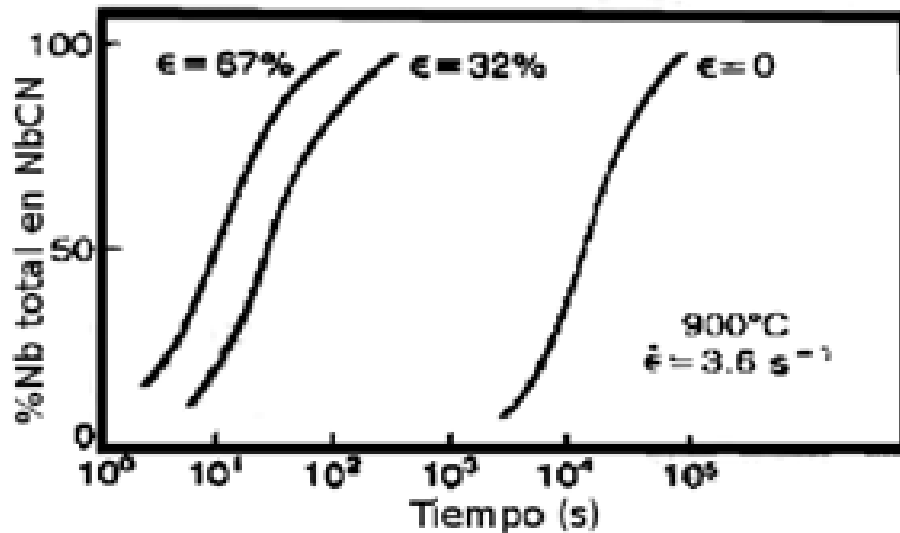


Figura 2.15: Influencia del nivel de deformación en la cinética de precipitación del NbCN a 900°C en un acero con 0.17% C-0.04% Nb-0.017% N en peso.

Varios investigadores han encontrado que la precipitación en la austenita recrystalizada es muy poca [68] [69], o sea, la deformación por arriba de la temperatura de recrystalización provee de pocos sitios para la precipitación comparativamente con la deformación por debajo de la temperatura de deformación, sin embargo como se puede observar con la figura 2.15 la precipitación es sumamente sensible al nivel de deformación [70].

Por otro lado, la interacción entre la precipitación de dichas partículas con la recrystalización según el grado de deformación, se puede analizar con el modelo de C. M. Sellars [12] expuesto en subtemas anteriores, en donde a deformaciones relativamente bajas, la energía acumulada no supera a la fuerza impulsora para la precipitación, realizándose ésta en primer lugar. Sucediendo lo contrario a deformaciones muy elevadas, encontrando que la recrystalización se completa antes que inicie la precipitación.

En cuanto a la cinética de precipitación, ésta se representa por una curva típica en forma de "C" como se indica en la figura 2.16, en donde la nariz se encuentra entre los 900 y 950°C [69] [55] [71]. Como ya se mencionó, la cinética de precipitación en la austenita sin deformar es relativamente lenta, y por lo tanto, cuando los aleantes de la austenita están en solución sólida, la composición puede permanecer constante durante el enfriamiento posterior.

El trabajo mecánico puede acelerar de manera dramática la cinética de precipitación, disminuyendo el tiempo de incubación en los últimos pasos de laminación dependiendo del grado de reducción sobre la precipitación inducida por deformación en dislocaciones y límites de subgrano [72], que de acuerdo con la teoría, la nucleación de los precipitados ocurre de manera heterogénea en dislocaciones y con un crecimiento debido a la difusión del elemento por la red misma de dislocaciones [67].

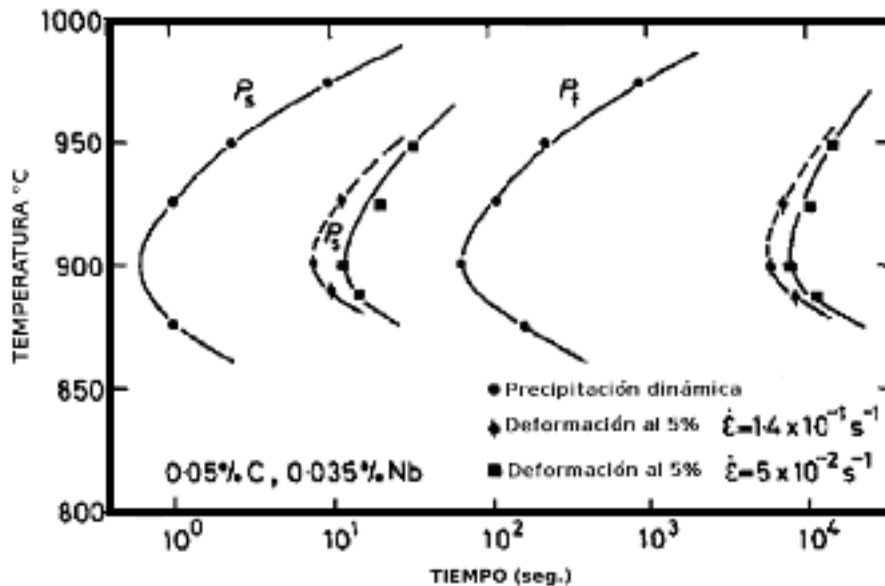


Figura 2.16: Curva C de la precipitación del Nb(CN) en la austenita, donde la nariz se encuentra entre los 900 y 950 °C, donde se aprecia la diferencia del tiempo de precipitación para un acero al 0.035 % en peso de Nb entre uno deformado y uno sin deformar.

2.2. Tratamiento termomecánico

El tratamiento termomecánico controlado nace de la laminación controlada, la cual se ha usado desde hace ya varios años, y que es una generación nueva de laminación. El tratamiento termomecánico controlado produce un acero con estructura de grano fino por medio de una composición química y un proceso de manufactura integrado desde un recalentamiento hasta un enfriamiento posterior de laminación, así, se alcanzan propiedades mecánicas específicas en determinado espesor de placa [73]. La figura 2.17 muestra el mecanismo general donde los parámetros más importantes del proceso son: temperatura de recalentamiento, deformación en zona de recrystalización, deformación en zona de no-recrystalización y enfriamiento acelerado [51].

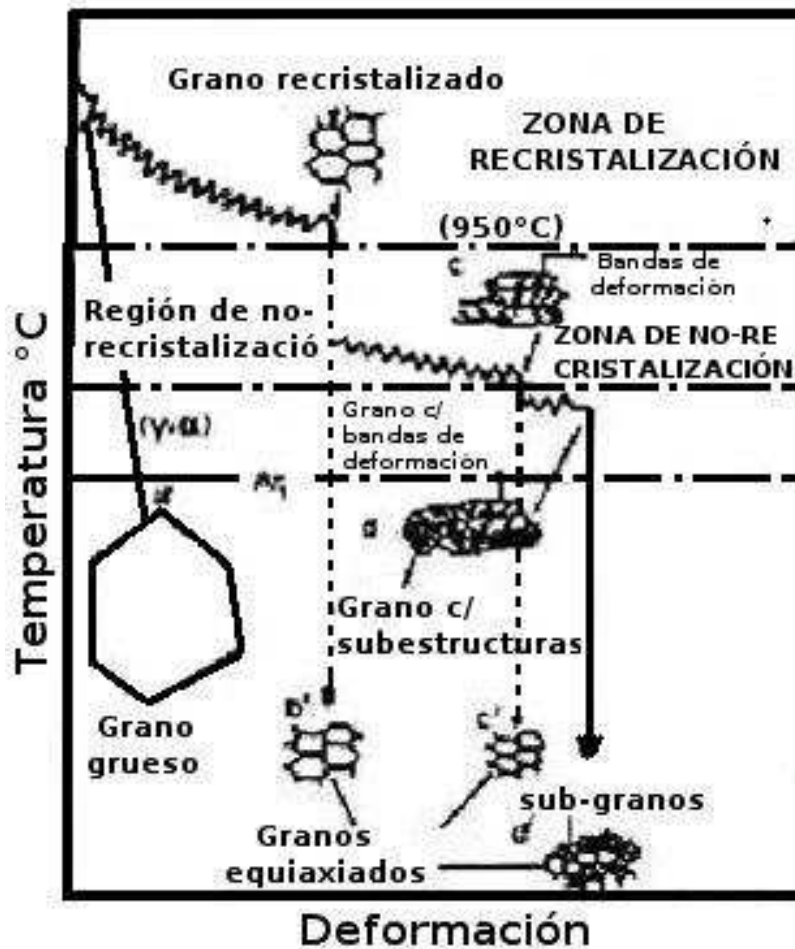


Figura 2.17: Esquema de las tres etapas del proceso de laminación controlada con el cambio de la microestructura en función de la deformación.

De los cuales se establece que, la temperatura de recalentamiento no debe ser demasiado elevada ni por tiempos muy prolongados para evitar un crecimiento desmedido del grano γ , segundo, la deformación debe llevarse a cabo por debajo de la temperatura de no recrystalización T_{NR} resultando en una austenita aplanada con una alta fracción volumétrica de límite de grano γ y un alto índice de sitios de nucleación para nuevos granos α , y tercero, el enfriamiento acelerado

debe proporcionarse desde el último paso de deformación en zona bifásica $\alpha + \gamma$ hasta los 500°C contribuyendo al refinamiento del grano ferrítico. Un enfriamiento muy rápido llevaría a la formación de una estructura bainítica o martensítica lo que disminuiría de manera considerable la tenacidad [74], la descripción de cada uno de los parámetros del tratamiento termomecánico se discutirán en los siguientes subtemas.

2.2.1. Deformación en zona de recristalización

La laminación gruesa tiene lugar a temperaturas por arriba de la T_R , y tiene por objetivo la refinación del grano austenítico por medio de la recristalización en el acero con la deformación aplicada, en el caso de la laminación controlada de los aceros microaleados, dicho refinamiento es por medio de elementos microaleantes disueltos en la estructura austenítica a elevados porcentajes de deformación [51]. El proceso de recristalización después de la nucleación de nuevos granos consta de la migración de la frontera de recristalización hacia la matriz deformada a la cual le precede un crecimiento de grano normal. El tamaño de grano recristalizado que se obtiene para diferentes temperaturas y cantidades de deformación se muestra en la figura 2.18 [75].

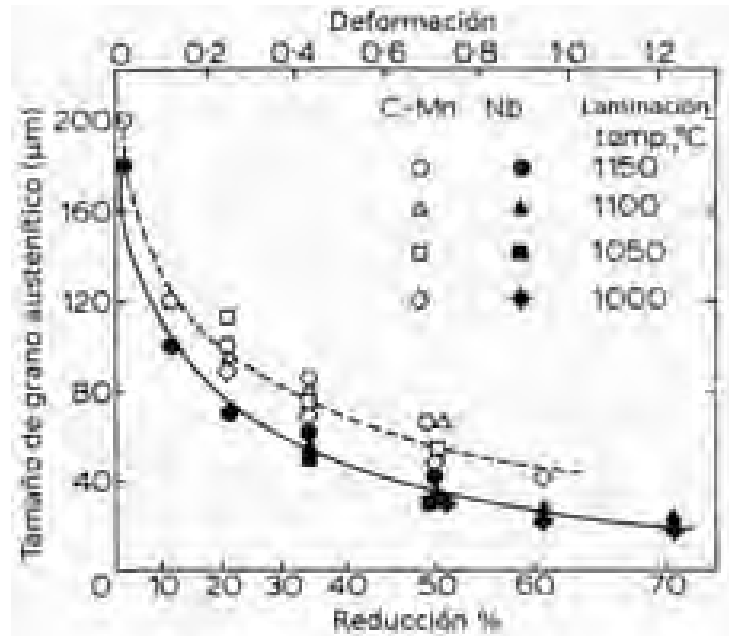


Figura 2.18: Influencia del Nb en el tamaño de grano austenítico variando el porcentaje de deformación a distintas temperaturas.

2.2.2. Deformación en zona de no recristalización

La laminación fina, se caracteriza por ser una deformación en la zona de no recristalización, tanto de $\text{Fe}-\gamma$ como de $\alpha - \gamma$, y tiene por objetivo el reducir el tamaño de grano posterior al de la laminación gruesa de una manera mecánica, o sea, en forma directa sin efectos de recuperación del grano. En los aceros al carbono la recristalización es escasa a temperaturas bajas en el área austenítica [76] [77], con la ayuda del Nb como retardador de la recristalización, se logra un estado de no recristalización, figura 2.19 [78], para este efecto retardador el Nb se debe mantener en solución sólida en la austenita antes de la deformación, de lo contrario

permanecerá sin disolver, esto se logra con una elevada temperatura de precalentamiento que de no ser así, la baja temperatura reducirá el efecto retardador del Nb [76].

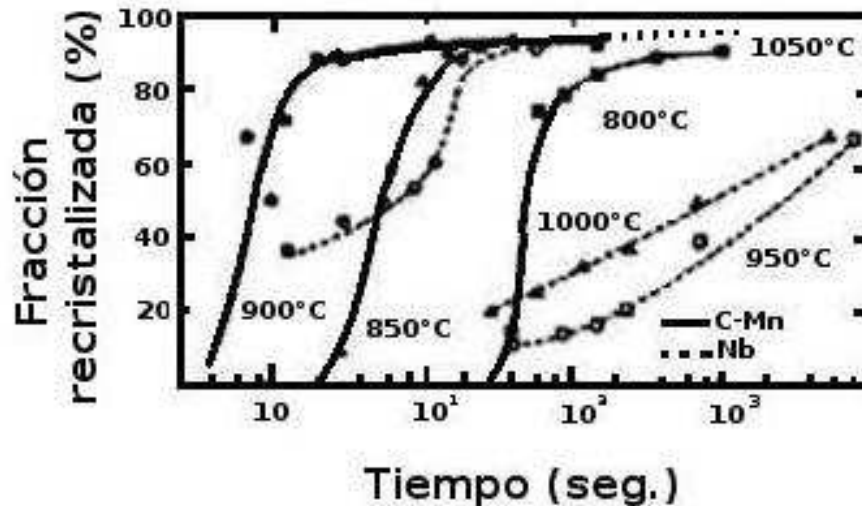


Figura 2.19: Fracción recristalizada de la austenita en función del tiempo de espera para aceros al carbono y al Niobio precalentados a 1250°C y laminados en caliente con un 30 % de deformación.

Se han propuesto varios mecanismos para explicar el efecto retardador que tiene el niobio, uno de ellos es un anclado del soluto, que indica la influencia principal del niobio como retardador en función del tiempo prolongado de incubación que necesita para el inicio de recristalización. Otro es por anclado de precipitados complejos finos de Nb(CN) que propone un retardo debido a la precipitación fina y la relación no lineal entre el tiempo de recristalización y el recíproco de la temperatura lo cual obedece a una precipitación [51], y por último, una combinación de los dos mecanismos.

En la presente investigación se ha partido de la influencia del Nb como precipitado según el modelo de Sellars [12], en donde los niveles de deformación alcanzados en la experimentación, no son suficientes para superar el tiempo de incubación de los precipitados por la fuerza impulsora de la recuperación del grano que proporciona la deformación, suponiendo así que la deformación no suprime a la precipitación.

Bandas de deformación

Al continuar la deformación en zona de no recristalización, los granos de austenita se deforman a lo largo de su estructura generando sitios preferenciales para la nucleación de nuevos granos de ferrita, estos sitios son llamados “bandas de deformación” como se mencionó en la sección 2.2, las que generalmente existen en paquetes de líneas paralelas creando un patrón de distribución heterogénea [79].

En la figura 2.20(b) se puede ver que la densidad de la banda de deformación incrementa muy poco antes del 30 % de reducción, e incrementa rápidamente arriba de este porcentaje. También se puede notar que con el incremento de la cantidad de reducción, el área del límite

de grano γ incrementa con la densidad de la banda de deformación, figura 2.20(a). Esto indica que una refinación resultante del grano α es debido a la deformación sufrida en la zona de no recristalización por la formación e incremento de dicha banda.

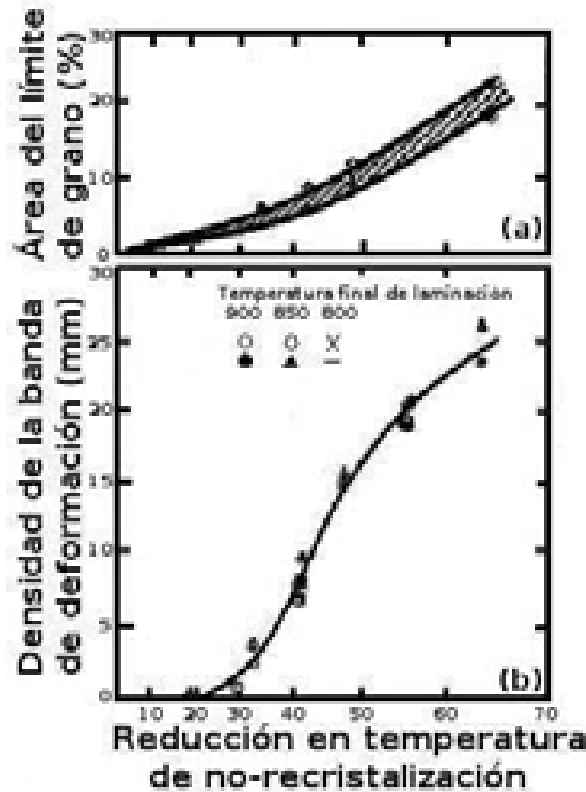


Figura 2.20: Variación en el límite de grano austenítico y las bandas de deformación en función de la reducción en la zona de no recristalización en un acero con 0.03% en peso de Nb.

2.2.3. Rapidez de deformación

Otro parámetro en el tratamiento termomecánico, y el objeto principal de estudio de la presente investigación es la rapidez de deformación ($\dot{\epsilon}$), que está en unidades de s^{-1} . La que varía durante la deformación del material a su paso por el rodillo de laminación, como se muestra en la figura 2.21, en donde θ que es el ángulo de contacto, presenta una mayor deformación y de ahí un comportamiento a la baja, es decir, varía desde un valor máximo que se encuentra inmediatamente a la entrada del rodillo, hasta un valor de cero para el ángulo de salida.

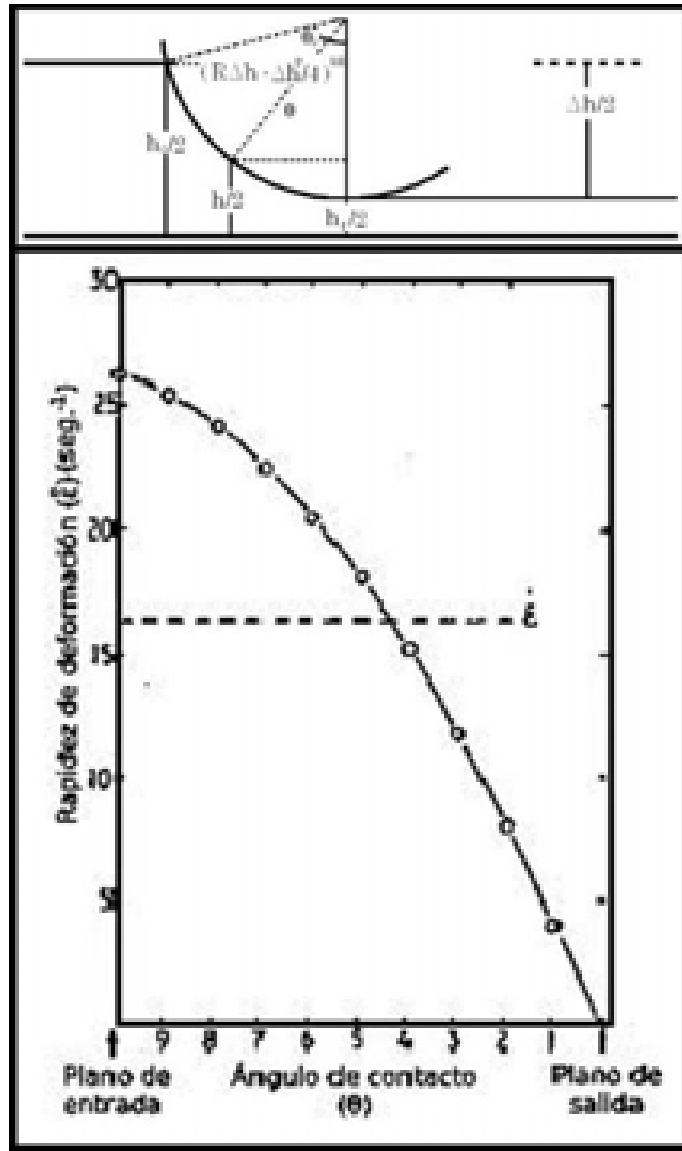


Figura 2.21: Arriba, geometría de deformación del material durante la laminación, donde θ_0 es el ángulo inicial de deformación, h es el espesor y R es el radio del rodillo. Abajo, variación y promedio en la rapidez de deformación durante la laminación en caliente.

Para fines de calculo, el flujo de esfuerzos del material es común calcularlo por la rapidez de deformación axial promedio [80], como lo muestra la ecuación 2.29:

$$\dot{\epsilon} = -\frac{2v}{\sqrt{3R\Delta h}} \ln \frac{h_0}{h_f} \quad (2.29)$$

Donde v es la velocidad radial del rodillo de laminación, h_0 es el espesor inicial del material, h_f es el espesor final y R es el radio del rodillo.

2.2.4. Temperatura final de laminación

La temperatura final de laminación y la deformación en el último paso, son parámetros importantes del proceso que afectan la resistencia y la tenacidad. Su efecto en la microestructura y propiedades mecánicas en aceros microaleados con Ti-V-Nb, se muestra en la figura 2.22 [81] donde TT representa la temperatura de transición dúctil-frágil.

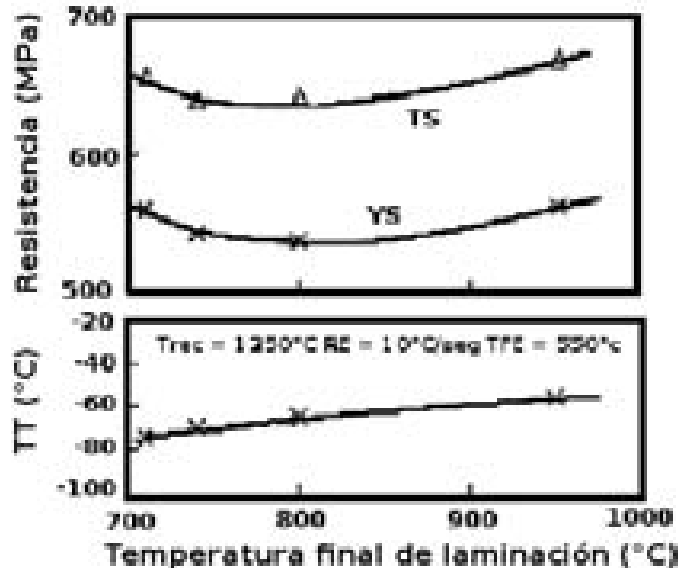


Figura 2.22: Efecto de la temperatura en la deformación final de laminación en la resistencia y temperatura de transición.

En la figura 2.22 el incremento de la resistencia se debe al tamaño pequeño de grano obtenido con una temperatura final baja de laminación, que coincide con los reportes de una temperatura baja en el rango austenítico produciendo una estructura aplanada, que es la red de granos deformados que no se recuperan por dicha deformación por debajo de la temperatura de no recristalización [82], y por ende un incremento en el área del límite de grano γ que actúa como sitio de nucleación para la ferrita, obteniendo así una resistencia alta y una temperatura de transición baja en el ensayo de impacto en el material [4].

2.2.5. Enfriamiento acelerado

El enfriamiento acelerado inmediatamente después de la deformación tiene varios objetivos, no debe de ser demasiado rápido para evitar la formación de productos microestructurales bainíticos o martensíticos que incrementen la rapidez de falla y su consecuente disminución de tenacidad, tampoco debe de ser muy lento para evitar el envejecimiento o crecimiento excesivo de precipitados que se vuelven indeseables para el deterioro de las propiedades mecánicas por causa de precipitados incoherentes en la matriz [83]. De manera general, el enfriamiento acelerado se emplea para retener la microestructura deformada de grano fino activando núcleos de ferrita dentro del grano de austenita [74] y obtener la fase deseada. Es común en este tipo de aceros con contenidos de carbono menores al 0.08% de carbono, promocionar la ferrita acicular, que resulta en la favorable combinación de alta resistencia y una temperatura baja de transición de impacto. Un aspecto importante a tener en cuenta en el enfriamiento acelerado es el grosor de la pieza, ya que a enfriamientos muy rápidos se pueden generar productos de transformación duros y frágiles, por lo que habría dificultades en obtener una microestructura homogénea.

El efecto de la tasa del enfriamiento acelerado y la temperatura final del enfriamiento acelerado en la microestructura final, resistencia a la fluencia y tenacidad de un acero con Ti-V-Nb, después de la recrystalización en la laminación controlada se muestra en la figura 2.23 donde la resistencia máxima y la resistencia a la fluencia incrementa conforme aumenta la rapidez de enfriamiento. Se puede mostrar en la misma figura que la tenacidad al impacto del acero que recrystalizó en la laminación controlada y tuvo un enfriamiento acelerado, disminuye en general conforme la rapidez del enfriamiento se eleva, esto se debe a la introducción de dislocaciones por efecto del enfriado [84].

