



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



**“EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE DEFORMACIÓN EN CALIENTE Y EL GRANO AUSTENÍTICO PREVIO SOBRE LA RECRISTALIZACIÓN Y EVOLUCIÓN DE PRECIPITADOS EN UN ACERO HSLA CON DIFERENTES CONTENIDOS DE NB”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO EN MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA**

**PRESENTA**

**INGENIERO PABLO GERARDO RODRIGUEZ LÓPEZ**

**A170135**

**DIRECTOR DE TESIS**

**JOSÉ FEDERICO CHAVES ALCALÁ**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14  
REP 2017

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 20 del mes de Junio del 2019 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: E.S.I.Q.I.E.

para examinar la tesis titulada: "Efecto de los parámetros de deformación en caliente y el grano austenítico previo sobre la recristalización y evolución de precipitados en un acero HSLA con diferentes contenidos de Nb"  
por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	RODRÍGUEZ	Apellido Materno:	LÓPEZ	Nombre (s):	PABLO GERARDO
-------------------	-----------	-------------------	-------	-------------	---------------

Número de registro: A 1 7 0 1 3 5

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica

Después de la lectura y revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR**  **NO APROBAR**  la tesis, en virtud de los motivos siguientes:

---



---



---



---

Comisión Revisora de Tesis

DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ  
DIRECTOR DE TESIS  
13673-EI-18/6  
COLEGIADO TITULAR

DR. DAVID HERNÁNDEZ SILVA  
12329-EI-16  
COLEGIADO TITULAR

DR. JOSÉ ORTIZ LANDEROS  
12099-EB-16  
COLEGIADO TITULAR

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO  
12184-EI-16  
COLEGIADO TITULAR

DR. JAVIER DORANTES ROSALES  
12165-EI-16  
COLEGIADO TITULAR

Presidente del Colegio de Profesores



ESCUELA SUPERIOR DE  
INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN  
DRA. GUADALUPE SILVA OLIVERA



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, D.F. el día 21 del mes de Junio del año 2019, el (la) que suscribe Pablo Gerardo Rodríguez Lopez alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro A170135, adscrito(a) a IPN-ESIQIE, Departamento de ingeniería en Metalurgia y materiales, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. José Federico Chávez Alcalá y cede los derechos del trabajo titulado “Efecto de los parámetros de deformación en caliente y el grano austenítico previo sobre la recristalización y evolución de precipitados en un acero HSLA con diferentes contenidos de Nb”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones [metallmorph@hotmail.com](mailto:metallmorph@hotmail.com). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
Pablo Gerardo Rodríguez Lopez  
Nombre y firma del alumno(a)

## Contenido

INDICE DE FIGURAS.....	6
ÍNDICE DE TABLAS .....	10
ÍNDICE DE ECUACIONES .....	¡Error! Marcador no definido.
RESUMEN.....	11
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	12
Objetivos .....	13
Objetivo General.....	13
Objetivos Particulares .....	13
CAPÍTULO 2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS .....	14
2.1. Aceros Microaleados.....	14
1.2. Procesamiento Termomecánico En Aceros Hsla .....	16
1.3. Principios y prácticas de procesamiento controlado termomecánicamente, TMCP.....	24
1.3.1. Principios generales de la laminación controlada por recristalización, RCR y laminado controlado, CR. ....	24
1.4. Evolución de la microestructura durante el laminado en caliente.....	25
1.4.1. Tamaño de grano ferrítico.....	25
1.4.2. Tipo de ferrita formado durante el laminado en caliente .....	25
1.5. Precipitación .....	27
1.5.1. Precipitación en la Austenita.....	28
1.6. Control microestructural de la austenita.....	30
1.6.1. Condicionamiento de la austenita.....	30
1.6.2. Laminado en caliente convencional.....	30
1.7. Procesamiento termomecánico (TMP).....	31
1.8. Descripción de aceros microaleados de alta resistencia para tuberías.....	¡Error! Marcador no definido.
1.9. Estado del Arte.....	37
1.9.1. Crecimiento de grano austenítico .....	37
1.9.2. Solubilidad de carburos y nitruros en microaleados.....	39
1.9.3. Simulación TMP.....	¡Error! Marcador no definido.
1.9.4. Estudios de procesamiento térmico .....	41
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	¡Error! Marcador no definido.
2.1. Selección del material .....	¡Error! Marcador no definido.
2.1.1. Composición Química .....	¡Error! Marcador no definido.

2.2. Obtención de placas del acero HSLA.....	¡Error! Marcador no definido.
2.3. Procesamiento del material (estudio del laminado en caliente) .....	¡Error! Marcador no definido.
2.4. Variables del proceso .....	¡Error! Marcador no definido.
2.5. Estudios del Procesamiento Termomecánico (TMP) .....	¡Error! Marcador no definido.
2.6. Sistema de prueba de compresión en caliente (MTS) .....	¡Error! Marcador no definido.
2.7. Preparación de muestras MTS .....	¡Error! Marcador no definido.
2.8. Caracterización .....	¡Error! Marcador no definido.
2.8.1 Microscopía óptica .....	¡Error! Marcador no definido.
2.8.2. Microscopía Electrónica de Barrido MEB.....	¡Error! Marcador no definido.
2.9. Pruebas físicas.....	¡Error! Marcador no definido.
2.9.1. Compresión en caliente.....	¡Error! Marcador no definido.
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	¡Error! Marcador no definido.
3.1. Material en condiciones de estado Inicial.....	¡Error! Marcador no definido.
3.1.1. Análisis microestructural (Descripción de las metalografías).....	¡Error! Marcador no definido.
3.1.2. Propiedades mecánicas en condición de laminado inicial. ....	¡Error! Marcador no definido.
3.2. Precipitación .....	¡Error! Marcador no definido.
3.4. Análisis de precipitados.....	¡Error! Marcador no definido.
3.5. Disolución de precipitados.....	¡Error! Marcador no definido.
3.6 Análisis de precipitados en límites de grano de Alto ángulo $>45^\circ$ .....	¡Error! Marcador no definido.
3.7. TEM – Análisis de Precipitados (PPT analysis) .....	¡Error! Marcador no definido.
3.7.1. Bajo contenido de Nb .....	¡Error! Marcador no definido.
3.7.2. Medio contenido de Nb.....	¡Error! Marcador no definido.
3.7.3. Alto contenido de Nb.....	¡Error! Marcador no definido.
3.9. Crecimiento de grano austenítico .....	¡Error! Marcador no definido.
3.10. Análisis de EBSD durante la disolución de los precipitados .....	¡Error! Marcador no definido.
3.10.1. Condiciones de análisis Configuración y selección de muestras.....	¡Error! Marcador no definido.
3.10.2. Distribución de caracteres de límites de grano en condiciones seleccionadas .....	¡Error! Marcador no definido.
CONCLUSIONES.....	91
REFERENCIAS .....	92

## INDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1 Diagrama global de formabilidad de los aceros AHSS (Fuente: Keeler y Kimchi, 2014).....	15
Figura 2. 2 Producción de productos planos en China de 2009 a 2013 .....	15
Figura 2. 3 Características de crecimiento del grano de austenita en aceros que contienen diversas adiciones de microaleaciones .....	17
Figura 2. 4 Efecto de los precipitados finos de Nb (CN) en la temperatura de engrosamiento del grano de austenita (Tgc).....	18
Figura 2. 5 Ilustración esquemática de las diferentes microestructuras austeníticas resultado de distintas condiciones de deformación. ....	20
Figura 2. 6 Efecto de los elementos de soluto microaleantes en la temperatura de final de recristalización en un 0.07 C, 1.40 Mn, 0.25 Si. ....	22
Figura 2. 7 Diferentes rangos de tiempo de interpaso y su efecto sobre la temperatura de no recristalización (Tnr).....	23
Figura 2. 8 Procesos Termo-Mecánicos Controlados s. 1) La laminación controlada por recristalización y la refrigeración acelerada 2), la laminación controlada y enfriamiento acelerado y 3) la laminación controlada por recristalización o la laminación controlada con refrigeración por aire.....	24
Figura 2. 9 Micrografías ópticas de diversas microestructuras que aparecen en aceros HSLA enrollados y enfriados controlados. Fe - 0.03% C - 1.7% Mn y elementos de microaleación, excepto (d). (a) ferrita quasipoligosa + bainítica; (b) Ferrita bainítica y quasipoligosa, ambas (a) y (b) transformadas a partir de austenita recristalizada. (c) ferrita cuasipoligonal + ainítica, transformada a partir de austenita no cristalizada; (d) ferrita poligonal fina + perlita; (e) ferrita acicular y quasipolygonal; (f) ferrita quasipoligonal + bainítica + acicular, ambas (e) y (f) con fases menores enriquecidas en C.....	26
Figura 2. 10 Efecto de los precipitados de microaleantes en la microestructura del acero HSLA sobre la austenita y la ferrita. ....	27
Figura 2. 11 Comparación de los productos de solubilidad de los carburos y nitruros de microaleaciones, que muestran las mayores estabildades de los nitruros en relación con los de los carburos, y productos de solubilidad en ferrita más bajos que los de austenita. ....	28
Figura 2. 12 Curvas de precipitación típicas para carbonitruros de niobio en austenita después de una reducción del 50% del espesor mediante laminación en caliente.....	29
Figura 2. 13 Ilustración esquemática de los diferentes cambios del tamaño de grano durante ambas deformaciones, en el laminado convencional y el lamiando controlad por recristalización. ....	31
Figura 2. 14 La ilustración esquemática de microestructuras de austenita resulta de varias condiciones de deformación [47] .....	32
Figura 2. 15 Representación esquemática de la microestructura de austenita cuando se deforma por encima o por debajo de la temperatura de parada de recristalización, TRXN, de austenita.	

Obsérvese que los superíndices GB, DB, TB y NPD denotan la contribución al SV total a partir de límites de grano, bandas de deformación, límites gemelos y defectos casi planos. Además, D es la longitud del borde del cubo y R es la relación de reducción del balanceo [49]. (Sv= La densidad de defectos cristalinos casi planar).....	33
Figura 2. 16 Esquema de los procesos de laminado en caliente: (a) CHR de laminación en caliente convencional, (b) RCR de laminación controlada por recristalización, (c) CCR de laminación controlada convencional y (d) ICR de laminación controlada intensificada.....	34
Figura 2. 17 Periodos del desarrollo por los aceros de alta dureza para ductos.....	36
Figura 2. 18 Diagrama esquemático que muestra la relación entre la curvatura de límite de grano y el número de facetas de grano para polígonos de archivo de espacio (las flechas indican la dirección de migración de límite de grano).....	37
Figura 2. 19 Modelo 2D ideal para el crecimiento anormal del grano; (a) visión general del modelo; (b) detalles de la geometría de la interfaz.....	38
Figura 2. 20 Relación entre el tamaño de grano, D y de la partícula, d y la fracción volumétrica por tres modelos.....	39
Figura 2. 21 Temperaturas de disolución de carburos y nitruros de diferentes elementos microaleantes.....	40
Figura 3. 1 Plan de trabajo del Proyecto que se reporta (Recuadros naranjas), el resto del proyecto global (Recuadros de abajo).....	43
Figura 3. 2 Metodología seguida, incluyendo las pruebas de crecimiento de grano y el procesamiento termomecánico de los aceros HSLA.....	44
Figura 3. 3 Se muestra en a) los tres planchones experimentales de los sistemas de aleación con distinto contenido de Nb; en b) el corte transversal de cada una de las placas de donde se obtuvieron las probetas.....	46
Figura 3. 4 Esquema de las temperaturas de austenizado para cada una de las muestras.....	47
Figura 3. 5 Geometría de la forma del espécimen de compresión de deformación plana en una máquina de ensayos Gleeble-3500.....	49
Figura 4. 1 Micrografías ópticas de bajo (a-b), medio (c-d) y alto (e-f) contenido de carbono.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 4. 2 Gráficas en donde se muestra la disolución de los precipitados TiN, AlN, NbC y VC en relación con el contenido de Nb.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 4. 3 Imágenes de MEB de los materiales bajo Nb (a, d, g), medio Nb (b, e, h) y alto Nb (c, f, i) tratados térmicamente a 1150 °C, presentando zonas; intergranulares, límites de granos y puntos triples de cada uno de los materiales.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 4. 4 Imágenes de MEB de los materiales bajo Nb (a, d, g), medio Nb (b, e, h) y alto Nb (c, f, i) tratados térmicamente a 1200 °C, presentando zonas; intergranulares, límites de granos y puntos triples de cada uno de los materiales.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

Figura 4. 5 Imágenes de MEB de los materiales bajo Nb (a, d, g), medio Nb (b, e, h) y alto Nb (c, f, i) tratados térmicamente a 1225 °C, presentando zonas; intergranulares, límites de granos y puntos triples de cada uno de los materiales .....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 6 imagen de MET de un precipitado del material con bajo contenido de Nb, (a) la imagen FFT inversa y el patrón de difracción de electrones del precipitado;**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 7 Imágenes de MET de dos precipitados del material con medio contenido de Nb, (a-b) imágenes FFT inversas y el patrón de difracción de electrones de cada uno de los precipitados .....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 8 imagen de MET de un precipitado del material con alto contenido de Nb, (a) la imagen FFT inversa y el patrón de difracción de electrones del precipitado;**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 9 PPT epitaxial - 60min 1225 ° C - 0.05Nb.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 10 PPT epitaxial - 60min 1225 ° C - 0.07Nb.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 11 Límites de grano de alto ángulo 45°-60° (en verde) 60min 1300 ° C - 0.09Nb EBSD 1000x .....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 12 se observa límite de grano de alto ángulo (EBSD) ...**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 13 Campo blanco y campo oscuro, este último con patrón de difracción de electrones del área seleccionada. Bajo Nb .....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 14 Análisis químico mediante Espectroscopía de electrones dispersados EDS ... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 15 Campo blanco y campo oscuro, este último con patrón de difracción de electrones del área seleccionada. Medio contenido de Nb. ....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 16 Análisis químico mediante Espectroscopía de electrones dispersados EDS ... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 17 Campo blanco y campo oscuro, este último con patrón de difracción de electrones del área seleccionada. Medio contenido de Nb. ....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 18 Análisis químico mediante Espectroscopía de electrones dispersados EDS ... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 19 Campo blanco y campo oscuro, este último con patrón de difracción de electrones del área seleccionada. Medio contenido de Nb. ....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 20 .....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 21 .....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 22 .....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 23 Campo blanco y campo oscuro, este último con patrón de difracción de electrones del área seleccionada. Alto contenido de Nb. ....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 24 Análisis químico mediante Espectroscopía de electrones dispersados EDS ... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 25 .....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 26 Campo blanco y campo oscuro, este último con patrón de difracción de electrones del área seleccionada. Alto contenido de Nb .....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 27 Análisis químico mediante Espectroscopía de electrones dispersados EDS ... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 28 ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 29 Micrografías ópticas del grano pre-austenítico a distintas temperaturas de austenizado y a 30 minutos de permanencia. Picral al 5% por 15 seg. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 30 Micrografías ópticas del grano pre-austenítico a distintas temperaturas de austenizado y a 60 minutos de permanencia. Picral al 5% por 15 seg. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 31 ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 32 ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 33 ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 34 ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 35 ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 36 ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 4. 37 ..... **¡Error! Marcador no definido.**

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2. 1 Posible variación de la microestructura con la variabilidad del proceso .....	21
Tabla 2. 2 Factores que influenciaron el desarrollo de los aceros para ductos. ....	35
Tabla 3. 1 Composición química del Acero HSLA .....	45
Tabla 3. 2 Pasos y temperaturas de deformación en el ensayo de compresión en caliente.....	50
Tabla 4. 1 Composición química del acero microaleado HSLA con distintos contenidos de Nb .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 4. 2 Dureza Vickers (HV) condición de laminado inicial ...	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 4. 3 Composición química de los precipitados mostrados en las micrografías de la figura 4.3.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 4. 4 Composición química de los precipitados mostrados en las micrografías de la figura 4.4.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 4. 5 Composición química de los precipitados mostrados en las micrografías de la figura 4.5.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 4. 6 Elementos encontrados en el análisis químico para bajo contenido de Nb.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 4. 7 6 Elementos encontrados en el análisis químico para medio contenido de Nb ..	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 4. 8 Elementos encontrados en el análisis químico para medio contenido de Nb .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 4. 9.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 4. 10.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 4. 11.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 4. 12.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

## RESUMEN

Los aceros de alta resistencia microaleados o HSLA (High Strength Low Alloy) son una familia de aceros ampliamente empleados para diversas aplicaciones estructurales en los que se busca una buena ductilidad para su procesamiento y altas resistencias mecánicas. Existen diversas combinaciones de microaleantes que otorgan diferentes beneficios para el procesamiento y para las propiedades finales, tales como la nucleación de granos finos de ferrita, evitar el crecimiento de grano austenítico en la deformación en caliente y endurecer el producto final por la precipitación de carburos muy finos y bien distribuidos, generalmente en los límites de grano. Sin embargo, es difícil tomar los resultados previos reportados para la producción industrial sin estudios propios.

Este trabajo estudia el efecto que tiene el Niobio como elemento microaleante en un acero microaleado de bajo contenido de carbono en la primera etapa de deformación en caliente, así como su efecto en las propiedades mecánicas y microestructurales del material. Se analiza su comportamiento como formador de carburos, nitruros o carbonitruros, y su efecto en términos del control de tamaño de grano austenítico mediante el efecto del anclaje que tienen los precipitados de Niobio debidos a la baja solubilidad que presenta a altas temperaturas.

Para ello se analiza su efecto retardador del crecimiento de grano austenítico durante el recocido previo a la laminación, para lo que se evalúan diferentes temperaturas y tiempos de austenizado, así como su efecto retardador de la recrystalización a diferentes temperaturas de deformación en caliente y su efecto endurecedor del acero.

Se emplea el procesamiento termomecánico denominado laminación de recrystalización controlada (Recrystallisation Controlled Rolling) RCR, y la inhibición del crecimiento del grano austenítico.

Mediante la caracterización de los aceros procesados por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de electrones retro dispersados (Electron Backscattering diffraction) EBSD, así como las pruebas físicas, se estableció los parámetros de procesamiento y contenidos de Nb adecuados para controlar el crecimiento del tamaño de grano austenítico mediante el anclaje de precipitados de Nb en los límites de grano con tamaños menores a 100 micras y distribución adecuada, que permitan continuar la secuencia industrial de laminación de este tipo de aceros.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

A pesar de que el procesamiento de los aceros HSLA se ha desarrollado por décadas, los nuevos requerimientos de propiedades mecánicas para aplicaciones modernas generan nuevos diseños en composición química de este tipo de aceros, así como la aplicación de secuencias de procesamiento termomecánico más controladas. Aunado a esto, las diferencias en el equipamiento entre una planta y otra hace necesario el desarrollo de prácticas experimentales iniciales para definir los parámetros de operación en que los aceros serán procesados en planta, así como de una caracterización cuidadosa del desarrollo microestructural de los aceros, así como de sus propiedades en forma previa al inicio de su obtención industrial.

### JUSTIFICACIÓN

Como punto de partida de este trabajo, el colaborador industrial plantea el diseño de la secuencia de obtención por tratamiento termomecánico de alta temperatura de aceros HSLA X80 para tubería mediante el empleo de altos contenidos de Niobio en la composición. Se busca obtener ventajas en las propiedades mecánicas, como una muy alta tenacidad al impacto, principalmente de placas y láminas, orientadas a la industria de ductos para transporte de gas y petróleo, industria automotriz, entre otras. Específicamente se busca determinar los parámetros de procesamiento termomecánico para obtener las mejores propiedades de un acero microaleado alto en Nb para la fabricación de tubería de transporte de hidrocarburos para trabajo a bajas temperaturas, en lo referente al control de tamaño de grano y de tamaño y distribución de precipitados.

Los aspectos que se desean estudiar en este trabajo son los siguientes:

- Efecto de los elementos microaleantes sobre el comportamiento del tamaño de grano austenítico durante el calentamiento de las barras a temperaturas arriba de 950°C para el inicio del laminado, la formación de precipitados y la obtención de un refinamiento de grano en la zona austenítica.
- Efecto de los parámetros de procesamiento sobre la formación, tamaño, distribución y crecimiento de los carburos y nitruros, si lo hacen combinados o separados.
- Temperatura de disolución del tipo de los precipitados que se formen.
- Efecto del contenido de Nb de 0.02 a 0.08 %.
- Aplicación de nuevos conceptos de la recristalización de austenita controlada por laminación (RCR) para la obtención de estructuras finas de austenita por laminación a temperaturas elevadas.

Sobre la base de la falta de información sobre los estudios relacionados con la Distribución Característica Del Límite Del Grano (Grain Boundary Characteristic Distribution) GBCD sobre el control de grano austenítico de los aceros de baja contenido de carbono microaleados, este trabajo se centrará en la hipótesis de que el mecanismo de des anclaje para la movilidad del límite de grano

puede ser comprendido por Cuantificación del tipo de GBCD y su correlación con la presencia o ausencia de precipitados ricos en Nb que ejercen fuerzas de anclaje contra las fuerzas impulsoras para el crecimiento del grano, lo que permite, en consecuencia, proporcionar una nueva visión de la cinética del comportamiento de crecimiento del grano austenítico en aceros microaleados al Nb de bajo carbono. Para ello se analizará el proceso de disolución de partículas de NbC estables en aceros bajos en carbono que contienen Ti. Esta parte del estudio utilizará el análisis de EBSD después de los tratamientos de retención isotérmicos seleccionados, así como el análisis de concentración de solutos en microaleación, tanto en la matriz como a lo largo de los límites de grano a través de la técnica del analizador electrónico de sondas.

El presente proyecto tiene por lo tanto los siguientes objetivos:

## **Objetivos**

### **Objetivo General**

Determinar el efecto del Nb en la formación de precipitados que desempeñan un papel en las fuerzas de anclaje para el Control del Tamaño de Grano Austenítico en condiciones específicas para un tratamiento térmico y ciclos térmicos seleccionados.

Proporcione una nueva visión del papel de la Distribución Característica Del Límite Del Grano (GBCD) durante el proceso de disolución de partículas de NbC estables en aceros bajos en carbono que contienen Ti. Esta parte del estudio utilizará el análisis de EBSD después de los tratamientos de retención isotérmicos seleccionados, así como el análisis de concentración de solutos en microaleación, tanto en la matriz como a lo largo de los límites de grano a través de la técnica del analizador electrónico de sondas.

### **Objetivos Particulares**

1. Estudiar el efecto de adición del Niobio de 0.05 a 0.09 % en la austenización y el crecimiento de grano austenítico con la temperatura.
2. Analizar la temperatura de disolución de precipitados en función de los contenidos de Nb.
3. Determinar la temperatura de recristalización y de no-recristalización durante la deformación en caliente.
4. Evaluar la variación de las propiedades mecánicas y microestructurales en función de los parámetros de laminación en caliente de aceros microaleados con Nb.

## CAPÍTULO 2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

### 2.1. Aceros Microaleados

Los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA) son producto de una tecnología en la que se adicionan elementos microaleantes de alta afinidad por el carbono y se procesa termomecánicamente el acero dando como resultado un material con mejores propiedades, dado que se controla la microestructura del acero. Los elementos de microaleación se requieren en pequeñas concentraciones y son formadores de carburos, nitruros y carbonitruros. Para el tratamiento termomecánico, el acero es recalentado a temperaturas máximas de 1250°C y luego laminado a alta temperatura, deformando el acero mediante una serie de pasos de deformación hasta que la temperatura disminuye hasta valores mayores a 750°C dependiendo de la composición química del acero. Los elementos microaleantes reaccionan con elementos como el carbono, el nitrógeno y el azufre, que siempre están presentes en el acero. Aun a relativamente bajas temperaturas su afinidad induce a la precipitación de fases. A temperaturas elevadas, es decir, en el rango austenítico, los compuestos tienden a disolverse parcial o totalmente en la matriz del acero. La disolución y la precipitación son fundamentales en las propiedades del acero.

Aunque se presente el endurecimiento por precipitación de finos carbonitruros, los cambios subestructurales de las mezclas de austenita-ferrita en el rolado en caliente también contribuyen a la resistencia de los aceros. La microestructura final que resulta es de pequeños granos ferríticos y favorecen la mejoría de las propiedades del acero como son resistencia a la tensión o al impacto. (Enrique, Gonzalez, 2002)(Al-hajeri, 2005)

En la figura 2.1, se puede observar un diagrama de Ashby en donde se presenta de forma muy general, las propiedades de resistencia y elongación de los aceros HSLA, y si bien no son los más resistentes del diagrama, a partir de ellos se desarrollaron la mayoría de los aceros de mayor resistencia que vemos en el diagrama.

Fundamentalmente son tipo C-Mn, contienen 0.15% de elementos aleantes, principalmente: Nb, Ti, V. Se laminan o forjan en caliente a temperaturas controladas y sus propiedades mecánicas y microestructurales están principalmente en función de:

- Composición química
- Cantidad de elementos microaleados
- Condiciones del procesamiento termomecánico
- Afinamiento de grano y endurecimiento por precipitación durante el enfriamiento de la ferrita.

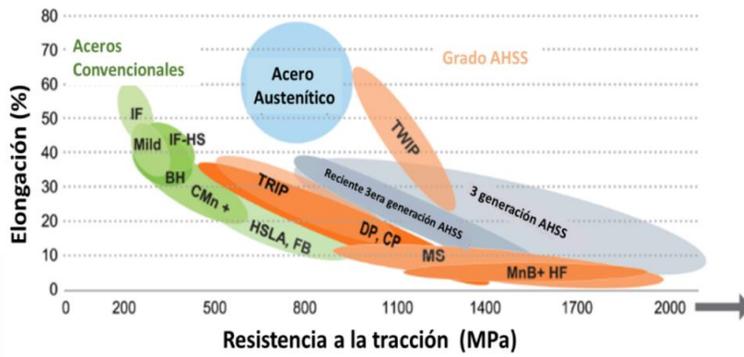


Figura 2. 1 Diagrama global de formabilidad de los aceros AHSS (Fuente: Keeler y Kimchi, 2014)

Es importante destacar que el uso de aceros HSLA han ido en aumento, tan solo en China podemos ver un gráfico de barras (Figura 2.2) que nos muestra en qué áreas se emplea mayormente este tipo de aceros desde el 2009 a 2013, esto nos muestra que el uso de este acero se ha incrementado.

