

00582  
4



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio de aceros microaleados al Nb para  
barras de refuerzo**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(INGENIERÍA QUÍMICA)

P R E S E N T A:

**Bernardo Fabián Campillo Illanes**

Mexico,D.F.

2002

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

## JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

|                          |                                    |
|--------------------------|------------------------------------|
| PRESIDENTE               | Dr. Julio Alberto Juárez Islas     |
| 1 <sup>er</sup> VOCAL    | Dr. Ramiro Pérez Campos            |
| 2 <sup>do</sup> VOCAL    | Dr. José Luis Albarrán Gómez       |
| 3 <sup>er</sup> VOCAL    | Dr. Joan Genescá Llongueras        |
| SECRETARIO               | Dr. Carlos González Rivera         |
| 1 <sup>er</sup> SUPLENTE | Dr. Manuel Guadalupe Amaya Malpica |
| 2do SUPLENTE             | Dr. Luis Ruiz Aparicio             |

Sitio donde se desarrolló el tema:

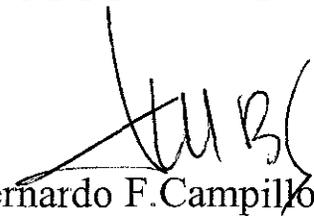
Centro de Ciencias Físicas, UNAM  
Cuernavaca, Morelos  
Antes  
Laboratorio Cuernavaca  
Del IFUNAM

DIRECTOR DE TESIS



Dr. Lorenzo Martínez Gómez

SUSTENTANTE



Bernardo F. Campillo Illanes



## Agradecimientos

- Deseo manifestar mi más profundo agradecimiento a mi asesor el Dr. Lorenzo Martínez Gómez, por su valiosa dirección, enseñanzas y apoyos a lo largo de este trabajo.
- Un agradecimiento especial a los compañeros y amigos el Dr. José Luis Albarrán Gómez y el Dr. Osvaldo Flores Cedillo por su amistad, su desinteresada cooperación en todo momento, paciencia y constante apoyo. Gracias.
- Al compañero y amigo el Dr. Julio Juárez Islas por las incontables, interminables y valiosas discusiones, sugerencias y asesorías.
- Al amigo y compañero el Dr. Ramiro Pérez Campos por todo su apoyo.
- Al MenC. René Guardián Tapia por el excelente trabajo de TEM, que fue de gran ayuda.
- Al MenC. Juan Manuel Zagal Sánchez por su gran apoyo incondicional en la edición de este trabajo.
- Al Sr. Anselmo González Trujillo por su constante apoyo técnico.
- A los miembros del jurado revisor por sus valiosos comentarios y sugerencias.
- A todos y cada uno de los compañeros que pertenecen al Grupo de Materiales del Centro de Ciencias Físicas: Ing. Sergio Serna Barquera, MenC. Andrés Aguilar Negrete, Ing. Edgar Valenzuela, Ing. Amilkar Fragiél, y al Dr. Gonzalo González, y un agradecimiento por el apoyo a: Sra. Nina Sampson (Biblioteca), y las Sras. Antonia y Susana Macías (apoyo secretarial), y a los chóferes Arnulfo Bahena y Agustín Montes.
- Un agradecimiento especial a la Dra. Mariana Staia y al Dr. Eli Saul Puchi de la Universidad Central de Venezuela por sus constantes manifestaciones de apoyo y valiosas discusiones.
- A la Facultad de Química, al Centro de Ciencias Físicas y al Instituto de Investigación de Materiales por brindarme todas las facilidades para la ejecución de este trabajo.
- Al Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química por todo el apoyo brindado y en especial al Dr. Carlos González Rivera, a la Sect. Rosa Ma. Cárdenas, al MenC. Carlos Rodríguez Rivera, al MenC. Ciro Márquez, al MenC. Sergio García Galán y al MenC. Gerardo Aramburu.
- A la División de Estudios de Posgrado en especial al Dr. Jesús Guzmán por sus constantes manifestaciones de ánimo. También y en especial al valioso equipo del Departamento de Control Escolar: Sra. Patricia Vargas y al Sr. Marco Ordaz, gracias por su apoyo y paciencia.
- Un agradecimiento especial al Dr. John Beynon de la Universidad de Sheffield por sus sugerencias y recomendaciones.
- Al Dr. Luis Ruiz Aparicio y al Dr. Cl. García de la Universidad de Pittsburg por sus comentarios, revisiones y sugerencias por e mail.
- Al Dr. TS. Sudarshan de Materials Modification Inc., por sus valiosos comentarios.

**Sí deseas recibir primero debes dar (Lao Tse)**

**If you are not part of the solution, you are part of the precipitate (Steven Wright)**





## Dedicatorias

A la mujer que me reconstruyó el espíritu y el corazón - a ti **Xóchitl**.

A mi hija **Sewari**, la niña universal que así amo.

A los clanes **Alvarado-Godínez** y **Gómez-Alvarado**

A Don Francisco (qepd)

A Don Elías y Doña Adoración (qepd)

A mis hermanos

A todos los sobrinos

Y a todos los demás.....

A Michel Penninck, A Judy Jones (qepd), A Silvia González y al Dr. Federico Sánchez, por que.....

Cuanto más difícil la lucha, tanto más glorioso el triunfo. No tenemos en gran estima las cosas que llegan por la vía más fácil; solamente lo que nos es muy caro cobra valor. Amo al hombre capaz de sonreír a la adversidad, de sacar fuerzas de flaqueza y volverse valeroso gracias a la reflexión. Es propio de los espíritus pequeños amilanarse, sin embargo, quiénes están dotados de un corazón firme y cuya conciencia aprueba su conducta son fieles a sus principios hasta la muerte.

(Thomas Paine)



## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| Resumen en español   | i  |
| Abstract (Resumen en inglés)   | ii |
| Introducción   | 1  |
| Objetivos del presente estudio.  | 7  |
| <b>Capítulo I.</b> Revisión general de la literatura.  |    |
| I.1 Antecedentes-Aceros microaleados.  | 8  |
| I.2. Tratamientos termomecánicos   | 9  |
| I.2.1.a Recristalización   | 11 |
| I.2.1.b Control del tamaño de grano  | 13 |
| I.3. Microestructuras obtenidas por transformación.  | 14 |
| I.3.a Ferrita  | 14 |
| I.3 b Perlita  | 16 |
| I.4. Precipitación en aceros microaleados con V,Nb y Ti.   | 17 |
| I.4.a. Termodinámica de la precipitación.  | 17 |
| I.4.b. Cinética de la precipitación en austenita.  | 19 |
| I.4.c. Precipitación de microaleantes.   | 21 |
| I.4.d. Precipitación interfacial en ferrita y endurecimiento secundario.   | 25 |
| I.5. Propiedades mecánicas.  | 26 |
| I.5.a Propiedades tensiles   | 27 |
| I.5.a.1 Endurecimiento por solución sólida.  | 27 |
| I.5.a.2 Mecanismos de endurecimiento. Introducción.  | 29 |
| I.5.a.2.1. Endurecimiento por precipitación mediante partículas coherentes debido a una interacción dislocación-partícula de amplio rango. | 31 |
| I.5.a.2.2. Endurecimiento por dislocaciones. Introducción.   | 33 |
| I.5.a.2.2.1. Endurecimiento por precipitación a través del corte de dislocaciones.   | 33 |
| I.5.a.2.2.2. Endurecimiento por precipitación mediante la formación de bucles (mecanismo de Orowan).                                       | 35 |
| I.5.a.3. Mecanismos de endurecimiento por precipitación identificados en aceros microaleados.  | 37 |
| I.5.a.4. Efecto de la microestructura.   | 39 |
| I.5.a.4.1. Cálculo de la tensión de fluencia sin endurecimiento por deformación.   | 41 |
| I.5.b. Ductilidad.   | 41 |
| I.5.c. Tenacidad.  | 42 |
| Bibliografía.  | 45 |
| Figuras  | 53 |
| <b>Capítulo II.</b> Procedimiento general experimental.  | 65 |
| II.1 Manufactura de los aceros estudiados.   | 65 |
| II.2 Caracterización   | 66 |



|  |    |
|--|----|
| II.2.a Análisis químico.                       | 66 |
| II.2.b Microscopía óptica.                     | 66 |
| II.2.c Microscopía electrónica de barrido.     | 67 |
| II.2.d Microscopía electrónica de transmisión. | 67 |
| II.2.e Ensayos de tensión y compresión.        | 68 |
| II.2.d Ensayos de dureza.                      | 68 |
| Bibliografía.                                  | 69 |
| Figura   | 70 |

**Capítulo III.** Efecto del nitrógeno en la precipitación y en las propiedades mecánicas de aceros microaleados utilizados en la fabricación de barras de refuerzo.

|  |    |
|--|----|
| III.1 Introducción.                                      | 71 |
| III.2 Procedimiento experimental.                        | 73 |
| III.3. Resultados y discusión.                           | 75 |
| III.3.1 Caracterización microestructural.                | 75 |
| III.3.2 Elementos aleantes.                              | 77 |
| III.3.3 Morfología e identificación de los precipitados. | 78 |
| III.3.4 Tamaño y distribución de los precipitados.       | 81 |
| III.3.5. Propiedades mecánicas.                          | 83 |
| III.4 Conclusiones.                                      | 84 |
| Bibliografía   | 85 |
| Figuras  | 89 |

**Capítulo IV.** Crecimiento y disolución de grandes precipitados de Niobio en barras de refuerzo de acero microaleado.

|   |     |
|---|-----|
| IV.1 Introducción.                        | 97  |
| IV.2 Procedimiento experimental.          | 99  |
| IV.3 Resultados y discusión.              | 101 |
| IV.3.1. Caracterización microestructural. | 101 |
| IV.3.2. Efecto de la temperatura.         | 103 |
| IV.4 Conclusiones.                        | 106 |
| Bibliografía.                             | 107 |
| Figuras                                   | 110 |

**Capítulo V.** Envejecimiento y fragilización de barras de refuerzo de acero microaleado.

|   |     |
|---|-----|
| V.1 Introducción.                         | 118 |
| V.2 Procedimiento experimental.           | 120 |
| V.2.1 Ensayos de desdoble.                | 121 |
| V.2.2 Tratamientos de envejecimiento.     | 122 |
| V.3 Resultados y discusión.               | 123 |
| V.3.1 Ensayos de desdoble.                | 123 |
| V.3.2 Características microestructurales. | 124 |
| V.3.3. Tratamientos de envejecimiento.    | 126 |
| V.4 Conclusiones.                         | 129 |
| Bibliografía                              | 130 |



|  |     |
|--|-----|
| Figuras  | 132 |
| <b>Capítulo VI. Discusión general. Introducción</b>                                      | 146 |
| VI.1. Precipitación del Nb (C,N).  | 146 |
| VI.2. El rol de las inclusiones y su relación con el desgarramiento de la perlita.       | 151 |
| VI.2.1. Consecuencias.   | 156 |
| VI:3. Efectos de la precipitación de los carbonitruros de Nb durante la colada continua. | 157 |
| Bibliografía   | 160 |
| Figuras  | 163 |



## Resumen

Actualmente los procesos de fabricación de aceros microaleados han incorporado tanto las rutinas convencionales usadas en la fabricación de aceros al carbón, así como también la introducción de modificaciones en los mismos. Por su combinación de propiedades mecánicas, como una alta resistencia con una alta ductilidad y tenacidad, los aceros microaleados representan una familia de aceros ampliamente utilizada y han resultado ser una alternativa atractiva para la producción de barras de refuerzo o de acero estructural. En el presente trabajo se reportan las características microestructurales debido a la precipitación de los carbonitruros de niobio, durante el procesamiento de una colada experimental de un acero microaleado con niobio. Se observaron una densa y gran población de carbonitruros de forma cuboidal de gran tamaño, tanto en las palanquillas como en las barras de refuerzo. Por la distribución de tamaños obtenida esto indica que sólo se encontraron pequeñas variaciones durante todo el proceso. Se encontró evidencia de que una cierta fracción en volumen de niobio permanece en solución sólida en los aceros en forma de palanquilla. Se efectuaron comparaciones por el efecto del contenido de nitrógeno tanto en la microestructura como en las propiedades mecánicas de dos aceros microaleados con niobio.

Se efectuaron una serie de observaciones y mediciones de la cinética de crecimiento y disolución de los carbonitruros de niobio de gran tamaño a distintos tratamientos de solución. Las temperaturas entre 1473 K y 1573 K muestran procesos de crecimiento y disolución competitivos, esto debido al crecimiento de las grandes partículas de carbonitruros de niobio a expensas de las más pequeñas, o por los contenidos de nitrógeno y niobio que permanecen en solución sólida. Se determinaron en este rango de temperaturas, los tamaños críticos de partícula, mediante un análisis de la evolución de la distribución de los tamaños de partícula obtenidos. A mayores temperaturas (1623K- 1723K), solo prevalece el proceso de disolución, encontrándose que las velocidades de disolución aumentan al aumentar la temperatura de tratamiento.

El envejecimiento producido durante el pandeo o doblez de barras de refuerzo fue estudiado. El procedimiento de prueba de desdoble, se diseñó para predecir la susceptibilidad de que aparezca una fragilización por envejecimiento. En el presente trabajo se consideró la influencia del carbono, azufre y el niobio en el comportamiento en una serie de 300 coladas de acero para barras de refuerzo microaleadas con niobio. Por la evidencia microestructural y por los resultados estadísticos obtenidos el efecto del azufre y del carbono son determinantes en las fallas encontradas durante el ensayo. Los precipitados ricos en niobio contribuyen a que la ferrita se endurezca durante el envejecido artificial.



## **Abstract**

Many conventional steel mills are developing experience in the practices of fabrication of high strength low alloy steels, in addition to the standard routines which are used for processing plain carbon steels. Microalloyed steels are a wide and an attractive alternative for reinforcing bars or as a structural steel, because it combines high strength with high ductility and toughness, and weldability. In the present work several microstructural characteristics are reported due to the precipitation of niobium carbonitrides obtained during the fabrication of an experimental batch of a reinforcing niobium steel. A dense and large population of large cuboidal carbonitrides were observed both in billets and in reinforcing bars. The distribution size indicates only small changes throughout the process. Also evidence that a fraction of niobium remains in solid solution in the billets, and a comparative study is made on the effect of nitrogen on the microstructural and mechanical properties of two niobium microalloyed steels.

Observations and measurements of the kinetics of coarsening and dissolution of large cuboidal niobium carbonitrides during solution treatments of a high nitrogen niobium microalloyed steel are reported. At temperatures between 1473 K and 1573 K a competitive coarsening and dissolution process was established where the larger niobium carbonitrides grew at the expense of the smaller, or employing niobium and nitrogen which remained in solid solution. In this temperature range growth or dissolution rates and critical sizes could be determined from the analysis of the evolution of particle size distribution. At higher temperatures (1623-1723K), only a dissolution process existed, where the dissolution rates as a function of particle size was found to increase with increasing temperature.

The aging of bent reinforcing steel bars in concrete structures are considered in modern international standards. Rebend test procedures have been designed in order to predict the aging embrittlement susceptibility by submerging bent reinforcing bar specimens in boiling water. Subsequently the bars are rebent or straightened in order to determine the loss of ductility or embrittlement of the aged material. The present work considers the influence of carbon, sulfur and niobium on the performance of reinforcing bars in rebend test of 300 heats of microalloyed steel bars with a variety of compositions. The microstructural evidence and the statistical results clearly indicate the strong influence of carbon and sulfur on rebend failure, while niobium-rich precipitates contribute to the hardening of the ferrite grains during aging.



## **Introducción**

Las actividades de investigación, desarrollo tecnológico y las prácticas de producción en el campo de aleaciones ferrosas han cambiado radicalmente desde que la tecnología de los aceros microaleados se modificó intensamente, sobre todo en la década de los 90's. Así mismo se acrecentó como nunca la amplia gama de aplicaciones en diversos sectores industriales.

Desde hace ya un poco más de tres décadas este intenso desarrollo de la metalurgia ferrosa, ha provocado que el conocimiento de la tecnología de procesamiento de estos aceros se haya modificado substancialmente. Las tecnologías involucradas como la fabricación del acero, la colada, la laminación y los enfriamientos, se han ido perfeccionando sustancialmente. Todo esto debido principalmente a la necesidad actual de que simultáneamente exista un aumento en la productividad y una mayor calidad en el producto. Un ejemplo a citar sería que con la introducción del proceso BOF, permitió que se consiguiera una disminución en los niveles de carbono en grandes cantidades de acero, lo cual originó la introducción de aceros de bajo carbono con una alta resistencia.

Otro ejemplo importante en el desarrollo de estos aceros fue la introducción de la metalurgia de la olla (i.e. refinación, inyección, etc); este proceso se introdujo al requerir aceros más limpios (i.e. libres de impurezas, control de inclusiones, mayor eficiencia de los microaleantes, etc). Es en esta etapa donde los procesos de desulfurización y de desoxidación son llevados a cabo, ha provocado que los tiempos de residencia en hornos de arco o en los convertidores (BOF), se han acortado considerablemente.

Por último otro ejemplo importante fue cuando se introdujo la laminación controlada, que provocó que las pobres propiedades de impacto de los aceros al niobio aumentaran, al utilizar una laminación controlada a temperaturas de acabado más abajo, y así producir morfologías de granos finos de austenita recristalizados o elongados sin recristalizar, los cuales entonces podrían transformarse en granos de ferrita finos y poligonales durante el enfriamiento.

Poco después de la introducción de la laminación controlada, se desarrolló el proceso de enfriamiento controlado, enfocándose principalmente para el procesamiento de placas. La razón de este proceso era que el tamaño de grano de la ferrita disminuye al

disminuir la temperatura de transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$ , y por consecuencia tanto la tensión de fluencia, como la tenacidad aumentan (i.e. enfriamiento acelerado).

El tratar de presentar cronológicamente una interacción entre los avances en la refinación y el diseño de los aceros microaleados, es un poco difícil ya que la velocidad con la que se han desarrollado ha sido diferente para distintas áreas, en distintos países y mercados.

Ahora bien, como las ideas y la tecnología se han ido transfiriendo en ambos sentidos a través de los distintos productos (ie. láminas, placas, tuberías y barras), esto ha dado como resultado que el panorama sea algo difuso, y a la vez exista un traslape en la metalurgia relacionada.

Por el tamaño de la industria acerera, los cambios que se han manifestado en la fabricación de los mismos, han transcurrido lentamente, sin embargo sí se compara la tecnología de hoy con la de hace 30 años, es evidente que han existido cambios muy radicales; esto se ilustra en la siguiente tabla, en la que se indican los tipos de procesos y los alcances que estas tecnologías han tenido en el tiempo <sup>(1,2)</sup>.

Tabla. Evolución de la tecnología en la manufactura de aceros microaleados <sup>(1,2)</sup>.

| <b>Etapas de Proceso</b> | <b>1960 (desde entonces)</b> | <b>1990 (actualmente)</b>                      | <b>Equipo actual-característica principal</b>                               |
|--------------------------|------------------------------|--|---|
| Fabricación de hierro    | Alto Horno                   | Alto Horno y tratamientos de metales calientes | Remoción de P, S, Si.   |
| Fabricación de acero     | Horno abierto, EAF, Kaldo    | BOF  | Control y disminución de C  |
| Metalurgia de la olla    | No                           | RHOB, VAD, VOD, CAB, etc                       | Remoción y/o ajuste de S, P, O, N y C.                                      |
| Colada                   | Lingoteo                     | Colada continua                                | Control de la segregación y la microestructura. Dispersión de precipitados. |
| Laminación               | Recalentamiento              | Laminación controlada y directa                | Maximiza la solubilidad de los elementos microaleantes                      |

|                                      |  |   |   |
|--------------------------------------|--|---|---|
| Tratamiento después de la laminación | Enfriamiento al aire o tratamiento térmico | Enfriamiento acelerado o temple directo | Beneficios a partir del tratamiento después de la laminación y solubilidad de los elementos microaleantes |
|--------------------------------------|--|---|---|

Todos estos cambios en los procesos se han reflejado principalmente en las propiedades mecánicas de estos aceros y gradualmente dieron lugar a la fabricación masiva de aceros microaleados. Se estableció que con muy pequeñas adiciones de elementos metálicos como Nb, V y Ti, y conjuntamente con los cambios en su procesamiento, se obtuvo como resultado la producción de aceros más resistentes y tenaces que los aceros al carbono, los cuales se han ido reemplazando.

Dentro de estos aceros al carbono, que han sido reemplazados por los aceros microaleados, se encuentran las barras de refuerzo ahora fabricadas de acero microaleado y utilizadas en la construcción. Las razones de este reemplazo se basan principalmente por cuestiones económicas en ahorros de material, y por motivos técnicos que tienen que ver con la relación resistencia/peso, que dentro de la construcción es primordial. Por ejemplo la aplicación de un acero grado 60 en lugar de un acero grado 40, en donde este número indica la tensión de fluencia en ksi, representa un 40% menos de acero, y para un igual nivel de esfuerzos nominales.

Los caminos principales para aumentar la tensión de fluencia de barras de refuerzo, por arriba de los 500 MPa han sido mediante una deformación en frío, por endurecimiento por deformación durante y/o después de ser laminadas en caliente<sup>(3)</sup>, por torsión (proceso "Tor")<sup>(3)</sup>, por tratamiento térmico (proceso "Tempcore")<sup>(4,5)</sup> y mediante el uso de microaleantes aunado a procesos de laminación.

Además de los requerimientos de una mínima tensión de fluencia, hay otras propiedades mecánicas tan importantes que tienen que ver con la seguridad y la habilidad para poder trabajar las barras de refuerzo. Por ejemplo para poder soportar una deformación plástica localizada, se requiere un mínimo total de elongación. Para un óptimo diseño, comúnmente se aplica un doblez y un desdobles (i.e ensayo de



doblez BS 4449 <sup>(6)</sup>) y así sucesivamente las propiedades requeridas en barras de refuerzo están dadas por diversas especificaciones.

La metalurgia de los aceros microaleados, esta gobernada por la solución y la precipitación de los carburos y nitruros. El caso de las barras de refuerzo microaleadas no es la excepción, en donde a lo largo del proceso de fabricación en el horno olla, la colada continua y la laminación, el Nb, V, Ti y Al se han utilizado para aumentar su resistencia, además del Mn.

Todos estos avances no hubiesen sido posible sin una completa apreciación, por un lado de los efectos de la refinación del grano en la resistencia y en la tenacidad, y por otro, el conocer y entender los diversos caminos por los que un tamaño de grano fino puede llegar a obtenerse.

Un importante número de fenómenos metalúrgicos básicos están involucrados durante el procesamiento de los aceros microaleados, siendo la precipitación uno de ellos, fenómeno que es muy significativo en diversas formas.

Durante la laminación controlada y/o acelerada de estos aceros a medida que la temperatura disminuye la precipitación de los carburos y nitruros, se lleva a cabo en la región de la fase  $\gamma$ , típicamente en los límites de grano y en la red de dislocaciones. El resultado completo de todo esto es el de controlar los procesos de recuperación y recristalización, y el de inhibir el crecimiento de grano de la fase  $\gamma$ .

Durante la transformación de  $\gamma \rightarrow \alpha$ , la presencia de precipitados (carburos, nitruros o carbonitruros) puede influenciar marcadamente la cinética de transformación de fase, así como también la morfología del producto (ferrita). Cuando la deformación es continua en la región ferrítica, la presencia de precipitados finos dispersos, pueden retardar o suprimir la recristalización. El producto es por lo general un acero con tamaño de grano muy fino ( $< 10\mu\text{m}$ ) acompañado de una fina dispersión de carburos y/o carbonitruros, que hace que la resistencia aumente apreciablemente por la refinación del grano asociado.

Las relaciones de solubilidad entre los distintos precipitados que se forman, representan una simplificación de la situación real, pues en la práctica los aceros microaleados por lo general contienen más de un elemento microaleante y

concentraciones de C y N variables, los cuales modifican la composición de las fases precipitadas.

Se ha hecho referencia que los carburos y nitruros poseen un alto grado de solubilidad mutua, por lo que más de un metal (Nb, V y Ti), acompañado de C y N, pueden estar presentes en los precipitados que se forman durante el procesamiento de estos aceros. La solubilidad de los precipitados es también un factor muy importante en determinar la velocidad de crecimiento de los granos, la cual en su momento determina la efectividad del anclado de los límites de grano y de los arreglos de las dislocaciones.

En los procesos de laminación controlada, la temperatura de inicio es de aproximadamente los 1250 a 1200 °C, y si se llegan a formar precipitados (como TiN, AlN o NbN), es muy poco probable que logren un significativo efecto sobre el anclado de los límites de grano. Sin embargo, a medida que la temperatura disminuye aproximadamente a los 1050 °C se espera que los precipitados ricos en nitrógeno sean los primeros en formarse, los cuáles gradualmente se enriquecen en carbono a medida que el proceso continuo. Lograr la máxima solubilidad a las más altas temperaturas relacionadas durante el proceso, dependerá de que se tengan las relaciones estequiométricas requeridas, que depende a su vez de los datos de solubilidad del carbono, del nitrógeno y de los microaleantes.

El anclaje de los granos y los sub-límites durante el trabajado en caliente da como resultado que los procesos de recuperación y recristalización se retarden, ya sea de manera simultánea con la deformación o subsecuentemente entre pasos de la laminación. Dependiendo del procesamiento, un acero microaleado puede recristalizar varias veces en la región de la fase  $\gamma$  por la presencia de finos precipitados, y su efecto esta en función del incremento en los niveles de deformación; lo cual conducirá a obtener un tamaño de grano fino de ferrita.

Ahora bien, cuando la temperatura disminuye la precipitación se inicia antes y dependiendo que tanto soluto se tenga en la fase  $\gamma$  procederá a precipitar al pasar a través de la transformación de  $\gamma \rightarrow \alpha$ ; se espera que exista una precipitación substancial de carburos y nitruros. Esta precipitación se llevará a cabo en las dislocaciones

preferentemente, aunque también esta se llevará a cabo en los límites de grano de la ferrita, ya sobresaturada después que la transformación ha concluído.

### **Referencias.**

1. J.M.Gray, HSLA Steels: Processing, Properties and Applications, Ed.G.Thither and Z.Shouhua, The TMS, p.15, (1992).
- 2.J.M.Gray, Joint CBMM-CISRI Symp. Beijing, China, (1999).
- 3.HG.Trotter, The Metallurgist and Materials Technologist, p.73, (1997).
4. M.Economopoulos, Y.Respen, G.Lessel, G.Steffes,CRM, No.45, (1975)
5. P.Simon.M.Economopoulos,P.Nilles; Iron &Steel Eng.,p.53, (1984).
6. BS 4449; British Standards Inst., London, UK, (1988).

## **Objetivos del presente trabajo.**

- a) Estudiar el efecto del nitrógeno durante la fabricación de aceros microaleados con niobio sobre las propiedades mecánicas y la microestructura.
- b) Estudiar la cinética de crecimiento y de disolución de los precipitados de carbonitruros de niobio que se forman durante la fabricación de aceros microaleados con niobio.
- c) Estudiar el efecto de las variaciones en contenidos (%en peso) del carbono, azufre y niobio en el envejecimiento y la fragilización que se puede llegar a presentar en barras de refuerzo de aceros microaleados con niobio.

## **Capítulo I. Revisión de la literatura.**

### **I.1 Antecedentes- Aceros microaleados.**

Los aceros microaleados se han ido desarrollando de forma continua, y su desarrollo se ha ido logrando debido principalmente a que esta clase de aceros son económicamente rentables, y a su vez se ha logrado establecer un balance adecuado y óptimo con sus atractivas propiedades tales como: alta resistencia, alta tenacidad, buena soldabilidad y alta formabilidad.

Su gran desarrollo se ha logrado gracias a la combinación de los elementos microaleantes y los procesos termomecánicos. Estos aceros se pueden producir con un rango de tensiones de fluencia de entre 290-550 MPa, y un rango de esfuerzos máximos de entre 415-700 MPa. Los principales mecanismos de endurecimiento en este tipo de aceros son: a) Por refinamiento del tamaño de grano; b) Por endurecimiento por precipitación; c) Por generación de subestructuras-dislocaciones; y d) Por endurecimiento por solución sólida.

La figura I.1 <sup>(1)</sup> nos relaciona los distintos mecanismos de endurecimiento con la tensión de fluencia de aceros de bajo contenido de carbono, con microestructuras de ferrita y perlita. En la misma figura se indican los tamaños de grano típicos que se pueden obtener, tanto para aceros de bajo carbono laminados en caliente, como para aceros microaleados laminados de forma controlada <sup>(2-4)</sup>. Es evidente que los incrementos en resistencia debidos al refinamiento del grano y al endurecimiento por precipitación, tienen un papel importante en el endurecimiento de los aceros microaleados.

Las aplicaciones de los aceros microaleados son muchas y diversas, y las industrias en donde sus aplicaciones más abundantes son: la construcción, la industria petrolera y la industria automotriz <sup>(2,4-6)</sup>.

En relación a su resistencia, los aceros de bajo carbono laminados en caliente poseen tensiones de fluencia en el rango de los 275 MPa, mientras que los aceros aleados templados y revenidos se encuentran en el rango de los 690 MPa, pero son relativamente caros de producir. Mientras que los aceros microaleados, en la condición de laminación, se han diseñado con el propósito de obtener tensiones de fluencia intermedias en el rango de entre los 550 y 700 MPa, esto a través de un refinamiento del tamaño de grano y al endurecimiento por precipitación <sup>(2,4 7-10)</sup>.

Las composiciones de los aceros microaleados son similares a los aceros de bajo carbono, con excepción de que los primeros poseen pequeñas cantidades de elementos de transición (V, Nb, Ti), que son fuertemente formadores de carburos y nitruros <sup>(2-13)</sup>. El nitrógeno es otro elemento que algunas veces también se utiliza <sup>(14-17)</sup>. La precipitación de estos elementos microaleantes proporciona el principal incremento en resistencia de este tipo de aceros.

Además de las modificaciones en composición los aceros microaleados, también se pueden producir mediante tratamientos especiales tales como la laminación controlada y el enfriamiento controlado <sup>(3,4,6,18-21)</sup>. Estos tratamientos promueven la obtención de una microestructura fina y el estado de precipitación, que son los responsables de que se logren aumentos en su resistencia y tenacidad <sup>(2,5,9,11,14,17,22,23)</sup>.

La resistencia y la tenacidad están generalmente relacionadas recíprocamente; por lo que el endurecimiento asociado con la formación de una solución sólida con los elementos microaleantes, una sub-estructura con dislocaciones y una precipitación puede dar como consecuencia una disminución en la tenacidad del acero <sup>(16,22,23)</sup>. Sin embargo, el endurecimiento a través del refinamiento del grano de ferrita, da como resultado un aumento simultáneo tanto en resistencia como en tenacidad <sup>(8,12,20,22,23)</sup>. Por lo tanto, la disminución de la tenacidad por el incremento de la resistencia a través de la precipitación de los microaleantes se compensa al refinar el grano y esto hace que la tenacidad se incremente, lo cual permite que exista una óptima combinación de resistencia y tenacidad <sup>(8,16,20,22,23)</sup>.

## **I.2 Tratamientos Termomecánicos.**

Los tratamientos termomecánicos (TTM) son tratamientos de proceso, que combinan la deformación plástica con un proceso térmico. El objetivo general de estos tratamientos es el de producir microestructuras y mejorar las propiedades que no pueden obtenerse si se tratan por separado tanto térmicamente como mecánicamente <sup>(9,24-27)</sup>. En relación a los TTM de los aceros microaleados el principal objetivo es condicionar a la austenita antes de transformarla, y esto se logra controlando el proceso de recuperación, recristalización y crecimiento de grano durante la laminación en caliente <sup>(17,18,28-31)</sup>.

El control de la austenita se consigue a través de los TTM, estos se diseñan para incrementar los sitios de nucleación de ferrita y así poder controlar su velocidad de nucleación. La mayor cantidad de sitios para la nucleación de la ferrita está asociada con la relación superficie-volumen (s/v) de las microestructuras de austenita, siendo esta relación muy alta. También es posible que a través del subenfriamiento, la velocidad de nucleación de la ferrita se puede incrementar al disminuir la energía de activación del proceso de nucleación, vía un incremento en la fuerza de activación del mismo<sup>(32,33)</sup>.

Puesto que la nucleación de granos de austenita es en parte un fenómeno relacionado con superficies, esta aumenta en el límite de la relación de s/v de la austenita, lo que hace que se incremente el número de sitios de nucleación. Las distintas microestructuras de austenita con valores altos de s/v están asociadas con lo siguiente:

- a) Granos finos, recristalizados y equiaxiados,
- b) granos muy elongados, deformados y no-recristalizados, y
- c) una alta densidad de bandas de deformación.

Es posible disminuir el tamaño de grano de las microestructuras de granos recristalizados minimizando su crecimiento durante el recalentamiento de los planchones y también a través de tratamientos de recristalización repetitivos durante los procesos de trabajado, esto hace que la relación s/v aumente.

Por otro lado, mediante una laminación controlada, seguido de un retraso durante el régimen de recristalización parcial, es posible generar granos muy elongados y con altas densidades de bandas de deformación, esto genera un material no-recristalizado el cual también posee relaciones de s/v altas<sup>(19,34-36)</sup>. Este tipo de laminación se efectúa aplicando cargas muy altas para lograr las altas deformaciones que se requieren en el régimen de baja temperatura de la fase austenítica<sup>(34-36)</sup>.

Es importante resaltar que la deformación antes de que la transformación se lleve a cabo da como resultado un incremento en la temperatura de transformación para la ferrita poligonal. Esto provoca que la ferrita crezca y que la velocidad de nucleación debido al refinamiento estructural de la austenita, aumente también<sup>(28,36,37)</sup>.

Mediante los elementos microaleantes y/o un enfriamiento acelerado durante la transformación, la fuerza de activación aumenta, así como también la velocidad de

nucleación de la ferrita. Además la velocidad de crecimiento de la ferrita es lenta a bajas temperaturas, por que se trata de un proceso térmicamente activado.

## **I.2.a Recristalización**

Los métodos por los cuales estas microestructuras austeníticas se consiguen, es a través de una combinación de efectos de deformación concurrente y de una evolución microestructural. Tanto la temperatura como la cantidad de deformación influyen fuertemente la cinética de recristalización <sup>(18 19 35)</sup>. Ciertos trabajos reportan <sup>(31,38)</sup> que existen cuatro mecanismos individuales con los cuales se puede obtener una estructura austenítica completamente recristalizada, y los mecanismos son: a) recristalización estática, b) recristalización dinámica, c) recristalización metadinámica y d) recristalización continua. La recristalización estática ocurre cuando la nucleación y el crecimiento de los nuevos granos se lleva a cabo después de la deformación <sup>(35,39)</sup>. La recristalización dinámica es resultado de una nucleación y crecimiento de los nuevos granos, pero de manera concurrente con la deformación <sup>(31,35,38)</sup>. La recristalización metadinámica se define como la nucleación que existe durante la deformación, con un crecimiento subsiguiente a la misma <sup>(31,35,40)</sup>. Por otro lado, la recristalización continua es una manera avanzada de la etapa de recuperación, en la que no hay un movimiento notorio de fronteras de grano ángulo alto <sup>(31 35 38-40)</sup>.

La recristalización estática se logra mediante TTM a altas temperaturas, desarrollándose una recristalización repetitiva para formar granos recristalizados finos por encima de la temperatura en la cual se logra la formación de una microestructura completamente recristalizada, a esta temperatura la han denominado Trx (temperatura de recristalización rápida) <sup>(18.19,35,38-41)</sup>. La microaleación tanto en solución como precipitada, es muy importante durante todo el proceso termomecánico. La precipitación de los microaleantes restringe a los granos de austenita que crezcan durante el recalentamiento; así como también el crecimiento de los granos recristalizados durante la deformación a alta temperatura <sup>(36,42-46)</sup>.

Durante la deformación a baja temperatura los elementos microaleantes que permanecen en solución, retardan los procesos de recuperación y recristalización mediante un efecto de obstaculización del soluto <sup>(31,47,48)</sup>. La precipitación de los

microaleantes en este rango de temperatura suprime completamente la recristalización mediante el anclaje de los límites y sub-límites de grano <sup>(31,36,47,48)</sup>. Por lo que, los TTM se diseñan para minimizar el crecimiento de grano durante el recalentamiento por encima de  $T_{rx}$ , y posteriormente maximizar las reducciones por debajo de la temperatura en la cual se desarrolla una microestructura completamente no-recristalizada, después de un retraso para evitar microestructuras parcialmente recristalizadas, a esta temperatura la han reportado como  $T_{urx}$  <sup>(19,31,35,38)</sup>.

Una vez que las condiciones de los TTM son las adecuadas para que ocurra una precipitación significativa (por debajo de la  $T_{rx}$ ), y que por otro lado el proceso de trabajado prosiga, esto provoca un efecto en la disminución en la relación de granos elongados de austenita. Por lo que, el grado de reducción debe llevarse al máximo, por debajo de  $T_{urx}$ , para que disminuyan antes del límite los granos subsecuentes de ferrita. Todo lo anterior presupone que la ferrita primeramente nuclea en los límites de grano de la austenita <sup>(36,43-44)</sup>.

Además de los requerimientos arriba expuestos, se debe de llevar a cabo también el endurecimiento de la matriz ferrítica mediante la precipitación de los microaleantes. Esta precipitación en austenita es generalmente considerada que no contribuye al endurecimiento de la ferrita <sup>(49,50)</sup>. Por lo que, por la adición de un microaleante (i.e. metal de transición) uno debe de optimizar la partición entre la precipitación de ferrita y de austenita. Esto conduce a una aproximación reportada como una microaleación dual, en donde el precipitado más estable se usa para el control de la estructura austenítica durante los TTM, y un precipitado de menor estabilidad es utilizado para el endurecimiento de la ferrita (ej. Nb) <sup>(45,51,52)</sup>.

La precipitación de los microaleantes que ocurre durante los TTM es predominantemente inducida por deformación, por lo que bandas de deformación por corte y los límites de sub-granos de austenita son los sitios preferenciales para la nucleación de los precipitados <sup>(31,48,53-55)</sup>. De hecho, se ha encontrado <sup>(31,49,50,55)</sup>, cuando menos en aceros microaleados con Nb, que la velocidad de precipitación es muy lenta en austenita recristalizada y sin deformar.

## **I.2. b Control del tamaño de grano.**

El tamaño final del grano de austenita así como su forma se consigue en tres etapas, esto según algunos reportes <sup>(3,18,35)</sup>; en la figura I.2 se muestra esquemáticamente como los granos de austenita (tamaño y forma) cambian durante las tres etapas de laminación las cuales se describen a continuación.

- 1) El inicio de la laminación se lleva a cabo a alta temperatura, por encima de los 1000°C (es la temperatura final en laminación convencional), aquí la austenita recristaliza completamente y el tamaño de grano crece a un tamaño considerable.
- 2) La temperatura final de laminación es alrededor de los 1000°C; aquí existen tres posibilidades: a) la recristalización no concluye, pero es confinada a los límites de grano de la austenita; b) si la recristalización es completa y es seguida de un crecimiento del grano; y c) si la recristalización es completa, pero no hay crecimiento de grano, y esto dará como resultado en un grano fino y uniforme, después de la transformación de la austenita.
- 3) Esta ocurre si la temperatura final de laminación está entre el rango de 950 °C y  $Ar_3$ ; aquí la austenita no tendrá tiempo suficiente para recristalizar. Los granos de ferrita transformados serán pequeños y tendrán una baja densidad de dislocaciones, aún si la austenita ha sido severamente trabajada.

Sin embargo se ha considerado <sup>(55-58)</sup>, que se obtiene un endurecimiento subestructural, el cual tal vez se pueda considerar como la cuarta etapa, y esta es como sigue:

- 4) Como se muestra en la figura I.3 <sup>(56,57)</sup>, la temperatura final de laminación está por debajo de  $Ar_3$  y la ferrita se forma durante la laminación, por lo que habrá una subestructura con dislocaciones, que se desarrolla en la ferrita trabajada en caliente, y esto provocará un incremento en la resistencia.

La adición de elementos microaleantes afectarán el tamaño del grano de dos formas; primero, los precipitados no disueltos y/o los precipitados formados a alta temperatura suprimen el crecimiento de grano de la austenita <sup>(59-61)</sup>. El tamaño de grano resultante es determinado por la fracción en volumen de los precipitados, el tamaño de la partícula precipitada y por los tipos de precipitados <sup>(60,61)</sup>. Por ejemplo, los precipitados de carburos de Ti son más efectivos para suprimir el crecimiento de grano de la fase

austenítica, que los carbonituros precipitados de Nb. Este efecto también se consigue con los precipitados no disueltos en aceros microaleados. Pero según una serie de investigaciones <sup>(4 19 36 37)</sup>, la etapa uno, la cual corresponde a la laminación por encima de los 1000°C, el tamaño de grano final después de laminar es independiente del tamaño de grano inicial. El tamaño de grano recristalizado después de laminar es función de la deformación solamente y esto converge a un valor límite en la relación de reducciones.

Otro efecto importante de los elementos microaleantes en el control del tamaño de grano es que el V, Nb y Ti son todos capaces de retardar la recristalización de la austenita <sup>(6 17,31 36,38,40,55,62)</sup>. La estructura granular tiene forma de hojuelas y tiene una alta relación superficie / volumen, lo cual dará como resultado granos de ferrita finos después de la transformación.

### **I.3 Microestructuras obtenidas por transformación.**

Las microestructuras de los aceros microaleados son predominantemente mezclas de ferrita y perlita <sup>(2,6,9,11,12,24,30,40,50)</sup>, típicas de aceros de bajo carbón enfriadas al aire.

#### **I.3.a Ferrita.**

Tanto el tamaño de grano y la morfología de los granos de austenita influyen el tamaño de grano de la ferrita. Sin embargo, el tamaño de grano de la ferrita esta especialmente relacionado con la velocidad de nucleación de la ferrita, que siguiendo con la teoría clásica, esta dada por la siguiente expresión <sup>(24 33 63)</sup>:

$$N\alpha = N_s \exp \left[ -\frac{[\Delta G_D + \Delta G^*]}{kT} \right] \quad (1)$$

En donde  $N_s$ , es el factor pre-exponencial, el cual es función del número de sitios de nucleación disponibles,  $\Delta G_D$ , es la energía de activación para la difusión,  $\Delta G^*$ , es la barrera de activación para la transformación austenita a ferrita,  $k$  es la constante de los gases, y  $T$  la temperatura absoluta.

$N_s$  aumenta con la relación  $S/V$  de los defectos dentro de la microestructura austenítica; la relación  $S/V$  es dependiente del grado de deformación de la austenita antes de la transformación a ferrita <sup>(30)</sup>. La presencia de los precipitados ayudan a establecer la adecuada estructura de la austenita mediante la inhibición de los

procesos de restauración en las condiciones finales de laminación, así como también promueven la nucleación de la ferrita, mediante la reducción del crecimiento de la ferrita durante la transformación, dejando libres más sitios de nucleación <sup>(30 37 64)</sup>.

Otro parámetro el cual afecta el tamaño de grano de la ferrita es el de la velocidad de enfriamiento desde la región austenítica. Un enfriamiento rápido baja el rango de temperaturas en donde tanto la ferrita proeutectoide y la perlita se forman <sup>(24 63)</sup>, esto hace que disminuya el crecimiento de la ferrita y incremente la velocidad de nucleación al aumentar el sub-enfriamiento y la fuerza de activación <sup>(64 65)</sup>. Un efecto similar ocurre como resultado del uso de aleantes y la tendencia generalizada es que las temperaturas de transformación tienden a disminuir a medida que se incrementa el contenido de aleantes <sup>(42,66)</sup>.

La morfología de la ferrita también puede variar <sup>(67-70)</sup>, y los factores que la controlan son: la estructura interfacial, los sitios de nucleación, el tamaño de grano de austenita previo, la velocidad de enfriamiento y la composición <sup>(24,32,63,65,71-74)</sup>. En la figura 1.4 se muestran distintas morfologías de la ferrita, dependiendo de la temperatura de austenitización (a y b)<sup>(73)</sup>, y de su velocidad de enfriamiento (c y d)<sup>(74)</sup>.

Existen cinco tipos principales de morfologías de ferrita proeutectoide que se pueden desarrollar en los aceros, y se clasifican de acuerdo a los sitios de nucleación y a la forma cristalina dentro del sistema de clasificación morfológico de Dube <sup>(63,71)</sup> y son: aliotromorfa, Widmanstätten-placas laterales, Widmanstätten-dientes de sierra, idiomorfa y Widmanstätten-intergranular.

La aliotromorfa se forma bajo condiciones de pequeños subenfriamientos, de tamaños de grano de austenita pequeños y de bajas velocidades de enfriamiento <sup>(63,71)</sup>; se caracteriza por una morfología "de bloques" en los bordes; lisa (interfase  $\gamma/\alpha$  incoherente), o facetada (interfase  $\gamma/\alpha$  coherente), cuando se observa en sección transversal <sup>(71)</sup>.

Las placas laterales de Widmanstätten se producen bajo condiciones de subenfriamientos grandes, tamaños de grano grandes de austenita, y velocidades de enfriamiento muy rápidas. En este caso, la difusión es limitada, sin embargo la fuerza de activación disponible para la transformación es alta; hay cristales en forma de placas

o agujas, los cuales se desarrollan hacia el interior del grano de la matriz en la vecindad de los límites de grano de la misma. Las placas primarias crecen directamente desde los límites de grano de la matriz, mientras que las placas secundarias usualmente se desarrollan de la alitomorfa ya presente en las fronteras de grano <sup>(63,71)</sup>.

Los dientes de sierra de Widmanstätten se producen bajo condiciones intermedias de los límites de grano aliotomorfo y las placas laterales de Widmanstätten; al observarse en sección transversal aparecen como triangulares, en contraste con la forma de agujas de las placas laterales de Widmanstätten. Existen dientes de sierra primarios y secundarios, y se desarrollan en los límites de grano de austenita, y en los límites de grano de la ferrita aliotomorfa respectivamente <sup>(71)</sup>.

Las placas de ferrita, las cuales nuclean dentro de los granos de austenita, se les denomina placas intergranulares; las inclusiones no-metálicas son sitios comunes de nucleación para este tipo de morfología de ferrita. Su formación es favorecida por tamaños de grano grandes de austenita, aún mayores a los de placa lateral. Además, bajos contenidos de C (< 0.4%) promueven esta formación, puesto que la formación de perlita consume austenita inestable muy rápido, y esto provoca el desarrollo de la fuerza de activación <sup>(63 65 71,72)</sup>.

La ferrita idiomorfa son cristales casi equiaxiados, que se forman casi completamente en el interior de los granos de austenita. En aceros hipoeutectoides se forman intergranularmente a temperaturas de 25 a 50 °C por debajo de  $A_{e3}$ ; esta morfología no es común en microestructuras formadas isotérmicamente, y es una de las morfologías de la ferrita que han sido poco estudiadas <sup>(71,75)</sup>.

### **1.3.b Perlita.**

La morfología de la perlita se sabe que es dependiente de la composición del acero, del tamaño de grano previo de austenita y de la velocidad de enfriamiento <sup>(75-80)</sup>. Su morfología puede variar de granular, en la cual aparece algo globular <sup>(75,77,80)</sup> a laminar, en la cual se observan un espaciamiento muy regular entre ellas <sup>(72,76)</sup>. Ahora bien, si se alea con Mn, y existe un tamaño de grano muy fino y velocidades de enfriamiento muy lentas <sup>(76 79 80)</sup>, disminuye la posibilidad de que se desarrolle una morfología laminar. En la figura 1.5 <sup>(24)</sup> se muestra una perlita laminar típica enfriada en el horno.

El espaciamiento interlaminar de perlita puede afectar significativamente las propiedades mecánicas, particularmente la tensión de fluencia y la resistencia al impacto <sup>(9,24,33,43,81)</sup>, pero esto sólo es significativo en aceros que contienen cuando menos de un 15 a 20 % de perlita <sup>(82,83)</sup>. Varios parámetros pueden afectar el espaciamiento; por ejemplo se ha observado que disminuye con la temperatura a la cual se forma <sup>(76,84)</sup>, y esto da como resultado la disminución en la distancia en la cual el C puede difundir a bajas temperaturas. El espaciamiento interlaminar se expresa de la siguiente forma <sup>(24,63)</sup>:

$$S_p = \frac{4\sigma T_e}{\Delta H_v \Delta T} \quad (2)$$

En donde  $S_p$  es el espaciamiento interlaminar,  $\sigma$  es la energía interfacial por unidad de área en el límite de ferrita/cementita,  $T_e$  es la temperatura de equilibrio la reacción eutécticoide ( $A_{e1}$  en aceros),  $\Delta H_v$  es el cambio de entalpía por unidad de volumen entre la austenita y la mezcla de ferrita/cementita y  $\Delta T$  es el grado de subenfriamiento por debajo de  $A_{e1}$ .

La fracción en volumen de perlita se determina por su composición química <sup>(76,85)</sup>, siendo el contenido de C uno de los factores más importantes que determina su cantidad <sup>(24,63)</sup>. Por otro lado el efecto de los elementos aleantes en la partición de la aleación, puede cambiar apreciablemente los cálculos <sup>(64,66,87)</sup>. Grozier <sup>(85)</sup>, desarrolló una ecuación para describir estos efectos en aceros al C:

$$\% \text{Perlita} = -10.7 + 110.9(\%C) + 11.3(\%Mn) + 48.4(\%Si) \quad (3)$$

La ecuación se aplica en los siguientes rangos de composición: hasta 0.30%C, 0-1.8%Mn, 0-0.25%Si para 0-40% de perlita, la ecuación ilustra el grado en la que varios estabilizadores de austenita y ferrita pueden afectar la cantidad de perlita en la microestructura.

## **I.4 Precipitación en aceros microaleados con V, Nb y Ti.**

### **I.4.a Termodinámica de la precipitación**

Los precipitados más importantes formados en los aceros microaleados con V, Nb y Ti son los carburos y nitruros; los carburos y nitruros de Nb son intersolubles <sup>(88,89)</sup>, formando los carbonitruros de Nb. Los productos de solubilidad para los carburos y

nitruros de V, Ti y Nb en austenita, han sido determinados como función de la temperatura por varios investigadores<sup>(90-101)</sup>, y estos se muestran en la tabla I.1

Tabla I.1 Productos de solubilidad en austenita y ferrita.

| <b>Carburo/nitruro</b> | <b>Solubilidad</b>                         | <b>Ref.no.</b>                     |     |
|------------------------|--|------------------------------------|-----|
| VC en austenita        | $\log [V] [C] = -9,500/T + 6.72$           | 93                                 |     |
|                        | $\log [V]^4 [C]^3 = -10,800/T + 7.06$      | 98                                 |     |
|                        | $\log [V]^4 [C]^3 = -940/T + 5.65$         | 99                                 |     |
|                        | VC en ferrita                              | $\log [V] [C] = -12,265/T + 8.05$  | 100 |
| NbC en austenita       | $\log [Nb] [C + 12/14N] = -6,770/T + 2.26$ | 90                                 |     |
|                        | $\log [Nb] [C] = -7,900/T + 3.42$          | 93                                 |     |
|                        | $\log [Nb] [C] = -7,510/T + 2.96$          | 101                                |     |
|                        | NbC en ferrita                             | $\log [Nb] [C] = -10,960/T + 5.43$ | 95  |
|                        | $\log [Nb] [C] = -9,930/T + 3.90$          | 100                                |     |
| TiC en austenita       | $\log [Ti] [C] = -7,000/T + 1.71$          | 90                                 |     |
|                        | $\log [Ti] [C] = -10,475/T + 5.33$         | 93                                 |     |
|                        | $\log [Ti] [C] = -10,300/T + 5.12$         | 96                                 |     |
|                        | TiC en ferrita                             | $\log [Ti] [C] = -9,575/T + 4.40$  | 100 |
| VN en austenita        | $\log [V] [N] = -8,330/T + 3.46$           | 90                                 |     |
|                        | $\log [V] [N] = -7,070/T + 2.27$           | 91                                 |     |
|                        | $\log [V] [N] = -7,840/T + 3.02$           | 92                                 |     |
|                        | $\log [V] [N] = -8,700/T + 3.63$           | 93                                 |     |
| NbN en austenita       | $\log [Nb] [N] = -8,500/T + 2.80$          | 93                                 |     |
|                        | $\log [Nb] [N] = -10,230/T + 4.04$         | 94                                 |     |
|                        | $\log [Nb] [N] = -7,000/T + 1.71$          | 96                                 |     |
|                        | NbN en ferrita                             | $\log [Nb] [N] = -12,230/T + 4.96$ | 95  |
| TiN Fe-líquido         | $\log [Ti] [N] = -16,586/T + 5.90$         | 93                                 |     |
| TiN en austenita       | $\log [Ti] [N] = -15,020/T + 3.82$         | 93                                 |     |
|                        | $\log [Ti] [N] = -8,000/T + 0.32$          | 97                                 |     |

Los productos de solubilidad a distintas temperaturas han sido calculados a partir de los datos de la tabla I.1 y se grafican con el recíproco de la temperatura, estas se muestran en las figuras I.6(a,b,c) y I.7(a,b,c), para los carburos y nitruros respectivamente.

Generalmente, los nitruros son menos solubles que sus correspondientes carburos; el TiN es el que tiene la menor solubilidad y comúnmente aparece como partículas grandes en forma de cuboides<sup>(102-105)</sup>, y se puede formar en los inicios de la solidificación<sup>(103,104 106)</sup>; este tipo de precipitados no contribuye en el endurecimiento por precipitación, principalmente por las distancias tan grandes entre las partículas. Entre los carburos, el VC es él más soluble en la fase austenítica; durante el recalentamiento a temperaturas del orden de los 1100°C es suficiente para poder disolver todos lo VC en aceros de bajo C microaleados con V.

#### **I.4.b Cinética de la precipitación en austenita.**

Durante la solubilización, algunos precipitados no disueltos, pueden permanecer en la región austenítica; la cantidad no disuelta dependerá del producto de solubilidad, esto es, tanto de su composición química como de su temperatura de solubilización. Durante el enfriamiento del acero desde la temperatura de solubilización (región  $\gamma$ ), el producto de solubilidad disminuirá y algunos elementos microaleantes precipitarán como carburos y/o nitruros.

No es simple poder medir cuantitativamente la cinética de precipitación debido a las dificultades para poder medir las fracciones en volumen de los precipitados. Las técnicas más comunes aplicadas en estudios de cinética de precipitación en aceros microaleados son diversas. Por ejemplo por separación química o extracción<sup>(107,108)</sup>, o mediante el equilibrio de atmósferas de H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub><sup>(109)</sup>; por replicas mediante MET<sup>(110)</sup>; por dureza<sup>(111,112)</sup>; por resistividad eléctrica<sup>(113)</sup>; por cálculos termodinámicos<sup>(37,48,53 114-117)</sup>; y una técnica experimental reciente que consiste del análisis de los precipitados mediante microscopía de campo iónico<sup>(104)</sup>.

Por ejemplo se reporta<sup>(3,113)</sup> que a partir de resultados de dureza la precipitación a 900°C (sin deformación) se termina en 24 horas después de un tratamiento de solución a 1250°C. Para el mismo acero utilizando análisis químico, se reporta<sup>(108)</sup> que a 67

horas a 900°C es insuficiente para terminar la precipitación. El método de campo iónico<sup>(104)</sup> reporta que cuando menos se requieren temperaturas de 1300°C para terminar la precipitación en aceros microaleados con Nb, y diversos contenidos de N<sub>2</sub>. Existe otro método de prueba y es el de compresión en caliente a deformación constante, este método es muy utilizado para estudios cinéticos de precipitación en aceros microaleados y se basa en la determinación de la deformación de esfuerzo máximo para curvas de flujo a altas temperaturas <sup>(118-120)</sup>. Jonas <sup>(118)</sup>, encontró por este método que la cinética para la precipitación tanto estática como dinámica, es por lo general más rápida, que la determinada por otros métodos para aceros similares. Reportan<sup>(118-120)</sup>, también que esta técnica es más sensible a la presencia de partículas coherentes que otros métodos tales como el de extracción química. Un reciente trabajo<sup>(121)</sup> reporta que mediante análisis microquímico utilizando una sonda atómica parece ser una herramienta muy poderosa para determinar cantidades de elementos microaleantes en solución con austenita, en general estos resultados están en acorde con los productos de solubilidad de la literatura.

En aceros microaleados, después de solubilizar y enfriar en el rango inferior de la región de austenita (sin deformar), una completa precipitación podría tomar varias horas. Sin embargo utilizando una predeformación puede acelerar la velocidad de precipitación<sup>(48, 105, 118, 119, 122)</sup>; según Jonas<sup>(123)</sup> con un 5% de predeformación se acelera la velocidad de precipitación estática casi un orden de magnitud y que la precipitación dinámica es más rápida que la velocidad de precipitación estática con y sin predeformación.

Los elementos aleantes también afectan la cinética de precipitación; Jonas <sup>(119, 123)</sup> indica que en aceros de 0.05%C, 0.0355Nb, aumentando el contenido de Mn de 0.42% a 1.25%, esto retarda la velocidad de precipitación por un factor de diez en tiempo.