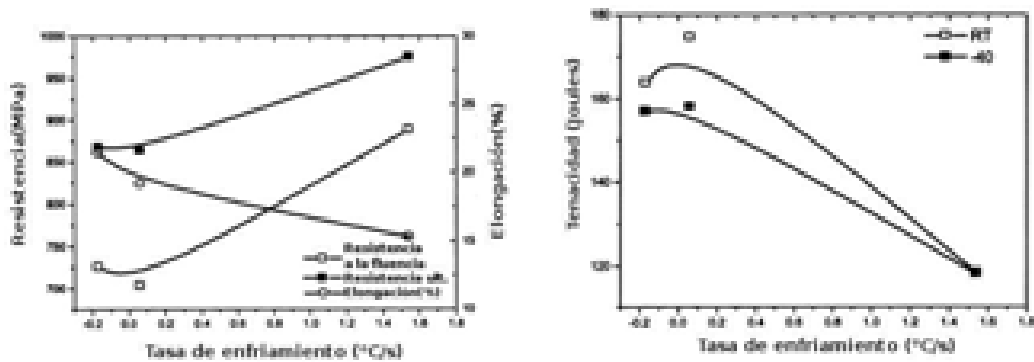


Figura 2.23: Efecto de la tasa de enfriamiento sobre la resistencia y tenacidad del acero, en donde la resistencia se eleva por la evasión de fases como ferrita poligonal que la disminuyen, entre otras. Y la disminución de la tenacidad como producto de la formación de fases frágiles como la martensita.

Es de esperarse que esta variación de propiedades mecánicas está altamente relacionada con la microestructura [4], que a su vez es producto del manejo de las variables del proceso de conformado. Hou [85] muestra la relación del tamaño de grano con la rapidez de enfriamiento, se observa que el grano α disminuye al incrementar la tasa de enfriamiento, llegando a un valor mínimo de 10°C/s. figura 2.24.

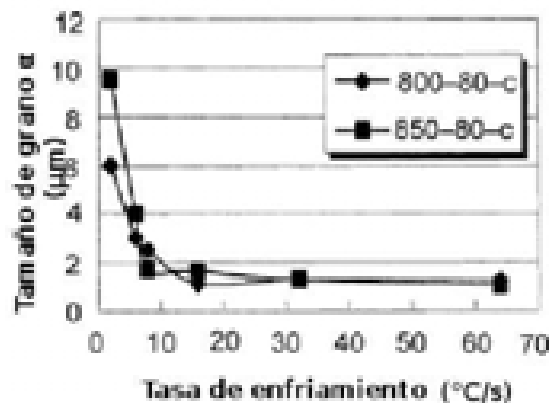


Figura 2.24: Relación del tamaño de grano variando la rapidez de enfriamiento, se puede apreciar que a mayor rapidez de enfriamiento el tamaño de grano α es menor, producto de la retención del grano refinado y deformado durante el proceso termomecánico.

2.3. Resistencia a la tensión

El ensayo de tensión es de gran utilidad para los aceros de tipo estructural, ya que es referente de las propiedades mecánicas de resistencia a la fluencia, resistencia máxima y resistencia a la fractura entre otras. La resistencia a la tensión se calcula dividiendo la carga máxima entre la sección inicial de la pieza y se denomina tensión ingenieril, a su vez, la tensión real es el resultado de dividir la carga entre la sección instantánea. La figura 2.25 muestra la diferencia en el comportamiento de estas resistencias:

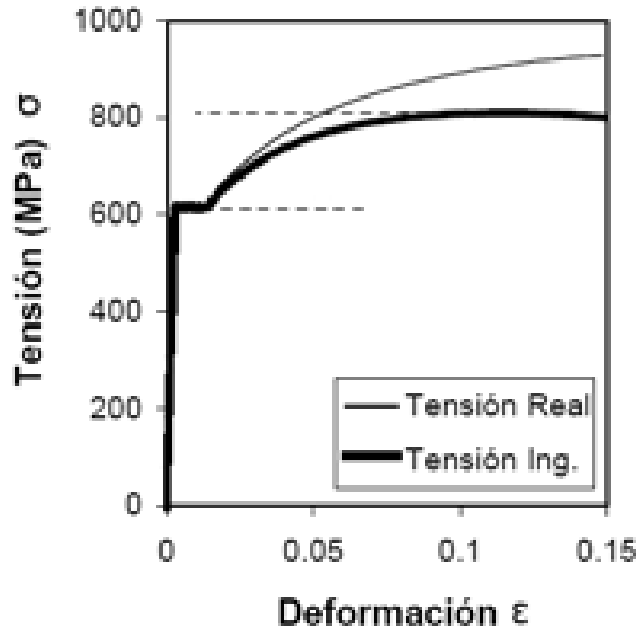


Figura 2.25: Curva típica esfuerzo-deformación obtenida en un ensayo e tensión, en donde se muestra la diferencia de resistencia real y resistencia ingenieril, la primera está en función del área transversal en cada momento de la deformación y la segunda en función del área inicial de la probeta.

Donde las expresiones que definen al esfuerzo de tensión (σ) son:

$$\sigma_{real} = \frac{F}{A} \quad (2.30)$$

$$\sigma_{ingenieril} = \frac{F}{A_o} \quad (2.31)$$

Donde F es la carga, A es el área de la sección transversal instantánea y A_o es el área de la sección transversal inicial. Y para la deformación ε :

$$\varepsilon = \sum \frac{\Delta l}{l} = \ln \frac{l}{l_o} \quad (2.32)$$

l es la longitud instantánea y l_o la longitud inicial. Teniendo en cuenta que en la deformación plástica se conserva el volumen, el producto de las áreas y longitudes es igual:

$$Al = A_o l_o \quad (2.33)$$

Dando como resultado:

$$\varepsilon = \ln \frac{l}{l_0} = \ln \frac{A_0}{A} \quad (2.34)$$

2.4. Tenacidad

Debido a la importancia que representan las propiedades mecánicas en los aceros microaleados para el transporte de gas y petróleo, es necesario hacer la medición de energía que el material absorbe antes de fracturarse, es decir, se debe evaluar la tenacidad. En la actualidad se han propuestos varios modelos que predicen esta propiedad donde la gran mayoría parte tomando en cuenta dos aspectos: que la tenacidad está altamente afectada por los fases microestructurales, mientras que la temperatura de transición dúctil-frágil está relacionada con el tamaño efectivo de grano [86].

En este tipo de aceros como ya se ha mencionado antes, la adición de elementos como el Ti, V y Nb para la formación de precipitados durante el trabajado termomecánico y el posterior mecanismo de anclado de límites de grano para el refinamiento de grano, influye de manera directa sobre la temperatura de transición dúctil-frágil, ya que esta propiedad se relaciona ampliamente con el tamaño de grano según figura 2.26.

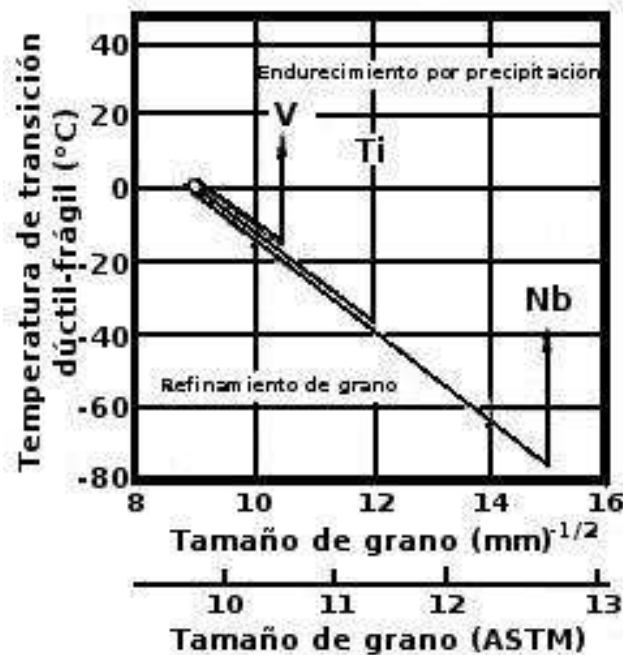


Figura 2.26: Disminución en la temperatura de transición en un acero bajo carbono microaleado con 0.05 %Nb, 0.1 %Ti, 0.1 %V en peso.

Sin embargo, se debe destacar dentro de la tenacidad los tipos de fractura que ocasionan la falla en el material, pudiendo ser de manera general: fractura frágil y fractura dúctil (las cuales se comentarán en los siguientes subtemas), donde la primera es originada por el corrimiento de falla repentino a través del material transgranular o intergranularmente, y la segunda es la que se presenta después de una intensa deformación plástica con un propagación muy lenta.

2.4.1. Fractura dúctil

Es la que resulta después de la aplicación de una carga mínima necesaria a un material dúctil, o sea, la que permite un amplio flujo de deformación plástica. Si la carga es suficiente, la fractura inicia en alguna grieta presente con un esfuerzo local σ_{local} mucho mayor que el aplicado σ , actuando como un concentrador de esfuerzos según la siguiente ecuación:

$$\sigma_{local} = \sigma + \sigma(a/2r)^{-1/2} \quad (2.35)$$

Donde a es la longitud de la grieta y r es el radio de la grieta. Entendiéndose que a una mayor aproximación a la grieta del punto de aplicación del esfuerzo (σ) aplicado, mayor será el esfuerzo local. Cuando el material contiene pequeñas inclusiones o partículas, el flujo plástico toma lugar alrededor de éstas partículas, produciendo cavidades elongadas [87], y su efecto estará en función de la fracción volumétrica de dichas partículas según Ludwik-Hollomon [88].

2.4.2. Fractura frágil

La fractura frágil se asocia a la poca o casi nula deformación plástica del material y está controlada por medio de la tenacidad. La fractura frágil puede ser de dos tipos, transgranular e intergranular. En el primer tipo, las superficies planas de los granos se observan después de la fractura, el segundo tipo aparece cuando el límite del grano se debilita por la precipitación de partículas de segundas fases o por segregación de átomos de soluto, en los dos casos la iniciación parte de una tensión principal más elevada que el valor crítico del esfuerzo de fractura para que la fractura puede ser iniciada localmente y propagarse de forma inestable, lo que se llama fractura por clivaje.

Para esta fractura se debe considerar el estado de esfuerzos en la punta de la grieta y la propagación inestable de la misma por la teoría de Griffith, ecuación (2.36), la que indica que las grietas se propagan fácilmente cuando la disminución en la energía de deformación elástica es igual o mayor a la mínima necesaria para generar nuevas superficies de fractura.

$$\sigma = \sigma_c \approx \left(\frac{\gamma}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.36)$$

Donde σ es el esfuerzo de propagación inestable de la grieta, γ es la energía superficial y $2a$ la longitud de la grieta. La ecuación (2.36) establece que el esfuerzo requerido para propagar una grieta inestable aumenta al disminuir el tamaño de la grieta [30].

Capítulo 3

Experimentación

3.1. Selección del material

El material con el que se desarrolló el presente proyecto es un acero comercial elaborado por Arcelor Mittal en Lázaro Cárdenas. Cuya ruta de procesamiento del tubo grado API X70 para mejorar la resistencia al gas amargo empieza por la alimentación del horno de arco eléctrico con hierro esponja al 100 % como carga. Después de la carga de 220 tons. en el horno de arco eléctrico, se adicionó 0.8 ton de coque, 12.5 ton de $Ca(OH)_2$ y $4100m^3$ de O_2 . Al final de la fusión se realizó un desescoriado y se vació el acero líquido en el horno olla a una temperatura de $1680^\circ C$ con un contenido de oxígeno entre 900 y 1100ppm. Inmediatamente se adicionó aluminio en cono seguido de $Ca(OH)_2$ y adiciones electrolíticas de FeMn, FeNi. Después, el acero en el horno olla es enviado al proceso de desgasificado para reducir el contenido de carbono a menos de 0.05 % en peso y a un contenido de 2ppm de hidrógeno. Durante este proceso el vacío alcanzado fue de 0.5 mm de Hg en 9 minutos.

Después, el acero líquido fue agitado con gas argón con un flujo de $15m^3/hr.$ por medio de un tapón poroso. Durante el proceso de desgasificado en vacío se adicionó Al, FeSi y CaF_2 . Por último la composición química fue ajustada con la adición de FeSi, FeNb, FeTi y CaSi. Durante este proceso el acero líquido es agitado con gas argón en tres pasos. El primer paso es con el objetivo de asegurar una disolución completa de las materias primas en el acero líquido, el segundo paso es con la intención de ajustar la temperatura para la adición de las ferroaleaciones de Nb y Ti, y la tercera fue para promover la flotación de inclusiones.

Tabla 3.1: Composición química del acero API X70 utilizado en la presente investigación, desarrollado en la siderúrgica “Mittal Steel” en Lázaro Cárdenas Michoacán, los porcentajes son en peso.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.09 %	0.29 %	1.65 %	0.018 %	0.024 %	0.1 %	0.1 %
Mo	V	Cu	Al	Nb	Ti	Sn
0.05 %	0.018 %	0.1 %	0.03 %	0.04 %	0.019 %	0.01 %
As	Pb	Sb	Ca	B	H2	N2
0.006 %	0.005 %	0.01 %	0.0025 %	0.0005 %	0.0005 %	0.006 %

La composición química es determinada por medio de una muestra directa del baño metálico. El contenido de N_2 y de H_2 se determinó en una máquina LECO T-436 y una LECO RH-402,

respectivamente, el contenido de C y S se determinó en una máquina LECO CS-444 y el resto de los elementos en un espectrómetro de masas. La composición química del acero se reporta en la tabla 3.1.

3.2. Caracterización de colada

Se caracterizó la estructura de colada con probetas de 2 x 2 x 2cm en las tres direcciones de solidificación, se atacaron con nital al 3% usando microscopía óptica para la identificación de las fases presentes, microscopía electrónica de barrido con microanálisis EDAX para la identificación de precipitados, y microscopía electrónica de transmisión para la identificación de los mismos en la matriz del material.

3.3. Estudio de crecimiento de grano

Se realizó un estudio preliminar de temperatura de recristalización secundaria, para esto se cortaron varias probetas de 2cm^3 y se calentaron a 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250 y 1300°C. La razón por la que se escogió la temperatura más elevada de 1300°C está dada en la tabla 3.2 en la que se muestran las temperaturas promedio de disolución de precipitados, arriba de éstas existe una completa disolución de carburos, nitruros y carbonitruros de niobio en la austenita según la composición química del acero y de acuerdo a las ecuaciones presentadas en la sección 2.1.10. Se espera que a la temperatura de 1300°C se asegure una completa disolución para los precipitados en el acero, incluso para los de mayor estabilidad termodinámica. Esta temperatura de precalentamiento de 1300°C no incluye la intención de disolver los precipitados de TiN, ya que presentan una temperatura de equilibrio superior a los 1556°C, o sea, superior a la temperatura de fusión del acero.

Tabla 3.2: Temperaturas de disolución de precipitados de Nb en °C para el acero bajo estudio de acuerdo a las ecuaciones presentadas en la sección 2.1.10.

	NbC	NbN	NbCN	VN	VC
API X70	1215	1063	1105	790	726

La rapidez de calentamiento fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ con una permanencia de 24 minutos a cada temperatura de austenización para ser templadas posteriormente en agua a temperatura ambiente. La concentración de Mn relativamente elevada del acero (1.65% en peso) permitió incrementar la templabilidad y minimizar la formación de ferrita proeutectoide durante el templado [89][90], esta condición microestructural permite tener una mayor exactitud en la medición del tamaño de grano austenítico.

Se les aplicó un tratamiento térmico de revenido a 500°C en una atmósfera parcialmente oxidante como ayuda en la técnica óptica metalográfica por medio de la segregación del fósforo hacia el límite de grano austenítico [41][16], y ser revelado con una solución de alcohol etílico, HCl, ácido pícrico y sulfonato de sodio como agente de mojado calentando la solución a 80°C atacando las probetas de 60 a 90 segundos para después pulirlas, se realizaron varios ciclos de atacado y pulido para obtener un buen resultado. Las observaciones se llevaron a cabo en un microscopio óptico OLYMPUS para determinar tamaño de grano austenítico comparando las imágenes obtenidas.

3.4. Determinación y comprobación de la temperatura de no recristalización

Se determinó la temperatura de no recristalización T_{NR} con las ecuaciones (2.22)(2.23) propuestas por Sellars [12], y se graficaron con el software *Mathematica*®. Se corroboró la microestructura con la observación metalográfica de muestras laminadas hasta antes y después de la T_{NR} y templadas inmediatamente en agua. Los pasos de deformación fueron hasta antes y después de la T_{NR} según los cálculos por dichas ecuaciones. Para la observación metalográfica se cortaron varias muestras del material de 2.5 x 3 x 10 cm, se calentaron a 1250 °C con una permanencia de 30 minutos para después laminarlas según la rutina programada de laminación con una rapidez $\dot{\epsilon} = 2 \text{ s}^{-1}$ y una deformación $\epsilon = 0.1$.

El procedimiento de preparación para el análisis de la microestructura fue igual al empleado para el estudio de tamaño de grano austenítico, con la ayuda de un revenido de 24 horas a 500 °C para facilitar su observación en microscopio óptico una vez atacada la muestra.

3.5. Tratamiento termomecánico

El proceso de laminación controlada se realizó en una laminadora reversible Fenn con rodillos de 136 mm de diámetro y 25 toneladas de carga figura 3.1, con una rapidez de deformación $\dot{\epsilon}$ entre 1 y 7 s^{-1} . Las muestras de acero fueron de 77 x 120 mm con 20 mm de espesor, alcanzando una deformación total de 40 %, nombradas por conveniencia para la presente investigación como E1, E3 y E7 para las rapidezces de deformación de $\dot{\epsilon} = 1, 3 \text{ y } 7 \text{ s}^{-1}$ respectivamente.

Se recalentaron a 1250°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/s en una atmósfera parcialmente oxidante, con un tiempo de permanencia de 25 minutos. Se usó un termopar de Pt/Pt-13%Rh en cada espécimen para controlar la temperatura durante la operación de laminación conectado a un milímetro MUL-600 con un software incluido como adquisidor de datos con capacidad de lectura a cada segundo.



Figura 3.1: Izquierda, Laminadora Fenn reversible. Derecha, Fotografía de una pieza deformada en caliente a la salida del tren de laminación.

La deformación se realizó en 4 pasos para las muestras según la figura 3.2, con un tiempo de 10 segundos entre cada paso de laminación. Para mantener la $\dot{\epsilon}$ lo más constante en todo momento, se consideró una pérdida promedio de 2 mm de material por cascarilla oxidada durante el recalentamiento, y se calculó partiendo de éste grosor que originalmente era de 22 mm. Inmediatamente después del último paso de deformación se enfriaron las muestras con agua en spray en dos direcciones a una rapidez de 12 y 14 y 16°C/s. hasta los 600°C para posteriormente

ser enfriadas al aire hasta temperatura ambiente. La microestructura resultante se analizó por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X.

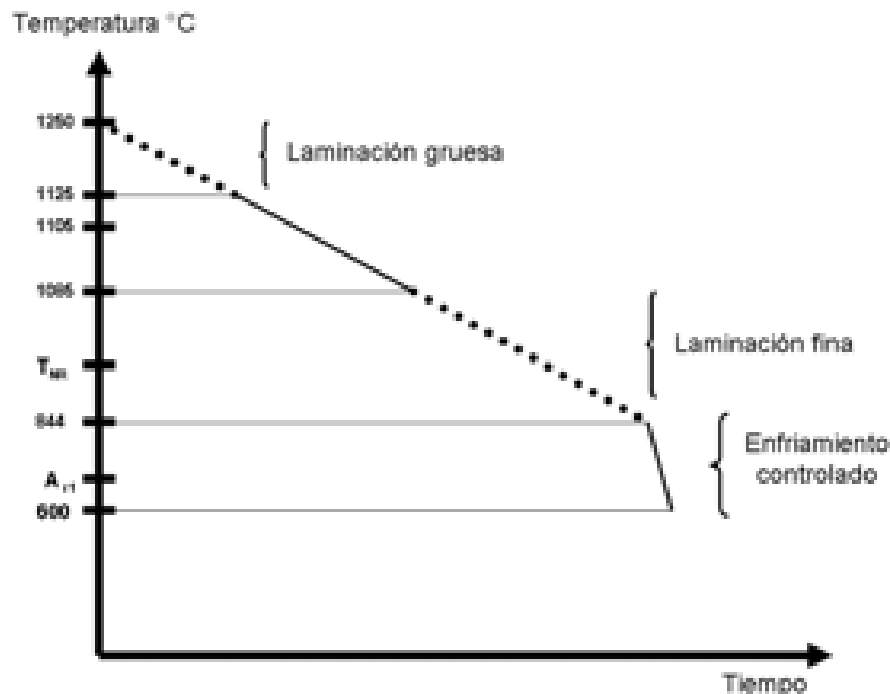


Figura 3.2: Diseño de la laminación controlada con una laminación gruesa desde los 1250 °C hasta los 1125°C y una laminación fina desde los 1085 °C hasta los 845 °C y un enfriamiento acelerado inmediatamente después del último paso hasta los 600 °C para ser enfriadas al aire hasta temperatura ambiente.

3.6. Pruebas mecánicas

3.6.1. Ensayos de tensión

Las probetas de los ensayos de tensión fueron elaboradas de acuerdo a la especificación de sub-tamaño según la norma ASTM E-8 y se realizaron en una máquina Instron 1125 con una celda de carga de 10 toneladas a una velocidad de 5mm/s a temperatura ambiente. Las fracturas resultantes se observaron en un microscopio electrónico de barrido stereoscan 440 operando a 15 kV de voltaje acelerado, con una interfaz de sistema analizador EDS (por sus siglas en Inglés; energy dispersive x-ray spectrometer).

3.6.2. Ensayos de impacto

Las muestras para el ensayo de impacto “Charpy” se maquinaron de acuerdo a las dimensiones establecidas para especímenes completos de 10 mm x 10 mm y 55 mm de longitud según la norma ASTM A370. Los impactos de fractura se realizaron con una velocidad a la llegada en el punto de impacto de 5m/s a una temperatura escogida de forma aleatoria con el requisito de ser inferior a los 0°C según la especificación de la norma API 5L ed. 41. 1995. Las fracturas resultantes se analizaron de igual manera por microscopía electrónica de barrido.

3.7. Análisis microestructural

En el presente trabajo se utilizaron varios tipos de técnicas para el análisis de la estructura metalográfica como son; microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X.

3.7.1. Microscopía óptica

La preparación de las muestras para la metalografía óptica consistió de desbaste con lijas de 120, 220, 320, 400, 600 y 1200 para después pulir con alúmina de un tamaño de 1 μm de partícula. El ataque para revelar la microestructura ferrítica consistió en la inmersión de la muestra en nital al 3% (ácido nítrico y etanol), con 10 a 15 segundos de permanencia. El tamaño de grano fue medido utilizando un analizador de imágenes acoplado a un microscopio óptico Olympus.

Tamaño de grano

Las mediciones de grano de las muestras austenizadas y templadas junto con las muestras laminadas fueron tomadas usando un analizador de imagen acoplado a un microscopio óptico. Los granos fueron medidos manualmente a través de la pantalla obteniendo su distancia a lo largo del eje X y eje Y de cada grano para ser promediada en una área de medición como se indica en la figura 3.3. Después, el diámetro equivalente de cada grano se calculó con el promedio de la distancia de los dos ejes. Debido a la magnificación de cada foto, se midieron 100 granos por muestra aproximadamente. El promedio del diámetro de grano y la desviación estándar se obtuvieron usando una hoja de calculo de Openoffice para cada muestra.

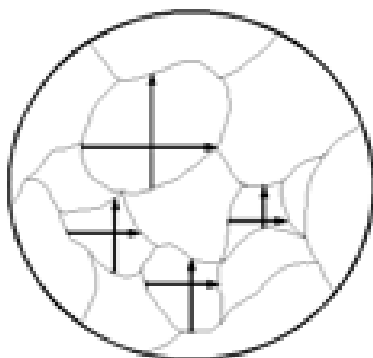


Figura 3.3: Ejemplo de medición de grano de la microestructura, midiendo en el eje X y en el eje Y de cada grano para obtener un tamaño promedio equivalente.

3.7.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se llevó a cabo en difractómetros de rayos X D5000 SIEMENS y D8-BRUKER con una radiación $\text{CuK}\alpha$ a 34kV y 20 mA con el objetivo de comprobar la condición estructural de la fase presente.

3.7.3. Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido stereoscan 440 para la caracterización y microanálisis de la microestructura operando a 15kV de voltaje acelerado, con una interfaz de sistema analizador EDS. El cual consiste en la ionización de los átomos con el haz de electrones, emitiendo una energía de rayos X característica para cada átomo, produciendo un espectro que

se gráfica en cuentas contra energía de rayos X. Las muestras caracterizadas con ésta técnica fueron preparadas de igual manera que las analizadas en el microscopio óptico consistiendo de un desbaste con lijas de la 120 hasta 1200, un pulido con polvos de alúmina de $1\mu\text{m}$ y un microataque con nital al 3%.

3.7.4. Microscopía electrónica de transmisión

Preparación de la muestra

La caracterización de precipitados, dislocaciones y estructura tanto de la matriz como de las fases presentes, se realizó con la ayuda de la microscopía electrónica de transmisión. Las muestras se adelgazaron mecánicamente hasta $50\mu\text{m}$ y cortadas en pequeños discos de 3 mm de diámetro para después ser electropulidas con un jet en dos direcciones en una solución de ácido perclórico al 5% y 95% de alcohol etílico a -20°C con un voltaje de 25V. Las muestras adelgazadas se observaron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100 en campo claro obteniendo patrones de difracción de las áreas de interés.