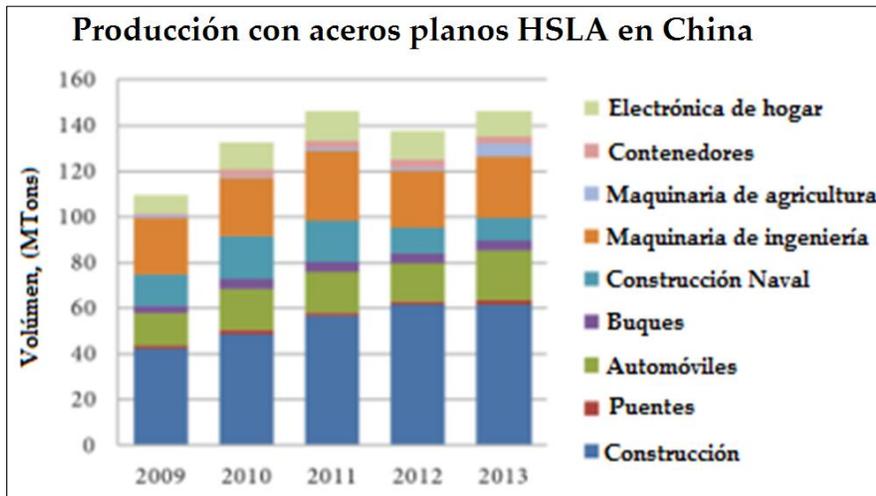


Figura 2. 2 Producción de productos planos en China de 2009 a 2013

## 2.2. Procesamiento Termomecánico En Aceros Hsla

El objetivo principal del TMP (Thermomechanical Processing) de los aceros HSLA es refinar los granos de ferrita, lo que aumenta simultáneamente tanto la resistencia, ductilidad y tenacidad a la fractura a baja temperatura. En este proceso, la laminación en caliente se lleva a cabo en dos etapas. La primera fase de deformación (laminación en bruto) se lleva a cabo a temperaturas elevadas (1050 a 1250 °C) para refinar los granos secundarios de molde por recristalización estática. Después de esto se controla en enfriamiento de la lámina para que la temperatura caiga por debajo de 900°C y entonces se lleva a cabo la segunda etapa de deformación (terminado).

### *Temperatura de precalentamiento*

El principal objetivo del recalentamiento del planchón es homogeneizar la temperatura para generar un correcto y uniforme crecimiento de grano austenítico y asegurarse de que todos los elementos microaleados estén en completa solución sólida. La elección de la temperatura de recalentamiento para un acero microaleado dado determina tanto el tamaño de grano inicial como el contenido de soluto de elemento de microaleación inicial de la austenita. La figura 3 muestra las características del comportamiento de engrosamiento del grano de la austenita durante el recalentamiento para diversas adiciones de microaleaciones. (Cuddy & Raley, 1983)

El lado izquierdo de la región rayada de las curvas representa la supresión de la recristalización primaria, y en la región rayada, se produce la **temperatura de crecimiento del grano (Tgc)** para cada acero. En la Tgc, coexiste una región de granos primarios y secundarios mezclados. A temperaturas más altas, ocurre la recristalización secundaria. La temperatura de engrosamiento del grano está controlada por la estabilidad y la solubilidad de los precipitados, que están fijando los granos de austenita. La estabilidad de estos precipitados está controlada por su composición. Para la mayoría de los grados comerciales de acero, se espera una solución completa de VC a 920 C y VN a temperaturas más altas, mientras que Nb (CN), AlN y TiC requieren temperaturas en el rango de 1150-1300 C (Llewellyn, "Steels, Metallurgy and Applications", Reed International, 1992, pp 75)

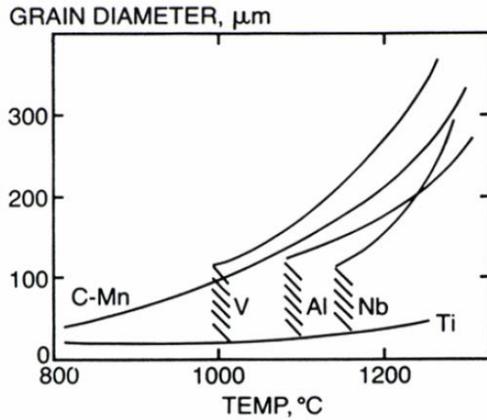


Figura 2. 3 Características de crecimiento del grano de austenita en aceros que contienen diversas adiciones de microaleaciones

Los precipitados en aceros Nb-V que contienen un alto contenido de N son más estables y son responsables de los finos granos de austenita que se observan después del recalentamiento a temperaturas de hasta 1200 C (AlOgab, Matlock, Speer, & Kleebe, 2007). TiN es el compuesto más estable y se espera poca disolución a temperaturas de recalentamiento normales. Los productos de solubilidad juegan un papel vital en la comprensión de la metalurgia física del acero microaleado, especialmente aquellos aspectos que están relacionados con los fenómenos relacionados con la precipitación. Los productos de solubilidad pueden verse influenciados por la presencia de elementos que no participan directamente en la reacción de precipitación. Este efecto se produce a través de la influencia de los elementos de tercer orden y superior en la solución sobre los coeficientes de interacción, y por lo tanto las actividades, para Nb y C en la austenita. Los terceros solutos elementales que aumentan la actividad de Nb o C, a través de un coeficiente de interacción positivo, disminuyen su solubilidad, mientras que aquellos que disminuyen la actividad a través de coeficientes negativos lo aumentan. Las relaciones de productos de solubilidad se han publicado y se pueden encontrar en otros lugares (ref12,35,39a).( A.J. DeArdo, "Fundamental Metallurgy of Nb in Steels", The International Symposium Niobium 2001, AIME-TMS, 2001)(Cao, Yang, Chen, Wang, & Zhao, 2015)( K. Narita, Transactions from the Iron and Steel Institute, Japan, vol 15)

(ref13a)( R.M. Poths, R.L. Higginson, and E.J. Palmiere, "Complex Precipitation Behavior in a Microalloyed Plate Steel", Scripta Materiala , vol 44, 2001, pp 147) investigaron el comportamiento de disolución de los precipitados complejos durante el recalentamiento a 1150 C. Encontraron una gran cantidad de precipitados que contienen Nb y Ti. El rango de tamaños observado fue de 70-150 nm. El mapeo elemental de estos precipitados mostró que las partículas

internas son ricas en Ti y N. NbC estaba situado en la capa externa, lo que sugiere que NbC se nucleó en partículas preexistentes ricas en Ti. A 1200 C, encontraron menos partículas, todas ellas con cantidades más pequeñas de Nb, y el tamaño oscilaba entre 40-100 nm. Esto sugiere que a esta temperatura de recalentamiento, más Nb se ha puesto en solución en la austenita. A 1250 C, encontraron muchas menos partículas, con un rango de tamaño más pequeño y pequeñas trazas de Nb. El comportamiento de engrosamiento del grano de austenita para varios aceros Nb y V se ha investigado ampliamente (ref14,15,83a). Se ha demostrado que los aceros Nb tienen temperaturas de engrosamiento de grano más altas que los aceros en V. Se produce una temperatura máxima de engrosamiento del grano en la relación estequiométrica en aceros Nb, mientras que para los aceros V esto es menos marcado. En los aceros Nb, esto se debe al hecho de que la fracción de volumen estimado de precipitados finos de Nb (CN) es un máximo en esta relación (ref15a). Al aumentar el Nb, se refina el tamaño del grano de austenita a todas las temperaturas de hasta 1200°C, presumiblemente debido a Nb (CN) no disuelto. El efecto sobre los precipitados finos en el control de la  $T_{gc}$  se confirma por la relación mostrada en la Figura 4 ref (16a), donde la  $T_{gc}$  aumenta al aumentar la cantidad de precipitados finos de Nb (CN).

Sin embargo, existe un tamaño de grano de austenita limitante por debajo del cual incluso los contenidos más altos de Nb no pueden producir refinamiento adicional. Este tamaño de grano limitante aumenta al aumentar la temperatura debido tanto a la solución del Nb (CN) como al engrosamiento de las partículas. Para una fracción de volumen de partícula constante, el aumento del tamaño de partícula con el aumento de la temperatura da como resultado un tamaño de grano de austenita más grueso.

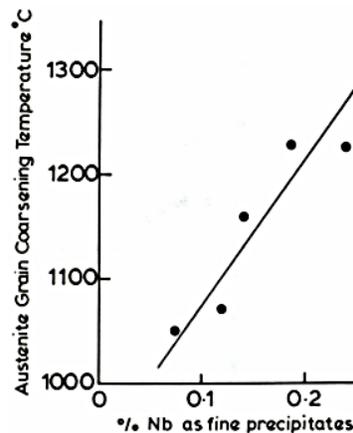


Figura 2. 4 Efecto de los precipitados finos de Nb (CN) en la temperatura de engrosamiento del grano de austenita ( $T_{gc}$ )

En el recocido de la etapa de crecimiento del grano, los granos recristalizados crecen a expensas de otros granos recristalizados. La fuerza impulsora para el crecimiento del grano es la reducción de la energía asociada con los límites del grano. Los principios importantes incluyen:

1. Los límites tienden a moverse hacia el centro de curvatura.
2. Los ángulos diedros entre tres límites de grano promedian 120 °.

### ***Temperatura de laminado***

El principal objetivo metalúrgico de esta etapa del proceso es lograr el más fino refinamiento de tamaño de grano austenítico recristalizado, aproximadamente a 1000°C. En esta etapa toma lugar la mayor deformación plástica y se obtiene un refinamiento de grano austenítico mediante la recristalización.

El objetivo metalúrgico de la fase de laminación de desbaste es lograr el tamaño de grano de austenita recristalizado más fino posible antes de la etapa de acabado, y se completa a temperaturas superiores a 1000 C. Durante la etapa de desbaste, se produce la mayor parte de la deformación plástica y refinado de grano austenítico a través de la recristalización se logra. En la práctica de laminado en placa industrial, el tiempo de interpaso durante el cual una placa puede experimentar un cambio estructural estático es de aproximadamente 20-30 segundos. En balanceo en tándem, el tiempo de interpaso es inferior a 5 segundos. Durante este período de tiempo entre pasadas, pueden tener lugar tanto la recristalización como la precipitación, compitiendo entre sí. Kwon (ref. 22a) mostró que la recristalización en aceros Nb precede a la precipitación a 1000°C, lo que da como resultado una estructura de grano parcialmente recristalizada durante el tiempo de interpaso. Este régimen de recristalización parcial debe evitarse en la etapa de laminación en caliente de deformación en caliente para beneficiar la uniformidad del grano y las propiedades mecánicas de los productos finales. Por lo tanto, los pases de desbaste deben completarse a una temperatura superior a 1000 C. Una característica importante de la microestructura de austenita resultante es el tamaño del grano. Siempre que se complete la recristalización, se puede obtener un refinado de grano repetido de un soporte a otro, con el tamaño de grano recristalizado dado por (ref23a).

$$d_{rex} = A d_0^{1/3} \varepsilon^{-p} \exp(-Q_{gx} / RT) \quad \text{for } d_{rex} < d_0$$

donde 'd<sub>0</sub>' es el tamaño de grano inicial, 'ε' es la deformación aplicada, 'R' es la constante de gas, 'Q<sub>gx</sub>' es un parámetro de energía de activación y 'A' y 'p' son parámetros dependientes del material.

### ***Temperatura de acabado***

Mientras la temperatura de deformación decae, el progreso de la recristalización va en decremento y se observa una microestructura parcialmente recristalizada.

El rango de comportamiento de la austenita durante la deformación en caliente a diferentes temperaturas de acabado se puede observar en la Figura 2.5 (ref24a). Esta figura muestra la influencia de la temperatura de deformación y la cantidad de deformación sobre la microestructura de la austenita recrystalizada de manera estática. A medida que disminuye la temperatura de deformación, de modo que el progreso de la recrystalización se vuelve cada vez más difícil, se observa una microestructura parcialmente recrystalizada. Esta microestructura a menudo se denomina dúplex debido a un tamaño de grano no uniforme. Cuando se aplican reducciones a temperaturas por debajo de la temperatura de no recrystalización ( $T_{nr}$ ), los granos de austenita se alargan en la dirección de laminación, y se forman gemelos y bandas de deformación en los granos no recrystalizados. A medida que la temperatura disminuye, la recrystalización se vuelve más difícil y alcanza una etapa en la que cesa. Cuddy (ref24a) ha definido la "temperatura de parada de recrystalización" como la temperatura a la que la recrystalización es incompleta después de 15 segundos, después de una secuencia particular. Una microestructura completamente no recrystalizada está presente cuando la deformación ocurre por debajo de la temperatura de detención de la recrystalización de la austenita.

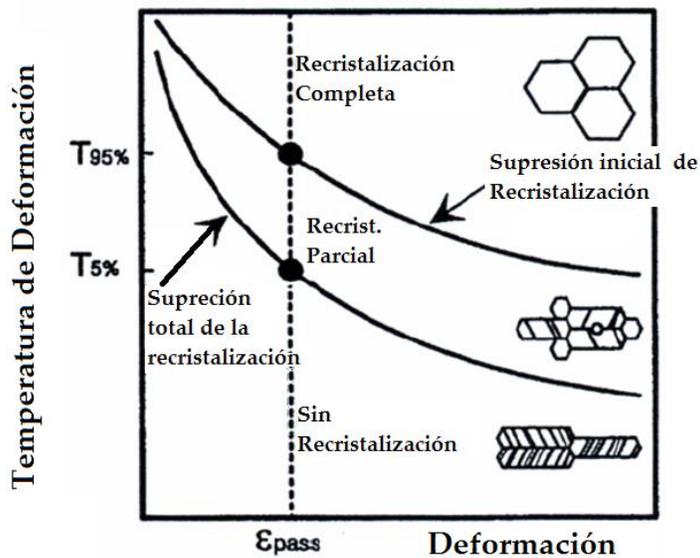


Figura 2. 5 Ilustración esquemática de las diferentes microestructuras austeníticas resultado de distintas condiciones de deformación.

Para cada uno de los pasos mencionados en la figura 2.5, hay una reacción del material que se manifiesta en la microestructura del mismo, en la figura 3 observamos las distintas microestructuras del material asociados a cada uno de estos pasos.

Tabla 2. 1 Posible variación de la microestructura con la variabilidad del proceso

Variación de pasos del proceso	Efecto en la Microestructura
Temperatura de recalentamiento	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Disolución de precipitados</li> <li>• Crecimiento de grano Austenítico</li> </ul>
Laminado en caliente	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recristalización</li> <li>• Crecimiento de grano</li> <li>• Desarrollo de Textura</li> </ul>
Temperatura de Acabado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Precipitación</li> <li>• Grado de Recristalización</li> <li>• Transformación <math>\gamma - \alpha</math></li> </ul>

En la Tabla 2.1 podemos observar el efecto que tienen los precipitados derivados de los elementos microaleantes, tanto en la austenita como en la ferrita, dado que uno de los principales objetivos del tratamiento termomecánico es controlar la velocidad y forma en la que se forma la ferrita, por lo tanto debemos controlar también la formación de la austenita, y los precipitados tienen precisamente esa función. Los precipitados disminuyen el tamaño de grano en ambas fases, además de disminuir la recristalización en la austenita promoviendo también la nucleación de ferrita y generando en la ferrita endurecimiento por precipitación.

En la figura 2.6 podemos observar el efecto que tienen los elementos microaleados en los HSLA sobre la temperatura final de recristalización, en este caso vemos que el Niobio es el elemento que más aumenta la temperatura necesaria para que se de la recristalización, además de que se requiere de muy poca cantidad como elemento microaleante, en cambio, en el lado opuesto, está el Vanadio, que además de que necesita mayor cantidad de él, también incrementa a temperatura de recristalización.

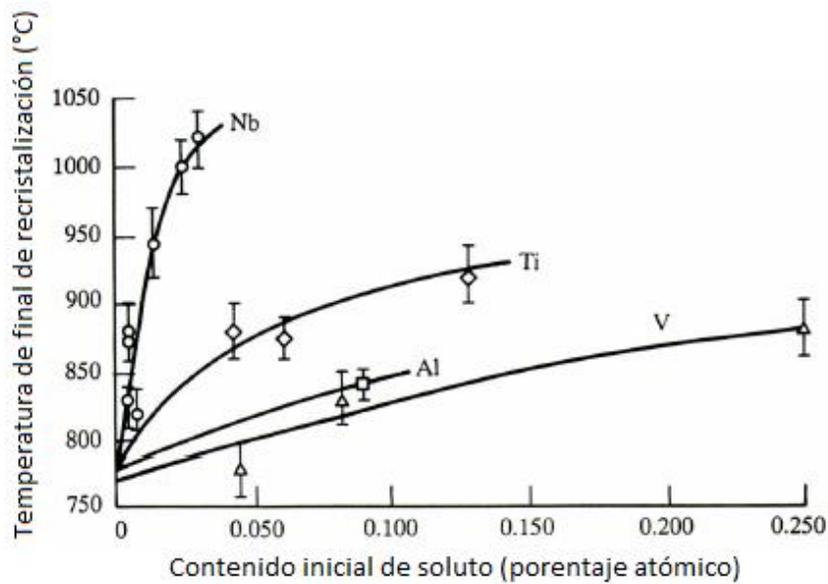


Figura 2. 6 Efecto de los elementos de soluto microaleantes en la temperatura de final de recristalización en un 0.07 C, 1.40 Mn, 0.25 Si.

Bai y Sue (ref29a) demostraron en experimentos realizados en una máquina de torsión, que existen dos curvas diferentes de temperatura de no recristalización ( $T_{nr}$ ) frente al tiempo, Figura 7. En la primera, no hay precipitación (línea discontinua). Los tiempos de interpaso son cortos, y la precipitación estática no puede tener lugar y solo los átomos de soluto controlan la velocidad de recristalización, cuya extensión disminuye a medida que aumentan los tiempos. En la otra curva, ocurre la precipitación. Esto se caracteriza por largos tiempos de interpolación, y la precipitación retarda la recristalización y  $T_{nr}$  se desplaza desde la línea discontinua a la curva sólida en la etapa II. En la última etapa, el retraso de la recristalización debido a la precipitación se debilita porque el precipitado se vuelve más grueso y, por lo tanto, la  $T_{nr}$  disminuye. Sin embargo, debe señalarse que los tiempos de interconexión en condiciones industriales varían de 0,1 a 30 segundos.

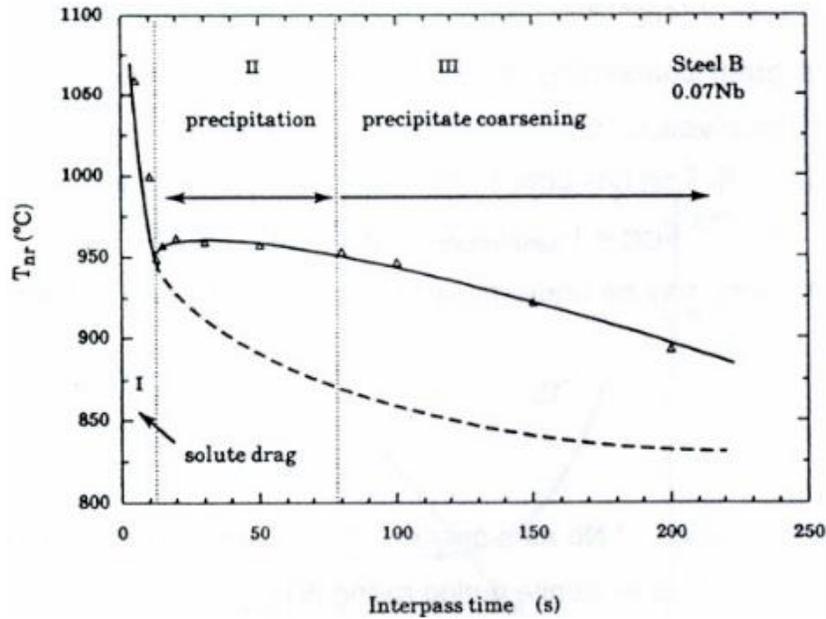


Figura 2. 7 Diferentes rangos de tiempo de interpaso y su efecto sobre la temperatura de no recristalización ( $T_{nr}$ )

En otras palabras, los átomos de soluto Nb pueden retardar la recuperación y la recristalización hasta la ocurrencia de precipitación inducida por deformación debido a un efecto de arrastre de soluto, mientras que la precipitación inducida por deformación retarda el inicio y el progreso de la recristalización.

## 2.3. Principios y prácticas de procesamiento controlado termomecánicamente, TMCP

### 2.3.1. Principios generales de la laminación controlada por recristalización, RCR y laminado controlado, CR.

Se puede obtener una buena combinación de resistencia, tenacidad a la fractura y soldabilidad de los aceros HSLA con microaleación en V en condiciones de laminación en caliente mediante una cuidadosa elección del proceso termomecánico controlada. (TMCP) Figuras 2.8.

La mejora en las propiedades de las placas, productos largos, tiras y forjados se asocia con diferentes mecanismos de endurecimiento, de los cuales el más importante es el refinamiento del grano, mediante el cual se mejoran la resistencia y la tenacidad al mismo tiempo. Para obtener un refinamiento de ferrita óptimo, es necesario maximizar el área de límite de grano de austenita por unidad de volumen en el inicio de la transformación de fase. Esto puede lograrse mediante laminación controlada a baja temperatura (CR) o mediante laminación controlada por recristalización (RCR), cuando la temperatura de laminación del acabado es relativamente alta (véase la Fig. 2.8).

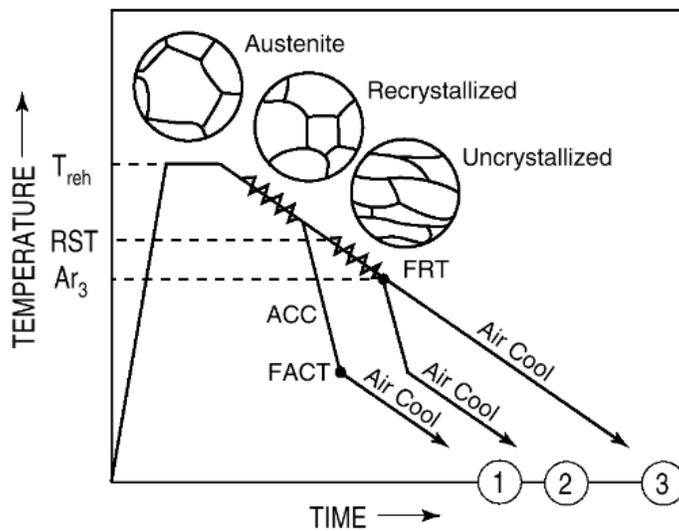


Figura 2. 8 Procesos Termo-Mecánicos Controlados s. 1) La laminación controlada por recristalización y la refrigeración acelerada 2), la laminación controlada y enfriamiento acelerado y 3) la laminación controlada por recristalización o la laminación controlada con refrigeración por aire.

El objetivo de la laminación controlada por recristalización (RCR) es utilizar el refinamiento del grano por recristalización repetida de la austenita. La estructura de austenita fina se retiene durante los retardos entre pasadas y durante el enfriamiento hasta Ar3 mediante una dispersión adecuada de partículas de segunda fase que junto con el enfriamiento acelerado (ACC) conducen posteriormente a una minimización del tamaño de grano de la ferrita después de la transformación. El concepto de RCR es atractivo, ya que es un proceso relativamente sencillo y de alta productividad, y puede aplicarse en molinos convencionales. Este procedimiento es intrínsecamente más económico que el laminado controlado a bajas temperaturas de laminado (menor que la temperatura de parada de recristalización, RST) y también se presta para su uso en molinos que no son lo suficientemente fuertes para prácticas de laminado controladas a baja temperatura y para el laminado de productos largos con alta temperatura de acabado inherente.

La clave del éxito con el procesamiento de TMCP es definir calendarios continuos que combinen un grado máximo de refinamiento microestructural con cargas rodantes aceptablemente bajas, buen control de forma y alta productividad. En este contexto, los modelos de computadora para el cálculo del desarrollo de la microestructura y la evolución de los precipitados durante la laminación en caliente (5.14-5.17) son invaluable para el diseño de los calendarios de laminación. ref(51)

## **2.4. Evolución de la microestructura durante el laminado en caliente**

### **2.4.1. Tamaño de grano ferrítico**

Los tamaños finos de granos de ferrita se pueden desarrollar a partir de granos de austenita no cristalizados altamente deformados que se retienen en aceros tratados con niobio y se laminan a bajas temperaturas en el rango austenítico. Alternativamente, el refinamiento del grano de ferrita puede resultar de granos finos de austenita recristalizados, donde el soluto niobio o los precipitados inducidos por deformación inhiben el crecimiento del grano después del proceso de recristalización. Este último proceso se observa en el acabado de aceros laminados a altas temperaturas (950-1050 C) (ref40a).

En aceros limpios, los sitios de nucleación más reveladores para la transformación de austenita a ferrita son los límites de grano de austenita con preferencia a los bordes y esquinas, y en cierta medida también las bandas de deformación dentro del grano.

### **2.4.2. Tipo de ferrita formado durante el laminado en caliente**

Los aceros HSLA de muy bajo contenido en carbono tienen diversas mezclas de productos de transformación intermedia, como ferrita acicular, bainita granular, etc., lo que da lugar a una confusión en la terminología y las identificaciones microestructurales. Estas diversas microestructuras se forman dependiendo de los parámetros de procesamiento durante el procesamiento termomecánico del acero microaleado. Los aceros con una tendencia de 0.1% a

0.01% C, muestran un tipo de microestructura compuesta que consta de matrices  $\alpha$  y islas de fases secundarias enriquecidas en C.