Los diagramas PTT (temperatura-tiempo-precipitación)<sup>(118-120, 138)</sup>, determinados por otros métodos que no fuera mediante las curvas de flujo por compresión en caliente, sino por análisis electroquímico de partículas de segunda fase para carbonitruros, también presentaron las curvas en forma de C. Para aceros microaleados con Nb, la nariz de la curva ocurre entre los 950°C y 900°C, y para aceros al V microaleados, esta

ocurre a menores temperaturas alrededor de los 850°C y 900°C, esto por la mayor solubilidad de los V (C,N).

#### **I.4.c Precipitación de Microaleantes.**

La función de los precipitados-microaleantes tiene dos aspectos, uno es la precipitación en la fase austenítica durante los TTM, e inhibir los procesos de recuperación y crecimiento de grano, y como resultado crea un gran número de núcleos de ferrita, produciendo con esto tamaños de grano de ferrita muy finos. Segundo, a sabiendas de que hay microaleantes en solución, la precipitación se lleva a cabo durante y siguiendo la transformación  $\alpha/\gamma$  <sup>(60,61,75,103,107,124,125)</sup>.

La precipitación de los microaleantes ocurre a una escala muy fina y puede significativamente aumentar la resistencia del acero <sup>(2,6,10,16,31,35,61,123)</sup>; los precipitados formados pueden tener diferentes composiciones, dependiendo si se forman en las fases de austenita o ferrita. Los elementos metálicos de transición utilizados como microaleantes son generalmente V, Nb y Ti, pues todos ellos son fuertes formadores de carburos, nitruros y carbonitruros <sup>(2,4,5,10,23,31,35,48,103,115,126,127)</sup>.

Los carbonitruros de V, Nb y T, tienen una estructura cristalina tipo B1 o NaCl como se puede ver en la figura 1.8 <sup>(126,127)</sup>. Este tipo de estructuras está compuesto de dos redes interpenetradas de fcc, con los átomos de C y/o N ocupando los sitios de una de las redes y los átomos de los elementos microaleantes los sitios de la otra red <sup>(9,72,75,81,127)</sup>. Otra forma alterna de ver la estructura es como una red de fcc, en la que los átomos de C o N ocupan las posiciones octaédricas y los átomos de los microaleantes los sitios de la red.

Cuando se trata sólo de carburos y/ o nitruros, estos tal vez no necesariamente sean estequiométricos, y son mutuamente solubles en todo el rango de sus composiciones, por lo que es posible que ocurra una serie de estequiometrías <sup>(50,75,127,128)</sup>.

Para seleccionar las composiciones y los tratamientos termoquímicos óptimos, es importante conocer la estabilidad termodinámica, la cinética de precipitación y la cinética de crecimiento de los microaleantes, lo anterior puede estar significativamente relacionado con la estequiometría de los precipitados.

Existen diversos métodos para analizar la estequiometría de los precipitados y algunos de ellos se mencionan a continuación. Uno de los métodos para analizar la composición de los precipitados es el análisis mediante rayos X <sup>(129-131)</sup>, siendo a través de la relación entre el parámetro de red del precipitado y su composición <sup>(81,125,132)</sup>; el parámetro de red se determina por difracción de rayos X de los residuos de los precipitados extraídos.

Uno de los inconvenientes de este método es la baja recuperación de los precipitados durante el proceso de extracción (disolución); otro problema es la ambigüedad asociada con los sitios vacantes en la red de los precipitados, esto permite que se determine un rango de estequiometrías para un cierto parámetro de red.

Otro método es la microscopía de transmisión electrónica (TEM) que por la difracción de electrones de los precipitados dispersos, también posee errores similares a los obtenidos mediante el análisis por rayos X, sin embargo es un método bastante utilizado <sup>(31 48,103-105 133,134)</sup>.

Un tercer método es mediante microanálisis vía EDS/WDS de los precipitados, esta técnica no es muy viable para el análisis de los precipitados por los tamaños tan pequeños que estos poseen y el tamaño mínimo del haz que se usa. La técnica de espectroscopía de la pérdida de energía de electrones (EELS) es una alternativa, puesto que tanto el C y el N se pueden detectar, pero el tamaño de los precipitados es un factor límite. La técnica de análisis químico de los residuos extraídos es generalmente poco viable, por el tamaño de las muestras y el C amorfo que acompaña a los aceros al C.

Una última técnica es el análisis térmico diferencial combinado con el análisis del gas que se desprende (DTA-EGA) <sup>(127,135)</sup>, es una interesante alternativa por que puede analizar pequeñas muestras.

Se ha encontrado que la composición de los precipitados se puede relacionar con la composición de los aceros <sup>(61,81,103 127,136,137)</sup>; esto es de esperarse debido a las interacciones de solubilidad de los carburos y los nitruros de los elementos microaleantes, por ejemplo los nitruros son más estables termodinámicamente y se disuelven a mayor temperatura <sup>(90-93,100,101)</sup>. Además, se ha reportado que un aumento en la concentración de uno de los elementos microaleantes y una disminución en el C,

resulta en la formación de carbonitruros <sup>(129,130,141)</sup>. También se ha reportado que un incremento en la relación N/C, da como resultado un incremento en la fracción de N de las fases de carbonitruros, incluyendo la formación de nitruros puros <sup>(129,130,141)</sup>.

En contraste con estos hallazgos, otros investigadores <sup>(103,121,139)</sup> han reportado que la composición de los precipitados en aceros microaleados es independiente de la composición de los aceros. Algunos de estos reportes indican que los precipitados encontrados eran puros o casi puros nitruros, y que esencialmente no detectaron C.

Ahora bien, los carbonitruros de V, Nb y Ti pueden precipitar tanto en ferrita como en austenita <sup>(93-102)</sup>; a la precipitación en la austenita se le conoce como precipitación inducida por deformación <sup>(48,50,142)</sup>; esto se debe a la mayor difusividad a altas temperaturas, siendo que la precipitación en austenita es más basta, mientras que la precipitación que se lleva a cabo durante o después de la transformación es generalmente muy fina <sup>(130, 142-144)</sup>.

Otros factores que influyen en el tamaño de los precipitados son: el grado de deformación <sup>(4,48,49,104,123,142,143)</sup>, la velocidad de enfriamiento <sup>(4, 37,104,119,123,126,146)</sup>, y el tiempo a la temperatura después de la deformación. El tamaño de los precipitados se sabe que disminuyen con el aumento de la deformación <sup>(104,123,138,143)</sup>, esto tal vez se deba a que la deformación forma más sitios de nucleación, y que con un mayor número de sitios de nucleación hay menos microaleantes disponibles para cada sitio y por consecuencia se producen precipitados más pequeños. Por otro lado también al aumentar la velocidad de enfriamiento, da como resultado la formación de finos precipitados debido al incremento en sitios de nucleación, esto acompañado de una difusión limitada <sup>(34,47,48,75, 104,143)</sup>. Cuando las velocidades de enfriamiento son bajas o se mantiene isotérmicamente después de la deformación, los precipitados tienden a crecer <sup>(118,119,138,146-148)</sup>.

Los precipitados formados durante la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$ , son el resultado de una reacción en la interfase, que involucra la concurrente descomposición de la austenita a ferrita <sup>(43,44,50, 124,149)</sup>; En este tipo de precipitación, las laminillas finamente espaciadas de finos carburos o nitruros (carbonitruros), nuclean sucesivamente en la interfase  $\gamma/\alpha$ ,

siendo que las laminillas delinear las posiciones que los límites  $\gamma/\alpha$  ocupaban anteriormente <sup>(50,124,125,149)</sup>.

Este tipo de precipitados en la interfase son frecuentemente muy pequeños, del orden de 100 Å, con espaciamentos entre las laminillas del mismo orden o un poco más grandes <sup>(24,50,124 149)</sup>. Un aspecto interesante del mecanismo de la precipitación interfacial es su crecimiento por la extensión de los pliegues en dirección paralela a la interfase de la intercara <sup>(124,125)</sup>; mientras que la precipitación se lleva a cabo en los límites de la interfase, el límite avanza por un movimiento lateral de los subsecuentes pliegues <sup>(50,125)</sup>.

Se ha determinado <sup>(116,124)</sup>, que el tamaño de la precipitación interfacial aumenta con la temperatura de transformación y que los tamaños de partícula finos están asociados generalmente a grandes fracciones en volumen de las mismas; considerando que las temperaturas de transformación disminuyen al aumentar la velocidad de enfriamiento. También se ha reportado <sup>(124,125 149)</sup>, que la dispersión de los precipitados tiende a ser más grande por la presencia de otros aleantes, tales como Cr y Mo, induciendo estos una velocidad de transformación más lenta.

Determinar en donde se lleva a cabo la precipitación ( austenita o ferrita), se ha efectuado mediante el análisis de las diferencias en tamaño de los precipitados; y también aplicando TEM, ha sido posible diferenciar entre aquellos precipitados formados en austenita y ferrita, mediante las relaciones de orientación precipitado-matriz <sup>(50,124)</sup>.

El grado de coherencia de los precipitados con la matriz depende en parte del tamaño del precipitado; precipitados muy pequeños son coherentes, y a mediada que crecen, la desorientación de las dos redes aumenta, hasta que se crea una interfase semi-coherente <sup>(150)</sup>.

Cuando la precipitación ocurre en austenita los carbonitruros de vanadio se orientan en una relación cúbica con la matriz, tal que:  $\{100\}_{V(C,N)} // \{100\}_{\gamma}$  y  $\langle 100 \rangle_{V(C,N)} // \langle 100 \rangle_{\alpha}$  <sup>(50,124,145)</sup>. Cuando se transforma a ferrita el plano (111)  $\gamma$  es reemplazado por el (110)  $\alpha$ , de acuerdo a las relaciones de Nishiyama-Wasserman y Kurdjumov-Sachs <sup>(63,151)</sup>,

por lo que el resultado de la precipitación en austenita es la alineación de  $\{111\}_{V(C,N)}$  con el  $\{110\}_{\alpha}$ .

Sin embargo, cuando la precipitación se lleva a cabo en la fase ferrítica la relación de Baker-Nutting<sup>(50,125,145,152-154)</sup>, es la que resulta, en donde:  $\{001\}_{V(C,N)} // \{001\}_{\alpha}$  y  $\langle 110 \rangle_{V(C,N)} // \langle 100 \rangle_{\alpha}$ . Estas relaciones de orientación, se han confirmado experimentalmente por diversos investigadores<sup>(124,151-153)</sup>.

De manera general se asume que la precipitación de los microaleantes en austenita esta asociada con el control microestructural de la misma, esto es mediante la refinación del grano, y en el retraso de los procesos de recuperación y recristalización. Por otro lado, la precipitación de los microaleantes de forma interfacial en ferrita se lleva a cabo durante la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$  y/o la precipitación, y esto puede causar el endurecimiento en la microestructura obtenida.

#### **I.4.d Precipitación Interfacial en Ferrita y Endurecimiento Secundario.**

Si un acero microaleado se enfría desde la temperatura de solución a través de la región austenítica, se forman precipitados en esta fase. En el rango de temperaturas de la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$ , hay una disminución discontinua en las solubilidades de los carburos y/o nitruros, las figuras I.6 y I.7 muestran la solubilidad de los carburos y nitruros de V, Nb y Ti en la región  $\alpha$  y  $\gamma$ ; llevándose a cabo la precipitación en límite de la interfase  $\gamma/\alpha$ .

Se ha demostrado que en los aceros microaleados con Nb, V y Ti transformados isotérmicamente o enfriados continuamente forman hileras de precipitados de carbonitruros o dispersiones finamente bandeadas en matriz ferrítica<sup>(43,44,75,76,154-156)</sup>. Esta es la morfología más usual de la precipitación interfacial, en la cuál la interfase  $\gamma/\alpha$  precipita y crece durante la transformación.

Se propuso<sup>(75,77,157)</sup> un modelo difusional para este tipo de precipitación interfacial en aceros microaleados con Nb, el cual sugiere que el factor que controla la velocidad es la difusión de Nb en ferrita. En la figura I.9<sup>(157)</sup>, la línea XY es la mitad del camino entre la última hilera de precipitados que se forman y la nueva posición de la interfase  $\gamma/\alpha$ , se supone que los átomos de Nb se mueven de la línea XY hasta la última hilera y la

nueva interfase  $\gamma/\alpha$ . Las distancias que el átomo de Nb puede viajar en ferrita durante la transformación son consistentes con el espaciamiento entre las hileras  $\lambda$ , 80 a 400 nm. Los tamaños de partícula de los precipitados interfaciales son muy pequeños (del orden de 50 Å) y son coherentes con la matriz de ferrita; por lo tanto tienen el potencial de contribuir sustancialmente al endurecimiento por precipitación. Los carburos de V, Nb y Ti formados por una precipitación interfacial todos tienen una relación Baker-Nutting con la matriz de ferrita y es:

$$\{100\}_{mc} // \{100\}_{\alpha-Fe}, \langle 100 \rangle_{mc} // \langle 101 \rangle_{\alpha-Fe} \quad (158,159).$$

Los precipitados derivados a partir de la precipitación interfacial son muy similares a aquellos que se producen durante el endurecimiento secundario en aceros templados y revenidos, tanto en el tamaño de partícula como en su cristalografía. M.Tanino<sup>(160)</sup>, encontró en un acero 0.2%C-0.5%V, que después de austenizar y temprar, y reviniéndolo a temperaturas entre los 550 °C y los 650 °C, observaba un intenso endurecimiento secundario. Las partículas precipitadas se identificaron como VC; el tamaño de la partícula estaba alrededor de las 50 Å, y seguía una relación del tipo Baker-Nutting con respecto a la matriz de ferrita. Por otro lado al aumentar la temperatura a 700°C, provocaba que los precipitados de VC crecieran entre 50-200 Å, y la dureza disminuía rápidamente.

También, se reportan<sup>(4,107)</sup> resultados muy similares al investigar el comportamiento de la precipitación y el efecto del endurecimiento del NbC durante el revenido y el enfriamiento continuo. Por lo que la precipitación interfacial obtenida a través de una transformación, ya sea por enfriamiento continuo u isotérmico, representa una ruta directa en la obtención de microestructuras clásicas de temple y revenido, con el consiguiente ahorro en energía y costos de producción.

## 1.5 Propiedades Mecánicas.

El comportamiento mecánico de los aceros microaleados esta en función de la composición y la evolución de la microestructura durante su procesamiento. El tipo y la cantidad de elementos en solución sólida, la precipitación, el tipo de microestructura, la densidad de dislocaciones y el tamaño de grano, todos estos factores son importantes

para el endurecimiento <sup>(2,4,78,80,161-166)</sup>; además estos no son necesariamente independientes o sus mecanismos son sólo aditivos.

En esta sección se presentan en lo posible de manera cuantitativa, los efectos relativos de cada uno de los factores arriba mencionados en las propiedades mecánicas; en relación al contexto de esta tesis, solamente se considerarán estructuras enfriadas al aire.

### **I.5.a Propiedades tensiles.**

En general, se puede decir que la resistencia de un metal esta acorde con la dificultad que tiene una dislocación para moverse a través de la red <sup>(75,167,168)</sup>; en una red perfecta sin modificaciones por endurecimiento, posee una resistencia inherente, a esta se le conoce como la tensión de Peierls-Nabarro <sup>(9,167)</sup>. Los incrementos en endurecimiento que a continuación se describen, son por arriba de esta inherente resistencia.

#### **I.5.a.1 Endurecimiento por solución sólida.**

Al alear la red de los aceros microaleados con elementos de distintas características atómicas, se crean distorsiones en la matriz que impiden el movimiento de las dislocaciones y por ende que la resistencia aumente. La desventaja asociada con el endurecimiento por solución sólida de la ferrita, es el que los elementos que son más efectivos, no pueden ejercer una mayor influencia por su limitada solubilidad, por ejemplo el C y el N <sup>(9,22,24,90,161,162)</sup>. Al aumentar la velocidad de enfriamiento y la temperatura, esto provoca un aumento en la cantidad de aleantes que se mantienen en solución, suponiendo que estas especies pueden precipitar; esto da como resultado una mayor resistencia a la tensión, una mayor tensión de fluencia y bajas ductilidades <sup>(78,90,161,162)</sup>.

Teóricamente, los efectos del endurecimiento por solución sólida son proporcionales a la raíz cuadrada de la concentración de solutos <sup>(82)</sup>. Sin embargo, a bajas concentraciones se puede aproximar a una dependencia lineal; los efectos de los elementos típicos de aleación en el incremento en la tensión de fluencia de aceros con microestructuras de ferrita-perlita poligonal se muestran la tabla I.2.

Tabla I.2 Incrementos en la tensión de fluencia ( $\Delta Y$ ) de aceros ferríticos-perlíticos, con estructuras poligonales <sup>(59,82,83 169,170)</sup>

| Elemento                    | $\Delta Y/1wt\%$ (MPa) |
|-----------------------------|------------------------|
| Mn <sup>(59,82,83)</sup>    | 32                     |
| Mn <sup>(164)</sup>         | 31                     |
| Si <sup>(59,82,83)</sup>    | 83                     |
| Ni <sup>(59,82,83)</sup>    | 0                      |
| Cr <sup>(59,82,83)</sup>    | -31                    |
| P <sup>(59,82,83)</sup>     | 678                    |
| Cu <sup>(59,82,83)</sup>    | 39                     |
| Mo <sup>(59,82,83)</sup>    | 11                     |
| Sn <sup>(59,82,83)</sup>    | 123                    |
| C y N <sup>(59,82,83)</sup> | 5,544                  |
| C y N <sup>(170)</sup>      | 4,620                  |

De la tabla anterior se deduce que hay un efecto consistente de los elementos intersticiales (C y N) sobre la tensión de fluencia, se señala un coeficiente de endurecimiento de alrededor de 5,544 MPa/1%wt de elemento intersticial <sup>(59,82,83)</sup>. Todos estos datos están basados en el % en peso de los solutos, por lo que los solutos con un peso atómico menor producen un mayor efecto sobre el coeficiente de endurecimiento, que para solutos con pesos atómicos mayores, para un cierto % en peso.

Ahora bien, en general los coeficientes de endurecimiento tienden a incrementarse al aumentar la distorsión de la red, los datos reportados <sup>(132)</sup> y que están basados en los % atómicos de los elementos, indican que esta distorsión también es mayor con los elementos intersticiales; sin embargo con elementos sustitucionales esto cambia. Por ejemplo, el Sn incrementa la distorsión de la red y su coeficiente de endurecimiento es mayor (123 MPa); sin embargo el Mn y Si, distorsionan muy poco la red y su coeficiente de endurecimiento es parecido. Sin embargo, si se considera el valor del coeficiente de endurecimiento (ver tabla I.2) en función del % en peso, el Si tiene un valor mayor que

el Mn, 83 y 32 MPa respectivamente, y esto se debe a que hay dos veces más átomos de Si que de Mn por 1% en peso.

Resalta en la tabla I.2 el valor del P (678 MPa) en función del % en peso, este efecto en función del % atómico también es alto (384 MPa/1%at)<sup>(132)</sup>. Sin embargo este elemento no ejerce ninguna distorsión en la red. Las razones de este comportamiento es tal vez que su efecto esta basado en un mecanismo distinto a la interacción elástica con las dislocaciones, y que por su naturaleza metaloide existan más bien interacciones del tipo químicas, eléctricas o geométricas <sup>(171,172)</sup>.

Por último el efecto negativo que el Cr ejerce (-31 MPa), se puede explicar debido a que siendo el Cr es un fuerte formador de nitruros, actúa como removedor del nitrógeno, por lo que cuando el acero es enfriado lo suficientemente lento, para evitar la formación de martensita o algún otro producto intermedio, el resultado es la remoción del nitrógeno de la solución sólida. Entonces este efecto dominará sobre la variación en el endurecimiento, pues se ha reportado <sup>(80,173)</sup> que removiendo un 0.008% en peso de N, esto provocará una disminución en la tensión de fluencia en un orden de 30 a 40 Mpa; por consiguiente el Cr alrededor de 1% en peso en el acero causa una remoción completa de N, lo cual provocará un efecto de ablandamiento de la solución sólida <sup>(80 173)</sup>.

### **I.5.a.2. Mecanismos de endurecimiento por precipitación. Introducción.**

Cuando la solubilidad de un elemento aleante en un metal se excede, se produce la precipitación, y en el caso de los aceros microaleados este es un mecanismo muy importante de endurecimiento, así como lo es el refinamiento de grano.

Las partículas que se forman a altas temperaturas en austenita, si bien son muy efectivas para controlar el tamaño de grano, no provocan endurecimiento por que son grandes y se encuentran muy espaciadas. Las partículas que endurecen son aquellas que se forman a bajas temperaturas en austenita, en la interfase  $\alpha$ - $\gamma$  durante la transformación, y en la ferrita durante el enfriamiento. Por su alta solubilidad el VN tiende a precipitar en ferrita, en donde es un efectivo endurecedor <sup>(103,121)</sup>.

Cuando menos hay dos modelos generales concernientes a este mecanismo<sup>(174 175)</sup>; uno de ellos es el modelo de Ashby-Orowan<sup>(21 81,82,165,168-170)</sup> que ha sido ampliamente aceptado. Matemáticamente este modelo se expresa como<sup>(21,171)</sup>:

$$\tau = \frac{1}{1.18} \left( \frac{1.2Gb}{2\pi L} \right) \ln \left( \frac{\bar{X}}{2b} \right) \quad (4)$$

en donde  $\tau$ , es la tensión de corte resuelta que aniquila el efecto del precipitado;  $\bar{X}$ , es el tamaño promedio del precipitado ( por intercepción lineal); L, es la distancia de las partículas de una superficie a la otra y que es igual a  $\left( \frac{1}{\sqrt{n_s}} \right) \cdot \bar{X}$ , en donde  $n_s$  es el número de partículas por unidad de área; G, es el módulo de corte (8.065 Gpa para Fe); y b es la magnitud del vector de Burgers en la dirección de deslizamiento (0.248 nm para Fe).

Para el caso de los aceros microaleados, con precipitados muy finos y dispersos,  $L \gg x$ , la ecuación 4 se reduce a:

$$\sigma (\text{Mpa}) = \frac{5.9\sqrt{f}}{X} \ln \left( \frac{\bar{X}}{2.5 \times 10^{-4}} \right) \quad (5)$$

De lo anterior se desprende que este mecanismo de endurecimiento aumenta su efecto al reducir el tamaño de las partículas y al aumentar su fracción en volumen. En la figura I.10 se muestra el efecto del tamaño de precipitado y la fracción en volumen sobre la tensión de fluencia; se puede observar que se requieren fracciones en volumen considerables, para lograr un endurecimiento, a menos que los precipitados sean muy pequeños (< a 30 Å). En la misma figura se compara con el mecanismo de Orowan, que se describe más adelante en esta sección.

Los precipitados que endurecen a este tipo de aceros no están confinados solo a los carburos y/o nitruros, hay reportes de endurecimiento en este tipo de aceros por Cu en rangos de 1 a 1.5 % en peso, en la que el endurecimiento se lleva a cabo por un efecto de aglomeración de los átomos de Cu en la fase ferrítica<sup>(61)</sup>.

### **I.5.a.2.1 Endurecimiento por precipitación mediante partículas coherentes debido a una interacción dislocación-partícula de amplio rango.**

El endurecimiento, el cual es un efecto de amplio rango, proviene del campo de esfuerzos generado mediante partículas precipitadas, las cuales poseen un volumen específico que difiere al de la matriz. Esta clase de esfuerzos internos puede oponerse al movimiento de las dislocaciones Mott y Nabarro <sup>(177)</sup> calcularon la deformación por corte  $\gamma$  a una distancia  $r$  desde el precipitado con radio  $r_0$  :

$$\gamma = \varepsilon \frac{r_0^3}{r^3} \quad (6)$$

siendo  $\varepsilon$  el desequilibrio entre la matriz y el precipitado y esta dado por la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \frac{3B\delta}{3B + 2E/(1+\nu)} \quad (7)$$

en donde  $\nu$  es el módulo de Poisson;  $B$  es el módulo de la partícula precipitada; en

donde  $\delta$  se define como  $\delta = \frac{A_s - A_p}{A_s}$ , siendo  $A_s$  la constante de red de la matriz,  $A_p$  es la

constante de red del precipitado, y  $E$  es el módulo de Young.

Ahora bien, consideremos un cristal que contiene  $N$  partículas precipitadas esféricas por unidad de volumen, y cada una de radio  $r_0$ ; la distancia promedio entre las partículas precipitadas debe ser del orden  $N^{-1/3}$ . Podemos entonces calcular la deformación por corte promedio,  $\gamma_m$ , como el camino medio entre dos partículas precipitadas, esto es, a.

La deformación promedio es:

$$\gamma_m = 8\varepsilon r_0^3 N \quad (8)$$

Sea  $f$  la fracción en volumen precipitada:

$$f = \frac{4}{3}\pi r_0^3 N \quad (9)$$

Substituyendo para N tenemos que:

$$\gamma_m = 8\varepsilon_0^3 \left( \frac{f}{4/3 \pi r_0^3} \right) \approx 2\varepsilon f \quad (10)$$

El esfuerzo de corte resuelto crítico para fluencia puede expresarse de la siguiente manera:

$$\tau_y = \gamma_m G \approx 2G\varepsilon f \quad (11)$$

en donde G es el módulo de corte.

Nótese que de acuerdo a la teoría de Mott y Nabarro<sup>(177)</sup>, la  $\tau_y$  es independiente tanto del tamaño de partícula como del espaciamiento interlaminar.

Una aproximación mas detallada que la anterior fue propuesta por Gerold y Haberkon<sup>(178)</sup>; ellos utilizaron para su cálculo una aproximación con una línea recta para la forma de la dislocación, y el aumento en la tensión de corte resuelta crítica debido a la precipitación esta dada por:

$$\Delta\tau = 3G\varepsilon^2 f^2 \left( \frac{r}{b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

en donde f es la fracción en volumen del precipitado; r es el radio de la partícula; b es el vector de Burgers;  $\varepsilon$  es el desequilibrio entre el precipitado y la matriz, y G es el módulo de corte.

La ecuación anterior se cumple sí:

$\frac{9\pi f}{16} < \frac{3|\varepsilon|r}{b} < \frac{1}{2}$  <sup>(178-181)</sup>, esto es, por que en el cálculo se hace la suposición de considerar dislocaciones lineales.

Gleiter <sup>(182)</sup>, utilizó una aproximación similar a la de Gerold y Haberkorn para el cálculo de la tensión de corte resuelta crítica provocada por las partículas coherentes debido a una interacción partícula-dislocación de amplio rango; sin embargo considera en su modelo a las dislocaciones flexibles, en lugar de líneas rectas, por lo que su ecuación es como sigue:

$$\Delta\tau = 11.8G\varepsilon^{3/2} f^{5/6} \left(\frac{r}{b}\right)^{1/2} \quad (13)$$

en donde las variables tienen el mismo significado que en la ecuación 12.

La principal diferencia entre las ecuaciones 12 y 13, es que  $\Delta\tau$  en la ec.13 depende de la fracción en volumen  $f$  elevada a una potencia de 5/6 en vez de 1/2 como se muestra en la ecuación 12.

#### **1.5.a.2.2 Endurecimiento por dislocaciones. Introducción.**

El endurecimiento provocado por las dislocaciones esta expresado en la siguiente relación <sup>(16,23,61)</sup>.

$$\Delta\sigma_y = k\sqrt{\rho} \quad (14)$$

en donde,  $\Delta\sigma_y$ , es el aumento en la resistencia,  $k$ , es constante y,  $\rho$ , es la densidad de dislocaciones.

En general, la densidad de dislocaciones aumenta al disminuir la temperatura de transformación, ya sea por efecto de los elementos microaleantes, o por un aumento en la velocidad de enfriamiento. Las dislocaciones se encuentran íntimamente asociadas con el movimiento del frente de transformación; sin embargo, los aumentos observados en aceros ferríticos-perlíticos debidos a un endurecimiento por dislocaciones, es normalmente pequeño, alrededor de 7.5 MPa a temperaturas de transformación alrededor de los 550 °C <sup>(11,12,83)</sup>.

#### **1.5.a.2.2.1 Endurecimiento por precipitación a través del corte de dislocaciones.**

Un par de trabajos reportados <sup>(183,184)</sup>, derivan una relación para la tensión de corte crítica resuelta, que se requiere para que una dislocación corte un arreglo de partículas

precipitadas deformables, estas con un espaciamiento L en una matriz con un módulo de corte G; la relación es:

$$\Delta\tau = \frac{0.8Gb}{L} \cos \frac{\theta_c}{2} \quad 0 \leq \theta_c \leq 100^\circ \quad (15)$$

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{L} \left[ \cos \frac{\theta_c}{2} \right]^{3/2} \quad 180^\circ \geq \theta_c \geq 100^\circ \quad (16)$$

en donde  $\theta_c$  es el ángulo crítico para que la dislocación se rompa desde la partícula, las variables tienen el mismo significado que las ecuaciones 11 y 12.

Brown<sup>(185)</sup>, modificó estas dos ecuaciones suponiendo que el esfuerzo requerido para que una dislocación corte a través de un precipitado esférico de radio  $r_o$  es  $\sigma^*$  (ver figura 1.11)<sup>(185)</sup>. El radio de curvatura de la dislocación dentro del precipitado debe de ser  $r = Gb/2\sigma^*$ , por lo que el ángulo crítico para que una dislocación corte a través de la partícula esta dada por  $\cos \frac{\theta_c}{2} = 2r_o \sigma^*/Gb$ , por lo que sustituyendo en las ecuaciones 15 y 16 estas quedan como sigue:

$$\tau_c = \frac{1.6r_o}{L} \sigma^* \quad \frac{0.32G_b}{\sigma^*} \leq r_o \leq \frac{0.5G_b}{\sigma^*} \quad (17)$$

$$\tau_c = \frac{1.6r_o \sigma^*}{L} \left( \frac{r_o \sigma^*}{0.32G_b} \right)^{1/2} \quad 0 \leq r_o \leq \frac{0.32G_b}{\sigma^*} \quad (18)$$

A partir de las ecuaciones 17 y 18 se puede decir que la resistencia aumenta al incrementarse el tamaño de partícula, y que opera el mecanismo de endurecimiento

por corte de dislocaciones; asumiendo también que las partículas son esféricas

$$r_o/L = \left(\frac{4f}{\pi}\right)^{1/2} \text{ y que la resistencia aumenta con } (f)^{1/2}.$$

#### **I.5.a.2.2.2. Endurecimiento por Precipitación mediante la formación de bucles (Mecanismo de Orowan).**

Orowan<sup>(186)</sup>, propuso un mecanismo de endurecimiento para partículas precipitadas las cuales son impenetrables por las dislocaciones; siendo las partículas sobrevejecidas e incoherentes. En su trabajo puntualizó que si una matriz suave y dúctil posee una segunda fase de partículas duras, interceptando el plano de deslizamiento de una dislocación, se requerirá un esfuerzo adicional para doblar las dislocaciones entre las partículas. Si el esfuerzo para doblar las dislocaciones es lo suficientemente grande para forzar a las dislocaciones dentro de un semicírculo, las dislocaciones pueden pasar las partículas, dejando bucles o lazos de dislocaciones alrededor de los precipitados. El mecanismo de bucles se muestra esquemáticamente en la figura I.12.

Si  $L$  es el espaciado entre las partículas en el plano de deslizamiento, entonces habrá un esfuerzo de corte adicional y esta dado por:

$$\Delta\tau = \frac{2T}{bL} \quad (19)$$

en donde  $T$ , es la tensión de la dislocación en línea;  $L$ , es el espaciado entre las partículas, y  $b$  es el vector de Burgers. Ahora sí  $T = \frac{1}{2}Gb^2$ , entonces  $\Delta\tau = \frac{Gb}{L}$ .

La ecuación 19 fue modificada por Kelly y Nicholson<sup>(187)</sup>, al introducir la siguiente aproximación de tensión de la dislocación en línea  $T$ , y esta es:

$$T = \frac{Gb^2}{4\pi} \phi \ln \frac{L}{2b} \quad (20)$$

en donde  $\phi = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1-\nu}\right)$ ,  $\nu$  es el módulo de Poisson.

La forma final del mecanismo de endurecimiento de Orowan esta dada por:

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{2\pi L} \phi \ln \frac{L}{2b} \quad (21)$$

Ashby<sup>(175)</sup>, modificó la teoría de Orowan de manera más detallada; y la modificación se origina a partir de la dependencia de la tensión de la dislocación en línea  $T(\theta)$ , y la energía de la dislocación en línea  $E(\theta)$  en el ángulo  $\theta$  formado entre el vector de Burgers y la tangente de la dislocación en línea, y esta es:

$$T(\theta) = E(\theta) + \frac{d^2 E(\theta)}{d\theta^2} \quad (22)$$

La expresión final del modelo Ashby-Orowan esta dada por <sup>(22,171,173,188,189)</sup>:

$$\Delta\tau = \frac{1.2Gb}{2.36\pi L} \ln \frac{\bar{X}}{2b} \quad (23)$$

en donde  $\bar{X}$ , es el diámetro promedio de la intercepción planar de un precipitado; L, es el espaciamiento entre superficie y superficie; G, es el módulo de corte; y b, es el vector de Burgers.

Si L y X están en micras, la ecuación 23 queda como sigue:

$$\Delta\tau(MPa) \approx \frac{2.6}{L} \ln \left( \frac{\bar{X}}{5.0 \times 10^{-4}} \right) \quad (24)$$

Suponiendo de que  $\Delta\sigma \approx 2\Delta\tau$ , la ecuación 24 se puede escribir como sigue:

$$\Delta\sigma(MPa) = \frac{5.2}{L} \ln \left( \frac{\bar{X}}{5.0 \times 10^{-4}} \right) \quad (25)$$

Y asumiendo que las partículas precipitadas son esféricas, la ecuación 25 se puede expresar en términos del tamaño de la partícula precipitada, y la fracción en volumen  $f$ . Si  $n_s$  es el número de partículas por unidad de área del plano deslizado, entonces queda como sigue:

$$f = n_s \left( \frac{\pi \bar{X}^2}{4} \right) \quad (26)$$

También L puede estar dada como:

$$L = \frac{1}{\sqrt{n_s}} - \bar{X} \quad (27)$$

Substituyendo la ecuación 26 en la 27, queda como sigue:

$$L = \bar{X} \left[ \sqrt{\frac{\pi}{4f}} - 1 \right] \quad (28)$$

Ahora bien, si tanto la fracción en volumen del precipitado como el tamaño de partícula del precipitado son muy pequeños entonces  $L \gg X$ , entonces la ecuación 28 se puede escribir como sigue:

$$L = \bar{X} \sqrt{\frac{\pi}{4f}} \quad (29)$$

Substituyendo el valor de L en la ecuación 29 dentro de la ecuación 25, queda como sigue:

$$\Delta\sigma(MPa) = \frac{5.9\sqrt{f}}{X} \ln \frac{\bar{X}}{5.0 \times 10^{-4}} \quad (30)$$

Puesto que el tamaño de partícula requerido en las ecuaciones anteriores se define como el diámetro promedio del círculo de intersección entre la partícula y el plano de deslizamiento, es necesario relacionar el diámetro observado del precipitado  $\bar{D}$  con respecto a  $\bar{X}$ . De acuerdo con la ecuación de Fullman <sup>(190)</sup>, la relación entre  $\bar{D}$  y  $\bar{X}$  es la siguiente:

$$\bar{X} = \bar{D} \left( \frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

en donde, es la medición por observación del diámetro promedio de la partícula precipitada (por ej. TEM).

### 1.5.a.3. Mecanismos de endurecimiento por precipitación identificados en aceros microaleados.

En aceros microaleados con Nb (0.15%C-0.02%Nb) se reporta un endurecimiento considerable después de mantener a 1200 °C seguido de un enfriamiento al aire<sup>(61 191)</sup>; sin embargo al recalentarlo a 900 °C durante 5 minutos, el endurecimiento se reducía casi totalmente. Por otro lado, no se observaron pérdidas de endurecimiento después de mantener tiempos muy largos, cientos de horas, a temperaturas en la región superior de la ferrita. Se reporta <sup>(48,103,190)</sup>, que las pérdidas de endurecimiento al calentarlo en la región austenítica es debido a la relajación de las deformaciones coherentes asociadas con el precipitado, y sugiere que el principal efecto del

endurecimiento de los finos precipitados que se forman durante la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$  se debe a las deformaciones coherentes.

En su trabajo T.Gladman et al.<sup>(22,171)</sup>, determinan cuantitativamente el endurecimiento por precipitación en aceros microaleados en función del modelo de endurecimiento por dispersión de Ashby-Orowan. Una serie de aceros microaleados con Nb con 0.1%C y 0.5%Mn fueron preparados en el cual el contenido de Nb variaba de 0.12% a 0.043%. Estos aceros fueron mantenidos a 1200 °C y posteriormente enfriados al aire; la tensión de fluencia resultante se muestra en la figura I.13 como función del contenido de Nb. De la figura concluyeron que existe un acuerdo razonable entre el endurecimiento observado y el que se obtiene mediante la ecuación de Ashby-Orowan; y asumen que el tamaño de partícula precipitada estaba alrededor de los 30Å, y sobre la base de los resultados experimentales estos fueron comparados con los valores calculados a partir de la ecuación de Ashby-Orowan, como se puede observar en la figura I.14, en la figura también se incluyen por comparación los resultados para Ti y V en aceros microaleados, esta figura es parecida a la figura I.10, sin embargo la figura I.14 es del trabajo original de T.Gladman<sup>(81)</sup>.

Batte y Honeycombe<sup>(124 192)</sup>, investigaron el efecto del endurecimiento de los VC en la matriz de ferrita. Una serie de aceros microaleados con V se solubilizaron a 1200 °C y luego se templaron en baño de estaño en un rango de temperaturas de 725°C-850°C; obteniéndose distintos tamaños de partícula de VC en la matriz de ferrita. Para poder comparar el endurecimiento por precipitación observado debido al VC y el mecanismo de endurecimiento de Orowan, utilizaron la siguiente ecuación:

$$\Delta \tau = \frac{Gb}{4\pi r} \left( 1 + \frac{1}{1-\nu} \right) \ln \frac{r}{2b} \quad (32)$$

en donde r, es el espaciamiento entre partículas;  $\nu$ , es el módulo de Poisson.

Efectuaron una comparación entre el endurecimiento observado y el calculado; los resultados experimentales no presentan correlación con el mecanismo de endurecimiento de Orowan, y las diferencias son grandes cuando el tamaño de partícula tiende a ser más pequeño.

Lapointe y Baker<sup>(193)</sup>, investigaron el efecto del endurecimiento por precipitación en aceros microaleados con V los cuales se enfriaron a distintas velocidades de enfriamiento después de un tratamiento de solubilización. Intentaron correlacionar el aumento medido de endurecimiento por precipitación con la resistencia calculada a partir de la ecuación de Ashby-Orowan. La discrepancia entre la teoría y lo experimental es muy grande, sobre todo a medida que los valores de tensión de fluencia se incrementaban, por arriba de los 200 MPa la diferencia ya era muy marcada. Esta diferencia nuevamente se acentúa para el caso de los aceros que fueron enfriados rápidamente y el tamaño de los precipitados obtenidos era muy pequeño.

Por lo anterior parece ser que el endurecimiento Ashby-Orowan basado en el mecanismo de endurecimiento por la formación de bucles de Orowan, no puede ser utilizado para el endurecimiento de partículas pequeñas coherentes.

Otros trabajos, sin embargo modificando y/o refinando el modelo de Ashby-Orowan<sup>(20,34,194,195)</sup> reportan que en aceros laminados en caliente y recocidos que contienen Ti, Nb y V, la contribución al endurecimiento por precipitación por partículas de menor tamaño, poseen una buena correlación entre los valores experimentales y los calculados.

#### **1.5.a.4 Efecto de la microestructura.**

En los aceros microaleados los efectos de la microestructura con relación a la tensión de fluencia (YS) y su resistencia máxima a la tensión (UTS), pueden esencialmente relacionarse con la perlita y el tamaño de grano. Pickering<sup>(11,83,176)</sup>, evaluó cuantitativamente los efectos de la perlita en las propiedades tensiles en aceros de bajo C; mostró que la perlita virtualmente no causa ningún efecto en la YS, especialmente a bajas fracciones en volumen de perlita<sup>(2,196)</sup>, sin embargo hay un pequeño incremento en la UTS, debido al endurecimiento por deformación de la perlita<sup>(2,82,83)</sup>. El espaciamiento interlaminar también afecta la resistencia, pero solamente cuando exista una cantidad considerable de perlita (fracción en volumen).

El incremento en la UTS se expresa como sigue

$$\Delta\sigma_{uts} (MN/m^2) = (f\alpha)^{1/2} [720 + 3.55^{-1/2}] \quad (33)$$

en donde,  $f\alpha$ , es la fracción en volumen de ferrita, y  $S$ , es el espaciamiento interlaminar de perlita. Para fracciones en volumen de perlita menores de 0.15, el incremento es virtualmente insignificante. La perlita disminuye la ductilidad, esto se hace evidente mediante pequeñas disminuciones en la elongación, tanto en la uniforme como en la total, y se muestra como sigue:

$$\Delta\varepsilon_u = -0.016 (\% \text{ perlita}) \quad (34a) \quad \text{y}$$

$$\Delta\varepsilon_t = -0.020 (\% \text{ perlita}) \quad (34b)$$

en donde  $\varepsilon_u$  es la elongación uniforme y  $\varepsilon_t$  es la elongación total.

Probablemente la característica estructural más importante que afecta la resistencia es el tamaño de grano de ferrita, pues simultáneamente incrementa tanto la resistencia como la ductilidad<sup>(2,81-83 171 196,197)</sup>. El tamaño de grano es función de: a) el tamaño de grano de la austenita, b) la temperatura de la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$  y c) de la precipitación.

Una expresión desarrollada empíricamente, la ecuación de Hall-Petch<sup>(198 199)</sup>, muestra la relación del tamaño de grano con la YS:

$$\sigma_y = \sigma_o + kd^{-1/2} \quad (35)$$

En donde,  $\sigma_y$ , es la tensión de fluencia,  $d$ , es el diámetro del grano (mm),  $\sigma_o$ , es la fuerza de fricción que se opone al movimiento de las dislocaciones (la tensión Peierls-Nabarro), y  $k$ , es la constante del material.

La  $\sigma_o$ , se ha reportado para aceros en aceros de bajo C enfriados al aire, tener un valor alrededor de los 88 Mpa, para un amplio rango de tamaños de grano<sup>(2,82,171.199,200)</sup>, la constante  $k$  se reporta en un valor entre 15 y 18 N/mm<sup>-3/2</sup><sup>(2 82,171,197,201,202)</sup>; mientras  $d$  se reporta con un exponente de  $-1/2$ , ampliamente aceptado; Morrison<sup>(200)</sup>, y posteriormente Pickering<sup>(2.171)</sup>, sugirieron que  $d$  estaba en función del tamaño de grano, tal que:

$$n = \frac{5}{10 + d^{1/2}} \quad (36)$$

Algunos trabajos con relación a los efectos de estructura-propiedades, reportan<sup>(4,81.171 203-205)</sup>, que existe un efecto separado del endurecimiento provocado por el

tamaño de grano y el de los subgranos. Sin embargo en el presente trabajo, las estructuras determinadas mediante MET, en los aceros estudiados, indicaron que la densidad de dislocaciones era muy pequeña, para que pudiese provocar un desarrollo significativo de subgranos o endurecimiento.

### 1.5.a.3.1 Cálculo de la tensión de fluencia sin endurecimiento por precipitación.

En aceros de bajo C, la tensión de fluencia es dependiente principalmente del tamaño de grano y del efecto del endurecimiento por solución sólida. A medida que el contenido de C se incrementa, otros efectos como la fracción en volumen de ferrita y el espaciado interlaminar de la perlita, se tornan importantes y hay que considerarlos. Gladman et al<sup>(81, 171)</sup>, desarrolló una ecuación empírica para la tensión de fluencia para mezclas de ferrita-perlita, y esta es como sigue:

$$\sigma_{ys} (MPa) = 15.4 \left\{ f_{\alpha}^{\frac{1}{3}} \left[ 2.3 + 3.8(\%Mn) + 1.13d^{-\frac{1}{2}} \right] + \left( 1 - f_{\alpha}^{\frac{1}{3}} \right) \left[ 11.6 + 0.25S_p^{-\frac{1}{2}} \right] + 4.1(\%Si) + 27.6\sqrt{\%N} \right\} \quad (37)$$

En donde  $f_{\alpha}$ , es la fracción en volumen de la ferrita;  $d$ , es la intersección lineal promedio del diámetro del grano en mm; y  $S_p$ , es el espaciado real de la perlita en mm.

$S_p$  es espaciado promedio interlaminar medido ópticamente de acuerdo al método propuesto por Birkbeck y Wells<sup>(206)</sup>; y ellos establecieron una relación de aproximadamente de 1.3 entre los espaciados interlaminares promedio medido ópticamente y los medidos mediante microscopía electrónica.

### 1.5.b Ductilidad.

La ductilidad se puede definir<sup>(9,188,189)</sup> como la habilidad que posee un material para soportar cantidades substanciales de deformación plástica; en un ensayo estándar de tensión algunas veces se define como la deformación plástica total y esta está limitada por el inicio de la fractura<sup>(188,189)</sup>.

Ahora bien, como a la ductilidad por lo general se observa que varía inversamente con la resistencia, los conceptos arriba expuestos y discutidos, se aplican igualmente a su definición.

### **I.5.c Tenacidad.**

El refinamiento de grano es el único mecanismo de endurecimiento en la cual tanto la resistencia como la tenacidad mejoran, por lo que es recomendable tener una microestructura tan fina como sea posible.

La tenacidad se define como la capacidad de un material en absorber energía, mediante la deformación plástica antes de fracturarse<sup>(72,88)</sup>; por lo que es necesario describir los modos de fractura que pueden ocurrir en los aceros microaleados.

Hay básicamente tres mecanismos mediante la cual la fractura puede ocurrir en los aceros microaleados y son: clivaje, fractura intergranular y coalescencia por microhuecos<sup>(207,208)</sup>. Sin embargo la fractura intergranular, en este tipo de aceros enfriados al aire es muy rara, por lo que sólo se describirán aquí los otros dos mecanismos.

El clivaje es un modo de fractura transgranular, en la cual la fractura ocurre a lo largo de los planos cristalográficos preferenciales; en metales bcc estos planos son la familia {100} a temperatura ambiente<sup>(24,127 208)</sup>. Una faceta del clivaje, es que usualmente posee escalones de corte entre los planos de clivaje paralelos, a estos se les conoce como los "patrones de río"<sup>(208-210)</sup>; el tamaño de esta faceta, es igual a tamaño de grano en los aceros ferríticos-perlíticos<sup>(208,211)</sup>.

El desarrollo de una grieta por clivaje ocurre en tres etapas: 1) por la formación de microgrietas de clivaje en uno o dos granos, como resultado de la nucleación en una macla o en otro concentrador de esfuerzos, 2) por el desarrollo de la fractura de clivaje en varios granos y 3) por una falla completamente catastrófica de la pieza, debido a la inestabilidad de la fractura. El clivaje es una fractura frágil asociada casi siempre con la fractura por debajo de la temperatura de transición dúctil-frágil<sup>(208)</sup>.

La coalescencia por microhuecos es un modo de fractura, el cual tiende a ocurrir por encima de la temperatura de transición dúctil-frágil. Se caracteriza por una apariencia macroscópica de tipo fibrosa, y de hoyuelos a mayores aumentos<sup>(207,212)</sup>. Esta ocurre

en tres etapas: nucleación, crecimiento, y coalescencia. Generalmente la nucleación se inicia con la decohesión en las interfases o en partículas; seguido de un crecimiento de los huecos alrededor de las partículas, por efecto de esfuerzos hidrostáticos, y finalmente con el enlace de los huecos (microhuecos), en el cual una fractura completa se lleva a cabo <sup>(22,208,213)</sup>.

Una consideración importante en la evaluación de los mecanismos de endurecimiento, es su efecto en la resistencia a fracturarse de manera frágil; un importante número de trabajos con relación a los distintos efectos que causan los elementos de aleación, la microestructura, la precipitación, las inclusiones y la densidad de dislocaciones con la fractura han sido reportados <sup>(4,11,12,23,35,61,171,200-202,214,215)</sup>; y a continuación se describen estos efectos.

Este efecto se puede racionalizar considerando que el requerimiento de una grieta de clivaje es el de re-orientarse o re-nuclearse, cada vez que encuentra a un límite de grano de gran ángulo <sup>(23,171)</sup>. Varios investigadores <sup>(23,61,171,199,200,216)</sup> han determinado que la tenacidad, expresada como temperatura de transición por impacto (ITT), disminuye alrededor de 11.5 °C por cada incremento unitario en  $d^{-1/2}(\text{mm}^{-1/2})$ . Es importante reconocer que algunas veces la disminución en el tamaño de grano (i.e. por la precipitación), puede ser dañina hacia la tenacidad.

El efecto del C en la tenacidad se manifiesta indirectamente a través de la producción de perlita, la cual es algo dañina en cuanto a las propiedades de fractura <sup>(22,23,214,216,217)</sup>; esto se debe tal vez al agrietamiento de las láminas de cementita.

El N libre es extremadamente dañino a la fractura, y esto se hace evidente con relación a su efecto en la ITT <sup>(81,171)</sup>, y se expresa como:

$$\Delta ITT (\text{°C}) = 700 (\% N_f)^{1/2} \quad (38)$$

en donde,  $N_f$  es el % en peso del N libre.

En general, los elementos aleantes sustitucionales incrementan el ITT con excepción del Ni <sup>(82,83)</sup>; también poseen efectos secundarios que pueden aumentar o disminuir la ITT, a través de la precipitación o al disminuir la temperatura de transformación <sup>(80,217)</sup>.

La precipitación de los carbonitruros se ha reportado que tiene un efecto negativo en la tenacidad; la incrementa de 0.3 a 1 °C por cada 1MPa de aumento en resistencia, debido a la precipitación <sup>(81,47,48,121,122,171,218)</sup>.

La literatura con relación al efecto de las inclusiones sobre la tenacidad <sup>(16 18.19 36,61 208 219-221)</sup>; resulta ser algo conflictiva; sin embargo parece ser que las inclusiones “blandas” no se fracturan, tales como MnS, pero sí se elongan o son irregulares provocan concentración de esfuerzos internos, debido a la relajación de la triaxialidad en las interfases internas <sup>(59-61,171)</sup>. Ahora bien, si esta restricción es baja, se desarrolla un estado de esfuerzos localizados, y entonces se deforma plásticamente, en lugar de fracturarse.

Por otro lado las inclusiones “duras” o frágiles pueden ser perjudiciales a la fractura, esto debido al agrietamiento o decohesión de las partículas <sup>(222)</sup>. En general el efecto de las inclusiones en las propiedades mecánicas es tal vez relativamente pequeño <sup>(81.171)</sup>.

Como se describió antes, la ferrita forma esencialmente dos morfologías, la aliotromorfa y las placas de Widmanstätten; si bien la investigación no ha sido muy detallada, a excepción de las microestructuras de soldaduras <sup>(223-225)</sup>, prevalece el efecto que ejerce el tamaño de grano.

Usualmente los precipitados inhiben crecimiento de placas de Widmanstätten, por lo que poseen formas preferentemente aliotromorfas. Sin embargo cuando hay enfriamientos muy rápidos, se forma ferrita acicular o Widmanstätten, con agujas grandes de ferrita, con una alta relación especular, lo que causa que sus propiedades de fractura se deterioren. Esto tal vez se deba a un camino o recorrido de la fractura menos tortuosa entre las placas o agujas <sup>(225 226)</sup>.

Por otro lado, cuando se tiene ferrita acicular fina, en donde las agujas o placas son más cortas y poseen relación especular menor, se ha reportado que la tenacidad es buena <sup>(223 225)</sup>. En general para una morfología dada, las propiedades de fractura de la ferrita son mejores al disminuir el tamaño de grano de ferrita.

## Bibliografía:

- 1) JD.Baird and RR.Preston, Processing and Properties of Low Carbon Steel, AIME, p.1 (1973).
- 2) F.B.Pickering, Wash.DC., Union Carbide Corp., Microalloying '75, an International Symposium on High-Strength Low-Alloy Steels, p.3, (1977)
- 3) AB.LeBon and LN.de Saint Martin, ibid.p.72.
- 4) T.Tanaka, Int.Met.Reviews, 4, p.185, (1981).
- 5) H.Stuart, Niobium Proceedings, Ed.H.Stuart, Met. Soc. AIME, Pennsylvania,(1984).
- 6) M.Korchynsky, Microalloying '95 Conf. Proceedings, Ed.M.Korchynsky etal. p.3, (1995).
- 7) J.Pratt, Design in HSSS, ISI,London, p.103, (1969).
- 8) W.J.Murphy and R.B.G. Yeo, "Developments in Plate and Structural High-Strength Steels", Metals Park, OH, Metal Progress, p.85-87, (1969).
- 9) W.C.Leslie, The Physical Metallurgy of Steels, McGraw-Hill Book Co., (1981).
- 10) F.B. Pickering, Materials Science and Technology, E.R. W. Cahn, P. Hansen, E.J. Kramer, VCH, Weiheim,Vol.7, (1992).
- 11) F.B. Pickering, HSLA Steels-Metallurgy and Applications, Eds.J.M.Gary, Metals Park,OH, ASM International p.305,(1986).
- 12) K.J.Levine et al, "Grain-Refined C-Mn Steels",JISI, p.161-172, (1967).
- 13) B.P.Brades,ed., Properties and Selections: Irons and Steels, Metals Handbook, Vol.1 9<sup>th</sup> ed., Metals Park, Oh,ASM Presss (1978).
- 14)P.Hellman and M.Hillert; Scand.J.Metallurgy, Vol.4, 2111-2119, (1975).
- 15) M.Hillert, Thermec-88, Ed.I.Tamura, ISIJ, Tokyo, p.30-38, (1988).
- 16)T.Gladman, Proceedings of Int. Conference on HSLA Steels technology and applications, Ed. M.Krochynsky, ASM, Ohio, 33-36, (1984).
- 17) T.Siwecki, et al; Proc.Conf. on Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, eds. AJ.DeArdo et al., TMS-AIME , Warrendale, Pa, 163-193 (1982).
- 18) I.Kozasu, et al, Washington D.C., Union Carbide Corp., Microalloying '75, International Symp. on High-Strength Low-Alloy Steels, p.100-114, (1977).
- 19) I.Kozasu, Procc.of Thermec-88, Ed.I.Tamura, ISIJ, p.420, (1988).
- 20) R.K.Amin and F.B.Pickering, Thermo-Mechanical Processing of Microalloyed Austenite, Eds. A.J. De Ardo, G.A.Ratz and P.J.Wary, Warrendale, PA, AIME, p.377, (1982).
- 21) M.Umemoto,H.Ohtsuka and I.Tamura, Procc.of Thremec-88, Ed. I. Tamura;ISIJ, p.769, (1988).
- 22) T.Gladman, B.Holmes and ID.Mclvor, Effect of second phase particles on the mechanical properties of steel, ISI, London, p.68, (1971).
- 23) T.Gladman and FB.Pickering, Yield flow and fracture of polycrystals, Ed. TN.Baker, Applied Scince Pub., London, p.141, (1983).
- 24) G.Krauss, Principles of Heat Treatment, Metals Park, OH, 2<sup>nd</sup> Ed. (1988). (la figura I.5 corresponde a AR.Marder y A.Bencoster, Bethlehem Steel Corp.,Bethlehem, PA.)
- 25) JH.WoodHead and SR.Keown, Microalloying '75, Ed.M.Korchynsky, New York, Union Carbide Corportaion, p.15, (1977).