Difracción de área seleccionada

La difracción de área seleccionada es una de las manera más comunes para identificar precipitados, la cual consta como su nombre lo indica, de la selección de una área con una apertura para obtener el patrón de difracción. La figura 3.4 muestra la relación de la geometría de difracción con sus parámetros los cuales se describen en la ecuación (3.1):

$$R_{hkl}d_{hkl} = L\lambda \quad (3.1)$$

donde R_{hkl} es la distancia entre el punto de transmisión y el punto de difracción del plano hkl, d_{hkl} es el espacio entre los planos hkl, L es la distancia de la cámara, y λ es la longitud de onda dada por:

$$\lambda = \frac{h}{[2m_e eV_{ac}(1 + \frac{eV_{ac}}{2m_e C_l})]^{0,5}} \quad (3.2)$$

donde V_{ac} es el voltaje de aceleración, C_l es la velocidad de la luz en el vacío, h es la constante de Planck, e es la carga del electrón, y m_e es la masa del electrón.

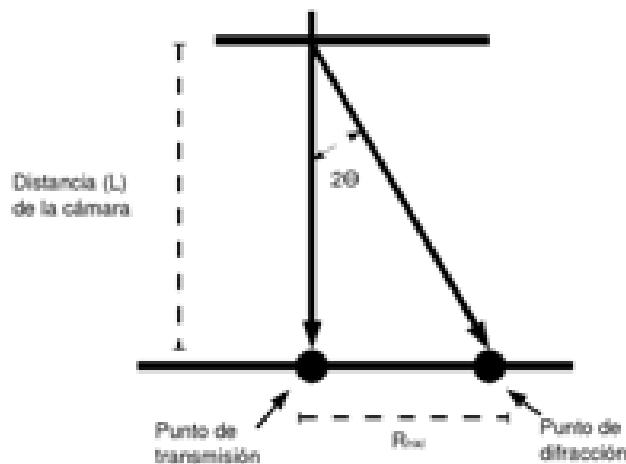


Figura 3.4: Diagrama de la geometría de difracción en el microscopio electrónico de transmisión, donde L es la longitud de cámara, R_{hkl} es la distancia entre el punto de transmisión y el punto de difracción, y θ es el ángulo de Bragg.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Estructura de colada

La estructura de colada juega un papel importante en el procesamiento de cualquier acero, ya que es indicativa de la estructura que partimos y que se va a desarrollar para obtener las propiedades deseadas del material. La microestructura del material de entrada consistió principalmente de una matriz ferrítica con zonas de perlita como lo indica la figura 4.1, que se caracterizó en las tres direcciones.

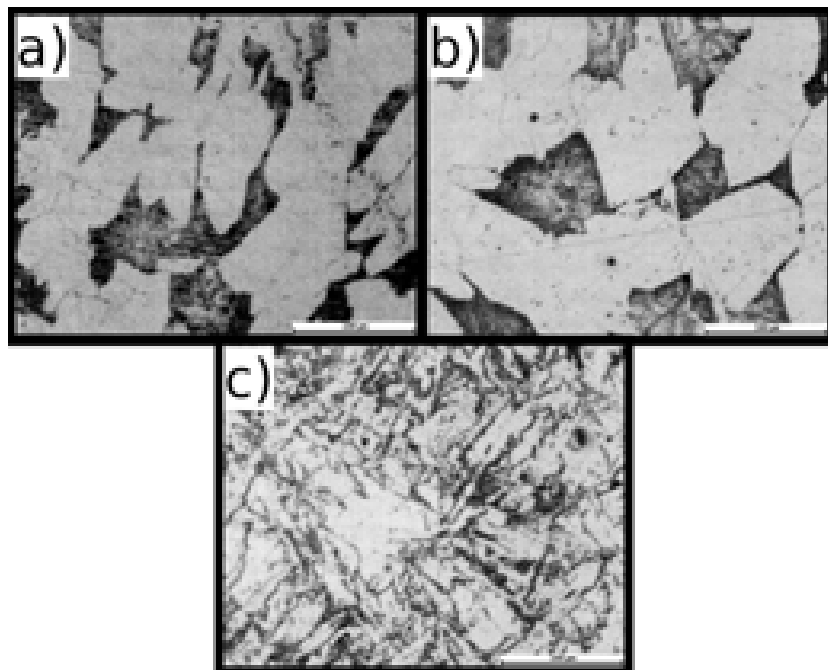


Figura 4.1: Fotografías en microscopio óptico de la microestructura de colada en especímenes pulidos y atacados con nital al 3% a) Sobre el eje X a 500X mostrando una composición de perlita en una matriz de ferrita, b) Sobre el eje Y a 500x mostrando de igual manera una matriz ferrítica con zonas de perlita y, c) Sobre el eje Z del material de entrada a 200x, apreciándose una matriz ferrítica con perlita y agujas de ferrita Widmanstatten, estructura común en las piezas de colada.

Se procedió a caracterizar la microestructura de colada de las muestras con microscopía electrónica de barrido (MEB), donde nuevamente se muestra una matriz ferrítica (en oscuro) y algunas zonas con perlita (líneas blancas alternadas), ésta vez se reportan algunos precipitados de hasta 3 micras de forma cuboide de TiN figura 4.2 que se formaron antes de la solidificación debido a la temperatura de equilibrio elevada que presentan [36], se anexa el análisis por EDS (por sus siglas en inglés Energy dispersive spectroscopy) comprobando la composición atómica puntual de los mismos.

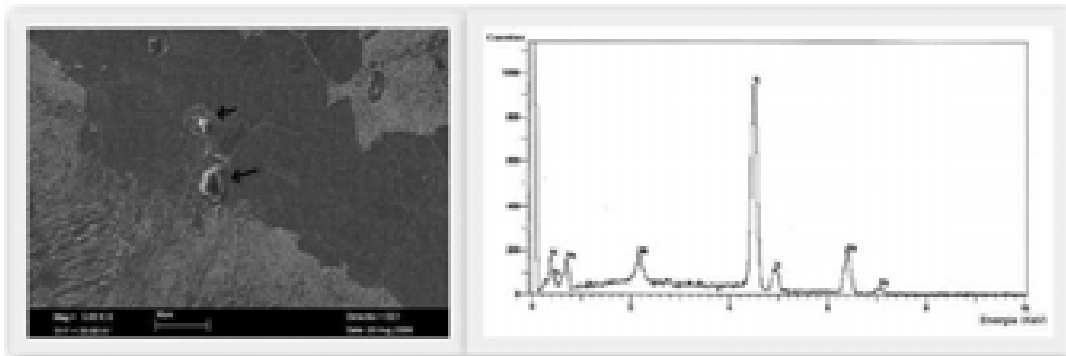


Figura 4.2: Izquierda; Fotografía a 5000X de la estructura de colada en microscopio electrónico de barrido mostrando perlita en una matriz ferrítica y algunos precipitados de TiN embebidos en la matriz, estos precipitados son de aproximadamente de 3 μ m. Derecha; Análisis por EDS de la partícula precipitada mostrando una composición atómica del 53.34 % de N, 43.38 % de Ti y 3.28 % de Nb.

Debido a que algunos de los elementos no logran coalescer o pasar a la escoria desde la etapa de desoxidación, permanecen en el baño metálico durante el resto de la aceración, dando como resultado inclusiones no metálicas segregadas en la microestructura del acero que incluso en las operaciones de vaciado, se pueden incorporar al material por reoxidación [91]. En la figura 4.3 se muestra la imagen de MEB y su respectivo microanálisis por EDS de la inclusión no metálicas de silicio y alúmina.

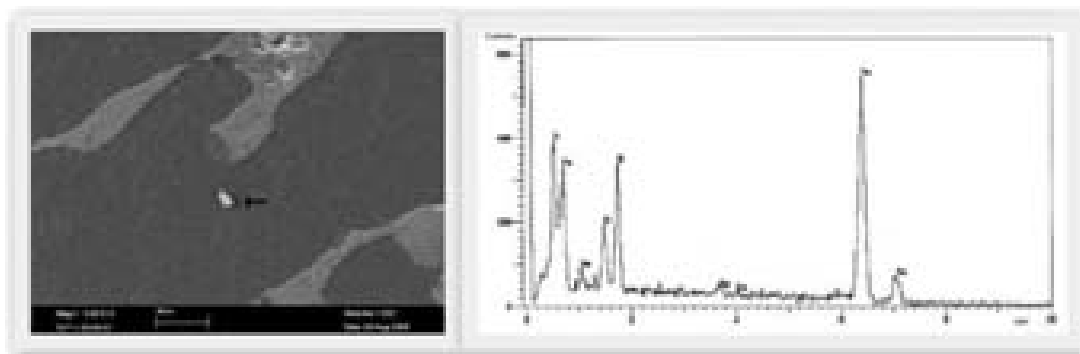


Figura 4.3: Izquierda; Fotografía a 5000X de una inclusión no metálica de $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ en la matriz ferrítica de la estructura de colada generada desde la etapa de desoxidación en la refinación del acero. Derecha; análisis EDS de la inclusión mostrando una composición atómica del 16.35 % de Si, 67.45 % de O, 8.11 % de Al y 6.37 %.

Los precipitados antes mencionados de forma cúbica de TiN, se encontraron nuevamente por medio de microscopía electrónica de transmisión y se comprobó con un patrón de difracción, como lo muestra la figura 4.4, fotografías en campo claro, mostrando una vez más su existencia desde la estructura de colada.

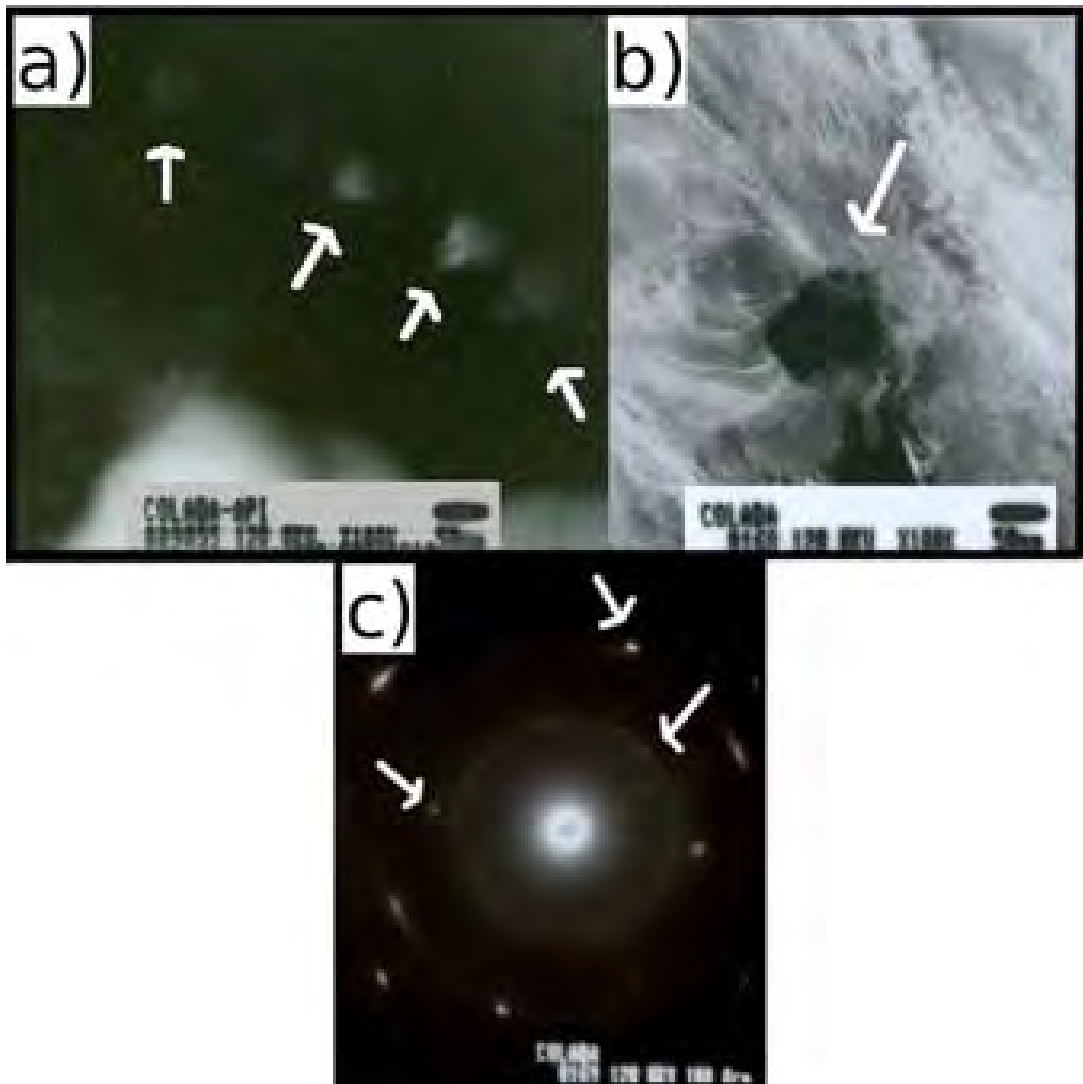


Figura 4.4: Fotografías de campo claro por microscopía electrónica de transmisión de precipitados en forma cúbica probablemente de TiN de 50nm de longitud en las estructuras de colada.

4.2. Crecimiento de grano primario

La influencia de la temperatura de recalentamiento sobre la microestructura austenítica del acero se puede observar en la figura 4.5, la que muestra la secuencia de crecimiento del tamaño de grano sin evidencia alguna de ferrita proeutectoide.

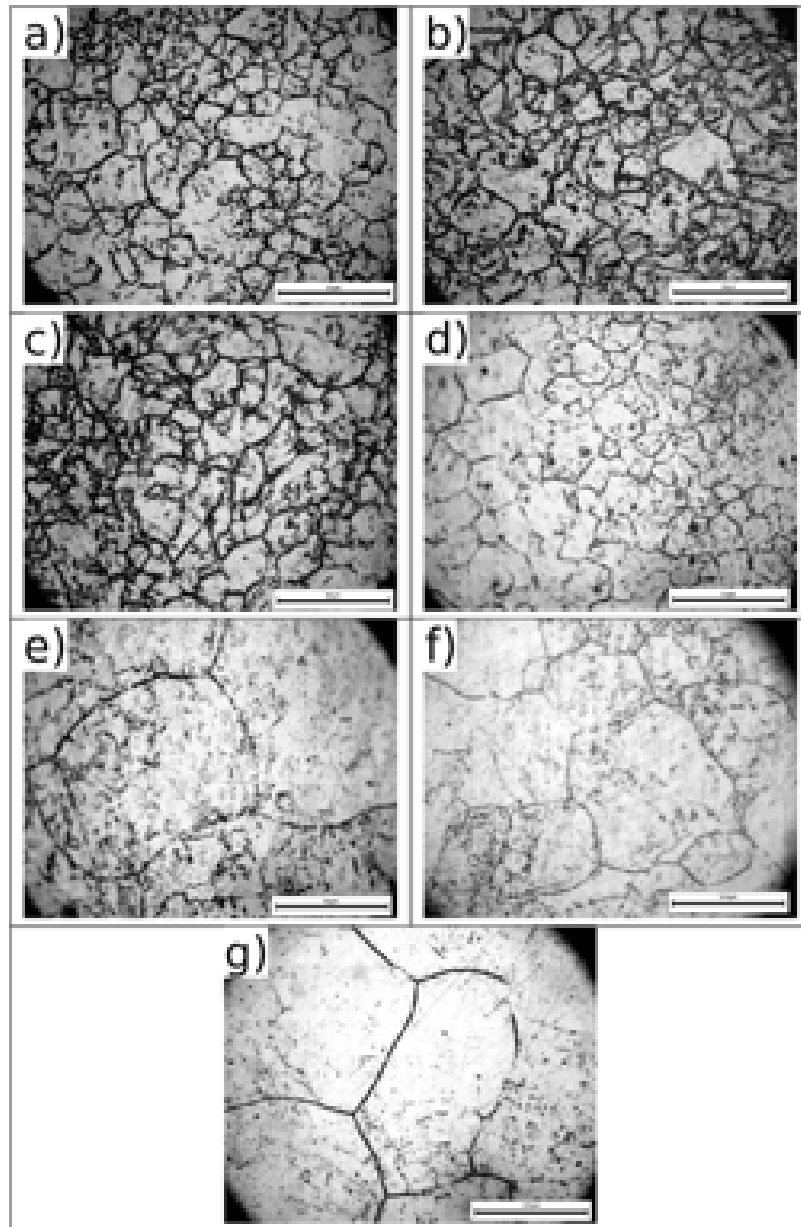


Figura 4.5: Fotografías de las microestructuras mostrando el tamaño de grano austenítico a: a) 1000 °C con un tamaño de grano promedio de $17\mu\text{m} \pm 7\mu\text{m}$, b) 1050°C con $20\mu\text{m} \pm 5\mu\text{m}$ de diámetro de grano austenítico, c) 1100°C con $22\mu\text{m} \pm 3\mu\text{m}$ de diámetro de grano austenítico, d) 1150°C con $30\mu\text{m} \pm 11\mu\text{m}$ de diámetro de grano austenítico, e) 1200°C con $79\mu\text{m} \pm 33\mu\text{m}$ de diámetro de grano austenítico, f) 1250°C con $104\mu\text{m} \pm 30\mu\text{m}$ de diámetro de grano austenítico, g) 1300°C con $170\mu\text{m} \pm 60\mu\text{m}$ de diámetro de grano austenítico.

En general, el comportamiento del crecimiento de grano en función de la temperatura de recalentamiento siempre es proporcional, sin embargo, los aceros microaleados presentan un tipo de crecimiento secundario el cual está dado por la disolución de carburos presentes en el material. Este crecimiento secundario ocurre cuando los granos de la martensita crecen sin algún obstáculo de anclaje como partículas de segundas fases de Nb(CN). Algunos investigadores [34] han estudiado las condiciones para este fenómeno, y establecen que la energía liberada por unidad de desplazamiento del grano austenítico es igual a la energía liberada por ausencia de la partícula de anclaje.

Por lo tanto, a un mayor incremento de la temperatura de recalentamiento mayor será la cantidad de elementos microaleantes que entren en solución sólida a la austenita, resultando en la disminución de la fracción volumétrica de partículas precipitadas que retarden el crecimiento del grano. La figura 4.6 muestra que la temperatura de recristalización secundaria T_{CG} se da a 1150°C cercana a la temperatura de equilibrio para la formación de precipitados complejos de Nb(CN) [42]. Esto establece que a una T_{CG} mayor, mayor será la estabilidad de los precipitados presentes en γ , estableciendo una T_{CG} en función de los elementos clave para la precipitación. Algunos estudios realizados [16] con contenidos de C, N y Nb muy similares al del acero bajo estudio aquí presente muestran una T_{CG} dentro del mismo rango aquí presentado.

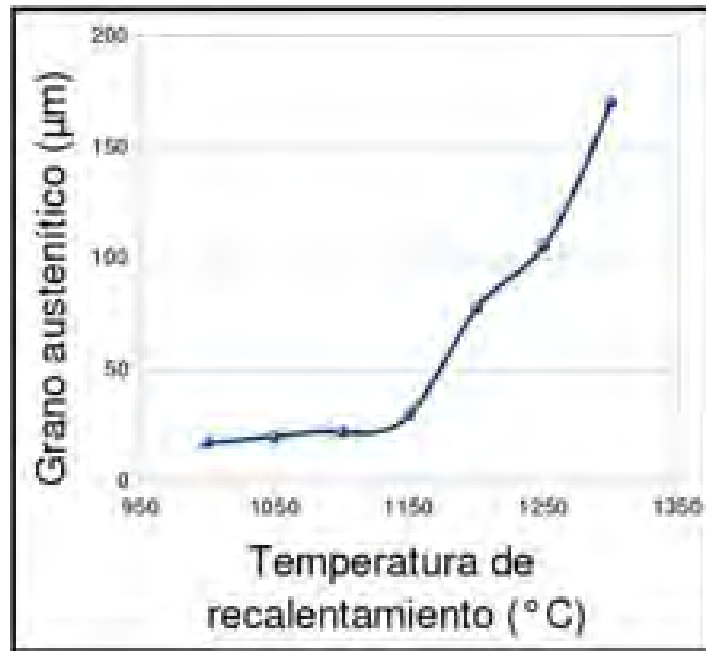


Figura 4.6: *Tamaño de grano austenítico en función de la temperatura de recalentamiento con una relación de una hora por pulgada de espesor para el acero microaleado bajo estudio.*

Como complemento se registró la dureza de las microestructuras, siendo de: 70.9HRA a 1000°C 68.4HRA a 1100°C 67.1HRA a 1200°C 59.8HRA a 1300°C mostrando concordancia con datos de dureza de austenita obtenidos en otros estudios.

4.3. Determinación de T_{NR} y acondicionamiento de γ

La influencia de los parámetros del tratamiento termomecánico sobre la microestructura austenítica deformada del material, se ven reflejados en las figuras 4.8 y 4.9. La primera muestra alcanzó 3 pasos de deformación antes de T_{NR} , mientras que la segunda se deformó en 4 pasos, con el último paso a una temperatura inferior a la T_{NR} . Las microestructuras obtenidas son muy diferentes, observando una red de grano austenítico recrystalizada en la figura 4.8 y una red de límite de grano sin recrystalizar según la figura 4.9.

Éstas figuras del grano recrystalizado y no recrystalizado, muestran una buena concordancia con el modelo de predicción de T_{NR} de Sellars [12] el cual, para las condiciones de $\dot{\epsilon} = 2$, $\epsilon = 0.1$ y con un contenido de 0.04% en peso de Nb establece una $T_{NR} = 980$, según la figura 4.7.

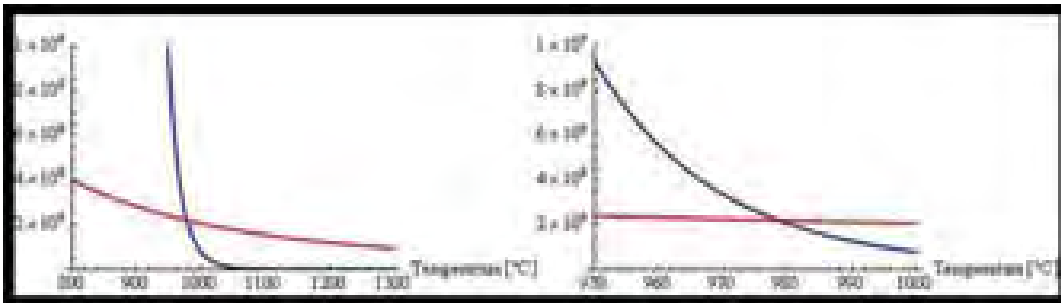


Figura 4.7: Determinación de la $T_{NR} = 980^{\circ}\text{C}$ según el modelo de Sellars con un $\dot{\epsilon} = 2$, $\epsilon = 0.1$ y con un contenido de 0.04% en peso de Nb. La imagen de la derecha muestra un acercamiento de la figura de la izquierda.

El refinamiento del grano γ es parte esencial en la ruta para una microestructura óptima con propiedades mecánicas deseables, por lo tanto, según mediciones del diámetro de grano austenítico sobre fotografías similares a la que se muestra en la figura 4.8, de las probetas deformadas hasta antes de la T_{NR} predicha por Sellars [12], y siguiendo el modelo propuesto por Palmiere en el artículo publicado por DeArdo [42], figura 2.12, indica un total de área interfacial por unidad de volumen S_v de 450 que de acuerdo con Cuddy [49], figura 2.11, anticipa un tamaño de grano α de $5\mu\text{m}$, quedando en buena aproximación con los datos de $5\mu\text{m}$ y $7\mu\text{m}$ en la tabla 4.3.

La temperatura límite para la no recrystalización, T_{NR} , es clave para una amplia brecha de refinamiento de grano, debido a que la etapa primera de deformación consta de la laminación gruesa cuyo objetivo es el refinar el grano lo más posible para que una vez llegado el final de recrystalización nucleen nuevos granos de ferrita sobre una red austenítica lo menos amplia posible y así, generar un grano ferrítico pequeño con un mejoramiento de las propiedades mecánicas.

