UNIVERSIDAD DE NAVARRA

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIEROS

EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE LAMINACIÓN Y POST-TRATAMIENTO TÉRMICO POR INDUCCIÓN EN LA MEJORA DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE ACEROS MICROALEADOS

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor

presenta

Gorka Larzabal Primo

Directores:

Dr. Pello Uranga Zuaznabar
Dra. Nerea Isasti Gordobil

Donostia - San Sebastián, Diciembre de 2017

Cada error en cada intersección
no es un paso atrás, es un paso más

V. M.

Índice

1. Introducción 13

2. Revisión Bibliográfica 15

2.1. Aceros microaleados 17

2.1.1. Evolución y usos de los aceros microaleados 18

2.1.2. Influencia de la composición 20

2.2. Procesos de laminación industrial 23

2.2.1. Procesos de ablandamiento 25

2.2.1.1. Restauración 26

2.2.1.2. Recristalización 27

2.2.1.3. Crecimiento de granos recristalizados 28

2.2.2. Estrategias de laminación termomecánicas 28

2.3. Transformación de fase durante el enfriamiento continuo 31

2.3.1. Diagramas CCT 32

2.3.2. Productos de transformación 33

2.3.2.1. Ferrita poligonal 34

2.3.2.2. Perlita 37

2.3.2.3. Ferrita quasipoligonal 39

2.3.2.4. Ferrita granular 39

2.3.2.5. Ferrita bainítica 40

2.3.2.6. Martensita 42

2.3.2.7. Islas Martensita-Austenita 43

2.3.3. Precipitación 44

2.3.3.1. Precipitación antes de la laminación en caliente 46

2.3.3.2. Precipitación inducida por deformación 46

2.3.3.3. Precipitación durante la transformación de fase 47

2.3.3.4. Precipitación tras la transformación de fase 48

2.4. Relación entre microestructura y propiedades mecánicas 49

2.4.1. Mecanismos de endurecimiento 49

2.4.1.1. Solución sólida 51

2.4.1.2. Reducción del tamaño de grano 53

2.4.1.3. Densidad de dislocaciones 55

2.4.1.4. Endurecimiento por precipitación 55

2.4.1.5. Presencia de segundas fases 57

2.4.2. Mecanismos de endurecimiento 57

2.4.2.1. Contribución de la solución sólida 59

2.4.2.2. Contribución del tamaño de grano 60
2.4.2.3. Contribución de las dislocaciones 61
2.4.2.4. Contribución de la precipitación 62
2.4.2.5. Contribución de las segundas fases (Islas MA) 63
2.4.3. Tenacidad de los aceros HSLA 63
2.4.3.1. Mecanismo de fractura frágil o clivaje 64
2.4.3.2. Mecanismo de fractura dúctil 65
2.4.3.3. Influencia de la composición y microestructura en las propiedades de tenacidad 66
2.4.4. Relación entre resistencia y tenacidad 67

3. Materiales y técnicas experimentales 79

3.1. Material 82

3.2. Ensayos termomecánicos 82
3.2.1. Ciclos termomecánicos 82
3.2.2. Ensayos de dilatometría 85
3.2.3. Ensayos de compresión plana 85

3.3. Caracterización microestructural 86
3.3.1. Microscopía óptica 87
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido 87
3.3.3. Difracción de electrones retrodispersados 88
3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión 90

3.4. Caracterización mecánica 92
3.4.1. Ensayos de dureza 92
3.4.2. Ensayos de tracción 92
3.4.3. Ensayos Charpy 93

4. Estudio de la influencia de los parámetros de proceso en la laminación en caliente de bobinas de chapa 97

4.1. Caracterización microestructural 99
4.1.1. Microestructura, tamaño de grano y homogeneidad 99
4.1.2. Densidad de dislocaciones 107
4.1.3. Precipitación 110
4.1.4. Segundas fases 120