Durante el procesamiento termomecánico, la austenita transformante está, en general, fuertemente deformada y la microestructura austenítica a veces no se recrystaliza por completo, de modo que la microestructura resultante puede tener diferentes estructuras de ferrita, fases secundarias enriquecidas en C, perlita y precipitados. Las diferentes microestructuras que se pueden encontrar dependerán de la transformación de austenita recrystalizada y no recrystalizada. Por lo tanto, la temperatura final de acabado y el grado de deformación, así como la temperatura de transformación (temperatura de bobinado), tienen un impacto directo sobre la microestructura final. Algunas de las diferentes microestructuras que se pueden encontrar son los aceros HSLA que se muestran en la Figura 2.9 (ref42a), y estos pueden incluir:

Ferrita de Widmanstätten, ferrita poligonal, cuasi poligonal, ferrita bainítica, martensita de listón y ferrita acicular

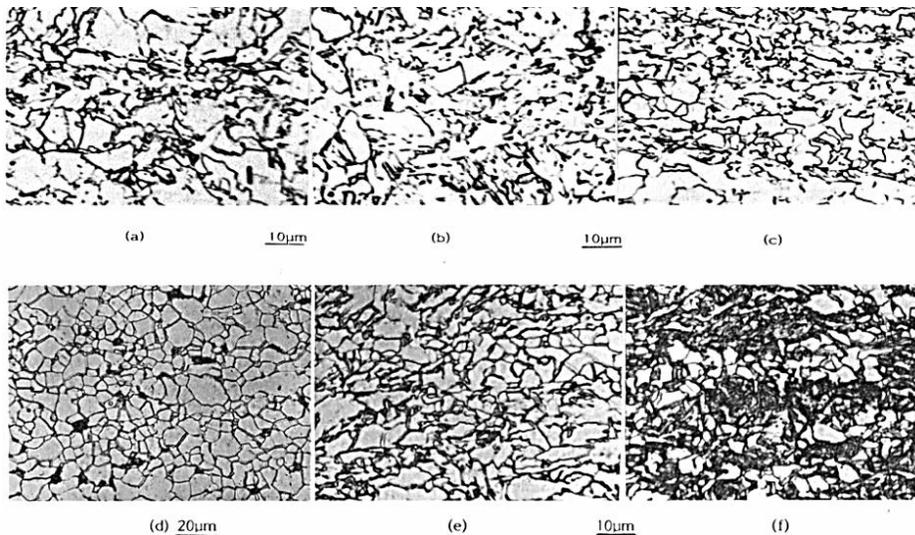


Figura 2. 9 Micrografías ópticas de diversas microestructuras que aparecen en aceros HSLA enrollados y enfriados controlados. Fe - 0.03% C - 1.7% Mn y elementos de microaleación, excepto (d). (a) ferrita quasipoligosa + bainítica; (b) Ferrita bainítica y quasipoligosa, ambas (a) y (b) transformadas a partir de austenita recrystalizada. (c) ferrita cuasipoligonal + bainítica, transformada a partir de austenita no recrystalizada; (d) ferrita poligonal fina + perlita; (e) ferrita acicular y quasipoligonal; (f) ferrita quasipoligonal + bainítica + acicular, ambas (e) y (f) con fases menores enriquecidas en C.

Los estudios sobre los factores que mejoran la formación de ferrita acicular han llegado a la conclusión de que una reducción en la superficie límite del grano austenítico por unidad de

volumen favorece la formación de ferrita acicular, en detrimento de bainita, debido a una reducción en el número de sitios de nucleación de bainita. Se obtiene un efecto similar aumentando el número de inclusiones presentes en el acero. También se puede lograr una mayor fracción de volumen de ferrita acicular si se forma primero una capa delgada de ferrita alotrópica en los límites del grano de austenita (ref43a)

## 2.5. Precipitación

Una de las principales funciones de los elementos de microaleación es a través de su formación de carbonitruros, que influye en las propiedades de un acero a través de diversos mecanismos, que se muestran en la Figura 2.10 (ref44a). El papel del precipitado dependerá de la temperatura a la que se forma en relación con la temperatura de transformación del acero y la temperatura de recristalización de la austenita. El uso de datos termodinámicos de solubilidad se ha utilizado para comprender y explicar la metalurgia física de la precipitación en aceros microaleados. Algunos productos de solubilidad para carburos y nitruros en acero se muestran en la Figura 2.11 (ref45a), y se puede ver que las solubilidades de carburo en ferrita son considerablemente más bajas que en austenita.



Figura 2. 10 Efecto de los precipitados de microaleantes en la microestructura del acero HSLA sobre la austenita y la ferrita.

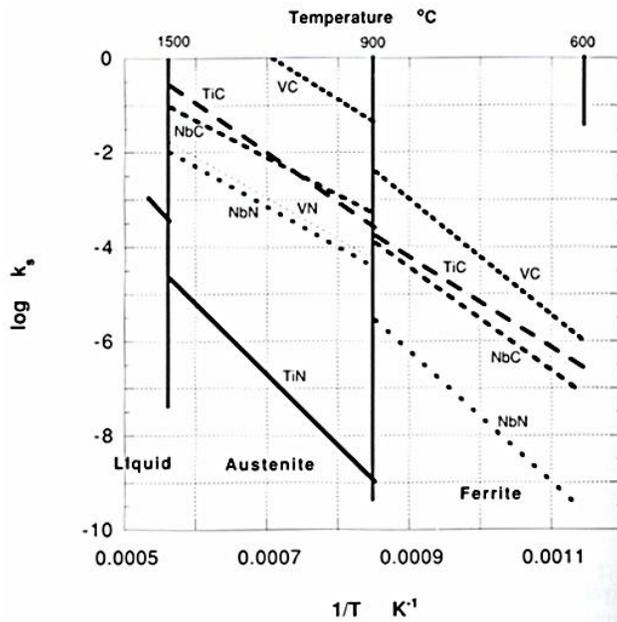


Figura 2. 11 Comparación de los productos de solubilidad de los carburos y nitruros de microaleaciones, que muestran las mayores estabilidades de los nitruros en relación con los de los carburos, y productos de solubilidad en ferrita más bajos que los de austenita.

### 2.5.1. Precipitación en la Austenita

En ausencia de deformación en caliente, la precipitación de carburos y nitruros de microaleaciones es extremadamente lenta, y se puede esperar que el contenido de soluto de la austenita permanezca inalterado durante el enfriamiento desde la temperatura de recalentamiento. Sin embargo, cuando se aplica deformación en caliente, la introducción de defectos lineales, tales como dislocaciones y bandas de deformación, proporciona numerosos sitios para la precipitación de carburos y nitruros, siempre que la deformación se lleve a cabo debajo del solvus. Una curva de precipitación típica se muestra en la Figura 20 (ref47a). La deformación en caliente causa una marcada aceleración de la precipitación, y puede completarse sustancialmente en un minuto a temperaturas de 900-1000 C. La punta de la curva depende del nivel de supersaturación. Poca precipitación se esperaría con bajos niveles de sobresaturación, y no se produciría precipitación alguna a una temperatura superior a la del solvus. La aceleración inducida por la tensión del proceso de precipitación también depende del nivel de tensión.

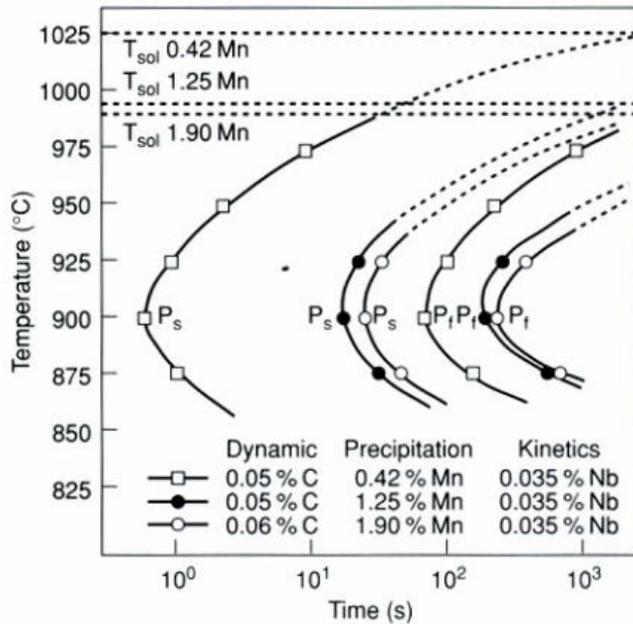


Figura 2. 12 Curvas de precipitación típicas para carbonitruros de niobio en austenita después de una reducción del 50% del espesor mediante laminación en caliente.

Kwon y DeArdo (ref48a) estudiaron las características de precipitación de los aceros de baja aleación. Estudiaron la cinética de precipitación a partir de muestras de compresión de Nb-steel, deformaron 0.3 cepa verdadera a 900 ° C y 1000 ° C. A 900 ° C, la precipitación comenzó en tiempos de retención que van de 5 a 20 segundos y tuvo lugar antes del inicio de la recrystalización. A 1000 ° C, por otro lado, la cinética de precipitación fue mucho más rápida.

Las distribuciones de tamaño de partícula a 1000 C muestran dos características distintas en comparación con los resultados obtenidos a 900 C. Primero, el tamaño medio de partícula de NbCN formado a 1000 C fue mucho mayor durante el mismo período de retención, aunque la cinética de precipitación parecía ser similar. En segundo lugar, apareció una distribución de tamaño de partícula bimodal en la etapa inicial del proceso de precipitación; las partículas más pequeñas eran menos de 12 nm, y las partículas más grandes tenían aproximadamente 20 nm de diámetro. Esas partículas más finas, formadas en las primeras etapas de precipitación, parecían engrosarse muy rápidamente a esta temperatura.

## **2.6. Control microestructural de la austenita**

Es bien sabido que se requiere una estructura de ferrita fina y uniforme para una excelente resistencia y tenacidad de los aceros en condiciones de laminado. La producción de granos ferríticos finos y el control de propiedades en aceros HSLA en rollo se rigen por la composición y morfología de austenita previa, así como por las características de transformación de austenita en ferrita.

La composición del soluto austenítico y la morfología del grano, es decir, el estado de recristalización antes de la transformación, se determina mediante la selección del TMP, y en la recristalización y las tasas de crecimiento de la austenita. Estas velocidades se rigen por la cantidad de reducción, la velocidad de deformación y la temperatura de deformación, así como la cantidad de elementos de microaleación, MAE, en solución sólida y como precipitados en austenita. Por otro lado, el mecanismo de transformación de austenita a ferrita es una función de la nucleación de la ferrita y las tasas de crecimiento, así como de la composición química. Estas tasas están influenciadas por la morfología de la austenita anterior, los elementos de aleación y las variables del proceso ref[36, 37, 38, 39]b.

### **2.6.1. Condicionamiento de la austenita**

El acondicionamiento de la austenita tiene como objetivo proporcionar a la austenita laminada en caliente antes de la transformación la microestructura y composición adecuadas para permitir que se forme la microestructura de ferrita final deseada después de la transformación. Las altas tasas de nucleación de ferrita resultan de tener un gran número de sitios potenciales de nucleación y una alta tasa de nucleación por sitio. Los sitios para la nucleación de ferrita incluyen límites de grano, límites gemelos incoherentes y bandas de deformación. Como se mostrará más adelante, los límites de grano de austenita se consideran los sitios más preferidos para la nucleación de ferrita. Por lo tanto, maximizar la densidad de estos sitios efectivos por unidad de volumen, SV, justo antes de la transformación austenita-ferrita, aumentará la tasa de nucleación de la ferrita y, en consecuencia, refinar la microestructura final ref[2, 39, 40, 41]b.

La microestructura de austenita condicionada final antes de la transformación es un resultado directo de varios tratamientos y reacciones en sentido ascendente. En general, el laminado en caliente convencional (CHR) y el procesamiento termomecánico (TMP) son dos enfoques diferentes de la laminación en caliente que afectan la condición metalúrgica de la austenita antes de la transformación ref[34, 37, 38, 39, 42, 43]b.

### **2.6.2. Laminado en caliente convencional**

El proceso de laminación en caliente tradicional para aceros al carbono simples, como se muestra en la Figura 13, es una secuencia de recristalización y crecimiento de granos de austenita durante la deformación de múltiples pasadas a alta temperatura. La parte principal de los procesos de

deformación tiene lugar a temperaturas elevadas donde la recrystalización y el posterior crecimiento del grano son relativamente rápidos, dando como resultado un tamaño de grano de austenita grueso,  $D_\gamma$ , antes de la transformación. Al enfriar, estos granos gruesos de austenita dan como resultado la formación de un tamaño de grano de ferrita grueso,  $D_\alpha$ , y otros productos indeseables de transformación a baja temperatura. Por lo tanto, una microestructura de ferrita fina solo puede obtenerse mediante tratamientos térmicos adicionales como la normalización ref[1, 42]b.

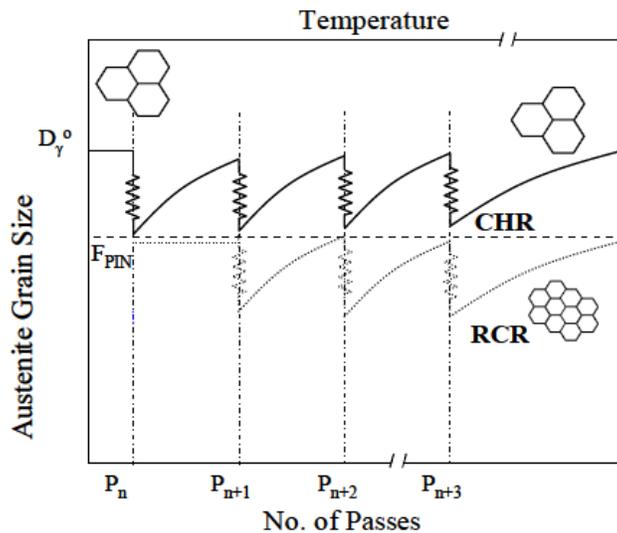


Figura 2. 13 Ilustración esquemática de los diferentes cambios del tamaño de grano durante ambas deformaciones, en el laminado convencional y el laminado controlado por recrystalización.

## 2.7. Procesamiento termomecánico (TMP)

El objetivo principal de TMP, según lo discutido por varios trabajadores ref [1, 34, 44, 45] b, es lograr una microestructura de austenita predeterminada antes de la transformación para asegurar la microestructura de ferrita más fina. El refinamiento del grano de austenita en el TMP se obtiene del control de la recrystalización y el posterior engrosamiento del grano en un programa de laminado de múltiples pasadas.

Tanaka ref [1] b mostró que TMP generalmente consiste en el proceso de laminación controlada seguido de enfriamiento acelerado interrumpido (IAC). El objetivo principal del proceso de laminación controlada es producir austenita deformada para aumentar la densidad de los sitios de nucleación de ferrita, mientras que IAC aumenta la velocidad de nucleación de ferrita.

En función de dónde se produce la deformación en relación con ciertas temperaturas críticas del material y las condiciones de la austenita, el balanceo controlado podría dividirse en tres tipos ref [1, 34, 46] b:

- 1) laminación controlada por recristalización, (Recrystallization controlled rolling) RCR,
- 2) laminación controlada convencional, (Conventional controlled rolling) CCR y
- 3) laminación controlada intensificada, (Intensified controlled rolling) ICR.

En general, las deformaciones a alta temperatura por encima de la temperatura de inicio de recristalización,  $T_{95\%}$ , son representativas de un proceso RCR mientras que un proceso CCR implica deformaciones a bajas temperaturas, por debajo de la temperatura de parada de recristalización,  $T_{5\%}$  o  $T_{50\%}$ . Estas temperaturas críticas y el cambio de la microestructura austenítica en función de la temperatura y deformación de la deformación se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.14 para el tiempo de interconexión constante ref [47] b.

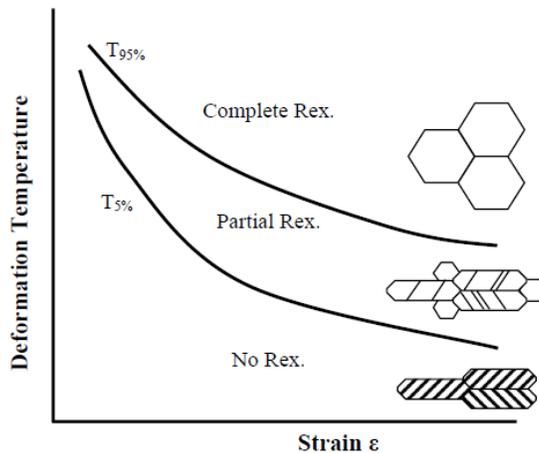


Figura 2. 14 La ilustración esquemática de microestructuras de austenita resulta de varias condiciones de deformación [47]

RCR es un proceso de deformación a alta temperatura que consiste en una recristalización rápida seguida de inhibición del engrosamiento del grano dentro del tiempo de interpaso, como se muestra en la Figura 2.13. En este proceso, la magnitud de la fuerza de fijación, ( $F_{PIN}$ ), de los precipitados MAE debe ser lo suficientemente pequeña como para permitir la recristalización de la austenita, pero lo suficientemente grande como para suprimir el engrosamiento del grano. En este caso, los granos de austenita equiaxiales originales se reemplazan con un nuevo conjunto de granos

recristalizados más pequeños durante cada pasada. El valor de  $S_V$  aumenta como resultado de un aumento en el área de límite de grano por volumen de unidad que es causada por una disminución en el volumen promedio de grano, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.15 [34, 37].

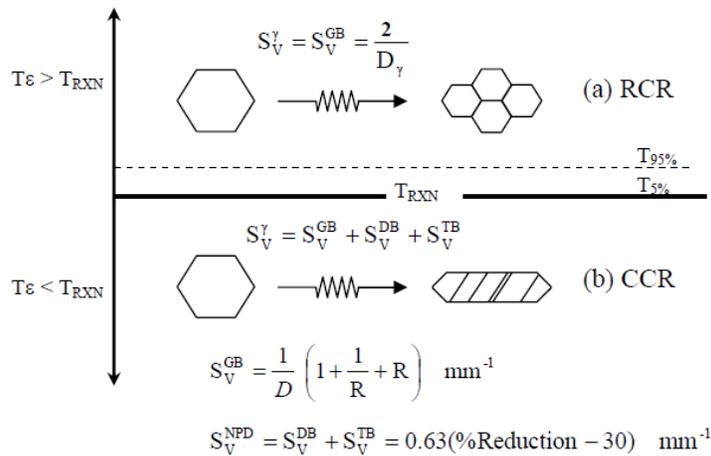


Figura 2. 15 Representación esquemática de la microestructura de austenita cuando se deforma por encima o por debajo de la temperatura de parada de recristalización,  $T_{RXN}$ , de austenita. Obsérvese que los superíndices GB, DB, TB y NPD denotan la contribución al  $S_V$  total a partir de límites de grano, bandas de deformación, límites gemelos y defectos casi planos. Además,  $D$  es la longitud del borde del cubo y  $R$  es la relación de reducción del balanceo [49]. ( $S_V$ = La densidad de defectos cristalinos casi planar)

Cuddy [39] y Sekine, et al. [48] mostró la limitación del refinamiento de la estructura que se puede lograr mediante el uso del proceso RCR. En consecuencia, se requiere un acondicionamiento adicional de austenita a través del proceso de CCR para aumentar los sitios de nucleación de ferrita. El proceso de CCR implica el aplanamiento de los granos de austenita recristalizados y la formación de defectos planos intragranulares, tales como límites gemelos y bandas de deformación, como resultado de la deformación repetida en la región de no recristalización por debajo del  $T_{5\%}$ . En este caso, el valor de  $S_V$  aumenta como resultado del aumento del área de límite de grano por unidad de volumen que surge de un cambio en la forma del grano y mediante la adición de los defectos planos intragranulares, como se muestra en la Figura 2.15.

Por otro lado, las deformaciones que tienen lugar en las regiones de dos fases austenita-ferrita se clasifican como el proceso de laminación controlada intensificada. Las diferencias en el cronograma de deformación entre estos procesos se ilustran en la Figura 2.16.

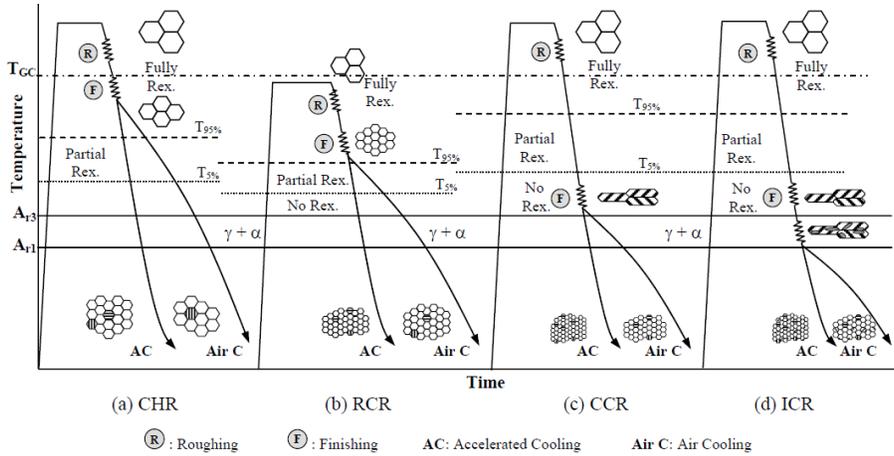


Figura 2. 16 Esquema de los procesos de laminado en caliente: (a) CHR de laminación en caliente convencional, (b) RCR de laminación controlada por recristalización, (c) CCR de laminación controlada convencional y (d) ICR de laminación controlada intensificada.

Tabla 2. 2 Factores que influenciaron el desarrollo de los aceros para ductos.

Date	Event	Industry Reaction
1943	Discovery of ductile-brittle transition in carbon steels.	Introduction of 15 ft-lb CVN energy (20J) requirement into specifications for ship plate.
1954	Above characteristics considered relevant to pipelines.	TÜV introduced 3.5 m-kJ/cm <sup>2</sup> energy requirement for pipelines.
1960	Brittle fracture propagation of 13 km in NPS 30 pipeline.	Development of Battelle drop weight tear test (BDWTT).
Dec. 1968 - Jan. 1969	Propagating ductile fracture in non-brittle, supposedly crack resistant, material.	Introduction of minimum Charpy energy requirements based on various fracture models.
1970	Proposed construction of Alaskan/ Canadian gas pipelines (CAGSL)	Steel development frenzy centered on X-80 (551 MPa) and -69°C (-90°F) toughness requirements.
1972	HIC failure in X-65 BP pipeline in Ummshaif (Arabian) Gulf.	Introduction of BP test (NACE TM-02-84 [Solution B]).
1974	Unpredictable fracture arrest in full scale (CAGSL) tests. Attributed to rich gas, separations, high hoop stress and faulty models.	Introduction of crack arrestors, improved fracture arrest modeling and revision of rolling ideas for high strength linepipe.
1978	Stress corrosion cracking failures in newly installed Australian and Canadian pipelines.	Better metallurgical (hardness) controls and improved external coatings. Improved operating practices.
1978	Molybdenum "shortage" and price escalation.	Mo designed out of X-70 steels. Nb-Cr design introduced plus TMCP.
1988/89	Vanadium price increase to \$50/kilo	Vanadium eliminated from many steels. Mo and Cr + TMCP substituted.
1990	Development of deepwater oil and gas reserves and design of Oman-India and Black Sea pipeline.	Very heavy wall thickness collapse-resistant DSAW linepipe developed as well as high strength (80 ksi) seamless risers.
1997	Need for very high pressure systems for Arctic development.	Ultra high strength (135 ksi UTS) steels and composite reinforcement of conventional steels considered.

La microaleación de niobio surgió como un componente esencial en los aceros para tuberías de línea laminada en caliente a menudo en cantidades tan bajas como del 0,01%. Después de cuarenta

años más de desarrollo, el niobio se encuentra ahora en casi todos los tubos de acero de alta resistencia en concentraciones que van del 0.010 al 0.11%.

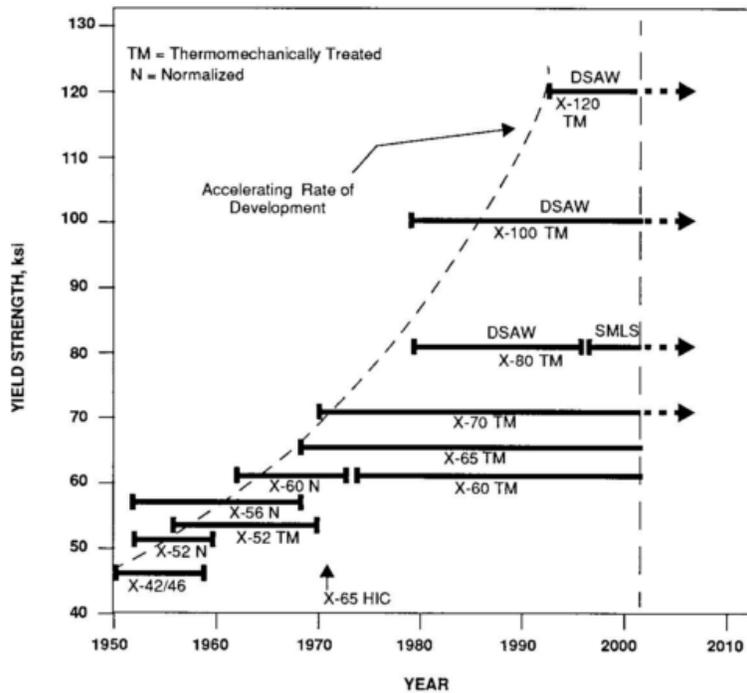


Figura 2. 17 Periodos del desarrollo por los aceros de alta dureza para ductos.

A mediados o finales de la década de 1960, se descubrieron los beneficios de bajas temperaturas de laminación y el procesamiento termomecánico se introdujo rápidamente a gran escala. Simultáneamente, se introdujeron contenidos de carbono más bajos (Figura 20), que se simulaban desde una perspectiva de diseño de aleación para ayudar a la solubilidad del carburo de niobio y de una iniciativa del usuario final (especificación) para mejorar la soldabilidad en el campo.

## 2.8. Estado del Arte

### 2.8.1. Crecimiento de grano austenítico

Andersentt, O. Grong 2 And N. Ryum. (1995). Analytical Modelling Of Grain Growth In Metals And Alloys In The Presence Of Growing And Dissolving Precipitates--Ii. Abnormal Grain Growth. Elsevier Science Ltd, 43, 2689-2700.

Se modela el crecimiento de grano austenítico mediante simulación Monte Carlo, esta muestra dos condiciones: la anisotropía en los límites de grano otorga una menor energía en estos, promoviendo así un mayor crecimiento del grano (comúnmente en materiales con una fuerte recristalización primaria), y el crecimiento anormal de grano proviene de la anisotropía de la movilidad del límite de grano.

El enfoque aquí presentado es nuevo, ya que considera el crecimiento normal y anormal del grano como procesos competitivos en lugar de procesos separados. Este enfoque ha hecho posible ajustar muchos de los resultados aparentemente contradictorios en una imagen más consistente y establecer un criterio simple para el inicio del crecimiento anormal del grano en diferentes condiciones de fijación.