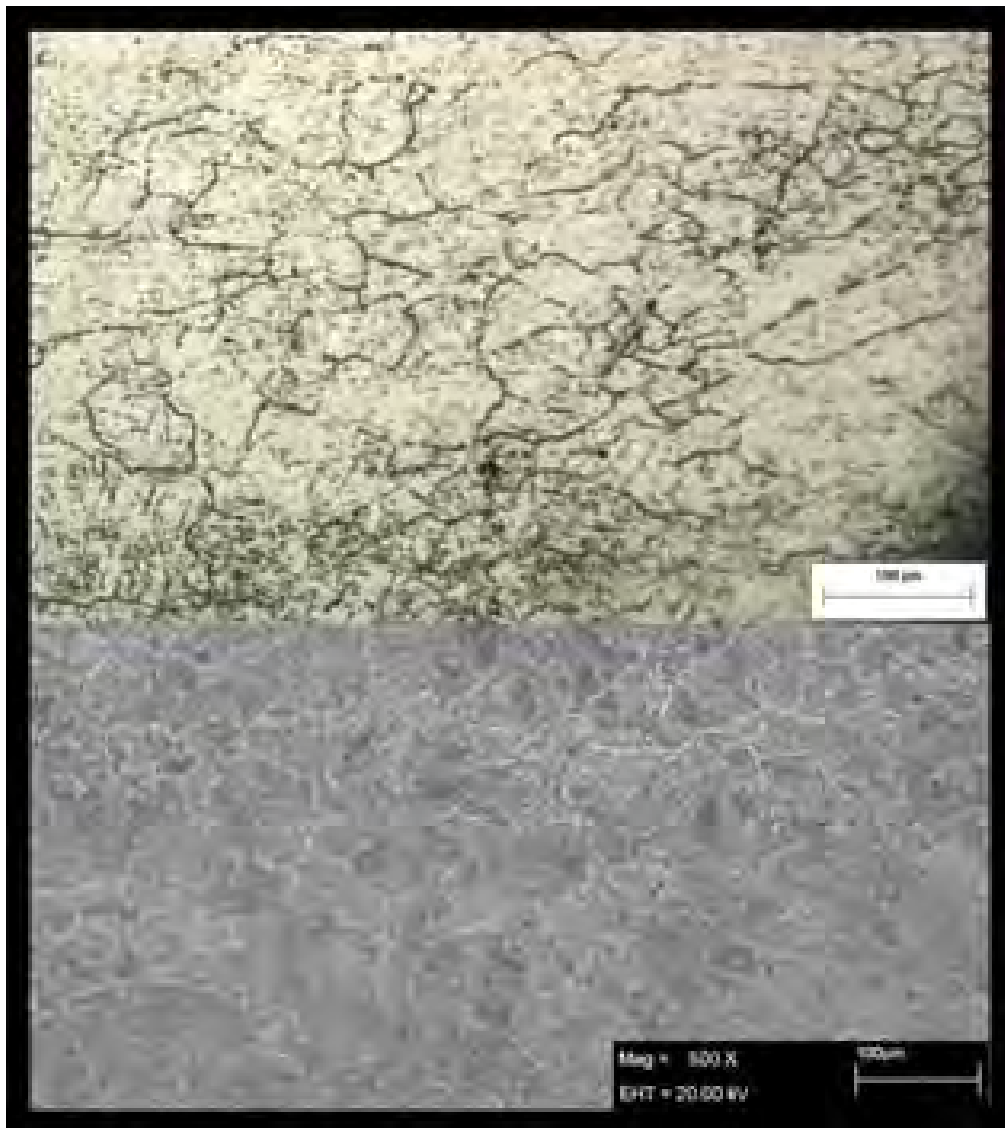


Figura 4.8: Fotografías de la muestra deformada con tres pasos de laminación a un $\dot{\epsilon} = 2$ y un $\epsilon = 0.1$ en cada paso, el último paso de deformación se dio a los 1000°C para ser inmediatamente enfriada en agua a temperatura ambiente, se observa una matriz de granos no uniformes parcialmente recrystalizados con un tamaño de grano $\gamma = 62\mu\text{m}, \pm 19\mu\text{m}$, debido a que aún se encontraba en zona de recrystalización. Arriba, fotografía en microscopio óptico a 200X. Abajo, fotografía por microscopio óptico de barrido.

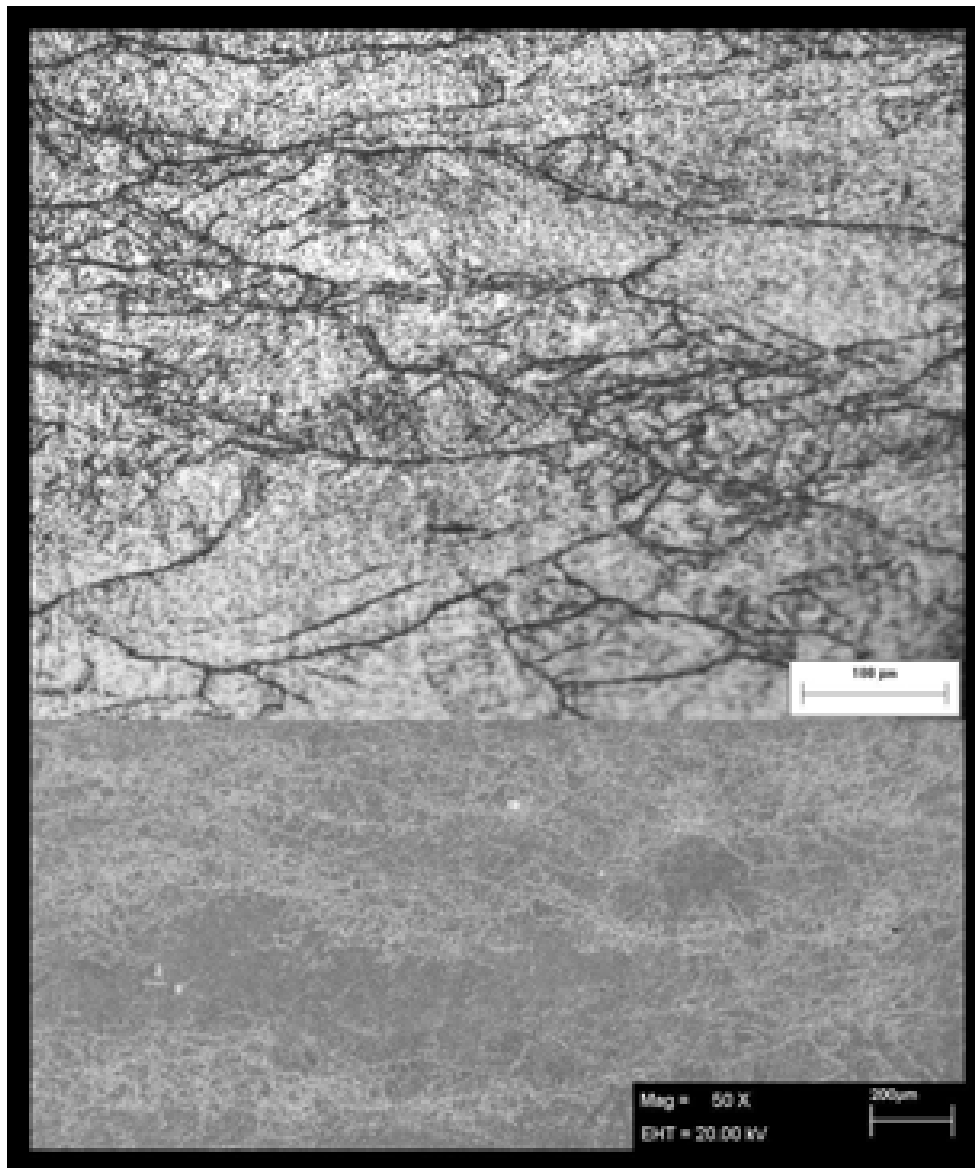


Figura 4.9: Fotografías de la muestra deformada con cuatro pasos de laminación a un $\dot{\epsilon} = 2$ y un $\epsilon = 0.1$ en cada paso, el último paso de deformación se dio a los 950°C para ser inmediatamente enfriada en agua a temperatura ambiente, se observa una red de granos γ deformados a lo largo de la dirección de laminación. Arriba, fotografía en microscopio óptico. Abajo, fotografía con un microscopio electrónico de barrido.

4.4. Tratamiento termomecánico

4.4.1. Parámetros

Debido a que del procesamiento del material dependerán las propiedades mecánicas y microestructura de éste, es de vital importancia el determinar cuidadosamente los parámetros de la laminación controlada, dichos parámetros de la laminación fueron: rapidez de deformación $\dot{\epsilon}$, temperatura de deformación T_{def} , deformación(ϵ), temperatura de recalentamiento, temperatura inicial T_0 y final de enfriamiento T_f , y rapidez de enfriamiento en $^{\circ}\text{C s}^{-1}$, las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 muestran los diagramas del tratamiento termomecánico experimental que fueron resultado del proceso de laminación en caliente con enfriamiento controlado según se planeó en la figura 3.2. La tabla 4.1 resume los datos de dichos diagramas:

Tabla 4.1: Parámetros de la laminación controlada de las muestras de 20mm de espesor.

$\dot{\epsilon} = 1$	$\dot{\epsilon} = 3$	$\dot{\epsilon} = 7$
1104°C 1035°C 953°C 858°C	1135°C 1058°C 865°C 752°C	1114°C 1067°C 1012°C 957°C
$\epsilon_{tot} = 0.4\%$	$\epsilon_{tot} = 0.4\%$	$\epsilon_{tot} = 0.4\%$
$T_0 = 777^{\circ}\text{C}$ $T_f = 600^{\circ}\text{C}$	$T_0 = 750^{\circ}\text{C}$ $T_f = 600^{\circ}\text{C}$	$T_0 = 800^{\circ}\text{C}$ $T_f = 593^{\circ}\text{C}$
12°C /s.	15°C /s.	16°C /s.

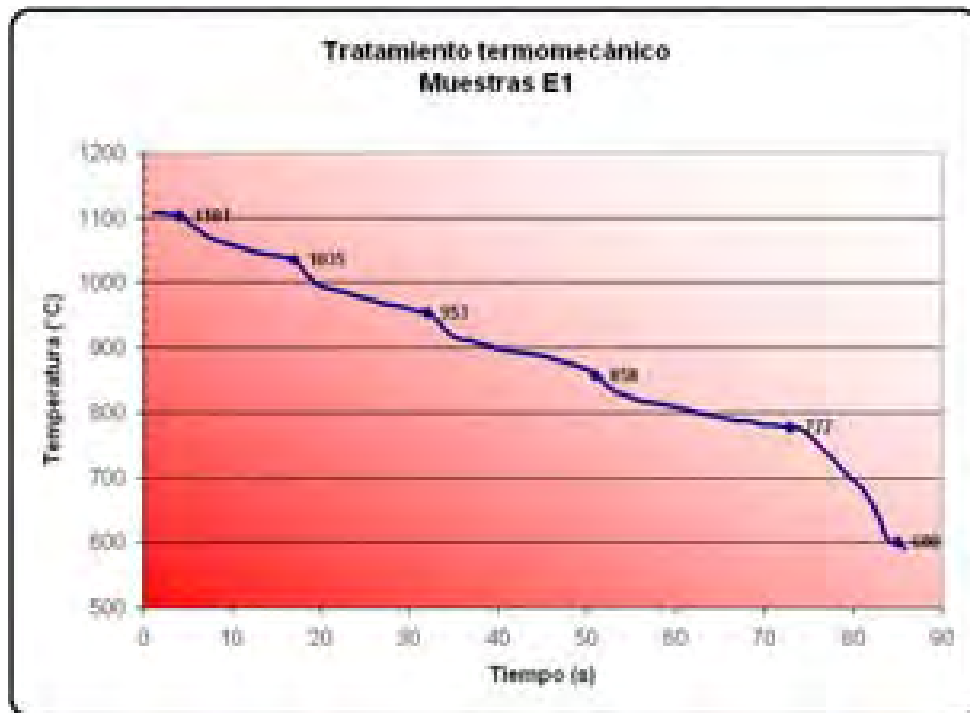


Figura 4.10: Diagrama experimental de laminación Muestras E1, con las temperaturas de deformación antes y después de la temperatura T_{NR} de 1104, 1035, 953 y 858°C con una rapidez de enfriamiento de 12°C/s hasta 600°C

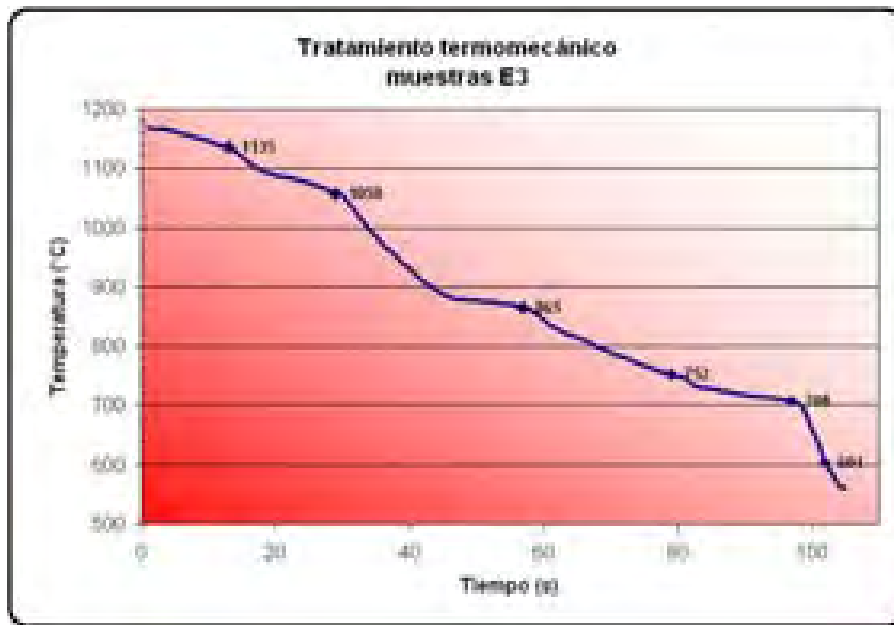


Figura 4.11: Diagrama experimental de laminación Muestras E3, con las temperaturas de deformación antes y después de la temperatura T_{NR} de 1135, 1058, 865 y 752°C con una rapidez de enfriamiento de 14°C/s hasta 600°C

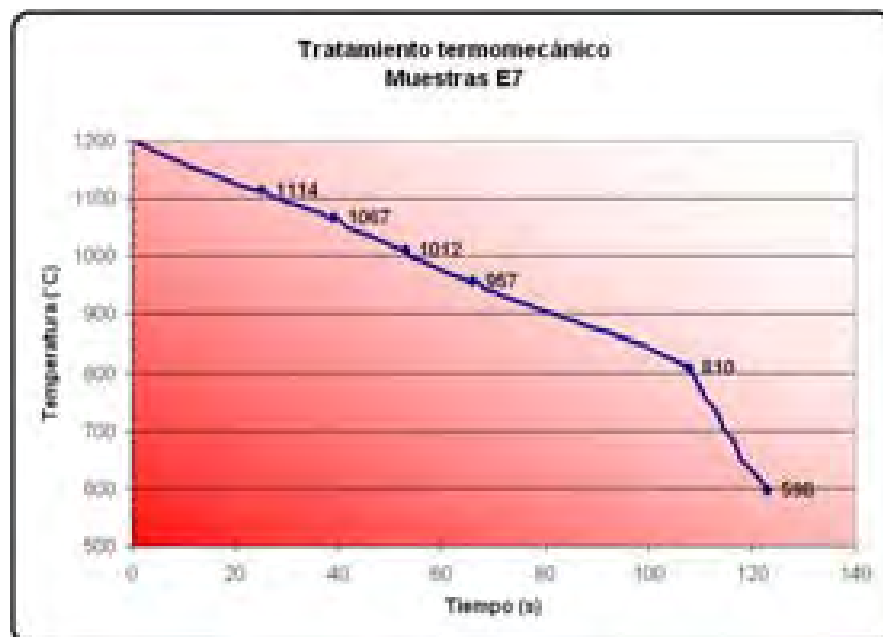


Figura 4.12: Diagrama experimental de laminación Muestras E7, con las temperaturas de deformación antes y después de la temperatura T_{NR} de 1114, 1067, 1012 y 957°C con una rapidez de enfriamiento de 16°C/s hasta 600°C

Ya que en el equipo de laminación (Fenn reversible), sólo pueden controlarse de manera precisa reducciones de hasta 0.25mm, los pasos de laminación tuvieron que modificarse para un mejor manejo en cada prueba experimental, aún así, el margen de error para cada paso fue de 3.5 %, 5.1 %, 9.6 % y 12.7 % con un 0 % de error acumulativo, ver figura 4.13.

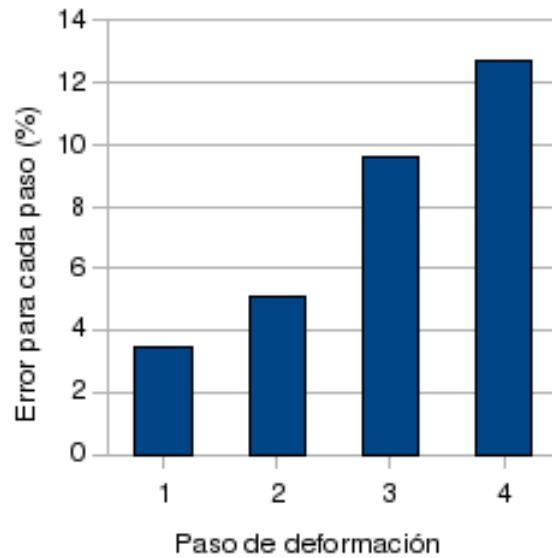


Figura 4.13: Porcentaje de error en cada paso de deformación por manejo del equipo de laminación.

Esto repercutió en una modificación del $\dot{\epsilon}$, sin embargo la variación fue mínima como se muestra en la figura 4.14:

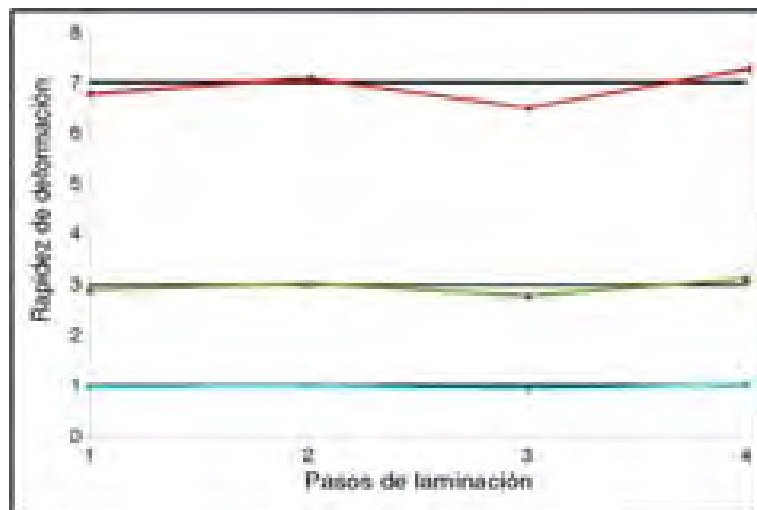


Figura 4.14: Cuadro de control de la variación de $\dot{\epsilon}$ en cada paso de laminación.

La rapidez de enfriamiento calculada con el adquisidor de datos se registró sacando la pendiente entre el inicio y final de enfriamiento registrada a cada segundo, en cuanto a la deformación (ε), ésta sólo varió $\pm 0.01\%$ en cada paso.

4.4.2. Microestructura

Fases microestructurales

Las microestructuras de los aceros HSLA son muy variadas así como complejas, ya que es el resultado de los parámetros durante el procesamiento del material y el manejo de los mismos, las fases obtenidas en las microestructura son varias en las que por lo general incluyen a la: ferrita poligonal, ferrita cuasipoligonal, ferrita Widmastatten, ferrita acicular, bainita granular, bainita ferrítica y martensita, siguiendo un orden a la baja en la temperatura de transformación. En el presente trabajo de tesis, sólo se comentarán las fases de ferrita acicular y ferrita bainítica, por presentarse en las microestructuras obtenidas según las figuras 4.15, 4.17, 4.18 y 4.19.

La ferrita acicular es la que más confusión presenta a la hora de ser definida, Smith [92] fue uno de los pioneros en acuñar esta terminología para los aceros bajo carbono, en base a sus trabajos en aceros con menos de 0.06% en peso de C y al Mo - Nb, considerando una transformación desde bainita superior en estado de no deformación a ferrita acicular, cuando la transformación se daba por enfriamiento acelerado en una laminación controlada.

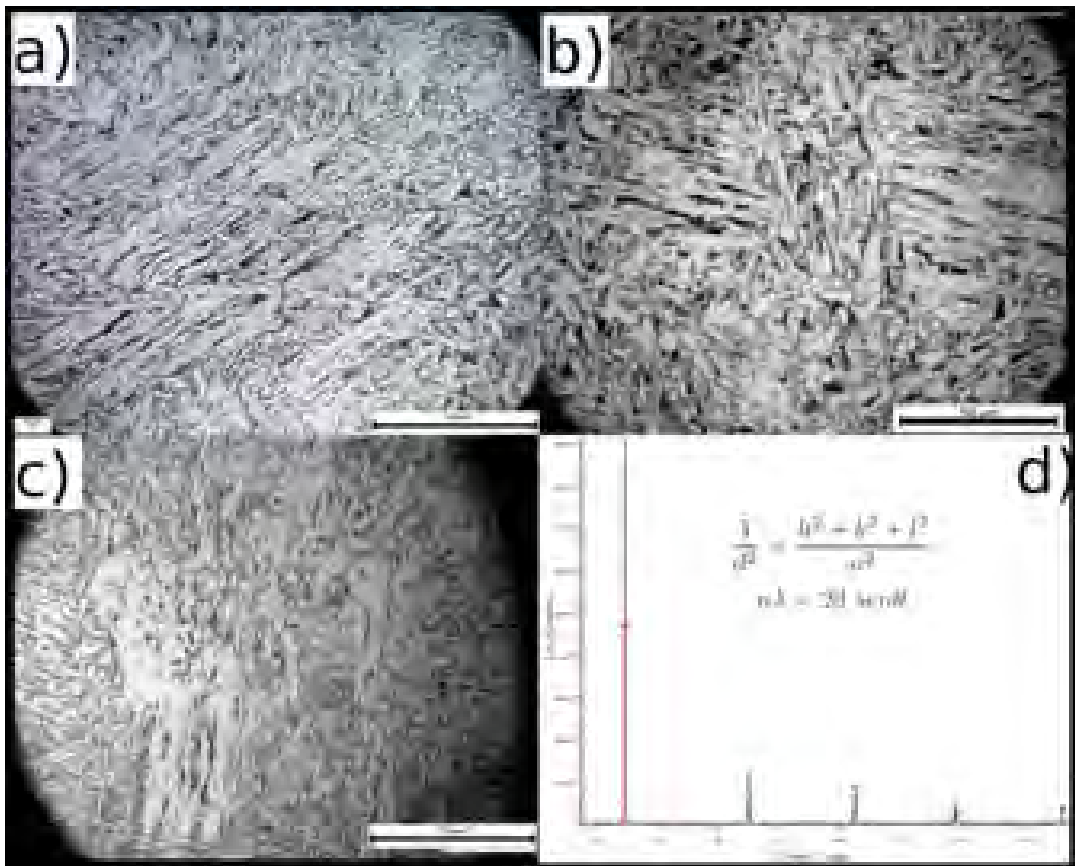


Figura 4.15: Fotografías por microscopio óptico de las muestras laminadas en caliente con una rapidez de deformación de $1s^{-1}$ caracterizada en las tres direcciones, (a) paralela al eje de laminación, (b) perpendicular al eje de laminación, (c) perpendicular al eje de laminación y (d) difractograma de la muestra E1 comprobando su condición de ferrita mostrando una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

La ferrita acicular se caracteriza por componerse de granos finos de ferrita no equiaxial con un tamaño variado y en una distribución aleatoria en donde la red de límites de grano austenítico se borra por completo. Por su parte, la ferrita bainítica se caracteriza por ser compleja en composición, ya que presenta una forma distinta a la ferrita acicular, componiéndose de una estructura fina de placas paralelas con puntos de cementita a lo largo de ellas atravesando el grano austenítico como se observa en la figura 4.15 por microscopía óptica en las tres direcciones del acero laminado.

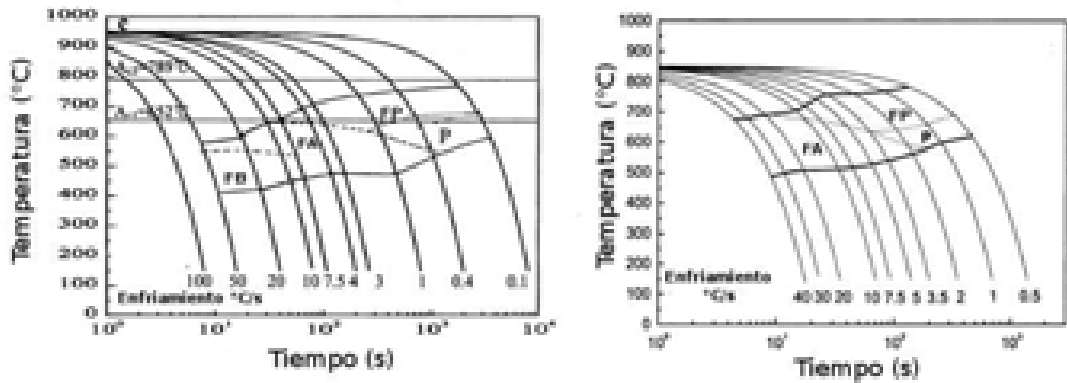


Figura 4.16: Diagrama de las transformaciones continuas de enfriamiento para un acero con 0.077 %C - 0.04 %Nb en peso, determinados por calorimetría. Derecha, acero sin deformación con registro de fases con enfriamientos desde 0.5 hasta 40 °C s⁻¹, partiendo de una temperatura de 850 °C. Izquierda, registro de fases del acero con la misma composición con 40 % de deformación con enfriamientos desde 0.1 hasta 100 °C s⁻¹, partiendo de una temperatura 950 °C

Las fotografías de los incisos (a) de las imágenes 4.15 4.17 y 4.18, muestran la zona deformada en la dirección de laminación donde se observa la traza del grano austenítico deformado compuesto de placas de ferrita bainítica a lo largo del grano, algunas zonas oscuras de perlita y algunos granos finos no equiaxiales que son de ferrita acicular. En las fotografías de los incisos (b) ya no se observan la trazas de los granos γ aunque se siguen observando las mismas fases de ferrita acicular como granos no equiaxiales de tamaño pequeño, algunas zonas oscuras de perlita, en el inciso (c) se puede apreciar los mismos granos no equiaxiales de ferrita acicular, arreglos de placas paralelas de ferrita bainítica y algunas zonas oscuras de perlita.

Estas fotografías muestran congruencia con las estructuras predichas por Ming-Chun Zhao [5] mediante sus diagramas de transformación por enfriamiento continuo como se muestra en la figura 4.4.2 del trabajo de éste autor, para una acero de similar composición química (0.077 %C-0.04 %Nb en peso) y para enfriamientos de la misma magnitud usados en el presente trabajo de 12 a 16 °C s⁻¹.