- 26) M.Cohen and SS.Hansen, *ibid.* p.61.
- 27) LF.Porter and PE.Repas, *J.of Metals*, p.14, (1982).
- 28) MJ.May and DJ.Lathma, Thermomechanical treatment of steels, Climax Molybdenum Co., Toward improved ductility and toughness, ISIS Conf. (1971).
- 29) B.Engl and K.Kaup, Warrendale, PA, AIME, Proceedings of the Int. Conf. on the Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, p.467-482 (1981).
- 30) R.M.Smith, et al., Melbourne Australia, Pergamon Press, Strength of Metals and Alloys (ICSMA 6), Proc.of 6<sup>th</sup> Int.Conf.,(1982).
- 31) AJ.DeArdo, Microalloying '95 Conf.Proceedings Ed.M.Korchynsky et al., Iron and Steel Soc. p. 15 (1995).
- 32) M.Hillert, The decomposition of austenite by diffusional processes, Eds.VF.Zackay and HI.Aaronson, Interscience, New York, p.197, (1962).
- 33) J.Burke,The kinetics of phase transformations in metals, Pergamon Press, Oxford, (1965).
- 34) CM.Sellars, Hot working and forming processes, Eds. CM.Sellars et al., Inst.Metals, London, p.3, (1980).
- 35) I.Tamura, C.Ouchi, T.Tanaka and H.Sekine, Thermomechanical processing of high strength low alloys steels, Butterworth, London, (1988).
- 36) L.J.Cuddy, Warrendale, PA, AIME, Int. Conf. Proc. on the Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, p.129-161 (1981).
- 37)CM.Sellars, Proceedings of Thermec-88, I.Tamura et al. ISIJ, p.448, (1988).
- 38) E.L.Brown and A.J.Deardo, *Met.Trans.A*,12 A,p.39-47,(1981).
- 39) T.Sakai, M.Ohashi, K.Chiba and JJ.Jonas, *Acta Metall.*36, p.1781, (1988).
- 40) M.Korchynsky, Conf. Proceedings, Ed.ASM, Pittsburgh,PA, (1999).
- 41) T.Sakai, et al, Warrendale, PA, AIME, Int. Conf. Proc. on Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, p.237-252 (1981).
- 42) W.Roberts, et al, Metals Park, OH, ASM, Deformation, Processing and Structure, p.109-184 (1984).
- 43) R.Coladas, et al, The Hot Deformation of Austenite , Ed.J.Balance,p.341-383, (1977).
- 44) AT.Davenport et al.,*ibid.* p.186.
- 45) I.Weiss et al., Thermomechanical processing of microalloyed austenite, AIME, Warrendale, PA, p.33, (1981).
- 46) D.R.DiMicco and AT.davenport, *ibid.*,p.59.
- 47) S.S. Hansen, et al, *Met.Trans.A*, 11,p.387 (1980).
- 48) F.G. Arieta and CM.Sellars, Int.Symp.on Low-Carbon steels for the '90s, Ed.R. Asfahani and G.Tither, TMS,Warrendale,PA, p.101, (1993).
- 49) R.K.Amin et al., Int.Conference at the U.of Sheffield, Hot Working and forming processes,The Metals Society, London, p.27, (1979).
- 50) R.W,K. Honeycombe, HSLA Steels-Metallurgy & Applications, Eds. J.M.Gray et al., Metals Park, OH, ASM , p.243, (1986).
- 51)L.Meyer et al, Microalloying '75 Int.Symp.on HSLA steels, Wash.,DC, Union Carbide Corp., p.130, (1977).
- 52) T.Greday and M.Lamberigts, *ibid.* p.1458
- 53) JG.Speer, JR.Michael and SS.Hansen, *Met.Trans.* vol.18A, p.211, (1987)

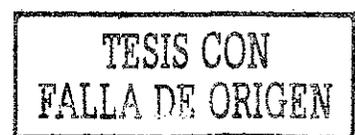
- 54) RA.Walsh and AJ.DeArdo ,4<sup>th</sup> Int. Steel Rolling Conference, Deauville, France, Deauville Univ.Press, p.23, (1987).
- 55) O.Kwon and AJ.DeArdo, Acta Metall. Vol.39, p.529, (1991).
- 56) S.Gohda, K.Watanabe and Y.Hashimoto, Testu-to-Hagane, 9, p.46 (1979).
- 57) S.Gohda, K.Watanabe and Y.hashimoto, Testu-to-Hagane, 3, p.137, (1981).
- 58) GR.Speigh and DS.Dabkowski, The hot deformation of austenite, Ed.JB.Balance, The Met.Soc.of AIME, p.557, (1977).
- 59) T.Gladman, Proceedings Royal soc. vol.294A, p.298, (1966).
- 60) T.Gladman, Proc.Recrystallization and Grain Growth of Multi-phase and Particle Containing Materials (Roskilde), RISO National Labs., p.183 (1980).
- 61) T.Gladman, 2<sup>nd</sup> Int.Conf.on HSLA Steels: Processing;Properties and Aplications-Beijing, Ed. G.Tither and S.Zhang,TMS-AIME, Warrendale, PA., p.3, (1992).
- 62) MJ.Crooks, AJ.Garrat-Reed, JB.Vander Sande and WS.Owen Met.Trans.vol.12A, p.1999, (1981).
- 63) DA.Porter and KE.Easterling, Phase transformations in metals and alloys, UK, Van Nostrand Reinhold Co., Ltd, (1981).
- 64) R.M. Smith, Deformation of Polycrystals : Mechanisms and Microstructures, Proc.of the 2<sup>nd</sup> RISO Int. Symp. on Metallurgy and Materials Science,(1981).
- 65) GR.Speich, LJ.Cudy, CR.Gordon and AJ.DeArdo, Phase transformations in ferrous alloys, Eds.AR.Mander and JI.Goldstein, AIME, Warrendale, PA, p.341, (1984).
- 66) DE.Coates, Met.Trans.Vol.4, p.2313, (1973).
- 67) GS.Garriette, Melbourne, Australia, Pergamon Press, Strength of Metals and Alloys, (ICSMA), Proceedings of the 6<sup>th</sup> Int.Conf. , (1982).
- 68) AP.Coldren, et al., Processing and properties of low-Carbon steels, Ann Arbor, Mich., Climax Molybdenum Co;p.163, (1977).
- 69) N.Bailey, The influence of flux type on the strength and toughness of submerged-arc weld metal, Welding Inst. Report no.152, (1981).
- 70) RJ.Pargeter, Acicular ferrite and inclusions in C-Mn steel welds, Elding Inst.Research Report, (1983).
- 71) HI.Aaronson , et al, Metallography, 4, p.1, (1971).
- 72) Metals Handbook, vol.7, 10th ed. Metals Park, OH, ASM (1986).
- 73) PG.Shewon, Transformations in Metals, p.92, McGraw-Hill, New York, (1969) (figuras 1.4 a y b después de R.Yoe).
- 74) ibid. (figuras 1.4 c y d después de K.Zurlippe).
- 75) RWK.Honeycombe, Steels: Microstructure and Properties, Edward Arnold Press, (1981).
- 76) G.Birbeck and TC.Wells, Met.Trans. 242, p.2217, (1968).
- 77) RWK.Honeycombe, Met.Trans.A, Vol.7A, p.915, (1976).
- 78) NP.Allen, JISI; 174, p.108, (1953).
- 79)Ec.Bain and HW.Paxton, Alloying elements in steel, Metals Park, OH, ASM, p.18, (1961).
- 80) GJ.Hahn, et al., JISI, 200, p.634, (1962).
- 81) T.Gladman, et al., Microalloying '75, Int.Symp.on high strength low-alloy steels, Union Carbide Corp., Wsahington, DC,p.3, (1977).

- 82) FB.Pickering, Int.Conf.on Hardenability Concepts with Applications to Steels, Eds. DV.Doane and JS.Kirkaldy, Warrendale, PA, AIME, p.179, (1978).
- 83) FB.Pickering, Physical Metallurgy and the Design of Steels, Applied Science Pub.,London, (1978).
- 84) MP.Puls and JS.Kirkaldy, Met.Trans.3, p.2777, (1972).
- 85) JD.Grozier, Revue de Metallurgie 63, p.939, (1966).
- 86) SK.Tewari and RC.Sharma, Met.Trans.A, Vol.16<sup>a</sup>, p.597, (1985).
- 87) NA.Razik,GW.Lorimer and N.Ridley; Acta Met., 22, p.1249, (1974).
- 88) HJ.Goldschmidt, JISI, 60, p.345 (1948).
- 89) HJ.Goldshmidt, Interstitial Alloys, Butterworths, (1967).
- 90) KJ.Irvine, FB.Pickering and T.Gladman, JISI,205, p.161, (1967).
- 91) MG.Frohberg and H.Graf, Stahl und Eisen,80, p.539, (1960).
- 92) W.Roberts and A.Sandberg, Report I.M.1489, Swedish Inst.for Metals Research, (1985).
- 93) K.Narita, Trans.ISIJ, 15, p.145, (1975).
- 94) RP.Smith, Trans AIME, 224, p.190, (1962).
- 95) RC.Hudd, A.Jones and MN.Kale, JISI, 209, p.121, (1971).
- 96) T. Mori, K. Fuzita, M. Tokizane and K. Yamaguchi, Tetsu-to-Hagane,50,p.911, (1964).
- 97) S.Matsuda and N.Okumura, Trans.ISIJ, 18, p.198, (1978).
- 98) K.Bungardt, K.Kind and W.Oelsen, Archiv.f.d.Eisenbuttenwes, 27, p.6, (1956).
- 99) H.Sekine, T.Inoue and M.Ogasawara, Trans.ISIJ, 8, p.101, (1968).
- 100) KA.Taylor, Scripta.Met.et.Mat.32, p.7 (1995).
- 101) W.Nordberg and B.Aronson, JISI, 206,p.1263,(1968).
- 102) H.Kobayashi and Y.Kasamatu, Tetsu-to-Hagane, 11, p.124, (1981).
- 103) S.Zajac et al., Proc.Conf.on Processing Microstructure and Properties of Microalloyed and Other Modern Low Alloy Steels, eds.AJ.DeArdo, TMS, Warrendale, Pa, p.511, (1991).
- 104) AC.Knessi, CI.García and AJ.deArdo, HSLA Steels: Processing, Properties and Applications, Ed.G.Tither and Z.Shouhua, The TMS, p.99, (1992).
- 105) E.Valdes and CM.Sellars, Materials Science and Tech.Vol.7, p.622, (1991).
- 106) E.Fletcher, High Strength Low-Alloy Steels,Cloumbus,OH, p.111,(1979).
- 107) H.Watanabe, YE:Smith and RD.Pehlke, The Hot Deformation of Austenite, Ed.JB.Ballance, The Met. Soc. of AIMI, p.140 (1977).
- 108) TM.Hoogendoorn and MJ.Spanraft, Microllaoying '75, Proceedings, Union Crabide Corp. Washington, DC, p.75 (1977).
- 109) M.Windhager, A.Kneissl and F.Jeglitsch, Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels, Ed.AJ.DeArdo, The TMS, p.105 (1988).
- 110) MF.Ashby and R.Ebling; Trans. AIME, 236, p.1396, (1966).
- 111) C.Ouchi et al; The Hot Deformation of Austenite Ed.JB.Ballance, The Met. Soc. of AIMI, p.316, (1977).
- 112) J.Jizaimaru, H.Kobayashi and T.Kosaka, Tetsu-to-Hagane, 60, p.177, (1974).
- 113) R.Simoneau, G.Begin and AH.Marquis, Met.Sci. J.121, p.8 (1978).
- 114) RC.Hudd, A.Jones, and MN.Kale; JISI, 209, p.121, (1971).
- 115) J.Strid and KE.Easterling, Acta.Met. 35, p.2057, (1985).

- 116) H.Adrian, Microalloying '95, Conf.Proceedings ,Ed.M.Korchynsky et al; The Iron&Steel Soc.p.285 (1995).
- 117) E.J.Plamiere, *ibid*.p.307.
- 118) I.Weiss and J.J.Jonas, *Met.Trans.A*, Vol 10<sup>a</sup>, p.831, (1979).
- 119) J.J.Jonas and I.Weiss, *Met.Sci.J.*13,p.238 (1979).
- 120) M.G.Akben,I.Weiss and J.J.Jonas, *Acta Metall.*29, p.111 (1981).
- 121) S.Zajac, *Forskningsrapport (Sweden)* vol.IM-3568, p.33 (1998).
- 122) C.M.Sellars; *Materials Science Forum* Vol.284-286,p.73, (1998).
- 123) J.J.Jonas, *Thermec-97, Int. Conf.on Thermomechanical Processing of steels and Other Materials*, Wolloongong, Aust.,Ed.TMS/AIME, p.31 (1997).
- 124) A.D.Batte and R.W.K.Honeycombe, *JISI*, p.284, (1973).
- 125) V.K.Heikkinen, *Acta.Met.*, 21, p.709, (1973).
- 126) L.Meyer et al; *Microalloying '75, Int.Symp.on High-Strength Low-Alloy Steels*, Wash.DC, Union Carbide Corp., p.130, (1977).
- 127) E.I.Brown and G.Krauss, *Progress Report AISI Grant No.43-461,Colorado School of Mines*, Denver, CO, (1983).
- 128) N.K.Ballinger and R.W.K.Honeycombe, *Metals Science*, p.121, (1980).
- 129) V.G.Cheremnykh, et al; *Fiz.Metal.Metalloved.*,38, no.3, p.541, (1974).
- 130) V.G.Cheremnykh, et al., *Fiz.Metal.Metalloved.*, 46, no.4, p.801, (1978).
- 131) B.D.Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2<sup>nd</sup> Ed. Addison-Wesley, (1978).
- 132) W.B.Pearson, *Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, vol.2, Pergamon Press, (1967)
- 133) J.D.Lécuyer, et al., *Acta metall.* Vol.35, no.5, p.1149, (1987).
- 134) O.N.Dogan, G.M.Michal and H.W.Kwon, *Met.Trans.A*, Vol.23<sup>a</sup>, (1992).
- 135) W.R.Bandi, *Science*, 196, p.36, (1977).
- 136) J.Wadsworth, J.H.Woodhead and S.R.Kewon, *Met.Science*, 10, p.342, (1976).
- 137) E.J.Palmiere, C.I.García and A.J.DeArdo, *Met.Trans.A*, Vol.27A, no.44, p.951, (1996).
- 138) S.F.Medina and A.Quispe, *ISIJ*, vol.36, no.10, p.1295, (1996).
- 139) S.Zajac et al., *Met.Trans.A*, Vol.22A, no.11, p.2681, (1991).
- 140) M.J.Crooks et al., *Met.Trans.A*, Vol.13A, p.1347, (1982).
- 141) T.Siwecki, A.Sandberg and W.Roberts, *Swedish Institute for Metals Research, Report No.1858*, (1984).
- 142) D.J.Walker and R.W.K.Honeycombe, *Metal Science*, p.184, (1980).
- 143) T.Greday M.Lamberigts, *Microalloying '75, Int.Symp. on High Strength Low-Alloy Steels*, Wash.DC., p.145, (1977).
- 144) M.Korchynsky, *Microalloyed Vanadium Steels*, Ass.Polish Metal. Eng. Eds. M.Korchynsky, M.Gorczyca, S.Blicharski, Krakow, Poland., p.5, (1990).
- 145) S.Gorczyca, et al., *Fiz.Metal.Metalloved.*, 46, no.2, p.289, (1978).
- 146) K.C.Russell and F.H.Froes, *J.of Metals*, p.29, (1988).
- 147) S.H.Park, S.Yue, and J.J.Jonas, *Met.Trans.A*, vol.23 A, p.1641, (1992).
- 148) H.B.Aaron and G.R.Kotler, *Met.Trans.* Vol.2, p.393, (1971).
- 149) A.T.Davenport and R.W.K.Honeycombe, *Proc.Royal soc. London A*, 322, p.191 (1971).
- 150) M.F.Ashby, 1<sup>st</sup> RISO Conference, *Recrystallization and Grain Growth*, Eds. N.Hansen, A.R.Jones and T.Leffers, Roskilde, Denmark, p.325. (1980).

- 151) FA.Ricks and PR.Howell, Acta.Met.31, no.6, p.853, (1983).
- 152) DH.Jack, Mats.Sci.&Eng.13, p.19, (1974).
- 153) WK.Heikkinen, Scand.Journal of Met., 2, p.109, (1973).
- 154) RWK.Honeycombe, Structure and Strength of Alloy Steels, Climax Molybdenum Co.Ltd.,Villiers House, London, p.11,(1978).
- 155) AT.Davenport, FG.Berry and RWK.Honeycombe, Met.Science,2, p.104, (1968).
- 156) S.Freeman, ISI, London, p.152, (1971).
- 157) JM.Gary and RBS.Yeo, Trans.ASM, 61, (1968).
- 158) RG.Baker and J.Nutting; ISI Spec.Rep.64, p.1 (1959).
- 159) DV.Edmonds and RWK.Honeycombe, Precipitation Processes in Solids, Ed.KC.Russell and HI.Aaronson, AIME, p.121, (1978).
- 160) M.Tanino and T.Nishida, Trans.JIM., 9, p.103,(1968).
- 161) KJ.Irvine and FB.Pickering, JISI, p.944, (1963).
- 162) KJ.Irvine, T.Gladman, J.Orr and FB.Pickering, JISI 208, p.717, (1970).
- 163) WA.Spitzig, Met.Trans.A 14A, p.271, (1983).
- 164) M.Durbin and PR.Krahe, Processing and Properties of Low Carbon Steel, Ed.JM.Gray, p.109, (1977).
- 165) JM.Gray, Met.Trans.,3, p.1495, (1972).
- 166) JH.Bucher and JD.Grozier, Metals Eng.Quarterly, ASM, p.1, (1965).
- 167) RE.Reed-Hill, Physical Metallurgy of Steels, 3th Ed, (1994).
- 168) NK.Ballinger, Advances in the Physical Metallurgy and Applications to Steels, Book 284, The Metals soc.London, p.75, (1982).
- 169) J.Helslop and NJ.Petch; Phil.mag.,2, p.649, (1957).
- 170) A.Cracknell and NJ.Petch, Acta.Met.,3,p.186, (1955).
- 171) T.Gladman, Mats.Sci.&Tech.Vol.15, No.1, P.30, (1999).
- 172) P.Zaho and T.Gladman, J.of Univ.of Sci.&Tech.Beijing, vol.15.5,p.472, (1993).
- 173) RI.Jaffe and GJ.Hahn; NPL Conference, Structure and Strength in Metals and Alloys, HMSO, London p.707, (1963).
- 174) G.S.Ansell, Oxide Dispersion Strengthening, AIME Conf.,Eds. GS.Ansell, TD.Cooper and FV.Lenel,Gordon and Breach,New York, p.61,(1958).
- 175) MF.Ashby; ibid.p.143.
- 176) S.Licka, et al., Proceedings of Int.Conf. on the Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, Eds.AJ.Dearn et al., Pittsburgh, PA p.521, (1981).
- 177) NF.Mott and F.Nabarro, Proc.Phys.Soc.52, p.86, (1940).
- 178) V.Gerold and H.Haberkon, Phys.Stat.Sol.16, p.675, (1966).
- 179) E.Nembach and M.Martin, Acta.Metall.28, p.1096 (1980).
- 180) V.Gerold and HM.Pham, Scripta Metall. 13, p.895, (1978).
- 181) J.Jansson and A.Melander, Scripta Metall.12, p.497, (1978).
- 182) H.Gleiter and M.Hornbogen, Mat.Sci.& Eng.2, p.285 (1968).
- 183) AJE.Foreman and MJ.Makin, Phil.Mag.14, p.911, (1966).
- 184) A.Kelly and RB.Nicholson, Strengthening Methods in Crystals, Halsted Press Div.,John Wiley&Sons, Inc. New York, p.12, (1971).
- 185) LM.Brown, Scripta Metall.,9, p.591, (1975).
- 186) E.Orowan, Internal Stress in Metals and Alloys, The Institute of Metals, London, p.451, (1948).

- 187) A.Kelly and B.Nicholson, Progress in Material Science, Pergamon Press, New York, 10, p.235, (1963).
- 188) G.Dieter, Mechanical Metallurgy, McGraw Hill, Inc.p.227, (1971).
- 189) MA.Meyers and KK.Chawla, Mechanical Metallurgy Principles and Applications, Prentice-Hall, Inc., p.433, (1984).
- 190) RL.Fullman, Trans.AIME, 13,p.447, (1966).
- 191) WB.Morrison, JISI, p.317, (1963).
- 192) AD.Battes and RWK.Honeycombe, Met.Sci.J.,7, p.160, (1973).
- 193) AJ.Lapointe and TN.Baker, Metal Sci.J.,16, p.209, (1982).
- 194) DT.Gawne and GMH.Lewis, Mats.Sci.&Tech., Vol.1,p.183, (1985).
- 195) S.Zajac,etal.,Int.Symp.on Low-Carbon Steels for the 90's, Ed.R.Asfahani and G.Tithe, The TMS, Warrenadle, PA., p.139, (1993).
- 196) T.Gready and M.Lamberigts, Processing and Properties of Low-Carbon Steel, Ed.JM.Gray, (1978).
- 197) T.Gladman, Ironmaking Steelmaking,vol16, no.4,p.241,(1989).
- 198) EO.Hall, Proc.Phys.Soc., 64B, p.747,(1951).
- 199) NJ.Petch, JISI,174, p.25, (1953).
- 200) WB.Morrison, Trans.ASM,59,p.824,(1966).
- 201) EA.Almond, Metals Tech.p.205, (1979).
- 202) BW.Christ and GV.Smith, Acta.Metall.15, p.809, (1967).
- 203) TN.Baker and NA.McPherson.,Met.Sci.,13, 611(1979).
- 204) JH.Little, JA.Chapman, WB.Morrison and B.Mintz, The Microstructure and Design of Alloys, Vol.I, The metals Soc.,p.80,(1974).
- 205) T.Coleman, D.Dulieu and A.Gouch ibid. p.70.
- 206) G.Birkbeck and TC.Wells, Trans. AIME, 242, p.2217, (1968).
- 207) JE.Campbell, et al., Application of Fracture Mechanics for Selection of Metallic Structural Materials, ASM press, Metals Park, OH,(1982)
- 208) PF.Thomason, Ductile Fracture of Metals, Pregamon Press, Oxford, (1990).
- 209) G.Henry and J.Plateau, La Microfractographie, Ed.Metaux, IRISD, Paris-St.Germaine, (1967).
- 210) Metals Handbook, vol.9, 10 th.Ed., ASM press, (1986).
- 211) JR.Low, The Fracture of Metals, Progress in Materials Science, 12, p.1, (1963).
- 212) P.Mummery et al., J.Microscopy,177, p.399, (1995).
- 213) J.Gurland and J.Plateau, Trans.ASM, 56, p.442, (1963).
- 214) AR.Rosenfield, et al., Met.Trans.,3, p.2797, (1972).
- 215) JA.Hendrickson, et al., Trans.ASM.50, p.656, (1958).
- 216) JF.Knott, Mats.Sci.& Eng.,7, p.1, (1971).
- 217) MT.Miglin, et al., Met.Trans.A, vol.14A, p.2055, (1983)
- 218) JM.Gray, Met.Trans.3, p.1495, (1972).
- 219) WA.Spitzig, Met.Trans.A, vol.14A, p.271, (1983).
- 220) A.Nicholson and T.Gladman, Ironmaking and Steelmaking, 13, p.53, (1986).
- 221) I.Kozasu and J.Tanaka, Sulphide inclusions in Steels, Eds. JJ.de Barbadillo and E.Snape, ASM, Metals Park, OH, p.286, (1975).
- 222) AD.King and T.Bell, Metal Science, 8, p.253, (1974).
- 223) N.Bailey, Welding Inst.Research Rep.152, (1981).
- 224) JG.Garland and PR.Kirwood, Metal Construction, p.275, (1975).



- 225) KE.Easterling, Introduction to Physical Metallurgy of Welding, Butterworths, London, (1983).
- 226) HKDH.Bhadeshia, Recent Trends in Welding Science and Technology, ASM, Int., Metals Park, OH, p.189, (1990).

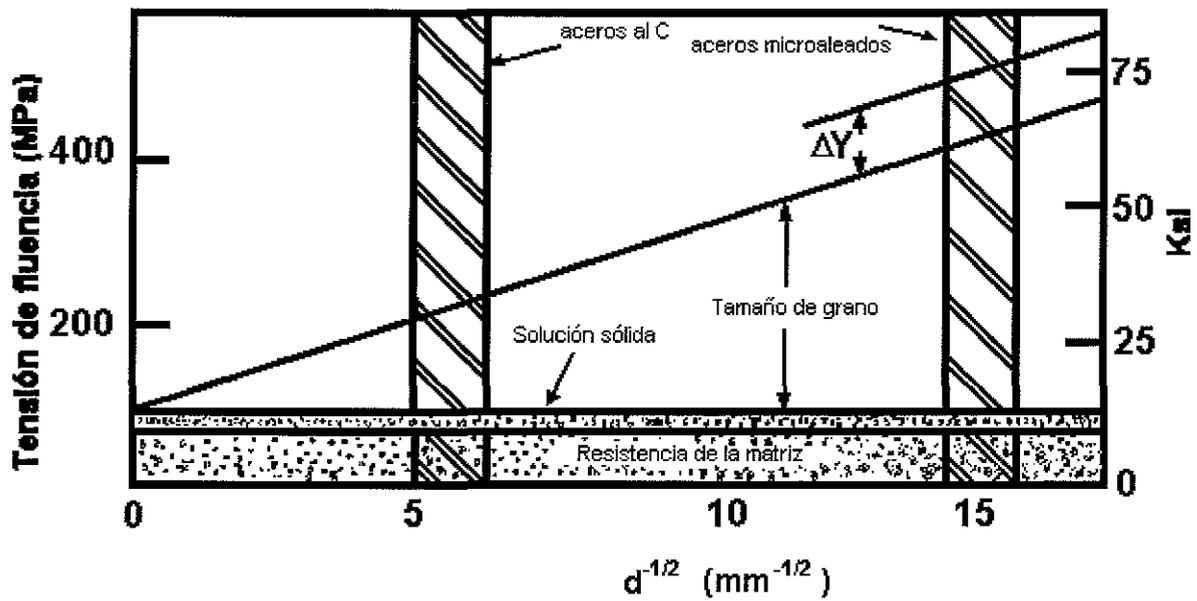


Figura I.1. Diagrama esquemático en el que se ilustran los posibles mecanismos de endurecimiento que operan en los aceros <sup>(1)</sup>.

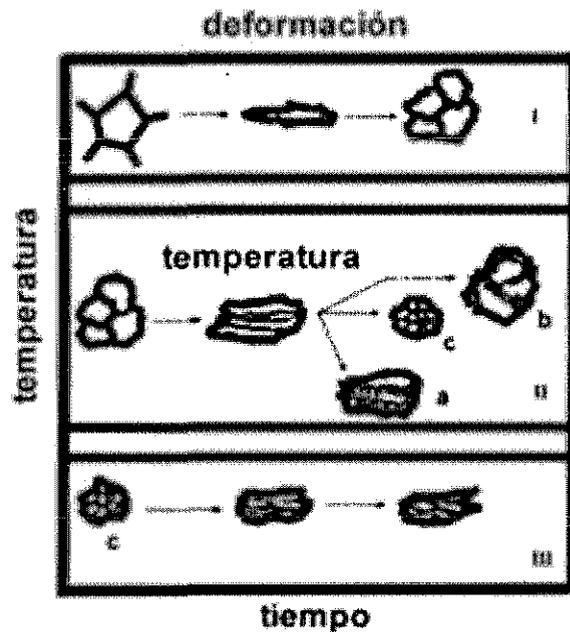


Fig.I.2 Cambios en los granos de austenita durante la laminación controlada <sup>(56)</sup>.

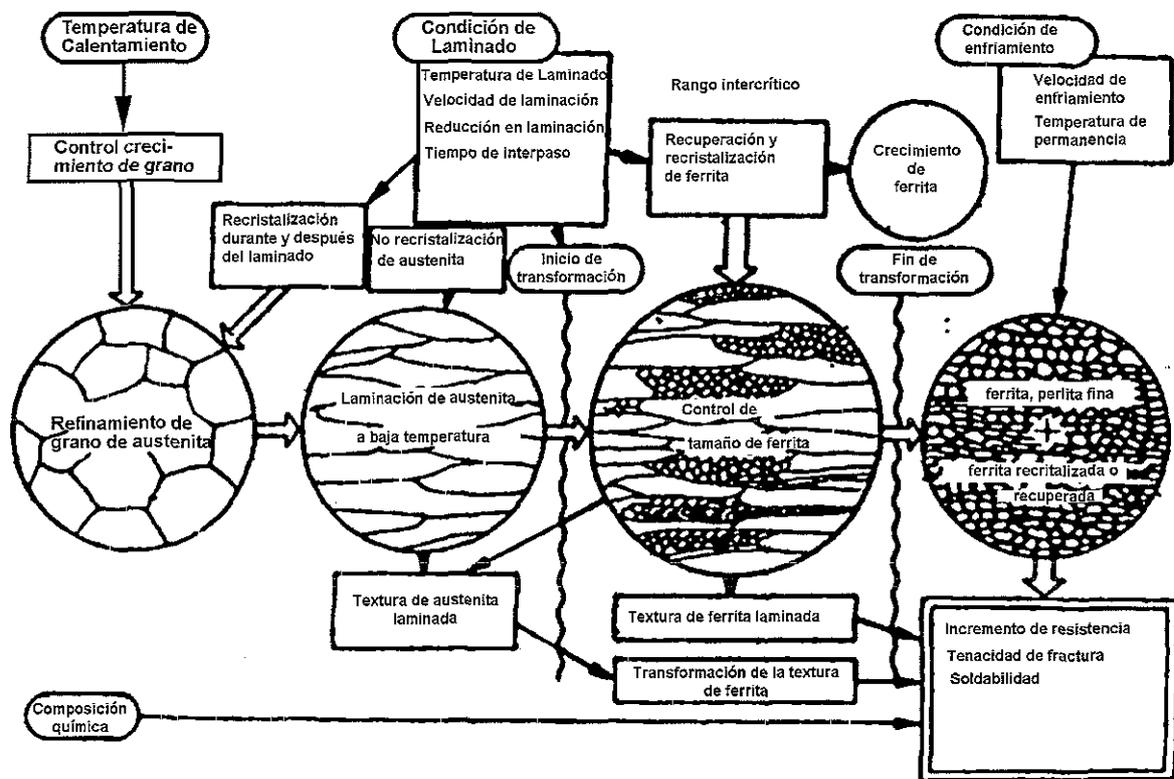
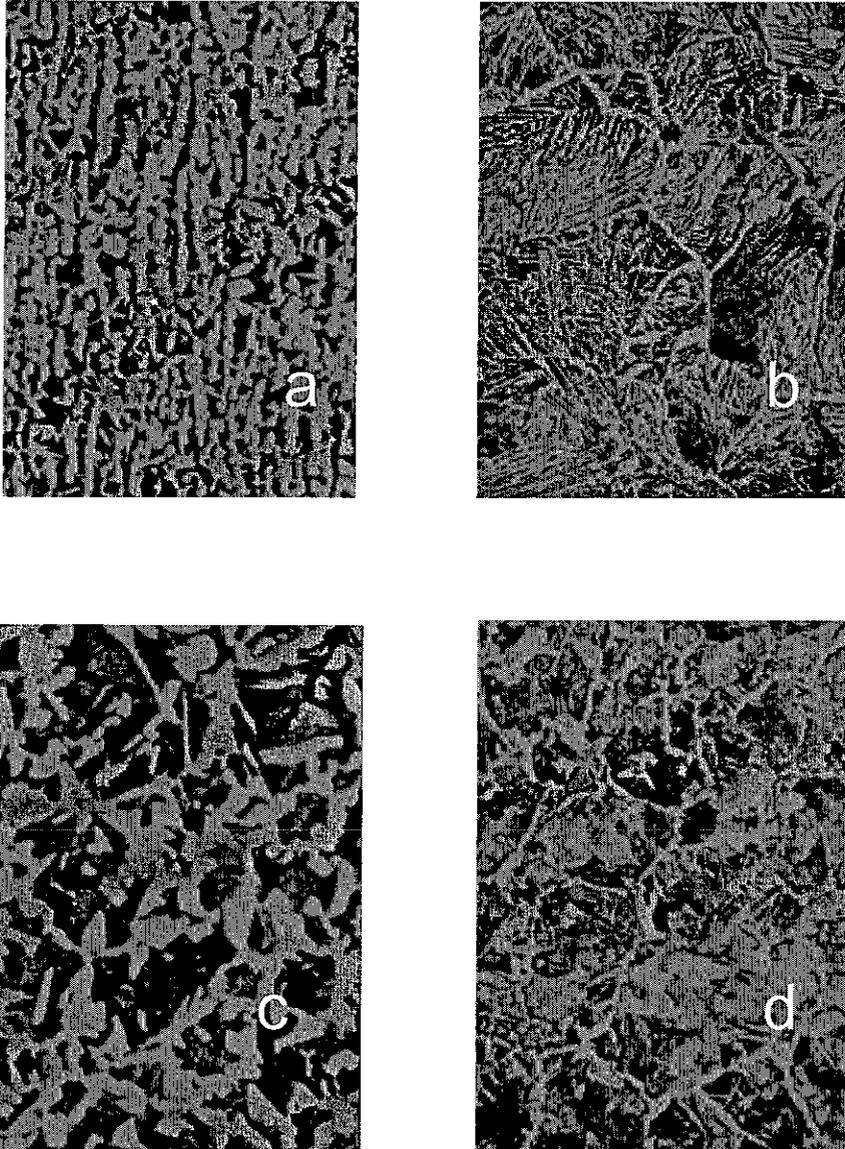
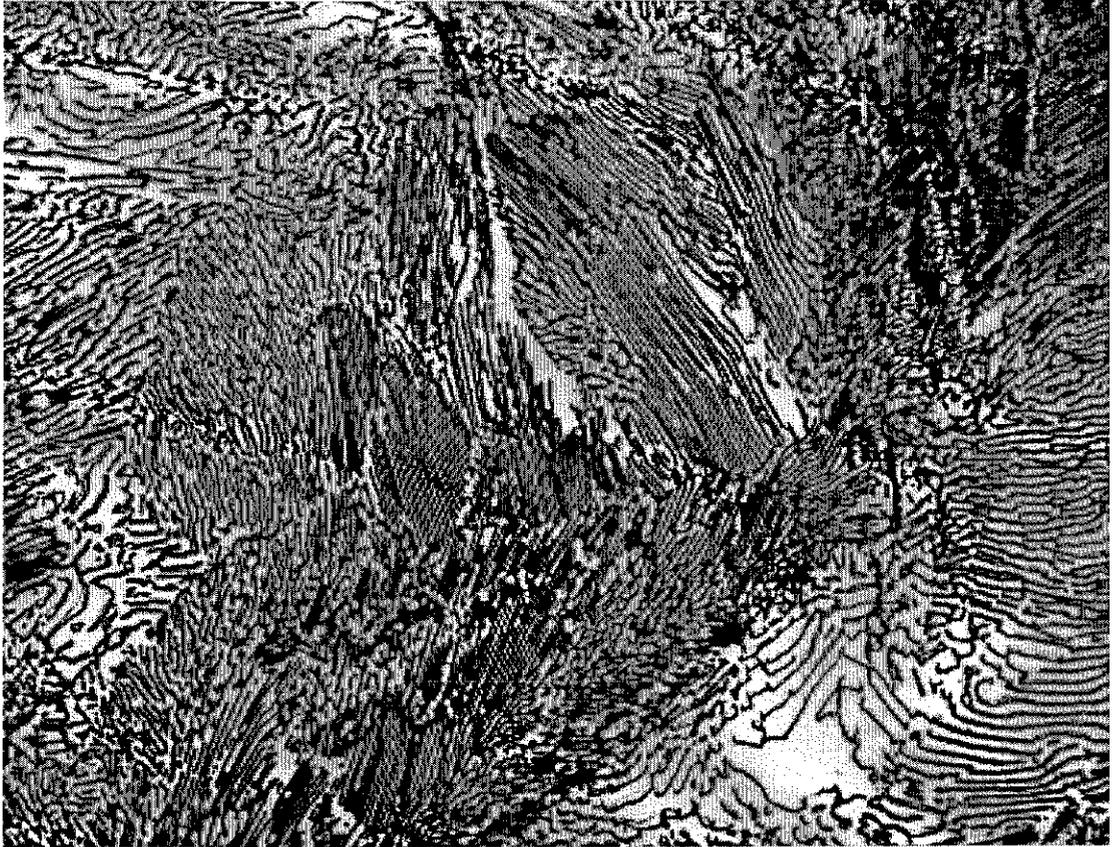


Figura I.3. La metalurgia de la laminación intercrítica en aceros de bajo carbono (56,57)



**Figura I.4.** Figuras **a** y **b** muestran las distintas morfologías de ferrita, obtenidas a partir de diferentes tratamientos térmicos de un acero 0.23%C-1.2%Mn, enfriado al aire: a) austenizado a 900 °C; b) austenizado a 1150 °C <sup>(73)</sup>. Figuras **c** y **d**, se trata de un acero de 0.4%C-1.2%Mn, enfriado en dos medios con el mismo tamaño de grano: c) enfriado en el horno; d) enfriado al aire <sup>(74)</sup>. Todas las micrografías están a 60X.



**Figura I.5.** Colonias de perlita con distintas orientaciones y espaciamiento. Acero con 0.75% de C-0.8% Mn enfríaada en el horno desde 750 °C <sup>(24)</sup>. (500X).

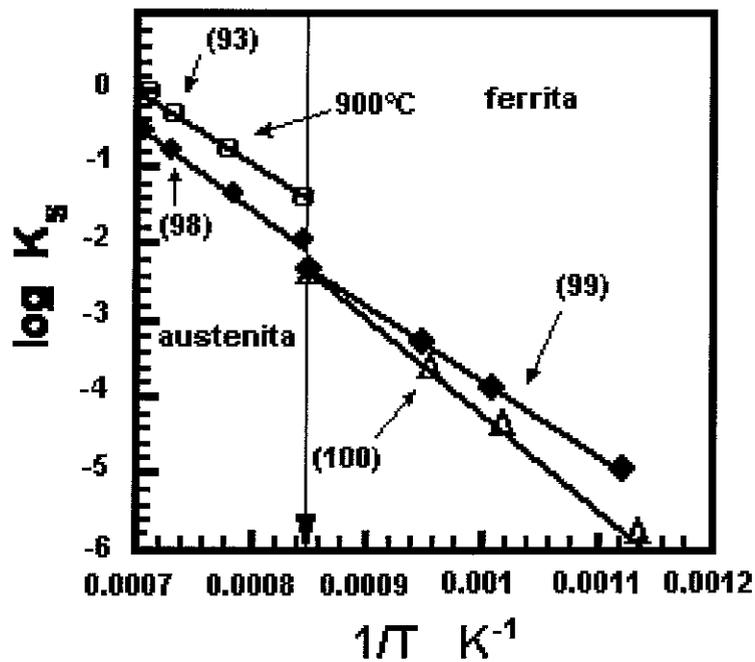


Figura 1.6 a. Productos de solubilidad de los carburos de vanadio (VC y V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) en las fases de austenita y ferrita <sup>(93 98-100)</sup>

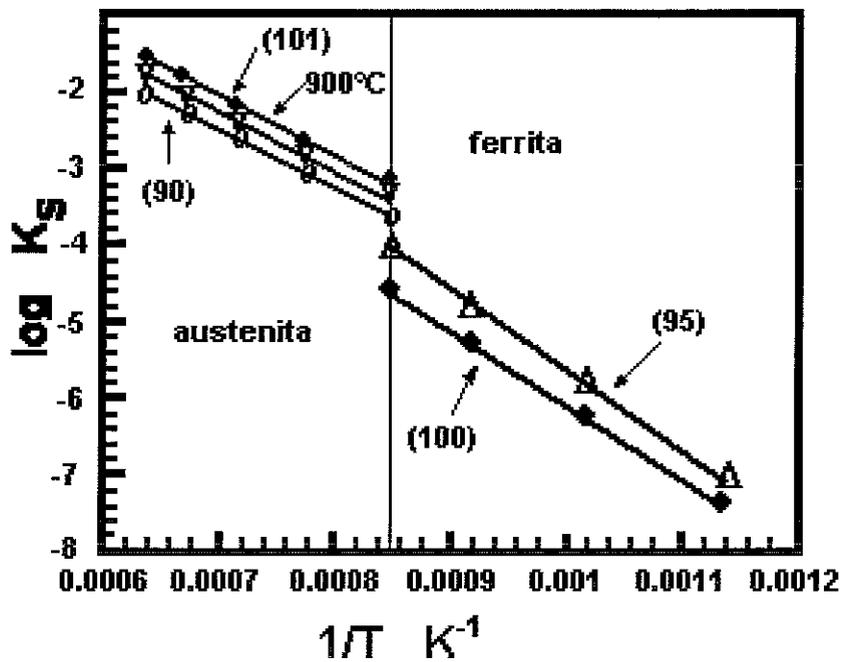


Figura 1.6b. Productos de solubilidad de los carburos de niobio en austenita y ferrita <sup>(90 95 100,101)</sup>

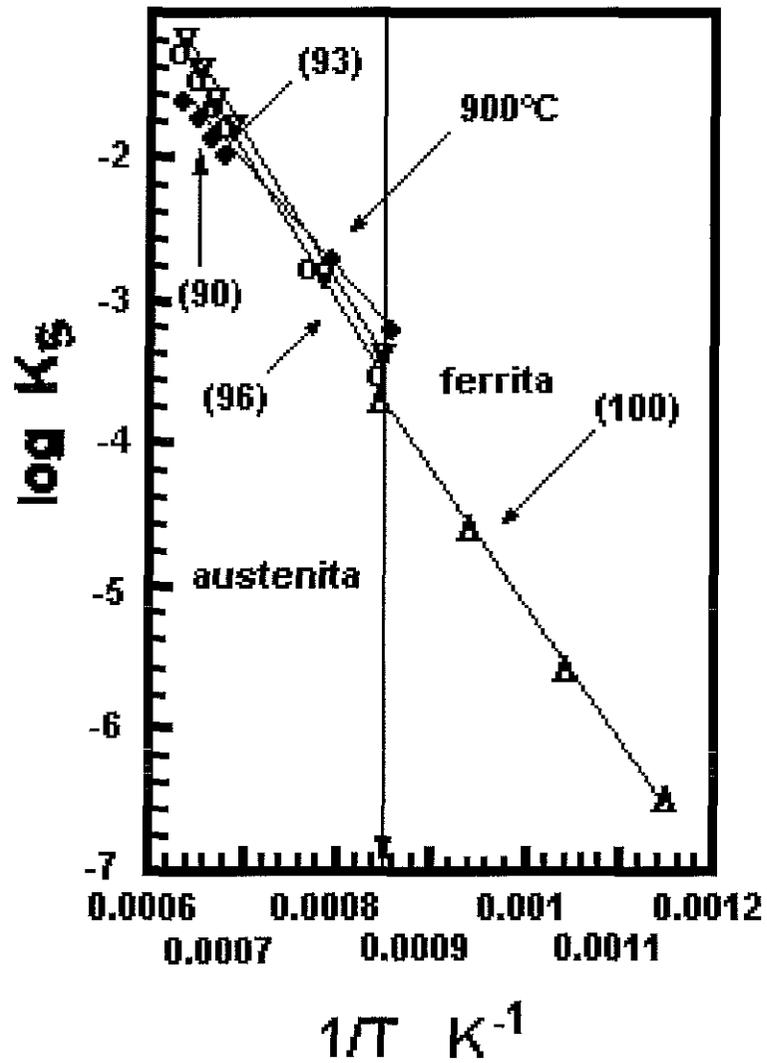


Figura 1.6c. Productos de solubilidad del carburo de Ti en las fases de ferrita y austenita (90,93,96,100).

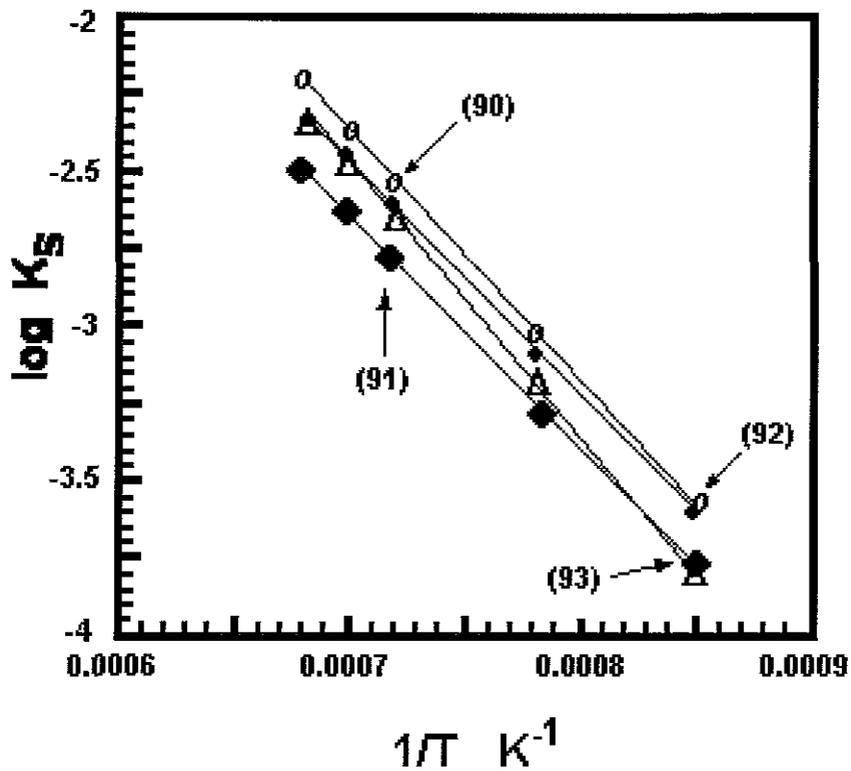


Figura 1.7a. Productos de solubilidad de los nitruros de V en austenita<sup>(90-93)</sup>

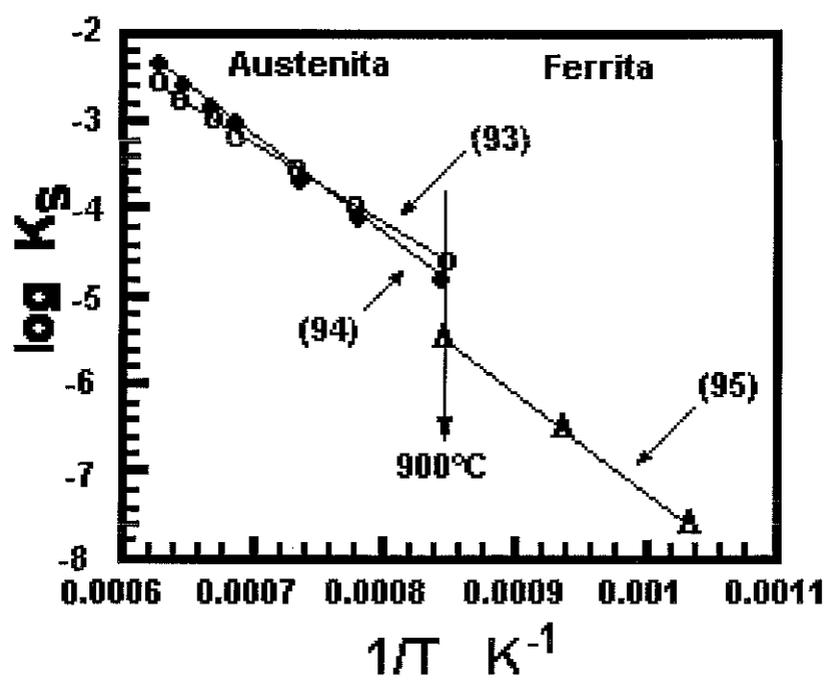
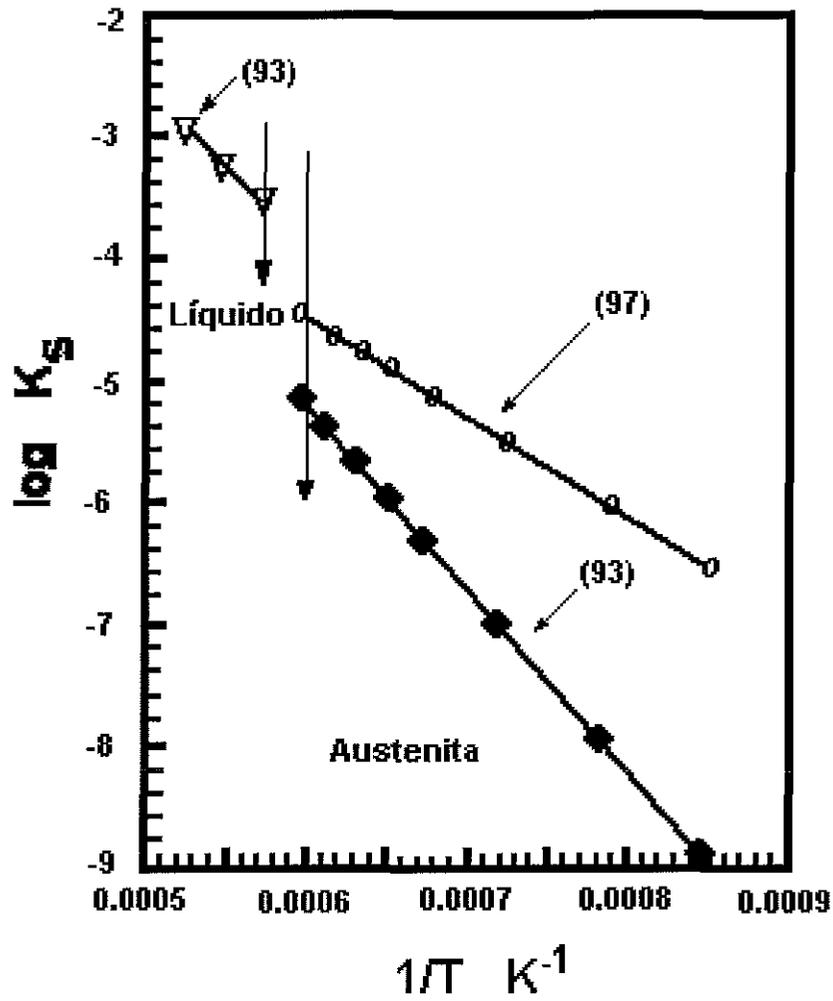
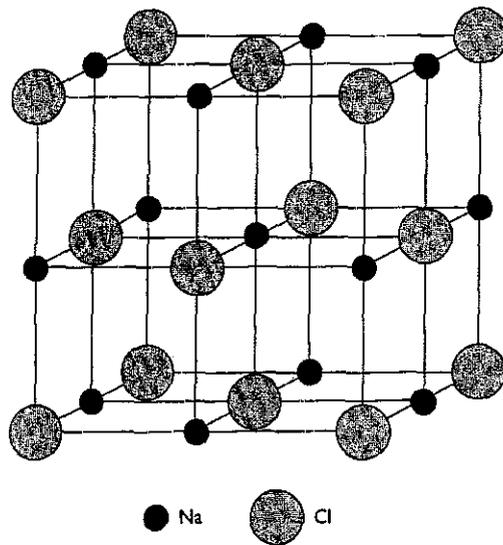


Figura 1.7b. Productos de solubilidad de los nitruros de Nb en austenita y en ferrita<sup>(94-95)</sup>

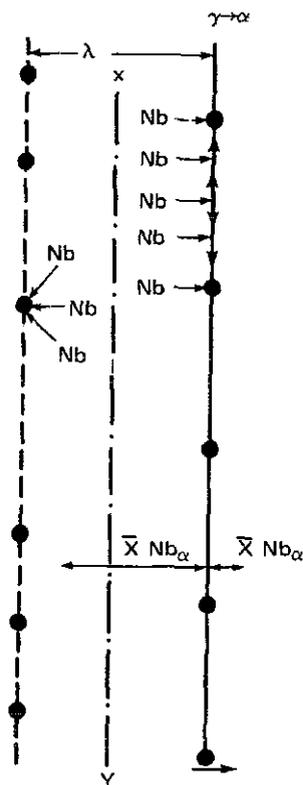
TESIS CON FALLA DE ORIGEN



**Figura I.7c.** Productos de solubilidad del nitruro de Ti en las fases líquida y austenítica (93,97)



**Figura I.8.** Estructura B1 o NaCl <sup>(126,127)</sup>. Los carbonituros de V, Nb y Ti tienen una estructura de este tipo; en donde dos redes interpenetradas de fcc con los átomos de C y/o N, ocupando los sitios de una de las redes y los microaleantes los sitios de la otra red.



**Figura I.9.** Modelo difusional para la precipitación en la interfase de un carburo de Nb <sup>(157)</sup>.

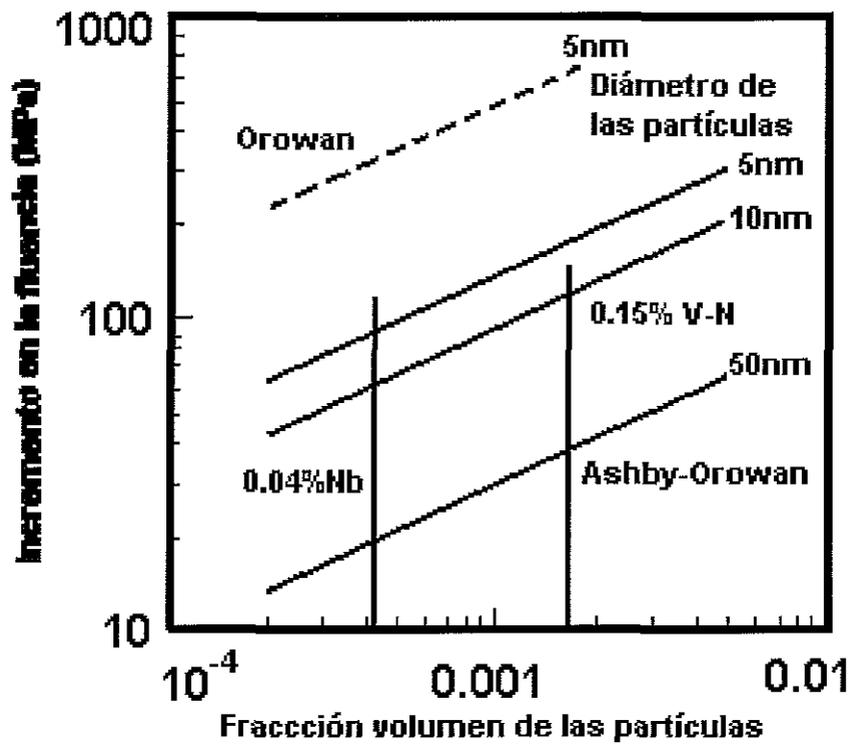


Figura I.10. Incrementos observados en la tensión de fluencia de aceros microaleados comparados con las predicciones mediante la relación de Ashby-Orowan. También se indica las predicciones efectuadas mediante la relación de Orowan <sup>(61,77,150,175)</sup>

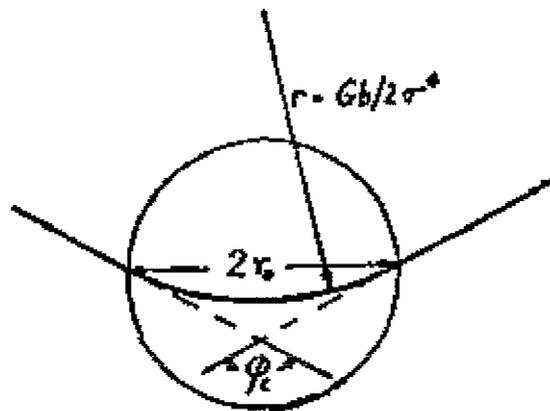


Figura I.11. Este esquema muestra como una dislocación corta a un precipitado con una resistencia  $\sigma^*$  <sup>(185)</sup>

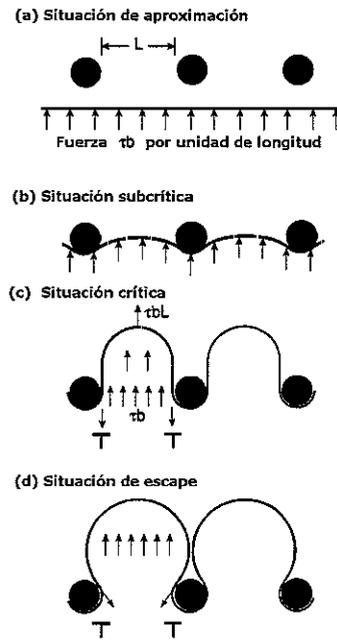


Figura I.12. Modelo de endurecimiento por formación de bucles o lazos de Orowan<sup>(186)</sup>.