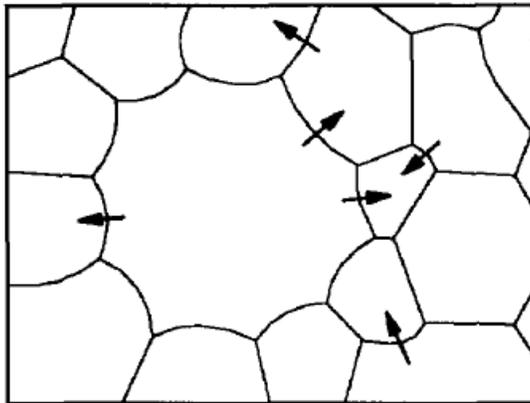


Figura 2. 18 Diagrama esquemático que muestra la relación entre la curvatura de límite de grano y el número de facetas de grano para polígonos de espacio (las flechas indican la dirección de migración de límite de grano).

El modelo trata el crecimiento normal y anormal como un solo procesos, la inestabilidad de la microestructura se explica por razones geométricas, los granos de la matriz tienen la forma hexagonal regular. El fenómeno de crecimiento anormal de grano recae en la comprensión del efecto de la estabilidad de los precipitados en la segunda recristalización.

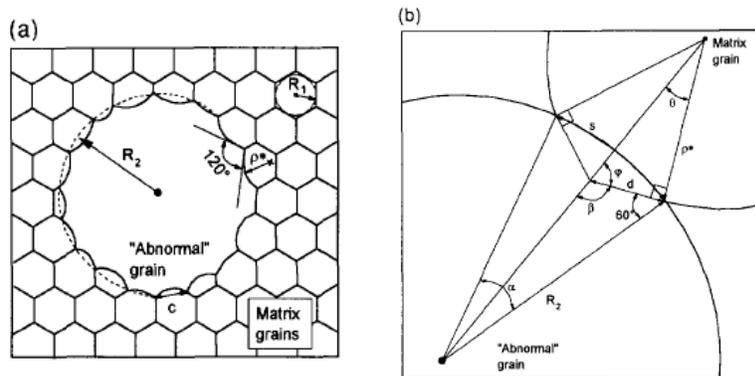


Figura 2. 19 Modelo 2D ideal para el crecimiento anormal del grano; (a) visión general del modelo; (b) detalles de la geometría de la interfaz.

P A MANOHADRP DUNNET Chandraacn. Dr. KILLMORE1). (1996). Grain Growth Predictions In Microalloyed Steels. ISIJ International, 36, 194-200.

Propone un modelo para explicar el crecimiento de grano austenítico en aceros microaleados incluyendo el fenómeno de crecimiento anormal del grano a partir de un acero microaleado Ti:N.

Este modelo fundamental predice eficientemente el fenómeno de crecimiento de grano austenítico para aceros con Ti, Ti-Nb, Ti-Nb-Mo. Los métodos anteriores no contemplaban el crecimiento anormal de grano.

L.J. Cuddy y J. C. Raley (1990), Austenite Grain Coarsening in Microalloyed Steels. Metallurgical Transactions A, Vol 14°. 1983-1989

Dado que en este trabajo se estudiará el efecto de los precipitados en la recrystalización y crecimiento de grano, debemos comprender el fenómeno de crecimiento de grano, en la Figura 2.20 se muestra el resultado de tres modelos matemáticos que explican la relación que hay entre el crecimiento de tamaño de grano y el tamaño y contenido de precipitados, independientemente de que tipo de precipitado sean, hay un comportamiento que se repite y afecta directamente al tamaño de grano [3].

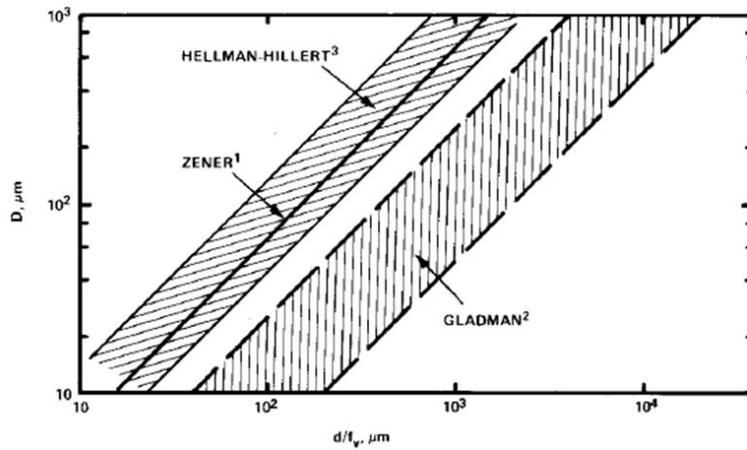


Figura 2. 20 Relación entre el tamaño de grano,  $D$  y de la partícula,  $d$  y la fracción volumétrica por tres modelos

### 2.8.2. Solubilidad de carburos y nitruros en microaleados

J. Malcolm Gray and F. Barbaro. "Evolution of Microalloyed Steels Since Microalloying '75 with Specific Emphasis on Linepipe and Plate" HSLA Steels 2015 Chapter 5 (2015) (pages 53–70)

Para establecer las temperaturas de diseño y procesamiento de aceros microaleados, hay que tener conocimiento del comportamiento de los carburos y nitruros, la proporción de estos precipitados y las temperaturas a las cuales pueden disolverse son esenciales para esta tarea. En la figura 2.21 se puede observar las temperaturas a las cuales se disuelven estos carburos o nitruros en función de la proporción en la que se encuentran como elementos microaleantes [4].

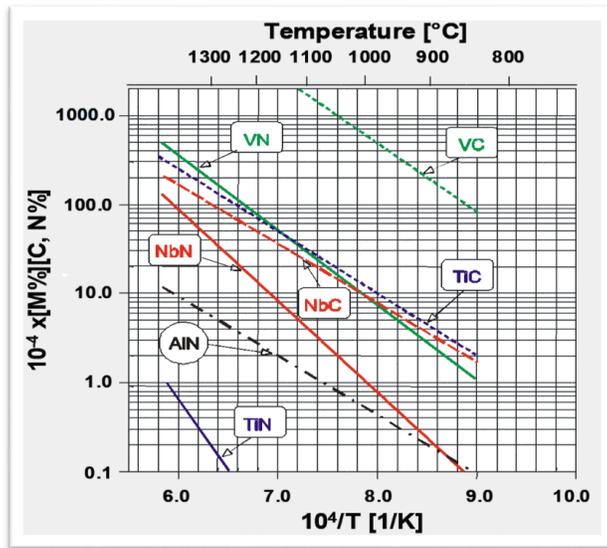


Figura 2. 21 Temperaturas de disolución de carburos y nitruros de diferentes elementos microaleantes

Prasad, S. N., & Sarma, D. S. (2005). Influence of thermomechanical treatment on microstructure and mechanical properties of a microalloyed (Nb + V) weather-resistant steel. *Materials Science and Engineering A*, 399(1–2), 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.049>

Se ha estudiado la influencia del tratamiento termomecánico después de remojar a 1000 y 1100°C en la estructura y propiedades de un acero microaleado (Nb + V) resistente a la intemperie. El acero contiene 0.2% C, 1% Mn, 0.3% Si, 0.5% Cr, 0.45% Cu, 0.3% Ni, 0.054% Nb y 0.046% V. Se ha encontrado que después de remojo a 1000°C, el límite elástico del acero ha aumentado considerablemente cuando se lamina a 25 o 50% al disminuir la temperatura de laminación de 900 a 700°C. El UTS y la dureza no se han visto afectados significativamente por las temperaturas de laminación entre 800 y 900°C. Sin embargo, ha habido un aumento considerable en UTS y dureza después de rodar a 700°C. El acero ha proporcionado una microestructura de ferrita-perlita a todas las temperaturas de laminación estudiadas. El tamaño del grano de ferrita disminuye con la disminución de la temperatura de laminación y el aumento de la deformación. Si bien la morfología de la ferrita es poligonal después de rodar a 900 y 800°C, no es poligonal después de rodar a 700°C. Después de remojar a 1100°C, el límite de elasticidad aumenta ligeramente después de rodar el 50% a 800°C mientras que el UTS aumenta marcadamente. La microestructura cambia a la de ferrita mixta y bainita granular con la preponderancia de constituyente de martensita/austenita según lo revela el microscopio electrónico de transmisión. El tratamiento termomecánico (con una deformación  $\geq 50\%$  a  $\sim 800^\circ\text{C}$ ) es muy efectivo para aumentar YS y UTS.

Ahora está bien establecido que la microaleación con solo V no es adecuada para contribuir al reforzamiento mediante tratamiento termomecánico (TMT) de laminación controlada en la región austenita no recrystalizada, ya que el efecto de recrystalización de V es pequeño (dado que la recrystalización es completa antes de que comience la precipitación de VN) [2]. Sin embargo, en los aceros microaleados Nb, tanto el inicio como el progreso de la recrystalización se retrasan sustancialmente tan pronto como comienza la precipitación inducida por tensión de Nb (C, N) [2,3]. Por lo tanto, hay un aumento en la temperatura de recrystalización del acero por la adición de niobio, que es causada principalmente por carbonitruros finos de niobio [4] precipitados durante la deformación en caliente en el rango de temperatura 1000-800 °C [3]. Varios aceros microaleados hacen uso de la adición combinada de Nb+V. El laminado en la región de temperatura no recrystalizada de la austenita da como resultado granos alargados de austenita en la dirección de laminación. Las bandas de deformación se forman en los granos alargados que van de un límite de grano a otro [5] y los granos de ferrita se nuclean en estas bandas de deformación, así como en los límites de grano de austenita, dando un área de superficie aumentada para la transformación austenita-ferrita [3]. Por lo tanto, el refinamiento efectivo del grano de ferrita se lleva a cabo en aceros que contienen niobio y se laminan con una fuerte reducción por debajo de 900°C [4,6,7]. La presente investigación se ha llevado a cabo para evaluar los efectos de TMT, es decir, de laminación controlada, sobre la estructura y las propiedades de Nb (0.054%) y V (0.046%) de acero tipo microaleado Cor-TenB. Para este propósito, este acero fue austenizado a 1000 u 1100°C y laminado a 25 y 50% en el rango de temperatura de 700-900°C.

Tabla 1 Composición química de un típico acero microaleado

Elemento	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Cu	Al	Nb	V	N
%wt	0.2	0	0.04	0.023	1.03	0.32	0.51	0.46	0.1	0.054	0.05	0.012

**Khaled F. Al-Hajeri (2005), The grain coarsening and subsequent transformation of austenite in the HSLA steel during high temperature thermomechanical processing, University of Pittsburgh, pp 67-79**

### 2.8.3. Estudios de procesamiento térmico

El estudio de tratamiento térmico se preparó para comparar la evolución de la austenita y las microestructuras de ferrita en materiales deformados y no deformados con TMP. A diferencia del TMP, los cronogramas de procesamiento térmico, Figura 2.22, se consideraron para enfocar el estudio en el comportamiento de nucleación de IGF y para eliminar todas las otras variables relacionadas con el cronograma de deformación.

Las muestras se encapsularon inicialmente en tubos de cuarzo evacuados y se austenizaron en un horno de caja a temperaturas previamente seleccionadas durante 1 hora, luego se enfriaron con agua para retener la composición y el tamaño de grano de la austenita a esas temperaturas. La temperatura de recalentamiento para cada acero se seleccionó en base a los resultados del estudio de engrosamiento del grano. Antes del segundo recalentamiento, las muestras templadas se

recubrieron con níquel para evitar una mayor oxidación. En la segunda etapa de recalentamiento, las muestras se mantuvieron durante 2 minutos antes de comenzar los programas de enfriamiento. Debido a la limitación del horno de radiación de la máquina MTS, los procesos de recalentamiento se llevaron a cabo en un horno de caja desde el cual las muestras se transfirieron inmediatamente al horno de radiación para el siguiente proceso de enfriamiento controlado.

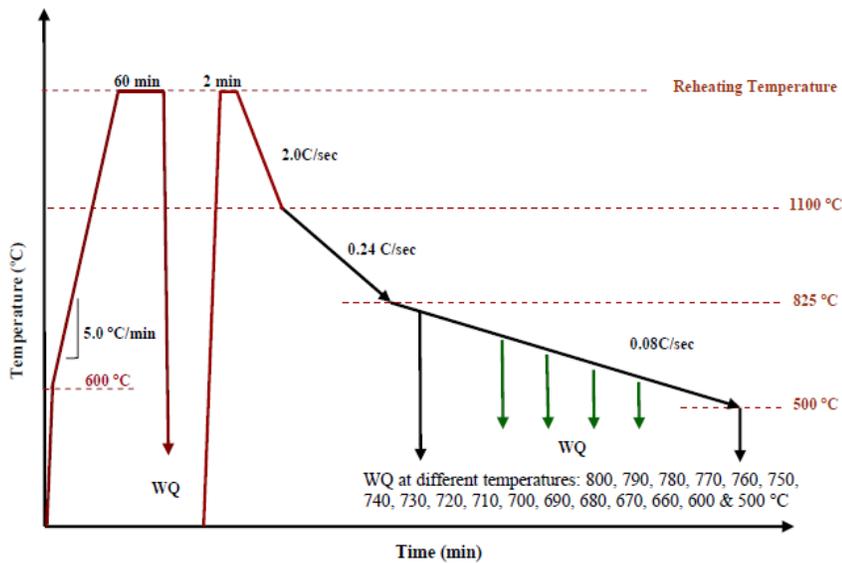


Figura 1 Diagrama de programación de tiempo y temperatura del procesamiento térmico.

Durante el procedimiento de enfriamiento lento, las muestras se templaron en agua a diferentes temperaturas a partir de 800°C y terminando a 500°C a intervalos de 10°C dentro de este rango. Estas temperaturas se seleccionaron para revelar la nucleación y el crecimiento de la ferrita alotrópica e isomórfica. Las muestras templadas se cortaron longitudinalmente por la mitad y se prepararon metalográficamente para su posterior análisis. Además, una muestra de cada tipo de acero se enfrió a temperatura ambiente para medir el tamaño final del grano de ferrita y para evaluar el refinado de la microestructura de ferrita utilizando la técnica PSN.

### CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este trabajo es parte de un proyecto de mayor alcance en el que se deberán tomar en cuenta las siguientes etapas del procesamiento, como un enfriamiento controlado y una caracterización de mucho mayor profundidad, este proyecto está dirigido a desarrollar un acero microaleado grado 80ksi orientado al desarrollo de placa de 15 a 18 mm de espesor de alta tenacidad al impacto para ductos de transporte de gas e hidrocarburos principalmente, que pueda estar sometido a bajas temperaturas. En la figura 3.1 se puede apreciar el plan de trabajo del proyecto global y se incluye la parte que corresponde al presente proyecto de investigación, esta etapa se puede apreciar de color naranja esta etapa.

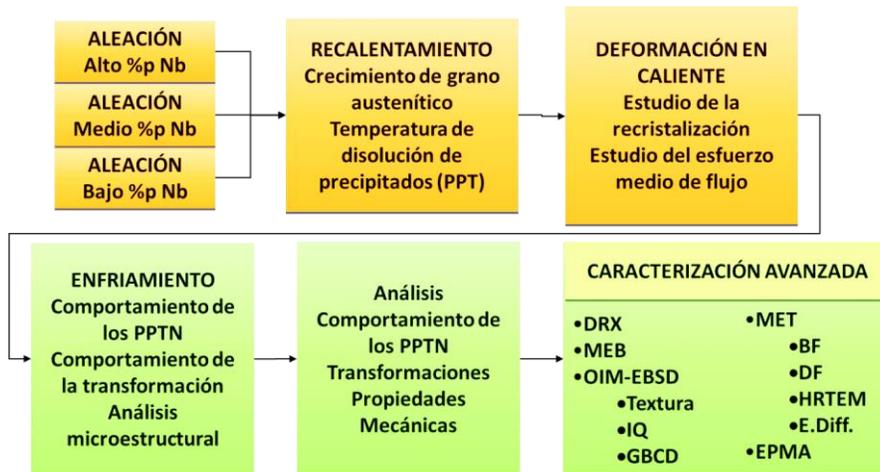


Figura 3. 1 Plan de trabajo del Proyecto que se reporta (Recuadros naranjas), el resto del proyecto global (Recuadros de abajo).

Entre más alto es el grado (resistencia) del acero, mayor es la variabilidad de sus propiedades. Debido a esto un acero de grado 80ksi fue elegido para este estudio de laminado en caliente. El colaborador industrial fabrica y provee los lingotes de acero HSLA para este trabajo. Se ha establecido una misma aleación variando el contenido de Nb en tres niveles, alto, medio y bajo contenido de este elemento microaleante (0.05-0.09 %p Nb). En la figura 3.2 se detallan los parámetros empleados en este trabajo.



Figura 3. 2 Metodología seguida, incluyendo las pruebas de crecimiento de grano y el procesamiento termomecánico de los aceros HSLA.

### 3.1. Selección del material

#### 3.1.1. Composición Química

Se trata de un Acero HSLA grado 80 ksi, desarrollado en USS Technical Center, Munhall Pennsylvania. La composición química se muestra en la tabla 3.1. La base de la aleación es un acero bajo carbono microaleado con V y Ti constantes únicamente con diferentes contenidos de Niobio como elemento microaleante.

Como el tema principal de esta investigación es evaluar el efecto de los parámetros del laminado en caliente en la variación de las propiedades de un acero HSLA, se establecieron tres variaciones del %p de Nb para un acero microaleado, como se indica en la Tabla 3.1.

Tabla 3. 1 Composición química del Acero HSLA

Colada	9337	9338	9339
<b>C</b>	0.050	0.049	0.049
<b>Mn</b>	1.495	1.518	1.508
<b>P</b>	0.012	0.011	0.011
<b>S</b>	0.0044	0.0040	0.0045
<b>Si</b>	0.261	0.262	0.249
<b>Cu</b>	0.096	0.098	0.097
<b>Ni</b>	0.257	0.255	0.255
<b>Cr</b>	0.253	0.253	0.252
<b>Mo</b>	0.151	0.151	0.151
<b>V</b>	<b>0.061</b>	<b>0.064</b>	<b>0.064</b>
<b>Ti</b>	<b>0.010</b>	<b>0.010</b>	<b>0.010</b>
<b>Al</b>	0.032	0.034	0.035
<b>N</b>	0.0072	0.0065	0.0068
<b>Nb</b>	<b>0.051</b>	<b>0.070</b>	<b>0.091</b>
<b>B</b>	0.00	0.00	0.00
<b>Ca</b>	0.0012	0.0013	0.0015

### 3.2. Obtención de placas del acero HSLA

Una vez definida la composición, el colaborador industrial obtuvo las coladas con los números indicados en la tabla 3.1 y se prepararon las barras para su estudio.

Las barras con las tres composiciones de acero fueron procesadas en un molino de laminación mediante recalentamientos (austenizado) y sometidas a 6 pasos de laminación en caliente (a 900°C aproximadamente) hasta obtener 1 pulgada de espesor, finalmente fueron enfriadas en aire.

Se realizó un análisis detallado de los aceros en estado inicial para estudiar la disolución y crecimiento de los precipitados estables a diferentes ciclos de calentamiento, los cuales a su vez están relacionados con el efecto de anclaje de los límites de grano austenítico. El estado inicial de estos sistemas de aleación es en un previo laminado grueso en caliente, sin ningún tratamiento térmico previo.

Las tres muestras con distinto contenido de Niobio se etiquetaron de inicio, como muestra la figura 3.3, como 7, 8 y 9, correspondientes a un bajo, medio y alto contenido de Niobio, respectivamente.

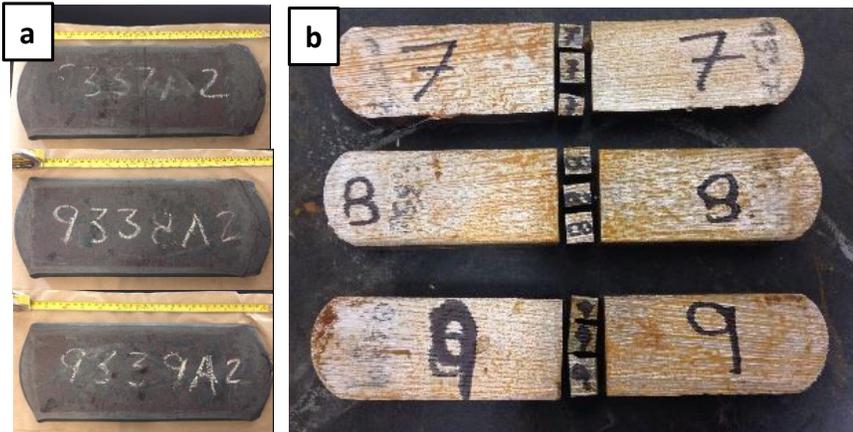


Figura 3. 3 Se muestra en a) los tres planchones experimentales de los sistemas de aleación con distinto contenido de Nb; en b) el corte transversal de cada una de las placas de donde se obtuvieron las probetas.

### 3.3. Austenizado y Templado

Para determinar la (GCT, temperatura de crecimiento de grano, las muestras del material de la lámina de la colada se deben austenizar a las temperaturas que se muestran en la Figura 3.4, de esta forma se determinarán la GCT y RST, temperatura final de recristalización.

#### 3.3.1. Condiciones experimentales

El austenizado se lleva a cabo a 5 distintas temperaturas, 1150, 1200, 1225, 1250 y 1300 °C. Los tiempos de permanencia de este tratamiento son de 30 y 60 minutos. Esta secuencia se muestra esquemáticamente en la figura 3.4.

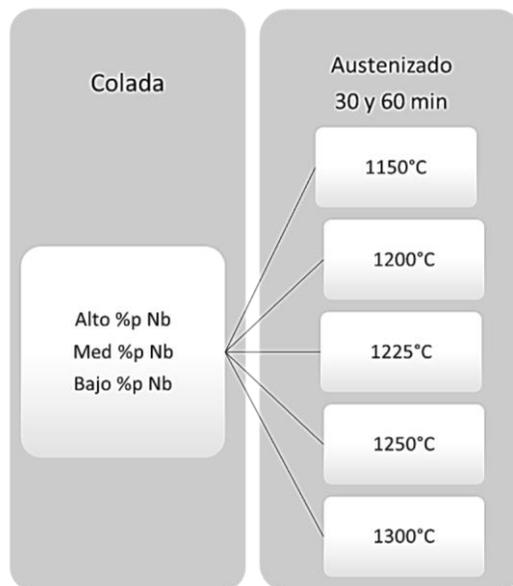


Figura 3. 4 Esquema de las temperaturas de austenizado para cada una de las muestras.

### 3.3.2. Procedimiento de austenizado y templado

1. Se identificaron las muestras por contenido de Nb
2. Las muestras se recubren con níquel para evitar una mayor oxidación. Esto se realiza mediante el método de niquelado químico, en donde se recubren las muestras con una capa de níquel.
3. Las muestras se encapsulan individualmente en tubos de cuarzo evacuados.
4. Las muestras dentro de los tubos de cuarzo al vacío se colocan dentro de ellos dentro del horno de austenizado, previamente precalentado a 600°C
5. Una vez alcanzada la temperatura de austenizado deseada, se toma el tiempo de 30 y 60 minutos respectivamente.
6. Cumpliéndose el tiempo de permanencia programado, se procede al templado en salmuera con hielo, el temple debe ser en menos de 5 segundos para obtener toda la martensita posible en la microestructura, el tubo de cuarzo se golpea ligeramente al introducirlo al recipiente con el medio de temple, para asegurar que reviente y las muestras entren en contacto directo con la salmuera.
7. Una vez templadas las muestras se procede a realizar la caracterización por microscopía óptica.

Los parámetros mencionados se aplican a cada una de las composiciones de este material.

### 3.4. Estudio de Recristalización

Para asegurar que las temperaturas seleccionadas en el diseño experimental son adecuadas para el propósito de examinar el efecto de la variabilidad de procesamiento, se determina en el laboratorio la temperatura de crecimiento del grano (GCT) y la temperatura del final de la recristalización (RST) del acero. Esto es la base para llevar a cabo los procesos de recristalización controlada por laminación (RCR), estos últimos no se contemplan en este trabajo.

Se espera que la disolución de los precipitados que inhiben la migración de límite de grano se complete incluso a la temperatura de recalentamiento más baja. La variable microestructural de importancia en la etapa de recalentamiento será, por lo tanto, el tamaño de grano de austenita.

Para determinar la RST, las muestras del material a estudiar se calientan durante una hora a aproximadamente 1250°C, se enfría a temperaturas de "acabado" en el intervalo de 950°C a 1150°C y se deforma en compresión 50% antes del enfriamiento rápido. Las microestructuras de las muestras enfriadas permiten determinar la temperatura a la cual se obtiene una estructura totalmente recristalizada. Se determina entonces la temperatura en donde existe una microestructura de austenita mixta de granos no recristalizados y recristalizados, y por encima de dicha temperatura se obtiene austenita completamente recristalizada.

Con los valores determinados experimentalmente de GCT y RST, se establecen los niveles de temperatura del plan experimental. Las temperaturas mencionadas están sujetas a los resultados de dicho experimento, ya que a partir de estas temperaturas de fin de recristalización, se pueden definir concretamente las variables del procesamiento termomecánico

### 3.5. Estudios del Procesamiento Termomecánico (TMP)

Se propone un cronograma de TMP para simular lo más cerca posible la práctica de laminado en caliente industrial para secciones de acero microaleado. Este estudio será aplicado para investigar el efecto de los parámetros de deformación sobre el comportamiento de la austenita y su posterior transformación. En consecuencia, el tamaño de grano de austenita antes de la transformación de fase puede ser determinado para diferentes programas de deformación, y así, poder estudiar el efecto de las temperaturas de deformación.

### 3.6. Sistema de prueba de compresión en caliente (Esfuerzo medio de flujo)

Las Pruebas de compresión de esfuerzo de flujo ISO-T a distintas temperaturas se realizaron en una máquina de prueba Gleeble 3800. El Gleeble 3800-GTC es capaz de ejercer hasta 20 toneladas de fuerza estática, calentando muestras a una velocidad superior a 10,000°C/s y logrando velocidades de desplazamiento de hasta 2,000 mm / segundo. La flexibilidad del sistema permite

**Comentado [PGRL1]:** Me falta explicar detalladamente como realizo el estudio de Mean Flow Stress y correlacionar la pinning forcé y la fuerza de crecimiento de grano

una amplia variedad de opciones de prueba y simulación, es un equipo particularmente adecuado para simulaciones de forja de laminado en caliente y deformaciones en caliente secuenciales.