En los incisos (d) de las figuras 4.15 4.17 y 4.18, se muestra el difractograma de rayos X de las probetas, en donde d es la distancia interplanar cristalina, a es el parámetro de red del material, λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de difracción y hkl los índices del sistema de planos. Indicando una estructura cubica centrada en el cuerpo (BCC) de las muestras laminadas y enfriadas de manera acelerada como se indicó en la experimentación.

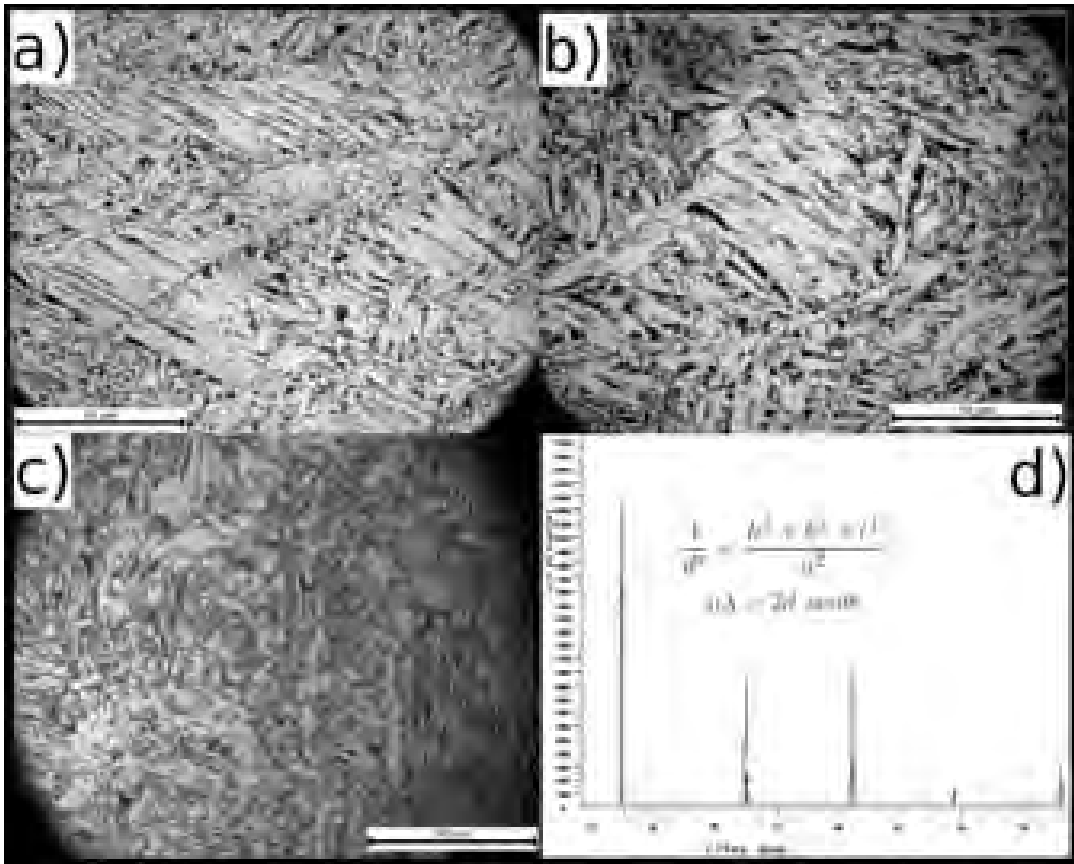


Figura 4.17: Fotografías por microscopio óptico de las muestras laminadas en caliente con una rapidez de deformación de $3s^{-1}$ caracterizada en las tres direcciones, (a) paralela al eje de laminación, (b) perpendicular al eje de laminación, (c) perpendicular al eje de laminación y (d) difractograma de la muestra con $\dot{\epsilon} = 3s^{-1}$ comprobando su condición de ferrita mostrando una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

Al parecer, las fases de la microestructura no varían mucho entre la rapidez de deformación de $1s^{-1}$ a la de $3s^{-1}$ y $7s^{-1}$, como se muestra en las fotografías 4.17 y 4.18, ya que como se puede apreciar en los incisos (a) de dicha figura, que es la dirección de laminación, se sigue observando la traza del límite de grano austenítico deformado con placas paralelas de ferrita bainítica atravesando el grano γ de lado a lado mostrando un mayor orden que el grano de ferrita acicular fino no equiaxial, también se muestran zonas oscuras de perlita. En los incisos (b) y (c) se aprecian los mismos componentes pero no el grano austenítico deformado.

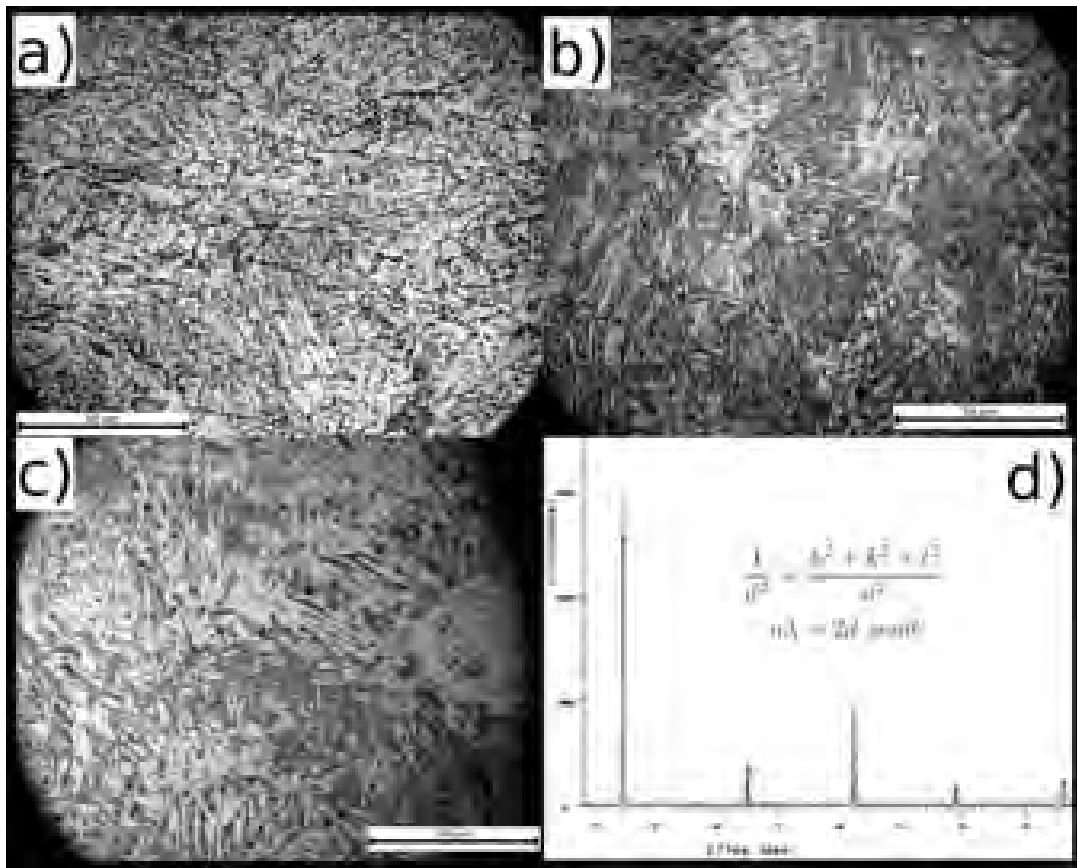


Figura 4.18: Fotografías por microscopio óptico de las muestras laminadas en caliente con una rapidez de deformación de $7s^{-1}$ caracterizada en las tres direcciones, (a) paralela al eje de laminación, (b) perpendicular al eje de laminación, (c) perpendicular al eje de laminación y (d) Difractograma de la muestra con $\dot{\epsilon} = 7$ comprobando su condición de ferrita mostrando una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

La figura 4.19 ilustra fotografías tomadas con un microscopio electrónico de barrido, donde se muestra la deformación de los materiales en laminación en caliente para cada una de las probetas, en las que se aprecia la traza deformada del grano γ a lo largo de la dirección de deformación, las fases microestructurales presentes que incluyen a la ferrita bainítica (en placas paralelas a lo largo del grano γ) y a la ferrita acicular, como granos no equiaxial, así como algunos precipitados relativamente grandes de segundas fases de forma cúbica como se puede apreciar en el inciso (a).

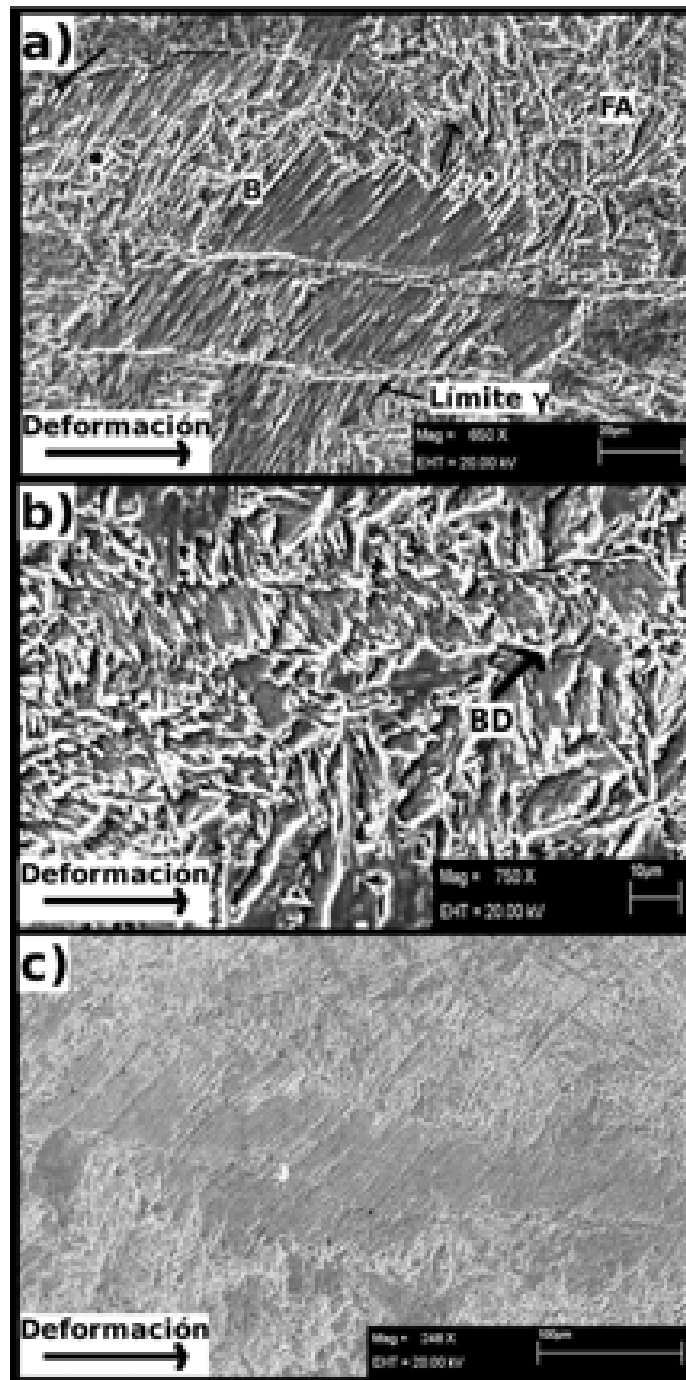


Figura 4.19: Fotografías por microscopio electrónico de barrido de las muestras laminadas (a) $1s^{-1}$, (b) $3s^{-1}$ y (c) $7s^{-1}$ de $\dot{\epsilon}$, distinguiéndose la deformación del grano, se logra apreciar de mejor manera las fases presentes de bainita (señalada como “B”) como placas paralelas que atraviesan el grano y ferrita acicular (señalada como “FA”), la cual se observa en granos no equiaxiales posicionados sobre la traza del límite de grano γ , se alcanzan a observar precipitados gigantes de TiN de aproximadamente $3\mu m$ señalados con flechas y bandas de deformación, indicado como “BD”.

Por otro lado, el efecto de la bainita como producto de transformación basa su importancia en el diseño de los aceros microaleados sobre las propiedades mecánicas y el alcance que los aspectos característicos de la transformación que puedan ser explotados. La micrografía óptica, figura 4.20 perteneciente a la muestra E7, indica que la bainita en un arreglo acicular de placas paralelas con precipitados y una alta densidad de dislocaciones, es la microestructura predominante, figura 4.21.

En la figura 4.21, se muestra el arreglo de placas de bainita en campo claro de microscopia electrónica de transmisión, en donde se registra un grosor de la placa de $1.1\mu\text{m}$ con austenita retenida en los límites de placas de bainita. Se puede observar distribución fina de carburos precipitados de hasta 100nm de diámetro.

El cambio microestructural de ferrita acicular de las muestras E1 y E3 al de las muestras E7, es resultado del incremento en el enfriamiento acelerado del material, posterior a la laminación en caliente, resultando en un incremento de 60MPa en resistencia máxima y 140MPa en resistencia a la fluencia según la tabla 4.3. Ésta bainita ferrítica con precipitados y una alta densidad de dislocaciones, incrementa también la tenacidad a -14°C .

La figura 4.20 muestra una comparación de la muestra antes y después de cuantificar 41% de bainita como fase presente, la figura 4.21 presentan una distribución de precipitados de Nb con diámetros de hasta 50nm a lo largo de las agujas de bainita.

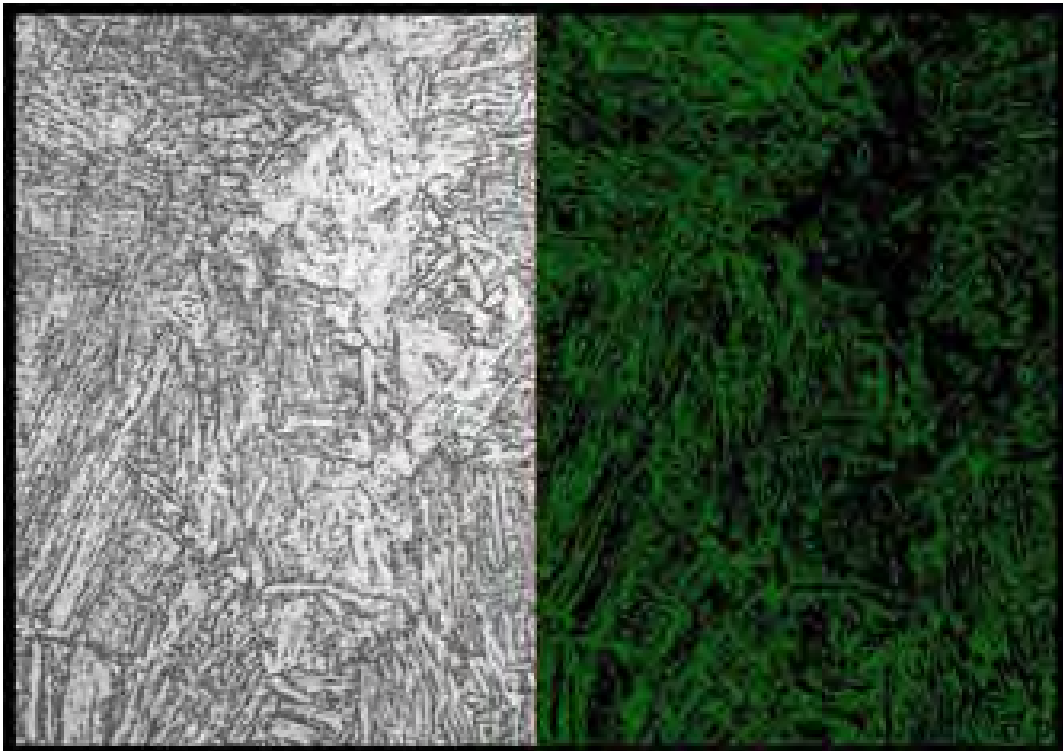


Figura 4.20: Cuantificación del porcentaje de bainita en la muestra E7, que según el analizador de imagen seleccionó el arreglo de placas paralelas de la microestructura y que fue del 41% en donde la rapidez de enfriamiento alcanzó los 16°C/s .

Como se indica en la literatura, el crecimiento de las partículas de cementita en la bainita no contribuyen de gran manera al endurecimiento por dispersión, sin embargo, pueden influenciar en la capacidad de los límites de grano como obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, confinando el deslizamiento dentro de las agujas de bainita, dando como resultado la importancia que tiene el tamaño de la aguja bainítica en el flujo de esfuerzos.

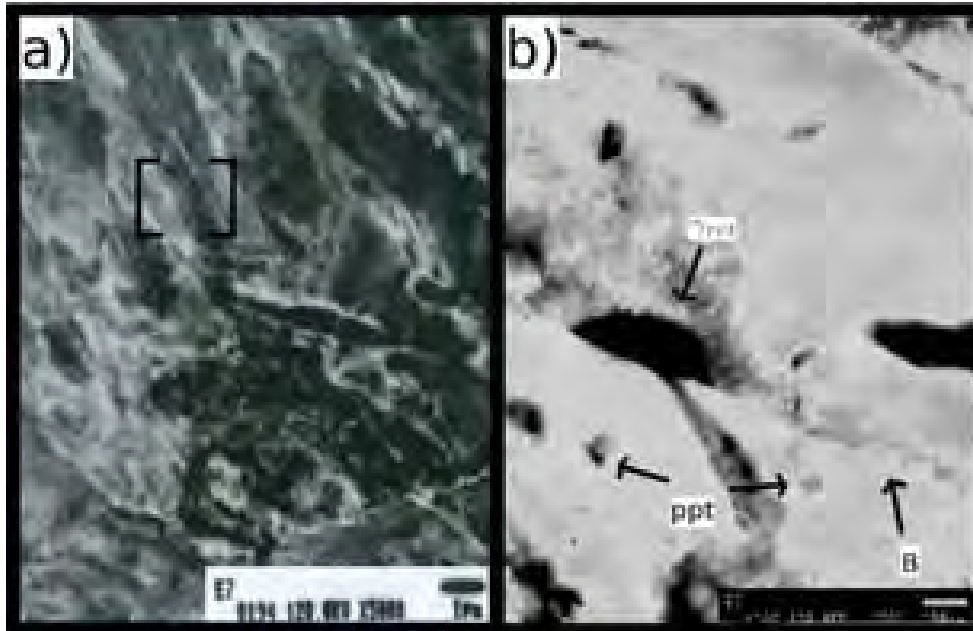


Figura 4.21: Fotografías en microscopio electrónico de transmisión en campo claro (a) donde se observa la distinción de fases de la muestra con las propiedades mecánicas mejoradas, observando arreglos paralelos de ferrita bainítica y otros aparentemente caóticos pertenecientes la ferrita acicular. b) Acercamiento del recuadro en la imagen a) donde se observan agujas de bainita con precipitados (ppt) de 100 nm de diámetro en los límites de bainita (B) y dentro de las placas, se puede observar zonas de martensita retenida (γ_{ret}).

Tamaño de grano

En lo que respecta al tamaño de grano, podemos observar en las figuras 4.22, 4.23 y 4.24 que el promedio del tamaño de grano ferrítico, el cual disminuye ligeramente con el aumento de la rapidez de deformación, producto del aumento en la fracción recrystalizada del grano primario en laminación en caliente durante los primeros pasos de la deformación.

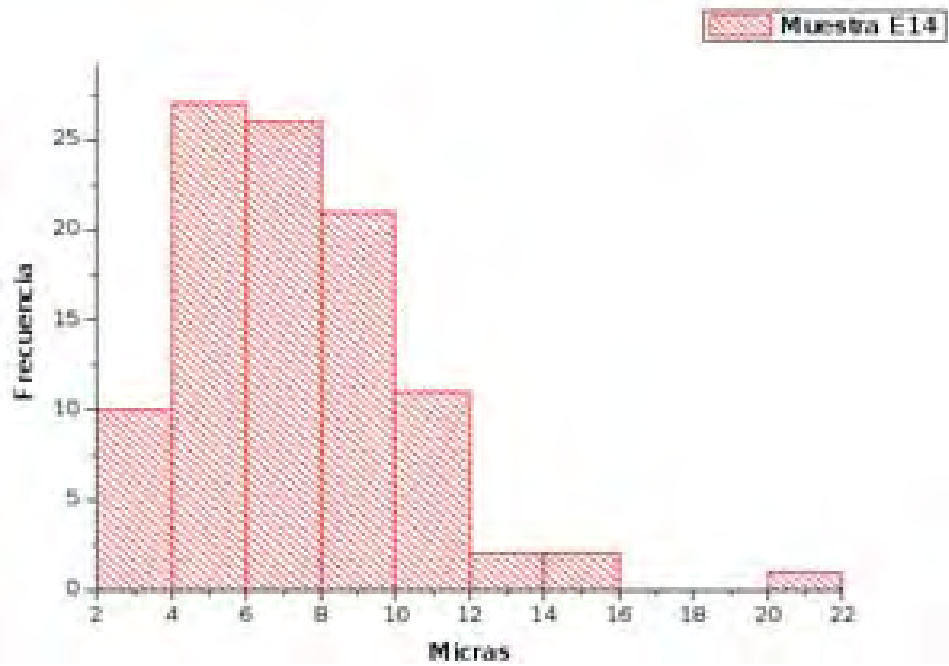


Figura 4.22: Histograma del tamaño de grano ferrítico de la muestra laminada en caliente con una rapidez de deformación de $1s^{-1}$, con un promedio de 7.28 micras $\pm 2,98$, con un máximo de $20,3\mu$ y un mínimo de $2,5\mu$.

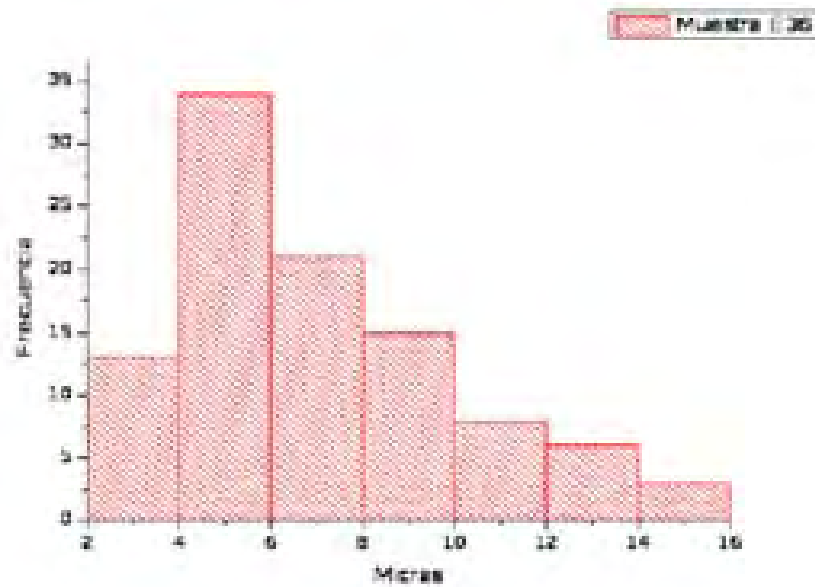


Figura 4.23: Histograma del tamaño de grano ferrítico de la muestra laminada en caliente con una rapidez de deformación de $3s^{-1}$, con un promedio de 7.0 micras $\pm 3,0$, con un máximo de $15,8\mu$ y un mínimo de $2,2\mu$.

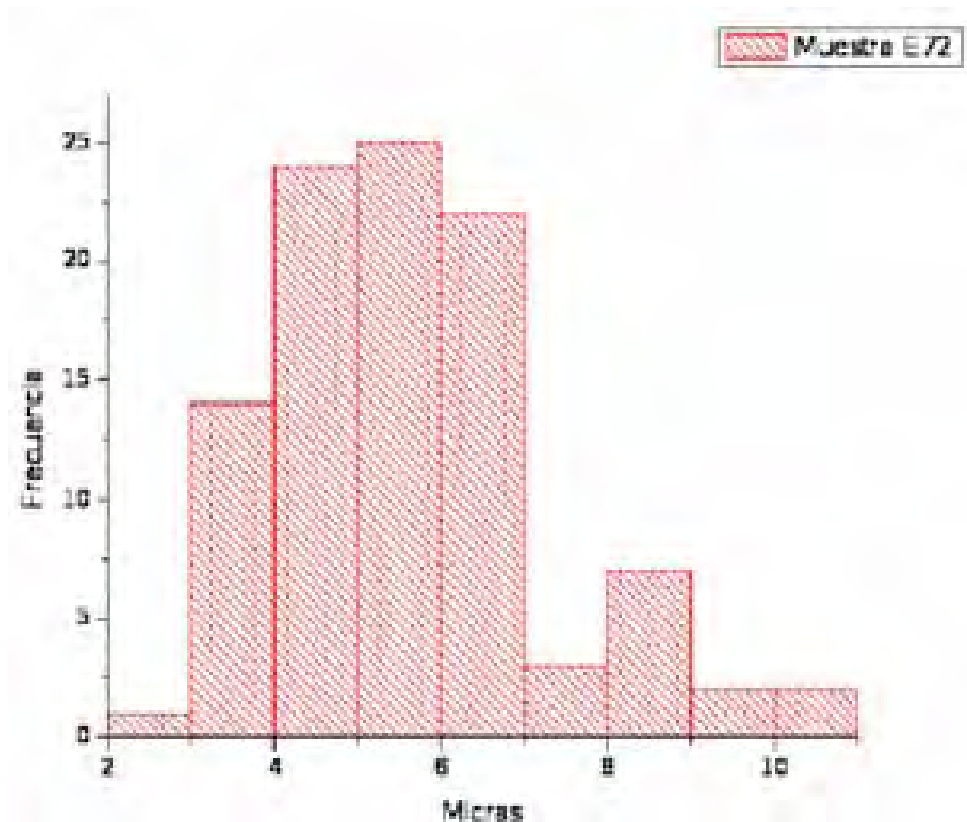


Figura 4.24: Histograma del tamaño de grano ferrítico de la muestra laminada en caliente con una rapidez de deformación de $7s^{-1}$, con un promedio de $5.63 \mu m$, con un máximo de $10.6 \mu m$ y un mínimo de $2.89 \mu m$.