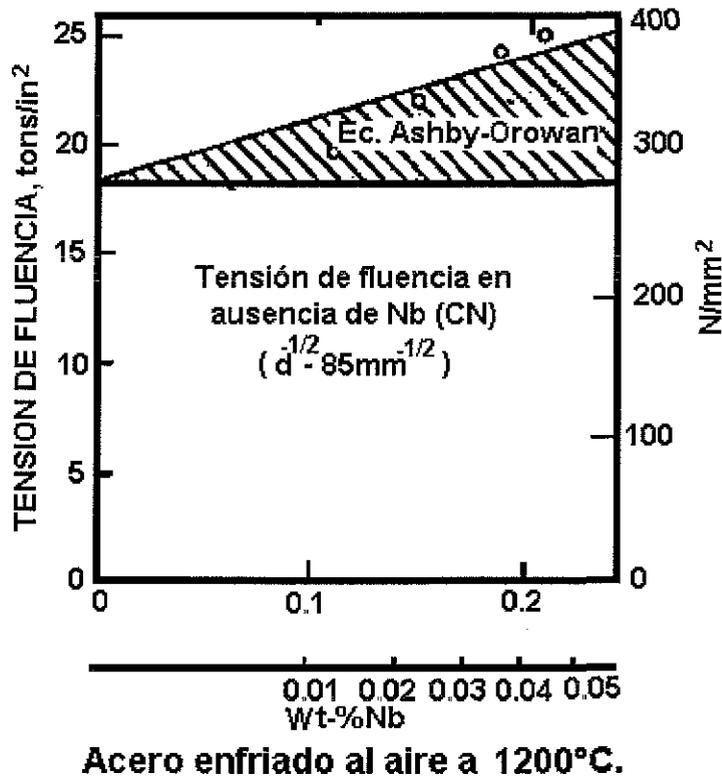
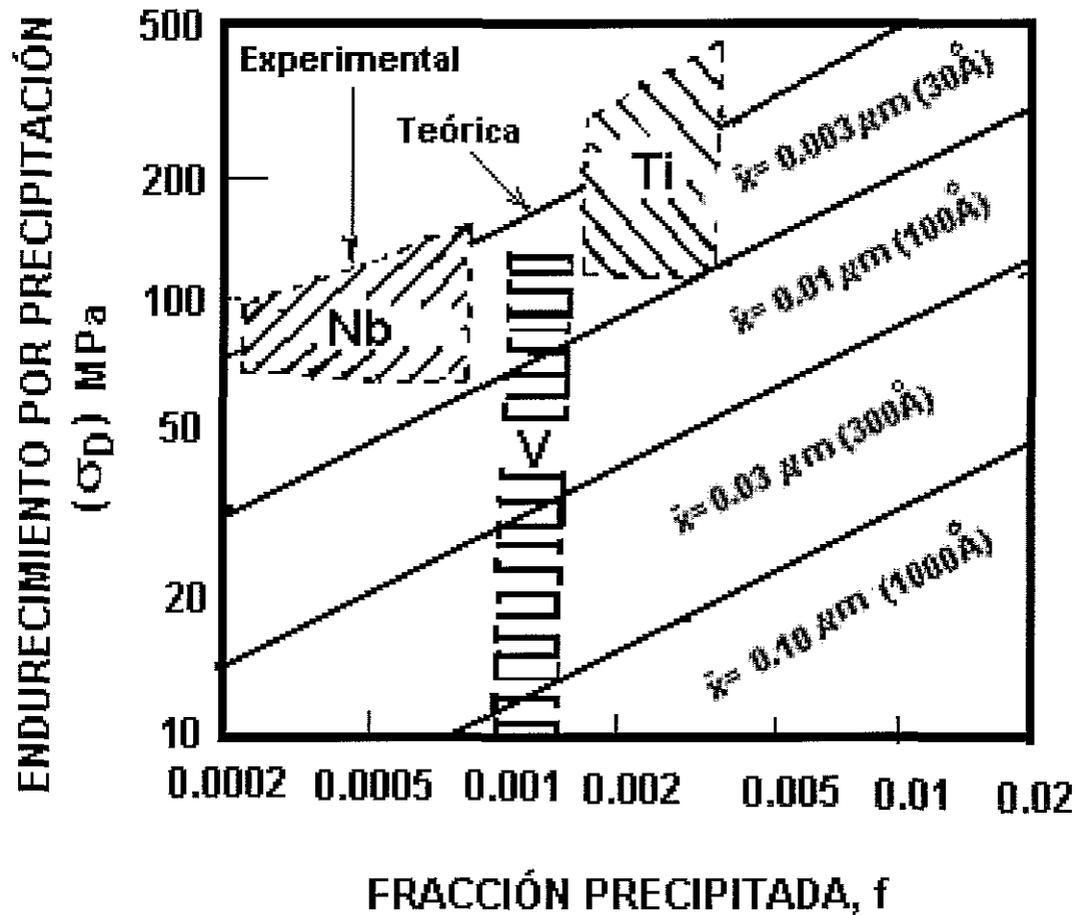


Figura I.13. Efecto del Nb en la tensión de fluencia<sup>(22,61)</sup>



**Figura I.14.** Se muestra la dependencia del endurecimiento por precipitación con el tamaño del precipitado ( $\bar{X}$ ) y con la fracción, de acuerdo al modelo de Ashby-Orowan, comparado con observaciones experimentales para ciertas adiciones de microaleantes<sup>(61)</sup>.

## **Capítulo II. Procedimiento general experimental.**

### **II.1 Manufactura de los aceros estudiados.**

Los procesos de manufactura de los diferentes aceros microaleados se llevaron a cabo en las instalaciones de la empresa SICARTSA e ISPAT Mexicana en la Ciudad de Lázaro Cárdenas, Mich.

El proceso de fabricación de los aceros microaleados utilizados en el presente trabajo se muestra en la figura II.1 y consiste en lo siguiente:

- Primeramente se produce arrabio en el alto horno, este se produce a partir de los minerales de hierro, coque, caliza y dolomita; a la salida el arrabio consiste de un fierro de alto carbono (aprox. de 4.0% en peso).
- La transformación del arrabio en acero se lleva a cabo en un convertidor básico al oxígeno (BOF), el oxígeno insuflado dentro del baño líquido, se combina con el carbono y las impurezas, para así formar el acero.
- El acero líquido se transfiere a una olla de 120 ton donde se efectúa la adición final de los elementos aleantes y durante este paso, la mezcla líquida se agita y se homogeniza con una lanza de nitrógeno. El ajuste se efectúa con el apoyo de los análisis químicos (ver sección II.2.b), controlando carbono, manganeso, silicio, azufre, fósforo, aluminio, nitrógeno y los elementos microaleantes (i.e. Nb en el presente trabajo).
- Ajustada la composición el acero se transfiere de la olla a una máquina de colada continua, específicamente al distribuidor que es el que actúa como regulador del flujo del acero, y una vez ajustado este se alimenta a los moldes en donde solidificará en forma de palanquilla cuadrada de aproximadamente de 125 mm por lado. Posteriormente las palanquillas se transfieren a una zona en donde se les deja enfriar al aire hasta la temperatura ambiente.
- Previamente al tratamiento termomecánico, la palanquilla se recalienta a unos 1150-1200 °C, durante 4 horas, con el propósito de homogenizarlas antes de ser introducidas al molino de laminación. La laminación para la elaboración de barras de refuerzo requirió de 14-15 pasos para las barras de 12.5 mm de diámetro; la temperatura final de la

laminación fue de alrededor de 900 a 1000 °C seguido de un enfriamiento al aire a 200 °C, a una velocidad aproximada de 70 °C/ min.

A partir de palanquillas y de las barras así producidas, se tomaron las muestras para su caracterización microestructural y mecánica para el presente estudio.

## **II.2 Caracterización.**

### **II.2.a. Análisis químico.**

Los distintos análisis químicos elementales fueron realizados en muestras de los aceros microaleados preparadas en forma de cupones de aprox. 4 a 5 mm de espesor, se efectuaron mediante un espectrómetro de emisión óptica Sepectrotest F, que opera con excitación por arco eléctrico en aire, así como también con excitación por chispa en atmósfera de argón. Sin embargo, para la etapa de ajuste de la composición química de los aceros en la olla (ver sección II.1), las muestras se obtuvieron vaciando en un molde metálico el acero líquido, y así fueron analizadas, sólo mediante espectrometría de emisión óptica.

Para lograr una determinación más precisa del nitrógeno se utilizó un equipo ANA mod.1400, que se basa en una técnica de combustión catalítica de forma automatizada<sup>(1)</sup>. Además para determinar los contenidos de carbono y azufre se utilizó un analizador elemental Lecco acoplado con un horno de inducción. Para ambas técnicas la cantidad de muestra utilizada para cada análisis fue de aprox. 50 a 70 mg de rebaba obtenida de los aceros microaleados.

### **II.2.b. Microscopía óptica.**

Las muestras obtenidas de palanquilla y/o barra se seccionaron longitudinalmente, esto es en el sentido de avance de la colada continua, para el caso de las palanquillas y para las barras en el sentido de la laminación. Por otro lado, también se obtuvieron muestras seccionadas transversalmente a la dirección de los procesos arriba mencionados.

Ciertas muestras se montaron en baquelita para facilitar su manejo. Las muestras se prepararon metalográficamente para su observación, mediante los métodos ya

estandarizados de desbaste y pulido <sup>(2)</sup> , posteriormente atacadas con nital al 2% durante 5 a 15 segs.

Todas las observaciones metalográficas se llevaron a cabo en un microscopio metalográfico marca Olympus PMG3, con una cámara acoplada para las microfotografías.

La determinación de la fracción en volumen de la ferrita (en ciertos casos se diferenció entre una ferrita acicular y la ferrita poligonal) se llevó a cabo mediante un método manual y sistemático de conteo de puntos, estandarizado por la ASTM <sup>(3)</sup> utilizando una rejilla de 5 x 5. El tamaño de grano ferrítico se determinó mediante la técnica de intersección <sup>(4)</sup>. El espaciamiento interlaminar de la perlita se determinó mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido <sup>(5)</sup>.

#### II.2.c. Microscopía electrónica de barrido.

Para la caracterización microestructural, y la de los distintos precipitados y/o partículas de segunda fase encontradas el equipo que se utilizó fue un Jeol 6400 acoplado con un espectrómetro dispersivo de energía KeveX Delta IV, para la realización de los análisis químicos. En ocasiones para los estudios morfológicos y de fractura también se empleó microscopio de barrido Jeol T-200.

#### II.2.d. Microscopía electrónica de transmisión.

Para estudiar la morfología de los precipitados y en general los efectos microestructurales, a partir de muestras previamente seleccionadas se prepararon laminillas. Para llevar a cabo las observaciones, el material que se eligió fue de preferencia de las áreas adyacentes a las áreas utilizadas para su caracterización mediante microscopía óptica o de barrido. Las observaciones de las laminillas en MET se realizaron mediante un microscopio JEOL 2010 a 200 Kv , equipado con un EDS.

Se cortaron muestras de acero de aproximadamente 250  $\mu\text{m}$  de espesor mediante una cortadora de disco de diamante de baja velocidad. Posteriormente las muestras se desbastaron mecánicamente mediante lijas de SiC con el objetivo de remover cualquier óxido y emparejar la superficie de la muestra. Mediante este desbaste mecánico se

logró adelgazar las muestras hasta 50 a 75  $\mu\text{m}$ , limpiándolas con metanol al termino de este paso. Algunas muestras se adelgazaron químicamente hasta espesores de 25  $\mu\text{m}$  en una solución de 80 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 15 ml de agua destilada y 5ml de HF. En otras muestras se utilizó un adelgazador mecánico, con el cual se logra obtener espesores hasta de 15 a 25  $\mu\text{m}$ , y con el cual se pueden generar superficies cóncavas.

Finalmente se obtuvieron discos 3mm de diámetro, mediante un cortador de las laminillas de acero. Estos discos se adelgazaron electrolíticamente hasta perforarlos en una unidad de electropulido con doble chorro Tenupol Struers. El electrolito que se utilizó fue una solución de 5%  $\text{HClO}_4$  (conc.60%) + 95 % de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (conc. 96%); la temperatura del baño se mantuvo entre 10 y 15  $^\circ\text{C}$  mediante nitrógeno líquido y el voltaje y la corriente se mantuvo a 20-25 V y de 11-21 mA, respectivamente. Generalmente se lograba perforar entre los 30 seg y 1 min., las muestras se enjuagaron varias veces en metanol y se secaron perfectamente antes de ser observadas.

Se efectuaron observaciones de los precipitados y las características microestructurales tanto en campo claro, como campo oscuro y se obtuvieron patrones de difracción de electrones en áreas seleccionadas.

#### II.2.e. Ensayos de tensión y compresión.

Los ensayos mecánicos se efectuaron en el acero microaleado maquinadas a 12.5 mm de diámetro, adecuándose a las normas ASTM E8-96a<sup>(6)</sup> y E9-89a<sup>(7)</sup> para pruebas de tensión y/o compresión respectivamente. Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina Instron mod. 4200 para ensayos mecánicos; la tensión de fluencia se determinó de acuerdo a la norma <sup>(6)</sup> con la relación del 0.2% de deformación, utilizándose un extensómetro de 20 mm. Otras barras se probaron tal cuál, sin necesidad del maquinado con el objeto de obtener sólo su valor máximo a la tensión (UTS).

#### II.2.d Ensayos de dureza (macro y microdurezas).

Para los ensayos de macrodureza se utilizó un equipo de dureza Rockwell Lecco mod.RT-120A y para los ensayos de microdureza Vickers se utilizó un microdurómetro Matsuzawa mod. MHT2; ambos ensayos se realizaron de acuerdo a las normas ASTM E140-95 <sup>(8)</sup> y ASTM E384-89 <sup>(9)</sup>, respectivamente.

## **Bibliografía.**

- 1).Tech.Note ST ANA 1400 a-e, Carlo Erba Strumentazione (1978).
- 2) Metals Handbook Vol.9, 10<sup>th</sup> Ed.ASM, Metals Park, OH, (1993).
- 3). Especificación ASTM E562-95, Ed.ASTM,PA, (1997).
- 4). Especificación ASTM E112-96 y E1382-97, Ed.ASTM,PA, (1997).
- 5). G.Birkbeck and T.C.Wells, Trans.AIME, 242, p.2217, (1968).
- 6). Especificación E8-96a, Ed. ASTM,PA,(1997).
- 7). Especificación E9-89a, Ed.ASTM, PA, (1997).
- 8). Especificación E140-95, Ed.ASTM, PA, (1997).
- 9). Especificación E384-89. Ed.ASTM, PA, (1997).

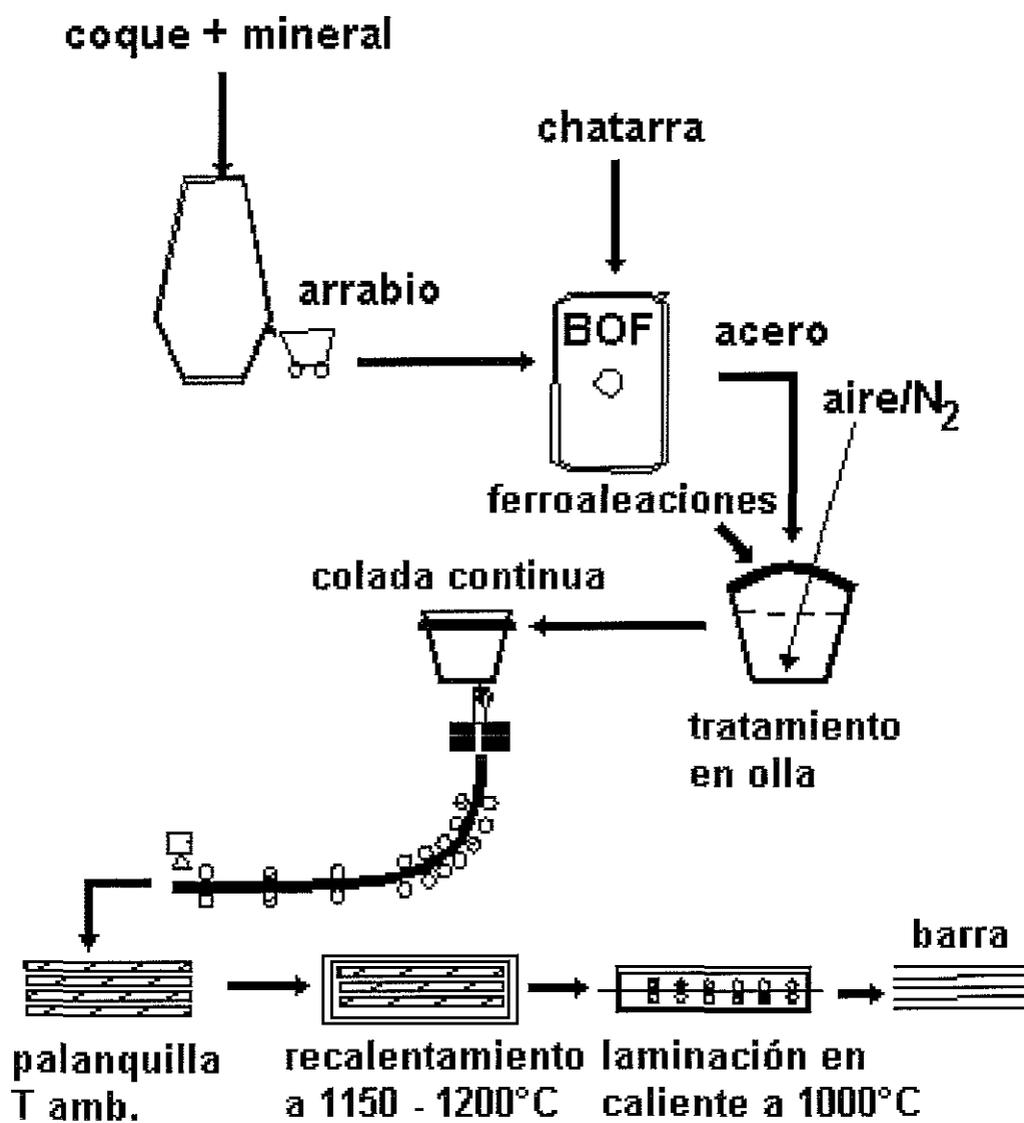


Figura II.1. Esquema del proceso de fabricación de palanquillas y barras de refuerzo de acero microaleado.

## **Capítulo III. Efecto del nitrógeno en la precipitación y en las propiedades mecánicas de aceros microaleados utilizados en la fabricación de barras de refuerzo.**

### **III.1 Introducción.**

Los aceros microaleados que contienen Nb, V y Ti ya sea individualmente o por una combinación de estos conforman una familia importante de aceros comerciales, como ningún otro tipo de aceros <sup>(1-4)</sup>. Durante los últimos 20 años han estado sometidos a una muy detallada investigación tanto científica como tecnológica.

Mediante una adecuada selección de los microaleantes y de los procesos termomecánicos, se pueden obtener en este tipo de aceros microestructuras de grano fino, además de ser susceptibles a ser endurecidos por precipitación. La combinación única de sus propiedades surge de la precipitación de carburos, nituros y/o carbonituros, y de su interacción con los procesos termomecánicos, esto es a través de los mecanismos de recristalización y crecimiento de grano de la fase austenítica y de su transformación a ferrita <sup>(5,6)</sup>.

Por otro lado, el uso de molinos de laminación convencionales para el procesamiento de este tipo de aceros ha abierto una gama de posibilidades con relación a los diversos tratamientos termomecánicos que existen, y las alternativas que esto representa para hacer aún más atractivos estos aceros <sup>(7,8)</sup>. Las características más importantes de la mayoría de este tipo de aceros es que poseen una mayor resistencia a la fluencia, una alta ductilidad, tenacidad y una buena soldabilidad <sup>(9)</sup>.

Este tipo de aceros se ha propuesto para la fabricación de barras de refuerzo para ser utilizadas en la industria de la construcción en estructuras dúctiles para edificios sujetos a ambientes sísmicos <sup>(10-14)</sup>. En diversos países, muchas de las barras de refuerzo se fabrican utilizando aceros de medio carbono los cuales por lo general poseen una resistencia a la fluencia por encima de los 415 MPa, pero estos aceros tienen una soldabilidad muy pobre, por el alto contenido de carbono o por el carbono equivalente propuesta por Dearden–O’Neil <sup>(15 16)</sup>, dicha expresión

es como sigue:  $CE = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} + \frac{(Ni + Cu)}{15}$ , y que demuestra claramente la influencia del carbono y los elementos aleantes en la templabilidad, que corresponde a la mayor dureza de la región afectada por el calor en la soldadura.

Para poder aumentar la resistencia en barras de refuerzo grado soldable, es que se adicionan los elementos microaleantes como se mencionó antes, pues son capaces de formar carburos, nitruros o carbonitruros estables, que son los que constituyen la base para poder incrementar la resistencia y otras propiedades de estos aceros <sup>(14,15)</sup>. Sin embargo se reportan otras alternativas para incrementar la resistencia y ha sido a través del control de elementos como Mn y Si, claro está que estos elementos son determinantes en el control del carbono equivalente, lo cual los hace poco atractivos por su baja soldabilidad (Norma ST52 DIN y acero ruso grado 25rc). Más adelante estos elementos fueron combinados con elementos microaleantes como Ti y V, y se reportan resistencias del orden de los 600-700 Mpa <sup>(15,16)</sup>.

Por otro lado, también con estos aceros de medio carbono se presentó una limitante en relación al tipo de transición elástico-plástico. La mayoría de las teorías de estructuras reforzadas de concreto consideran que el comportamiento mecánico del acero se representa por solo dos parámetros: el módulo elástico E y la tensión de fluencia  $\sigma_y$ . Típicamente se espera que el acero responda a eventuales deformaciones de la estructura, primero de un modo lineal, durante el régimen elástico y luego este fluirá plásticamente a un esfuerzo constante hasta aproximadamente 1.5% de deformación. Cada código o modelo en construcciones resistentes a los terremotos, asume un comportamiento elástico-perfectamente plástico del acero, y las razones principales son: a) que sea predecible y b) que posea una energía de absorción adecuada al fluir plásticamente <sup>(17,18)</sup>. Lo que esto quiere decir es que el acero posea una región de Luders amplia después de la fluencia, región que es muy reducida en los aceros de medio carbono <sup>(17-20)</sup>.

Por lo general los aceros microaleados generalmente presentan una curva de tensión-deformación con un punto de fluencia bien definido y una deformación de

Luders extendida, la cual es similar al modelo reológico elasto-plástico que se considera para las barras de acero, en el cálculo del comportamiento de las estructuras dúctiles de concreto <sup>(18,20-25)</sup>.

Durante el procesamiento de las barras de refuerzo de este tipo de aceros microaleados con Nb (ver capítulo II Procedimiento experimental general); en la etapa de la metalurgia de la olla, es donde se efectúan los ajustes finales de los elementos microaleantes y aleantes, y se utiliza un chorro de nitrógeno para la agitación y homogenización del acero en estado líquido. Sin embargo, el chorro de nitrógeno puede provocar efectos residuales que pueden ser críticos durante la fabricación. Durante la colada continua de los planchones, un exceso de nitrógeno puede llegar a combinarse con los elementos microaleantes para formar partículas muy estables a temperaturas por arriba de los 1300 °C <sup>(5,6 27-29)</sup>; por supuesto estas partículas no se disuelven fácilmente al recalentar los planchones a temperaturas alrededor de los 1100 y 1150 °C, antes de ser laminados.

Se sabe que debido al atrapamiento de los elementos microaleantes (Nb, V, Ti) por el nitrógeno en la formación de precipitados grandes, causa una disminución en el potencial de los elementos microaleantes a permanecer en solución sólida, y que a su vez durante o después de la laminación, se puedan formar carburos, nitruros y/o carbonitruros finos, los cuales inhiben el crecimiento del grano y endurecen por precipitación <sup>(26 30-32)</sup>.

En este capítulo se presenta un estudio comparativo del efecto del nitrógeno en la microestructura y en las propiedades mecánicas, así como una serie de características de la precipitación de los nitruros, carburos y/o carbonitruros de Nb durante la fabricación de coladas experimentales de un acero microaleado con Nb para barras de refuerzo.

### **III.2 Procedimiento Experimental.**

Para el presente estudio se utilizaron dos aceros microaleados con Nb en forma de palanquilla de una colada especial, así como también en forma de barras de refuerzo de la misma composición. El procesamiento de los aceros experimentales utilizados en el presente estudio se fabricó tal y como se mencionó en el capítulo

correspondiente al procedimiento general experimental (capítulo II). Así como se mencionó el ajuste final de la composición química se logró introduciendo los elementos aleantes y agitando el baño líquido con un chorro de nitrógeno. La composición química de los aceros estudiados se muestra en la tabla III.1.

Para su estudio microestructural se prepararon muestras que fueron obtenidas a partir de las palanquillas y de las barras de refuerzo; eliminando los extremos, y posteriormente se llevaron a cabo cortes en el centro de las palanquillas de aproximadamente 1cm de espesor, y a partir de estas se cortaron cupones de aproximadamente 1cm por lado. De las barras de refuerzo se prepararon discos de aproximadamente de 1cm de espesor y 10 mm de diámetro.

La preparación de las muestras para su caracterización metalográfica se efectuó tal y como se menciona en el capítulo general de experimentación del presente trabajo. Sin embargo, durante la preparación de las muestras, estas fueron electropulidas y atacadas con una solución de 60 cm<sup>3</sup> de ácido perclórico y 940 cm<sup>3</sup> de ácido acético; el potencial eléctrico utilizado durante el electropulido y el ataque fue de 20 a 30 volts.

Con este procedimiento los nitruros de Nb de gran tamaño, o los carbonitruros ricos en nitrógeno se pudieron revelar claramente durante su observación mediante microscopía electrónica de barrido; así como también las fases presentes (ferrita-perlita) y algunas partículas de segunda fase como las inclusiones de sulfuro de manganeso, y partículas ricas en Al y Si.

Las distribuciones de los tamaños de partícula se determinaron a partir de contar y medir campos de aproximadamente de 500 partículas a una amplificación de 5000X. La máxima dimensión lineal observada de cada partícula se consideró como la medida de su tamaño; puesto que no todas las partículas observadas eran esféricas o facetadas, fue necesario definir un tamaño de partícula promedio, de tal forma ir promediando dos mediciones independientes y perpendiculares para cada partícula, según fuese el caso.

También se prepararon muestras para ser observadas en microscopía electrónica de transmisión, el procedimiento se menciona en el capítulo II, correspondiente al procedimiento general experimental.

Las pruebas mecánicas se realizaron en una máquina de tracción Instron mod.1125, utilizando directamente las barras de refuerzo sin maquinado, utilizando las normas correspondientes (ASTM-A615 o ASTM-A706 o la BS 4449). También se prepararon muestras de tensión estándar ASTM de 12.7mm de diámetro, maquinadas partir de las palanquillas, obteniéndose estas de los centros de la palanquilla. Las muestras se dimensionaron y se ensayaron según la norma ASTM A 370-84.

### III.3 Resultados y discusión.

#### III.3.1. Caracterización microestructural.

Los resultados de los análisis químicos de las coladas A y B de los aceros microaleados con Nb utilizados para el presente estudio se muestran en la tabla III.1.

Tabla III.1. Composición química de las coladas experimentales de los aceros microaleados con Nb (% en peso).

| Colada | %C   | %Mn  | %Si  | %P    | %S    | %Nb   | %Al   | %N     |
|--------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| A      | 0.21 | 1.41 | 0.36 | 0.010 | 0.020 | 0.046 | 0.003 | 0.0046 |
| B      | 0.21 | 1.61 | 0.34 | 0.022 | 0.018 | 0.046 | 0.003 | 0.0073 |

Las figuras III.1 a y III.1b muestran las microestructuras correspondientes a la palanquilla de los dos aceros, se observa una microestructura que consiste predominantemente de ferrita-perlita, y con un tamaño de grano promedio de alrededor de 30  $\mu\text{m}$ . La forma de la ferrita que se observa es facetada y en ciertas regiones curvada. Sin embargo, se puede observar alguna tendencia a formar placas y algunas de ellas son intergranulares (ver flechas), siendo estas formas de ferrita ampliamente reportadas <sup>(33,34)</sup>. Estas diversas formas indican que durante el procesamiento de la colada continua hay una serie de subenfriamientos durante la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$ , en las que la movilidad de la interfase  $\gamma/\alpha$  ya sea curvada o facetada disminuye, y si el enfriamiento es rápido, esto es a mayores subenfriamientos la tendencia es formar una ferrita del tipo acicular, o más propiamente ferrita del tipo Widmanstätten <sup>(33,34)</sup> (ver flechas).

En cuanto a la región perlítica se puede observar que es una perlita laminar fina, ya que el espaciamiento interlaminar disminuye al disminuir las temperaturas de transformación. Sin embargo sin ser muy evidente y por los subenfriamientos que pueden existir durante el proceso de colada continua, se presupone que hay cierta formación de bainita superior <sup>(35)</sup>.

Las microestructuras resultantes obtenidas de las barras de refuerzo después de ser laminadas en caliente, se observan en las figuras III.2a y III.2b. La microestructura es esencialmente ferrita-perlita, con un tamaño de grano promedio de 9-10  $\mu\text{m}$ ; la forma de la ferrita indica que su transformación es acelerada por el proceso termomecánico (deformación de la fase  $\gamma$  esto se refleja en como es su morfología facetada y redondeada, además de acicular en regiones (ver flechas en fig.III.2a, b). Esta última morfología se debe a que el proceso de nucleación en las microestructuras deformadas, se lleva a cabo no sólo en los límites de grano de la fase  $\gamma$ , sino también al interior de los granos; y también la velocidad de nucleación aumenta<sup>(47)</sup>.

La segunda fase que se observa prácticamente no esta definida, hay regiones en donde hay perlita muy fina y poco desarrollada esta fase se sabe que su proceso de nucleación es mayor, cuanto mayor es la deformación de la fase  $\gamma$ , llevándose a cabo éste en los límites de grano de  $\gamma$  <sup>(36)</sup>. Sin embargo dependiendo del grado de deformación estos sitios pueden ser sitios de nucleación, además de los límites de grano de la  $\gamma$ , los límites de las maclas de recocido y las bandas de deformación <sup>(36,47)</sup>.

La otra fase que se encuentra presente y sin embargo no es fácil de resolver es una bainita superior. Se mencionó arriba que la ferrita acicular se forma por los subenfriamientos durante el proceso de deformación, sin embargo se reporta <sup>(35)</sup> en aceros de bajo C aleados con Nb (0.06%), y laminados de manera controlada, que esta fase se encuentra dispersa acompañada de islotes de cementita y martensita, y en los mismos aceros pero laminados en caliente de manera convencional o normalizados <sup>(35,37)</sup>, se encuentra una microestructura de bainita superior, con ferrita acicular, muy similar a la que se reporta en el presente estudio.

### III.3.2. Elementos aleantes.

A partir de la composición de ambas coladas (ver tabla III.1) se puede decir que la contribución de la mayoría de los elementos es similar, sin embargo en la colada A el contenido de manganeso, fósforo y nitrógeno es menor. El manganeso como el silicio, son endurecedores del acero por solución sólida <sup>(38-41)</sup>, y son extensivamente utilizados en los aceros, y no sólo por ser endurecedores. Ambos aceros poseen una cantidad similar de silicio, por lo que su efecto en ambos aceros es similar, es importante resaltar aquí que el silicio es usado comúnmente como desoxidante.

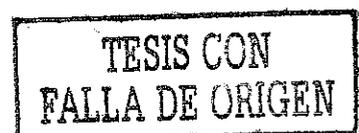
Por otro lado el manganeso, al ser mayor su proporción, su efecto es mayor; este elemento por lo general se añade por su bien sabida capacidad de combinarse con el azufre y formar sulfuros de manganeso <sup>(42-44)</sup>, además se utiliza para controlar la transformación durante el enfriamiento desde el rango de temperaturas de la austenita e incrementa la proporción de perlita, y además posee una cierta influencia como refinador de grano <sup>(45,46)</sup>.

En cuanto al fósforo, es un elemento con un uso muy limitado como endurecedor por solución sólida, solo en placa o lámina muy delgada, y su contenido debe de limitarse por sus efectos adversos en la tenacidad de los aceros <sup>(47)</sup>.

El Niobio en ambos aceros se mantiene constante, siendo su papel principal el de formar precipitados del tipo Nb(C,N); estando estos completa o parcialmente disueltos durante su procesamiento (i.e. colada continua, recalentamiento, tratamiento térmico, etc.) <sup>(48-50)</sup>; y su grado de solubilidad dependerá de las condiciones de procesamiento, que se refleja en el producto de solubilidad <sup>(48-50)</sup>.

La influencia de estos precipitados es que retardan el crecimiento de grano de  $\gamma$ , durante la etapa de recalentamiento y laminación, y en la cinética de recristalización de la fase  $\gamma$  <sup>(50)</sup>.

Además, el niobio remanente y que se encuentra en solución generalmente precipitará en la fase  $\alpha$  ya sea durante o después de la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$ , y esto provocará un incremento en la resistencia, esto a través de los mecanismos clásicos de endurecimiento por precipitación.



En lo que al nitrógeno se refiere, este elemento se encuentra casi siempre en los aceros, aunque su solubilidad es baja en condiciones normales de procesamiento, este ejerce grandes efectos sobre los mismos. Algunos de estos son dañinos, casi siempre van acompañados con diversos fenómenos de fragilización, que se han detectado durante los procesos de refinación del acero, diseñados estos con el propósito de disminuir su contenido <sup>(51-53)</sup>.

El nitrógeno tiene un efecto dañino de atrapar al Nb para formar partículas cuboidales grandes a alta temperatura, y como se mencionó antes, este atrapamiento de Nb reduce el potencial de este microaleante como un refinador de grano y endurecedor por precipitación a través de la formación de precipitados coherentes de carbonitruros de Nb en la matriz ferrítica a bajas temperaturas.

Este rol del nitrógeno es complejo, pues según los argumentos de solubilidad <sup>(43, 54-57)</sup>, es de esperarse que a altos contenidos de nitrógeno la temperatura de precipitación durante el enfriamiento aumente, y por lo tanto se formen grandes partículas y poco efectivas. Ahora bien, se reporta <sup>(57-58)</sup> en la formación de TiN, que cuando la precipitación se produce en el baño líquido, se producen nitruros bastos y muy dispersos; y que cuando esta se lleva a cabo en las proximidades del punto de fusión en el estado sólido, la tendencia es similar, esto es a que se formen partículas de gran tamaño y dispersas.

### **III.3.3. Morfología e identificación de los precipitados**

Por lo que en nuestro caso el alto contenido de nitrógeno mostrado en la composición química de las coladas A y B, es de esperarse que induzcan la formación de grandes partículas, y que tal vez esto se deba a la poca sobresaturación que hay durante el procesamiento, provocando una escasa nucleación <sup>(58)</sup>. Este efecto se muestra en las figuras III.3 y III.4; que corresponden a las partículas encontradas tanto en palanquilla como en las barras respectivamente en ambos aceros.

Se observa que la morfología de las partículas encontradas son esencialmente cuboidales, aunque en algunos casos estas se facetaban, y optaban por formar partículas angulares o poliédricas (Figura III.4 c); en su mayoría las partículas se

localizaron en matriz ferrítica. Este tipo de morfologías ha sido reportado en aceros microaleados de bajo C con niobio del orden de 0.030-0.040 % en peso, y con nitrógeno dentro de un orden de 0.0020 a 0.008% en peso y con trazas de Ti (27,59-61). Los microanálisis efectuados en las distintas partículas cuboidales se muestran en la figura III.5; sobresaliendo un pico que corresponde al Nb, así como también el pico correspondiente al hierro de la matriz. Lo cual indica que la gran mayoría de estos precipitados se tratan de nitruros y/o carbonituros de niobio.

Podemos decir por los resultados obtenidos que la morfología de los precipitados depende aproximadamente de su tamaño, y no de la composición química nominal de los aceros (tabla III.1). Se reporta (62) que a altas temperaturas 1350-1500 °C la aparición de núcleos muy pequeños (< 20 nm de diámetro) de carbonituros de Ti y Nb y son casi esféricos, lo cual indica que la nucleación se lleva cabo en el estado sólido, y no sólo en el estado líquido del hierro, como se esperaba. Durante la observación de los precipitados encontrados esta morfología no se encontró debido a las bajas ampliaciones utilizadas para su observación. Sin embargo, este tipo de núcleos no es común observarlos, porque es muy probable que exista un crecimiento de la fase  $\gamma$  durante el rango de temperaturas de enfriamiento.

Las partículas cuboidales o poliédricas son en general más grandes (50-200nm) que las esféricas; este cambio de morfología puede ser provocado por una inestabilidad en la interfase (63), y se reporta que esta se caracteriza por la formación de esquinas en los núcleos esféricos, cuando los tamaños de partícula exceden un tamaño crítico aproximadamente de 20 nm (64 65).

Estas perturbaciones en las partículas esféricas son controladas ya sea por difusión en la interfase, o por una difusión en volumen en la matriz y/o en el precipitado, dentro de una matriz que se encuentra continuamente sobresaturada de Nb, C, N durante el enfriamiento. En los microanálisis la aparición de Fe dentro de las partículas analizadas (figura III.5) puede influir el proceso de crecimiento, alterando tal vez la difusión superficial.

Las partículas observadas con formas poliédricas o angulares (figura III.4), se cree que se forman por un subsiguiente crecimiento de las partículas cuboidales particularmente en las esquinas; este fenómeno se ha estudiado teóricamente en

el caso de interfases líquido-líquido <sup>(66)</sup> y sólido-sólido <sup>(64,65)</sup>. La minimización de la energía total de deformación elástica de la matriz y del precipitado <sup>(64,67)</sup> asociado con el crecimiento angular de las esquinas en la región de la fase  $\gamma$ , esto puede ser lo que cause el crecimiento asimétrico de este tipo de morfologías poliédricas o angulares. El trabajo de Sekerka <sup>(63)</sup> y de Nichols <sup>(65)</sup>, reportan también la presencia de morfologías de tipo dendrítico, indicando que aparentemente este tipo se forma por perturbaciones senoidales que se generan a lo largo de partículas angulares, acompañadas por un crecimiento lateral, dándole a los precipitados una apariencia de dendritas de solidificación.

De los microanálisis efectuados (figura III.5), se deduce que los gradientes de concentración de Nb son bastante homogéneos, sin embargo no es posible a partir de estos resultados indicar las posibles variaciones dentro de los precipitados que es muy probable que exista en distintas posiciones de los cuboides o los poliedros. Lo cual permitiría establecer, si al existir cambios en los gradientes de concentración de Nb dentro de los precipitados, como es la velocidad de difusión, que se esperaría que fuese muy lenta como ha sido reportado para precipitados de Ti y Nb <sup>(68-70)</sup>; y esta baja difusividad de las especies (Nb), es la que indica que este tipo de precipitados (morfologías) posean un alto punto de fusión <sup>(68-70)</sup>.

Sin embargo, hay evidencia de que alguna fracción del contenido de Nb permanece en solución sólida en la palanquilla, esto por los pequeños precipitados coherentes que se formaron en la matriz de ferrita durante o inmediatamente después del proceso de laminación. La figura III.6 muestra las microfotografías obtenidas durante la observación de un grano de ferrita de una barra de refuerzo mediante microscopía electrónica de transmisión. En la figura III.6a se muestran las dislocaciones y los precipitados; la figura III.6b es el campo oscuro de los precipitados. El patrón de difracción (figura III.6c), se observan reflexiones intensas que son de la matriz ferrítica, y un patrón hexagonal de muchos precipitados de carbonitruros de Nb <sup>(71)</sup>; la indexación de estos se muestra en la figura III.6d. La distancia interplanar que se obtuvo a partir del patrón hexagonal de los precipitados fué de 0.254 nm; esta distancia interplanar esta muy cercana

con uno de los nitruros de Nb reportados <sup>(72)</sup>. Aparentemente hay una orientación preferencial de los precipitados con respecto a la matriz ferrítica, esto se supone por la poca dispersión del patrón hexagonal mostrado en la figura III.6c. Los precipitados se encuentran alineados en la dirección [001] con respecto a la dirección [011] de la matriz ferrítica <sup>(73)</sup>.

### III.3.4. Tamaño y distribución de los precipitados.

Los datos experimentales obtenidos durante el conteo y medición de los tamaños de partícula fueron procesados para obtener los histogramas, que representan la frecuencia relativa de las clases de tamaño de partícula observadas en la microestructura (fase  $\alpha$  principalmente). A partir de los histogramas es posible obtener una curva de distribución acumulada, esta forma de representar gráficamente las distribuciones fue revisada con cierto detalle por Exner et al. <sup>(74)</sup>.

En el presente trabajo para la comparación de los tamaños de distribución se consideró sólo las partículas de forma cuboidal, esto debido a su mayor incidencia; se encontró que la distribución de tamaños (diagonal) de esta forma de partículas es similar a una distribución lognormal, siendo esta distribución en general la más empleada en la descripción de tamaños de grano y de partículas <sup>(74,75)</sup>.

Por lo tanto, en cada caso se calculó la media geométrica y la desviación estándar de los logaritmos de los tamaños de partícula, en la figura III.7 se muestran los datos así obtenidos. Las distribuciones de los tamaños de partícula se normalizaron tomando en cuenta el área cubierta durante la medición; por lo que  $n(r) dr$ , en la figura III.7, representa el número de partículas cuboidales por unidad de área, con un tamaño de diagonal entre  $r$  y  $r+dr$ . La palanquilla del acero de la colada B posee un mayor número de partículas cuboidales por unidad de área que la palanquilla del acero de la colada A; el tamaño promedio en ambos aceros es esencialmente el mismo, siendo de aproximadamente de  $1.3 \mu\text{m}$ .

Los tamaños promedio y las densidades de población de las partículas de forma cuboidal determinadas en las barras de refuerzo se muestran en la figura III.8; se aprecia que los tamaños persisten en los aceros aún después del proceso de

laminación, lo cual indica el hecho de que las partículas se forman o se disuelven a las temperaturas de inicio del proceso de laminación.

Los tamaños y la distribución de los precipitados observados están en función de las velocidades de enfriamiento. Si el enfriamiento es lento desde altas temperaturas se llegan a formar los precipitados, y su tamaño tiende a ser mayor, y esto debido a que el tiempo es mayor, provocando que las partículas crezcan durante el enfriamiento <sup>(43,57,77)</sup>.

En procesos como los de colada continua, el que se lleguen a formar distintos tamaños de precipitados (ver figura III.7) indica que hay una serie de subenfriamientos <sup>(51)</sup>, esto esta enmarcado en las variables del proceso tal como la velocidad de enfriamiento, que afecta el tamaño de partícula y la velocidad de precipitación de los precipitados. Mintz y Arrowsmith <sup>(en ref 76)</sup> reportan que a mayor velocidad de enfriamiento del acero, hay una menor precipitación de los carbonituros de Nb en la matriz y hay una mayor y más fina precipitación de los mismos precipitados.

De los resultados obtenidos mostrados en la figura III.7 se puede decir que hay precipitados más grandes, lo cual indica que hay un menor subenfriamiento, y hay precipitados menores que indican que este subenfriamiento es mayor. Esto concuerda con lo reportado <sup>(78,79)</sup>, en la que se establece que los tamaños de partícula tienden a ser más pequeños al incrementar la velocidad de enfriamiento durante y después de la solidificación de lingotes o en colada continua.

Por otro lado es importante considerar el efecto del nitrógeno en el tamaño y distribución de los precipitados. Las velocidades de enfriamiento durante el proceso de colada continua, son en general velocidades relativamente lentas (60 a 120 °C/min) <sup>(51)</sup>. En estas condiciones se provoca la formación de precipitados a base de nitruros a altas temperaturas, y sobre todo con altos niveles de concentración de nitrógeno <sup>(58)</sup>, lo cual produce partículas grandes y poco efectivas, esto se puede ver en la población de precipitados en el acero B que hay más cantidad de estos, debido a la presencia de mayor contenido de nitrógeno.

Se reporta <sup>(80)</sup> que a mayores velocidades de enfriamiento, la precipitación se inicia a bajas temperaturas, y esto se debe a que es necesario un mayor grado de

subenfriamiento. Esto por consecuencia provoca que se lleguen a formar núcleos pequeños, por el aumento en la energía de activación durante la nucleación. También, el crecimiento de estos núcleos es restringido, por la baja temperatura la cual restringe el tamaño de las partículas formadas a altas velocidades de enfriamiento.

De la figura III.8 se desprende que los precipitados formados durante el proceso de colada continua persisten durante la laminación en caliente, y que el acero que tiene mayor contenido de nitrógeno (acero B) al igual que en las palanquillas, se producen grandes partículas. La persistencia de estas partículas aún después del proceso termomecánico se debe a que el nitrógeno ejerce un efecto perjudicial con la presencia de Nb, puesto que los carbonitruros de Nb son menos solubles y tienden a precipitar excesivamente en la fase  $\gamma$  <sup>(81)</sup>. Sin embargo, el rango de tamaños de los precipitados es menor que en el de las palanquillas, lo que hace suponer que al recalentar las palanquillas (aprox. a 1200 °C), algunos de estos precipitados grandes se llegan a disolver, o a coprecipitar, o tal vez se deba a que a esta temperatura haya una menor sobrestauración, y como consecuencia se incrementará el anclado de los límites de grano de la  $\gamma$

### III.3.4. Propiedades Mecánicas

Los resultados de las propiedades mecánicas que se efectuaron en las barras de refuerzo de las dos coladas de acero, se muestran en la tabla III.2. Se puede observar que la resistencia a la tracción y la ductilidad de ambos aceros es esencialmente la misma. En un caso, en el acero B, la tensión de fluencia es un poco menor, pero su resistencia a la tracción es un poco mayor.

Tabla III.2. Propiedades mecánicas de los aceros

| Acero | Tensión de fluencia (MPa) | Resistencia máxima a la tensión, (MPa) | % de elongación |
|-------|---------------------------|--|-----------------|
| A     | 473                       | 620                                    | 24              |
| B     | 455                       | 682                                    | 23              |

De la composición química de los aceros (Tabla III.1), y si consideramos el efecto de endurecimiento del Mn por solución sólida, se puede esperar que el acero B muestra propiedades mecánicas superiores a las del acero A. Sin embargo el alto contenido de nitrógeno contribuye a aumentar la población de los grandes precipitados cuboidales ricos en Nb, reduciendo el potencial del Nb como formador de precipitados coherentes a bajas temperaturas.

Por lo que la ventaja potencial que posee el acero B en las propiedades por el mayor contenido de Mn sobre el acero de la colada A, se reduce por el efecto del nitrógeno sobre el Nb durante el proceso de colada continua de la palanquilla. El efecto se muestra esquemáticamente en la figura III.9.

#### **III.4 Conclusiones.**

-La formación de grandes nitruros de Nb de forma cuboidal, o de carbonitruros ricos en nitrógeno, representa un problema potencial en los procesos de fabricación de los aceros microaleados con niobio. La cantidad de los precipitados presentes en los aceros experimentales, esta relacionado con el contenido de nitrógeno de los aceros.

-Las distribuciones de los precipitados observados tanto en la palanquilla como en las barras de refuerzo no muestran grandes cambios durante los procesos de fabricación, lo cual indica la alta estabilidad de los grandes carbonitruros formados.

-La formación de precipitados cuboidales a altas temperaturas durante el proceso de colada continua, reduce el contenido de niobio en solución sólida inhibiendo la formación de pequeños precipitados coherentes. En los aceros estudiados se encontró que un exceso de aproximadamente 30 ppm de nitrógeno en el acero B en relación con el acero A, puede reducir al potencial de endurecimiento del niobio aproximadamente en el equivalente al efecto de endurecimiento por solución sólida de 0.2% en peso de manganeso.

## Bibliografía.

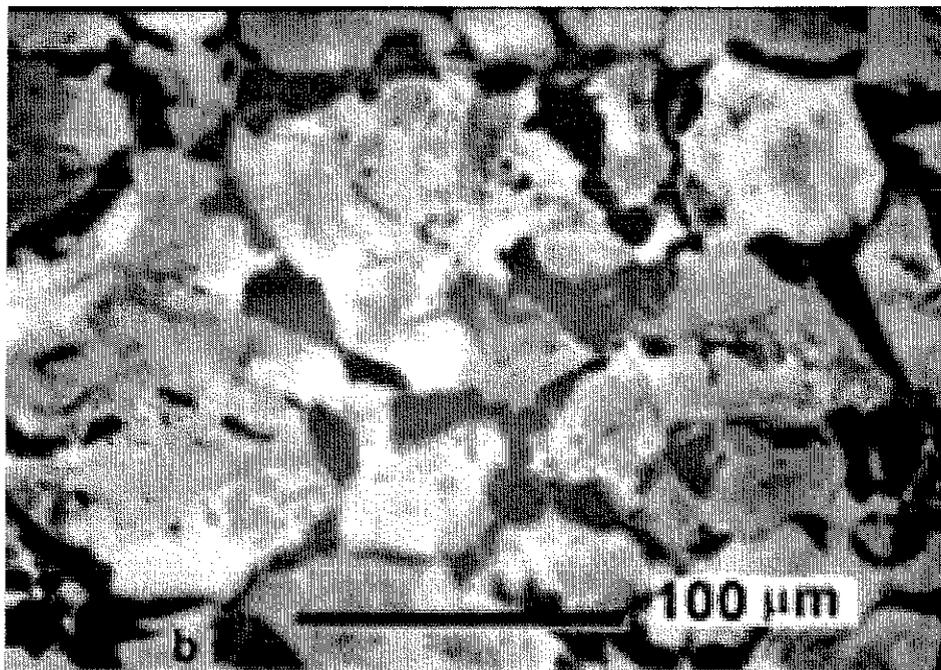
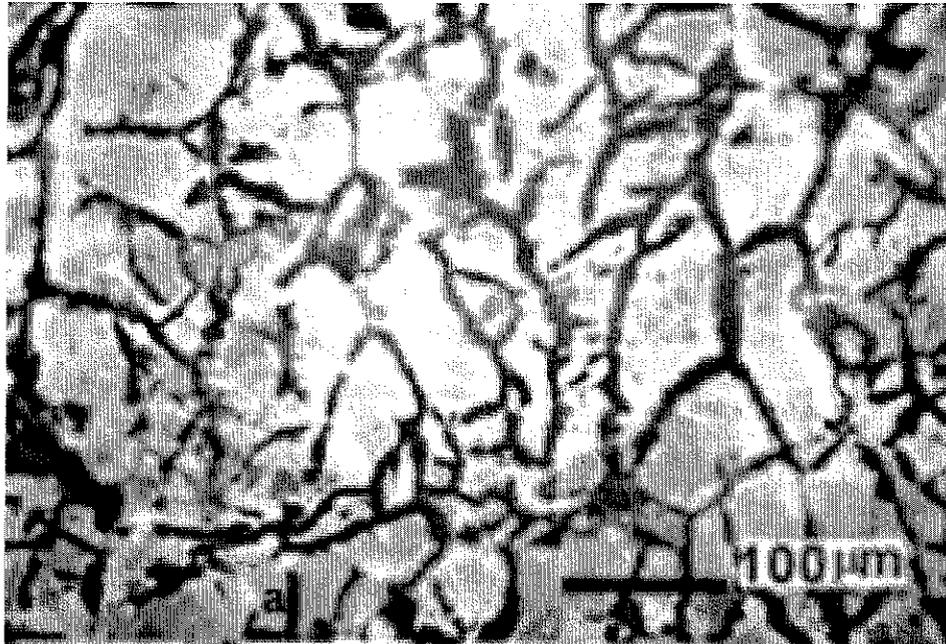
- 1 JL.Albarrán, B.Campillo, F.Estevez and L.Martínez, Scripta Metall., 23, p.1099, (1989).
- 2 B.Campillo, JL.Albarrán, F.Estevez, D.López and L.Martínez, Scripta Metall.23, p.1363, (1989).
- 3 AJ.De Ardo, JM. Gray and L. Meyer, Fundamental Metallurgy of Niobium in Steel, In Niobium, Ed. By Stuart, TMS-AIME, p.685 (1984).
- 4 M.Korchinsky, Microalloying '95, Ed.M.Korchinsky et al., Pub. The Iron and Steel Soc., p.3, (1995).
- 5 CM.Sellars, Options and constraints for thermomechanical processing of microalloyed steel, in HSLA Steels Metallurgy and Applications, ASM International, Metals Park, OH, 73, (1986).
- 6 M. Cohen and SA. Hansen, On the fundamentals of HSLA Steels, HSLA Steels Metallurgy and Applications, ASM International, Metals Park, OH, 61, (1986).
- 7 JH. Woodhead and SR. Keown, in HSLA Steels, Metallurgy and Applications, Ed. by JM. Gray, ASM International, Metals Park, OH, 15 (1986).
- 8 I.Kozasu, Accelerated cooling of steel, ed. PD.Southwick, TMS-AIME, Warrendale, p.15-31, (1986), I.Kosazu, HSLA Steels Technology and Applications, Ed. M.Korchynisky, ASM, Metals Park, OH, p.593-607, (1984).
- 9 AJ.De Ardo, JM. Gray and L. Meyer, Fundamental Metallurgy of Niobium in Steel, In Niobium, Ed. By Stuart, TMS-AIME, p.685 (1984).
- 10 Concrete Reinforcing Steel Institute, Update on ASTM Specification for reinforcing bars, Chicago, Ill., 1 (1980).
- 11 L.Martínez, JL.Albarran and J.Fuentes , Welding Journal , 66, 23 (1987).
- 12 A.Hey,H.Weise and WG:wilson, in Niobium, Ed.by H.Stuart, The Metallurgical Soc.of AIME, Warrendale, Pa, p.967 (1984).
- 13 A.Frantz,JB.Scheich, in Microalloyed HSLA Steels, Ed.by H.Stuart, ASM International, Metals Park, OH, p.421, (1988).
- 14 D.Russwurm and P.Wille, in Microalloying 95,Ed.M.Korchynsky, AJ.De Ardo, P.Repasand G.Tither, Pub.Iron &Steel Institute, Warrendale,PA, p.377, (1995).
- 15 GA.Graville, Cold cracking control, Ed. Dominion Bridge, CO, Montreal, Canada, (1985).
- 16 Alloying Elements in Iron and Steel, Vol.1, Acd. Developing Committee of Japan Steel Making 19<sup>th</sup> Committee 1966), p.500.
- 17 BJ.Berlin, M.Riehle and W.Schatt, Dresden, Nue Huttee, J25 (9), p.321, (1980)
- 18 T.Mingxiao, HSLA Steels: Processing, Properties and Applications, Ed.G.Tither and Z.Shouhua, The TMS, p.401, (1992).
- 19 L.Kun, Ibid. p.37.
- 20 V.Castaño and L.Martínez, Journal of Materials Research, 5,p.658 (1990).