### 3.7. Preparación de muestras MTS

Las pruebas de compresión se aplicarán en muestras rectangulares 10x20x18 mm. Con el fin de controlar la temperatura de la muestra durante la secuencia de deformación y la trayectoria de enfriamiento. La muestra de compresión se muestra en la Figura 3.3.

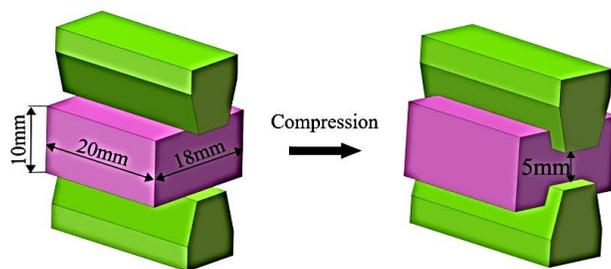


Figura 3. 5 Geometría de la forma del espécimen de compresión de deformación plana en una máquina de ensayos Gleeble-3500

Para ello, los especímenes se encapsulan en tubos de cuarzo y se austenizan en un horno de caja a 1250°C durante 1 hora. En la segunda etapa de recalentamiento, las muestras se vuelven a calentar a su temperatura de austenización en la máquina Geeble 3500 y se mantienen durante 2 minutos antes de comenzar los programas de deformación. Esta técnica se ha utilizado ampliamente en estudios previos donde se reporta que dan una excelente correspondencia entre el tamaño de grano austenítico y la distribución resultante del recalentamiento en el horno de caja y el paso de recalentamiento, los pasos de deformación y temperaturas con los que se procesan las probetas se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 3. 2 Pasos y temperaturas de deformación en el ensayo de compresión en caliente.

	T (°C)	%Reducción	Rapidéz de deformación (1/s)	Tiempo interpaso (s)	reducción obtenida (%)
Def1	1200	20	1	5	20
Def2	1150	20	1	5	36
Def3	1100	20	1	5	48.8
Def4	1050	20	1	5	59
Def5	950	20	1	5	67.2
Def6	900	20	1	5	73.8
Def7	850	20	1	5	79
Def8	800	20	1	5	<b>83.2</b>

### 3.8. Caracterización

#### 3.8.1 Microscopía óptica

La microscopía óptica se utilizó para el estudio del crecimiento de grano, observando la morfología del grano pre-austenítico, su evolución derivada de las distintas temperaturas de austenizado y los tiempos de permanencia.

Todas montadas en baquelita. Se realizará el desbaste utilizando papeles abrasivos de grano 180, 240, 320, 400, 600, 1000, 1200 y 2000 y se pulirán usando pasta de alúmina de 1 $\mu$ m y 0.05 $\mu$ m. La muestra pulida se someterá a un ataque químico con Picral al 5% durante 10-15 segundos, asegurándose de que los límites de grano pre-austenítico sean claramente revelados.

Se tomaron micrografías ópticas con un Microscopio invertido Zeiss Axio Vert.A1 a 500 y 1000 aumentos.

Las mediciones de tamaño de grano se realizaron mediante el software “ImageJ” para cada una de las muestras a las diferentes condiciones del tratamiento térmico.

### **3.8.2. Microscopía Electrónica de Barrido MEB**

Con esta técnica se realiza un análisis de los carburos, nitruros o carbonitruros que se formen para determinar el tamaño, dispersión y cantidad de los precipitados que se encuentren.

Se obtendrán imágenes mediante electrones secundarios, se visualizan precipitados a 20 mil aumentos en zonas aleatorias, límites de grano y puntos triples de límites de grano. Se llevará a cabo la preparación de las muestras para visualizarlas dentro del Microscopio electrónico de barrido, estas muestras se utilizarán para una identificación más completa y detallada de microconstituyentes.

Además, se utilizar el análisis de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) para determinar la textura cristalográfica y la desorientación de los límites del grano. Con esto, se busca precipitados en estos límites de grano para determinar el tamaño de los precipitados en los límites de grano de alta energía.

### **3.8.3. Microscopía Electrónica de Transmisión MET**

Por esta técnica y por microanálisis integrado se analiza la constitución de los precipitados encontrados en los límites de grano de alto ángulo, (mayores a 45 grados), analizando la composición química de cada uno de los componentes que constituyan los precipitados, ya sean carburos o nitruros.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Material en condiciones de estado Inicial

#### 4.1.1. Análisis microestructural

La siguiente caracterización de estas muestras en estado inicial, fundamentalmente se enfoca en asegurar que la composición en las barras recibidas sea homogénea. El material base es un acero HSLA con alto, medio y bajo contenido de Nb

En esta investigación se utilizaron tres diferentes tipos de material base con diferente contenido de Nb denominados; acero HSLA de bajo (0.05% peso), medio (0.07% peso) y alto (0.09% peso) contenido de Nb respectivamente. La Tabla 3.1 muestra la composición química de cada uno de los materiales base.

Tabla 4. 1 Composición química del acero microaleado HSLA con distintos contenidos de Nb

Colada	Bajo	Medio	Alto
<b>C</b>	0.050	0.049	0.049
<b>Mn</b>	1.495	1.518	1.508
<b>P</b>	0.012	0.011	0.011
<b>S</b>	0.0044	0.0040	0.0045
<b>Si</b>	0.261	0.262	0.249
<b>Cu</b>	0.096	0.098	0.097
<b>Ni</b>	0.257	0.255	0.255
<b>Cr</b>	0.253	0.253	0.252
<b>Mo</b>	0.151	0.151	0.151
<b>V</b>	0.061	0.064	0.064
<b>Ti</b>	0.010	0.010	0.010
<b>Al</b>	0.032	0.034	0.035
<b>N</b>	0.0072	0.0065	0.0068
<b>Nb</b>	<b>0.051</b>	<b>0.070</b>	<b>0.091</b>
<b>B</b>	0.00	0.00	0.00
<b>Ca</b>	0.0012	0.0013	0.0015

En estas mismas condiciones, tal cual se recibió el material, se realizó un análisis metalográfico para estudiar el tamaño de grano ferrítico y los precipitados no disueltos.

La Figura 3.1 muestra micrografías ópticas de bajo (a-b), medio (c-d) y alto (e-f) contenido de carbono a 500 y 1000 aumentos. Las micrografías revelan diferentes tamaños de grano de ferrita, se puede observar un mayor tamaño de grano de ferrita en las micrografías con bajo contenido de Nb (a-b), mientras que en el material con contenido medio de Nb (c-d) presenta un tamaño de grano ferrítico menor y el material con alto contenido de Nb (e-f) tiene el menor tamaño de grano. Estos resultados muestran que a mayor contenido de Nb el tamaño de grano ferrítico se ve afectado en una disminución de tamaño.

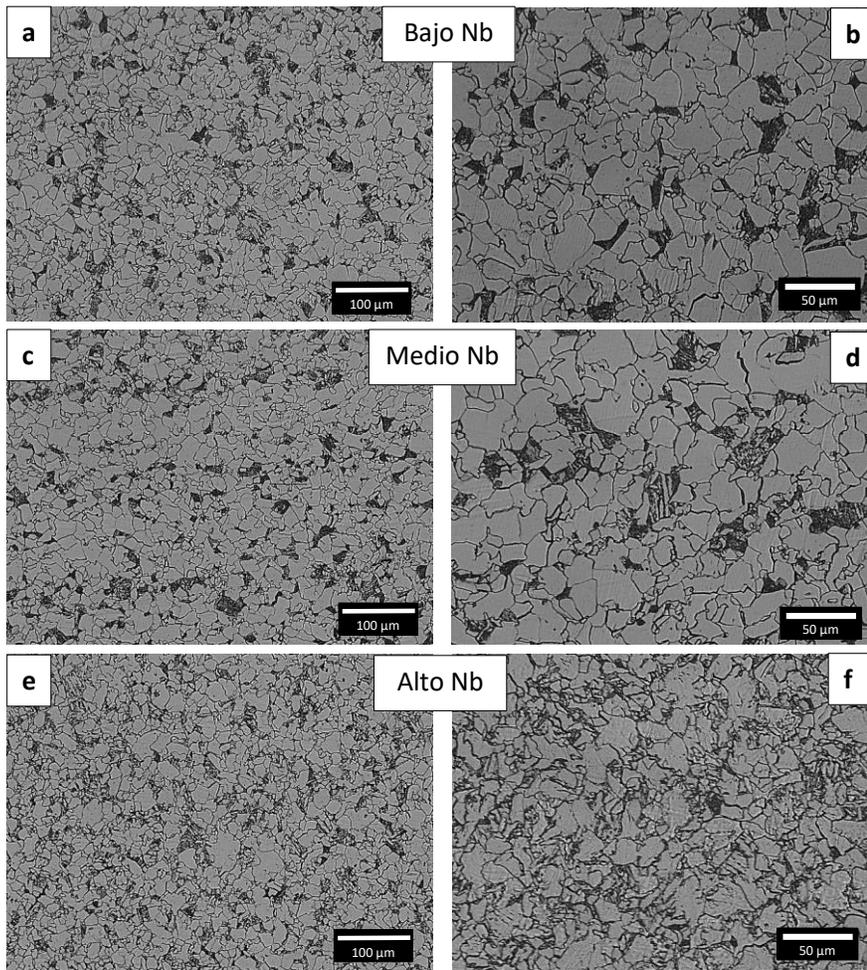


Figura 4. 1 Micrografías ópticas de bajo (a-b), medio (c-d) y alto (e-f) contenido de carbono

Se realizó un análisis preliminar mediante SEM para obtener evidencia de precipitados en el estado inicial del material (condición de laminado). Las siguientes figuras muestran algunos ejemplos de la primera evidencia de precipitados gruesos encontrados en muestras que contienen Ti, Nb y V atacadas con Nital al 3%. Los precipitados están rodeados (líneas rojas) en las imágenes. Y abajo podemos observar la composición química mediante EDS de cada uno de los precipitados encontrados. Las imágenes fueron tomadas en distintas zonas de las muestras, en los límites de grano (GB), en la intersección de tres límites de grano (Triple GB) y aleatoriamente dentro de un grano.

En la figura anterior se pueden apreciar los granos de ferrita son de mayor tamaño en el bajo contenido de Nb y va disminuyendo el tamaño conforme el contenido de Nb incrementa. Las fotomicrografías mostradas fueron las más representativas, se eligieron zonas aleatorias mostrando un tamaño de grano similar en las distintas zonas de las muestras. Sin embargo, el principal análisis de estas muestras es determinar el contenido de Nb como elemento microaleante. Las muestras fueron atacadas con Picral sumergiéndolas durante 15 segundos y aplicando constante frotamiento con un algodón dentro de la solución.

#### 4.1.2. Propiedades mecánicas en condición de laminado inicial.

##### 4.1.2.1. Dureza

Tabla 4. 2 Dureza Vickers (HV) condición de laminado inicial

<b>Dureza Vickers (HV) condición de laminado inicial</b>				
<b>Muestra</b>	<b>Bajo Nb</b>	<b>Medio Nb</b>	<b>Alto Nb</b>	
<b>1</b>	207.2	202.9	228.4	<b>Centro</b>
<b>2</b>	197.3	221.2	229.7	
<b>3</b>	211.1	212.0	230.2	
<b>4</b>	215.1	208.1	219.4	<b>Esquinas</b>
<b>5</b>	211.4	209.4	228.9	
<b>6</b>	213.5	214.9	220.5	
<b>7</b>	215.5	210.9	220.6	
<b>8</b>	207.0	222.5	202.9	
<b>9</b>	217.2	218.2	230.9	
<b>10</b>	212.4	211.4	230.7	
<b>Promedio</b>	210.8	213.2	224.2	
<b>Desv.Estand</b>	5.79	6.10	8.80	

## 4.2. Medición de tamaño de grano

El templado de las muestras servirá para revelar la morfología del grano pre-austenítico, y así poder determinar la temperatura de crecimiento de grano. A partir de la medición de los tamaños de granos pre-austeníticos, se determinará en qué rango de temperaturas ocurre el engrosamiento del grano para este acero HSLA.

## 4.3. Precipitación

Diferentes combinaciones en las condiciones de procesamiento pueden afectar el endurecimiento de la precipitación. Mediante el análisis con **APFIM** (Atom probe field-ion microscopy) se puede determinar la densidad de partículas pequeñas, o "racimos", con un tamaño de 1-2 nm, que están presentes en algunas condiciones de procesamiento. Asimismo, se podrá determinar las condiciones de temperatura en que se formen los diferentes tipos de precipitados.

**Comentado [PGRL2]:** Que imágenes o resultados son de esta técnica?

## 4.4. Análisis de precipitados

Para entender el efecto que tienen los precipitados en este sistema de aleación, debemos entender su **comportamiento**.

**Comentado [PGRL3]:** ¿Tenemos SEM de los PPT de estado inicial?

## 4.5. Disolución de precipitados

Primero se estudió el comportamiento de los precipitados en cada uno de los sistemas de aleación. En la siguiente figura se muestra la disolución de los precipitados TiN, AlN, NbC y VC en relación con el contenido de Nb. Para obtener las siguientes gráficas, se utilizaron ecuaciones termodinámicas que son comúnmente relacionadas con el estudio de los precipitados en distintos sistemas de **aleación**.

**Comentado [PGRL4]:** ¿qué ecuación se utilizó para determinar la solubilidad e los precipitados?

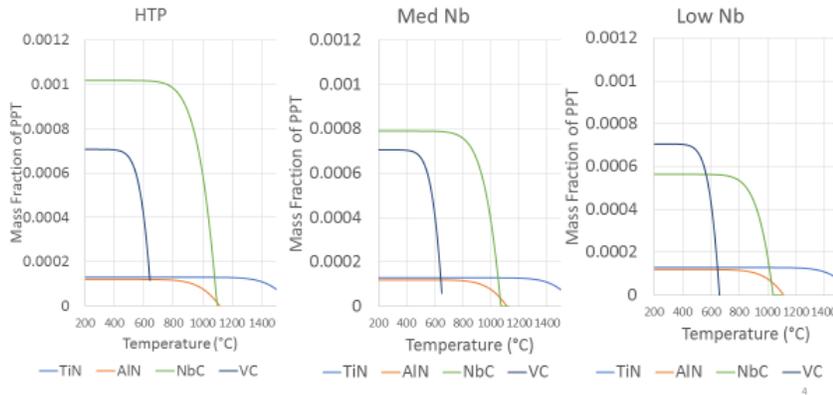


Figura 4. 2 Gráficas en donde se muestra la disolución de los precipitados TiN, AlN, NbC y VC en relación con el contenido de Nb.

Se realizó un análisis preliminar mediante SEM para obtener evidencia de precipitados en el estado inicial del material (condición de laminado). Las siguientes figuras muestran algunos ejemplos de la primera evidencia de precipitados gruesos encontrados en muestras que contienen Ti, Nb y V atacadas con Nital al 3%. Los precipitados están rodeados (líneas rojas) en las imágenes. Más adelante se observa la composición química mediante EDS de cada uno de los precipitados mostrados. Se tomaron imágenes en distintas zonas de las muestras, en los límites de grano (GB), en la intersección de tres límites de grano (Triple GB) y aleatoriamente dentro de un grano.

La Figura 4.3 muestra imágenes de MEB de los materiales bajo Nb (a, d, g), medio Nb (b, e, h) y alto Nb (c, f, i) tratados térmicamente a 1150 °C, presentando zonas; intergranulares, límites de granos y puntos triples de cada uno de los materiales.

Se observan precipitados en todos los materiales (señalados dentro de los círculos amarillos). Sin embargo, la muestra de alto Nb tiene un mayor contenido de precipitados principalmente en la zona intergranular. Se realizó un análisis químico puntual a cada precipitado mostrado en la Tabla 3.2. Lo que sugiere la posible formación de precipitados de carburos, nitruros y carbonitruros de Nb, V y Ti

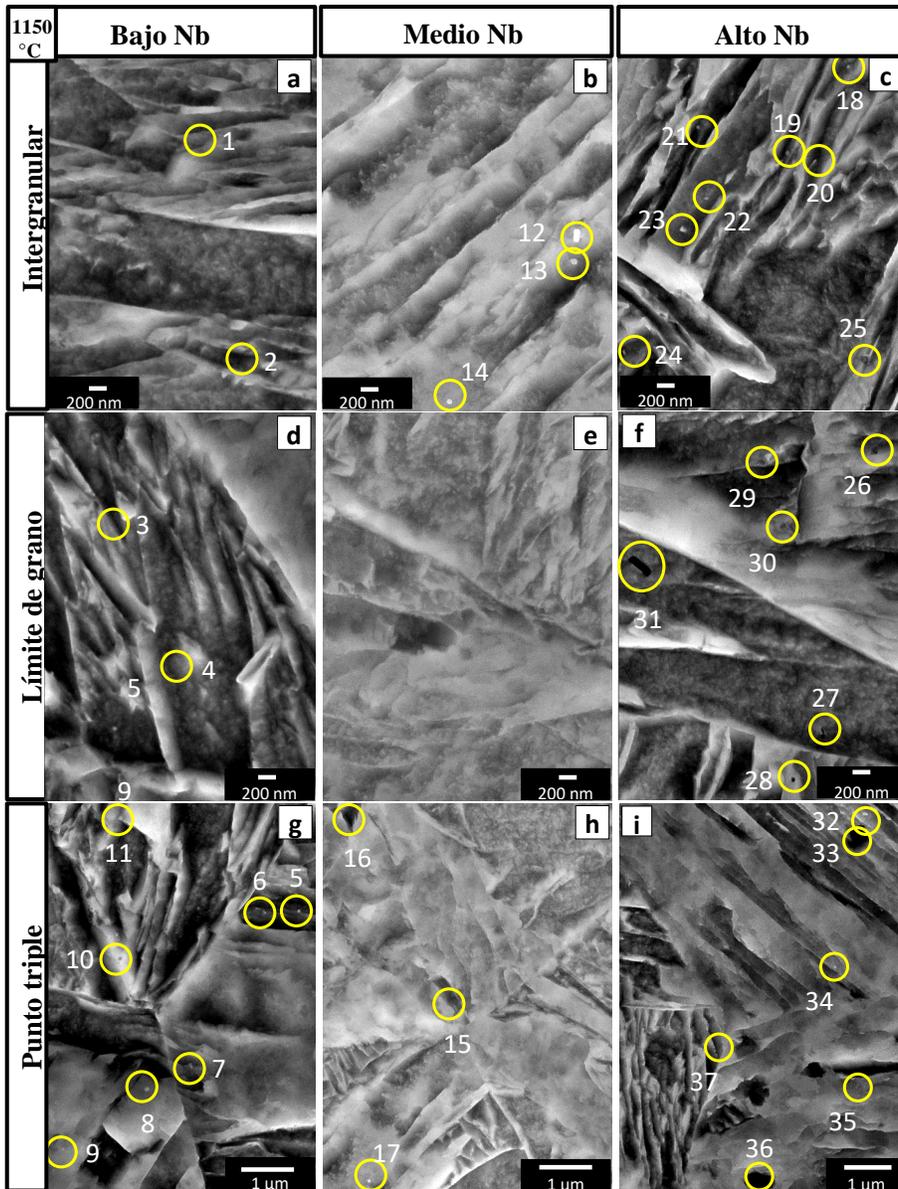


Figura 4. 3 Imágenes de MEB de los materiales bajo Nb (a, d, g), medio Nb (b, e, h) y alto Nb (c, f, i) tratados térmicamente a 1150 °C, presentando zonas; intergranulares, límites de granos y puntos triples de cada uno de los materiales.

Tabla 4. 3 Composición química de los precipitados mostrados en las micrografías de la figura 4.3

No. etiqueta	C	Al	N	Si	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Nb
1	1.24	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.42	1.85	96.24	0.00
2	1.25	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.41	1.79	96.26	0.00
3	1.30	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.43	1.84	96.24	0.00
4	1.15	0.00	0.00	0.24	0.56	0.00	0.45	1.78	94.43	1.38
5	2.06	0.11	0.11	0.26	0.00	0.11	0.32	1.77	95.48	0.00
6	1.93	0.00	0.78	0.29	1.99	0.21	0.39	1.78	90.38	2.26
7	1.88	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	0.44	1.69	95.73	0.00
8	1.10	0.00	0.00	0.25	1.26	0.00	0.52	1.72	93.26	1.90
9	1.42	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.33	1.79	96.24	0.00
10	1.25	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.36	1.75	96.40	0.00
11	1.64	0.00	0.11	0.25	0.00	0.11	0.40	1.84	95.88	0.00
12	1.32	0.00	0.97	0.20	2.98	0.24	0.34	1.44	89.40	3.15
13	2.05	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.42	1.68	95.60	0.00
14	1.78	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.33	1.73	95.90	0.00
15	1.71	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.36	1.62	96.08	0.00
16	1.29	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.34	1.69	96.47	0.00
17	2.22	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.33	1.60	95.65	0.00
18	2.08	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.39	1.60	95.65	0.00
19	1.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	1.62	96.31	0.00
20	2.05	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.38	1.54	95.86	0.00
21	1.34	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.48	1.52	96.35	0.00
22	1.51	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.44	1.64	96.17	0.00
23	1.30	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.39	1.62	96.49	0.00
24	1.07	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.45	1.61	96.66	0.00
25	1.52	0.33	0.00	0.19	0.00	0.00	0.37	1.65	95.94	0.00
26	2.01	0.00	0.00	0.19	1.42	0.00	0.32	1.59	92.46	2.02
27	1.79	0.80	0.00	0.18	0.18	0.00	0.37	1.49	94.47	0.00
28	1.93	1.48	0.00	0.18	0.00	0.00	0.43	1.65	92.95	0.00
29	1.91	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.39	1.60	95.91	0.00
30	2.03	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.44	1.44	95.90	0.00
31	2.01	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.37	1.52	97.92	0.00
32	1.15	0.00	0.00	0.20	1.08	0.00	0.32	1.59	94.10	1.57
33	0.46	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.38	1.58	97.45	0.00
34	1.68	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.27	1.52	96.38	0.00
35	1.02	0.00	0.00	0.17	0.89	0.00	0.34	1.47	95.19	0.93
36	0.61	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.36	1.69	97.23	0.00
37	1.13	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.33	1.48	96.66	0.00

La Figura 4.4 muestra imágenes de MEB de los materiales bajo Nb (a, d, g), medio Nb (b, e, h) y alto Nb (c, f, i) tratados térmicamente a 1200 °C, presentando zonas; intergranulares, límites de granos y puntos triples de cada uno de los materiales.

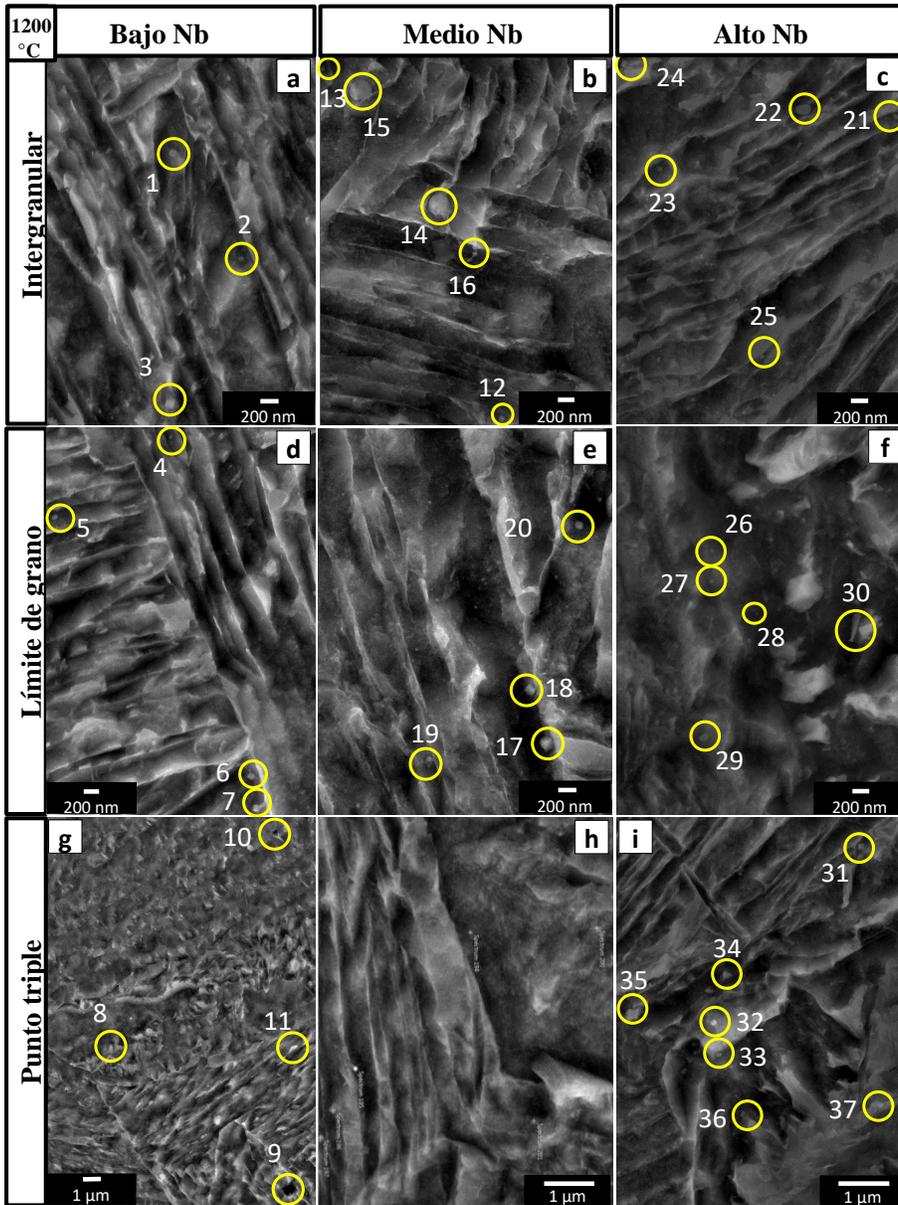


Figura 4. 4 Imágenes de MEB de los materiales bajo Nb (a, d, g), medio Nb (b, e, h) y alto Nb (c, f, i) tratados térmicamente a 1200 °C, presentando zonas; intergranulares, límites de granos y puntos triples de cada uno de los materiales.