De los histogramas expuestos en las figuras 4.22, 4.23 y 4.24, se puede observar que el primero correspondiente a la probeta deformada con una rapidez de $\dot{\epsilon} = 1s^{-1}$, tiene un promedio de $7.28 \pm 2.98 \mu m$ de diámetro, un tamaño máximo de $20.3 \mu m$ y un mínimo de $2.5 \mu m$; para el deformado con una rapidez de $\dot{\epsilon} = 3s^{-1}$ muestra un tamaño promedio de $7 \pm 3 \mu m$ con un máximo de $15.8 \mu m$ y un mínimo de $2.2 \mu m$; y para el deformado a $\dot{\epsilon} = 7s^{-1}$ se muestra un tamaño promedio de $5.63 \pm 2.7 \mu m$ con un máximo de $10.6 \mu m$ y un mínimo de $2.89 \mu m$.

Se observa una mayor homogeneidad en el tamaño de grano ferrítico resultado del aumento en la recristalización de la microestructura de grano primario, lo que contrasta con la muestra E1, que posee un tamaño de grano ferrítico más heterogéneo correspondiente a una menor rapidez de deformación y por consecuencia una menor fracción recristalizada.

Precipitación

Como ya se ha mencionado en secciones pasadas, la precipitación de carbonitruros es un fenómeno importante que influencia la microestructura de los aceros microaleados, así como sus propiedades mecánicas, de aquí la necesidad de un conocimiento detallado de dicho fenómeno para obtener las propiedades finales deseadas. Como se sabe, en los aceros microaleados los aleantes químicos más comunes son Ti, Nb y V para precipitar como carbonitruros que tengan como objeto la refinación del grano. Aparte de estos elementos, existen otras adiciones (Mo, Cu y Ni) haciendo más compleja la termodinámica y la cinética de precipitación.

El acero X70 estudiado en el presente trabajo contiene varias adiciones, de Ti y Nb principalmente, además de un poco de Cr. A pesar de que en la composición química se reportan valores de V y Mo, (0.018 % y 0.05 % en peso respectivamente) el proceso termomecánico sugiere que estos elementos permanecieron en solución sólida y no precipitaron de manera trascendental, además por la poca cantidad adicionada en la composición química. Sin embargo no hay que olvidar que tienen una gran afinidad por formar carbonitruros, por lo tanto, se espera que la red catiónica de los precipitados contenga más de un elemento aleante.

Las fotografías de la figura 4.25 y 4.26, muestran zonas de campo claro de precipitados y patrones de difracción de dichos campos de algunos precipitados encontrados en las muestras pertenecientes a las de mejores propiedades mecánicas reportadas. En la fotografía 4.25 se logra distinguir la alineación de precipitados de NbC de 100 o menos nanómetros de diámetro en la frontera de grano, confirmando la capacidad de refinación que presentan estos precipitados.



Figura 4.25: Fotografías en microscopio electrónico de transmisión en campo claro (a) donde se observan precipitados de Niobio desde 20 hasta 100 nm en forma de cubo en límite de grano señalado en la figura, y patrón de difracción (b) del área seleccionada en la fotografía anterior donde se indexan planos (110) de la ferrita y precipitados de NbC.

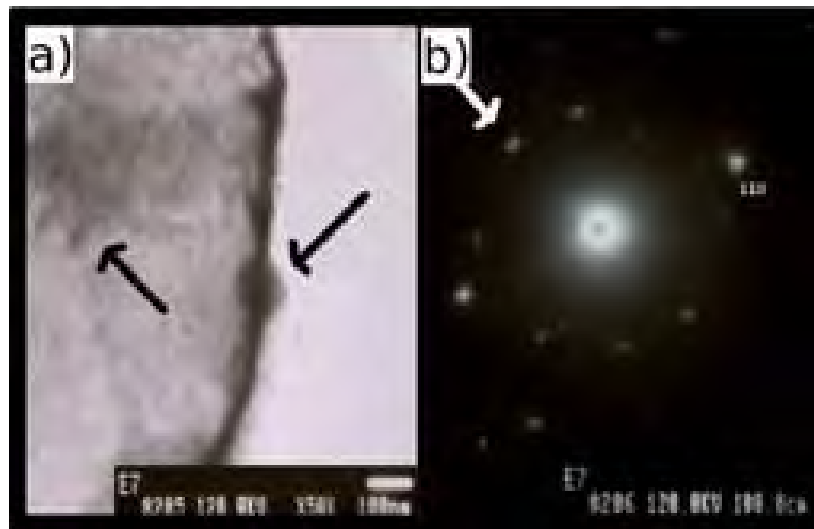


Figura 4.26: Fotografías en microscopio electrónico de transmisión. Campo claro (a) claro donde se observan precipitados de niobio sobre un límite de grano primario que actuó como refinador del mismo durante el tratamiento termomecánico, su diámetro es aproximadamente 100 nm. b) Patrón de difracción del área seleccionada mostrada en el inciso anterior donde se indexan precipitados de NbC (en flechas).

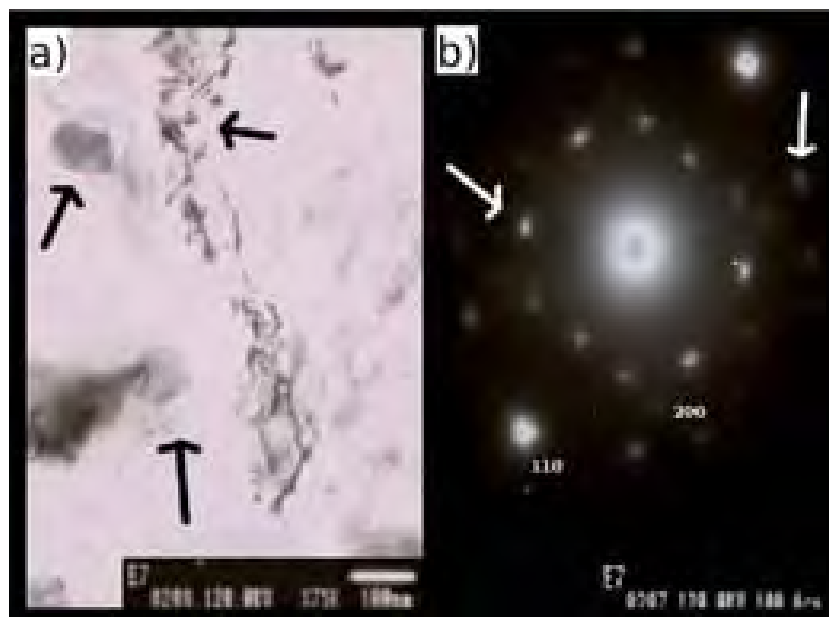


Figura 4.27: Fotografías en microscopio electrónico de transmisión. Campo claro (a) claro donde se observan precipitados de niobio y titanio interactuando sobre varias madejas de dislocaciones indicadas en flechas con diámetros desde 20 nm hasta 100 nm de diámetro. b) Patrón de difracción del área seleccionada mostrada en el inciso anterior donde se indexan precipitados de Nb y titanio indicados en flechas.

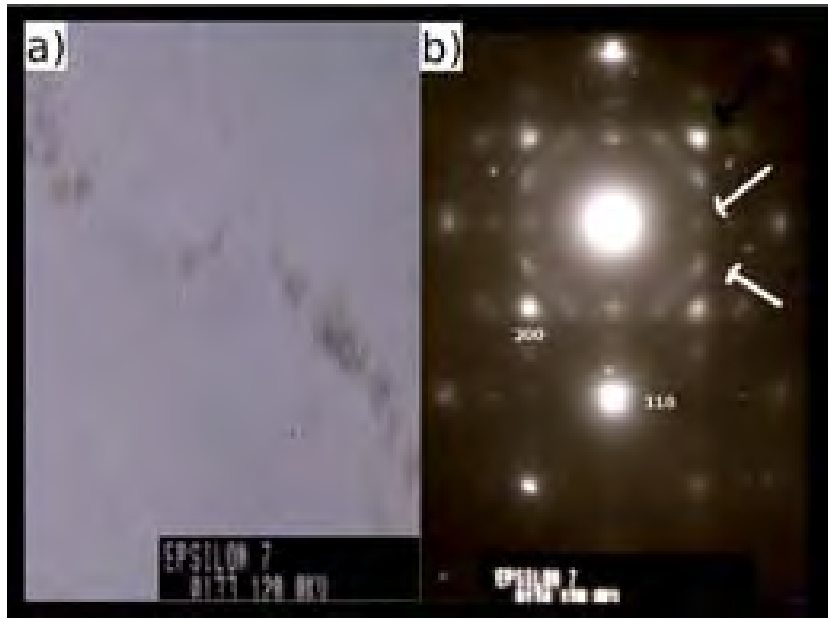


Figura 4.28: Fotografías en microscopio electrónico de transmisión en campo claro (a) de un cúmulo de precipitados,(b) patrón de difracción del área seleccionada en el inciso (a) pertenecientes a precipitados de CrN.

Se indexaron los patrones de difracción de acuerdo a la ecuación (3.1), la longitud de cámara L fue de 100 cm en todos los patrones de difracción y el producto $L\lambda$ fue igual a $3.333638(\text{Åcm})$, resultado de la calibración del equipo con una laminilla de oro puro. Se compararon las distancias obtenidas con las distancias reportadas en las tablas de difracción de rayos X [93] y se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Comparaciones de distancias interplanares con las de la base de datos de difracción para metales y aleaciones JCDPS.

Figura	Distancia reportada d_{hkl} (Å)	Distancia de la base de datos d_{hkl} (Å)	Plano	Compuesto
4.4	2.56	2.44	111	TiN
	2.13	2.17	200	TiN
	1.51	1.53	220	TiN
4.25	2.61	2.58	111	NbC
4.26	2.56	2.58	111	NbC
	2.08	2.02	110	Fe_{α}
4.27	2.58	2.58	111	NbC
	1.62	1.58	220	NbC
	2.08	2.02	110	Fe_{α}
4.28	1.44	1.43	200	Fe_{α}
	3.03	3.05	101	Cr_2N
	2.38	2.40	110	Cr_2N
	2.09	2.02	110	Fe_{α}
	1.44	1.43	200	Fe_{α}

Dislocaciones

Como ya se ha comentado antes, la microestructura del acero es compleja, particularmente la distribución de dislocaciones la hace aún más. Hay fotografías de granos de ferrita con pocas dislocaciones en ciertas partes del grano, tabla 4.27, mientras que otros granos poseen una alta densidad de dislocaciones, figura 4.30. La naturaleza irregular de la densidad de dislocaciones de los aceros microaleados, es una consecuencia de los productos de transformación a temperatura baja, ferrita bainítica y ferrita acicular, formados por enfriamiento continuo desde la región austenítica, que hace a la microestructura de estos aceros con diferente morfología y tamaño de precipitados así como una heterogeneidad en la distribución de dislocaciones.

En la figura 4.29, donde se observa una fotografía en campo claro de defectos microestructurales interactuando con precipitados de distintos tamaños y formas, embebidos en una matriz ferrítica como se puede apreciar en el patrón de difracción de esa misma área, donde se indexan los planos de 002 y 011 del hierro α .

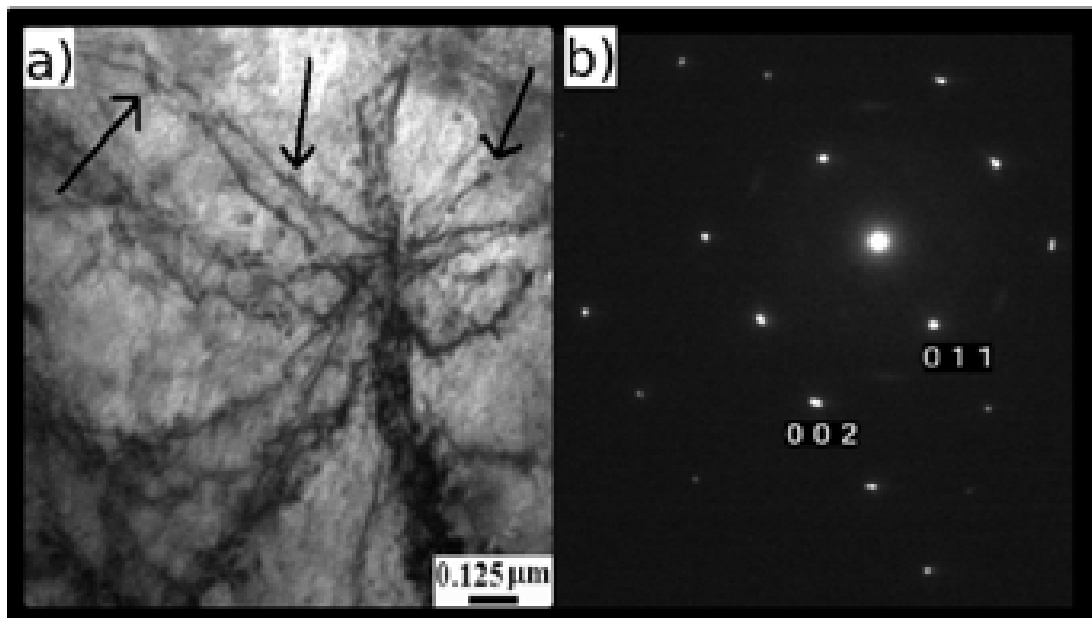


Figura 4.29: Fotografía de defectos interactuando con precipitados dentro de la probeta E7, en (d) se indexan los planos de la matriz pertenecientes al hierro α .

Como se puede apreciar en la figura 4.30(a), la estructura de dislocaciones actúa como sitio de nucleación para los precipitados. Una buena densidad de precipitados se observa sobre la madeja de dislocaciones, que son ancladas por éstas partículas. Se observan precipitados gruesos sobre la red de dislocaciones donde es interesante hacer notar que el crecimiento ha ocurrido siguiendo una ruta de dislocaciones, o sea, que la difusión de átomos intersticiales se facilitó a través de la red [67].

La densidad de dislocaciones en la figura 4.30(b), se cuantificó con un analizador de imágenes acoplado a un microscopio óptico, el cual reporta un 31 % de dislocaciones en la fotografía, que equivale a una densidad de $2.015 \times 10^{13} m^{-2}$

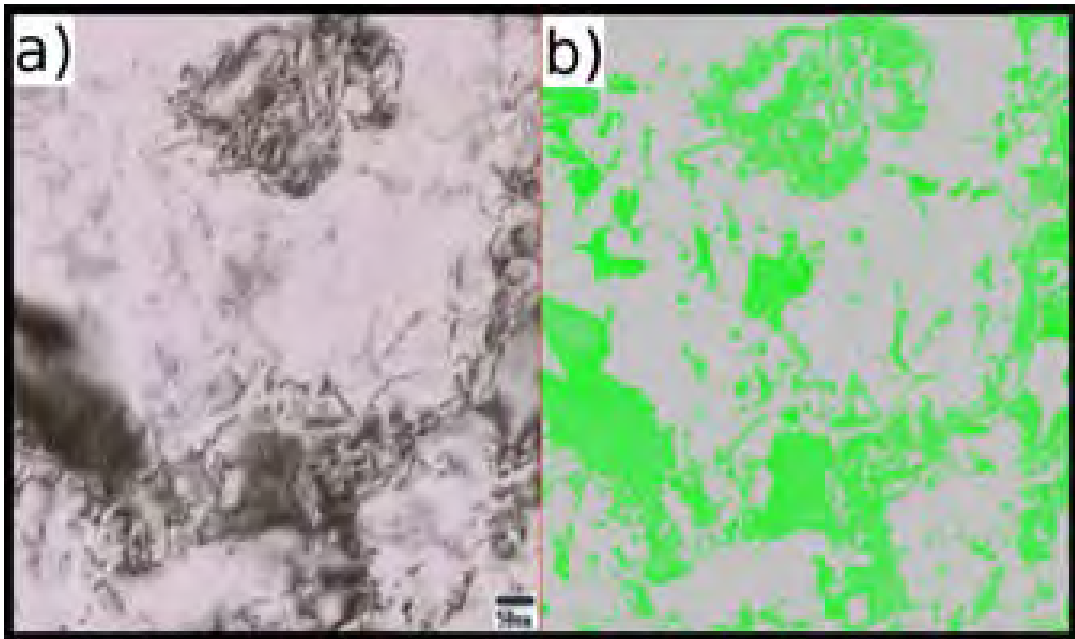


Figura 4.30: (a) Fotografía por microscopía electrónica de transmisión donde se aprecian las redes de dislocaciones en la muestra laminada E7, (b) Imagen con el conteo de dislocaciones por el analizador de imágenes, reportando una densidad de dislocaciones $\rho = 2.015 \times 10^{13} m^{-2}$.

4.5. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas registradas tanto en los ensayos de tensión como de impacto se resumen en la tabla 4.3, donde se muestran los valores promedio de las probetas laminadas en caliente con cada una de las $\dot{\epsilon}$ de deformación estudiadas en la presente investigación.

Tabla 4.3: Propiedades mecánicas de las muestras laminadas variando la rapidez de deformación y enfriadas de manera controlada.

$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	Fluencia 0.2 %		Resistencia máxima		Elongación [†]	Energía absorbida (J)		Grano α (μm)	HRV
	(MPa)	(ksi)	(MPa)	(ksi)		Long.	Trans.		
1	518.3	75	625.7	90.6	15.1	23.5	25.5	7.3	182
3	526.6	76	640.4	92.8	14.8	30	40	7	190
7	663.0	95	701.0	101.6	13.5	106	137	5.6	231

[†]Especificación 2in API 5L. Edición 41. 1995

4.5.1. Ensayos de tensión

Los resultados de los ensayos de tensión a temperatura ambiente de las muestras maquinadas según la norma E8 de la ASTM, y laminadas en caliente se muestran en la tabla 4.3 y figura 4.31. Las tres muestras presentan una resistencia a la fluencia por arriba de los 510MPa, cumpliendo con el requerimiento mínimo de resistencia para un acero grado tubería APIX70 y hasta uno APIX90, donde la norma establece 70 y 90 Ksi respectivamente de esfuerzo de fluencia.

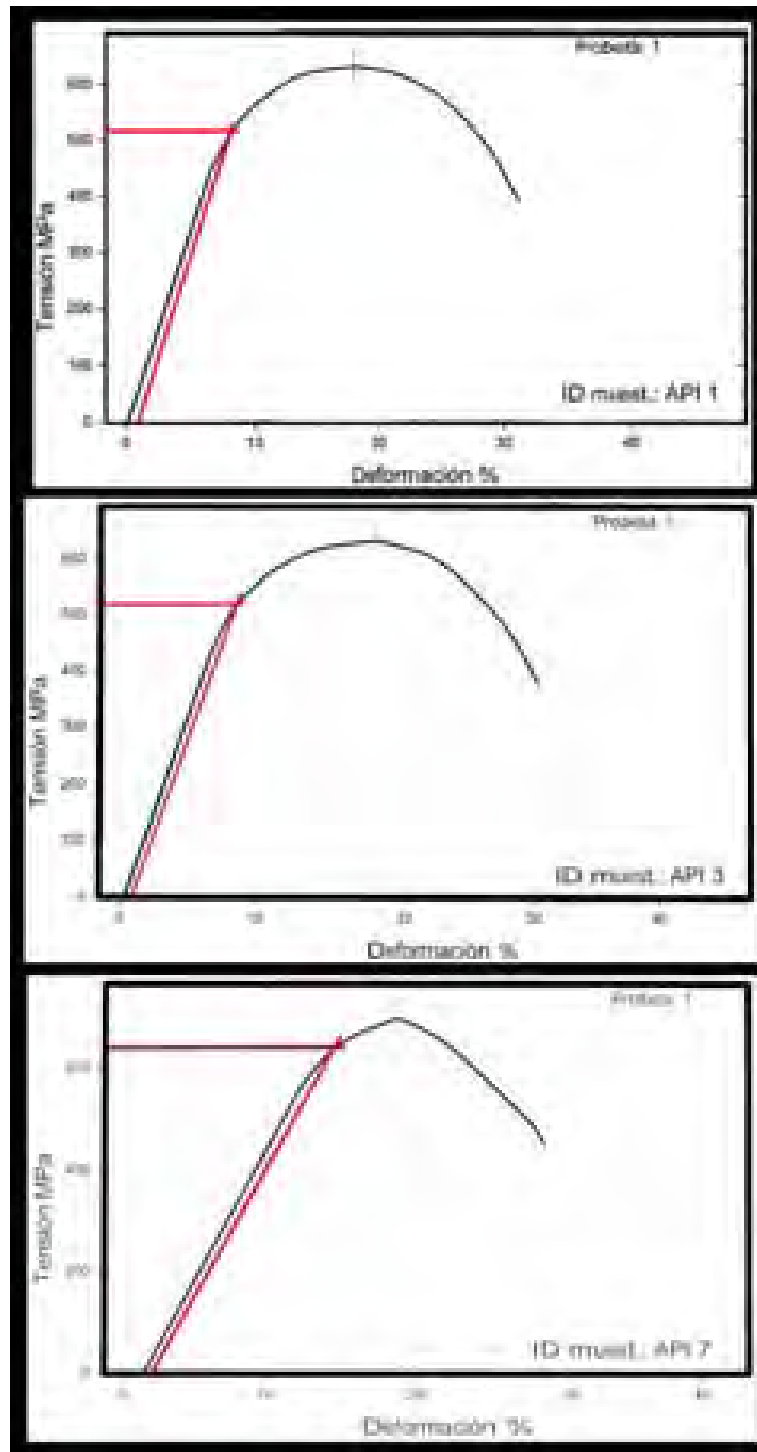


Figura 4.31: Gráficas de valores obtenidos en los ensayos de tensión para cada una de las condiciones de rapidez de deformación en las probetas ensayadas según la norma ASTM E8, reportando valores de fluencia característica de aceros X70 para las muestras API 1 (con 518 MPa) y API 3 (con 526 MPa), y X90 para las muestras API 7 (con 663 MPa).

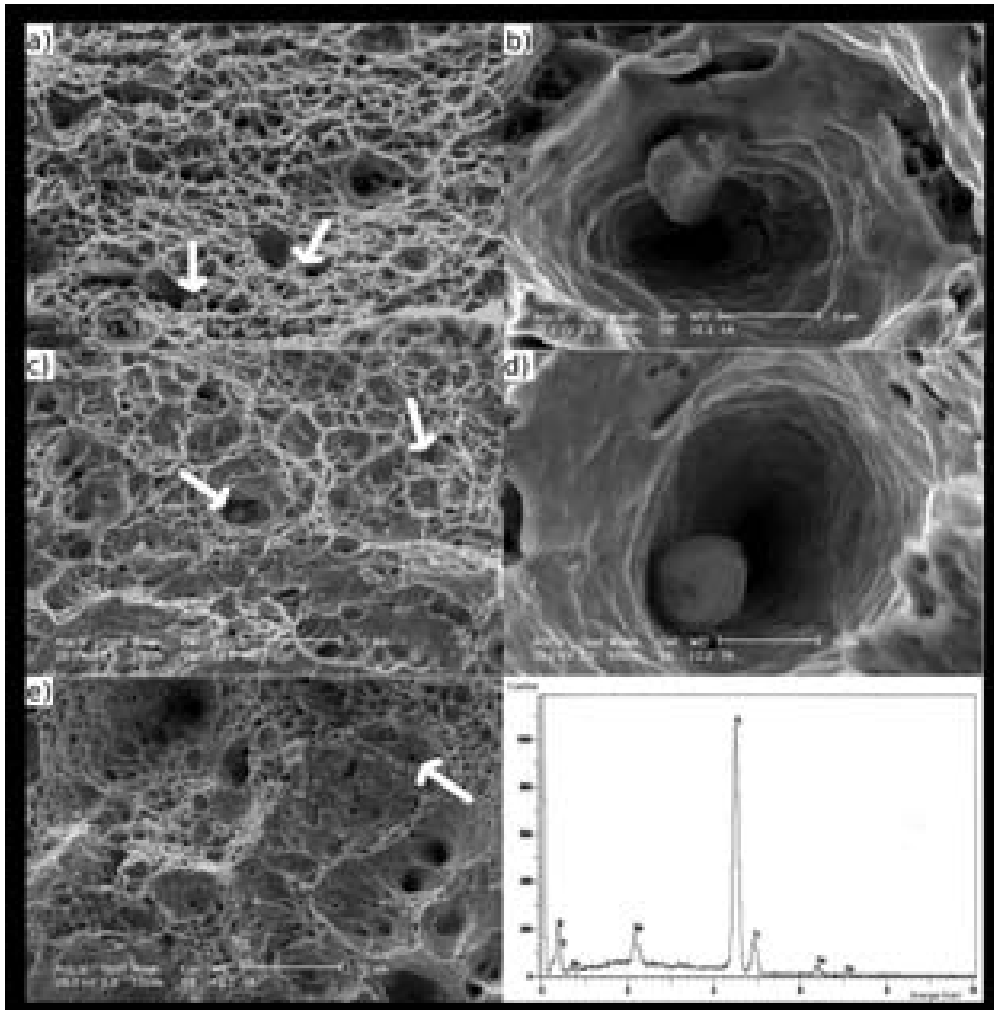


Figura 4.32: Fotografías por microscopio electrónico de barrido de las probetas fracturadas por ensayo de tensión a temperatura ambiente y maquinadas sobre el eje de laminación; (a) muestra E1, (c) muestra E3 y (e) muestra E7, (b)(d) acercamiento de precipitados en el origen de la copa, (f) microanálisis por EDS de uno de los precipitados con una composición atómica de 55.60 %N - 41.27 %Ti - 3.13 %Nb .