- 21 J.F.McDermott, Proc.of Work-shop on Earthquake resistant Reinforced Concrete Building Construction, ed.by V.Bertero (Berkley, CA) p.629, (1978).
- 22 L.Martínez, Advanced topics in Materials Science & Engineering, Ed.JL.Morán-López and JM.Sánchez, Plenum Press, New York, p.47 (1993).
- 23 R.Park, Constitutive relations of steel, same as ref.14, p.683.
- 24 R.Park and J.Paulay; Reinforced Concrete Structures, John Wiley & Sons, New York, p.40, (1975).
- 25 G. Winter and AH. Nilson, Design of concrete structures, McGraw-Hill, p.28, (1979).
- 26 BL. Jones, K. Hulka, AJ. De Ardo, Cl. García and H. Luthy, in HSLA Steels Metallurgy & Applications, ASM International, Metals Park, OH, p.875, (1986).
- 27 SV. Subramanian, S. Shima, G. Ocampo, T. Castillo, JD. Emburry and GR. Purdy, *ibid.* p.73.
- 28 KJ. Irvine and TN Baker, Materials Science & Engineering, 64, p.123 (1984).
- 29 J. Strid and KE. Easterling, Acta Metall., 33, p.2057, (1985).
- 30 VG. Gavriljuk et al., Mater. Sci. Eng A271, p.14-21, (1999).
- 31 RA. Varin, KJ. Kurzydłowski, Mater.Sci.Eng.A101, p.221, (1998).
- 32 CL. Briant, Scripta Metall. 21, p.71, (1987).
- 33 RWK.Honeycombe, Ferrite, Hatfield Memorial Lecture 1979, Metal Science, 14, (1980).
- 34 RWK. Honeycombe, Met.Trans.A, 915, (1976).
- 35 T.Tanaka, Intl.Metals Rev., 4, 185 (1981).
- 36 W.Roberts,H.Lidefelt and A.Sandberg, Hot-Working and forming processes, The Metals Society, p.38 (1980).
- 37 MF. Ashby and DR. Jones: Engineering Materials, Vol.1, Pergamon Press, Oxford, UK, (1980).
- 38 LF. Porter and PE. Repas, J.of Metals, p.14-21, (1982).
- 39 TB. Pickering, Microalloying 75, Union Carbide Corp. New York, p.9, (1977).
- 40 T. Gladman, Ironmaking & Steelmaking, vol.16, 4, p.241, (1989).
- 41 WG. Wilson and A. Mc. Lean, in Desulphurisation of Iron and Steel and Inclusion Shape Control, Warrendale. PA, (1980).
- 42 KJ. Irvine, T. Gladman, J. Orr and FB. Pickering, J.Iron and Steel Inst., 208, p.717, (1970).
- 43 E. Smith, Effect of second phase particles on the mechanical properties of steels, Iron and Steel Inst., London, p.37, (1971).
- 44 AJ. DeArdo, ISIJ Int. 35, 8, p.946, (1995).
- 45 RB. Nicholson, p.1 ref.35.
- 46 KJ.Irvine et al. JISI, 200, p.821, (1962).
- 47 I. Tamura et al; Thermomechanical Processing of High Strength Low Alloy Steels , London, Butterworth, (1988).
- 48 WB.Morrison and J.Woodhaed, JISI, 201, p.43, (1963).
- 49 WB.Morrison, *ibid.*p.317

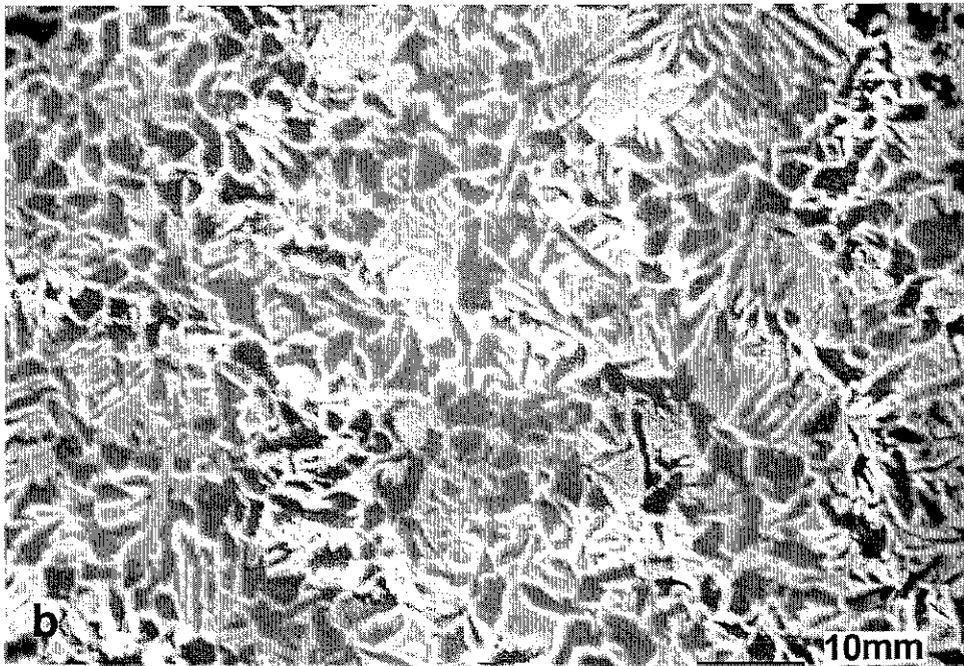
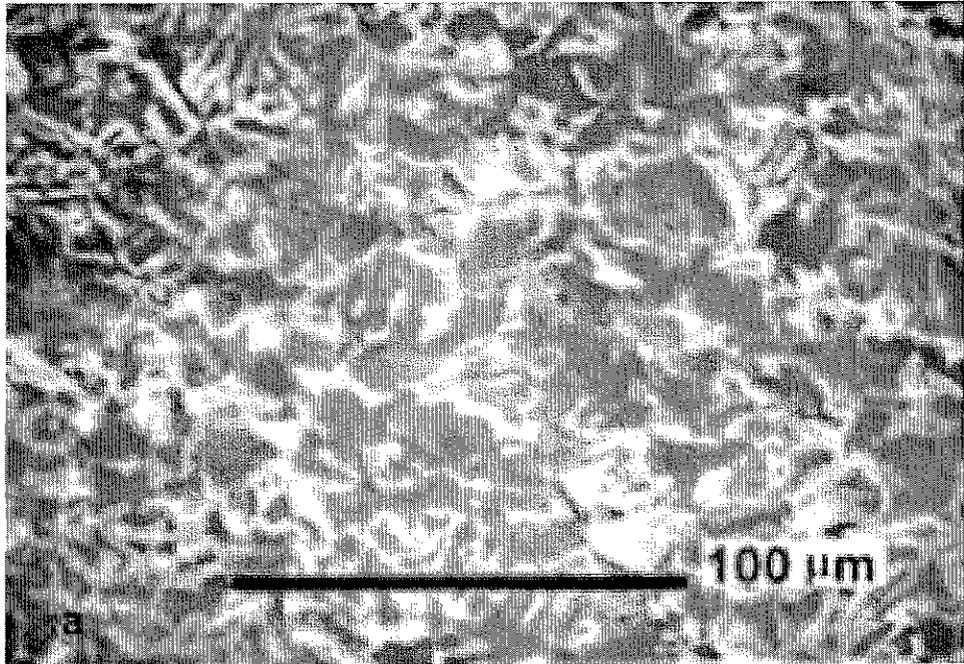
- 50 AJ.DeArdo, JM.Gray and L.Meyer, Niobium '81, Ed.H.Stuart, Warrendale, PA, The Metallurgical Soc. Of AIME, p.685, (1981).
- 51 E. Turkdogan; Clean Steel, London, The Metals Soc.p.75, (1983).
- 52 M. Umemoto, H. Ohtsuka, I. Tamuar; Proc. Of Thermec-88, I. Tamura (ed.), Tokyo, The Iron Steel Inst. of Japan, p.769. (1988).
- 53 K. Narita, Trans. Iron Steel Inst. Japan 15, 147, (1975).
- 54 L.Meyer, Z.Metallk.58, 334 (1967).
- 55 T.Mori, Tetsu-To Hagane 51, 2031 (1965).
- 56 W. Roberts, Proc.of Int.Conf.on HSLA Steels-Technology and Applications, ed.M.Korchynsky, ASM, OH, p.33, (1984).
- 57 T.Gladman, 2<sup>nd</sup> Int.Conf.on HSLA Steels: Processing, Properties and Applications, ed.G.Tither and Z.Shouhua, Beijing, p.3, (1990).
- 58 S.Zajac et al., in Proc.Conf.on Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed Austenite, eds. AJ. DeArdo et al., TMS-AIME, Warrendale, Pa, p.511, (1991).
- 59 Z.Chen, MH.Loretto and RC.Cocharne, Mat.Sci and Tecn.3, p.836, (1987).
- 60 JD.L'Ecuyer, G.L'Esperance, MG.Akben and B.Bacroix, Acta metall. Vol 35, 5, p.1149, (1987).
- 61 H.Zou and JS.Kirkaldy, Cand.Met.Quart.vol.28,2, p.171, (1989).
- 62 DC.Houghton, GC.Watherly and JD.Embury, in Advances in Physical Metallurgy and Applications of Steel, Proc.of an Int.Conf. The Met. Society, p.136, (1982).
- 63 RF.Sekerka, J.Crystal Growth. 3-4, p.71 (1968).
- 64 PG.Shewmon, Trans.AIME, 233, p.736, (1965).
- 65 FA.Nichols and WW.Mullins, ibid. p.1840.
- 66 AA.Chernov, J.Crystal Growth 24-25, p.11, (1974).
- 67 DA.Porter and KE.Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, Van Nostrand Reinhold, New York (1986).
- 68 H.Adrian, Int.Conf.Microalloying'95, Ed.M.Korchynsky etal; Iron and Steel Soc., p.285, (1995).
- 69 PG.Shewmon, Diffusion in solids, McGraw Hill, New York, (1963).
- 70 DH.Bartland etal., Acta Mater. Vol.45, 1, p.1, (1997).
- 71 N.Shams, J.of Metals, 38, 5, p.32, (1986).
- 72 Selected powder diffraction data for metals and alloys, Joint Committee for Powder Diffraction Standards, Park Line, PA., cards 25-1361, 20-801 and 14-547, (1978).
- 73 KW.Andrews, DJ.Dyson and SR.Keown, Interpretation of electron diffraction patterns, Plenum Press, p.211, (1971).
- 74 HE.Exner, E.Santa Marta and G.Petzow, Modern Developments in Powder Metallurgy, Ed.HH.Hausner, Plenum Press, New York, Vol.4, p.315, (1971).
- 75 C.Lipson and NJ:Sheth, Statistical Design and Analysis of Engineering Experiments, McGarw-Hill, New York, (1973).
- 76 KJ.Irvine,FB.Pickering and T.Gladman, JISI, 205, p.161, (1967).
- 77 T.Gladman, B.Holmes and ID.Mclvor, Effect of Second Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel, London, The Iron and Steel Inst. P.68, (1971).

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

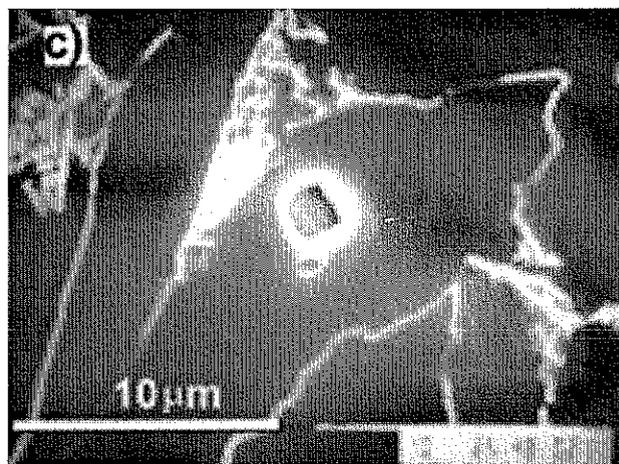
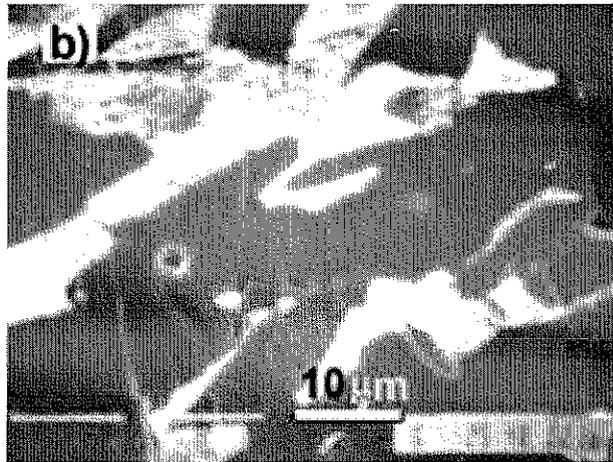
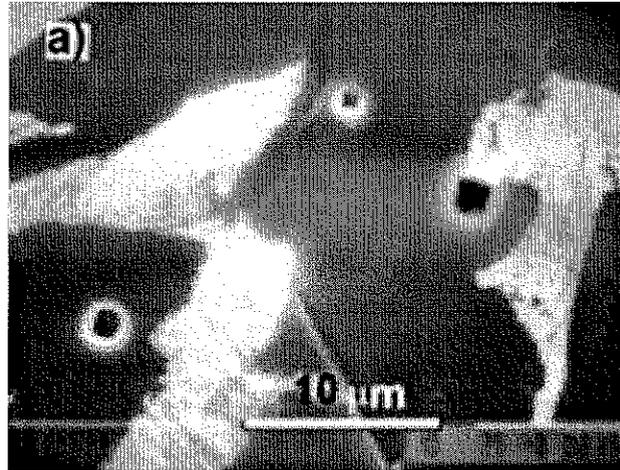
- 78 P.Hellman and M.Hillert, Scand.J Metallurgy, vol.4, p.211, (1975).
- 79 M.Hillert, Thermec-88, Ed.I.Tamura, ISIJ, Tokyo, Japan,p.30, (1988).
- 80 MA.Bepari, Metall. Trans. A, vol 21A, p.2839, (1990).
- 81 S.Zajac et al., Metall.Trans.Vol.22<sup>a</sup>, p.2681, (1991).



**Figuras III.1a y b.** Microfotografías que muestran la microestructura característica de los aceros A y B en forma de planquilla.



**Figura III.2a,b.** Microfotografías que muestran la microestructura característica de los aceros A y B en forma de barras de refuerzo.



**Figura III.3.a,b y c.** Morfologías de las partículas cuboidales encontradas en la palanquilla del acero B

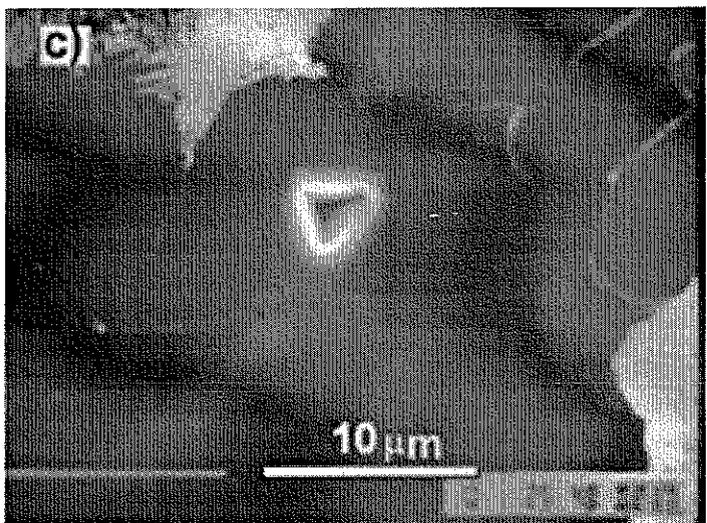
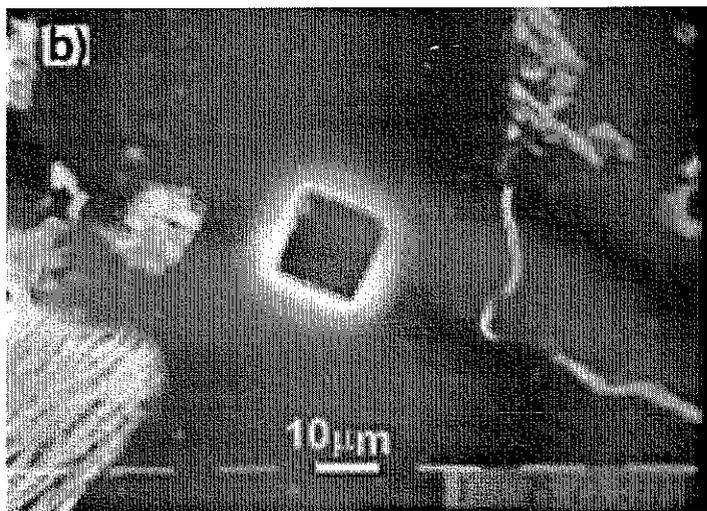
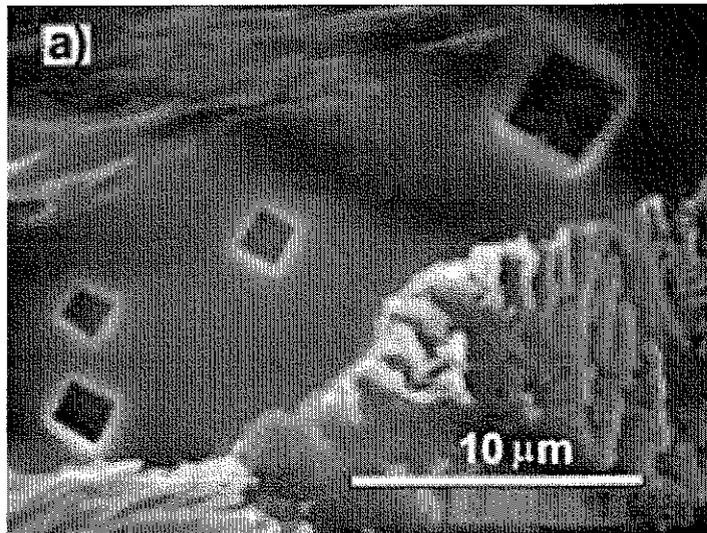
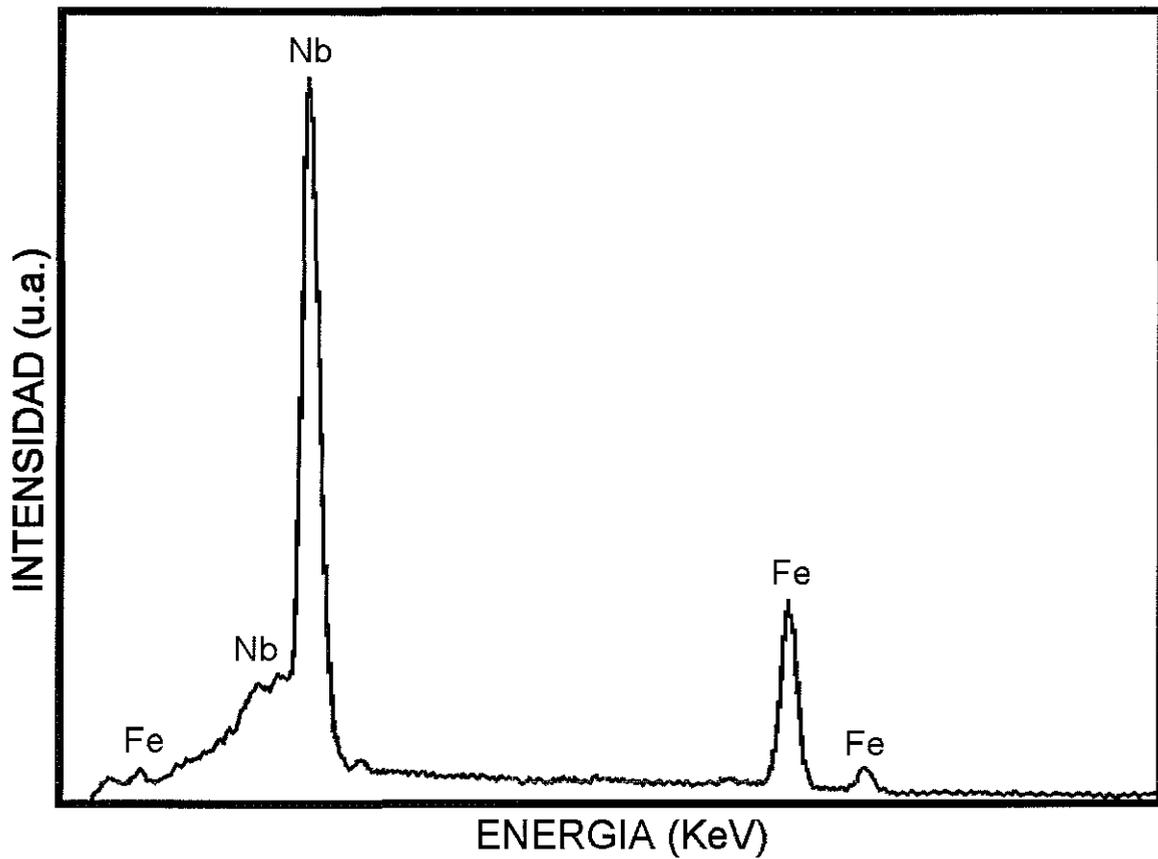


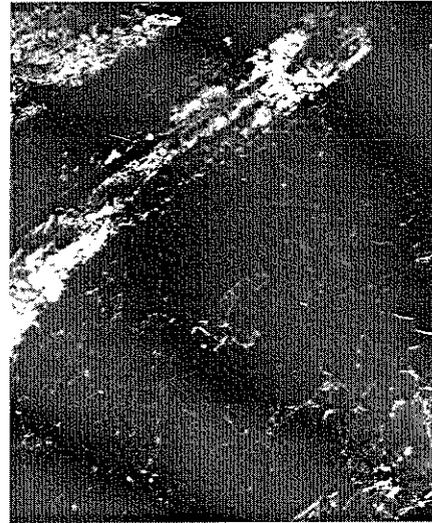
Figura III.4.a,b y c. Distintas morfologías de partículas encontradas en barras de refuerzo del acero B.



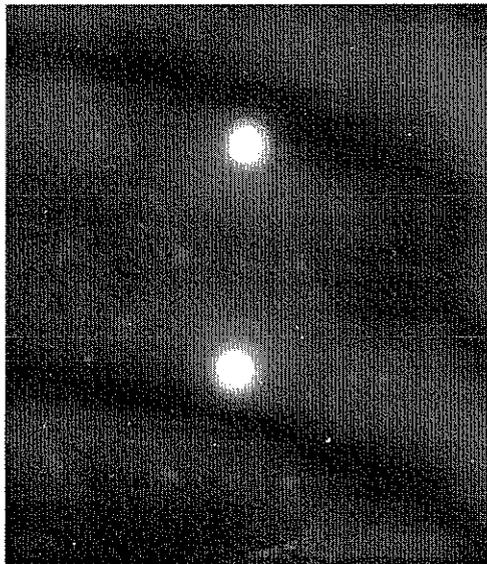
**Figura III.5.** Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) obtenido de una de las partículas cuboidales. Resalta un pico de Nb y otros tres de Fe, relacionados con la matriz de Fe- $\alpha$  del acero microaleado



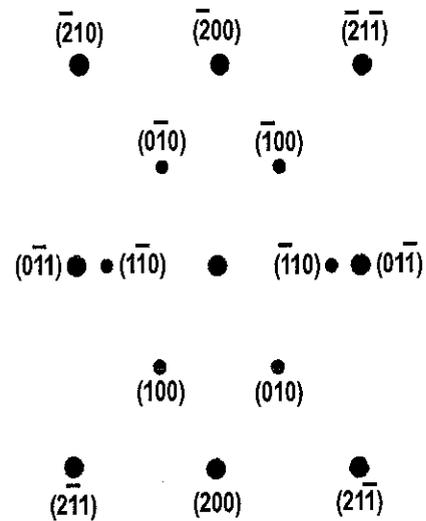
a)



b)



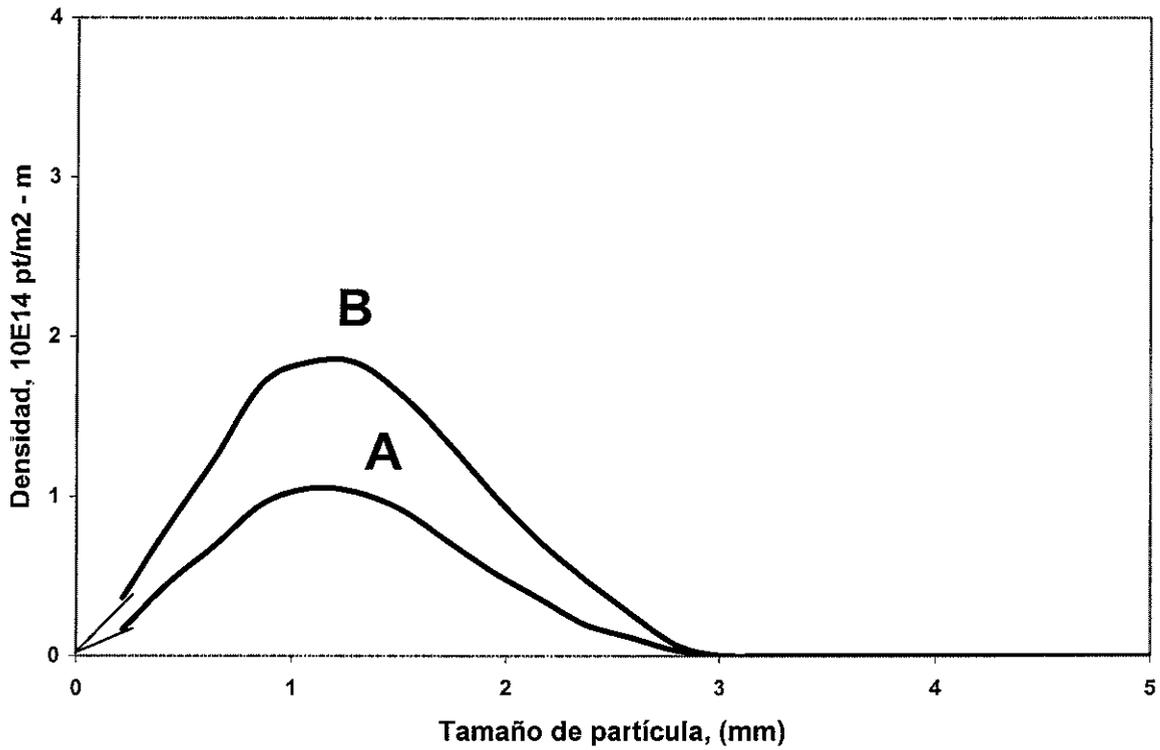
c)



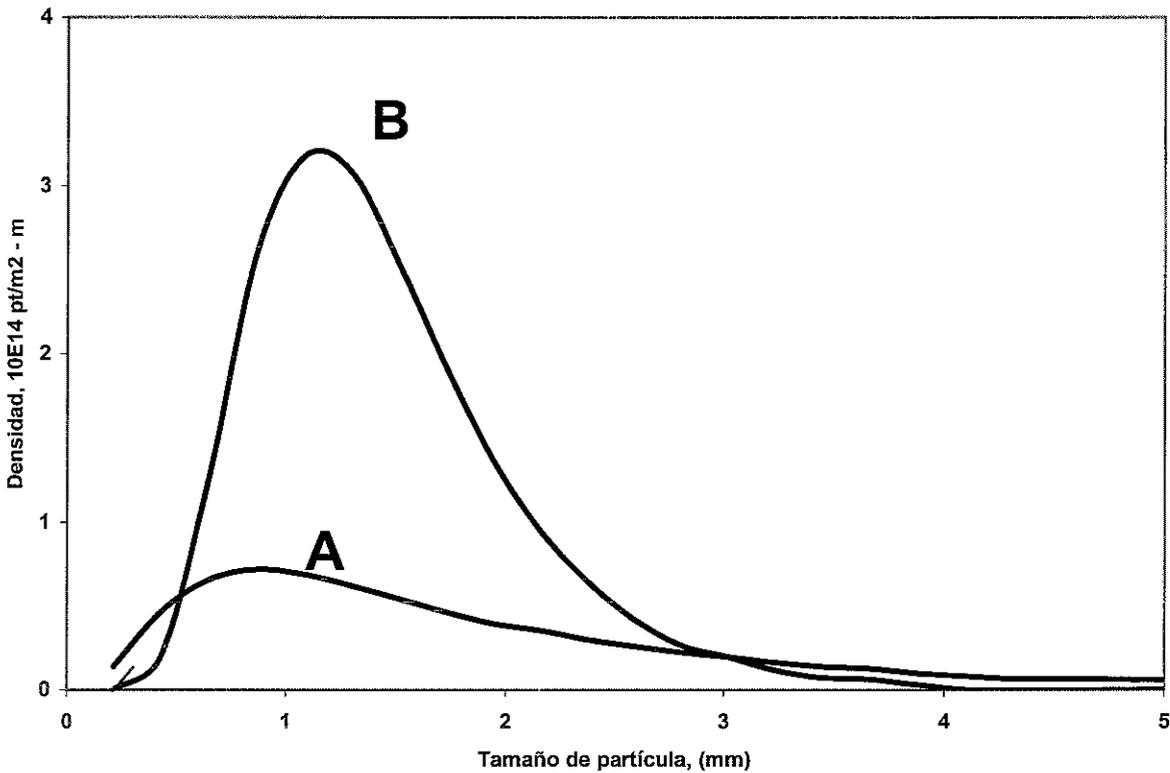
d)

**Figura III.6.** Micrografías de microscopía electrónica de transmisión en el interior de un grano de ferrita.

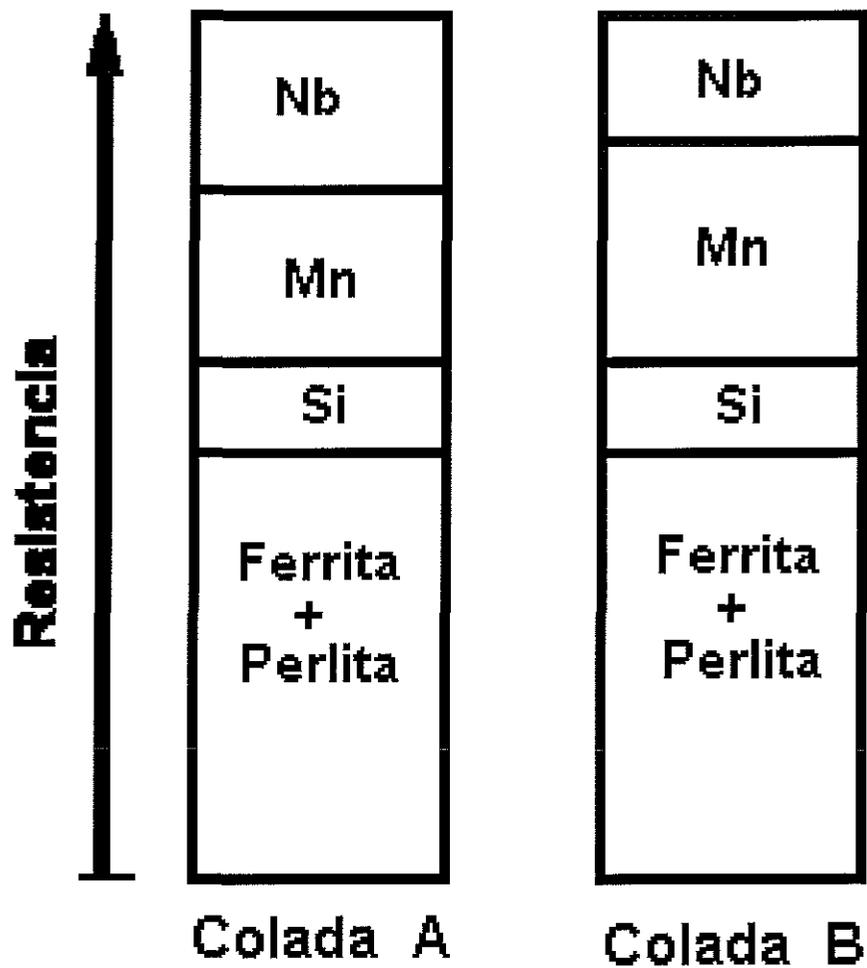
- (a) imagen de campo claro, que muestra los precipitados y las dislocaciones.
- (b) Imagen de campo oscuro de los precipitados con estructura hexagonal.
- (c) Patrón de difracción de una zona que cubre a varios precipitados.
- (d) Indexación de los puntos del patrón de difracción (c). Los puntos más intensos corresponden a la matriz de ferrita y el arreglo hexagonal corresponde a los precipitados.



**Figura III.7.** Representación lognormal de las distribuciones de los tamaños de partícula obtenidos en las palanquillas de las coladas experimentales.



**Figura III.8.** Representación lognormal de la distribución de los tamaños de partícula obtenidos en las barras de refuerzo de las dos coladas experimentales.



**Figura III.9.** Configuración esquemática del efecto del endurecimiento entre los aceros de las coladas A y B debido a los elementos aleantes que los contienen, tanto en los aceros de la colada A como en los aceros de la colada B.

## **Capítulo IV. Crecimiento y Disolución de Grandes Precipitados de Niobio en un Acero Microaleado.**

### **IV.1 Introducción.**

Un exceso de nitrógeno en el estado líquido en aceros microaleados, se ha reconocido como perjudicial porque el nitrógeno induce la formación de grandes precipitados, como carburos, nitruros y/o carbonitruros durante la colada <sup>(1-7)</sup>, siendo en el proceso de colada continua de un acero microaleado en donde se ha reportado este exceso de nitrógeno <sup>(1-7)</sup>.

Estos grandes precipitados una vez que se forman por arriba de los 1573 K, generalmente presentan formas cuboidales y angulares, reconocidos como nitruros o carbonitruros ricos en nitrógeno <sup>(8,10)</sup>, estos son muy estables y no se disuelven durante el recalentamiento previo a la laminación a temperaturas alrededor de 1373 K <sup>(15,8)</sup>, pudiendo esto representar un parcial desperdicio de la función que los elementos microaleantes poseen.

Por otro lado, la principal contribución del niobio, vanadio y titanio principalmente, y algunos otros elementos en la fabricación de aceros microaleados, es la formación de pequeños precipitados como carburos y/o carbonitruros, y que esto a su vez hace que se obtengan una combinación única de propiedades mecánicas como, una alta resistencia con una alta tenacidad y ductilidad, y también con una mejor soldabilidad <sup>(6,9)</sup>. Esta combinación de propiedades depende de la precipitación de nitruros o carbonitruros, formados en la región austenítica, y que el papel que desempeñan es de retardar el crecimiento de grano y la recristalización de la austenita, durante o inmediatamente después de los procesos de laminación en caliente <sup>(11-14)</sup>. Microaleantes como niobio o titanio remarcan este efecto debido a la supresión en la migración de los límites de grano, y esto provoca que aumente la velocidad de nucleación de la ferrita, y que durante su transformación se obtenga un grano muy refinado <sup>(15-17)</sup>. Los precipitados formados durante esta etapa también tienden a endurecer a la ferrita <sup>(18,19)</sup>.

Una práctica de aceración que consiste de alto horno-horno básico de oxígeno, es uno de los procesos más comunes para la fabricación de aceros microaleados

<sup>(20,21)</sup>. Debido a la demanda de aceros más limpios, fué desarrollada una etapa adicional es la denominada metalurgia de la olla <sup>(20,21)</sup>. Dicha etapa fue separada de la aceración típica con el propósito de efectuar prácticas de desoxidación y desulfurización. En la olla, se utiliza un jet de nitrógeno o de argón para la agitación del baño líquido y así efectuar los ajustes composicionales del acero. Ahora bien si durante esta etapa la exposición del baño líquido al jet de nitrógeno se prolonga; esto puede provocar un incremento en el nivel de nitrógeno del acero, lo cual favorece la formación de grandes precipitados como carbonitruros de niobio. Sin embargo, añadiendo de forma controlada aluminio o titanio para atrapar al nitrógeno, esto puede evitar que se formen los grandes precipitados <sup>(1,21 22)</sup>.

Durante el presente trabajo, se llevó a cabo un estudio acerca de la cinética de crecimiento y/o disolución a alta temperatura de grandes nitruros y/o carbonitruros precipitados en aceros microaleados al niobio con un alto contenido de nitrógeno, siendo el tamaño de las partículas superior a 250 nm.

Existen algunos trabajos publicados teóricos y experimentales, que consideran estos procesos cinéticos en relación a los precipitados en aceros microaleados, pero en estos sólo consideran tamaños de partícula formadas menores a los 50 nm <sup>(18,19,23,24,26)</sup>. En la práctica, la extensión de la disolución de estas partículas depende críticamente de la distribución del tamaño de las partículas; se ha reportado que para las partículas grandes la temperatura de disolución esta por arriba de los 1600 K, mientras que la temperatura de disolución para partículas pequeñas, con tamaños del orden de 1 nm, puede ser tan baja como los 1290 K <sup>(1,27-30)</sup>.

En el presente trabajo se presenta como se caracterizó la cinética de crecimiento y disolución de carbonitruros de niobio grandes de forma cuboidal, esto mediante el análisis de la evolución de la distribución de los tamaños de partícula en muestras tratadas a altas temperaturas <sup>(30 31)</sup>. Se determinó la velocidad de crecimiento y/o disolución de las partículas en función de su tamaño y el tamaño crítico de las mismas para un crecimiento cero dentro de un rango de temperaturas dadas; también se determinó la fracción en volumen de los precipitados ocupados en el acero, como función de la temperatura de tratamiento.

## **IV.2 Procedimiento experimental.**

Para este trabajo se utilizó acero en forma de palanquillas y barras de refuerzo laminadas en caliente de una colada especial, la cual fue diseñada con el propósito de desarrollar aceros de refuerzo microaleado grado soldable bajo la especificación británica B4999 <sup>(32)</sup>. El acero utilizado para el presente estudio se muestra en la tabla IV.1.

El proceso de fabricación de este acero se menciona claramente en el capítulo II correspondiente al procedimiento general experimental del presente trabajo.

Durante la colada continua se elaboraron las palanquillas de sección cuadrada de alrededor de 15 cm por lado, estas a su vez se recalentaron a 1423 °C y se laminaron en caliente para obtención de barras de 12mm de diámetro.

La palanquilla se maquinó eliminando los extremos( oxidación, decarburización, etc); luego se efectuaron cortes del centro de la palanquilla de aproximadamente 1 cm de espesor, y de estas se cortaron cupones de aproximadamente 1 cm por lado. Por otro lado a partir de las barras se seccionaron discos de aproximadamente 1 cm de espesor y 10 mm de diámetro.

Los tratamientos de solución se llevaron a cabo utilizando un horno para alta temperatura Lindberg, mod.A-178 con control de temperatura dentro de un rango de  $\pm 5$  K. , utilizando atmósfera de argón. Se efectuó un tratamiento de referencia a 1373 K durante 1800 segs, y además cinco tratamientos a 1473, 1573, 1623 y 1723K también durante 1800 segs, subsecuentemente las muestras se templaron en aceite para temple con agitación moderada.

La caracterización microestructural se llevó a cabo tanto en las muestras obtenidas en la palanquilla y en las barras de llegada, como en las muestras tratadas térmicamente. La preparación metalográfica se realizó tal y como se menciona en el capítulo II, referente al procedimiento general experimental; sólo que hay que mencionar que durante el desbaste grueso y fino se hizo con cuidado de no remover a los precipitados formados. Todas las muestras preparadas para su observación óptica y en microscopía electrónica de barrido fueron atacadas mediante una solución de nital del 3 al 5%.

Mediante el analizador de rayos x de energía dispersiva acoplado al microscopio de barrido (EDS), se identificaron claramente los grandes precipitados de niobio en la matriz de ferrita y perlita tanto en la palanquilla, en la microestructura de llegada, como en la barra de acero reforzada tratada térmicamente. Con el detector utilizado, no fue posible detectar los elementos ligeros como nitrógeno y carbono, por lo que no se pudo establecer con precisión si los grandes precipitados de niobio, eran nitruros o carbonitruros. Sin embargo, varios autores hacen referencia a la presencia mayoritariamente de carbonitruros en los aceros microaleados con niobio <sup>(1,11,12,19,29)</sup>, por lo que en este estudio se hace referencia sólo a este tipo de partículas. También, se prepararon laminillas del acero estudiado para ser analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión. El procedimiento de preparación se detalló en el capítulo II, así como las características del microscopio utilizado.

La distribución de los tamaños de las partículas cuboidales de carbonitruros de niobio se calcularon de manera acumulativa, a partir de contabilizar un promedio de 150 mediciones de tamaños de partícula de cada muestra, cubriendo un área de 0.5 mm<sup>2</sup> por cada muestra. Una distribución de tamaño acumulativa representa el número de partículas por unidad de área o de volumen, que es mayor o igual que el tamaño dado. Los histogramas de dos dimensiones obtenidos para cada muestra, se convirtieron a tres dimensiones utilizando técnicas estandarizadas <sup>(33,34)</sup>. Por otro lado, puesto que las distribuciones se pueden aproximar mediante funciones tipo log normal, especialmente cuando estas se expresan en forma de distribuciones acumulativas, esta expresión continua es la que se utilizó en lugar de los histogramas originales. Se llevó a cabo el cálculo de la velocidad promedio de crecimiento o disolución de las partículas, como una función de su tamaño, y esto se hizo analizando la evolución de las distribuciones acumulativas con una metodología que ha sido antes descrita <sup>(31)</sup>.

## IV.2 Resultados y Discusión.

### IV.2.1. Caracterización microestructural.

La composición química del acero microaleado utilizado para este trabajo se muestra en la tabla IV.1.

Tabla IV1. Composición química del acero microaleado en % en peso.

| %C   | %P    | %S    | %Si  | %Mn  | %Nb   | %Al   | %N     |
|------|-------|-------|------|------|-------|-------|--------|
| 0.21 | 0.022 | 0.018 | 0.34 | 1.61 | 0.046 | 0.003 | 0.0073 |

La microestructura del acero estudiado se muestra en la figura IV.1a, que representa la microestructura del acero en forma de palanquilla, esto es el acero obtenido después de colada continua. La microestructura fue obtenida en el centro de la palanquilla y se observan granos de ferrita y perlita, las inclusiones que se observaron son del tipo de AlCaSi, redondeadas, principalmente, sin embargo también se observaron algunas inclusiones alargadas que corresponden a MnS, mezcladas con los aluminio silicatos.

Las figuras IV.2 a y b muestran los microanálisis efectuados en este tipo de inclusiones. Los granos son relativamente más elongados y se pudo observar cierta segregación, como producto de estructuras de colada. El tamaño de grano promedio oscila entre 25 y 35  $\mu\text{m}$ . La figura IV.1b representa la microestructura obtenida en el acero después de laminar en caliente y obtener las barras de refuerzo de aproximadamente 12 mm de diámetro. Se observa una microestructura formada por granos de ferrita y perlita, siendo la perlita mas fina que la perlita obtenida en el acero en forma de palanquilla (fig. IV.1a). Se observaron inclusiones tal y como en el caso de la palanquilla (figura IV.2). El grano es mas equiaxial y el tamaño de grano es mas pequeño ( 8 a 11  $\mu\text{m}$ ).

En la figura IV.3a muestra las partículas cuboidales principalmente localizadas en la región ferrítica que se encontraron en ambas formas del acero; el tamaño promedio de estas partículas encontradas en la palanquilla fue de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  y en las barras el tamaño promedio fue de 0.85 $\mu\text{m}$  aproximadamente. En la figura IV.3 b, muestra la microestructura que se obtuvo después de que el acero fue solubilizado y templado, se puede apreciar en esta imagen que la forma cuboidal de los precipitados es retenida.

La figura IV.4 muestra el patrón de microanálisis encontrado en este tipo de partículas mostrando principalmente un pico de Nb, lo cual nos induce a pensar que se tratan estos precipitados de carbonitruros de Nb; sin embargo es conveniente aquí resaltar que el detector de EDS utilizado en estos microanálisis no posee la capacidad de detectar elementos ligeros como el N, que es un elemento que se esperaría encontrar <sup>(36,37)</sup>.

Las observaciones efectuadas mediante microscopía de transmisión en las muestras laminadas en caliente indican que después de solidificar la palanquilla, una cantidad significativa de Nb permanece en solución sólida o se encuentran formando pequeños precipitados. Así también durante y después de la laminación en caliente, el Nb que esta en solución sólida puede precipitarse y formar pequeñas partículas. Los granos de ferrita en la muestra laminada en caliente se muestran en la figura IV.5, en donde se observa una fina precipitación de carbonitruros de Nb, estos se pudieron identificar al analizar los patrones de difracción obtenidos en estas regiones, identificando principalmente carburos de Nb y Nitruros de Nb (ver patrones anexos a la fig.IV.5). Siendo la estructura netamente hexagonal, en donde la dirección (101) del precipitado es paralela a la dirección (110) de la ferrita. Esta identificación concuerda con lo reportado con relación a compuestos del tipo Nb<sub>2</sub>N y NbN <sup>(38)</sup>

Por lo general los carbonitruros de Nb se reportan como formas cúbicas, sobre todo con contenidos de Nb del orden de 0.04%, sin embargo a mayores porcentajes de Nb (0.10%) y /o altos contenidos de N (0.012%) se reportan compuestos de formas no-cúbicas <sup>(39-44)</sup>. Algunos de estos compuestos se han identificado mediante rayos x y con patrones de difracción como un NbN hexagonal (fase  $\delta$  o  $\varepsilon$ ) o como precipitados tetragonales Nb-O-N <sup>(38,44-48)</sup>.

Ahora bien es importante resaltar que debido a las similitudes en la estructura cristalina del NbC y el NbN que se forman en los aceros sea relativamente difícil poder efectuar un estimado preciso de su composición. Además que el NbC y el NbN forman series de soluciones sólidas isomorfas, por lo que a los precipitados resultantes se les considera como carbonitruros <sup>(39-44,48)</sup>. Por ejemplo en aceros

comerciales por lo general existe suficiente N para poder sobresaturar a la ferrita, lo que hace que invariablemente los precipitados que se forman contengan N.

#### **IV.2.2 Efecto de la temperatura.**

En la figura IV.6 se muestra el efecto de las temperaturas de solubilización en la fracción en volumen de los precipitados grandes y de forma cuboidal. Los tratamientos efectuados a temperaturas por debajo del 1600 K no afectan significativamente la fracción en volumen precipitada. El aparente aumento en la fracción en volumen de los precipitados en las muestras tratadas a 1473 K, es posible que no se deba a una fluctuación estadística; sino que tal vez es muy probable que las grandes partículas cuboidales hallan crecido a expensas del Nb, C o N remanente en solución sólida después de la solidificación. Se reportan grandes carbonitruros de Nb (300 nm)<sup>(30)</sup>, cuando hay un excedente fuera del equilibrio de este elemento, lo cual es posible que suceda en el proceso de precalentamiento de las palanquillas, ocasionando que estas partículas tengan un efecto retardante en el crecimiento de grano de la austenita durante el precalentamiento. Por lo que aceros microaleados con Nb pueden poseer un grano fino de austenita al inicio de la laminación, obteniéndose durante dicho proceso a temperaturas por arriba de los 1273K, un grano fino recristalizado de austenita.

Por otro lado, claramente hay una reducción en la fracción en volumen de los precipitados a temperaturas de 1623, 1673 y 1723 K. Este resultado es consistente con los reportes de diversos investigadores, en donde se ha establecido que la temperatura de disolución de partículas grandes de Nb es de 1605 K <sup>(1,2,52-57)</sup>, siendo esta temperatura ligeramente menor a la determinada experimentalmente en el presente trabajo.

En la figura IV.7 se muestran las distribuciones de los tamaños de partícula acumulativos para las muestras tratadas a 1473 y 1573 K. Cada distribución se comparó con el tratamiento térmico de referencia a 1373 K. Como se mencionó, a partir de una comparación de cada una de las distribuciones acumulativas es posible determinar ciertas características de la cinética de crecimiento y disolución

de los precipitados <sup>(31)</sup>. También de la misma figura se desprende que la población de los tamaños de partícula menores a  $1.1 \mu\text{m}$  disminuyen durante el tratamiento a 1473 K, mientras que lo opuesto sucede para la población de partículas más grandes.

El cálculo de la velocidad de crecimiento o disolución de las partículas en función de su tamaño, se muestra en la figura IV.8. A 1473 K, la velocidad de crecimiento a  $1 \mu\text{m}$  es nulo, es negativo para las partículas más pequeñas y positivo para las más grandes. En la misma figura se muestra la curva de crecimiento y disolución de las partículas de las muestras tratadas 1573 K, en este caso el tamaño crítico para un cero de crecimiento es mayor, alrededor de  $1.3 \mu\text{m}$ , y las velocidades de disolución y crecimiento son más grandes en magnitud.

La estabilidad reportada en aceros similares con partículas grandes, tratadas a temperaturas por debajo de los 1600 K <sup>(1 5,27-30,52,58,54)</sup>, es la manifestación de procesos competitivos, en donde las partículas de mayor tamaño crecen a expensas de las partículas de menor tamaño.

Por otro lado, en la figura IV.9 se muestran las distribuciones acumulativas de los tamaños de partícula de las muestras tratadas a 1623, 1673 y 1723 K, y estos valores se comparan con la muestra de referencia tratada a 1373 K. Las muestras tratadas a estas temperaturas no presentan ningún crecimiento de partículas, porque ninguna de las distribuciones se interceptan con las distribuciones que se obtuvieron con la temperatura que se consideró como referencia. Además, se puede inferir con estos resultados que en cierto grado, todos los tamaños de partícula se disuelven.

En la figura IV.10 se muestran los resultados obtenidos al calcular la velocidad de disolución de las partículas como función de su tamaño a partir de su distribución para cada una de las temperaturas arriba mencionadas. Lo que se observa es que todas las velocidades de crecimiento son negativas, y que la velocidad de disolución es mayor para las partículas más pequeñas, esto es, que el efecto es mayor cuando la temperatura de tratamiento es más alta.

A partir de los resultados obtenidos se pudo confirmar que a partir de los 1623 K y por arriba de esta, la disolución de los grandes carbonitruros cuboidales es generalizada para todos los tamaños de partícula.

Podemos argumentar que a partir de los resultados obtenidos a las distintas temperaturas de recalentamiento, es posible que exista precipitación de NbN en las temperaturas de fusión y solidificación de los planchones durante el proceso de colada continua. Esto ha sido observado principalmente en aceros microaleados con Ti y Nb <sup>(39)</sup>, y que a medida que las temperaturas disminuyen hay un aumento en la dispersión de las partículas precipitadas, y estas a su vez son más finas. En particular, las precipitaciones que se llevan a cabo en el rango de transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$ , o bien que se hayan formado a partir de la ferrita sobresaturada, con tamaños de partícula del orden de  $< 20\text{nm}$ , poseen un efecto endurecedor por la concentración de esfuerzos y el anclado de las dislocaciones.

Ahora bien, la cinética de los procesos de precipitación puede estar influenciada en mayor medida por la composición química del acero, por la temperatura y por las características de la deformación en los procesos de laminación en caliente. Como por ejemplo altos contenidos de C y N, trae como consecuencia una precipitación más rápida, al existir una sobresaturación pronunciada de la solución sólida; sin embargo otros elementos como el Mn y Mo tienen un efecto a la inversa, esto es, retardan la precipitación al reducir la actividad termodinámica del C y del N.

El comportamiento de la cinética de crecimiento y disolución de las grandes partículas de carbonitruros de Nb, se comportan como lo reportado para pequeños precipitados <sup>(19,20,52,62)</sup>, esto es que hay ciertos precipitados grandes que no se disuelven a altas temperaturas.

Por otro lado, se reporta <sup>(27)</sup> que a altas temperaturas de precalentamiento, pueden existir grandes partículas (carbonitruros) que no se disuelven, solo contribuyen al proceso de refinamiento de grano, y no al endurecimiento por precipitación esto debido a que hay un amplio espaciamiento en su distribución. Sin embargo, otros autores mencionan <sup>(28,29,60,61)</sup> que algunas de estas grandes partículas de carbonitruros no desempeñan un papel importante en el retraso del proceso de

recristalización de la fase asutenítica, debido principalmente a los tamaños tan grandes de partícula obtenidos a altas temperaturas de precalentamiento.

Durante los procesos de laminación controlada, la temperatura de inicio normalmente se encuentra alrededor de los 1300 oC (1573 K) <sup>(62 63)</sup>, y que durante esta temperatura existen precipitados principalmente nitruros de Nb, que se conoce que estos son menos solubles y a su vez más resistentes a crecer que los carburos de Nb <sup>(44 48 62)</sup>, pero esta resistencia al crecimiento tiende a disminuir al ir progresivamente sustituyendo N por C en los precipitados <sup>(24,62,64 65)</sup>. Sin embargo estos precipitados pre-existentes es poco probable que puedan lograr un anclado significativo de los límites de grano. Por otro lado, a medida que la temperatura disminuye durante el proceso de laminación, se espera que los precipitados ricos en N serán los primeros en formarse, y los cuales a medida que el proceso continúa se enriquecen de carbono. Experimentalmente se ha comprobado que los sitios preferenciales son los límites de grano, los sub-límites y otras redes de *dislocaciones que se producen durante el trabajado en caliente*

### **IV.3 Conclusiones**

- El alto contenido de nitrógeno del acero microaleado estudiado desarrolló una microestructura rica en grandes carbonitruros de forma redondeada y cuboidal principalmente.
- El tratamiento de solución provocó cambios bastantes significativos en la distribución de tamaños de los carbonitruros cuboidales considerados.
- La población de pequeños carbonitruros disminuyó considerablemente, cuando la temperatura de tratamiento se encuentra por debajo de los 1623 K, mientras que los grandes precipitados crecieron a expensas de los más pequeños o debido a algún remanente en solución sólida (i.e.Nb-N).
- Se calcularon las velocidades de crecimiento de las partículas grandes y las velocidades de disolución de las pequeñas, así como también el tamaño crítico aproximado para un crecimiento cero. A temperaturas de tratamiento de 1623 K y por arriba, provocó una disolución de los precipitados de todos tamaños y progresivamente un crecimiento negativo.

## Bibliografía:

1. C M. Sellars, in "HSLA Steels Metallurgy and Applications", edited by J.M. Gray (ASM International, Metals Park, OH,p.73 (1986).
2. L.Meyer; Z.Metallkd., 58, p.334, (1968).
3. J.Irvine and TN.baker, Mat.Sci. and Eng. , 64, p.123, (1984).
4. Strid and KE.Easterling, Acta Metall. , 33, p.2057 (1985).
5. SV.Subramanian, et al. In HSLA Steels: Metallurgy and Applicatons, JM.Gray (Ed), ASM International, Metals Park,OH, p.151, (1985)
6. M.Cohen and SA. Hansen, ibid., p.610,
7. JH.Woodhead and SR.Keown, ibid.p.15.
8. B. Campillo et al, Scripta Metall. 23 (1989) p.1363.
9. T.Galdman, ID.Mclvor and FB.Pickering, J.Iron, and Steel Inst. 210, p.916, (1972).
10. J. L. Albarran etal.ibid. 23 (1989) p.1143.
11. PE.Repas, in "Microalloyed HSLA Steels, Proccedings of Microalloying 88" (ASM International, Metals Park, OH, 1988) p. 3.
12. JR. Michael, JG. Speer and S S. Hansen, Metall. Trans. 18A (1987) p.481.
13. JG. Speer, J R. Michael and SS. Hansen, jbid. 18 A,(1987) p.211.
14. I.Kozasu, T.Shimizu and H.Kubota, Trans.Iron and Steel Inst, Japan, 11, p.71 (1971).
15. C.Ouchi et al; ASTM, STP672, p.105, (1979).
16. R.Priestner and E. De los Rios, Met.Technology ,7, p.306, (1980).
17. I.Kozasu et al, Microalloying '75, Union carbide Corp.p.100, (1977)
18. MJ.Crooks, A J.Garrat, JS.Vander and W S. Owen, ibid. 12A (1981)p 1999.
19. J. Strid and K. Eastreling, Acta Metall. 33 (1985) 2057.
20. A.Nicholson and DS.Thornton; Materials Science and Technology ,Eds. RW.Chan etal. VCH,Weinheim, 1992, Vol.7, p.95.
21. ET.Turkdogan, Iron Steel maker, 16, p.61, (1991).
22. KJ.Irvine,FB.Pickering and T.Gladman; J.Iron and Steel Inst. 205, p.161 (1967)
23. T.Geroge and JJ.Irani; J.Australian Inst. Metals, 13, p.93 (1968)..p.161 (1967).
24. EJ.Palmiere, Microalloying '95, Conf.Proceedings, M.Korchynsky et al (eds.) Iron Steel Soc.Soc, Pittsburgh, PA, p307, (1995).
25. LA.Touryan et al, Microalloying Bar and Forging Steels, M.Fin (ed), p.63,(1991).
26. MF.Ashby and K. Easterling, ibid. 30 (1982) 1969.
27. HR.Lin and AA. Hendrickson, Metall. Trans. 19A (1988) 1471.
28. A. Lebon, J. Rofes-Vernis and C. Rossard Metal Sci. 9,p.30 (1975).
29. JG. Speer and SS. Hansen, Metall. Trans. 20A p.25 (1989).
30. K. Hulka and F.Heisterkamp, Steel India 4,p.1 (1985).
31. JH. Schneibel and L. Martinez, Philos. Mag. 54,p.489 (1986).
32. BSI, BSI-4449, British Standards Institution, (1988).
33. NE. Needham and T. Gladman Metal Sci. February (1980) 64.
34. RT. DeHoff in "Quantitative Metallography", edited by R. T. DeHoff and T. N. Rhines (McGraw-Hill, New York,p.128 (1968).

35. L. Martinez and LF. Magaña, *Rev. Mex. Fis* 33, p.35 (1987).
36. T. Mori et al, *Journal of Iron and Steel Inst. Japan*, 50, p.911 (1964).
37. H.Watanabe, YE. Smith and RD. Pehlke, J. Ballance Editor, TMS, New York, (1976) p.140.
38. CJ. Smithels, *Metals Reference Book*, 4<sup>th</sup> ed, Butterworths, London, (1967), p.155. L. Meyer, C. Staburger and C. Schneider, *HSLA steels Metallurgy and Applications* Ed. JM. Gray et al, ASM International, (1986), p29-44.
39. S. Zajac, R. Lagneborg, T. Siwecki, *Proc. Int. Conf. Microalloying 95*, ISS Inc., Pittsburgh, PA, p.231(1995).
40. W. Roberts, *Proc. Int. Conf. on Technology and Applications of HSLA Steels*, Philadelphia, PA, p.67(1983).
41. R. Lagneborg, T. Siwecki, S. Zajac and B. Hutchinson, *Scand. J. Met.* 28, p.186 (1999).
42. L. Meyer, *Z. Metallkunde*, 58, (1967), p.334.
43. T. Mori et al., *Journal Iron and Steel Inst Japan*, 51, (1965), p.2031.
44. N. Schonberg, *Acta Chem. Scand.* 8, p.208, (1954).
45. EK. Storms and NH. Krikorian, *Journal of Physical Chemistry*, 64, p.1471, (1960).
46. N. Terao, *Japanese Journal of applied Physics*, 3, p.104 (1964).
47. K. Narita, *Trans. Iron and Steel Inst. of Japan* 15, (1975), p.145.
48. RP. Smith, *Trans AIME*, 224, (1962), p.190.
49. G. Begin and R. Simoneau, *Microalloying 75*, M. Korchynsky Editor, New York, Union Carbide Corp. (1975), p.85
50. T. Hoogendron and M. Spanraft, *ibid.* p.75.
51. AJ. De Ardo, JM. Gray and L. Meyer, *ibid.* p.685.
52. Hey, H. Weise and WG. Wilson *ibid.* p.967.
53. N. Shams, *Journal of Metals*, (1988), p.14.
54. K. Lakshamanan and JS. Kirkaldy, *Met. Transactions A*, Vol.15, (1984), p.541.
55. G. Fitzsimons, K. Tiitto, R. Fix and A.J De Ardo, *Met. Transactions A*, Vol.15<sup>a</sup>, (1984), p.241.
56. JM. Vitek and RL. Klueh, *Met. Transactions A*, Vol.14 A, (1983), p.1047.
57. T. Hannukainen and VK. Heikkinen, *Scandinavian Journal of Metals* 3, (1974), p.158.
58. N. Shams, *Journal of Metals*, (1986) p.31.
59. F.B. Pickering, *Microalloying 75*, Ed. M. Korchynsky, New York, Union Carbide Corporation, p.3 (1977).
60. FB. Pickering, *Microalloyed Vanadium Steels*, Eds. M. Korchynsky, S. Gorczyca and S. Blicharski; Ass. of Polish Metallurgical Engineers and Strategic Minerals Corp. (1990), p.79.
61. RWK. Honeycombe, *Processing Microstructure and Properties of HSLA steel*, Ed. AJ. DeArdo, TMS Soc, p.1 (1988).
62. AJ. De Ardo, *Microalloying 95*, Ed. M. Krochynsky, AJ. deArdo, P. Repas and G. Tither, *Iron Steel Soc.* p.15 (1995).
63. JK. Lee and KC. Russell *Precipitation Process in Solids*, KC. Russell and HI. Aaronson, *The Metallurgical Soc. of AIME*, p.31, (1978).
64. LJ. Cuddy, *Met. Trans. Vol 12<sup>a</sup>*, p.1313, (1981).