Tabla 4. 4 Composición química de los precipitados mostrados en las micrografías de la figura 4.4

No. etiqueta	C	Al	N	Si	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Nb
1	13.96	0.00	7.20	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	74.00	1.10
2	20.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	78.00	0.30
3	19.75	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	1.00	73.00	0.90
4	14.24	0.00	0.00	0.28	0.61	0.00	0.26	1.43	82.60	0.57
5	12.23	6.70	0.00	0.20	1.23	0.16	0.32	1.31	76.60	1.25
6	14.09	0.00	0.00	0.28	0.62	0.00	0.26	1.49	82.42	0.84
7	13.76	6.02	0.00	0.24	1.31	0.00	0.19	1.29	76.32	0.87
8	11.78	0.00	0.00	0.24	0.12	0.00	0.22	1.42	86.22	0.00
9	11.58	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.25	1.48	86.50	0.00
10	17.51	0.56	0.00	0.26	0.12	0.00	0.24	1.26	76.18	0.37
11	18.05	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.24	1.40	80.08	0.00
12	17.00	1.00	6.30	0.00	1.00	0.00	0.30	1.10	69.19	2.17
13	13.00	0.00	5.40	0.00	0.00	0.00	0.20	1.40	78.63	0.55
14	13.00	0.00	9.60	0.00	1.00	0.00	0.20	1.30	69.76	3.79
15	18.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.30	3.40	69.77	0.55
16	15.91	0.13	8.08	0.20	1.14	0.25	0.24	1.18	66.13	4.90
17	15.15	0.19	7.45	0.22	0.71	0.16	0.20	1.21	70.94	2.25
18	18.44	0.23	0.00	0.26	0.19	0.00	0.22	1.34	78.80	0.51
19	12.84	0.13	0.00	0.22	0.42	0.15	0.24	1.33	77.07	1.08
20	15.75	0.21	0.00	0.21	1.03	0.00	0.22	1.38	79.81	1.38
21	15.15	0.13	10.82	0.19	2.22	0.25	0.18	1.20	67.87	1.99
22	19.22	0.30	0.00	0.20	0.74	0.00	0.23	1.26	76.81	1.24
23	12.83	0.00	8.21	0.23	1.26	0.00	0.21	1.25	74.30	1.46
24	17.33	0.00	7.82	0.21	1.15	0.12	0.22	1.29	70.64	1.22
25	13.81	0.00	6.58	0.26	0.86	0.16	0.19	1.27	75.96	0.92
26	32.28	0.00	0.00	0.19	0.58	0.00	0.20	1.09	64.92	0.74
27	27.02	0.00	0.00	0.21	0.59	0.00	0.18	1.32	70.15	0.54
28	24.66	0.00	0.00	0.23	0.18	0.00	0.19	1.19	73.24	0.32
29	19.85	0.00	0.00	0.23	1.00	0.00	0.29	1.35	76.22	1.04
30	21.96	0.49	0.00	0.24	0.00	0.00	0.21	1.28	72.79	0.00
31	14.66	0.17	11.52	0.23	1.62	0.00	0.22	1.20	65.97	4.41
32	16.83	0.18	9.51	0.23	2.69	0.15	0.21	1.13	63.65	2.86
33	22.46	0.30	0.00	0.18	1.21	0.00	0.27	1.21	69.24	2.11
34	16.44	0.40	0.00	0.26	0.61	0.00	0.22	1.41	80.33	0.33
35										
36										
37										

La Figura 4.5 muestra imágenes de MEB de los materiales bajo Nb (a, d, g), medio Nb (b, e, h) y alto Nb (c, f, i) tratados térmicamente a 1225 °C, presentando zonas; intergranulares, límites de granos y puntos triples de cada uno de los materiales.

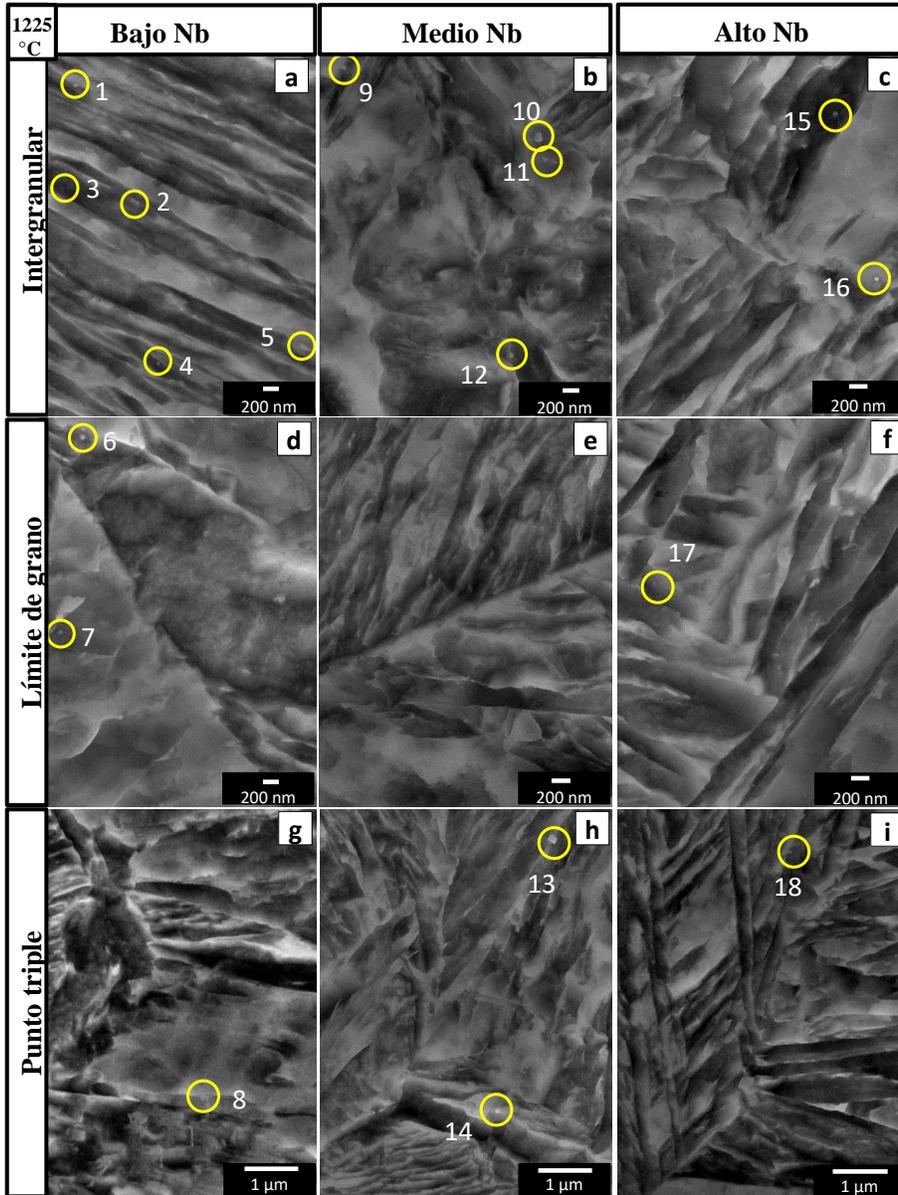


Figura 4. 5 Imágenes de MEB de los materiales bajo Nb (a, d, g), medio Nb (b, e, h) y alto Nb (c, f, i) tratados térmicamente a 1225 °C, presentando zonas; intergranulares, límites de granos y puntos triples de cada uno de los materiales

Tabla 4. 5 Composición química de los precipitados mostrados en las micrografías de la figura 4.5

No. etiqueta	C	Al	N	Si	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Nb
1	0.00	0.00	2.80	0.31	1.66	0.00	0.28	1.67	91.66	0.21
2	0.00	0.00	0.00	0.31	1.08	0.00	0.31	1.63	95.39	1.27
3										
4										
5										
6	0.00	0.18	3.28	0.26	2.42	0.17	0.24	1.60	90.02	1.81
7	0.00	0.00	0.00	0.25	1.31	0.00	0.28	1.68	95.50	0.98
8	0.00	0.00	0.00	0.30	0.60	0.00	0.30	1.60	96.80	0.00
9	0.00	0.00	1.95	0.36	1.40	0.16	0.25	1.67	92.64	1.57
10	0.00	0.00	2.55	0.31	1.79	0.00	0.27	1.55	91.15	2.38
11	0.00	0.00	2.03	0.32	1.72	0.00	0.28	1.60	92.29	1.75
12	0.00	0.00	0.00	0.33	0.66	0.00	0.25	1.63	95.74	0.81
13	0.00	0.00	5.30	0.30	4.04	0.33	0.27	1.58	84.29	3.88
14	0.00	0.00	2.06	0.33	1.27	0.16	0.22	1.72	92.32	1.92
15	0.00	0.00	0.00	0.26	0.74	0.00	0.25	1.65	95.60	1.36
16	0.00	0.00	0.00	0.28	0.63	0.00	0.29	1.59	96.30	0.90
17	0.00	0.21	0.00	0.33	1.06	0.00	0.28	1.54	94.22	1.33
18	0.00	0.00	0.00	0.27	0.15	0.00	0.24	1.68	97.66	0.00

Es posible apreciar que el material con bajo contenido de Nb logra formar precipitados de Nb desde el tratamiento térmico de 1150 °C. Sin embargo, también se puede observar que los materiales tratados a 1150, 1200 y 1225 °C no presentan una disolución completa de Nb en ninguno de los materiales con diferente contenidos de Nb.

La Figura 4.6 muestra la imagen de MET de un precipitado del material con bajo contenido de Nb, (a) la imagen FFT inversa y el patrón de difracción de electrones del precipitado. La imagen muestra una matriz del acero y la presencia de un precipitado. Este último presenta una morfología cuadrada con un tamaño aproximado de 29.78 nm por lado. El patrón de difracción de electrones muestra la posible formación de TiN del precipitado.

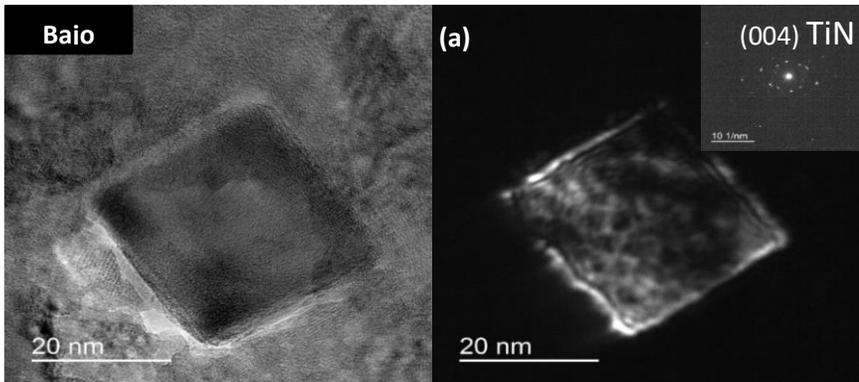


Figura 4. 6 imagen de MET de un precipitado del material con bajo contenido de Nb, (a) la imagen FFT inversa y el patrón de difracción de electrones del precipitado

La Figura 4.7 muestra las imágenes de MET de dos precipitados del material con medio contenido de Nb, (a-b) la imagen FFT inversa y el patrón de difracción de electrones de cada precipitado. Los precipitados presentan morfología de prisma rectangular con vértices redondeadas similar a la del material con bajo contenido de Nb, mostrando un ligero alargamiento. El tamaño aproximado de los precipitados es de 41.11 x 36.87 nm y 37.17 x 30.95 nm respectivamente. El patrón de difracción de electrones de la imagen (a) muestra la posible formación de NbC del precipitado, así también la posible formación de TiN en el precipitado en la imagen (b).

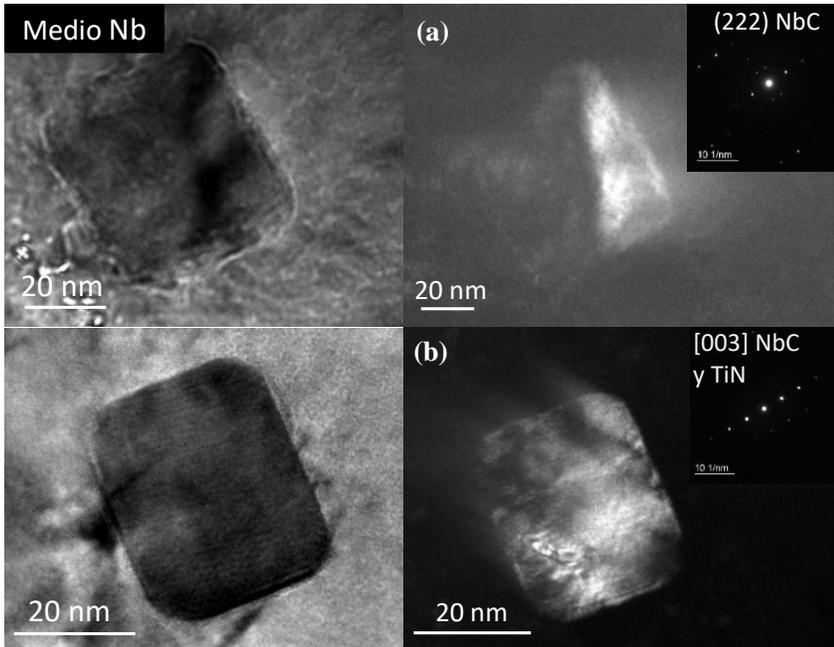


Figura 4. 7 Imágenes de MET de dos precipitados del material con medio contenido de Nb, (a-b) imágenes FFT inversas y el patrón de difracción de electrones de cada uno de los precipitados

La Figura 4.8 muestra la imagen de MET de un precipitado del material con alto contenido de Nb, (a) la imagen FFT inversa y el patrón de difracción de electrones del precipitado. La imagen muestra la presencia de un precipitado con morfología de prisma rectangular con un tamaño aproximado de 47.58 x 36.52 nm, se puede apreciar como la morfología se va perdiendo conforme va aumentando el contenido de Nb. El patrón de difracción de electrones muestra la posible formación de NbC del precipitado. Empleando el algoritmo de la inversa FFT (a) se puede evidenciar el núcleo del precipitado.

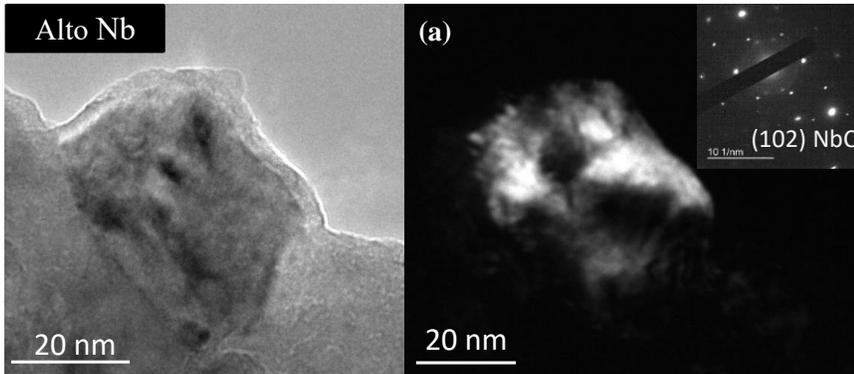


Figura 4. 8 imagen de MET de un precipitado del material con alto contenido de Nb, (a) la imagen FFT inversa y el patrón de difracción de electrones del precipitado

Estos resultados (Figuras 4.6 – 4.8) sugieren que los precipitados están formados principalmente de nitruros y carburos de Nb y Ti respectivamente, en su mayoría localizados en la matriz del acero. Así también se puede apreciar como la morfología se ve afectada al ir aumenta el contenido de Nb en el acero, pasando de una forma cubica a una forma de prisma rectangular.

En resumen, podemos afirmar lo siguiente:

1150 ° C x 60 min.

- La cantidad de precipitados parece mayor para un mayor contenido de Nb.
- Los tamaños de la mayoría de los precipitados varían de 50 nm a 150 nm. TiN son alrededor de 1µm.
- Nb precipita como TiNbC y TiNbCN.

1200 x 60 min

- La cantidad de precipitados parece ligeramente menor en comparación con 1150 ° C.
- El tamaño de los precipitados parece más grande, alrededor de 200 nm excluyendo el TiN.
- La tendencia a una mayor cantidad de precipitados con contenido de Nb es menos evidente que a 1150 ° C.
- Se observaron inclusiones de MnS. El análisis de inclusión podría ser necesario.

1225 x 60 min

1. La disolución de Nb no se completa incluso a 1225 ° C x 60 min.
2. Las muestras de Nb bajo (0.05% en peso) también muestran precipitados de Nb.
3. Se intentará un recalentamiento más largo.

Del estudio anterior podemos resumir que la disolución de Nb no se completa incluso a 1225°C x 60 min. Incluso las muestras de bajo contenido de Nb también muestran precipitados de Nb.

A mayores aumentos encontramos precipitados epitaxiales mostrados en las siguientes figuras.

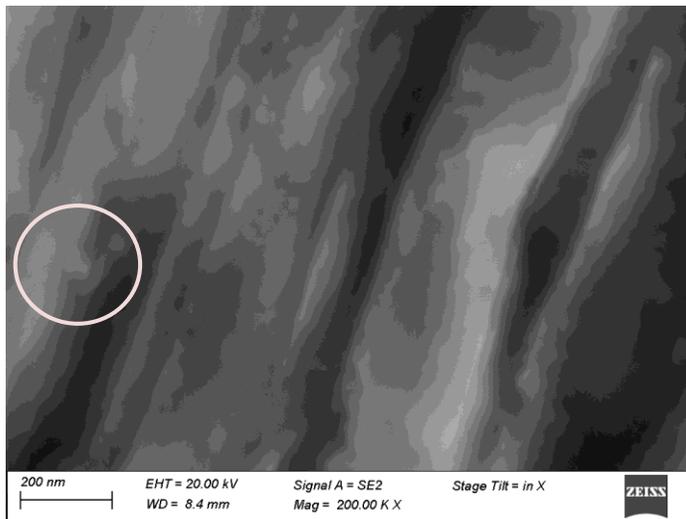


Figura 4. 9 PPT epitaxial - 60min 1225 ° C - 0.05Nb

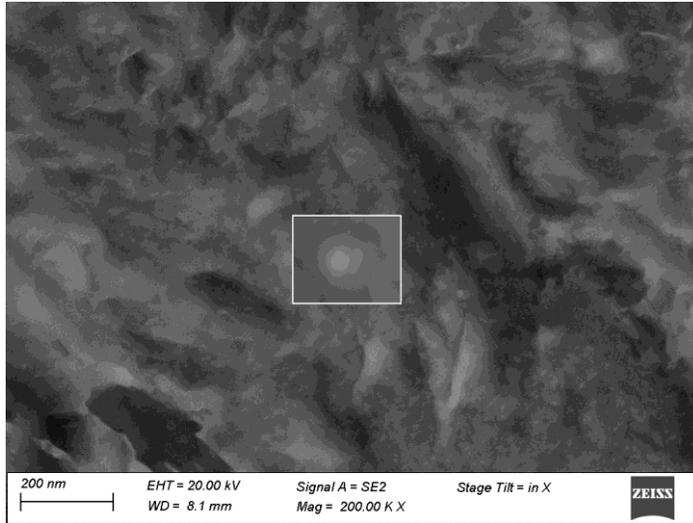


Figura 4. 10 PPT epitaxial - 60min 1225 ° C - 0.07Nb

Los precipitados mostrados muestran dos distintas fases, más adelante se muestra un estudio mediante TEM de estos precipitados con el objetivo de definir su composición.

#### 4.6 Análisis de precipitados en límites de grano de Alto ángulo >45°

Los límites de grano de alto ángulo son zonas de alta energía en donde se propicia una mayor difusión, como se menciona en (Ma, Miao, Langelier, & Subramanian, 2017) por lo tanto, en estos límites de alto ángulo observamos precipitados de mayor tamaño opuesto a los precipitados encontrados de menor tamaño en los límites de grano de ángulo bajo. A continuación, veremos imágenes obtenidas mediante EBSD de estos límites de grano y posteriormente veremos imágenes resueltas por electrones secundarios en donde se hace una inspección a 50 mil aumentos y se aprecian precipitados de 200nm aproximadamente.

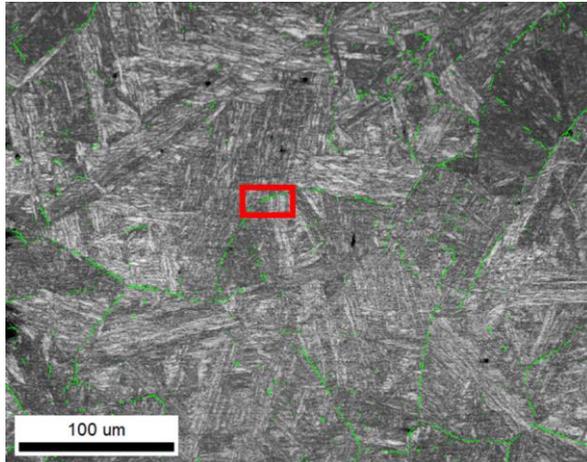


Figura 4. 11 Límites de grano de alto ángulo  $45^{\circ}$ - $60^{\circ}$  (en verde) 60min  $1300^{\circ}\text{C}$  - 0.09Nb EBSD 1000x

Los límites de grano de alto ángulo están resaltados en color verde, la zona que está señalada en rojo, se analizó por electrones secundarios para buscar estudiar la morfología de los precipitados en ese límite de grano de alto ángulo.

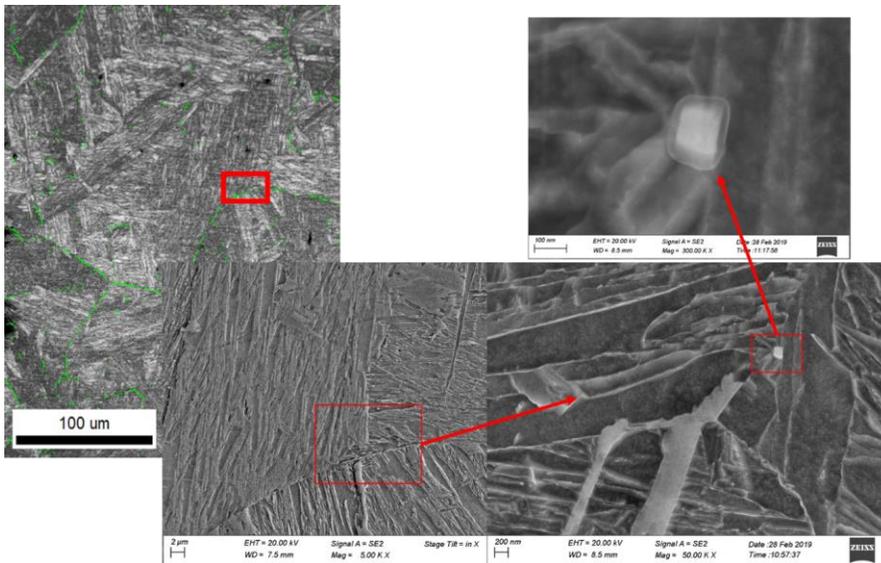


Figura 4. 12 se observa límite de grano de alto ángulo (EBSD)

Los precipitados que se encontraron en esta zona de alto ángulo se muestran en la figura anterior, de estas imágenes obtenemos que el diámetro de uno de los precipitados es de aproximadamente 100nm.

**Comentado [PGR15]:** Cuale es el diámetro promedio de los precipitados pequeños y grandes???

#### 4.7. TEM – Análisis de Precipitados (PPT analysis)

Se empleó el análisis de algunos precipitados mediante TEM, para confirmar su composición y forma de estos.

En las siguientes figuras se observan algunos de los precipitados encontrados en el sistema de aleación de bajo, medio y alto contenido de Niobio, mediante campo blanco y campo oscuro, de este último se obtuvo el patrón de difracción del área seleccionada (selected area diffraction pattern), en donde podemos confirmar el contenido de Ti, Nb o la combinación de ambos. En los patrones de difracción de electrones se observa en un círculo rojo el haz difractado correspondiente a Ti o Nb según sea el caso, de esta forma podemos confirmar la presencia de estos elementos en los precipitados encontrados previamente. Sustentado además por un análisis químico de EDS, confirmamos la presencia de los elementos que conforman a estos precipitados.

##### 4.7.1. Bajo contenido de Nb

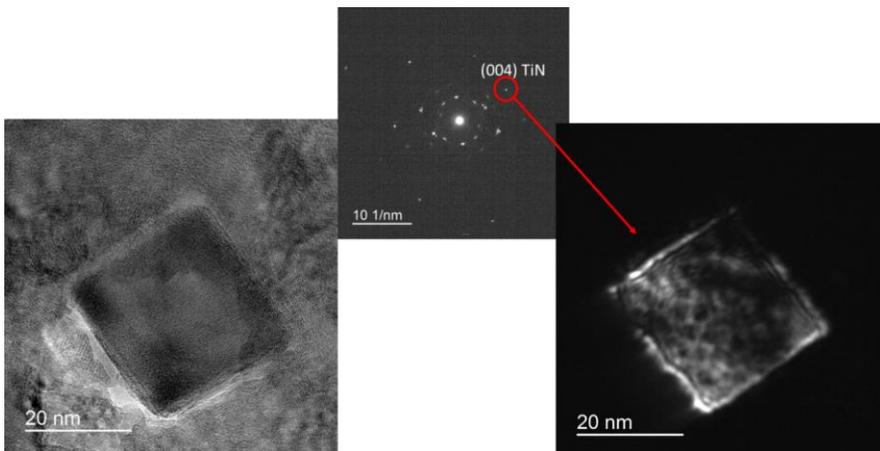


Figura 4. 13 Campo blanco y campo oscuro, este último con patrón de difracción de electrones del área seleccionada. Bajo Nb

Mediante la técnica anterior, podemos aislar el patrón de difracción del TiN y, podemos concluir que la parte interna del precipitado corresponde a este tipo de partícula.