La muestra $\dot{\epsilon} = 1s^{-1}$ muestra una resistencia a la fluencia muy similar a la muestra $\dot{\epsilon} = 3s^{-1}$, sin embargo, es en la resistencia máxima donde se puede apreciar una mayor diferencia con una relación $\frac{\sigma_{flu}}{\sigma_{RMX}}$ elevada de 0.82, a su vez, la elongación de la primera es mayor respecto de la segunda, en general sus propiedades de tensión son similares debido a que presentan las mismas fases microestructurales. En la muestra laminada con una rapidez de $\dot{\epsilon} = 7$ se muestra una resistencia mayor que en las anteriores, esto se debe al tamaño de grano menor y un ligero aumento en la fracción bainítica por una mayor rapidez de enfriamiento.

La figura 4.32 muestra las fotografías por microscopía de barrido de las probetas fracturadas en el ensayo de tensión a temperatura ambiente, mostrando zonas de fractura dúctil y frágil generadas por precipitados. La resistencia a la fluencia está sobre los 510 MPa superando los 70 ksi, requisito de un acero API X70, mientras la muestra E7 presenta una resistencia de 95 ksi lo

que lo ubica en un acero API X90. Los tres aceros muestran un aumento en la resistencia con el incremento en la rapidez de deformación durante el tratamiento termomecánico.

Como se puede observar, las fracturas de las tres muestras presentan fractura dúctil, algunas copas de la fractura presentan precipitados de Ti de gran tamaño con forma cuboide, estos precipitados altamente estables se forman en estado líquido del acero [36] y son generadores de fallas por su gran tamaño (aprox. $3\mu\text{m}$) iniciando la grieta a su alrededor, como se observa en (b) y (d).

4.5.2. Ensayo Charpy

Las gráficas de la figura 4.33 presentan los datos de energía absorbida en el ensayo charpy con muesca en V, también resumidos en la tabla 4.3. La muestra E7 registra una excelente resistencia al impacto de 106 y 137 Joules a -14°C sobre las muestras E1 y E3, debido a la diferencia microestructural producida en la laminación del material, ya que la temperatura de laminación final a la que se deformó fue más elevada que las otras muestras, estos resultados muestran concordancia con trabajos previos [94]. Las muestras fracturadas por ensayo Charpy a -14°C indican una fractura dúctil-frágil, con un 25 % de área de fractura dúctil (figura 4.34), ya que la temperatura a la que se ensayaron no era del todo en la zona frágil.

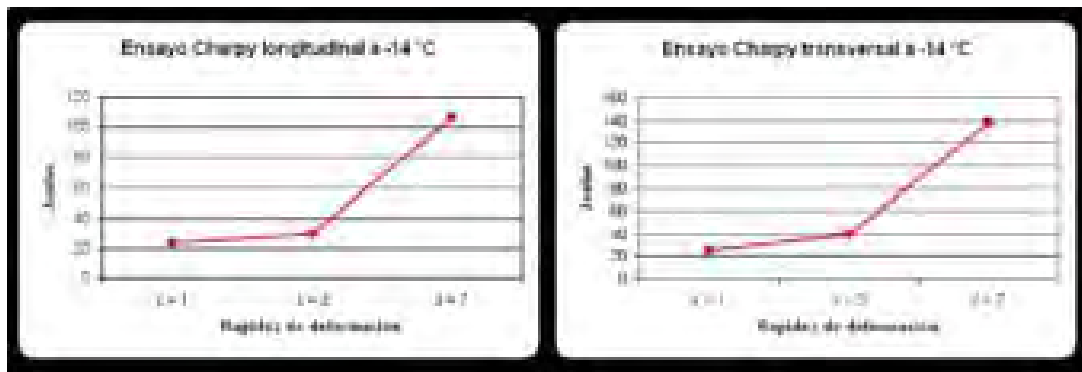


Figura 4.33: Izquierda, muestras maquinadas en dirección al eje de laminación con una rapidez de deformación de $\dot{\epsilon} = 1$, $\dot{\epsilon} = 3$ y $\dot{\epsilon} = 7$, registrando energías de absorción de 23.5, 30 y 106 Joules respectivamente por ensayo Charpy a -14°C . Derecha, muestras maquinadas en dirección perpendicular al eje de laminación con una rapidez de deformación de $\dot{\epsilon} = 1$, $\dot{\epsilon} = 3$ y $\dot{\epsilon} = 7$, registrando las energías de absorción de 25.5, 40 y 137 Joules respectivamente por ensayo Charpy a -14°C .

La figura 4.35 muestra las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las muestras fracturadas a -14°C por ensayo Charpy, mostrando una unidad de fractura por clivaje de $10\mu\text{m}$ o menor para los tres casos, además de caracterizarse por ser de ángulo grande, como se indica en flechas sobre la figura (4.35). Estas unidades están muy bien definidas en función del tamaño de grano efectivo y ángulo debido a la deformación sufrida en zona de no recristalización. La unidad de propagación de la grieta está definida por la distancia de una línea recta en la ruta de la misma, que de acuerdo con Pickering [95] es cercana a la distancia de dos límites de grano vecinos de ángulo grande.

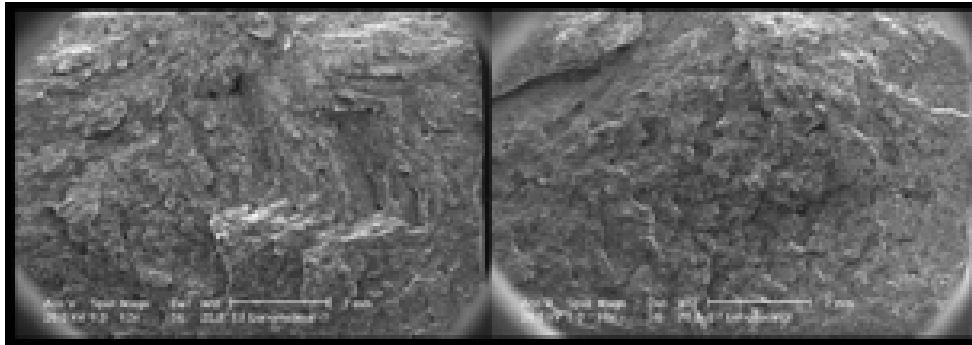


Figura 4.34: Fotografías de la superficie de fractura de las probetas impactadas de ensayo Charpy a -14°C las cuales muestran restos de una fractura 25% dúctil. Izquierda, E3. Derecha, E7.

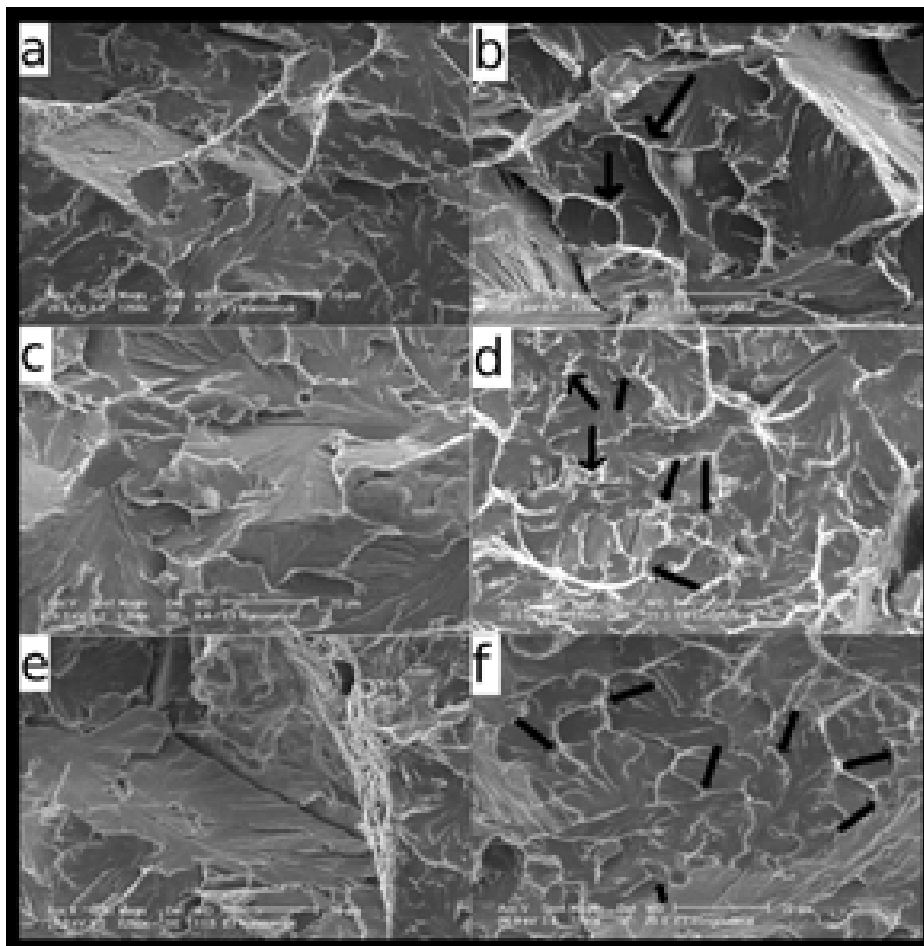


Figura 4.35: Fotografías por microscopio electrónico de barrido de las probetas fracturadas por ensayo charpy a -14°C según la norma ASTM A370. (a)(b) muestra E1, (c)(d) muestra E3 y (e)(f) muestra E7, maquinadas transversal y longitudinal al eje de laminación respectivamente.

Capítulo 5

Análisis de resultados

5.1. Análisis de la rapidez de deformación con el tamaño de grano

La ecuación (2.25) de la sección 2.1.11, establece que para un mayor parámetro Z manteniendo a la deformación constante a cada paso y partiendo además de aproximadamente el mismo tamaño de grano, en todas las piezas se producirá un tamaño de grano recrystalizado γ más pequeño. La tabla 5.1 muestra las temperaturas a las que se dieron los pasos de deformación durante la laminación en caliente y la tabla 5.2 muestra los valores del parámetro de Zenner - Hollomon para cada una de las temperaturas según la ecuación (2.24).

Tabla 5.1: Temperaturas a las cuales se dieron los pasos de deformación con un $\varepsilon = 0.1$ en cada uno durante la laminación en caliente, con su respectiva variación de rapidez de deformación de $1s^{-1}$ como E1, $3s^{-1}$ como E3 y $7s^{-1}$ como E7.

Probeta	Paso 1	Paso 2	Paso 3	Paso 4
E1	1105°C	1053°C	953°C	834°C
E3	1135°C	1058°C	865°C	752°C
E7	1114°C	1067°C	1012°C	957°C

Tabla 5.2: Valores del parámetro de Zenner - Hollomon de acuerdo a la temperatura de deformación en cada paso de laminación de las muestras laminadas en caliente con una rapidez de deformación de 1, 3 y $7s^{-1}$.

Parámetro Zenner - Hollomon (s^{-1})	T_1	T_2	T_3	T_4
Z_{E1}	2.17×10^{11}	6.05×10^{11}	5.53×10^{12}	1.29×10^{14}
Z_{E3}	3.74×10^{11}	1.63×10^{12}	1.6×10^{14}	5.23×10^{15}
Z_{E7}	1.28×10^{12}	3.19×10^{12}	1.0×10^{13}	3.5×10^{13}

En la tabla 5.2, los cálculos se realizaron con un valor de la energía de activación “ Q ” constante para la ecuación (2.24), dicha energía de activación representa la dificultad del rearrreglo atómico en los mecanismos de difusión. Varios investigadores han determinado su valor en distintas aleaciones, y han demostrado que su valor es sensible al más mínimo cambio de la composición química.

Este valor de Q se determinó con una ecuación construida a partir de métodos de regresión no lineal sobre valores obtenidos en ensayos de torsión realizados a una temperatura superior a la temperatura A_{r3} . La ecuación de donde se obtuvo la energía de activación toma en cuenta el contenido de: C, Mn, Si, Mo, Ti, V y Nb [62].

En la tabla 5.2, se pueden apreciar ciertos valores del parámetro Zenner-Hollomon dentro de celdas en blanco, que indica los valores considerados en la influencia de la rapidez de deformación sobre la microestructura, por pertenecer a las deformaciones con temperatura superior a la temperatura de no recristalización T_{NR} , que para el presente material es de 980°C según el modelo de Sellars [12].

El resultado matemático del efecto de la rapidez de deformación se muestra según la ecuación 2.25, en donde se obtienen valores de $Z^{-0.06}$ cada vez menores en aumento al parámetro Zenner - Hollomon según la tabla 5.3, recristalizando y disminuyendo el grano primario γ del material en mayor cantidad.

Tabla 5.3: Valores para $Z^{-0.06}$ según la ecuación 2.25 para cada uno de los pasos de deformación por encima de la temperatura de no recristalización T_{NR} .

Valor de $Z^{-0.06}$	Paso 1	Paso 2	Paso 3
E1	0.208	0.196	—
E3	0.202	0.185	—
E7	0.187	0.177	0.166

El incremento en la rapidez de deformación dio como resultado un grano ferrítico recristalizado más uniforme como se mostró en el histograma de la figura 4.24 y de tamaño menor como se puede observar en la figura 5.1, en donde la muestra E1 le corresponde un tamaño promedio de 7.3 micras, para la muestra E3 el tamaño fue de 7 micras, para la muestra E7 el tamaño fue de 5.6 micras.

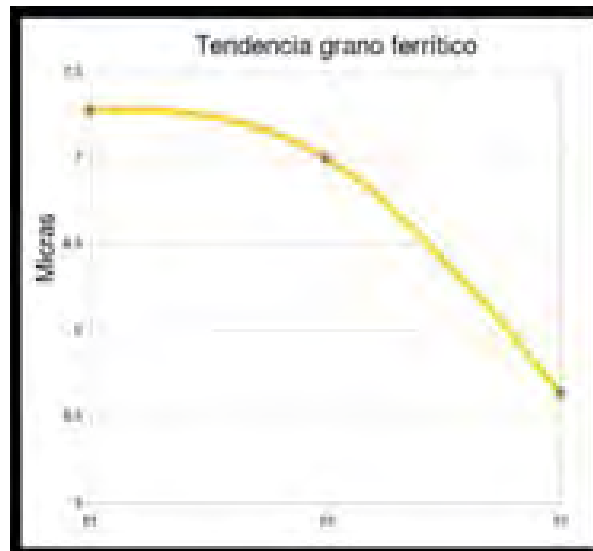


Figura 5.1: Disminución del tamaño de grano ferrítico con el aumento en la rapidez de deformación durante la laminación en caliente del acero bajo estudio.

5.2. Análisis de la fase microestructural con las propiedades mecánicas

Como se discutió en la sección 5.1, el incremento de la rapidez de deformación dio como resultado la disminución del tamaño de grano α , y por ende un aumento en las propiedades de tensión como se muestra en la figura 5.2, donde la muestra E1 registró una resistencia a la fluencia de 518 MPa, la muestra E3 registró 526 MPa y la E7 663 MPa.

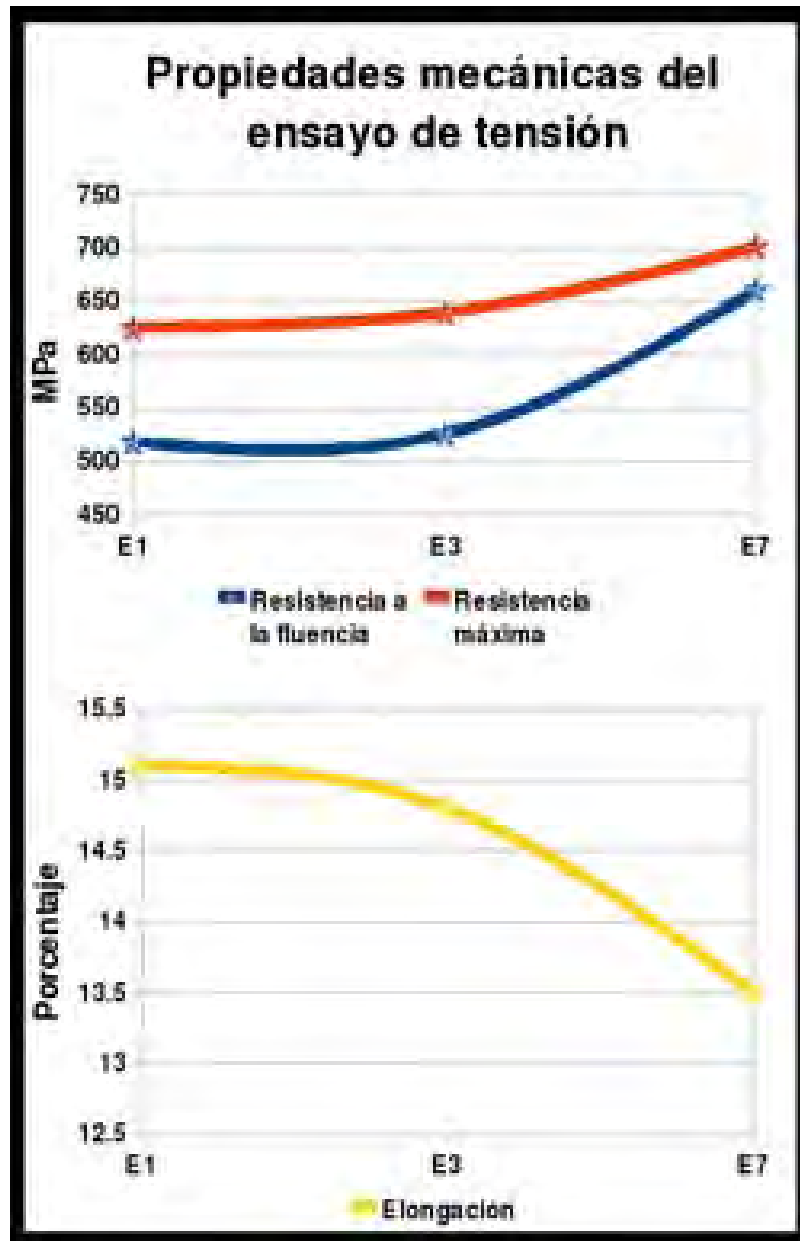


Figura 5.2: Valores de la resistencia a la fluencia, resistencia máxima y energía absorbida en el ensayo Charpy de las muestras E2, E3 y E7.

Las fases componentes de la microestructura en las muestras E1 constaron de ferrita acicular (zonas blancas) en forma de granos no equiaxiales sobre el límite de grano austenítico como se aprecia en la figura 4.15(b) y (c), bainita como placas delgadas en arreglos paralelos a lo largo de la traza del grano austenítico, figura 4.15(c), y algunas islas oscuras de cementita que se aprecian de mejor manera en los incisos (a) y (b) de la figura 4.15, lo que contribuyó a una resistencia y tenacidad aceptables de un acero X70.

En la microestructura perteneciente a las muestras E3 no hubo mucha variación, ya que al igual que las muestras E1 mostraron una fase predominante de ferrita acicular como se observa en la figura 4.17(a), (b) y (c), con zonas regulares de perlita y pocas placas de bainita, figura 4.17(a). La diferencia en resistencia y tenacidad es muy poca, por lo que se infiere que la variación en propiedades mecánicas se debe al tamaño de grano, ya que las fases presentes en la microestructura se conserva.

En las muestras E7, se siguen apreciando granos no equiaxiales e islas oscuras de perlita, figura 4.18, y algunas zonas de martensita retenida, figura 4.21. Sin embargo, se puede ver que el arreglo de placas sobre lo que puede ser el grano austenítico, incrementa de manera notable, suponiendo que creció la fracción bainítica, figura 4.18(b).

El porcentaje de fases presentes para las muestras E7 no es el mismo, la figura 4.20 muestra por medio de un analizador de imágenes, que el incremento de bainita presente en el acero, producto del aumento en la tasa de enfriamiento al término de la laminación en caliente es de hasta un 40 %, lo que indica que el aumento de $2^{\circ}\text{C}/\text{s}$ en el enfriamiento acelerado es suficiente para aumentar la fracción bainítica del acero, aún cuando se toque la zona de ferrita acicular en el diagrama CCT, figura 4.4.2.

Estos resultados repercutieron en los ensayos de tensión, ya que la resistencia del acero se vio incrementada en las probetas E7, que fueron las que obtuvieron un tamaño de grano efectivo menor por el aumento de la rapidez de deformación, figuras 4.22, 4.23 y 4.24. En cuanto a los ensayos de tenacidad, la energía que pueden absorber este tipo de aceros en el ensayo Charpy y en general para cualquier impacto, está en función de las fases presente y su fracción volumétrica, que resultó en el incremento de la tenacidad por el aumento de la fracción de bainita en un 40 % combinada con la fracción de ferrita acicular.

En este estudio, los resultados arrojados por los ensayos de impacto se analizaron con electrones secundarios por microscopía electrónica de barrido para ilustrar la morfología de fractura en su unidad, la cual presenta la característica de ser de ángulo grande, figura 4.35, respaldando el hecho del porqué la ferrita acicular a pesar de su arreglo aparentemente caótico, es una de las fases preferentes para disminuir la propagación de grietas, ya que actúa como obstáculo para la propagación de la grieta por clivaje a bajas temperaturas.

Como se pudo observar en la figura 4.35 incisos (b)(d) y (f), éstas unidades de propagación (señaladas con flechas) presentan ángulos mayores a 15° , que es una referencia para el límite de ángulo pequeño o grande [96], demostrando la efectividad de ferrita acicular como obstáculo de la propagación de la grieta proporcionando valores de hasta 137 Joules de energía absorbida.

5.3. Análisis de la relación entre composición química, tamaño de grano y precipitados sobre las propiedades mecánicas

Como se mencionó en la sección 2.1.9, los mecanismos de endurecimiento de los aceros microaleados involucran varios mecanismos:

- Endurecimiento por solución sólida de elementos sustitucionales (σ_{ss}) y endurecimiento adicional por elementos intersticiales (σ_{in})
- Endurecimiento por precipitación (σ_{ppt})
- Endurecimiento por tamaño de grano
- Endurecimiento por deformación

Con el propósito de calcular la contribución de cada uno de estos mecanismos, la Tabla 3.1 y la Tabla 4.3 muestran la composición química del acero bajo estudio, así como las propiedades mecánicas del mismo en las distintas condiciones de rapidez de deformación de laminación en caliente.

Para determinar el endurecimiento por solución sólida debido a elementos sustitucionales y elementos intersticiales, se puede estimar el límite de fluencia base, en términos de su composición química y el tamaño de grano, de acuerdo con las ecuaciones (2.2) y (2.3), la cual se ha utilizado para aceros al carbono y ha sido utilizada para estudiar el comportamiento de la precipitación en aceros microaleados de alta resistencia mecánica y baja aleación.

Tabla 5.4: Valor de σ_0 para el acero bajo en función de la composición química. Los contenidos están en % en peso.

	C	Mn	Si	P	σ_0 (MPa)
E1	0.09	1.65	0.29	0.018	128.92
E3	0.09	1.65	0.29	0.018	128.92
E7	0.09	1.65	0.29	0.018	128.92

Tabla 5.5: Valor de σ_{base} en función de la composición química y tamaño de grano del acero bajo estudio.

Probeta	d (mm)	σ_{base} (MPa)
E1	0.0073	218.5
E3	0.0070	220.5
E7	0.0056	234

La tabla 5.4 muestra la contribución de σ_0 (MPa) en función de los elementos de C, Mn, Si y P, en donde se observa un valor de 128.92 MPa para el acero. Sumando la contribución de la composición química con la del tamaño de grano (tabla 5.5) tenemos que el valor de σ_{base} está desde los 214.5 a los 234 MPa.

En cuanto al endurecimiento por dislocaciones, se puede calcular de acuerdo con la ecuación (2.6). Con este propósito, se han considerado los siguientes valores: α toma un valor de 0.3 considerando que para fines prácticos, puede ignorarse la dependencia logarítmica del vector de Burgers y de la densidad de dislocaciones, $M = 3$ para cristales cúbicos centrado en el cuerpo, $G = 81600$ MPa, $b = 0,248$ nm y ρ esta en el el rango de $1x10^{13}$ a $9x10^{13}m^{-2}$ [35][97][98][99][100][101]. De acuerdo con la ecuación (2.6), la contribución general por dislocaciones puede tomar un valor de 58.3, 101, 142.8 y 174.9 MPa, para un valor de densidad de dislocaciones ρ de $1x10^{13}$, $3x10^{13}$, $6x10^{13}$ y $9x10^{13}m^{-2}$, respectivamente (ver Tabla 5.6)

Tabla 5.6: Valor de $\sigma_{base} + \sigma_{dis}$ para el acero bajo estudio de acuerdo a las ecuaciones 2.2 y 2.6 respectivamente, para distintas densidades de dislocaciones.