65. S.Zajac, R.Lagneborg and T.Siwecki, Microalloying '95, Eds.M.Korchynsky, AJ.DeArdo,P.Repas and G.Tither, Iron Steel Soc., p.321, (1995).

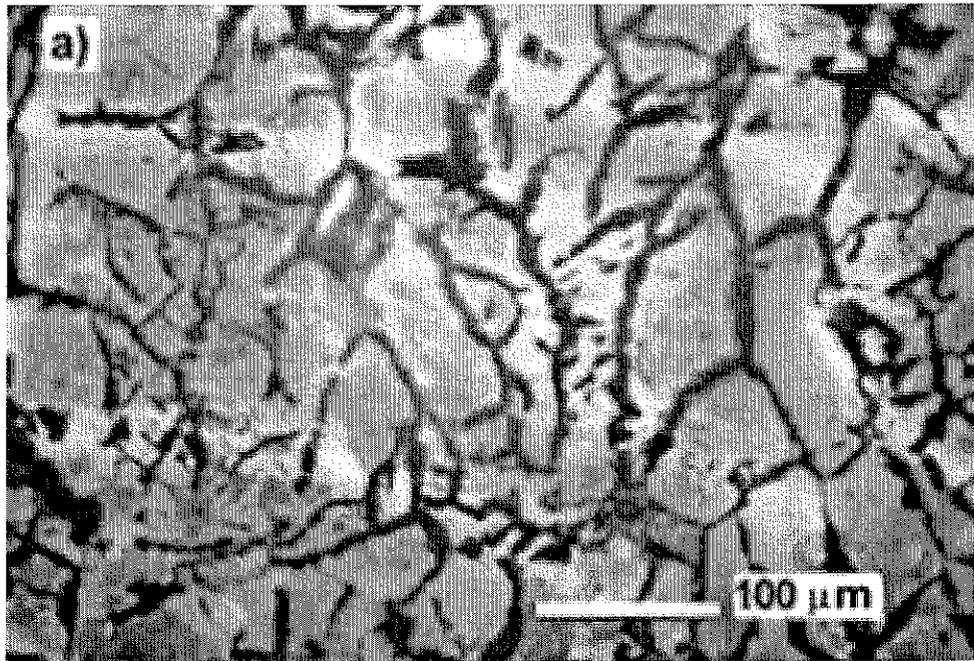


Figura IV.1a. Microestructura del acero microaleado en forma de palanquilla.

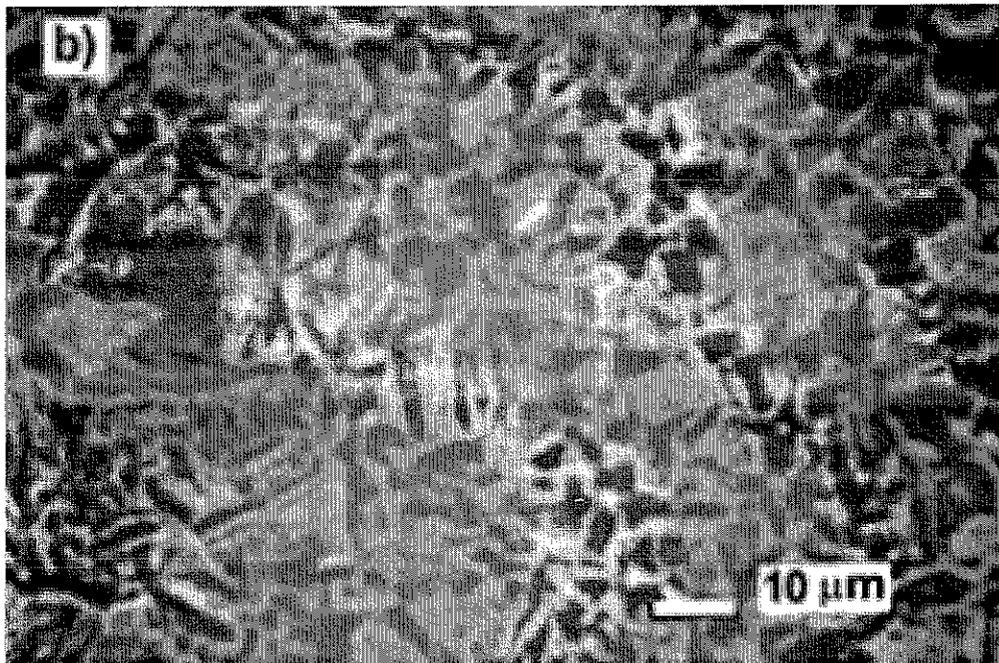
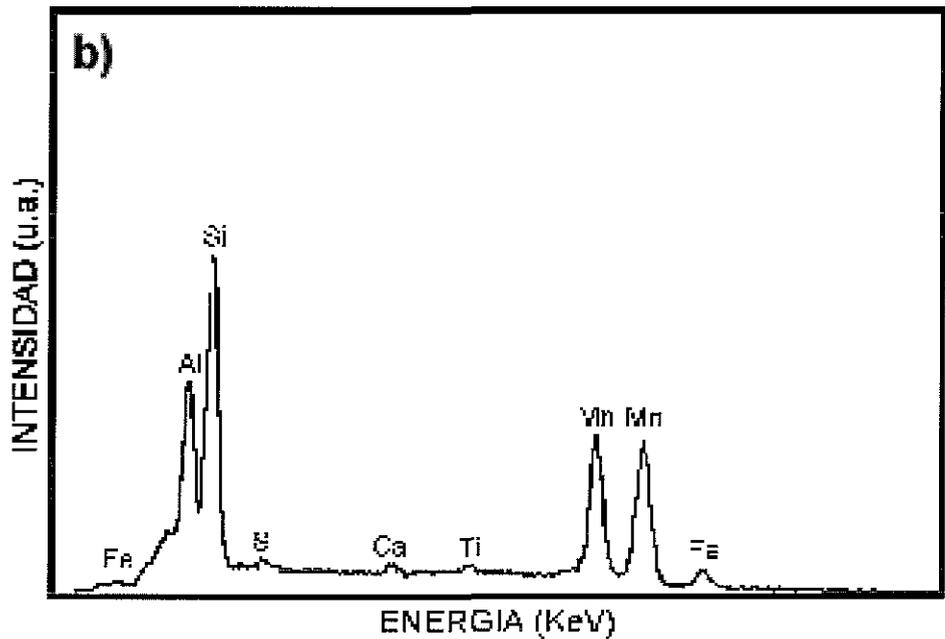
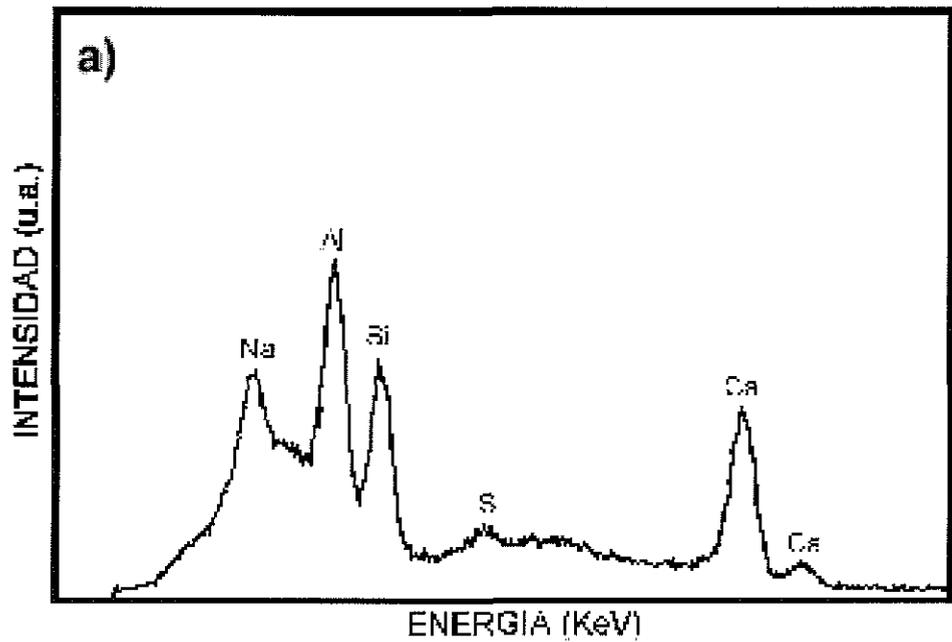
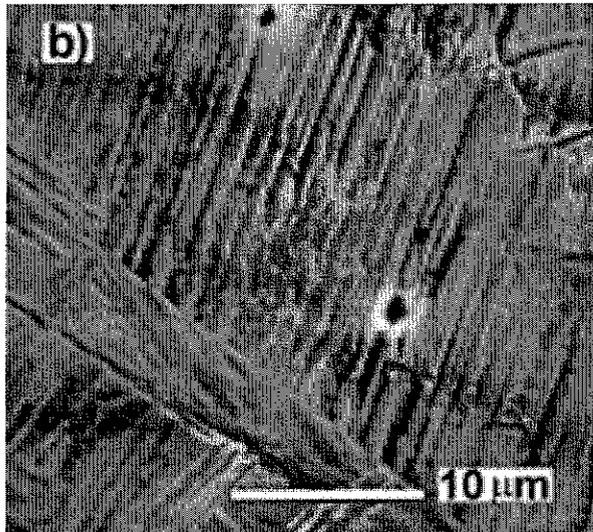
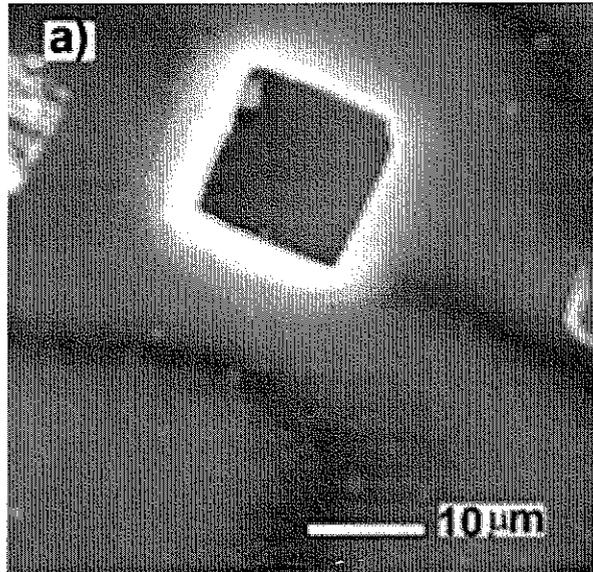


Figura IV.1b. Microestructura del acero microaleado en forma de barra de refuerzo.



**Figura IV.2a y b.** Espectros de EDS obtenidos en algunas de las inclusiones encontradas tanto en palanquilla como en la barra de refuerzo del acero microaleado al Nb.



**Figura IV.3 a y b.** La figura **a** muestra las partículas grandes de carbonitruros de Nb en granos de ferrita; la figura **b** muestra una partícula cuboidal retenida después del tratamiento de solubilización y temple.

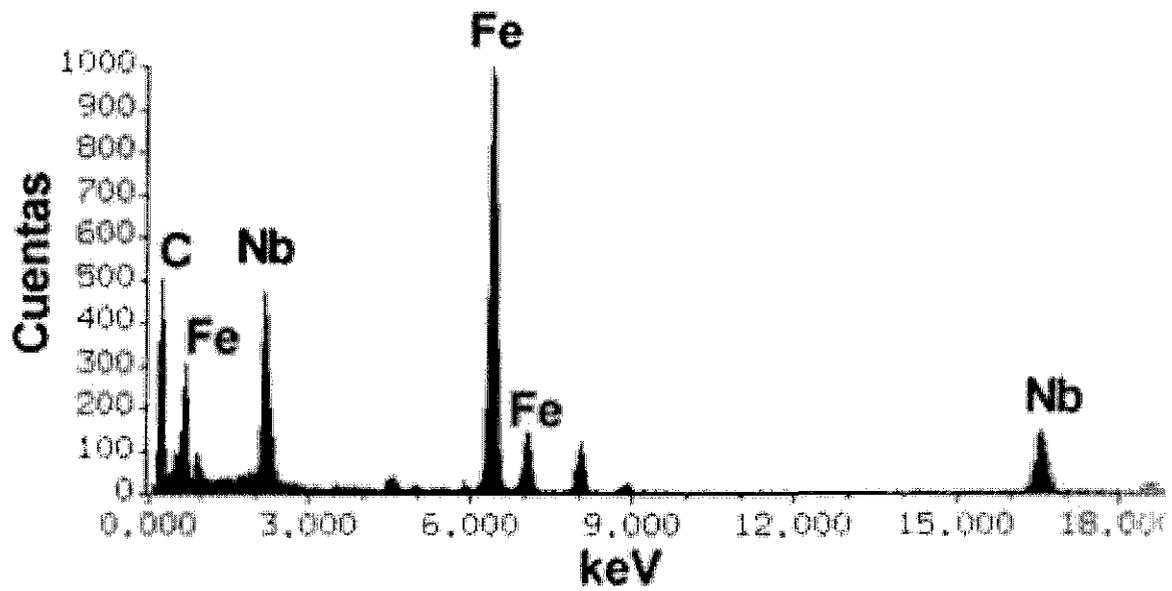
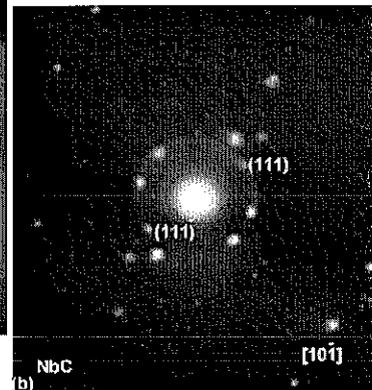
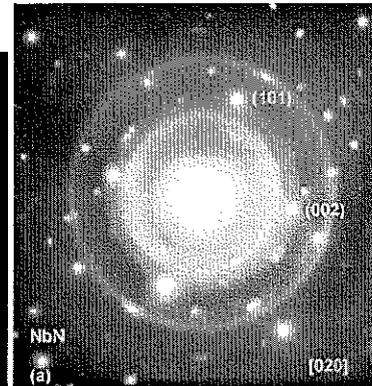
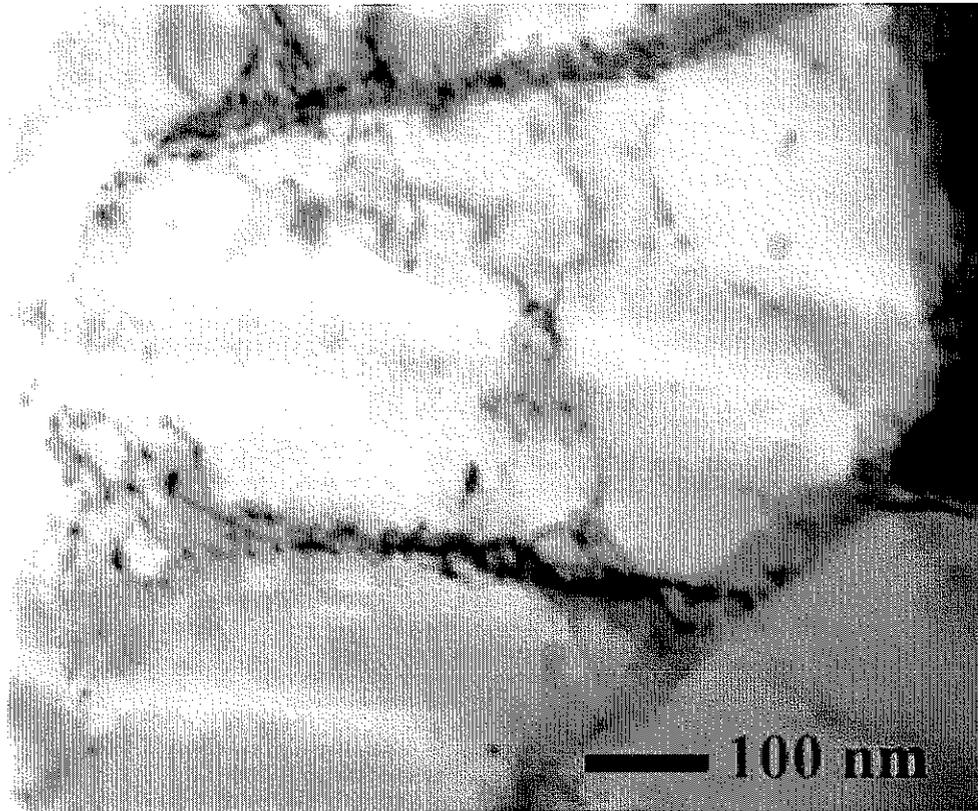


Figura IV.4. Patrón de EDS obtenido en una de las partículas cuboidales de carbonitruro de Nb.



**Figura IV.5.** Microscopía electrónica de transmisión obtenida de la muestra laminada en caliente (barras de refuerzo); se observa una fina precipitación de NbN y de NbC en granos de ferrita, según los patrones de difracción obtenidos.

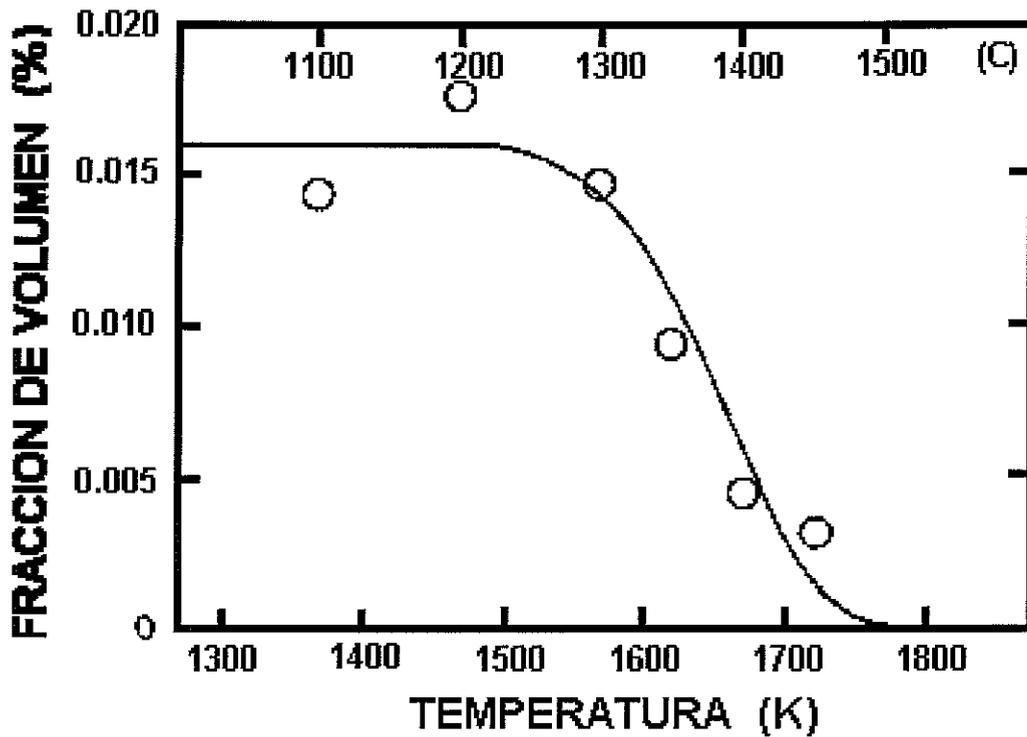


Figura IV.6. Fracción en volumen ocupado por los precipitados como función de la temperatura de tratamiento.

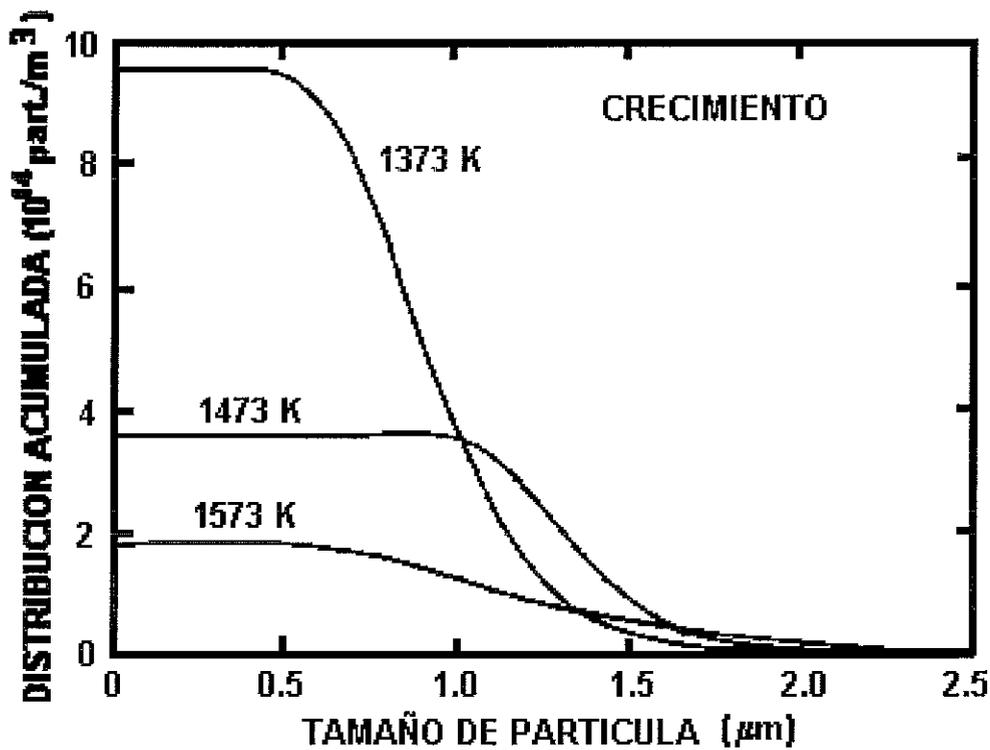


Figura IV.7. La distribución de tamaños acumulativa de las muestras tratadas a 1473 K y 1573 K, comparadas con la muestra de referencia tratada a 1373 K.

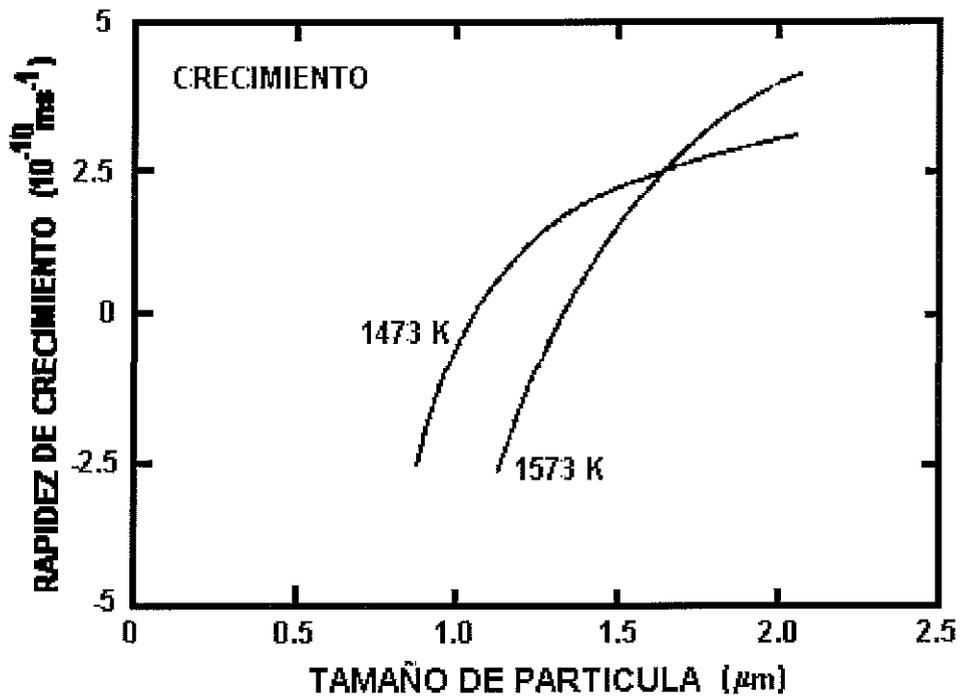


Figura IV.8. Rapidez del crecimiento como función del tamaño de partícula a 1473 K y 1573K.

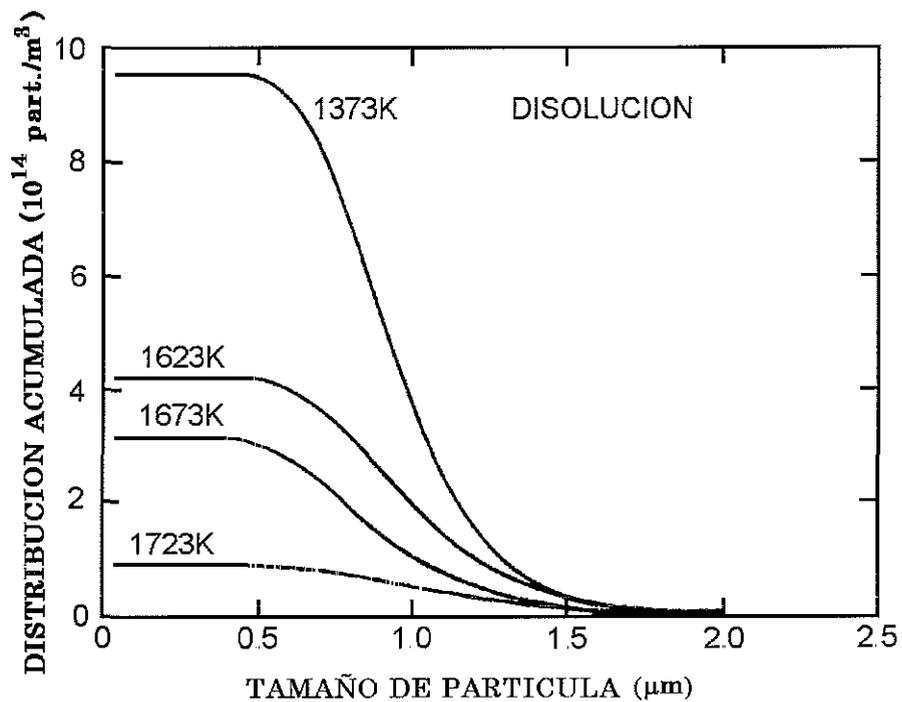


Figura IV.9. La distribución de tamaños acumulativa de las muestras tratadas a 1623 K , 1673 K y 1723 K, comparadas con la muestra de referencia tratada a 1373 K.

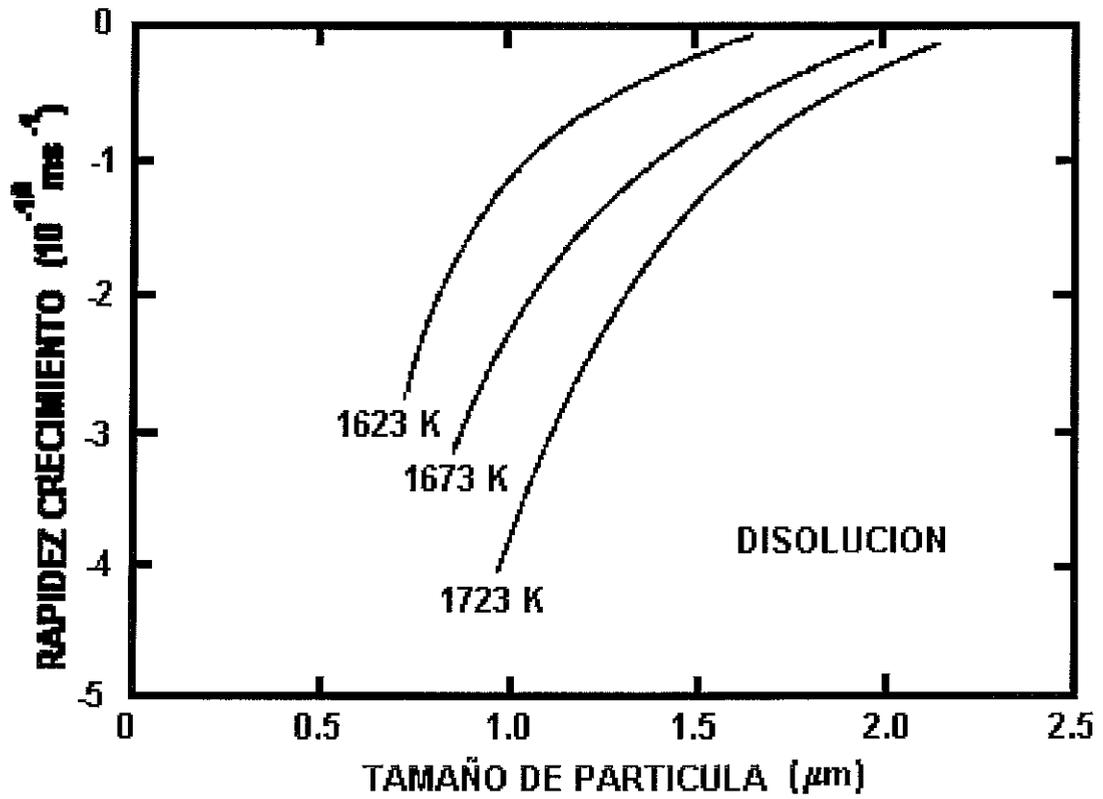


Figura IV.10. Rapidez de disolución como función del tamaño de partícula a 1623K, 1673 K y 1723 K.

## Capítulo V. Envejecimiento y fragilización de barras de acero microaleadas

### V.1 Introducción.

Una de las diversas tendencias de la industria acerera ha sido el desarrollo de barras de refuerzo microaleadas de alta resistencia y baja aleación, como sustitutos de barras de acero de medio C. Su desarrollo ha estado enmarcado por razones tanto tecnológicas, que tienen que ver con la relación peso-resistencia necesaria para la construcción, como económicas, en cuanto economizar material. Por ejemplo, la aplicación de las barras grado 60 en sustitución de las de grado 40 (el número indica la tensión de fluencia en ksi), da como resultado que alrededor de un 40 % menos de acero, para las mismas tensiones nominales <sup>(1-3)</sup>.

Las dos formas de incrementar la tensión de fluencia de las barras son por deformación en frío o mediante la adición de aleantes o microaleantes, junto con ciertos procesos de control de laminación en caliente. Actualmente estos procesos se aplican, pudiéndose argumentar en contra o a favor, sin embargo esto depende del lugar y además depende de las aplicaciones finales. <sup>(4-9)</sup>. Existen varias especificaciones con relación a las propiedades que son requeridas en las barras de acero de refuerzo como resultado de la demanda, primero por sus altas resistencias a la fluencia, y posteriormente para el mejoramiento de su respuesta al doblar, así como también en su tenacidad para aplicaciones en regiones sísmicas o en los cimientos de centrales nucleares y más recientemente, en sus aplicaciones en soldadura sin el requerimiento de precalentamientos <sup>(8,10-12)</sup>.

La deformación plástica y la temperatura desarrollan transformaciones microestructurales importantes en los materiales. Los efectos del C, S y Nb en las características de comportamiento de distintos aceros han sido ampliamente estudiados. Así por ejemplo, en aceros de bajo C, se ha encontrado que la pérdida de ductilidad por deformación a altas velocidades de deformación es provocada por la precipitación dinámica de partículas ricas en hierro (Fe-Mn)S dentro de los granos y de los límites de grano de la fase  $\gamma$ , y que la pérdida de ductilidad aumenta al aumentar el contenido de S <sup>(13)</sup>. Por otro lado la pérdida de ductilidad disminuye notoriamente al disminuir el contenido de S a menos de 10 ppm <sup>(13)</sup>

El Nb y el S también son perjudiciales para la ductilidad en caliente de aceros al C-Mn-Al de colada <sup>(13,14)</sup>; reduciendo sus contenidos mejora su ductilidad y reduce el agrietamiento transversal. Por lo general al añadir Nb se manifiesta la presencia de finos precipitados de Nb (carburos y/o nitruros) <sup>(3,5,6,10,13, 14)</sup>. Sin embargo, la adición de S resulta en la precipitación de sulfuros en los límites de grano y también en una fina precipitación de oxisulfuros de hierro, que son en tamaño y distribución, similares a los precipitados de Nb <sup>(13,14)</sup>.

En aceros microaleados con Nb; la precipitación inducida por deformación, induce al endurecimiento de la fase austenítica, y este efecto se logra al máximo cuando el tamaño de las partículas es de 2 a 3 nm, independiente de la composición del acero o de las condiciones previas de recalentamiento/procesamiento <sup>(15)</sup>. El máximo endurecimiento se consigue en las etapas iniciales, estimado entre el 5 y 15% de precipitación al equilibrio; pero una vez logrado este incremento en el endurecimiento, este decae rápidamente al disminuir el número de partículas por unidad de volumen, esto es por que el tamaño de las mismas se incrementa <sup>(14 15)</sup>.

Los mecanismos que existen durante las condiciones de procesamiento que hay para este tipo de aceros y que conducen a una precipitación por deformación no son claros, sin embargo el que haya aglomerados de átomos de C y Nb dependientes de la temperatura, es tal vez una consistente explicación de las observaciones efectuadas en aceros microaleados con Nb <sup>(15)</sup>.

Después de laminar en caliente aceros bajo C y alto contenido de Mn, y en ausencia de una deformación plástica no se encontró precipitación intergranular de carburos y/o nitruros de Nb en la fase austenítica. La cantidad de precipitados de Nb en austenita se encuentra fuertemente influenciada por las condiciones de laminación <sup>(13-15)</sup>, y su tamaño en austenita aumenta al aumentar el contenido de Nb. Así mismo, no se observó precipitación interfacial o en ferrita en los aceros de alto contenido de Mn, los cuales se transforman a una ferrita acicular al enfriarlos al aire <sup>(15)</sup>.

En aceros de baja aleación y bajo C, el agrietamiento en caliente en la superficie de planchones obtenidos por colada continua, se puede explicar en términos del comportamiento de la precipitación de carburos y/o nitruros <sup>(13 14, 16)</sup>. El origen del

agrietamiento en caliente durante los procesos de laminación, también recae en la precipitación de carburos y/o nitruros, y no se encuentra relacionado con la fragilización tan severa provocada por mecanismos similares, pero con precipitación dinámica de sulfuros, la cual comúnmente se observa al deformar a altas velocidades, después de precalentar a altas temperaturas.

Poca atención se le ha otorgado en la literatura en cuanto a estudiar la influencia que pueden tener el C, S y Nb en barras de acero microaleado durante procesos de dobléz y desdobléz, y subsecuentes envejecidos en agua hirviendo. Por lo que en el presente capítulo se expone el estudio efectuado en barras microaleadas, investigando el efecto de estos elementos constituyentes en dichos aceros al ser ensayados en procesos de deformación-envejecimiento.

## V.2 Procedimiento Experimental

Los aceros utilizados en este estudio se fabricaron tal y como se mencionó en el capítulo II. Tanto la composición del acero microaleado con Nb y como el proceso termomecánico se condujeron con el propósito de obtener las más adecuadas propiedades mecánicas de acuerdo a estándar británico B4449<sup>(17)</sup> para barras de refuerzo grado no-soldable. En el presente estudio, unas 300 coladas de 120 tons cada una se consideraron; tanto su composición química, como sus propiedades mecánicas se utilizaron para el análisis estadístico que se describe más adelante. En la tabla V.1 se muestra el rango de las composiciones químicas de estos aceros. De las 300 coladas, un conjunto de seis muestras representativas fue seleccionado para llevar a cabo un estudio experimental detallado; las composiciones químicas de este conjunto se muestran en la tabla V.2, así como también una columna que indica el resultado de la falla en el ensayo de desdobléz.

**Tabla V.1.** Rangos de composición química de las coladas, en % en peso.

| %C        | %Mn       | %Pmax. | %S        | %Si       | %Nb       | %N        | %Al       |
|-----------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0.24-0.43 | 1.30-1.42 | 0.0035 | .004-.007 | 0.18-0.23 | .028-.046 | .005-.010 | .003-.007 |

**Tabla V.2.** Composición química de los aceros seleccionados, en % en peso.

| Acero No. | %C   | %Si  | %P    | %S    | %Mn  | %Nb   | %Al   | %N    | Falla Ensayo (B4449) |
|-----------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|----------------------|
| 1         | 0.26 | 0.21 | 0.017 | 0.032 | 1.35 | 0.044 | 0.004 | 0.008 | X                    |
| 2         | 0.31 | 0.24 | 0.022 | 0.017 | 1.42 | 0.030 | 0.004 | 0.007 |                      |
| 3         | 0.34 | 0.17 | 0.019 | 0.034 | 1.38 | 0.034 | 0.006 | 0.005 |                      |
| 4         | 0.37 | 0.21 | 0.014 | 0.039 | 1.32 | 0.043 | 0.004 | 0.007 | X                    |
| 5         | 0.43 | 0.22 | 0.016 | 0.030 | 1.37 | 0.039 | 0.003 | 0.007 |                      |
| 6         | 0.46 | 0.19 | 0.010 | 0.024 | 1.38 | 0.046 | 0.005 | 0.009 |                      |

El diámetro de las barras de refuerzo utilizadas fue de 35 mm, sin embargo también se usaron diámetros de barra de 6.5 mm y de 12.7 mm, con el propósito de evaluar el efecto del diámetro en la incidencia de la fractura.

El estándar B4449 <sup>(17)</sup> requiere tensiones de fluencia mínima de 460 MPa y % de elongación por encima del 12%. Las 300 coladas estudiadas aquí cumplieron con todas las especificaciones del estándar con relación a su resistencia, elongación y de doblez, para esto sus propiedades mecánicas se determinaron mediante el uso de una máquina universal estándar de 200 tons métricas de capacidad. También se utilizó una máquina de doblez para llevar a cabo los dobleces a 180 ° en muestras de 1.2 m de largo utilizando plantillas de 120 mm de diámetro.

### V.2.1 Ensayo de desdoblez.

La misma especificación británica B4449 <sup>(17)</sup> incluye un ensayo de desdoblez el cual fue diseñado para simular la condición del acero después de doblarlo y de envejecerlo frente a la fragilización de las secciones dobladas, esto es poner a prueba un acero simulando una o dos décadas después de estar en servicio, esto asegura la calidad mecánica del acero. El ensayo de desdoblez se llevó a cabo en las 300 coladas, y el ensayo consiste de lo siguiente: una muestra de la barra de refuerzo de 35mm de diámetro recta de 1.2 m de largo se introduce en la máquina de doblez, la barra se fija a través de unos sujetadores, uno de estos sujetadores tiene un movimiento libre de tal forma que la barra se pueda doblar hasta formar un ángulo de 45 ° con un mandril de una curvatura de 3 veces el diámetro de la

barra; posteriormente la barra doblada se sumerge en un recipiente con agua hirviendo durante 30 min. Después la barra se desdobra a su forma original y si hay ruptura o aparece cualquier tipo de fractura en la barra, esta se rechaza.

### **V.2.2 Tratamientos de envejecimiento.**

Muestras de las barras laminadas en caliente de los seis aceros seleccionados, mostrados en la tabla 2, también fueron utilizadas para llevar a cabo un estudio detallado del proceso de deformación plástica y envejecido, y tratar de detectar el endurecimiento por envejecido.

A partir de las barras de refuerzo originales se maquinaron cilindros de 12 mm de diámetro y de 15 mm de altura, obtenidos estos del centro de las barras de refuerzo. Las barras se recoció a 940 °C durante 1 hora, y posteriormente enfriadas a una velocidad de enfriamiento de 0.035 °C s<sup>-1</sup> dentro del rango de temperaturas de 780 a 500 °C, y luego se enfriaron al aire. Después del tratamiento las barras se sometieron a un desbaste grueso de tal forma remover la posible decarburización y/o oxidación producida durante el tratamiento.

Posteriormente tres cilindros de cada conjunto se deformaron por compresión a temperatura ambiente a 10% y otro conjunto de tres se deformaron a 50% de deformación con relación a su altura, mediante el uso de máquina para ensayos mecánicos universal Instron mod. 4206.

Algunas de estas muestras se les aplicó un tratamiento de envejecimiento a 373 K durante 30 y 60 min, se llevaron a cabo en un horno con control de temperatura automático marca Lindberg mod. L-1267. En todos los casos se seccionaron muestras transversales y longitudinales a partir de los cilindros.

La preparación superficial se llevó a cabo mediante un desbaste grueso, y un pulido mecánico; se utilizó Nital al 2% para revelar su microestructura. Se realizaron mediciones de microdureza Vickers con 10 grs de carga mediante un microdurómetro Matsuzawa, en todas las muestras deformadas y envejecidas. Su observación se llevó a cabo en un microscopio óptico marca Olympus PMG3, así como en un microscopio Jeol JSM-T-200, y un Jeol 6400, acoplado con un analizador de energía dispersiva de rayos x (EDS) (ver cap.II).

### **V.3 Resultados y Discusión.**

#### **V.3.1 Ensayos de desdoblez.,**

Los datos obtenidos a partir de los ensayos de desdoblez, representan un conjunto de aproximadamente 300 coladas, de las cuales un promedio de alrededor de 16 aceros de la misma composición química, fueron ensayados.

En el presente estudio solo se consideraron aquellos elementos que mostraron una variación significativa en los ensayos de desdoblez tales como: C, S y Nb; los otros elementos tales como Mn, Si y P no se consideraron por su poca o nula variación en los ensayos.

Las figuras V.1, V.2 y V.3 muestran los resultados de los ensayos de desdoblez en donde la frecuencia de falla esta en función del % en peso de los elementos considerados. La figura V.1 muestra que a mayores contenidos de C la frecuencia de falla por el ensayo de desdoblez aumenta significativamente. El comportamiento exponencial es más pronunciado por encima del 0.3 % de C, y este se debe posiblemente al aumento en el contenido de la fase perlítica y de la cantidad de precipitados formados. Por lo que, es de esperarse cambios en la ductilidad así como también en la velocidad de endurecimiento por trabajado, de esta manera puede existir nucleación de cavidades y agrietamiento <sup>(14-16)</sup>; se ha establecido de que un espaciamiento laminar fino puede deformarse o doblarse, mientras que un espaciamiento grueso puede agrietarse e iniciar una fractura frágil o dúctil <sup>(18-20)</sup>.

La figura V.2 muestra el efecto del S en la frecuencia de falla, se observa que por debajo del 0.017% en peso no hay influencia alguna, pero al incrementarse su tendencia es algo logarítmica. Un aumento en el contenido de S induce la formación de inclusiones de sulfuro como el MnS, el cual se sabe provoca anisotropía en la ductilidad con relación a la dirección de la laminación <sup>(22,23)</sup>. La presencia de este tipo de inclusiones puede provocar fracturas del tipo dúctil, y esta se puede iniciar al agrietarse las inclusiones, y/o por decohesión de la interfase matriz/inclusión <sup>(24)</sup> Por lo que el S se debe de mantener en concentraciones lo mas bajo posible, para reducir la formación de MnS y con esto evitar el agrietamiento o la ruptura.

En la figura V.3 se representa el efecto del Nb en la frecuencia de falla durante el ensayo de desdoble, se observa un comportamiento similar al del C, esto es al aumentar el contenido de Nb la frecuencia de falla aumenta. Se observa que a partir de 0.023 % hasta un 0.034% la tendencia tiene una cierta uniformidad, sin ser muy dramática, pero a partir de este punto la pendiente cambia radicalmente, con una tendencia exponencial. Al aumentar el contenido de Nb la posibilidad de formar grandes precipitados, carburos o carbonitruros, de un tamaño aproximado de 200 nm aumenta <sup>(4,24)</sup>, y esto hace que estos precipitados actúen como centros de nucleación y crecimiento de cavidades que inducen la fractura o el agrietamiento de los precipitados.

### **V.3.2 Características Microestructurales**

En las figuras V.4 y V.6 se muestran el tipo de inclusiones encontradas en los distintos aceros estudiados. La figura V.4 muestra la típica inclusión de forma alargada, característica de las inclusiones de MnS de tipo I <sup>(25-27)</sup>, el espectro de EDS obtenido en este tipo de inclusiones así lo confirma (figura V.5); por otro lado en la figura V.6 muestra el otro tipo de inclusiones de forma redondeada y algo facetada que se encontraron en este tipo de aceros, el EDS (ver fig.V.7) efectuado en este tipo de inclusiones indica que se trata de inclusiones del tipo de silico-aluminato de calcio, esto por su mayor contenido de Si detectado <sup>(25,27-32)</sup>

La figura V.8 muestra un corte transversal del acero 1 (tabla 2) después de que falló durante el ensayo de desdoble, y se observan una serie de inclusiones elongadas del tipo de MnS, estas inclusiones terminan en la superficie fracturada, lo cual indica que el agrietamiento puede estar relacionado con la presencia de este tipo de inclusiones; la figura V.9 muestra un detalle de la interacción inclusión-fractura. El papel que las inclusiones tienen en las fracturas de tipo dúctil ha sido ampliamente documentado <sup>(26,27,29-32)</sup>. Es posible que a partir de las inclusiones se formen cavidades o huecos y especialmente en aquellas inclusiones que tienen una débil cohesión con relación a la matriz <sup>(24,29,33)</sup>, esta formación de cavidades se da cuando los esfuerzos se incrementan alrededor de

las inclusiones y de esta manera la probabilidad de que una inclusión se rompa o se fracture aumenta, formándose así una cavidad.

La iniciación de grietas en inclusiones del tipo MnS ha sido reportado por diversos investigadores, se menciona que estas se desarrollan a lo largo de los granos y de las estructuras perlíticas bandeadas <sup>(23,31,34,35)</sup>.

Las figuras V.10 y V.11 representan otro tipo de características morfológicas de inclusiones que se encontraron en el acero 4 (tabla V.2) localizadas de manera paralela a la superficie de fractura y que es claro a partir de estas imágenes que en la interfase inclusión-matriz, hay cavidades formadas, así como también ciertas separaciones en la matriz después de que el acero falló durante los ensayos de desdoblez.

Otro de los aspectos microestructurales observados es el que se muestra en las figuras V.12 y V.13 ; Esta característica se identificó como desgarramiento de la fase perlítica, y que ha sido observada en muestras de barras dobladas <sup>(18,36,37)</sup>.

Durante los ensayos de desdoblez hay una región en donde existe una gran concentración de esfuerzos de tipo tensil sin estar estos concentrados en una dirección específica, por lo que esta característica afecta directamente la ductilidad a través del espesor, y esto hace que aumente la susceptibilidad de la fase perlítica a desgarrarse.

Este desgarramiento de la perlita ha sido reportado que son provocados principalmente a lo largo de regiones frágiles tales como zonas de segregación, precipitados y en inclusiones, principalmente del tipo de MnS <sup>(18,30 33,36,40,41)</sup>.

La cantidad de fracción en volumen de partículas de segunda fase (precipitados, inclusiones, etc) induce la anisotropía en la ductilidad del acero, y esto afecta su respuesta durante el doblado, así como también la tendencia a que aparezcan desgarramientos en fases laminares, como es la fase perlítica <sup>(18,20,38)</sup>.

Nuestras observaciones concuerdan con estas aseveraciones, en el sentido de que las barras de los aceros que fallaron durante los ensayos de desdoblez poseen un alto contenido de S y C, y que a su vez existen aparentemente una gran concentración de partículas de segunda fase segregadas en regiones

localizadas, lo cual puede inducir a la formación de microgrietas en las regiones de la interfase ferrita/MnS o en las regiones perlíticas <sup>(36,41)</sup>.

#### **V.3.2.1. Descripción de las fracturas obtenidas.**

Las superficies de fractura resultantes de las muestras falladas durante las pruebas de desdoble; indican que las inclusiones juegan un papel preponderante en la modificación del patrón de falla. En la Figura V.14a y b se presentan detalles de la fractura producida en los bordes de la muestra. Se observa que la fractura se produce por desgarramiento del material parcialmente endurecido por deformación. Sin embargo, se puede apreciar la formación de pequeñas cavidades en los alrededores de las inclusiones. También, puede observarse que la segregación en las fronteras de grano produce el parcial desprendimiento de estos.

La región central de las muestras fracturadas presentan un tipo de fractura *característico de materiales altamente dúctiles* (Figuras V.15a y b). Adicionalmente, se observa una fuerte dispersión en el tamaño de las cavidades; producto de la diversidad de tamaños de las inclusiones y precipitados. Al centro de la vista panorámica (Fig. V.15 a) se observa claramente el tamaño de las inclusiones involucradas en el proceso de fractura. El detalle de las cavidades; muestra que las de mayor tamaño son nucleadas alrededor de inclusiones y las pequeñas se forman a partir de precipitados (Fig. V.15 b).

El acero con mayor contenido de azufre presenta una fractura completamente frágil, como puede observarse en las Figuras V.16 a y b. Las flechas indican el desprendimiento de las fronteras de grano, el cual es producido en buena medida por la segregación de solutos a los límites. El detalle de la fractura intergranular (Fig. V.16 b) muestra el anclaje de la deformación plástica en los alrededores de los precipitados, a partir de los cuales se propagan los planos de clivaje.

#### **V.3.3. Tratamientos de envejecimiento.**

Con el propósito de monitorear tanto su comportamiento, como su respuesta durante el tratamiento de deformación-envejecimiento aplicado a los distintos aceros seleccionados (tabla V.2), se determinó su microdureza. Las figuras V.17 y

V.18 muestran la respuesta de la fase ferrítica después de ser deformada y envejecida. Como se esperaba después de la deformación hay un incremento en su dureza, debido a un proceso de endurecimiento por deformación, y también existe una clara evidencia de un efecto de endurecimiento por envejecimiento hasta tiempos de 30 min.

La interpretación de dichos resultados se basa en que hay que considerar que el contenido de N, del orden de 0.01 a 0.025 % en peso, cantidad que es típica en este tipo de aceros para barras, y que se sabe que este contribuye a su resistencia <sup>(42-44)</sup>.

Por otro lado se ha establecido en un principio, que cualquier elemento segregado y particularmente C y N pueden inducir una deformación por envejecimiento del tipo estática <sup>(41,45)</sup>; pero como el N tiene una mayor solubilidad en el Fe a bajas temperaturas que el C <sup>(41)</sup>, el N es usualmente el responsable para este tipo de envejecimiento.

También se ha establecido <sup>(41,45)</sup>, que si la concentración de C en solución es alta o la temperatura de envejecido es alta (>373 K), el C también contribuye. Se puede decir entonces que la causa del envejecimiento, se debe probablemente a la segregación de los átomos de soluto intersticiales (C y N) en los campos de esfuerzo de las dislocaciones <sup>(46,47)</sup> en la red de la fase ferrítica y que estos son anclados. Esta situación se ve reflejada por los resultados obtenidos, con relación al incremento en la dureza de la fase ferrítica de las barras.

Las figuras V.19 y V.20 muestran los valores de microdureza obtenidos después del proceso de deformación-envejecido, pero de la fase perlítica. Se observa que al aumentar la deformación plástica hay un aumento en su microdureza debido a un efecto de endurecimiento por deformación. Esto debido tal vez a que durante la deformación, el C de los carburos de Fe (i.e.cementita) trata de moverse a sitios o regiones de dislocaciones <sup>(33,36,46-48)</sup>, y entonces el C disuelto ancla a las dislocaciones, las cuales actúan como barreras <sup>(33,36,47)</sup> de algún movimiento adicional, y consecuentemente hay un incremento en la microdureza de la fase perlítica.

En este estudio no se consideraron los efectos del espaciamiento y orientación interlaminar de la fase perlítica, sin embargo de antemano se conoce que perlitas más finas son menos susceptibles de sufrir daños después de ser deformada en frío, que perlitas gruesas que son más fácilmente dañadas. <sup>(22,30,36,42,49)</sup>

En la figura V.21 se muestra los valores de microdureza obtenidos por efecto del contenido en peso del Nb de la fase ferrítica, en esta misma figura se incluyen los dos valores de deformación aplicados (10 % y 50%). Al aumentar el contenido de Nb se incrementa la microdureza, la cual es más pronunciada entre 0.037 a 0.048%, este incremento se relaciona comúnmente a un efecto de endurecimiento por precipitación <sup>(4,50-52)</sup>.

En las figuras V.22 a y b se muestran las observaciones efectuadas en una de las muestras deformadas al 50 %, y otra deformada y envejecida (muestra 3, tabla 2), respectivamente. En la figura V.22 a, se aprecia una región de alta densidad de dislocaciones, que se debe a la deformación efectuada del 50%; también se observan algunos precipitados grandes que son ricos en Nb (capítulo III). En la figura V.22 b, después de envejecer, el campo de las dislocaciones se reduce, formándose muchos pequeños precipitados.

El hecho de que existan grandes precipitados (nitruros y/o carburos de Nb), indica que hay una muy pequeña cantidad de Nb soluble en aceros de mayor contenido de C <sup>(53)</sup>; siendo esto lo único que puede influir en el crecimiento de grano de la fase asutenítica durante las temperaturas de precalentamiento.

Por otro lado el Nb que no precipita retarda la transformación  $\gamma \rightarrow \alpha$ , pudiéndose formar también durante y/o después de la transformación pequeños precipitados del orden de 2nm<sup>(53)</sup>, obteniéndose un incremento en la resistencia debido a un endurecimiento por precipitación <sup>(54)</sup>. Además la presencia de átomos de soluto que se segregan durante un proceso de envejecido por deformación, que combinado con lo antes mencionado, puede inducir un aumento en la resistencia, lo cual se puede constatar por el incremento de la dureza de la fase ferrítica (figura V.17 y V.18).

Por lo que, es concebible que la contribución del Nb, en el sentido de que existe un aumento en la frecuencia de falla en el desdoble (figura V.3), puede estar

asociado con un incremento en la propagación de grietas o cavidades preexistentes a través de los granos de ferrita.

Ahora bien, si el contenido de C se redujera por debajo del 0.25% en peso y el contenido de S por debajo de 0.018% en peso, esto significativamente reduciría la formación de microgrietas y por ende la frecuencia de falla por debajo del 0%, sin considerar el contenido de Nb, dentro del rango de composiciones de los aceros aquí estudiados.

#### **V.4 Conclusiones.**

-Las fallas originadas por los ensayos de desdoblez en los aceros microaleados con Nb, están estadísticamente asociadas con altos niveles de carbón, azufre y niobio.

-Los aspectos microestructurales indican que las grietas se tienden a formar en la interfase metal-matriz/inclusiones de MnS y de Silico-aluminatos de calcio, cercanas a las regiones de las muestras fracturadas.

-Otro aspecto microestructural encontrado indica que las fases ricas en carbón, como en la fase perlítica, se forma un desgarramiento laminar por la excesiva deformación localizada.

-Se puede concluir que la contribución del C y del S con la frecuencia de falla, es debida a la formación de microgrietas en la sección doblada a 45° del ensayo de desdoblez.

-El patrón de fracturas obtenidos esta claramente influenciado por las inclusiones y los precipitados presentes.

-El Nb parece ser que contribuye en la etapa de envejecimiento, y los granos de ferrita muestran un considerable endurecimiento.

-En la etapa final del ensayo las barras de acero con alto C, S y Nb, mostraron una gran susceptibilidad a fallar.