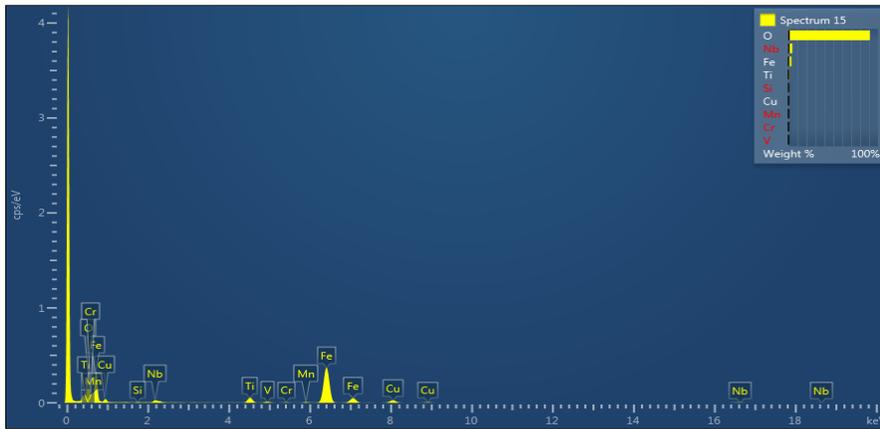


Figura 4. 14 Análisis químico mediante Espectroscopía de electrones dispersados EDS

Tabla 4. 6 Elementos encontrados en el análisis químico para bajo contenido de Nb

Punto de analisis	%p	%p Sigma
O	90.87	0.49
Si	0.58	0.15
Ti	<b>0.97</b>	<b>0.04</b>
V	0.00	0.02
Cr	0.04	0.01
Mn	0.06	0.01
Fe	3.12	0.09
Cu	0.23	0.01
Nb	<b>4.13</b>	<b>0.44</b>
Total	100.00	

Mediante el análisis químico reforzamos la presencia de Nb y Ti en este precipitado, por lo que podemos asegurar que se tratan de precipitados de TiN y NbC.

#### 4.7.2. Medio contenido de Nb

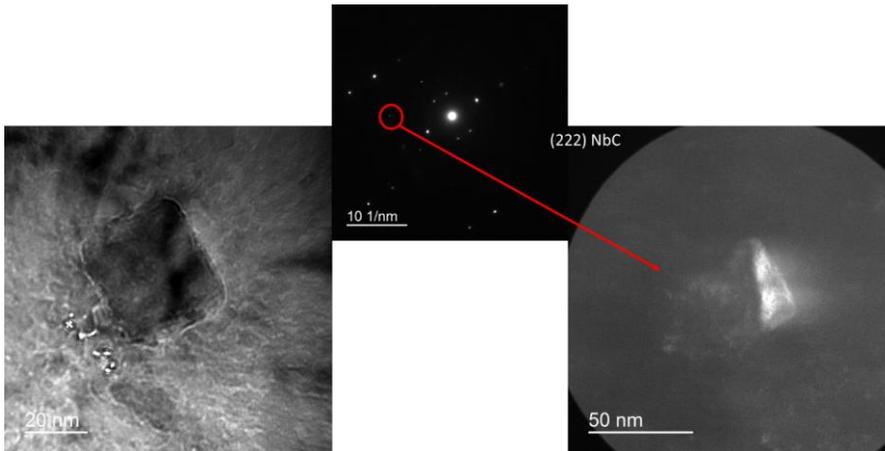


Figura 4. 15 Campo blanco y campo oscuro, este último con patrón de difracción de electrones del área seleccionada. Medio contenido de Nb.

Mediante la técnica anterior, podemos aislar el patrón de difracción del NbC y. podemos concluir que la parte interna del precipitado corresponde a este tipo de partícula.



Figura 4. 16 Análisis químico mediante Espectroscopía de electrones dispersados EDS

Tabla 4. 7 6 Elementos encontrados en el análisis químico para medio contenido de Nb

Spectrum 7	Wt%	Wt% Sigma
O	63.47	2.66
Ti	2.63	0.22
Cr	0.17	0.05
Mn	0.55	0.07
Fe	23.68	1.65
Cu	1.31	0.13
Nb	8.18	1.53
Total	100.00	

Un segundo estudio de un precipitado de NbC se muestra a continuación.

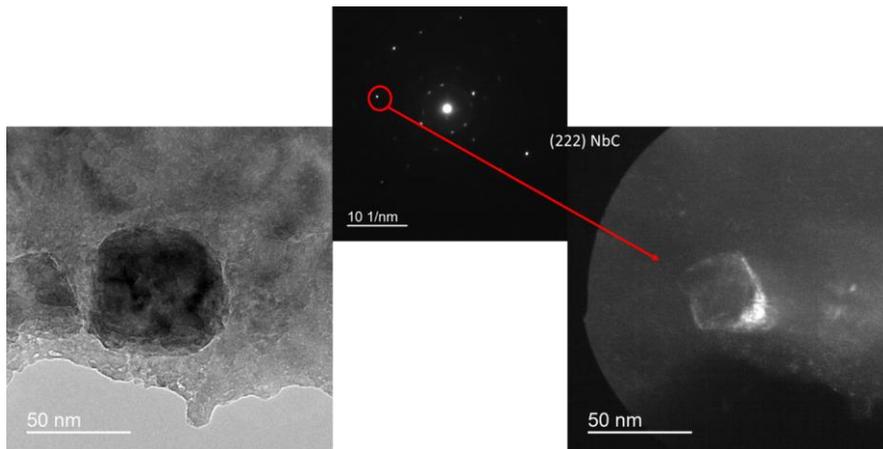


Figura 4. 17 Campo blanco y campo oscuro, este último con patrón de difracción de electrones del área seleccionada. Medio contenido de Nb.



Figura 4. 18 Análisis químico mediante Espectroscopía de electrones dispersados EDS

Tabla 4. 8 Elementos encontrados en el análisis químico para medio contenido de Nb

Spectrum 8	Wt%	Wt% Sigma
N	<b>27.01</b>	<b>4.25</b>
O	66.84	4.09
Ti	<b>0.94</b>	<b>0.08</b>
Cr	0.02	0.01
Mn	0.04	0.01
Fe	1.48	0.12
Cu	0.06	0.01
Nb	<b>3.62</b>	<b>0.47</b>
<b>Total</b>	100.00	

Con el análisis químico confirmamos el alto contenido de Niobio y concluimos que los precipitados que contiene este material son principalmente de NbC.

A continuación, se muestra un estudio

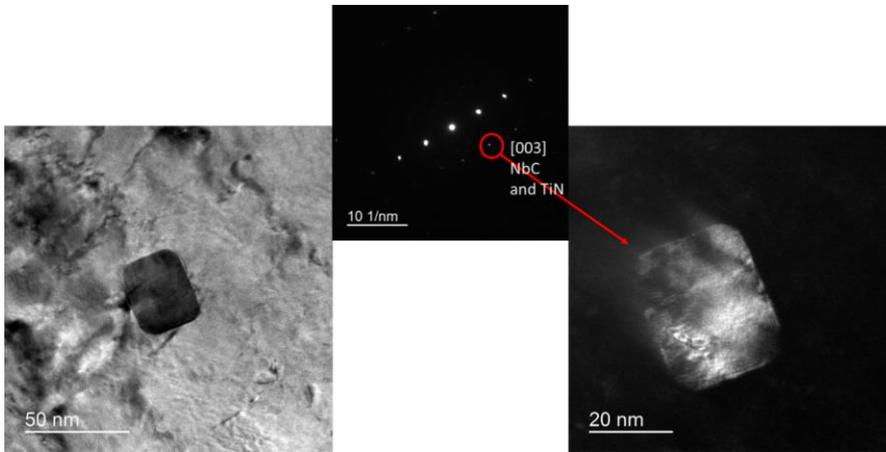


Figura 4. 19 Campo blanco y campo oscuro, este último con patrón de difracción de electrones del área seleccionada. Medio contenido de Nb.

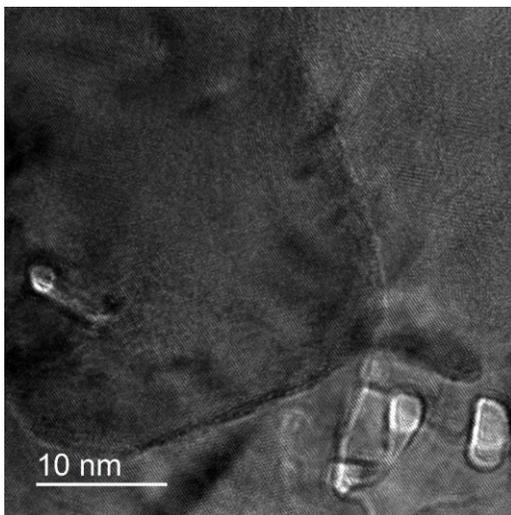


Figura 4. 20

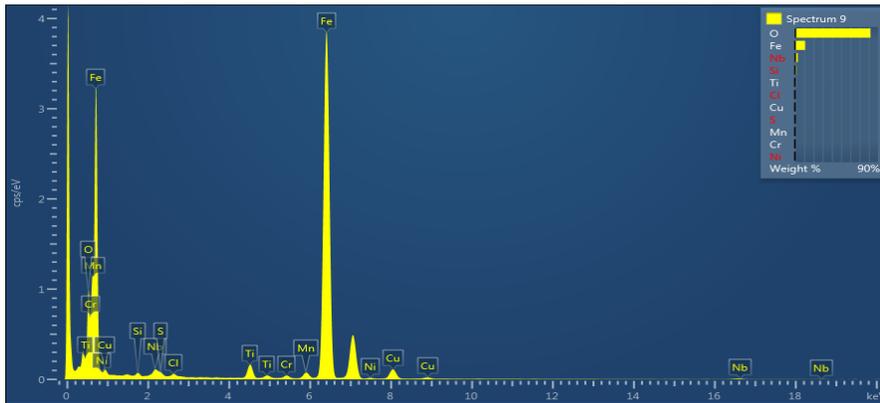


Figura 4. 21

Figura 2 Análisis químico mediante Espectroscopía de electrones dispersados EDS

Tabla 2

Spectrum 9	Wt%	Wt% Sigma
O	81.82	0.52
Si	1.38	0.18
S	0.35	0.11
Cl	0.53	0.08
Ti	0.91	0.03
Cr	0.12	0.01
Mn	0.22	0.01
Fe	10.99	0.21
Ni	0.04	0.01
Cu	0.52	0.02
Nb	3.14	0.41
Total	100.00	

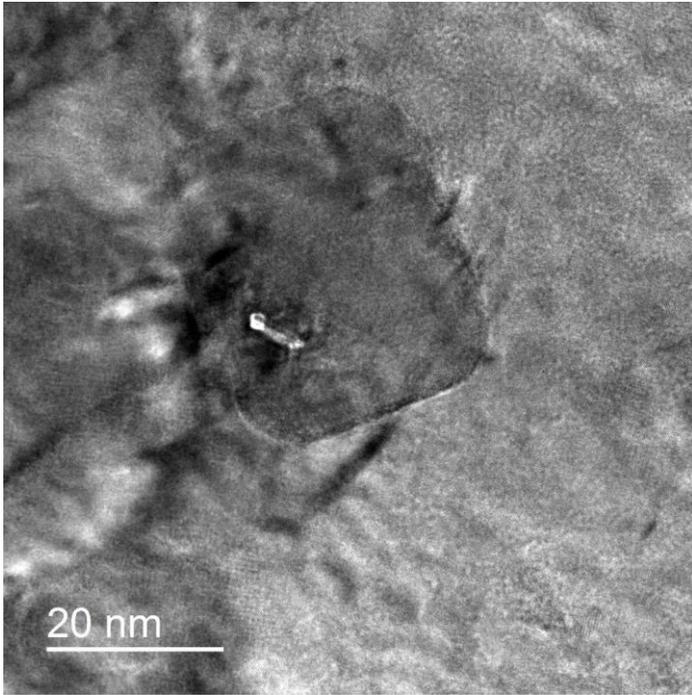


Figura 4. 22

### 4.7.3. Alto contenido de Nb

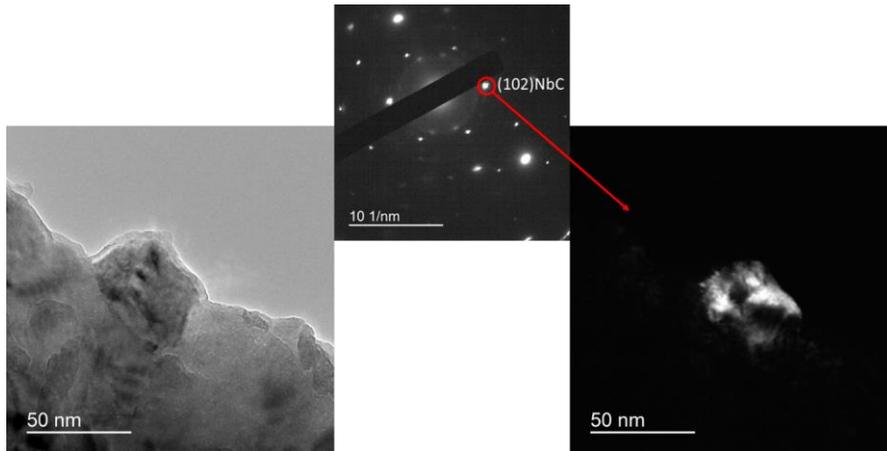


Figura 4. 23 Campo blanco y campo oscuro, este último con patrón de difracción de electrones del área seleccionada. Alto contenido de Nb.

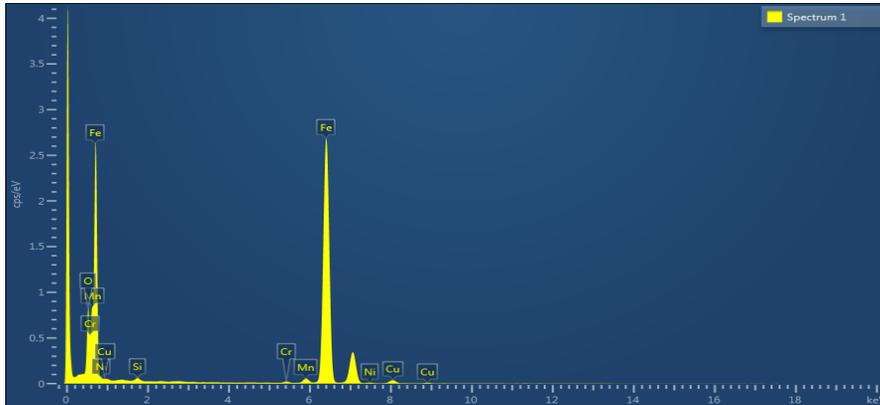


Figura 4. 24 Análisis químico mediante Espectroscopía de electrones dispersados EDS

Tabla 4. 9

Spectrum Label	Spectrum 1
O	86.77
Si	1.84
Cr	0.08
Mn	0.23
Fe	10.75
Ni	0.06
Cu	0.28

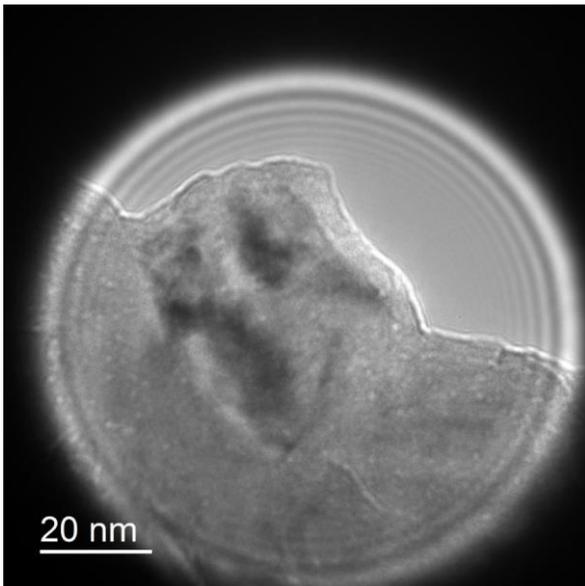


Figura 4. 25

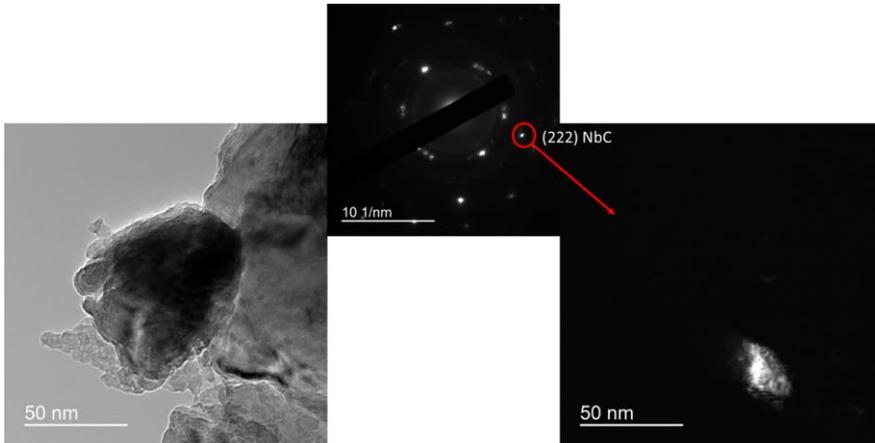


Figura 4. 26 Campo blanco y campo oscuro, este último con patrón de difracción de electrones del área seleccionada. Alto contenido de Nb

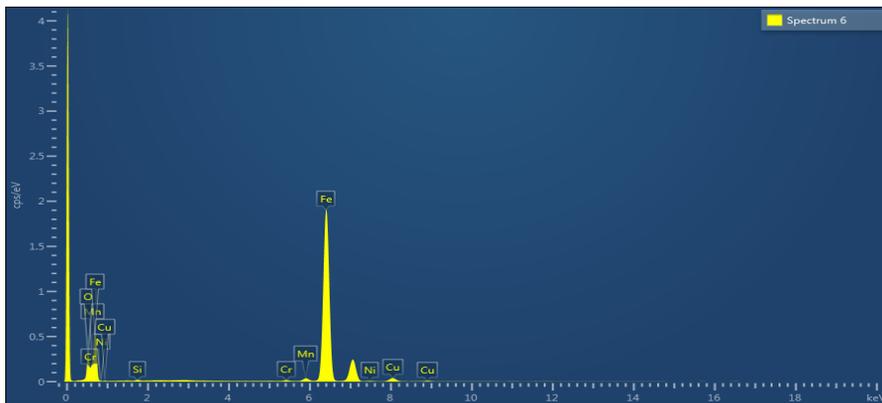


Figura 4. 27 Análisis químico mediante Espectroscopía de electrones dispersados EDS

Tabla 4. 10

Spectrum Label	Spectrum 6
O	78.54
Si	1.48
Cr	0.13
Mn	0.38
Fe	18.34
Ni	0.11
Cu	1.02
Total	100.00

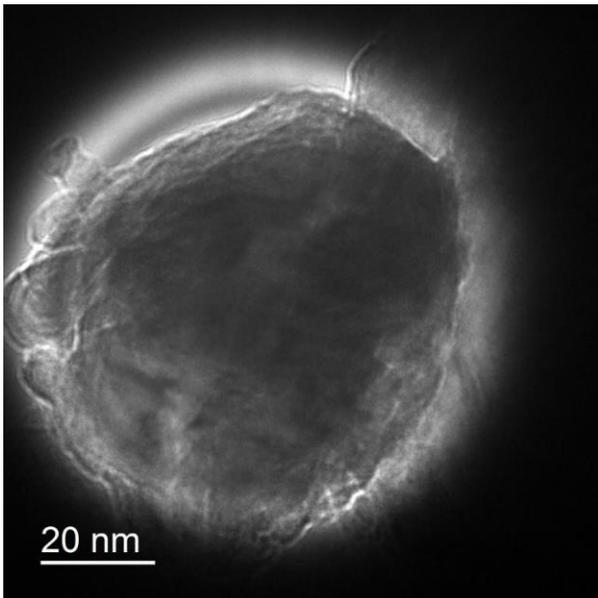


Figura 4. 28

#### 4.8. Crecimiento de grano austenítico

Tabla 4. 11

Promedio $\mu\text{m}$			
30 min	1150°C	L	229.51
		M	177.48
		H	101.82
	1200°C	L	231.38
		M	185.02
		H	167.92
	1225°C	L	184.11
		M	188.73
		H	160.97
60 min	1150°C	L	187.50
		M	214.40
		H	192.45
	1200°C	L	210.41
		M	155.10
		H	196.92
	1225°C	L	180.88
		M	141.92
		H	153.26
1250°C	L	210.41	
	M	155.10	
	H	196.92	
1300°C	L	180.88	
	M	141.92	
	H	153.26	

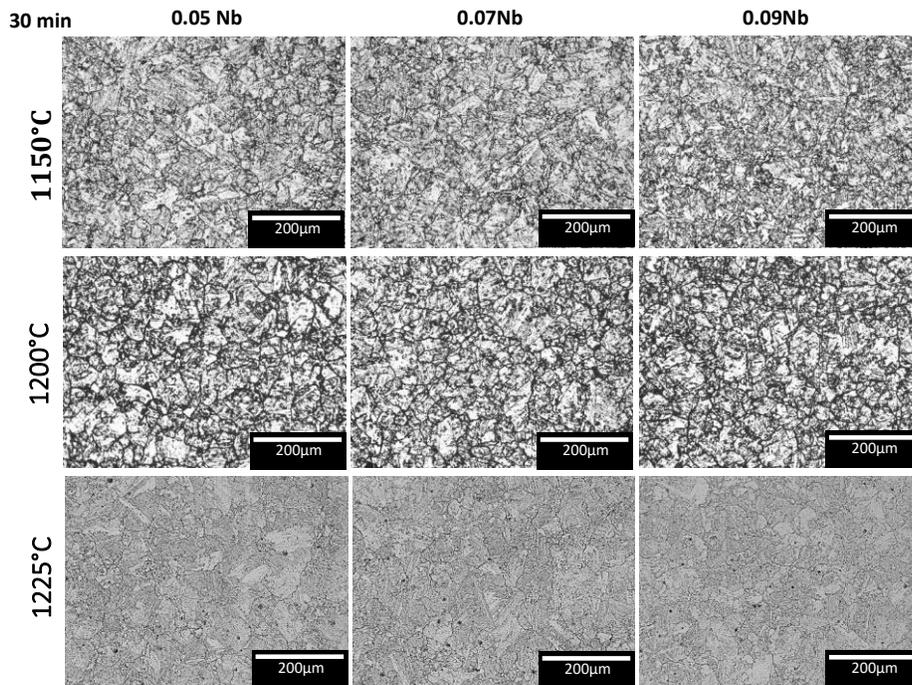


Figura 4. 29 Micrografías ópticas del grano pre-austenítico a distintas temperaturas de austenizado y a 30 minutos de permanencia. Picral al 5% por 15 seg.

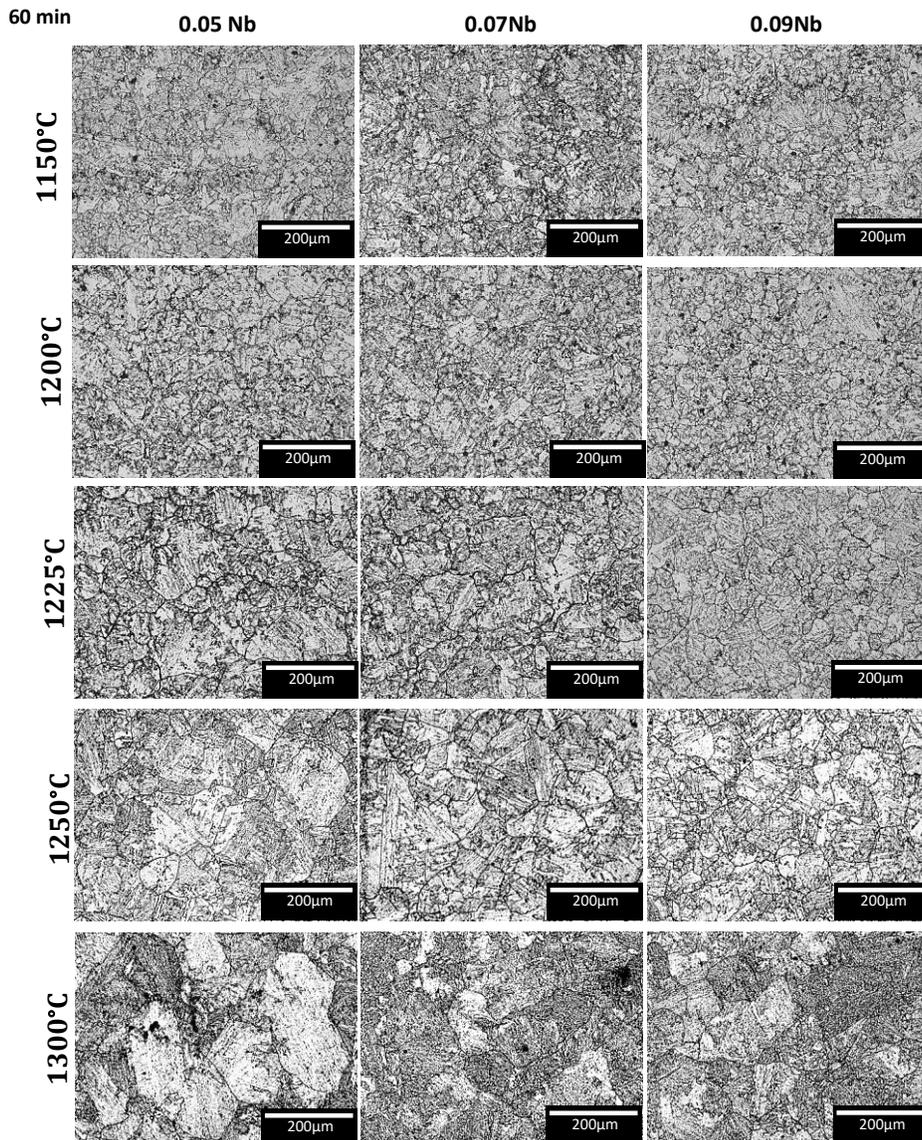


Figura 4. 30 Micrografías ópticas del grano pre-austenítico a distintas temperaturas de austenizado y a 60 minutos de permanencia. Picral al 5% por 15 seg.