Probeta	Fluencia (MPa)	σ_{base} calculado (MPa)	σ_{dis} (MPa) ρ en m^{-2} 1, 3, 5 y $9x10^{13}$	$\sigma_{base} + \sigma_{dis}$ (MPa) ρ en m^{-2} 1, 3, 5 y $9x10^{13}$
E1	518.3	218.5	58.3, 101.0, 142.8, 174.9	276.8, 319.5, 361.3, 393.4
E3	526.6	220.5	58.3, 101.0, 142.8, 174.9	278.8, 321.5, 363.3, 395.4
E7	663.0	234.0	58.3, 101.0, 142.8, 174.9	292.3, 335.0, 376.8, 408.9

Como se puede observar en la tabla 5.6 la contribución de $\sigma_{base} + \sigma_{dis}$ para cada acero laminado varía respecto al límite de fluencia, por ejemplo; para el acero E1 representa del 53.5 al 76 %, para el acero E3 representa del 53 al 75 % y para el E7 representa del 44 al 61.5 %, en donde se tomará el valor en MPa perteneciente a la densidad $\rho = 3x10^{13}$ (ver tabla 5.7) para los cálculos posteriores, ya que es el más cercano a la densidad ρ reportada de $2.015x10^{13}m^{-2}$ en la sección 4.4.2.

Tabla 5.7: Contribución de $\sigma_{base} + \sigma_{dis}$ para el acero bajo estudio tomando un valor de $\rho = 3x10^{13}$.

Probeta	Fluencia (MPa)	$\sigma_{base} + \sigma_{dis}$ (Calculado) $\rho = 3x10^{13}m^{-2}$
E1	518.3	61.5 %
E3	526.6	61.0 %
E7	663.0	50.5 %

En lo que al endurecimiento por precipitación respecta, la primera consideración que se debe de establecer es el tamaño mínimo de precipitado que puede contribuir al endurecimiento, esto es mediante la determinación del tamaño de partícula en dimensión que puede o no ser cortada por la dislocación. Gladman sugirió que el diámetro óptimo par la transición de cortable a no cortable es de 5nm [35]. De acuerdo con las observaciones por microscopía de transmisión la mayoría de los precipitados observados rebasa este diámetro pudiéndose utilizar el modelo Ashby - Orowan de la ecuación 2.7 sin ninguna restricción, ya que el tamaño promedio de los precipitados encontrados es mayor al límite de 5nm.

Para la ecuación 2.7 el modulo de corte G para hierro es de 81,600 MPa, b es el vector de Burgers igual a 0.248 nm, f es la fracción en volumen de los precipitados, X es el tamaño promedio del diámetro del precipitado. La tabla siguiente muestra la contribución de σ_{ppt} tomando como base para el cálculo los valores de $1x10^{-3}$, $3x10^{-3}$ y $5x10^{-3}$ en fracción volumétrica para precipitados de 10 y 20nm de diámetro. Como se puede mostrar en la siguiente tabla:

Tabla 5.8: Valor de σ_{ppt} para el acero bajo estudio con la variación de la rapidez de deformación.

Probeta	Fluencia (Reportado) (MPa)	Fracción volumétrica de precipitados $1x10^{-3}$ $3x10^{-3}$ $5x10^{-3}$ Diámetro del precipitado					
		10	20	10	20	10	20
E1	518.3	103.4	63.6	178.9	110.3	231.0	142.4
E3	526.6	103.4	63.6	178.9	110.3	231.0	142.4
E7	663.0	103.4	63.6	178.9	110.3	231.0	142.4

Como se puede observar, la tabla 5.9 representa la contribución $\sigma_{base} + \sigma_{dis} + \sigma_{ppt}$ para el límite de fluencia del acero con una fracción volumétrica media de precipitados de $3x10^{-3}$, haciendo notar que la contribución de los mecanismos de endurecimiento expuestos es de aproximadamente 90 %

Tabla 5.9: Valor de σ_{tot} para el acero bajo estudio con la variación de la rapidez de deformación.

Probeta	Fluencia (MPa)	σ_{base} calculado (MPa)	σ_{dis} $\rho 1x10^{13}m^{-2}$ (MPa)	σ_{ppt} (Calculado) $f_y = 3x10^{-3}$ $D = 10nm$	$\sum \sigma_{tot}$ (MPa)
E1	518.3	218.5	101	178.9	498.5
E3	526.6	220.5	101	178.9	500.5
E7	663.0	234.0	101	178.9	514.0

Como se pudo observar durante la caracterización de los mecanismos de endurecimiento en base a las propiedades obtenidas de los diferentes grados de aceros, el σ_{base} depende del contenido de carbono y de manganeso (además de los elementos microaleantes). Con respecto al manganeso, se puede considerar que este elemento es un efectivo endurecedor por solución sólida. Aunque el carbono es la forma más económica de endurecer aceros, no contribuye al proceso de soldadura del acero, por lo que generalmente se combina con el manganeso en cantidades recomendables de hasta 1.5 % en peso de este último elemento.

Con respecto al incremento de su resistencia mecánica, esto se puede lograr mediante la refinación de grano, mediante el uso de elementos tales como el V, Ti y Nb, ya que estos elementos forman carburos o nitruros estables, que impiden el crecimiento de los límites de grano de la austenita, alcanzando tamaños de grano de ferrita mucho más finos a la hora de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$.

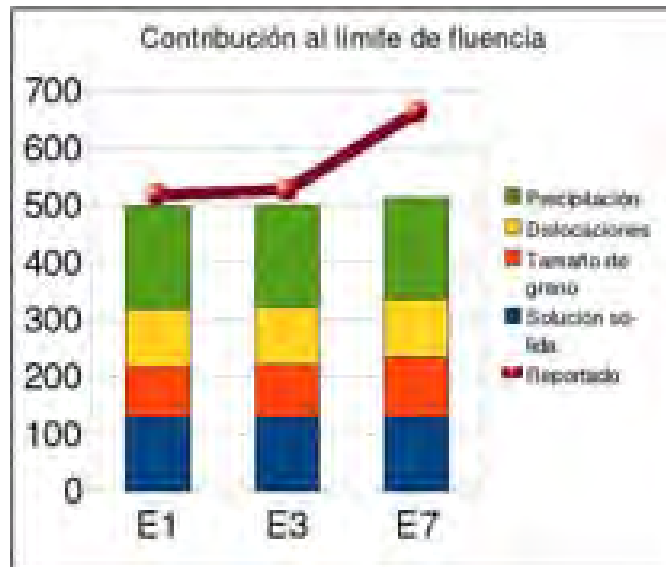


Figura 5.3: Contribución al límite de fluencia por los distintos mecanismos de endurecimiento en el acero bajo estudio con su respectivo límite reportado en los ensayos de tracción.

La figura 5.3 muestra la contribución de los distintos mecanismos de endurecimiento analizados en el presente trabajo, los cuales son; endurecimiento por solución sólida σ_{SS} , por tamaño de grano, por dislocaciones σ_{disl} y por precipitación σ_{ppt} . Como se puede observar, el endurecimiento por precipitación es el factor más importante en la resistencia de este tipo de aceros, contribuyendo con un 34.5% para E1, y con un 27% para la probeta E7. Destacando que el factor que hace la diferencia es el tamaño de grano producto de la refinación producida por arriba de la temperatura de no recrystalización T_{NR} durante el tratamiento termomecánico, siendo mayor en la probeta E7 como se explicó en la sección 5.1.

Con el objeto de mantener un control de la microestructura final del material, es de gran importancia mantener constante la rapidez de enfriamiento, para no confundir las contribuciones del endurecimiento por tamaño de grano, producto del refinamiento, con el endurecimiento por transformación. En el caso de la probeta E7, el porcentaje no cubierto por esta sumatoria de endurecimientos puede deberse en parte a la transformación sufrida durante el enfriamiento acelerado, por aumento de la fracción bainítica debido al enfriamiento acelerado superior que en las otras probetas superior a $2^{\circ}\text{C}/\text{s}$. aún cuando el diagrama de enfriamiento continuo de la sección 4.4.2 indica que se conserva en la región de ferrita acicular.

Capítulo 6

Conclusiones

Se ha caracterizado la influencia de la rapidez de deformación y su importancia como parámetro de un proceso de conformado mecánico sobre la microestructura, tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- El tamaño de grano austenítico a la temperatura de precalentamiento antes de la temperatura de no recristalización T_{NR}
- El tamaño de grano austenítico a la temperatura de precalentamiento después de la temperatura de no recristalización T_{NR}
- La matriz de ferrita acicular obtenida por el enfriamiento después del último paso de deformación.

Y sobre las propiedades mecánicas considerando:

- El endurecimiento por solución sólida y tamaño de grano.
- Endurecimiento por dislocaciones.
- Endurecimiento por precipitación.
- La influencia de la ferrita acicular en la absorción de energía de los ensayos de impacto.

Concluyendo que:

1. **A mayor es la rapidez de deformación $\dot{\epsilon}$, menor es el tamaño de grano recristalizado y por consecuencia mayor es la resistencia del material en sus propiedades mecánicas.**
2. **A mayor es la rapidez de deformación $\dot{\epsilon}$, más uniforme es el tamaño de grano ferrítico α y más homogénea es la resistencia mecánica en todo el material.**

Las siguientes recomendaciones podrían ser desarrolladas con el objeto de mejorar y complementar la presente investigación, con miras a eficientar procesos de laminación en la industria:

1. Estudios de laminación variando la rapidez de deformación en secciones gruesas determinando grano recristalizado a lo largo del grosor de la pieza en función del gradiente de deformación.
2. Mismos estudios en secciones gruesas determinando el alcance del enfriamiento acelerado sobre la retención del tamaño de grano recristalizado.

Bibliografía

- [1] La investigación del Instituto Mexicano del Petroleo. *Publicación de divulgación*, (2000).
- [2] V. Camacho O. Alvarez-Fregoso R. Mendoza, J. Huante and J.A. Juarez-Islas. Development of an API 5L X-70 grade steel for sour gas resistance pipeline application. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 8:549–555, (1999).
- [3] Yi-Yin Shan. Ming-Chun Zhao, Ke Yang. The effects of thermo-mechanical control process on microstructures and mechanical properties of a commercial pipeline steel. *Materials Science and Engineering.*, A335:14–20, (2002).
- [4] Adem Bakkaloglu. Effect of processing parameters on the microstructure and properties of an Nb microalloyed steel. *Materials Letters.*, 56:200–209, (2002).
- [5] Fu-Ren Xiao-Yi-Yin Shan. Ming-Chun Zhao, Ke Yang. Continuous cooling transformation of undeformed and deformed low carbon pipeline steels. *Materials Science and Engineering.*, A355:126–136, (2003).
- [6] D.B. Santos. P.C.M. Rodrigues, E.V. Pereloma. Mechanical properties of an HSLA bainitic steel subjected to controlled rolling with accelerated cooling. *Materials Science and Engineering.*, A283:136–143, (2000).
- [7] S. Das S. Chatterjee. A. Gosh, P. Ramachandra Rao. Effect of cooling rate on structure and properties of an HSLA forging. *Scripta Materialia.*, 48:51–57, (2003).
- [8] A. Abdollah-zadeh. B. Eghbali. The influence of thermomechanical parameters in ferrite grain refinement in a low carbon Nb-microalloyed steel. *Scripta Materialia.*, 53:41–45, (2005).
- [9] A. Quispe. S. F. Medina. Influence of strain rate on recrystallisation–precipitation interaction in V, Nb, and V–Ti microalloyed steels. *Mat. Sci. Tech.*, 16:635–642, (2000).
- [10] M.T. Larrea O.A. Ruano. M. Carsi, F. Peialba. Influence of strain rate on the microstructure of a thermo-mechanically processed medium carbon microalloyed steel. *Mat. Sci. Eng. A.*, 234:703–706, (1997).
- [11] A. Abdollah-zadeh. B. Eghbali. Effect of strain rate on the ferrite grain refinement in a low carbon Nb-Ti microalloyed steel during low temperature deformation. *Mat. Sci. Technol.*, 21:851–855, (2005).
- [12] C. M. Sellars. B. Dutta. Effect of composition and process variables on Nb(CN) precipitation in niobium microalloyed austenite. *Materials Science and Technology*, 3:197, (1987).
- [13] R. W. K. Honeycombe H. K. D. H. Bhadeshia. *Steels microstructure and properties*. Elsevier. Third edition, (2006).
- [14] Burns. Pickering. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 202:899, (1964).

-
- [15] *Metals Handbook, Vol. 1. Properties and selection: irons, steels and high performance alloys.* ASM International, (1997).
- [16] A. J. DeArdo. E. J. Palmiere, C. I. Garcia. Compositional and microstructural changes which attend reheting and grain coarsening in steel containig niobium. *Metall. Mat. Trans. A*, 25A:277, (1994).
- [17] S. Das S. Chatterjee. A. Gosh, B. Mishra. Structure and properties of a low carbon Cu bearing high strength steel. *Mat. Sci. Eng.*, 396:320–332, (2005).
- [18] K. K. Ray. V. D. Shinde, A. K. Chakrabarti. A study on multiple microalloyed forging grade steels. *Steel research*, 73:11, (2002).
- [19] H. W. Paxton. E. C. Bain. *Alloying elements in steel.* ASM International. Second edition. 123-135, (1966).
- [20] E. E. Fletcher. *High strength Low Alloys steels: status selection and physical metallurgy.* Battle Press, (1979).
- [21] W. Mueschenborn. L. Meyer, F. Heisterkamp. Colombium, Titanium and Vanadium in normalized thermomechanically trated and cold rolled steels in microalloying 75 conference proceedings. *Union Carbide Corporation*, pages 153–167, (1977).
- [22] F.B. Pickering. *Physical Metallurgy and Design of Steels.* Applied Science Publishers. p.65, (1978).
- [23] M.L. Mishreky M.M. Eissa. M.F. Mekkawy, K.A. El-Fawakhry. Colombium, Titanium and Vanadium in normalized thermomechanically trated and cold rolled steels in microalloying 75 Conference proceedings. *Scand. J. Metall*, 73:236, (1990).
- [24] A.J. DeArdo. An overview of microalloyed steels, in effects of microalloying on the hot-working behavior of ferrous alloys. *American Iron and Steel Institute*, 8th Process Technology Development Proceedings, (1988).
- [25] J.E. Hartmann F. Siciliano. R.D.K. Misra, H.Ñathania. Microstructural evolution in a new 770MPa hot rolled Nb-Ti microalloyed steel. *Materials Science and Engineering A*, 394A:339–352, (2005).
- [26] D. Peckner. *The strengthening of metals.* Reinhold pub. Corp., NeW York. p. 38-45, (1964).
- [27] J. Giusti B. Chamont J. N. Pezant F. Blanquete. P. Choquete, P. Fabregue. Mathematical modelling of hot rolling of steels. *The metallurgical society of CIM.*, pages 34–43, (1990).
- [28] J. D. Verhoeven. *Fundamentals of physic metallurgy.* Wiley. p. 516-517, (1975).
- [29] R. E. Reed-Hil. *Physical metallurgy principles.* P. W. S. Publishing Company. Third edition. p. 192, (1992).
- [30] P. Haasen. R. W. Cahn. *Physical metallurgy*, volume II. p. 1299-1301. (1996).
- [31] A. S. Keh. *Direct observation of imperfections in crystals.* Wiley Interscience, New York, NY, (1962).
- [32] A. J. DeArdo. A. C. Kneissl, C. I. Garcia. The influence of processing an the nature of the precipitates in a microalloyed linepipe steel. pages 145–152.
- [33] T. Gladman. Proc. of microalloying 75. *Union Carbide corporation*, 32, (1977).
-

-
- [34] T. Gladman. *The physical metallurgy of microalloyed steels*. The institute of Materials, United Kingdom, (1997).
- [35] T. Gladman. Precipitation hardening in metals. 15, (1999).
- [36] K. N̄arita. *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, 15:47, (1975).
- [37] F. B. Pickering. K. J. Irvine, T. Gladman. Grain-Refined C-Mn steels. *J. Iron steel Inst*, 205:161, (1967).
- [38] K. E. Easterling. J. Strid. On the chemistry and stability of complex carbides and nitrides in microalloyed steels. *Acta metallurgica*, 33:2057–2074, (1985).
- [39] R. P. Smith. *Trans. AIME*, 244:190, (1962).
- [40] N. H. Krikorian. E. K. Storms. *Journal of Physic Chemistry.*, 64:1747, (1960).
- [41] M. L. Santella. Grain growth and high temperature hot rolling behavior of low alloy steel austenite. *Ph.D. thesis University of Pittsburgh*, page 49, (1981).
- [42] A. J. DeArdo. Niobium in modern steels. *Int. mat. Revw.*, 48:371:371, (2003).
- [43] J. A. Whiteman D. Raynor and R. W. K. Honeycombe. *J. Iron and Steel Inst.*, 204:349–354, (1966).
- [44] T. N̄ishida M. Tanino and K. Aoki. *J. Iron and Steel Inst.*, 30:849–895, (1966).
- [45] K. J. Irvine and F. B. Pickering. *J. Iron and Steel Inst.*, 195:137–153, (1960).
- [46] D. J. Dyson and K. W. Andrews. *J. Iron and Steel Inst.*, 202:325–329, (1964).
- [47] Shingo Yamasaki. Ph. D. Thesis modelling precipitation of carbides in martensitic steels. (2003).
- [48] R. G. Baker and J. N̄utting. *ISIJ Special Report.*, 64:1, (1959).
- [49] L. J. Cuddy. Grain refinement of Nb steels by control of recrystallization during hot rolling. *Metall. Trans.*, 15A:87–98, (1984).
- [50] I. Samajdar R. D. Doherty B. Verlinden, J. Driven. *Thermo-mechanical processing of metallic materials*. Pergamon, first edition, (2007).
- [51] T. Tanaka. Controlled rolling of steel. *International metals review.*, 4:185–212, (1981).
- [52] T. Murayama. H. Sekine. The microstructure and desing of alloys. *The Metals Society*, 1:85–88, (1974).
- [53] G. Riedererverlag. *Recrystallization of Metallic Materials*. Stuttgart (1978).
- [54] N. Ryum. I. Andersen, O. Grong. Analytical modeling of grain growth in metals and alloys in the presence of growing and dissolving precipitates-II. Abnormal grain growth. *Acta metall. mater.*, 43:2689–2700, (1995).
- [55] M. Cohen. S. S. Hansen, J. B. VanderSande. Niobium carbonitride precipitation and austenite recrystallization in hot rolled microalloy steels. *Metall. Trans. A*, 11A:387–402, (1980).
- [56] F. B. Pickering. T. Gladman. *J. Iron and steel institute*, page 653, (1967).
-

-
- [57] C. R. Gordon A. J. DeArdo. G. R. Speich, L. J. Cuddy. *Phase transformations in ferrous alloys*. A. R. Marder, J. I. Goldstein, TMS-AIME Warrendale, (1984).
- [58] L. J. Cuddy. Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite. page 129, (1982).
- [59] R. I. Ganguly P. Kumar-Ray and A. K. Panda. Determination of recrystallization stop temperature T_R of an HSLA steel. *J. steel and related materials*, (2004).
- [60] R. Barbosa. *Conf. Proc. Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels. TMS-AIME*, volume 205. (1988).
- [61] W. P. Sun J. J. Jonas. D. Q. Bai, S. Yue. Effect of test variables on the critical temperatures T_{NR} and A_{r3} of high Nb-Low C plate steel.
- [62] C. A. Hernandez S. F. Medina. General expression of the Zener - Hollomon parameter as a function of the chemical composition of low alloy and microalloyed steels. *Acta metallurgica*, 44:137–148, (1995).
- [63] T. Gladman. D. J. Towle. Recrystallization of austenitic stainless steels after hot rolling. *Met. Sci.*, 13:246–256, (1979).
- [64] T. Tabata. T. Tanaka. *Tetsu to hagane*, 64:1353–1362, (1978).
- [65] Y. Tsukano H. Yada T. Senuma Y. Matsumura. M. Suehiro, K. Sato. *Trans. Iron Steel Jpn.*, 439-445:27, (1987).
- [66] T. R. Meadowcroft. M. Militzer, E. B. Hawbolt. Microstructural model for hot strip rolling of high-strength low-alloy steel. *Metall. Trans. A*, 31A:1247–1259, (2000).
- [67] C. M. Sellars. B. Dutta, E. J. Palmiere. Modeling the kinetics of strain induced precipitation in Nb microalloyed steels. *Acta mater.*, 49:785–794, (2001).
- [68] A. H. Marquis. R. Simoneau, G. Begin. *Met Sci.*, 12(8):381–386, (1978).
- [69] R. D. Pehlke. H. Watanabe, Y. E. Smith. *The hot deformation of austenite*. New York TMS, (1977).
- [70] C. Rossard. A. Lebon, J. Rofes-Vernis. *Met Sci.*, 9:36–40, (1975).
- [71] T. Sanpei T. Okita. I. Kozasu, C. Ouchi. *The hot deformation of austenite*. New York TMS, (1977).
- [72] I. Jonas, J.J.; Weiss. *Met. Sci.*, 13:208, (1979).
- [73] ASTM Standard. *A841, A841M-88*, page 7.
- [74] I. Samajdar R. G. Doherty B. Verlinden, J. Driven. *Thermo-Mechanical Processing of Metallic Materials*. Pergamon Materials Series., (1997).
- [75] T. Hatomura C. Shinga. T. Tanaka, N. Tabata. Microalloying 75. *Union Carbide Corporation*, pages 107–119, (1977).
- [76] J. Orr F. B. Pickering. K. J. Irving, T. Gladman. Microalloying 75. *J. Iron steel Inst*, 208:717–726, (1970).
- [77] I. Kozasu. *J. Iron steel Inst*, 12:241–250, (1972).
- [78] Y. Ohmori. *Nippon kinzoku Gakkaishi.*, 30:1164–1167, (1966).
-

-
- [79] T. Sanpei T. Okita. I. Kozasu, C. Ouchi. *Microalloying 75. New Cork, Union Carbide Corporation*, pages 120–135, (1977).
- [80] C. M. Sellars. G. J. Richardson, D. N. Hawkins. *Worked examples in metalworking*. The Institute of Metals., (1985).
- [81] G.; Cuibe A. Siwecki, T.; Engberg. Thermo-mechanical controlled processes for high-strength and toughness in heavy plates and strips of HSLA steels. *Proceedings of International Conference on Thermomechanical Processing of Steels and Other materials*, pages 7–11, (1977).
- [82] F. B. Pickering. Microalloying 75. Proc. Int. Conf. on Microalloying. *New York*, page 3, (1975).
- [83] Tagawa Hisatoshi Tsukada Koshiro. Abe Takashi, Kurihara Masayoshi. Effect of thermo-mechanical processing on mechanical properties of copper bearing age hardenable steel plates. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 27:478–484, (1987).
- [84] S. Das S. Chatterjee. A. Gosh, B. Mishra. Effect of cooling rate on structure and properties of an ultra-low carbon HSLA-100 grade steel. *Materials Characterization.*, 56:59–65, (2006).
- [85] Qingyou Liu Han Dong. Huoran Hou, Qian Chen. Grain refinement of a Nb–Ti microalloyed steel through heavy deformation controlled cooling. *Journal of Materials Processing Technology.*, 137:173–176, (2003).
- [86] J. M. Bernstein. Y. J. Park. The process of crack initiation and effective grain size for cleavage fracture in perlitic eutectoid. *Metall. Trans.A.*, 10A:1653–1664, (1979).
- [87] D. R. H. Jones. M. F. Ashby. *Engineering Materials 1. An introduction to their properties and applications*. Pergamon. First edition., 1980.
- [88] G. E. Dieter. *Mechanical Metallurgy*. Mc. Graw-Hill., (1988).
- [89] K. E. Easterling D. A. Porter. *Phase transformations in metals and alloys. Second edition*. (1991).
- [90] R. W. K. Honeycombe T. Sakuma. Effect of manganese on microstructure of an isothermally transformed Fe-Nb-C alloy. *Materials Science and Technology*, 1:351–356, (1985).
- [91] J. R. Dvorak. W. Rostoker. *Interpretation of metallographic structures*. (1990).
- [92] R. L. Cryderman. T. E. Smith, A. P. Coldren. Toward improve ductility and toughness. *Climax Molibdenum Co.*, page 119, (1972).
- [93] Metals and Alloys data book. selected powder diffraction data. First ed. JCDPS. (1978).
- [94] Sunghak Lee Young Min Kim Nack J. Kim Byoungchul Hwang, Yang Gon Kim and Jang Yong Yoo. Effective grain size and charpy impact properties of high-toughness X70 pipeline steels. *Metallurgical and Materials Transactions A.*, 36A:2108–2114, (2005).
- [95] F. B. Pickering. Proc. Symp. On transformation and hardenability in steels. *Climax Molibdenum Co. and The University of Michigan, Ann Arbor, MI.*, pages 109–129, (1967).
- [96] I. Gutierrez. M. Diaz-Fuentes, A. Iza-Medina. Analysis of different acicular ferrite microstructure in low-carbon steels by electron backscattered diffracton study of their toughness. *Metall. Matt. Trans A*, 34A:2505–2516, (2003).
-

- [97] J. M. Gray A. J. DeArdo and H. Stuart L. Meyer. *TMS-AIME, Warrendale, PA*, pages 685–759, (1984).
- [98] G. C. Weatherly R. D. K. Misra, K. K. Tenneti and G. Tither. Microstructure and texture of hot-rolled Cb-Ti and V-Cb microalloyed steels with differences in formability and toughness. *Met. Mater. Trans.*, 34A:2341–2351, (2003).
- [99] R. M. Brito and H. J. Kestenbach. On the dispersion hardening potential of interphase precipitation in microalloyed niobium steel. *J. Mater. Sci*, 6:1257–1263, (1981).
- [100] I. V. Morales S. S. Campos and H-J Kestenbach. On strengthening mechanisms in commercial Nb-Ti hot strip steels. *Metal. and Mater. Trans A*, 32 A:1245–1248, (2001).
- [101] A. S. Keh and S. Weissmann. Electron microscopy and strength of crystals. *Interscience Publishers, New York, NY*, 32 A:231–258, (1963).