## **Bibliografia.**

- 1) D.Russwum and P.Wille, Microalloying 95 Conf.Proc.p.377 (1995).
- 2) P.Simon, M.Economopoulos, P.Nillles; Iron and Steel Engineerm p.53 (1984).
- 3) CR.Killmore, JF.Barret,Proc.of Conf.in High Strength, Low Alloy Steels, Ed.DP.Dunne and T.Chandra, p.265 (1984).
- 4) K.Hulka and F. Heisterkamp, HSLA Steels-Technology & Application, ASM Book, Metals Park, OH, p.915, (1984).
- 5) BJ.Berlin, M.Riehle and W.Schatt, Dreden, Neue Huttee, J25 (9) p.321,(1980).
- 6) HG. Trotter, The Metallurgist and Materials Technologist, p.73, (1977);
- 7) A.Sage, Metals and Materials, p.584, (1989).
- 8) D.Russwum and P.Wille, Microalloying 95 Conf.Proc. p.377 (1995).
- 9) P.Simon, M.Economopoulos, P.Nillles; Iron and Steel Engineerm p.53 (1984).
- 10)A.Hey, H.Weise and WG.Wilson, in Niobium, Ed. H.Stuart, The Metallurgical Soc. of AIME, Warrendale, PA, p.92 (1984).
- 11)H.Weise,Proc.Microalloying 75, Union Carbide Corp. (1977).
- 12)JM.Gray and G.Tither, Int. Symp.on Tanatalum and Niobium, Orlnado, FL,p.357, (1988).
- 13)Y.Maehara and T.Nagamichi, Mater.Sci.Tecnolog., Vol.7, p.915 (1991).
- 14)R.Abushosha, R.Vipond and B.Mintz,Mater. Sci. Technology., Vol.7, p.1101, (1991).
- 15)E.Valdez CM.Sellars, Mater.Sci. and Technology, Vol 7, p.622, (1991).
- 16)Y.Maehara, K.Yasumoto, H.Tomono, T.Nagamichi and Y.Ohimori, Mater.Sci. Technol., Vol.6, p.793 (1990).
- 17)B4449:1988-British Std. Specification for Carbon Steel bars for the Reinforcement of Concrete, Committe Reference ISM/9, BSI Pub., Milton Keynes, UK, p.13, (1988).
- 18)FB.Pickering, Climax Molybdenum Co. Conference, Kyoto, p.9, 1972.
- 19)FB.Pickering and KW.Burns, JISI, vol.202, p.899, 1964,
- 20)FA.McClintock, ASM, Seminar Volumne, Metals Park OH, p.255, 1968.
- 21)AK.Curden, The effect on the extrusion of the steel of prior extrusion operation, National Eng.Lab, East Kilbride, Glasgow, 1971.
- 22)T.Galdman et al, JISI, p.68, 1971; T.Gladman, Microalloying '75, Union Carbide Corp., Niagara Falls, NY, p.32, 1976,
- 23)I.Kozasu and J.Tanaka, Sulfide inclusions in steel, ASM, p.286, 1975 ;
- 24)B.Campillo,JL.Albarran, F.Estévez, D.López and L.Martínez, Scripta Metallurgica, vol.23, p.1363, (1989).
- 25) DC.Hilty and W.Crafts, Trans.AIME, vol 188, p.414, (1950).
- 26)TM.Banks and T.Gladman, Metals Technology, 6(39, p.81, (1979).
- 27)FB.Pickering, Inclusions, FB.Pickering (ed.) London, The Inst. of Metallurgists, Mon.No.3; (1979).
- 28)FB.Pickering, Proc.of 31<sup>st</sup> Mech.and Steel Processing Conf., Iron and Steel Soc. of AIME, Vol.XXVI, Chicago, p.381, (1990).
- 29)I. Kozasu, T.Shimizu and H.Kubota, Trans Iron and Steel Inst. Japan, 11, p.367, (1971).
- 30) FB.Pickering,Proceedings Microalloying '75, Union Carbide Corp., Niagara Falls, NY, (1976).

- 31) I. Kozasu and H. Kubota, ISIJ, Japan, 11, p.321, (1971).
- 32) I. Weiss and J.J. Jonas, Met. Trans. 10A, p.831, (1979).
- 33) G. Thier, J. Kewell, M.G. Frost :The effect of second phase particles on the mechanical properties of steels; London, The Iron and Steel Inst. p.157,(1971).
- 34) C. Ouchi et al, ISIJ, vol.22, p.214, (1982).
- 35) M. Nikura, S. Yamamoto and T. Osuka, Trans. Iron and Steel Inst. Japan, 22, B275, (1982)
- 36) T. Gladman and F.B. Pickering, Yield, Flow and Fracture in Polycrystals; T.N. Baker (Ed), London, Applied Science Pub. P.141, (1983).
- 37) V. Castaño and L. Martinez, J. Mats. Res. Vol. 15, No. 3, p.658, (1990).
- 38) M. Korchynty and H. Sturat, Low Alloy High Strength Steels, London-Scandinavian Conf., Nuremberg, p.17, (1970).
- 39) Swedish Inst. for Metals Research, Swedish Symp. On Non-Metallic Inclusions in Steel; Stockholm, Swedish Inst. for Metals Research (1981).
- 40) J.D. Baird, Metall. Revs No.4, London, Ilife, (1963).
- 41) F.B. Pickering and T. Gladman Iron and Steel Inst. Spec. Rep, No.81,10 (1963).
- 42) F.B. Pickering; HSLA Steels-Metallurgy and Applications, J.M. Gray et al (ed.) Metals Park ,OH, ASM International ,p.305, (1986).
- 43) F.B. Pickering, Microalloyed Vanadium Steels; M. Krochynsky, S. Groczyca, M. Bilicharski (eds). Krakow; Assoc. of Polish Metallurgical Engineers and Strategic Minerals Corp. P.79, (1990).
- 44) J.D. Baird, Starin Aging of Steel-A Critical Review; Part I; Partical Aspects; Iron and Steel 36, p.186, (1963).
- 45) W.C. Leslie and A.S. Keh, Mechanical Working of Steel II, T.G. Bradbury,(ed), AIME Pub.; New York, (1965).
- 46) R.W.K. Honeycombe, Met. Sci. 14, p.201,(1980).
- 47) R.W.K. Honeycombe, in HSLA Steels-Metallurgy and Applications; J.M. Gary et al.(Eds). Metals Park, OH, ASM International, p.243, (1986).
- 48) J.C.M. Farrar in Effect os Second Phase Particles on the Mechanical Properties of Steels, London, The Iron and Steel Institute, p.171, (1971).
- 49) T. Gladman, B. Holmes, and F.B. Pickering, J. Iron Steel Inst., 208, p.172, (1970).
- 50) B. Campillo et al. J. Mate. Sci., Vol.27, p.1365, (1992).
- 51) F.B. Pickering, Physical Metallurgy on the Design of Steels, London, Applied Science Pubs. (1978).
- 52) A.R. Marder and J.I. Goldstein, (Eds). Transformations in Ferrous Alloys, warrendale, PA, TMS-AIME (1984).
- 53) Hulka and F. Heisterkamp, Steel India, p.1, (1985).
- 54) L.F. Porter and P.E. Repas, J. of Metals, p.14, (1982)..

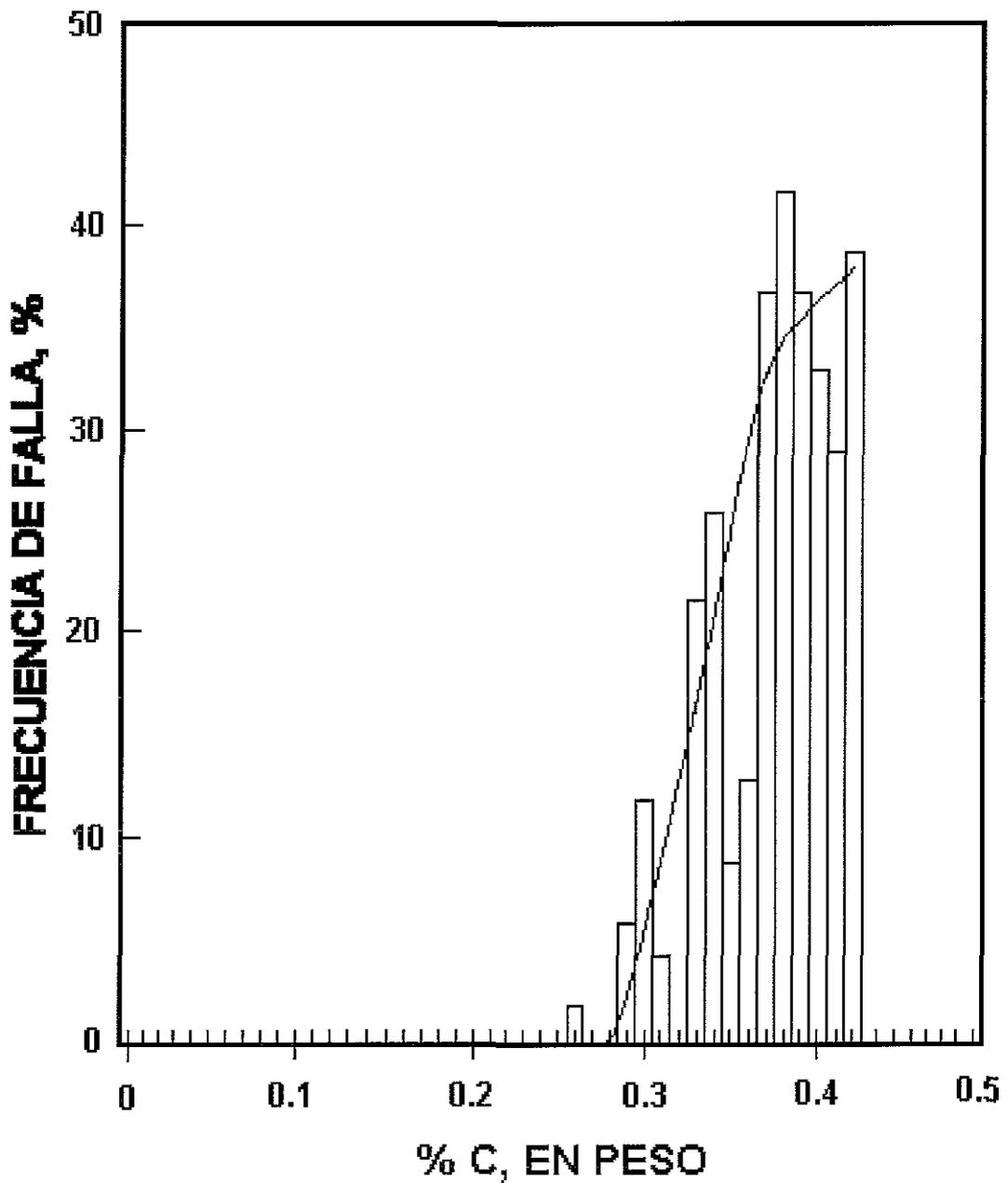
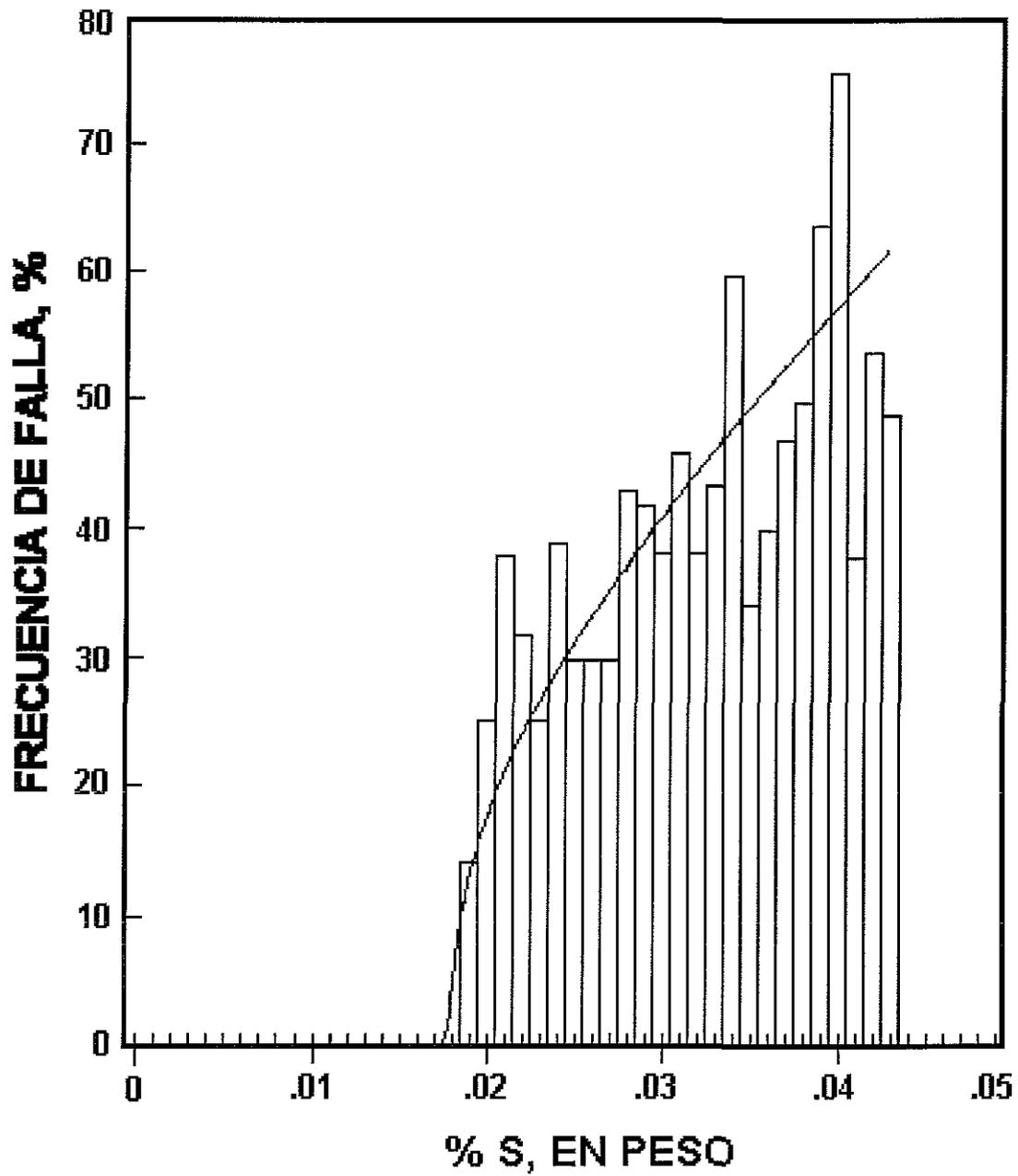


Figura V.1. Efecto del contenido de C sobre la frecuencia de falla durante los ensayos de desdoblz.



**Figura V.2.** Efecto del contenido de S sobre la frecuencia de falla durante los ensayos de desdoble.

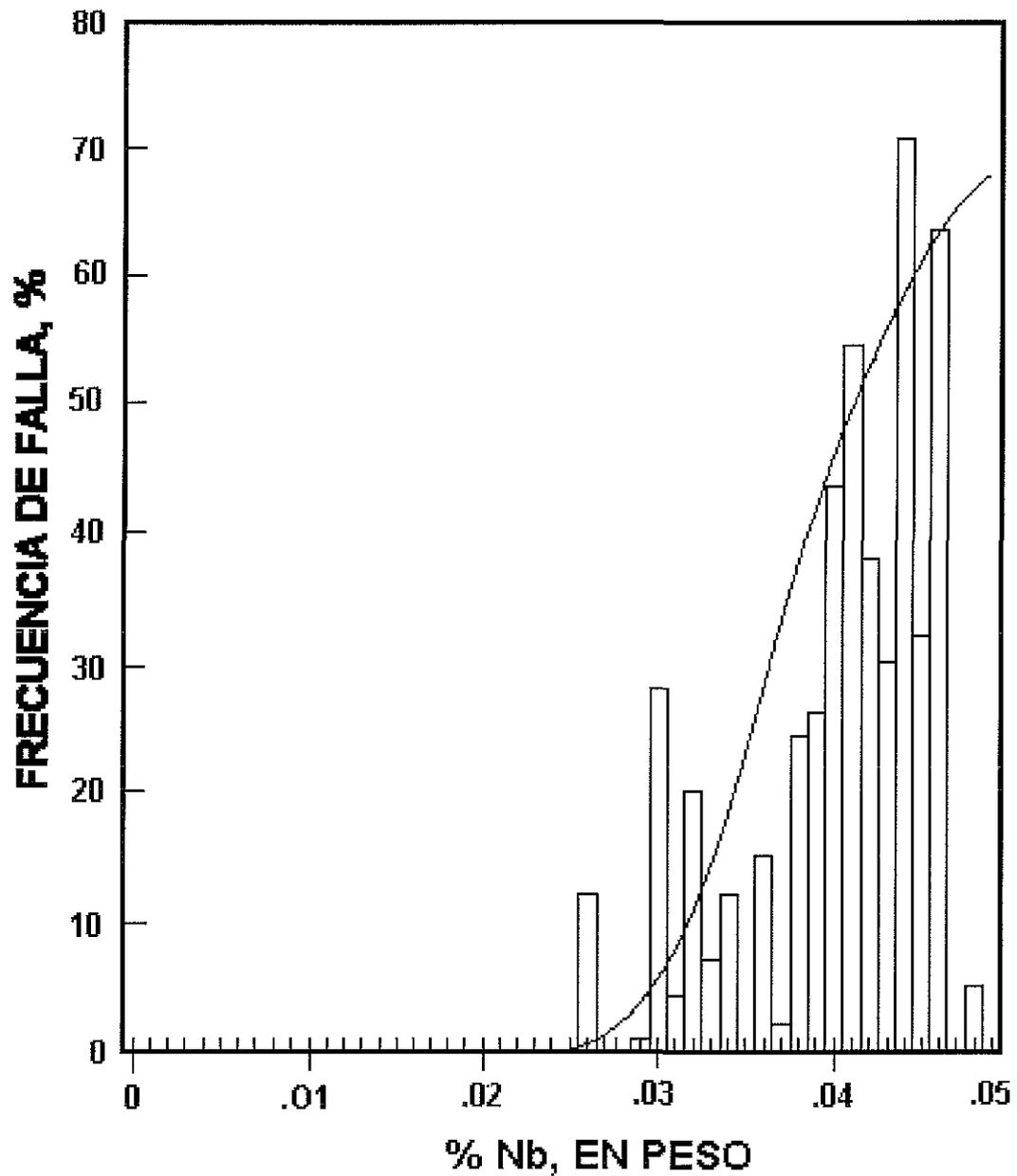


Figura V.3. Efecto del contenido de Nb sobre la frecuencia de falla durante los ensayos de desdoble.

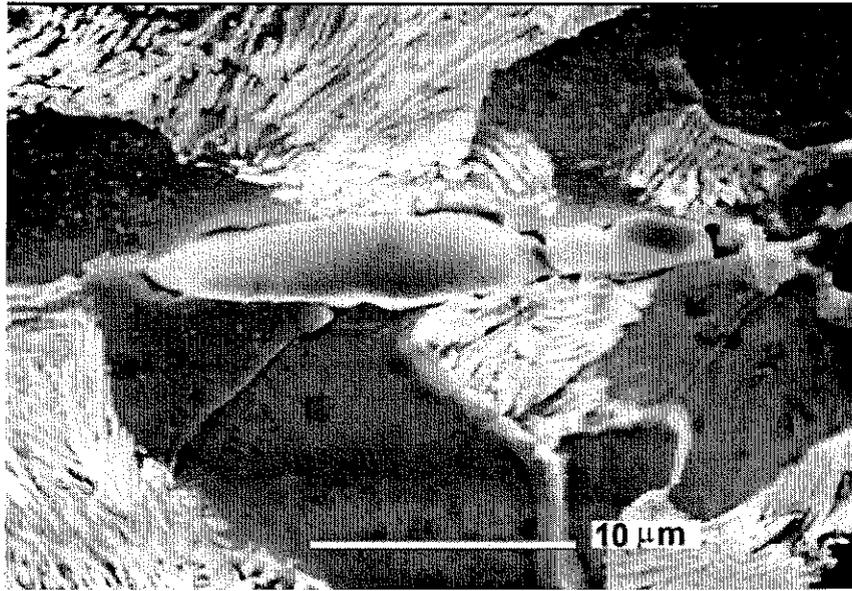


Figura V.4. Fotomicrografía por MEB. Este es el tipo de inclusiones alargadas encontradas en algunos de los aceros, esta corresponde al acero no.3 de la tabla V.2.

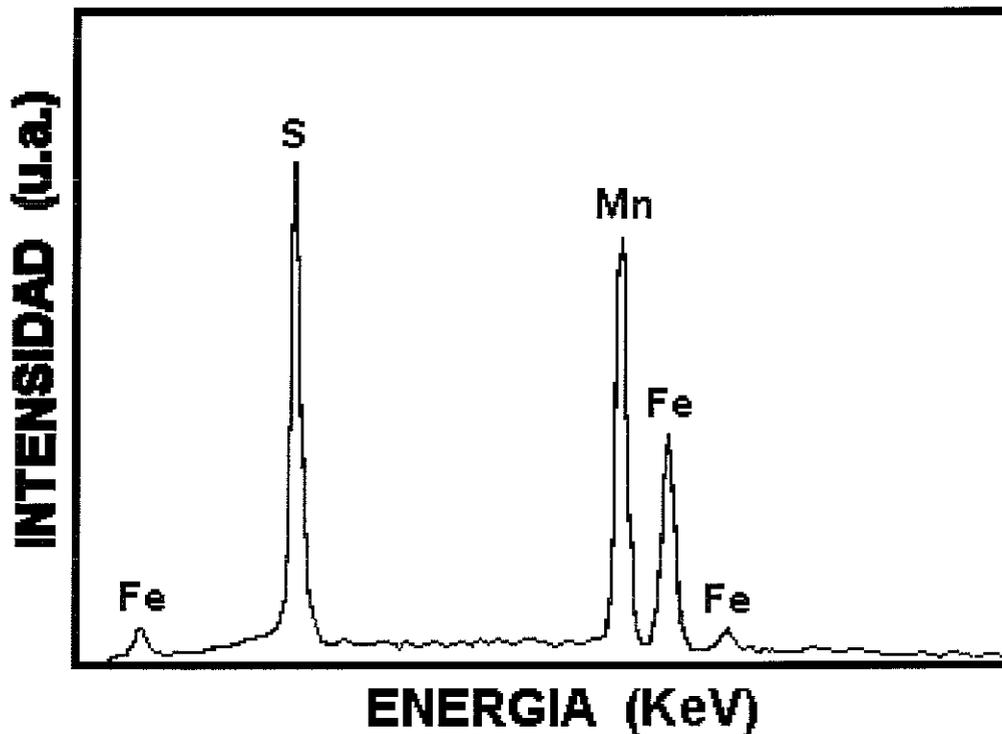


Figura V.5. Espectro EDS de las inclusiones alargadas ( figura V.4).

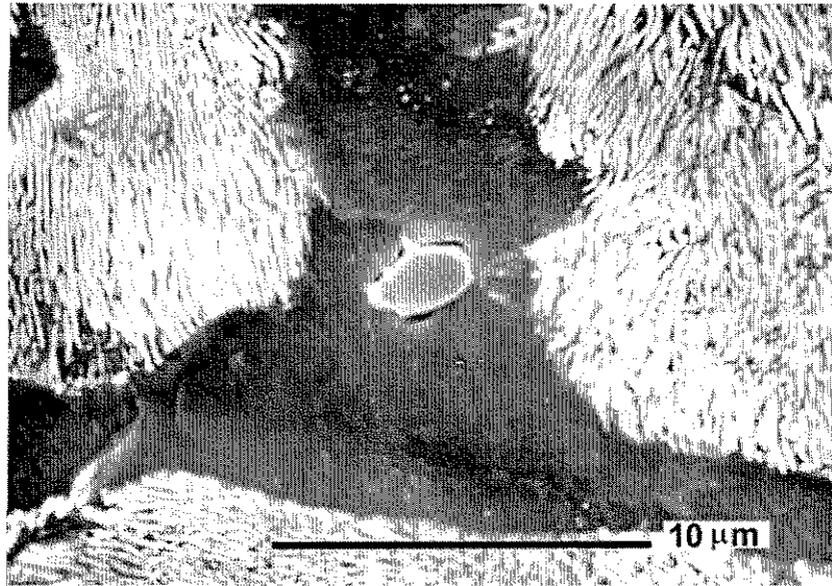


Figura V.6. Fotomicrografía por MEB. Tipo de inclusiones redondeadas encontradas en el acero 4 (tabla V.2).

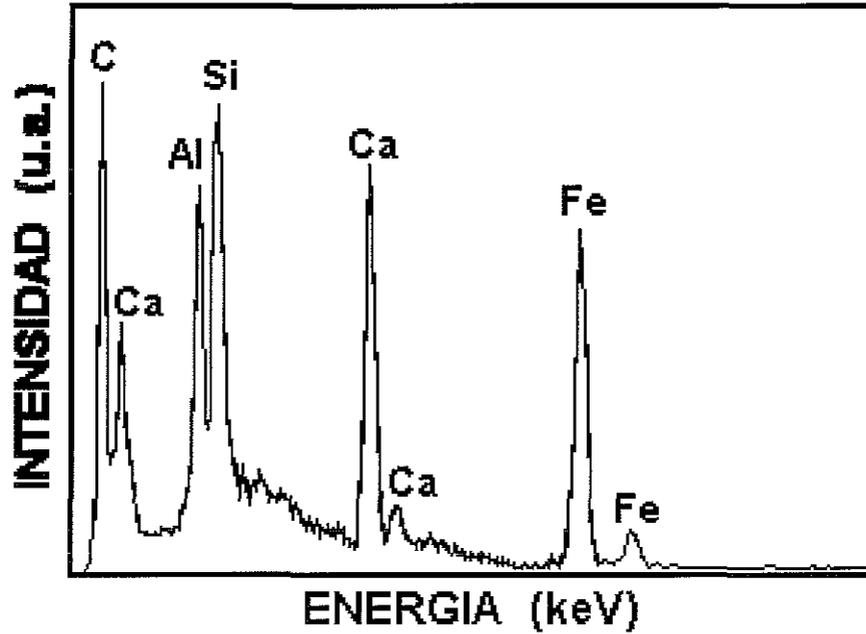
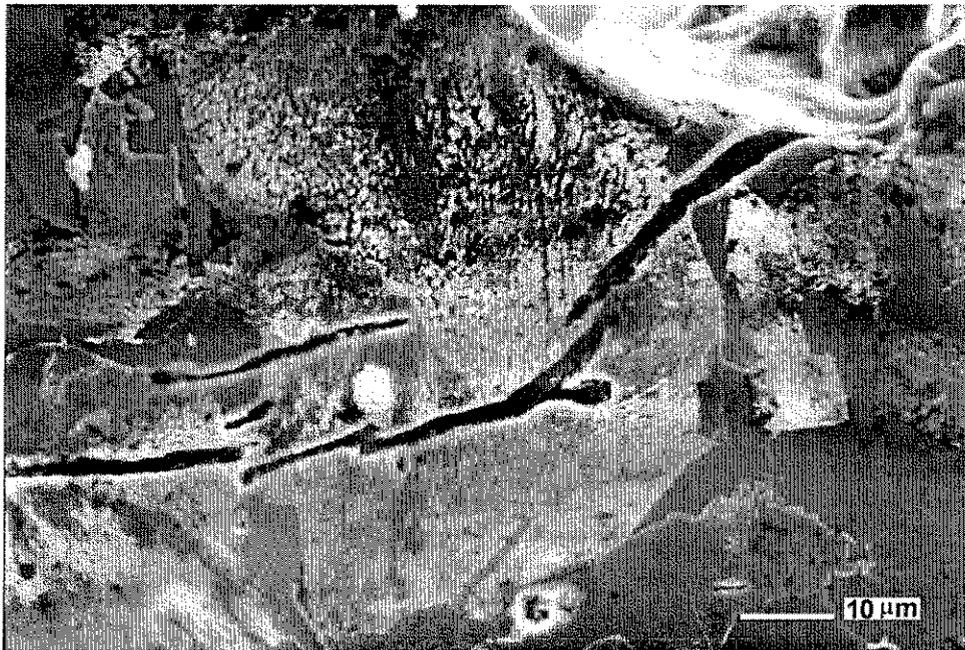
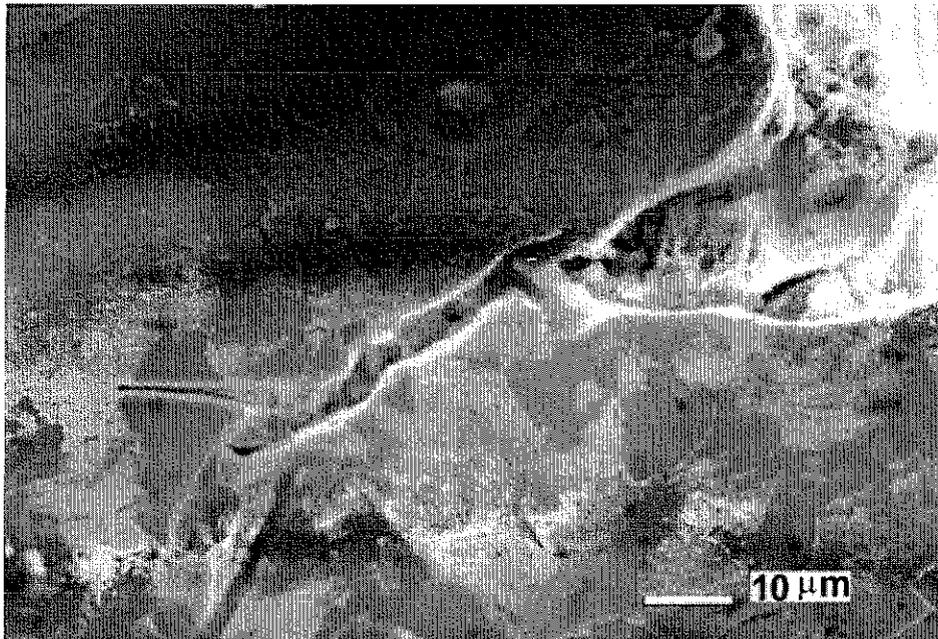


Figura V.7. Espectro EDS de las inclusiones redondeadas (figura V.6).



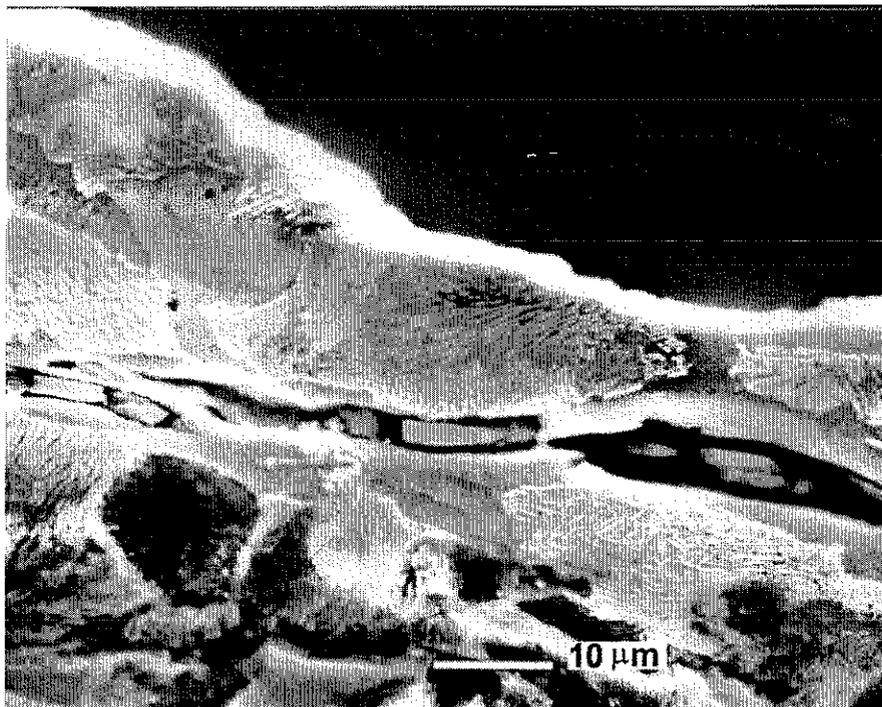
**Figura V.8.** Fotomicrografía por MEB. Sección longitudinal del acero 4 (tabla V.2); se muestran las inclusiones alargadas que corren por debajo de la superficie fracturada.



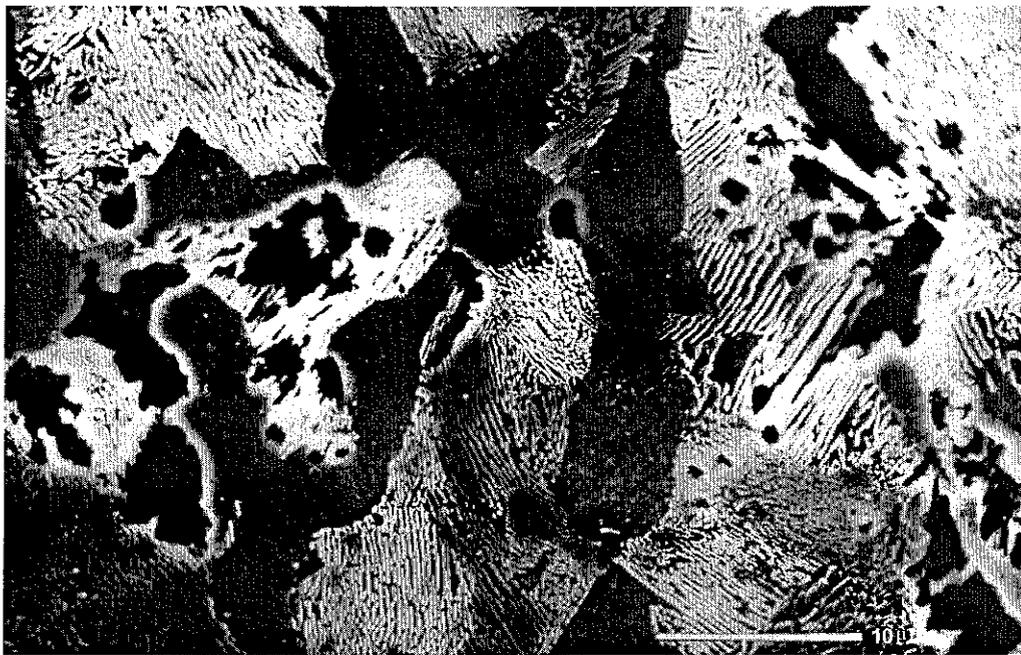
**Figura V.9.** Fotomicrografía por MEB. Sección longitudinal del acero 4 (tabla V.2); mostrando un detalle de las cavidades que se encuentran interaccionando con las inclusiones.



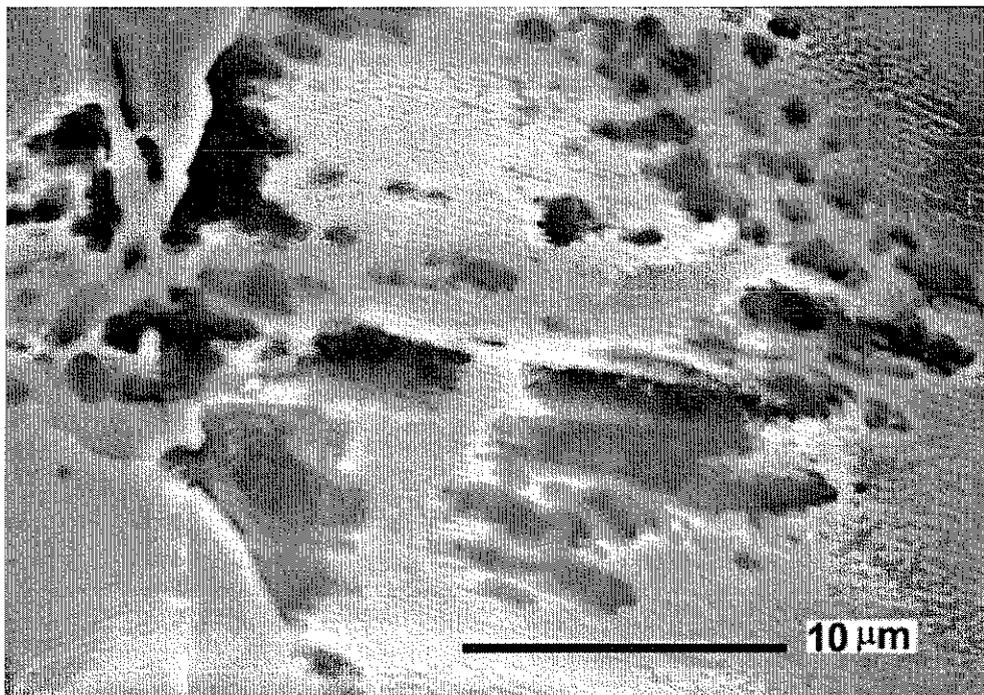
**Figura V.10.** Fotomicrografía por MEB. Sección longitudinal del acero 1 (tabla V.2). Se muestra una inclusión alargada de MnS, que se encuentra conectando con la superficie de fractura.



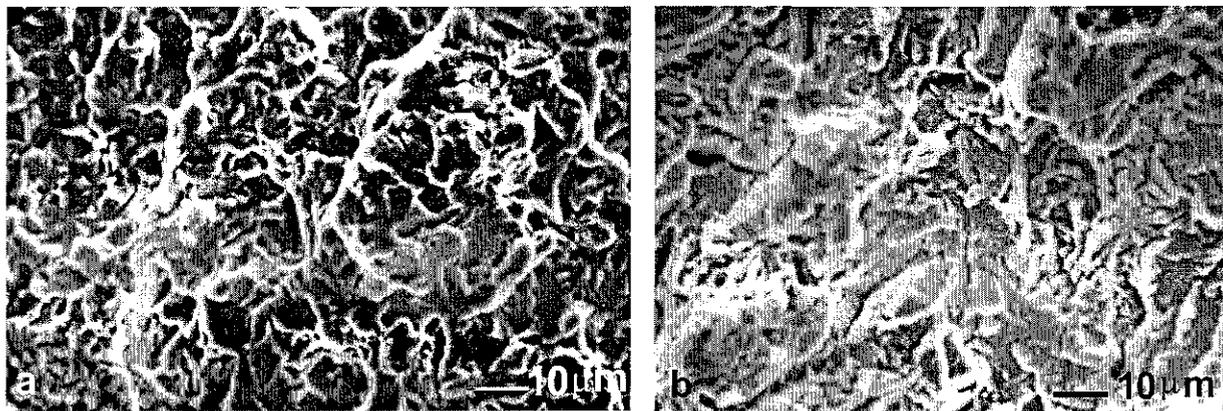
**Figura V.11.** Fotomicrografía sección longitudinal del acero 1 (ver tabla V.2) Se puede apreciar un detalle de las inclusiones alargadas de MnS.



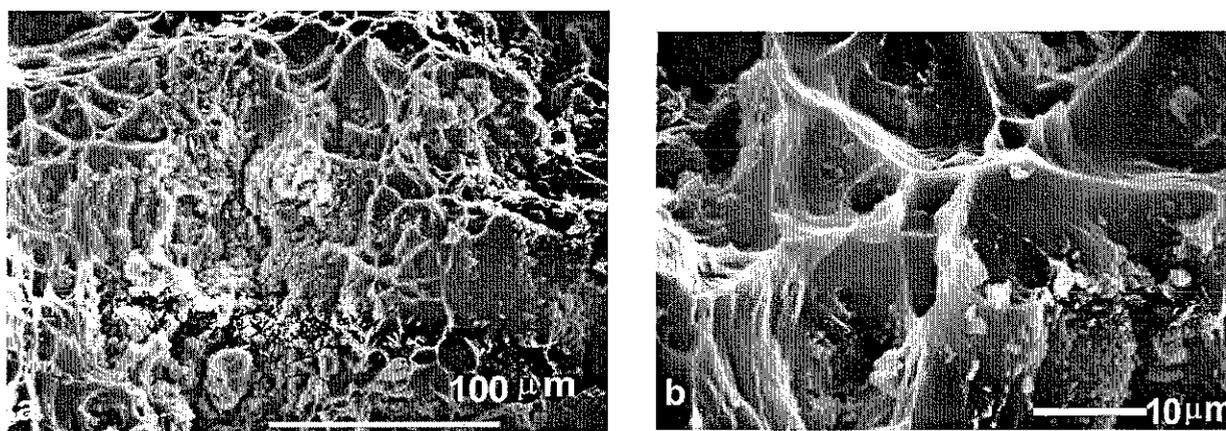
**Figura V.12.** Fotomicrografía por MEB. Sección transversal mostrando distintas regiones en donde se observa el desgarramiento de dentro de la fase perlítica.



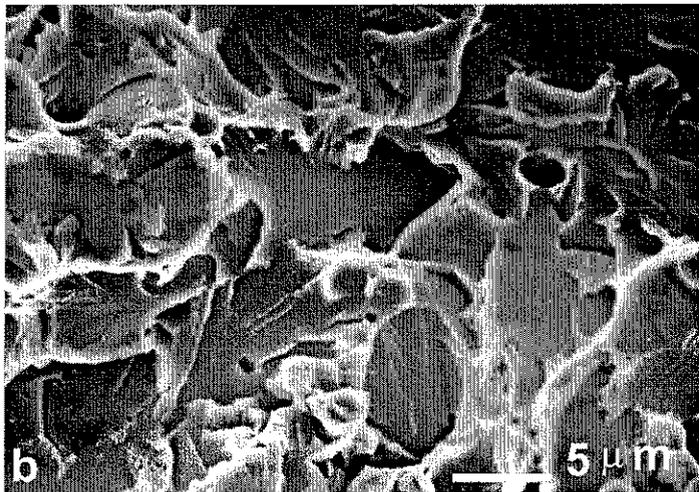
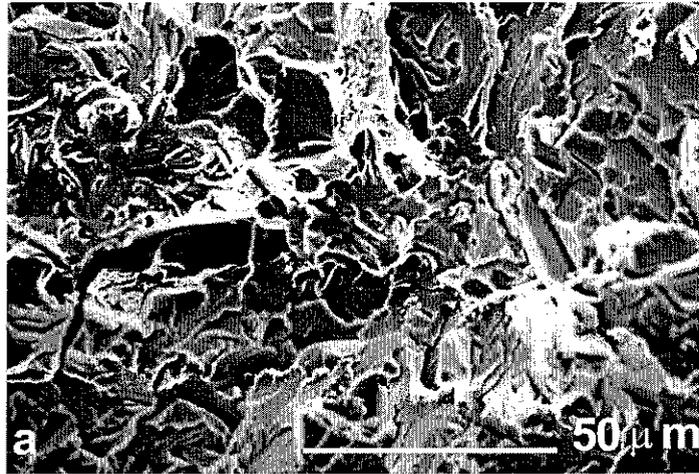
**Figura V.13.** Fotomicrografía por MEB. Falla de perlita desgarrada en el acero 1 (tabla V.2).



**Figuras V.14 a y b.** Aspecto de las superficies de fractura en el borde de la barra después del ensayo de desdoble, corresponde al acero No.4, tabla V.2.



**Figuras V.15 a y b.** Aspecto de las superficies de fractura de la barra en la región central después del ensayo de desdoble, corresponde al acero No.4, tabla V.2.



**Figuras V .16 a y b.** Aspectos de las superficies de fractura obtenidas en la región interna de la barra después del ensayo de desdoble, corresponde al acero no.4, tabal V.2.

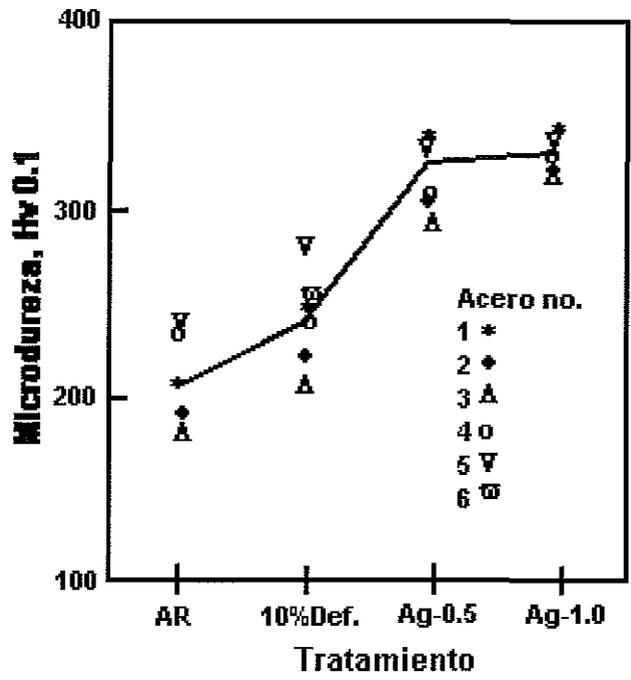


Figura V.17. Microdureza de la fase ferrítica después de 10 % de deformación en frío en función del proceso de tratamiento.

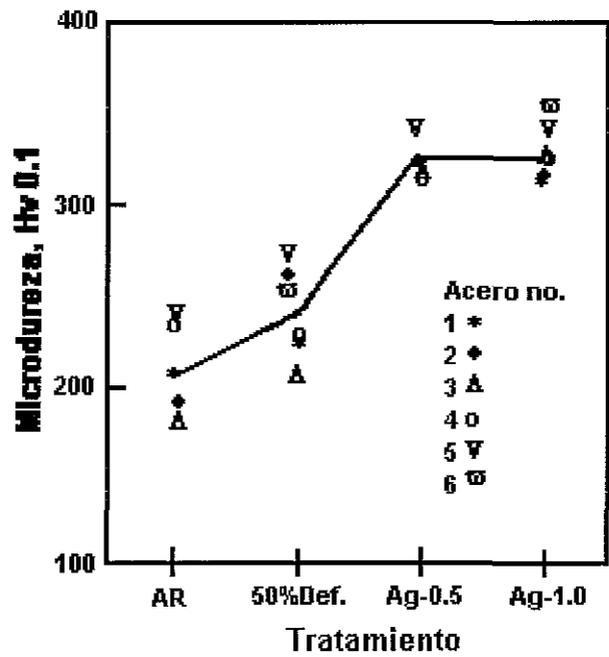


Figura V.18. Microdureza de la fase ferrítica después del 50 % de deformación en frío en función del proceso de tratamiento.

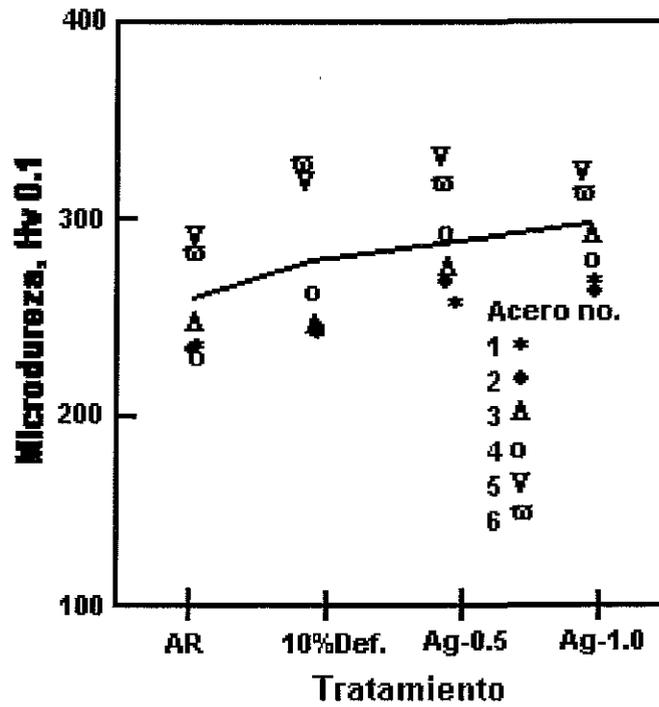


Figura V.19. Microdureza de la fase perlítica después de 10 % de deformación en frío en función del proceso de tratamiento.

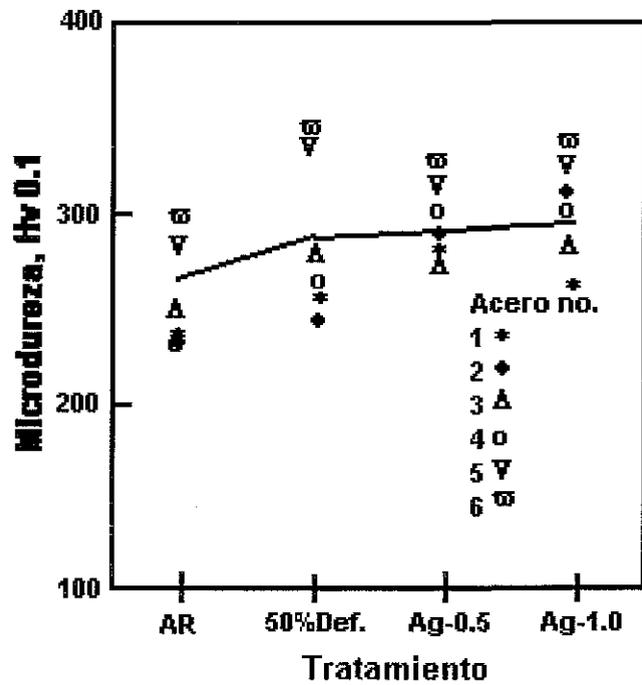
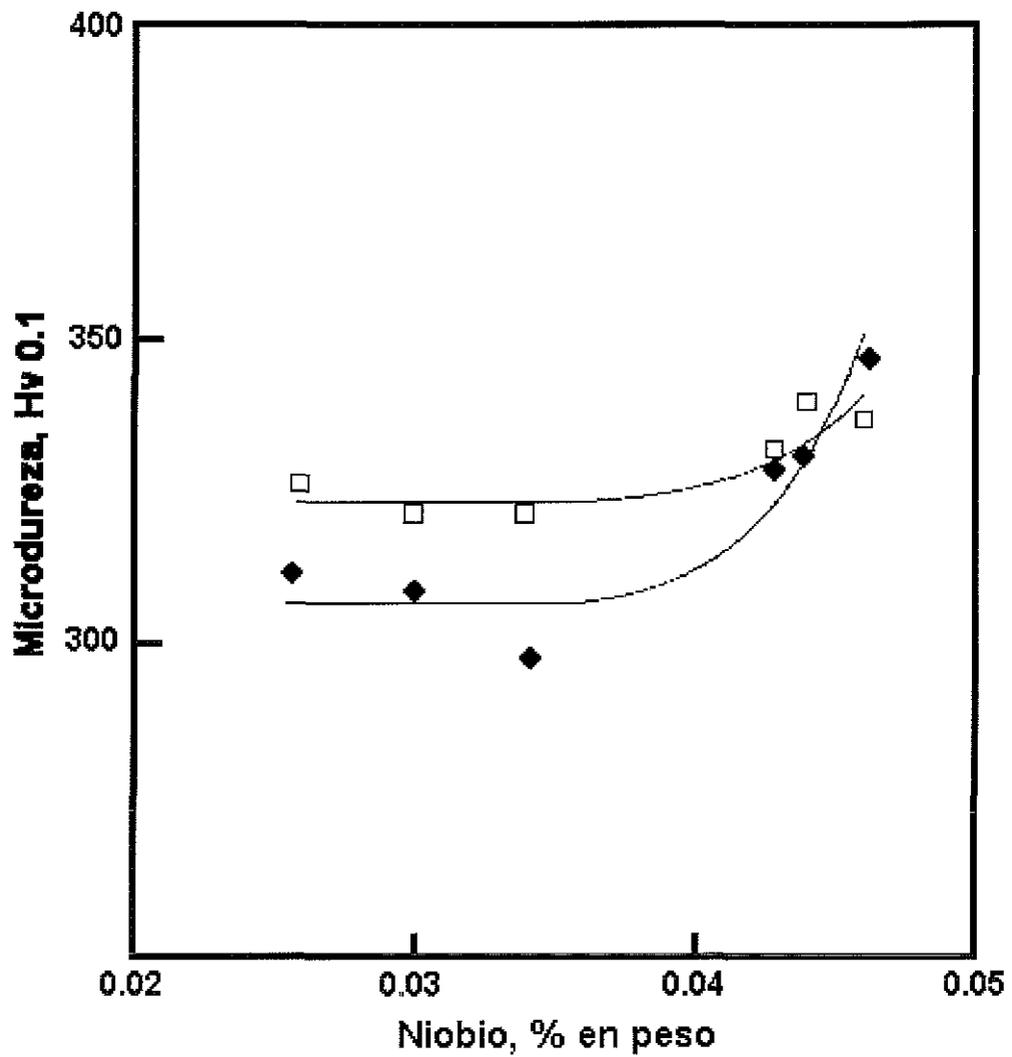
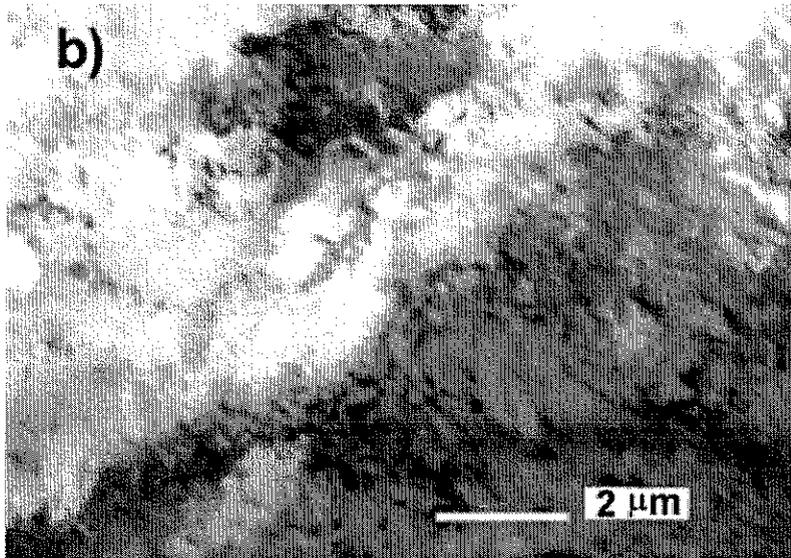
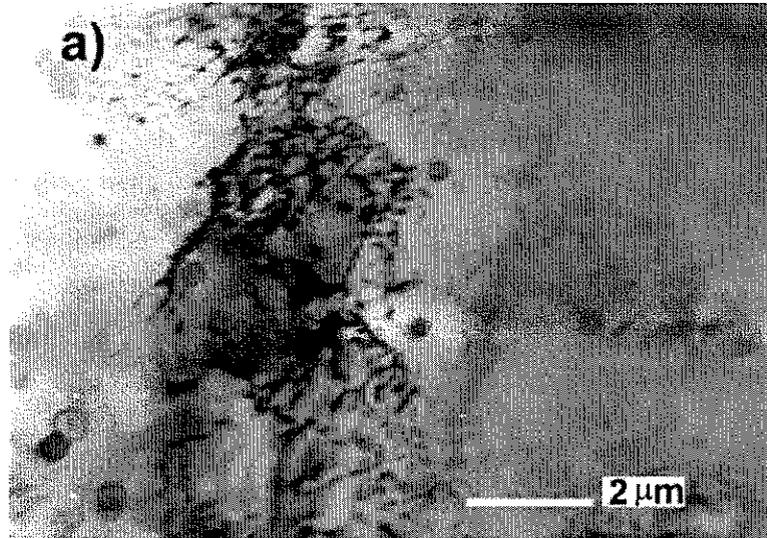


Figura V.20. Microdureza de la fase perlítica después de 50 % de deformación en frío en función del proceso de tratamiento.



**Figura V.21.** Efecto del contenido de Nb en la microdureza de la fase ferrítica después de 10% (□) y 50% (◆) de deformación en frío y envejecido a 30 y 60 minutos a 100 °C.



**Figura V.22 a y b.** Imágenes de campo claro de MET correspondientes al acero 3 (tabla V.2).

- a) Deformada 50 %, se observan dislocaciones alrededor de varios precipitados ricos en Nb y b) corresponde al mismo acero envejecido durante 60 min, se observan precipitados de distintos tamaños.

## **Capítulo VI. Discusión general.**

### **Introducción.**

La optimización de las propiedades como soldabilidad, tenacidad y resistencia en aceros microaleados con Ti, Nb y V se logra dominando la influencia de cada uno de estos elementos en la evolución de su morfología, la composición y la distribución de los precipitados (nitruros y/o carbonitruros) durante su procesamiento.

Se demostró que al adicionar Ti, Nb y V en aceros microaleados producidos por colada continua, se modifican una serie de reacciones complejas de precipitación que se suceden durante la historia térmica de estas aleaciones y que depende directamente de la microestructura inicial de colada <sup>(1)</sup>. Esta etapa inicial es necesario caracterizar mediante las técnicas analíticas que existan de tal forma de establecer una relación entre las morfologías, distribución y su microcomposición de las distintas partículas/precipitados que se formen.

Consecuentemente, investigar los mecanismos de nucleación y crecimiento de las partículas / precipitados formadas en colada continua son muy importantes desde un punto de vista científico e industrial.

### **VI.1. Precipitación del Nb (C, N).**

El hecho que la precipitación de los carbonitruros de Nb ocurra a altas temperaturas, no es un caso aislado y sólo encontrado durante el presente trabajo, sino que estos resultados corroboran otros trabajos en donde se reportan estos hallazgos. Por ejemplo, Davenport et al <sup>(2)</sup>, señala la precipitación de los carbonitruros de Nb durante el proceso tanto de fabricación del acero, como en los inicios del proceso de deformación en caliente, sugiriendo que esta precipitación se lleva a cabo en los límites o sub-límites de los granos a altas temperaturas (1000-1200 °C); algo similar es reportado por diversos investigadores <sup>(3,4)</sup>.