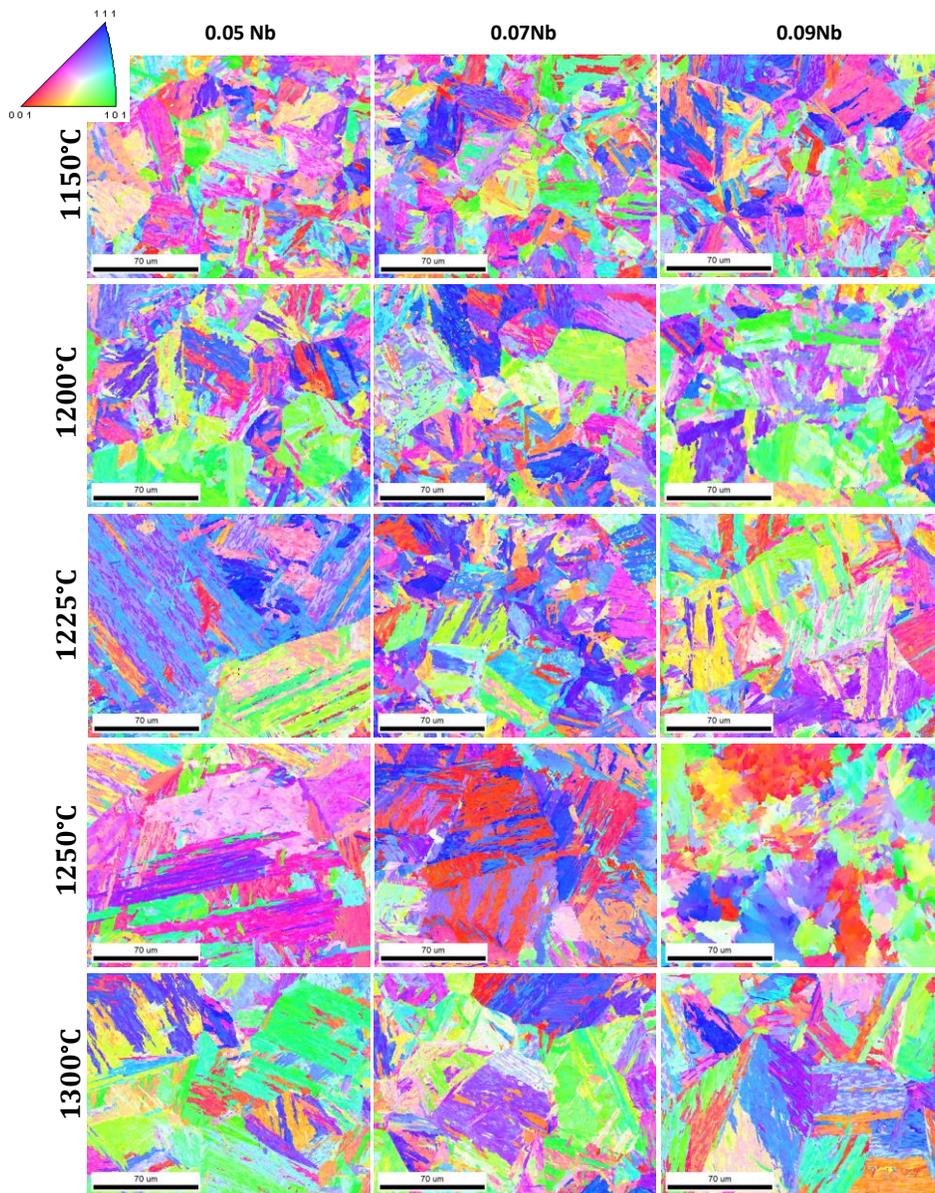


Figura 4. 31

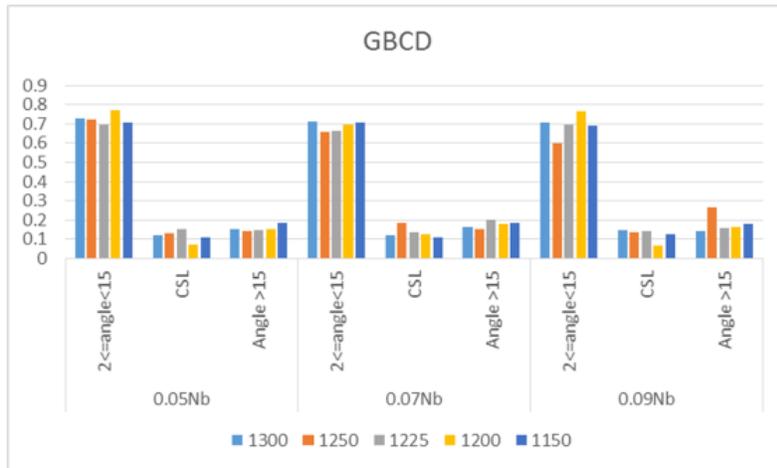


Figura 4. 32

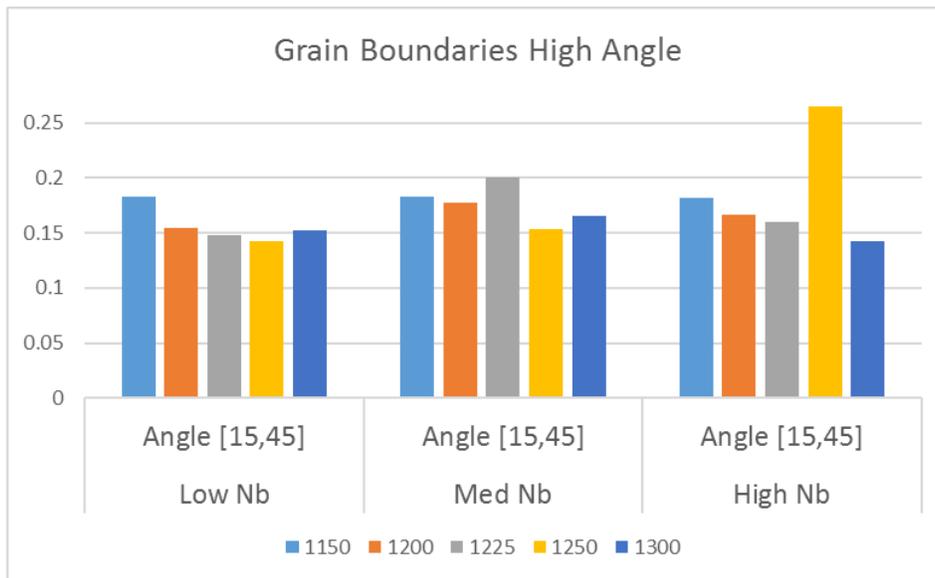


Figura 4. 33

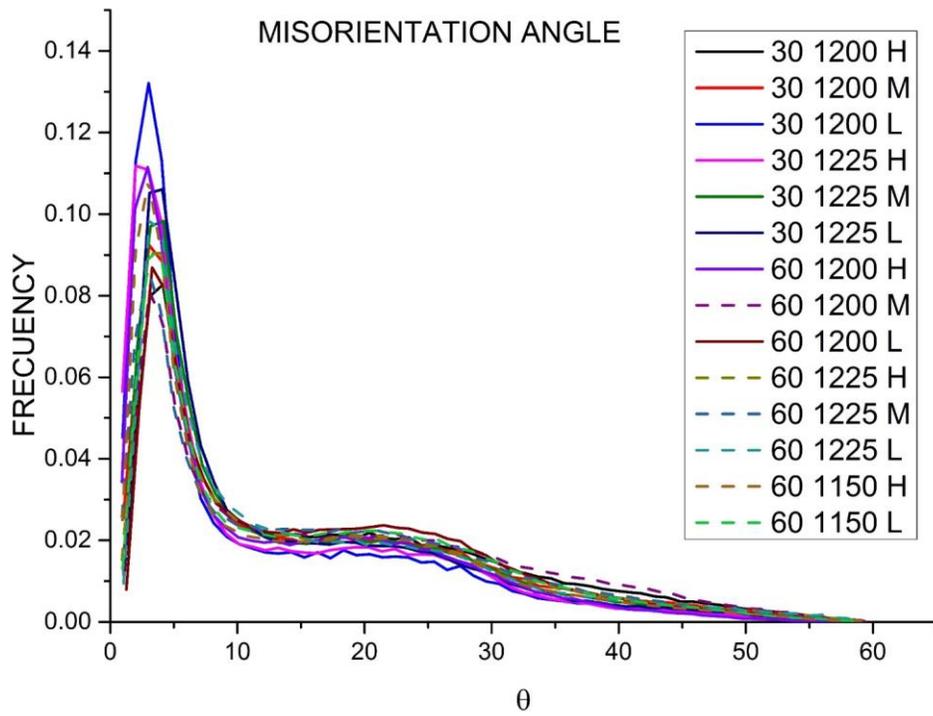


Figura 4. 34

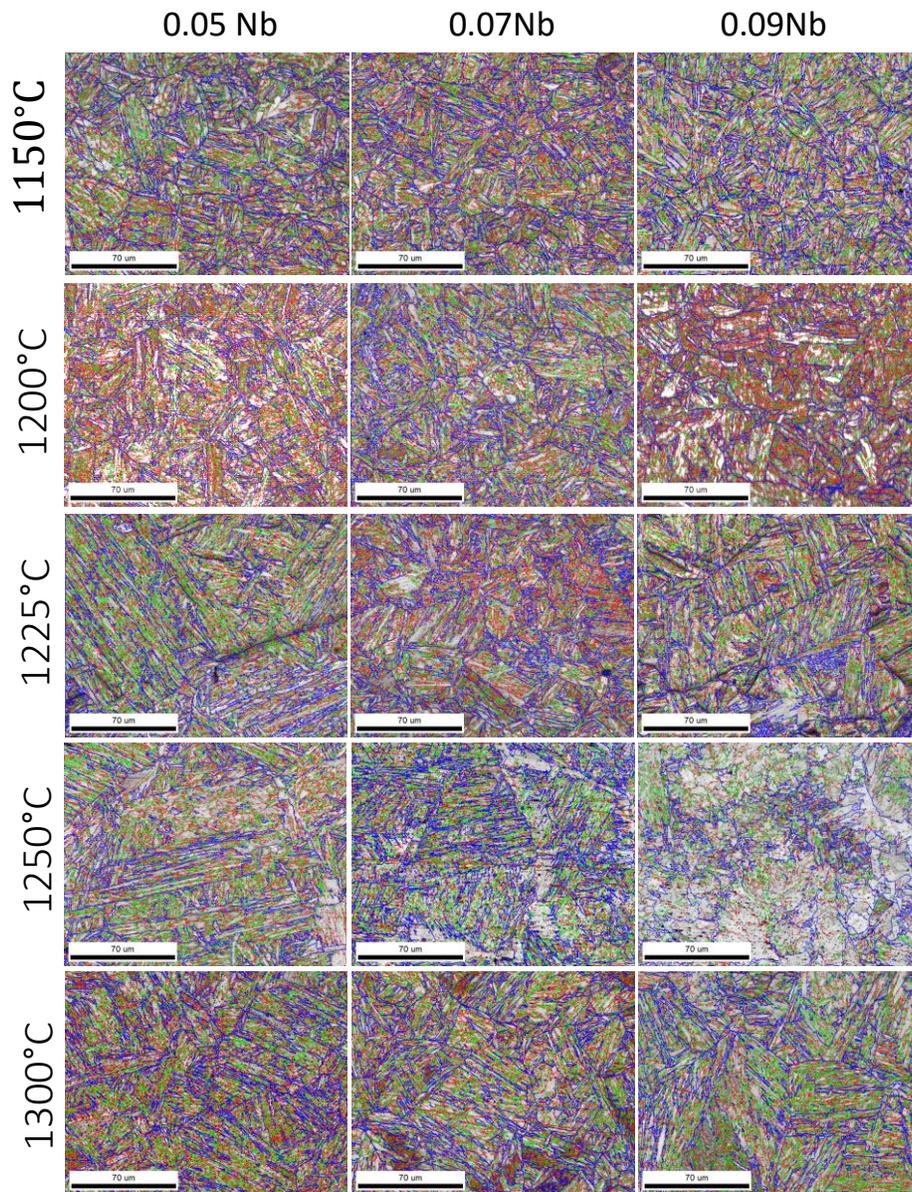


Figura 4. 35

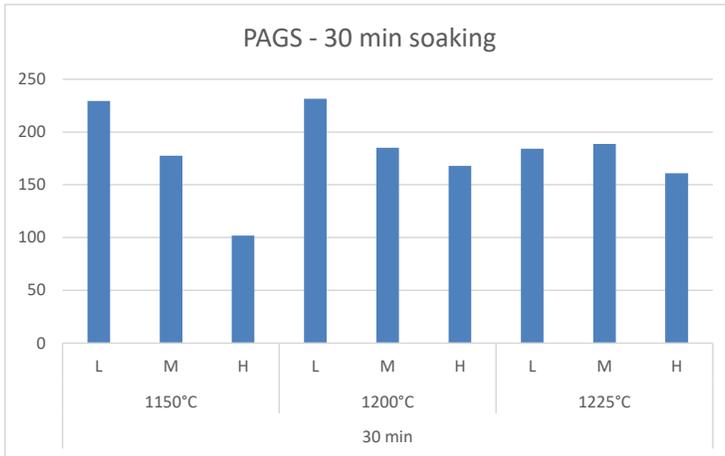


Figura 4. 36

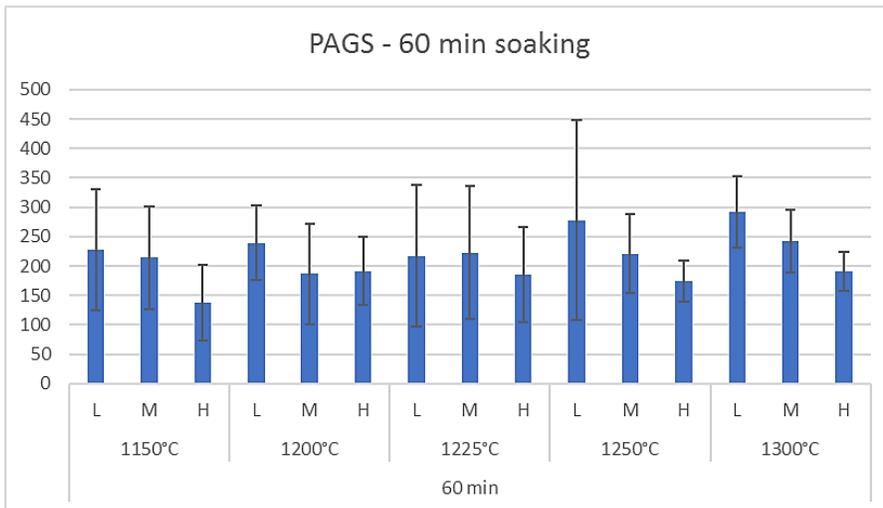


Figura 4. 37

## 4.9. Análisis de EBSD durante la disolución de los precipitados

### 4.9.1. Condiciones de análisis Configuración y selección de muestras.

### 4.9.2. Distribución de caracteres de límites de grano en condiciones seleccionadas

Para el análisis OIM, los criterios de ángulo de desorientación para todas las condiciones probadas fueron los siguientes:

- • 2 ° - 20 °: límite de ángulo bajo.
- • 20 ° - 45 °: límite de ángulo alto con desorientación de 20 ° a 45 ° o límites de alta movilidad (HMB). Sobre la base de enfoque por Tao et al. [49]
- > 45 °: Desorientación de ángulo alto.

Tabla 4. 12

Bajo Nb							
°C	Datos experimentales		Diámetro Tamaño de grano Preaustenítico (µm)				
	fv total	Diámetro de partícula (µm)	Zener	Hillert	Rios	Nishizawa	PAGS medidos
1150	0.000961	80.9006	112.19	23.00	14.02	19.76	227
1200	0.000681	97.3121	190.53	38.12	23.82	30.78	239
1225	0.001336	113.8480	113.65	23.84	14.21	21.73	217
1250	0.000969	88.4273	121.73	24.96	15.22	21.47	278
1300	0.000326	85.1491	348.39	66.20	43.55	46.81	292

Alto Nb							
°C	Datos experimentales		Diámetro Tamaño de grano Preaustenítico (µm)				
	fv total	Diámetro de partícula (µm)	Zener	Hillert	Rios	Nishizawa	PAGS medidos
1150	0.001790	86.8310	64.66	13.84	8.08	13.30	138
1200	0.000937	84.6919	120.52	24.66	15.07	21.09	191
1225	0.000913	110.9457	162.09	33.10	20.26	28.17	185

1250	0.000755	107.0388	189.00	38.09	23.62	31.33	174
1300	0.001027	86.6118	112.48	23.16	14.06	20.13	190.3
Zener	Hillert	Rios	Nishizawa				
$R_L = 4f/3r$	$R_c = \frac{4r}{9f^{0.93}}$	$r_g = 6fR_0$	$[R_p]_{cor.} = \frac{4}{3} \frac{r}{f_v^{2/3}}$				

### Análisis sistemático EBSD y SEM

#### Resultados

- Material en condiciones de laminado inicial
- Análisis microestructural (descripción de las metalografías)
- Precipitación
- Análisis de precipitados
- Disolución de precipitados
- TEM - ppt analysis
- Bajo contenido de nb
- *Medio contenido de nb*
- *Alto contenido de nb*
- Propiedades mecánicas en condición de laminado inicial.
- Dureza
- Crecimiento de grano austenítico
- Análisis de ebsd durante la disolución de los precipitados
- Condiciones de análisis configuración y selección de muestras.
- Distribución de caracteres de límites de grano en condiciones seleccionadas
- Análisis sistemático ebsd y sem

## CONCLUSIONES

Se presenta el análisis del efecto de contenidos de Nb entre 0.05 y 0.09 sobre el control del crecimiento de grano austenítico y su relación con la disolución de precipitados en función de la temperatura de austenizado, siguiendo la metodología GBCD (*Grain Boundary Character Distribution*).

- Se determinó que en aceros microaleados con XX de Ti y xx de Nb, los precipitados inician con la formación de NTi y siguen creciendo con NbC en relación al contenido de Nb.
- Se encontró que incluso a las temperaturas de 1300 °C permanece sin disolver una cantidad de XX de los precipitados.
- Se encontró que la técnica de CBCD permite establecer en base a la orientación cristalográfica, el efecto de crecimiento anormal de grano en función de la precipitación preferencial de carburos y nitruros en los límites de grano de alto ángulo. Mayores a 40.
- Se determinó que la fuerza de anclaje de los límites de grano se ve superada por la fuerza del crecimiento de grano a partir de 11xx °C y este efecto no se ve afectado por el contenido de Nb en los contenidos analizados entre 0.05 y 0.09.

## REFERENCIAS

1. Gonzalez, J. G. (2002). STUDY OF THE EFFECT OF HOT ROLLING PROCESSING PARAMETERS ON THE VARIABILITY OF HSLA STEELS. Retrieved from <http://d-scholarship.pitt.edu/9975/>
2. Al-hajeri, K. (2005). THE GRAIN COARSENING AND SUBSEQUENT TRANSFORMATION OF.
3. Lutz Meyer, Cristian StraBburger, Christoph Schneider, Effect and Present Application of the Microalloying Elements Nb, V, Ti, Zr and B in HSLA Steels, HSLA Steels: Metallurgy and Applications, Proceeding of an International Conference on HSLA Steels'85, Nov., 1985, Beijing, China.
4. Morris Cohen, S.S. Hansen, On the Fundamental of HSLA Steels, Proceeding of an International Conference on HSLA Steels: Metallurgy and Application, HSLA Steels'85, Nov., 1985, Beijing, China.
5. L.J. Cuddy y J. C. Raley (1990), Austenite Grain Coarsening in Microalloyed Steels. Metallurgical Transactions A, Vol 14<sup>a</sup>. 1983-1989
6. J. Malcolm Gray and F. Barbaro. "Evolution of Microalloyed Steels Since Microalloying '75 with Specific Emphasis on Linepipe and Plate" HSLA Steels 2015 Chapter 5 (2015) (pages 53–70)
7. R.L. Klueh, D.J. Alexander M. Rieth (1999). The effect of tantalum on the mechanical properties of a 9Cr-2W-0.25V-0.07Ta-0.1C Steel. Journal of Nuclear Materials, 273. 146-154
8. P. Berthod, Y. Hamini, L. Aranda, L. H'ericher (2007). "Experimental and thermodynamic study of tantalum-containing iron-based alloys reinforced by carbides: Part I —Case of (Fe, Cr)-based ferritic steels". Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 31. 351–360.
9. E. Oren, "Automotive Materials and Technologies for the 21st century", Ironmaking and Steelmaking 25, 1998, pp 67-71
10. Jared Stein, "The Effect of Process Variables on Sheet Metal Springback", SAE Paper No. 982299, 1998, pp. 65-73.
11. L.J. Cuddy and J.C. Raley, "Austenite Grain Coarsening in Microalloyed Steels", Metall. Trans. A 1983, vol 14A, pp 1989
12. Llewellyn, "Steels, Metallurgy and Applications", Reed International, 1992, pp 75
13. I Weiss et al., "The Influence of Nb,V and N, on the response of Austenite to Reheating and Hot Deformation in MA Steels", Proceedings of Therm. Proc. of MA 95, pp 51
14. A.J. DeArdo, "Fundamental Metallurgy of Nb in Steels", The International Symposium Niobium 2001, AIME-TMS, 2001
15. H. Nordberg, B. Aronsson, J. Iron and Steel Institute, vol 206, 1968, pp1263
16. . K. Narita, Transactions from the Iron and Steel Institute, Japan, vol 15, 1975, pp147
17. R.M. Poths, R.L. Higginson, and E.J. Palmiere, "Complex Precipitation Behavior in a Microalloyed Plate Steel", Scripta Materiala, vol 44, 2001, pp 147-151
18. I. Weiss, G.L. Fitzsimons, et al, "The influence of Nb, V and N on the response of Austenite to Reheating and Hot Deformation in Microalloyed Steels", Proceedings of the International Conference on the Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, edited by A.J. DeArdo, AIME,1981, pp 33-58

19. R.K. Amin and F.B. Pickering, "Austenite grain coarsening and the effect of TMP on Austenite Recrystallization", Proc. Therm. Proc of MA 95, pp 130
20. C.M. Sellars, "Options and Constraints for Thermomechanical Processing of Microalloyed Steel", Proceedings of an International Conference on HSLA Steels '85, Metallurgy and Applications, Beijing, China, edited by J.M Gray, ASM International, 1986, pp 73-
21. R.K. Amin and F.B. Pickering, Proc. Therm. Proc of MA 95, pp 14
22. O. Kwon and A.J DeArdo, "Interactions between Recrystallization and Precipitation in Hot-Deformed MA Steels", Acta Metall. Mater., v 39, N4, 1991, pp 537
23. M. Militzer, E. Hawbolt, T. Meadowcroft, "Microstructural Model for the Hot Strip
24. Rolling of High Strength Low Alloy Steels", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 31A, April 2000, pp 1244
25. L.J. Cuddy, "The Effect of Microalloy Concentration on the Recrystallization of
26. Austenite during Hot Deformation", Proceedings of Thermomechanical Processing of MA Austenite, ed A. J. DeArdo, G. Ratz, TMS-AIME, 1982, pp12929.
27. D.Q. Bai, S. Yue, "Effect of Deformation Parameters on the no-rxn temperature, in Nb bearing Steels", Met. Trans. A, vol 24A, N10, 1993, pp 2151
28. T. Gladman, "Grain Refinement in Multiple Microalloyed Steels", HSLA Steels, Processing, Properties and Applications, ed. by G. Tither, TMS, 1992, pp 3
29. T. Araki, M. Enomoto, "Microstructural Problems of Controlled Rolled and Cooled
30. Very Low Carbon Hsla Steels" Proceedings of the 2ndInternational Conference on HSLA Steels: Processing, Properties and Applications, edited by G. Tither, TMS, Beijing, China, 1990, pp95
31. I. Madariaga, I. Gutierrez "Role of the Particle-Matrix Interface on the Nucleation of Acicular Ferrite in a Medium Carbon Microalloyed Steel", Acta Materiala, Vol 47, No. 3, 1999
32. A.M Sage, "An Overview of the Use of Microalloys in HSLA Steels with particular
33. reference to Vanadium and Titanium", Proceedings of the 2ndInternational Conference on HSLA Steels: Processing, Properties and Applications, edited by G. Tither, TMS, Beijing, China, 1990, pp 52
34. T. Gladman, "The Physical Metallurgy of HSLA Steels", Chapter 5, The Institute of Materials, 1997, pp 188
35. O. Kwon and A.J DeArdo, "Interactions between Recrystallization and Precipitation in Hot-Deformed MA Steels", Acta Metall. Mater.,v 39, N4, 1991, pp 534-535
36. J.J. Jonas and I. Weiss, "Effect of precipitation on recrystallization in MA Steels", Metal Science, 1979, pp 238-245
37. Cohen, M. and Hansen, S. S., "Microstructure Control in Microalloyed Steels", MiCon 78: Optimization of Processing, Properties and Service Performance Through Microstructural Control, ASTM STP 627, Edits by: Abrams, H., Maniar, G. N., Nai, D. A. and Solomon, H. D., ASTM, 1979, pp 34 -52.
38. Gray, J. M and DeArdo, A. J., "Austenite Conditioning Alternatives for Microalloyed Steels Products", HSLA Steels: Metallurgy and Applications, Conference Proceeding, ASM International, Beijing, China, 1986, pp 83- 96.

39. Umemoto, M., Tamura, I. and Guo, Z. H., “ The Effect of Austenite Grain size on the Isothermally Formed Ferrite Grain Size”, HSLA Steels: Metallurgy and Application Conference Proceeding, ASM International, Beijing, China, 1986, pp 97- 102.
40. Cuddy, L. J., “Microstructure Development during Thermomechanical Treatment of HSLA Steels”, Metallurgical Transaction A, Vol. 12A, July 1981, pp 1313 -1320.
41. Kozasu, I., Ouchi, C., Sa pei, S. and Okita, T., “Hot Rolling as a High-Temperature Thermo-Mechanical Process”, Microalloying '75, (Washington, D.C. October 1-3, 1975), Union Carbide Corp. New York, 1977, pp 120-135.
42. Speich, G. R., Cuddy, L. J., Gordon, C. R. and DeArdo, A. J. “Formation of Ferrite from  
4  
Control-Rolled Austenite”, Proc. Phase Transformations in Ferrous Alloys, Edited by Marder, A. R. and Goldstein, J. I., TMS-AIME, Warrendale, PA, 1984, pp 341-390.
44. Reading, Mass., 1970 pp 1-38. Llewellyn, D. T., “S 1. Underwood, E. E., “Quantitative Stereology” Addison-Wesley Publishing Co. Inc. , Reading, Mass., 1970 pp 1-38.
45. DeArdo, A. J., “Modern Thermomechanical Processing of Microalloyed Steel: A Physical Metallurgy Perspective”, Microalloying '95, Pittsburgh, Published by ISS, 1995, pp 15-33.
46. Llewellyn, D. T., “Steels: Metallurgy and Applications”, Butterworth-Heinemann, 1992, pp 64-122.
47. 51. Lagneborg, R., Siwecki, T., Zajac, S., & Hutchinson, B. (1999). The role of vanadium in microalloyed steels. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 28(October), 186–241. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000549>
- 48.