Sin embargo, por las observaciones en microscopía de transmisión efectuadas en el presente trabajo, esto no es lo que sucede, pues no se alcanza a revelar con precisión que la precipitación sólo este exclusivamente en estas regiones, pero si

en cambio se observan partículas distribuidas al azar en la matriz, lo cual indica que tal vez las partículas nuclearon en las dislocaciones, o en otro tipo de defectos.

Si consideramos que la precipitación de los carbonitruros de Nb en  $\gamma$  es como muchos otros casos de precipitación de una segunda fase en sólidos, un proceso de nucleación y crecimiento, se puede decir lo siguiente. Termodinámicamente se conoce, que en el proceso de nucleación la fuerza activadora, por lo general intervienen los términos energéticos de energía libre química ( $\Delta G_{\text{quim}}$ ), el término de energía libre por exceso de vacancias ( $\Delta G_{\text{vac}}$ ), y término de energía de interacción ( $E_i$ ). Este último término se asocia con la energía de interfase ( $\gamma$ ), y se menciona que existe cuando la precipitación ocurre en regiones de alta energía (dislocaciones, límites de grano, etc). Efectuando comparaciones entre los términos de energía de interacción con los otros dos términos ( $\Delta G_{\text{quim}}$  y  $\Delta G_{\text{vac}}$ )<sup>(5)</sup>, se aprecia que estos son mucho más grandes que el término  $E_i$ , por lo que solo los primeros dos contribuyen significativamente con la nucleación de carbonitruros de Nb a altas temperaturas.

Dutta y Sellars<sup>(5)</sup>, determinaron los valores de  $\Delta G_{\text{quim}}$  para la nucleación de los carbonitruros de Nb en austenita, simplemente relacionándolo con el producto de solubilidad a partir de la ecuación de Irvine et al<sup>(6)</sup>. Además realizaron otras simplificaciones como el de despreciar el efecto del Nb y otros elementos en el acero. En otro trabajo<sup>(5)</sup> llegan a conclusiones similares en cuanto a despreciar los efectos de la interacción entre el Nb, C y N, en rangos de composición y temperaturas utilizadas en el presente trabajo, lo cual induce a pensar que estas contribuciones<sup>(5,7)</sup>, no impactarían mas allá en la ecuación de solubilidad de Irvine<sup>(6)</sup>, que es la más utilizada en la práctica y tal vez sea la más aceptada de todas las ecuaciones experimentales disponibles. Sin embargo se reporta que este tipo de interacciones se podrían aplicar a sistemas multicomponentes en donde no sólo se relacione al Nb sino al Ti y al V también<sup>(8)</sup>.

Ahora bien el término de  $\Delta G_{\text{vac}}$ , no fue considerado en el modelo de Dutta y Sellers<sup>(5)</sup>, si bien hay ciertos trabajos básicos y teóricos de nucleación en sólidos<sup>(9,10)</sup> que señalan que una concentración de vacancias fuera del equilibrio podría

entrar en la reacción como un componente químico. En un trabajo poco más reciente de Arieta y Sellars <sup>(11)</sup>, evalúan el efecto del exceso de vacancias en la precipitación de carbonitruros de Nb, y este lo comparan con el modelo de Dutta y Sellars <sup>(5)</sup>, mostrando que el efecto de las vacancias tiene un comportamiento concordante con el trabajo experimental.

Sin embargo explicar su efecto en la precipitación no es del todo simple. Se han hecho suposiciones poco realistas <sup>(11)</sup> como el tratar de establecer que las perturbaciones en las dislocaciones u otros sitios actúan como sumideros perfectos, esto es, que no rechazan o dificultan a que las vacancias se sumerjan así mismas, o que ciertamente estas no interaccionan con las impurezas o átomos presentes a su alrededor.

En aceros austeníticos de bajo C se encontraron rizos de vacancias cuando se añadía P al acero, lo cual supone que hubo una interacción de éste con las vacancias <sup>(12)</sup>. En aceros similares, pero estabilizados con Nb <sup>(13)</sup> se encontró que la nucleación de carbonitruros de Nb se llegaba a alcanzar con el contenido de P, y esto supone que había una interacción de este elemento y las vacancias. Asimismo se propuso que las vacancias son atrapadas en la vecindad de los átomos de P, y que tal vez esto no haga que se sumerjan muy fácilmente; lo cual supone que este efecto de atrapamiento prolonga la vida media de las vacancias, lo que tal vez permita que haya una mayor disponibilidad de ellas para que la precipitación se induzca.

Lo anterior induce a pensar que tal vez esté sucediendo una interacción muy similar en los aceros microaleados al Nb utilizados en el presente trabajo, esto es entre el exceso de vacancias y los átomos de Nb o impurezas presentes (segregación, inclusiones, etc).

De las observaciones efectuadas en TEM se determinó que los precipitados de Nb nucleaban en las dislocaciones, esto se puede apreciar en las figuras VI.1a, b, y c, en donde se observan como algunos de los precipitados de Nb que se encontraron interaccionando con las dislocaciones. Si consideramos que las vacancias ayudaron a la nucleación en las dislocaciones, entonces se puede suponer que las vacancias son sitios potenciales para que ahí se sumerjan.

Por lo general en los aceros microaleados cuando se lleva a cabo un proceso de deformación en caliente a altas temperaturas, los procesos de recrystalización se inician tan pronto la deformación ocurre. Una posible explicación de esto es que hay una baja fracción en volumen de partículas, entonces como resultado existe una menor sobresaturación, provocando que el proceso de recrystalización no se vea interrumpido.

Por lo que, se puede decir que los procesos de recrystalización y de precipitación de los carbonitruros de Nb se suceden de forma concomitante a altas temperaturas 1100-1200 °C, y que los sitios de nucleación donde estos se llevan a cabo no se afectan entre sí, pues en el caso de la recrystalización esta se realiza en los límites de grano, y la precipitación es al azar en la microestructura.

El hecho de que aparezcan carbonitruros de Nb durante las etapas iniciales del proceso de fabricación de los aceros microaleados estudiados en el presente trabajo, indica que hubo una precipitación que ocurre a altas temperaturas y con un cierto grado de deformación, y que la causa de esto probablemente sea debido a un mecanismo de vacancias generado durante la deformación. La implicación práctica de esta precipitación a altas temperaturas, es que una cierta cantidad de la fracción en volumen precipitada se pierde durante los procesos de laminación, lo cual afecta la precipitación en las temperaturas finales de la laminación o tal vez durante la transformación de  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

Es importante resaltar que la solubilidad del Nb (C, N) en la fase austenítica se expresa por la ecuación siguiente propuesta por Irvine et al <sup>(6)</sup>:

$$\log[Nb] \left[ C + \frac{12}{14} N \right] = 2.26 - \frac{6770}{T}$$

De acuerdo a esta relación en los aceros aquí estudiados es aproximadamente a los 1300 °C, en que todo el Nb esta en solución, sin embargo la temperatura de recalentamiento que se utilizó para estos aceros fue de 1200 °C aproximadamente, por lo que se puede decir que sólo una fracción del Nb se disolvió. Sin embargo de acuerdo a la siguiente relación establecida por Mori et al <sup>(14)</sup>, en la determinación de la solubilidad del Nb(C, N) en la fase austenítica a temperaturas entre los 1000 y 1300 °C es:

$$\log[Nb][C]^{0.7}[N]^{0.2} = 4.12 - \frac{9454}{T}$$

Las temperaturas son alrededor de los 1200 °C, lo cual indica que en los aceros aquí estudiados todo el Nb estaría en solución.

Ahora bien de acuerdo a las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión se puede observar que esto fue lo que realmente sucedió, los precipitados más grandes (ver figuras VI.2 a y b), se consideran que se desarrollaron durante el recalentamiento de palanquillas, o durante su procesamiento, y que estos precipitados así formados prevalecieron y crecieron. Se observa también finos precipitados (Figuras VI.3 a y b) que tal vez se desarrollaron durante el recalentamiento, indicando en ambos casos que existió un embastecimiento de los precipitados ya formados y que no se alcanzaron a disolver y por otro lado la aparición de pequeños precipitados que indican que durante el recalentamiento se formaron, o durante la deformación de la fase austenítica.

Dentro del rango de 1000 a 1200 °C aproximadamente se reporta <sup>(15-20)</sup> que al aumentar el contenido de Nb el tamaño de grano austenítico se mantiene refinado, y esto se debe probablemente a un aumento en la fracción en volumen del carbonitruro de Nb no disuelto.

Aparentemente los precipitados no disueltos a las temperaturas más altas de recalentamiento son grandes, mientras que aquellos precipitados que se forman durante el enfriamiento o durante el recalentamiento a las temperaturas de austenitización son mucho más finos, esto ha sido reportado en varios trabajos <sup>(21-24)</sup>. Por otro lado, también se observó que para una constante fracción en volumen de carbonitruros de Nb, los tamaños de partícula tienden a crecer al aumentar la temperatura de recalentamiento, y lo que esto causa es que exista un tamaño de grano austenítico mas basto, este efecto fue reportado por los trabajos clásicos de Gladman y Pickering <sup>(17,25,26)</sup>, y posteriormente por otros investigadores que vinieron a confirmar este efecto al estudiar detalladamente la interacción precipitación-recristalización <sup>(22,23,27-30)</sup>.

## **VI.2. El rol de las inclusiones y su relación con el desgarramiento de la perlita.**

Si bien el fenómeno del desgarramiento de estructuras laminares ha sido reconocido y estudiado por más de 30 años, sigue siendo un tópico de actualidad, sobre todo en grandes estructuras soldadas y en contenedores de alta presión<sup>(31-38)</sup>. Sin embargo el conocimiento de las distintas causas que lo provocan se ha desarrollado en los últimos 15 años, así como también un número mediano de preventorias y de posibles soluciones; algunas de estas a un costo muy elevado, para poder evitarla o corregirla <sup>(31-49)</sup>

Por otro lado, con el aumento en el uso de aceros de alta resistencia y de mayor sección en la industria de la construcción a gran escala, y que además el diseño arquitectónico se ha ido modificando lo cual las estructuras son más complejas y por ende más susceptibles. Aunado a esto, las normas de construcción son cada vez más rígidas, lo cual implica una mayor seguridad y confiabilidad, esto hace que el problema de desgarramiento en estructuras laminares, sea cada vez más preocupante en dichos aceros de alta resistencia.

El desgarramiento laminar es una forma de separación o agrietamiento, que se lleva a cabo en el metal base de uniones soldadas generalmente, debido a una combinación de una inadecuada ductilidad a través del espesor y un exceso de deformaciones desarrolladas durante la contracción térmica de la soldadura, que actúa en esa dirección. Su apariencia se distingue fácilmente de cualquier forma de agrietamiento de la soldadura que haya sido caracterizada en sección transversal, y se observa como una serie de terrazas escalonadas de forma paralela al plano de laminación y unidas a través de paredes de corte finas, casi perpendiculares a las terrazas.

Se cree que el desgarramiento se inicia por la fractura o pérdida de cohesión de inclusiones elongadas; los huecos que se forman crecen y se llegan a unir en planos comunes, inicialmente a través de una ruptura de tipo dúctil, formando terrazas. Posteriormente, las terrazas, en distintos planos, se conectan mediante un corte, lo cual producirá una fractura con apariencia escalonada.

El desgarramiento se puede llegar a localizar en cualquier lugar dentro de la zona afectada por el calor, así como también en regiones no afectadas por este, y por lo general el desgarramiento es completamente subsuperficial, lo cual su detección es relativamente difícil.

En uniones tipo "T" y esquinas, que son regiones con gran concentración de esfuerzos, es de las más susceptibles a un desgarramiento laminar, puesto que el límite de la fusión de la soldadura se orienta paralelamente al plano de laminación de una sección, y la resistencia que opone al reajuste la estructura de los alrededores, durante la contracción de la soldadura, permite que se lleguen a desarrollar grandes deformaciones a través de toda la sección. El desgarramiento laminar ocurre en uniones soldadas cuando (y dondequiera que) la capacidad del metal base es insuficiente al flujo plástico para poder acomodar los esfuerzos generados durante la contracción de la soldadura.

Si bien, este fenómeno parece ser un problema únicamente de materiales, es *hasta hace poco tiempo que el desgarramiento laminar se ha reconocido como un fenómeno complejo*, y que es el resultado de la interacción de una serie de factores, que provoca que haya una reducción en la ductilidad y un incremento en los esfuerzos a través de toda la sección.

Los factores que directamente están relacionados con la aparición de desgarramientos laminares son: a) la calidad y limpieza del acero, lo cual permite una buena ductilidad en toda la sección; y b) el diseño y los procesos de fabricación, que influyen en la dirección, magnitud y distribución de los esfuerzos en uniones soldadas con aceros de alta resistencia.

Consecuentemente el desgarramiento laminar se ve como un problema que tiene que ver con: materiales-fabricación-diseño, y que para poder evitarlo se requiere la interacción de todas estas ingenierías que están relacionadas.

En el presente trabajo es claro que el desgarramiento de la fase perlítica que se encontró ( ver figuras V.12 y V.13) indica que uno de los factores que más contribuyeron a que esta manifestación microestructural apareciera se debió principalmente al relacionado con las inclusiones no metálicas que se encontraron

en estos aceros. Se ha reconocido ampliamente que las inclusiones son las que tienen uno de los efectos mas importantes en la ductilidad de los aceros<sup>(42,45,47-52)</sup>.

Los efectos tan dañinos que las inclusiones generan se deben por su tamaño, forma y distribución, las cuales están íntimamente ligadas a la composición química, a los procedimientos de desoxidación y a los procesos de trabajado en caliente.

El origen y las características de deformación de las inclusiones ha sido ampliamente estudiados por Keissling<sup>(50-54,70)</sup>, y los cuatro tipos de inclusiones que sobre la base de su composición, y que han sido encontradas en aceros convencionales son: a) óxidos (alúmina, aluminatos, espinelas), b) silicatos (compuestos de O y Si), c) oxisulfuros (tal como los MnS tipo I), y los silicatos y sulfuros, que estos últimos se a encontrado que ejercen el mayor efecto en la ductilidad y que además se ha observado que participa en el proceso de desgarramiento laminar<sup>(43,52,53)</sup>.

Los óxidos no se deforman durante el trabajado en caliente, y estos llegan a retener su forma globular, sin embargo aglomerados de alúmina pueden llegar a influenciar la ductilidad de los aceros. Por otro lado los silicatos son altamente deformables durante el trabajado en caliente, lo cual puede dar como resultado que se formen pequeñas hilos o hebras alineadas y este tipo son altamente dañinas en la ductilidad de los aceros. La figura VI.4 muestra este tipo de inclusiones que se llegaron a observar en el presente trabajo, sin embargo no se logró correlacionar este tipo de inclusiones con el desgarramiento laminar. En esta imagen lo que se observa es una precipitación interdendrítica de MnS principalmente que se llega a formar durante las últimas etapas de la solidificación de la palanquilla.

Ahora bien, dependiendo del grado de desoxidación se pueden llegar a observar distintos tipos de sulfuros (tipo I, II y III)<sup>(53,54)</sup>; por ejemplo si los aceros se calman con Si el tipo de MnS que se forma afecta muy poco la ductilidad del acero, y este tipo de inclusión casi no se deforma durante el trabajado en caliente del acero, adoptando una forma casi elipsoidal, y que se cree que el oxígeno en solución sólida endurece a la partícula, lo cual inhibe su deformación<sup>(39 48 49,52-54)</sup>

Si el acero se desoxida con Al, y sin exceso se forma el MnS tipo II, y en este caso esta inclusión posee una morfología dendrítica y ligeramente alargada. Por esta razón y la alta plasticidad durante los procesos de trabajado en caliente, se obtienen inclusiones alargadas, algunas veces paralelas y muy cercanas una de otra, y esto hace que este tipo de inclusiones sea dañina con relación a la ductilidad del acero.

Cuando el acero se calma con un exceso de Al, la forma de las inclusiones de MnS obtenidas son del tipo III; solidifican con una morfología ligeramente angular, y no llegan a formar un patrón dendrítico, sin embargo su plasticidad excede a las del tipo II y estas se elongan, y debido a que las diferencias en plasticidad tiende a aumentar entre la matriz y las inclusiones de MnS al disminuir las temperaturas trabajado en caliente, estas inclusiones de MnS elongadas provocan una anisotropía en la ductilidad de los aceros. A este tipo de inclusiones se le ha asociado con el proceso de desgarramiento de la fase perlítica.

*En el presente trabajo se pudieron observar primordialmente este tipo de inclusiones tal y como puede observarse en las figuras V.4, V.8, V.10, V.11 y VI.5, y estas se asociaron directamente con el desgarramiento de la perlita (figuras V.12 y V.13).*

Lo que esto implica es lo siguiente. De las fracturas obtenidas durante el ensayo de desdoblez (ver figuras V.14, V.15 y V.16 del capítulo V) se observa que la fractura dúctil tal vez se haya iniciado por el agrietamiento de las inclusiones de MnS tipo III, que son el tipo de inclusiones que más se llegaron a observar, y por la decohesión en la interfase matriz /inclusión, y que la fractura final obtenida se haya manifestado por un corte localizado o por la formación de huecos entre las grietas. Las microfractografías que corresponden a las figuras V.15 a y b, muestran la superficie de la fractura dúctil, esta presenta grandes grietas que incluyen fragmentos de MnS y pequeños hoyuelos los cuales pueden estar asociados con inclusiones muy finas o partículas de segunda fase muy finas que corresponderían a los carburos y nitruros de Nb.

Ahora bien otro aspecto de las fracturas indican una región frágil y estas corresponden a las figuras V.16 a y b del capítulo V, esta región indica que

durante el ensayo de desdoblez (ver Cap.V en procedimiento experimental) hay una región en donde la fuerza de pandeo es máxima y es ahí en donde ocurre una deformación plástica severa que al ir aumentando el agrietamiento ahí es más propenso a que se inicie de manera frágil, y que al existir en esas regiones MnS del tipo III, este acelera el inicio del agrietamiento, el cuál se desarrolla a lo largo de los granos de ferrita / perlita y/o regiones tal vez de ferrita acicular o bainita.

El desagarramiento de la fase perlítica se observó que ocurre preferencialmente a lo largo de las regiones más frágiles dentro de la misma fase perlítica, y esto tal vez se haya debido a que esta fase de por sí por su naturaleza frágil, esta fragilización aumente debido a una segregación en la misma, o en la interfase ferrita / perlita.

Es importante resaltar que la cementita por su naturaleza, tiene efectos que pueden ser significativos en cuanto a la deformación de la fractura, pues si bien, las partículas de cementita se encuentran unidas fuertemente a la matriz de ferrita, la falla comúnmente se puede originar mediante un agrietamiento por corte del carburo. Claro esto dependerá del contenido de C en el acero, por ejemplo en el caso de un acero de bajo carbono, los esfuerzos requeridos para que se agriete por corte el carburo, se requiere que exista una deformación plástica considerable en la matriz de ferrita. Si hay presencia inclusiones no-metálicas en el acero, la fractura que se llega a formar por lo general precede al agrietamiento de carburo, y esto debido a la presencia de las inclusiones, que como se mencionó estas por lo general inician la falla por la decohesión en la interfase <sup>(71-74)</sup>

En la figura VI.6 se muestra una inclusión de MnS, que se encuentra interaccionando con la fase perlítica, lo cual indica que la presencia de inclusiones en la fase perlítica, además de las encontradas en la matriz de ferrita, ejercen un efecto considerable tanto en la aparición del desgarramiento de la perlita como en la inducción de la falla.

Se encontraron impurezas segregadas en ambas fases en algunos aceros de llegada, tal y como se puede observar en la figura VI.7, así como también se muestran diversos patrones de microanálisis realizados en esa región, indicando la presencia de varios elementos segregados en esa zona. Normalmente los

elementos que se llegan a segregar comúnmente son el C, S, Al, Si, Mn, sin embargo se observa la presencia de Nb localizado en los precipitados mas finos. Se observa la presencia de Ti puede indicar que aunque si bien no se cuantificó este elemento, se sabe que con trazas de Ti <sup>(80,84)</sup> del orden de 0.001% es suficiente para precipitar TiN en la región del líquido interdendrítico, que posteriormente se convierte en los límites de grano de la fase  $\gamma$ , y que estos son los sitios en donde después nuclearán los carbonitruros de Nb.

Las microestructuras como las obtenidas en este tipo de aceros microaleados, que particularmente poseen una cantidad considerable de inclusiones de distintos tipos, y además de gran tamaño, son mucho más susceptibles a desgarrar la fase perlítica, y en cuanto a la matriz esta casi no influye en la ductilidad del acero. Sin embargo se ha llegado a observar en aceros tanto de grano fino como grueso un desgarramiento, y que a una baja temperatura de transición asociada con un tamaño de grano pequeño, esto tiende a reducir la propagación del desgarramiento por clivaje <sup>(58)</sup>.

### **VI.2.1 Consecuencias.**

De lo anterior se desprende que el mecanismo por el cual la interacción de las inclusiones, las partículas de segunda fase, el desgarramiento y por consecuencia la fractura o separación depende directamente de la composición química, la microestructura y del procesamiento de trabajado en caliente.

Lo más importante es prevenir que ocurra esta fractura o separación, por lo que es imperante que las tecnologías de desulfurización se apliquen a este tipo de aceros microaleados para barras de refuerzo que tal parece no poseen aún este control. La desulfurización como proceso tecnológico ha sufrido grandes avances en los últimos 20 años, paralelamente con los procesos termomecánicos para la producción de los aceros microaleados <sup>(59-68)</sup>. Los desarrollos tecnológicos en la desulfurización del acero ya sean utilizando inyección de polvos o gas, ha permitido que los niveles de azufre no sean mas del 0.0010% en peso en estos aceros.

El control del S, es primordial para evitar o disminuir la anisotropía que se produce en la ductilidad de estos aceros <sup>(49-54,59, 63,66,68 69)</sup>. Ahora bien, puesto que la ductilidad depende de la forma y tamaño de los sulfuros de Mn con un cierto contenido de azufre; entonces a través del control de la forma del sulfuro y del control de su plasticidad que podemos de forma efectiva que la ductilidad sea uniforme en todas direcciones, esto significa eliminar la direccionalidad y mejorar su tenacidad y la formabilidad <sup>(59,63,66)</sup>. Esto se logra mediante la adición de pequeñas cantidades de elementos como las tierras raras, Ti, Zr, Ce o Ca, estas estabilizan a los sulfuros y oxisulfuros, los cuales resisten la deformación plástica durante los procesos de laminación en caliente.

Una excesiva adición de tierras raras puede resultar en una contaminación en ciertos lugares dentro de los lingotes o en los planchones / palanquillas de colada continua, por lo que se han establecido relaciones de adición con relación al nivel de azufre que se desea en el acero <sup>(68, 70)</sup>

El tratamiento con Ca se ha aplicado para la obtención de aceros con un ultra bajo contenido de azufre, el cual normalmente no provoca la anisotropía en la ductilidad, así por ejemplo la segregación central que se llega a producir durante la colada continua, ha sido posible eliminar o controlar la forma de las inclusiones de MnS segregados a través de la inyección de pequeñas cantidades de silicato de Ca.

### **VI.3 Efectos de la precipitación de los carbonituros de Nb durante la colada continua.**

Se ha reportado <sup>(75-78)</sup>, que tanto la fragilidad en caliente, que se presenta durante las temperaturas de trabajado en caliente, como la susceptibilidad al agrietamiento durante la colada continua de aceros microaleados y/o aceros aleados, se debe en parte a la presencia de oxisulfuros y de sulfuros de hierro en los límites de grano. Existe una relación crítica de Mn/S para disminuir estos defectos, sin embargo esta fuera del ámbito del presente estudio hacer alguna evaluación y determinar con precisión esta cantidad.

Sin embargo debe enfatizarse que las evaluaciones de la relación crítica de Mn/S reportadas ampliamente se establecieron para aceros producidos en condiciones de colada, en donde bajo ciertas condiciones en equilibrio localizadas durante la solidificación del líquido interdendrítico hay presencia de MnS <sup>(75-80)</sup>. Ahora bien, en procesos de colada continua la velocidad de solidificación es más rápida (aprox. 60 K min<sup>-1</sup>), y en este caso es muy probable que las condiciones de equilibrio localizadas ya no prevalezcan y entonces algo de FeS líquido puede precipitar durante la última etapa de la solidificación <sup>(75-81,82)</sup>.

Además, también en estos aceros se ha reportado ampliamente <sup>(83,84)</sup> que llegan a presentar una baja ductilidad en caliente durante la colada continua, y muy específicamente durante la operación de enderezado de los planchones y/o palanquillas.

Esta baja ductilidad esta asociada con la transformación de  $\gamma \rightarrow \alpha$ , siendo de alrededor de 850 °C a 700 °C, para aceros al carbono y de baja aleación, y a mayores temperaturas (aprox. de 1000 a 850 °C) para aceros microaleados, con adiciones de Al o Nb. El efecto de estos elementos se debe a la precipitación de AlN o de Nb(C, N) en los límites de grano de la austenita, y que ha sido reportada en múltiples trabajos <sup>(85-88)</sup>.

Lo que sucede es que la precipitación de los nitruros y/o carbonitruros en los límites de grano de  $\gamma$ , provocan que la movilidad de estos se reduzca, lo cual induce al crecimiento de huecos alrededor de los precipitados, facilitando así la propagación de la grieta de forma transgranular.

Durante el proceso de colada continua de los aceros microaleados las variables del proceso como velocidad de enfriamiento y /o la velocidad de enderezado de los planchones y/o palanquillas, afectan los tamaños y la velocidad de precipitación de los carbonitruros.

Por ejemplo se ha reportado <sup>(84,88,89)</sup> que cuando la velocidad de enfriamiento es alta la formación de precipitados de Nb(CN) es menor y mucho más fina tanto en la matriz como en los límites de grano, y esto ocasiona que la ductilidad en caliente sea menor.

Presencia de microsegregación durante la solidificación de elementos tales como Cu, Sn, Sb y de fases precipitadas de MnS y FeS en los límites de grano de  $\gamma$ , inducen también la baja ductilidad en caliente de aceros microaleados.

En el presente trabajo se observó que hay una significativa precipitación tanto en la matriz como en los límites de grano de la austenita, que posiblemente se formó durante el procesamiento de las palanquillas.

También se encontraron indicios de la presencia de FeS, para lo cual se muestra el patrón de difracción en la figura VI.8, correspondiente a este precipitado, de una de las partículas señaladas en la figura. Esto indica que aún después de recalentar el planchón a 1200 °C, no fue posible disolver y/o modificar este precipitado completamente. Según Lankford<sup>(90)</sup>, este tipo de precipitados FeS al recocerlos a altas temperaturas se modifican a MnS.

Es muy probable que en el presente trabajo los aceros aquí estudiados presenten la coexistencia de precipitados de FeS, MnS, y de los carbonitruros de Nb, esto se puede observar en la figura VI.9 en la que se muestran una serie de precipitados que corresponden según los patrones de difracción obtenidos a todos los precipitados arriba mencionados.

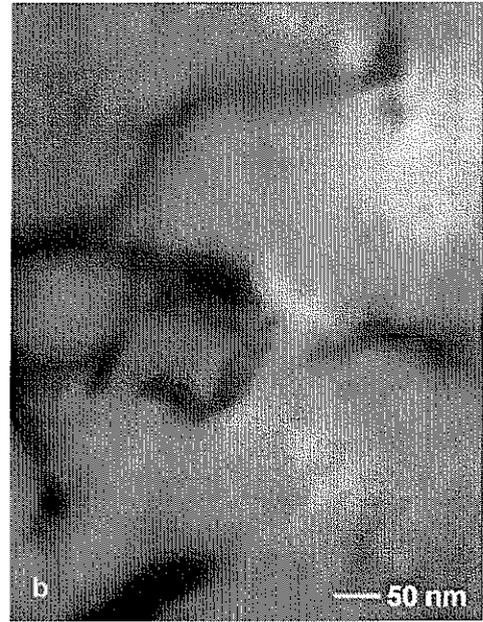
Otro aspecto morfológico observado en los aceros aquí estudiados mostró una distribución de precipitados grandes en forma de aglomerados y a su vez alargados (ver figura VI.10) bordeando a lo largo de los límites de grano de la  $\gamma$  original. En su mayoría estos precipitados presumiblemente corresponden a carbonitruros de Nb, pues el mapeo obtenido de Nb (ver figura VI.10) así lo indica. Sin embargo también estos precipitados pueden estar acompañados de Al, tratándose tal vez de nitruros de Al, hay presencia de Si, Ca, Mn y S (ver figura VI.7 y los patrones de edx) . Según se reporta<sup>(84,88,89,91)</sup>, que este tipo de morfología corresponde a palanquillas que poseen concentraciones de Al oscilando entre 0.20% a 0.38% en peso, y que según la concentración el tamaño y el espaciamiento de las partículas determinan una mayor o menor grado de ductilidad en caliente.

## Bibliografia.

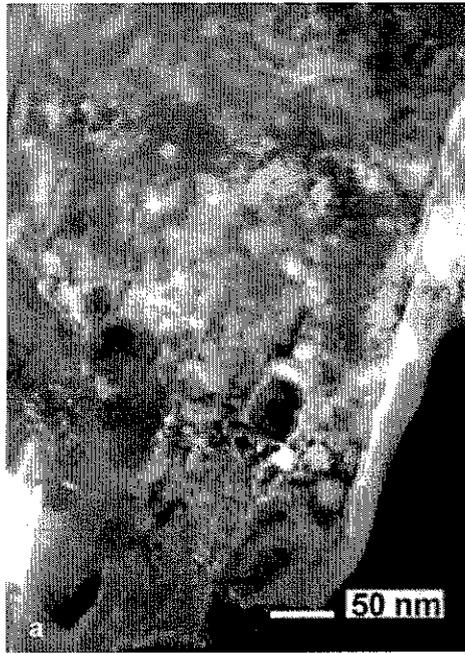
- 1) DC.Houghton et al. Microchemistry of carbonitrides in the HAZ of HSLA steels, in *Advances in the Physical Metallurgy and Applications of Steels*, Proc.of an Int.Conf., The Met.Soc.p.136, (1982).
- 2) AT.Davenport, RE.Miner and RA.Kot, "The hot deformation of austenite", ed.JB.Balance, The Metallurgical Soc. Of AIME, New York, USA, p.186, (1977).
- 3) T.Hannukainen and VK.Heikkinen, *Sacnd.J.of Metall.* 3, p.158, (1974).
- 4) SV.Subramanian, etal, *HSLA Steels: Metallurgy and Applications*, Proc.of an Int.Conf. on HSLA Steels 85, Ed. JM.Gray etal., Beijing, China, ASM Int.p.151, (1985).
- 5) B.Dutta and CM.Sellars, *Materials Sci. & Tech.*, 3, p.197, (1987).
- 6) KS.Irvine,PB.Pickering and T.Gladman, *Jiron Steel Inst.*, 205, p.162 (1967).
- 7) K.BalAusbramanian and JS.Kirkaldy, *Calphad*, 10, No.2, p.187, (1987).
- 8) Wj.Liu, J.Jonas and EB.Hawbolt, *Matematical Modelling of Hot Rolling of Steel*, Eds.S.Yue, p.457, (1990).
- 9) EW.Hart, *Acta Metall*, 6, p.553 (1958).
- 10)HA.Holl, *Met.Sci.J.*, 1, p.111, (1967).
- 11)FG.Arieta and CM.Sellars, *International Symp.on low-C steels for the 90's*, Ed.Asfahani and G.Tither, The Minerals, Metals & Materials Soc. P.101, (1993)
- 12) AF.Rowcliffe and R.Nicholson , *Acta Metall.* 20, p.143, (1972).
- 13)JP.Shepherd, *Met.Sci.J.*10, p.174, (1976).
- 14)T.Mori et al, *Tetsu-to-Hagane*, 54, p.763, (1968).
- 15) JD.Jones and AB.Rothwell, *Deformation under hot working conditions*, Report No.108, p.78, The ISI, London, (1967).
- 16) R.Priestner, CC.Early and JH.Randall, *JISI*, 206, p.1252, (1968).
- 17) KJ.Irvine, T.Gladman, J.Orr and FB.Pickering, *JISI*, 208, p.717, (1970).
- 18) AJ.DeArdo EL.Brown, *J.of Metals* 29, (2), P.26, (1977).
- 19) T.Tanaka et al., *Microalloying 75*, Union Carbide Corp., New York, p.399, (1977).
- 20) I.Kozasu, C.Ouchi, T.Sampej and T.Okita, *ibid.* p.120.
- 21) T.Gladman, *Proc.Roy.Soc.*, 266 (A), p.298 (1966).
- 22)T.Gladman, *Inclusions*, Ed.FB.Pickering, The Institution of Metallurgists London,p.172, (1969).
- 23)B.Dutta, E.Valdez and CM.Sellars, *Acta Metall. Mater.* 40, p.653, (1992)
- 24) CM.Sellars, *Mater.Sci.Forum*, 284-286, p.73, (1998).
- 25) T.Gladman and FB.Pickering, *JISI*, 205, p.653, (1967).
- 26) T.Gladman, B.Holmes and FB.Pickering, *JISI*, 209, p.172, (1970)
- 27) EJ.Palmiere, Cl.García and AJ.DeArdo, *Metall. Mater.Trans.A*, 25<sup>a</sup>, p.277, (1994).
- 28) CM.Sellars, *Mat.Sci.& Tech.*, 6, p.1072, (1990).
- 29) SS.Hansen JB.Sande Vander aand M.Cohen, *Metall.Trans. A*, 11A, p.387, (1980).
- 30)EJ.Plamiere, Cl.García and AJ.DeArdo, *Metall.Mater.Trans. A*, 27<sup>a</sup>, p.951, (1995).

- 31) AH.Goodyear, BSI News, September, p.10, (1965).
- 32)H.Wormington, Weld.Met.Fabrication, 35,p.370, (1967).
- 33)M.Watanabe, Symp.on Welding in Shipbuilding, The Welding Inst., London, p.219, (1961).
- 34)ADE.Thomson et al. Trans ASME, J.Engineering Industry, 90, (series B)p.627, (1968).
- 35)J.Pratt, Design in High Strength Structural Steels, ISI, London, p.103, (1969).
- 36) EIHolby and JF.Smith, Welding Journal, 59 (2), p.37, (1980).
- 37) G.Cai, C.Culla, E.Manfredi and B.Tesi, Int.Journal of Fatigue, 10 (2), p.81, (1988).
- 38) R.Datta, D.Mukerjee and S.Mishra, Journal of Materials Eng. And Performance, 7 (6), p.817, (1998).
- 39) DM.Nicholls, British Welding Journal, 15 (3), p.103, (1968).
- 40) JCM.Farrar and RE.Dolby, Metal Construction and British Welding Journal, 1(2), p.32, (1969).
- 41) JCM.Farrar, JA.Charles and RE.Dolby, ISI Special Report No.171, The ISI , London, p.171, (1971).
- 42) S.Ganesh and RD.Stout, Welding Journal, 56(3), p.78S, (1977).
- 43) WG.Beynon, Metal Construction, 9(5), p.195, (1977).
- 44) EJ.Kaufman, AW.Pense and RD.Stout, Welding Journal, 60(3), S43 (1981).
- 45) HS.Bang et al, Science and Tech.of Welding and Joining, 6(4)p.213, (2001).
- 46) L. Luyckx et al, Met.Trans. 1, 341, (1970).
- 47) M.Korchynsky and H.Stuart, Low Alloy High Strength, Nurnberg Metallurg. p.17, (1970).
- 48) JH.Michelich, JR.Bell and M.Korchynsky, J.Iron Steel Inst., London, 209, p.469, (1971).
- 49) R.Kiessling, Non-Metallic Inclusions in Steel, The Iron and Steels Inst., London, (1968).
- 50) TJ.Baker and JA.Charles, J.Iron and Steel Inst., London , 210, p.680, (1972).
- 51) FB.Pickering, Inclusions, Monograph, no.3, The Institute of Metallurgists, London, (1979).
- 52) R.Keissling and N.Lange, Non-Metallic Inclusions in Steel part I,II, III, ISI Special Reports no.90, no.100, and no.115, London, (1964,1966, and 1968).
- 53) R.Keissling J.Metals, 22(10), p.48, (1969).
- 54) J.Gurland and J.Plateau, Trans.ASM B, 56, p.441, (1963).
- 55) G.Henry and J.Plateau, La microfratographie, Eds.Metaux, IR5iD Paris (St.Germaine), (1966).
- 56) B.Edolson and W.Baldwin, Trans.ASM, 55, p.230 (1962).
- 57) RP.Oates and RD.Stout, Welding Journal 52(11), p.4815, (1973).
- 58)I.Tamura et al, Thermomechanical Processing of high Strength Low Alloy Steels, London, Butterworth, (1988).
- 59) M.Korchynsky, Microalloying 95, Conf.Proceedings, ISI,p.3 (1995).
- 60) JM.Gray and BL.Jones, The Metals Soc., London, p.188, (1984).
- 61) WB.Morrison, Ironmaking and Steelmaking , 22, p.453 (1995).

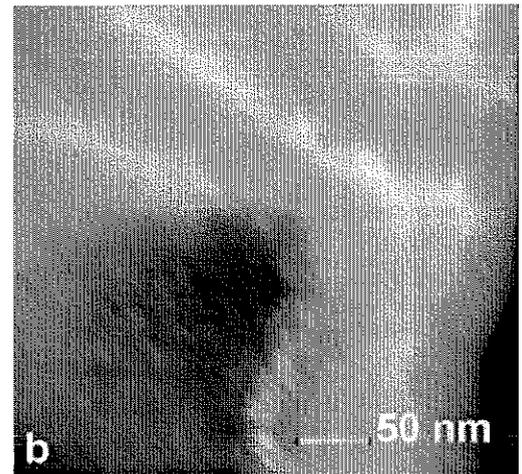
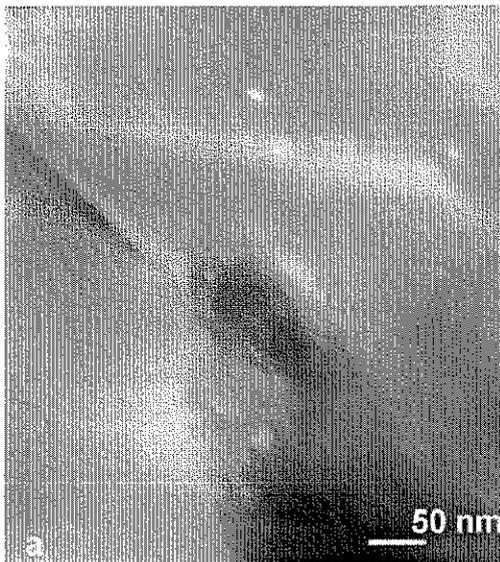
- 62) T.Gladman, *Mat.Sci. and Tech.* 15, p.30 (1999).
- 63) W.B.Morrison, *Sand.J.of Metall.* P.83 (1980).
- 64) M.Ayada et al, *ISIJ Int.*, 38, p.30 (1998).
- 65) T.Gladman, *HSLA Steels, Beijing 1990*, TMS, Warrendale, PA, p3 (1992).
- 66) K.Hulka and F.Heisterkamp, *HSLA Steels, Beijing 1990*, TMS, Warrendale, PA, p.102, (1992). T.M.Banks and T.Gladman, *metals Technology*, 14, p.81, (1979).
- 67) W.G.Wilson and A.McLean, *Desulphurisation of Iron and Steel Inclusion Shape Control*, TMS, Warrendale, PA. (1980).
- 68) T.J.Baker and J.A.Charles *ISI*, 2110, p.680, (1972).
- 69) F.B.Pickering, 31<sup>st</sup> *Mechanical Working and Steel Processing Conf.* Warrendale, PA, AIME, p.381, (1990).
- 70) R.Kiessling and N.Lange *Non-Metallic Inclusions in Steel*, The Metals Soc., London, (1978).
- 71) I.Koazu and J.Tanaka, *Sulphide Inclusions in Steel*, Eds.JJ.deBarbadillo and E.Snape, ASM Metals Park, OH, p.286, (1975).
- 72) A.Nicholson and T.Gladman, *ISI*, 13, p.53, (1986).
- 73) T.Gladman, B.Holmes, and J.D.McIvor, *The effects of second phase particles on the mechanical properties of Steel*, Iron and Steel Inst., London, p.68, (1971).
- 74) P.F.Thomason, *Ductile fracture of Metals*, Pergamon Press, Oxford, (1990).
- 75) E.T.Turkdogan, *5th Inter.Iron and Steel Congr., (Process Tech.Proc)*, 6, p.767, (1983).
- 76) H.Nakata and H.Yasumaka, *Tetsu-to-Hagané*, 76, p.376, (1990).
- 77) G.A.Toledo, O.Campo and E.Lainez, *Steel Research*, 6, p.292, (1993).
- 78) E.Schmidtman and F.Rakoski, *Arc.Eisenhuttenwes*, 54, p.357, (1983).
- 79) S.Y.Ogawa, T.B.King and N.J.grant, *Trans.AIME*, 224, 12, (1962).
- 80) E.T.Turkdogan *J.Metals*, 19,1, p.38, (1967).
- 81) M.C.Flemings, *Solidification Processing*, McGraw-Hill, New York, (1974).
- 82) *Proc. of HSLA Steels Technology and Applications*, Ed.M.Korchynsky, ASM, Metals Park, OH, (1983).
- 83) *Vanadium High Strength Steel*, VANITEC, London, (1979).
- 84) B.Mintz and J.M.Arrowsmith, *Met.Tech.*, 6, p.24 (1979).
- 85) T.Nozaki et al, *Trans.Iron Steel Inst.Japan*, 18, p.330, (1978).
- 86) L.Ericsson, *Scand.J.Metall.*6, p.116, (1977).
- 87) K.Suzuki, et al; *ISIJ Inter.* 35, 1, p.34, (1995).
- 88) R.Abushosha, S.Ayyad and B.Mintz, *Mats. Sci. and Tech.* 14, p.346, (1998).
- 89) *Ibid.*, 14, p.227 (1998).
- 90) W.T.Lankford, *Metall.Trans.* 3, p.1331, (1972).
- 91) G.D.Funnell, in *Hot Working and Forming Processes*, The Metals Soc., London, p.104, (1979).



**Figura VI. 1 a, b, y c.** Microscopía electrónica de transmisión de una serie de precipitados de Nb que se encuentran intreraccionando con dislocaciones. Esta muestra corresponde a una de las barras de refuerzo laminadas en caliente (Acero B tabla III.1)III



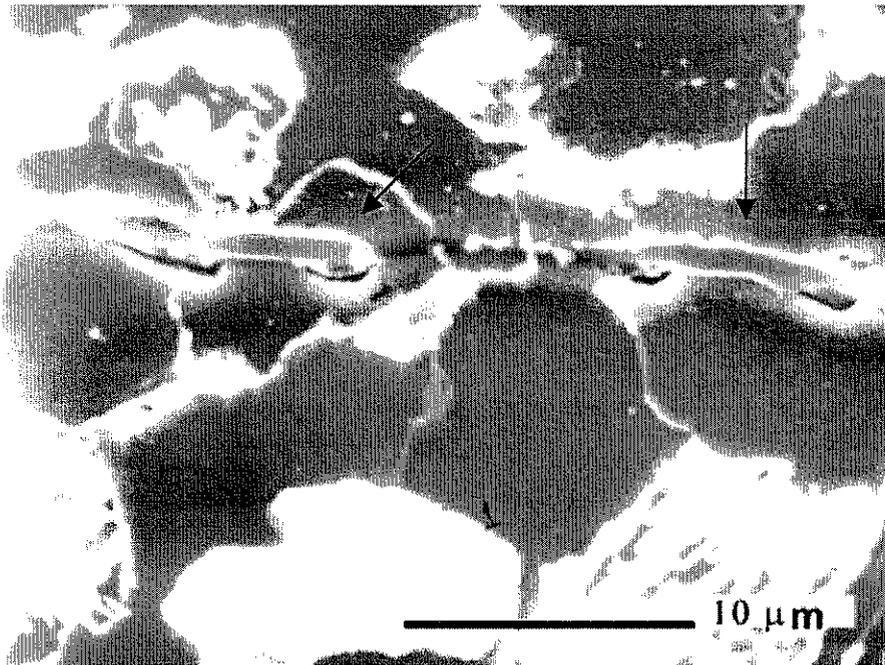
**Figuras VI.2 a y b.** Campo claro y oscuro de los precipitados grandes encontrados en las barras de refuerzo recalentadas a 1200 °C y deformadas.



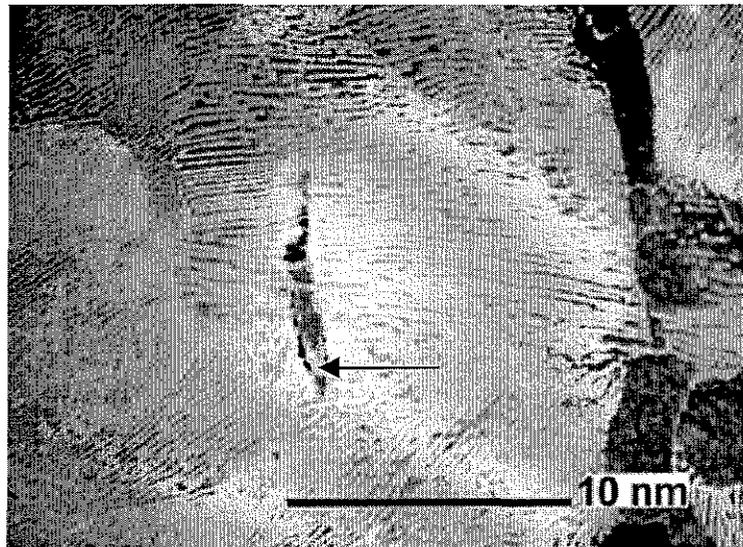
**Figuras VI.3 a y b.** Precipitados finos encontrados en barras de refuerzo.



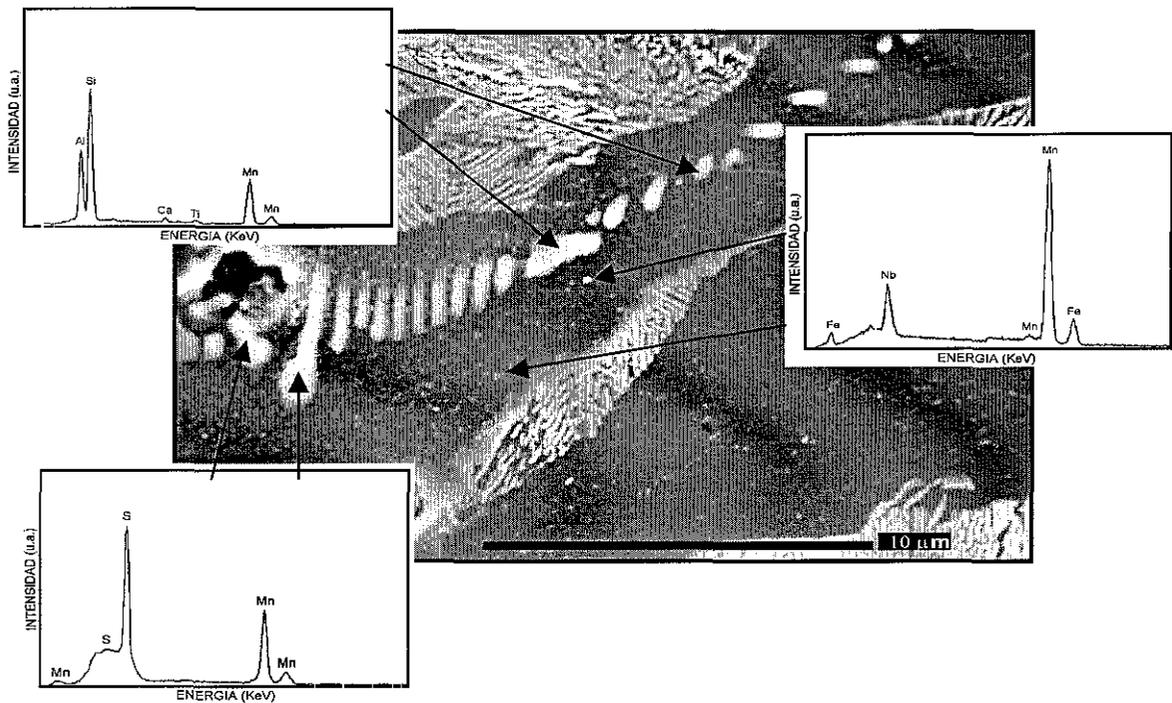
**Figura VI.4.** Forma de inclusiones encontradas en las palanquillas. Se observan inclusiones pequeñas globulares y alineadas en forma de hebras.



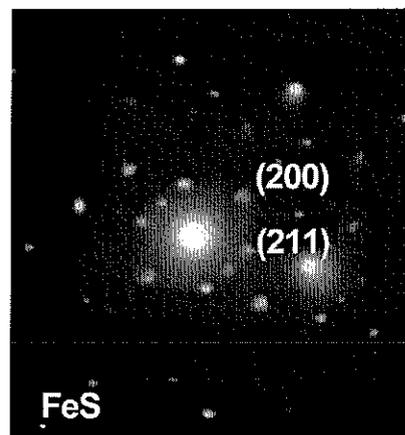
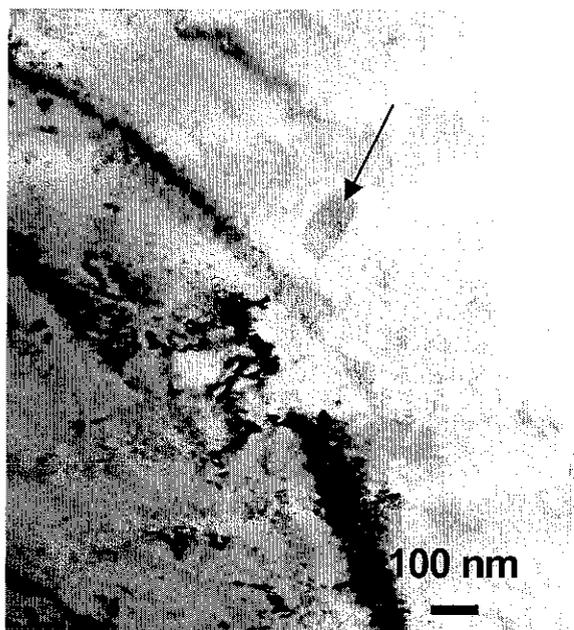
**Figura VI.5.** Inclusiones elongadas de MnS, observadas en las barras de refuerzo, y asociadas con el desgarramiento de la perlita.



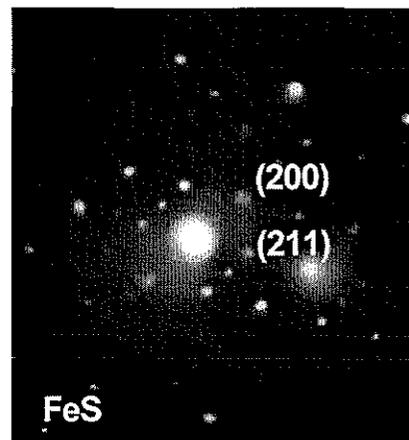
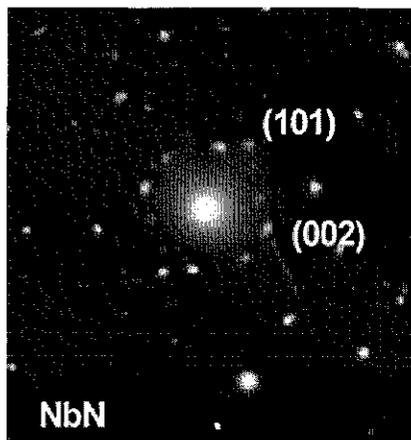
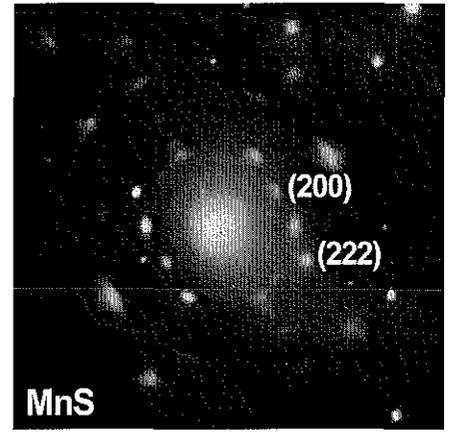
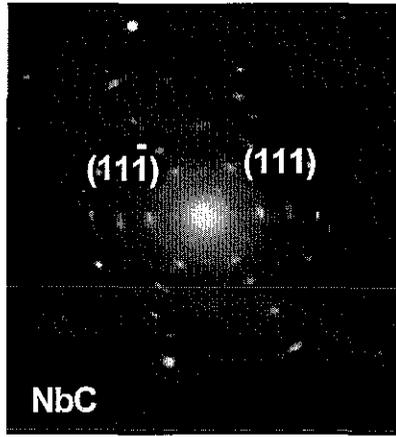
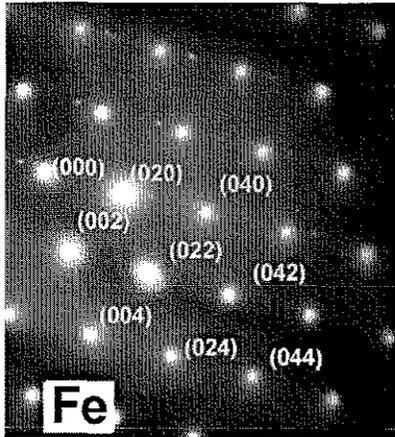
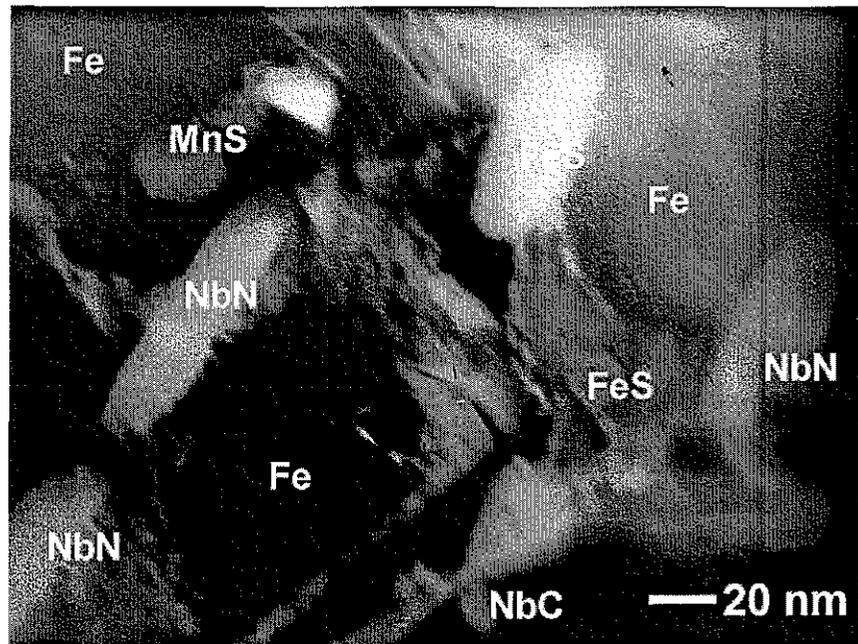
**Figura VI.6.** Inclusión elongada de MnS localizada en la fase perlítica de las barras de refuerzo.



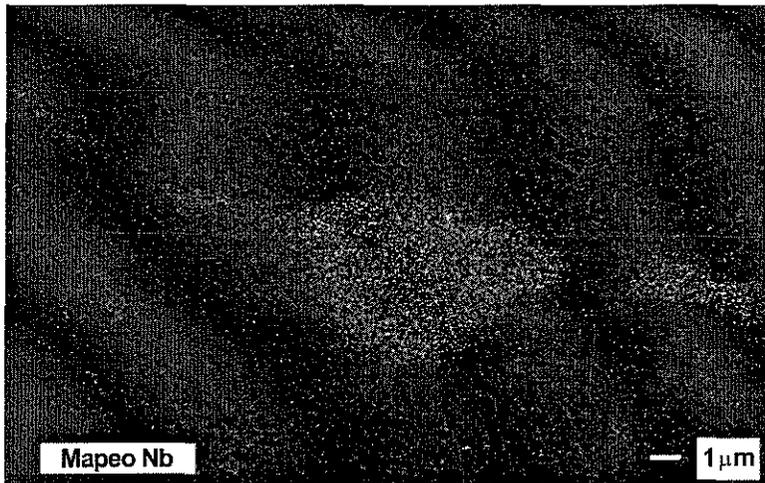
**Figura VI.7.** Tipo de segregación encontrada bordeando la región de la interfase de ferrita/perlita. Se muestran los patrones de EDX obtenidos en distintas regiones de la segregación observada en las palanquillas.



**Figura VI.8.** Imagen de TEM en donde se encontró la presencia de partículas compuestas de FeS en las palanquillas.



**Figura VI.9.** Imagen de TEM y los patrones de difracción correspondientes de las distintas partículas encontradas coexistiendo en las palanquillas.



**Figura VI.10.** Morfología de partículas encontradas en las palanquillas. La imagen de lado derecho corresponde a un mapeo de Nb efectuado en este tipo de partículas.