4.2. Comportamiento mecánico 121
4.2.1. Medidas de dureza 121
4.2.2. Propiedades de tracción 122

4.2.3. Propiedades de tenacidad 126
4.3. Relación entre microestructura y propiedades mecánicas 129
4.3.1. Distribución de las contribuciones de los distintos mecanismos de endurecimiento en el límite elástico 130
4.3.2. Predicción de la temperatura de transición dúctil-frágil 132
4.4. Estudio del efecto del tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado 136
4.4.1. Microestructura, tamaño de grano y homogeneidad 136
4.4.2. Propiedades de resistencia 143
4.4.3. Propiedades de tenacidad 144
4.4.4. Ensayos de relajación 146
5. Aumento de la resistencia en chapas gruesas laminadas en caliente mediante tratamientos por inducción 155
5.1. Estudio preliminar 157
5.1.1. Influencia de la microestructura obtenida tras la laminación en caliente 157
5.1.1.1. Medidas de dureza 158
5.1.1.2. Análisis microestructural 159
5.1.1.3. Análisis de la precipitación 164
5.1.2. Influencia del tiempo de mantenimiento a la temperatura de tratamiento 167
5.1.2.1. Medidas de dureza 168
5.1.2.2. Análisis microestructural 168
5.1.2.3. Tiempos de mantenimiento más largos 171
5.1.3. Influencia de la temperatura de tratamiento 173
5.1.3.1. Medidas de dureza 173
5.2. Influencia de la temperatura del tratamiento térmico de inducción sobre las propiedades mecánicas 174
5.2.1. Propiedades de resistencia mecánica 175
5.2.2. Caracterización microestructural 179
5.2.2.1. Análisis de las fases presentes en la microestructura y tamaño de grano 179
5.2.2.2. Análisis de la densidad de dislocaciones 186
5.2.2.3. Análisis de la precipitación 189
5.2.3. Evaluación de la influencia del tratamiento térmico de inducción sobre los mecanismos de endurecimiento 191
5.2.4. Efecto del endurecimiento en las propiedades de tenacidad 194

5.3. Influencia de la microestructura previa al tratamiento térmico sobre las propiedades mecánicas 198
5.3.1. Propiedades de resistencia mecánica 199
5.3.2. Caracterización microestructural 200
5.3.2.1. Análisis de las fases presentes en la microestructura y tamaño de grano 200
5.3.2.2. Análisis de la densidad de dislocaciones 207
5.3.2.3. Análisis de la precipitación 209
5.3.3. Evaluación de la influencia del tratamiento térmico de inducción sobre los mecanismos de endurecimiento 213

6. Conclusiones 219

7. Trabajo Futuro 223

8. Publicaciones 225

Capítulo 1

Introducción

En la elección de un material para un uso práctico concreto, entran en juego no sólo requerimiento mecánicos o criterios técnicos. También se tienen en cuenta factores de fabricación, económicos y cada vez más, factores de tipo sociocultural como la eficiencia energética o la reciclabilidad. En este marco, el acero sigue siendo la aleación metálica más utilizada actualmente y el tercer material del que más toneladas se fabrican anualmente a nivel global (tras el hormigón y el papel). Está considerado como uno de los materiales más adaptables y juega un importante papel en un gran número de sectores entre los que destacan la construcción de infraestructuras, la industria naval y la automovilística. Las cada vez más exigentes demandas por parte del mercado, así como la aparición de nuevos materiales, hacen necesario la continua investigación para desarrollar nuevas calidades de acero y tratamientos termomecánicos.

Con el fin de mantenerse a la vanguardia, en las últimas décadas, la industria siderúrgica ha efectuado un continuado esfuerzo de investigación y desarrollo. Uno de los objetivos principales de la investigación desarrollada, ha sido la reducción del consumo energético, impulsado por las continuas crisis económicas y medioambientales. Con el fin de desarrollas nuevos procedimientos que permitan producir materiales con iguales o más elevadas propiedades con un consumo energético menor, se ha estudiado la influencia de la composición y de los distintos parámetros de proceso sobre las propiedades mecánicas del producto final.

En este contexto, las propiedades mecánicas del acero vienen definidas por distintos

parámetros microestructurales, como el tamaño de grano, el tipo de fases que componen la microestructura, la densidad de dislocaciones o la precipitación. Gracias al desarrollo de tratamientos termomecánicos cada vez más avanzados, es posible variar el equilibrio de dichos parámetros microestructurales, con el fin de conseguir un material que se adapte exactamente a lo exigido por el mercado. Otra ruta para conseguir mejorar las propiedades mecánicas es aplicar tratamientos que no supongan un sobrecoste de producción. Dentro de este marco, el uso de tratamientos térmicos de inducción pueden ser una opción, ya que no afectan a la productividad y es posible obtener significativos aumentos de resistencia.

Para poder desarrollar nuevos procesos termomecánicos que aporten un valor añadido al material, se debe tener un profundo conocimiento acerca de la relación existente entre parámetros de proceso, microestructura resultante y propiedades mecánicas finales.

Capítulo 2

Revisión Bibliográfica

2.1 Aceros microaleados

Los aceros microaleados de bajo contenido en carbono, denominados también aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA, por sus siglas en inglés, *High Strength Low Alloy*), nacen como respuesta a una demanda del mercado que permitieran alcanzar mayores niveles de resistencia pero que fuesen al mismo tiempo fácilmente soldables. Hasta ese momento, cuando se precisaban mayores niveles de resistencia, se aumentaba el contenido en carbono del acero, lo que afectaba directamente a la soldabilidad. Al demandar aceros de menor contenido en carbono para cumplir los requisitos de soldabilidad, se empezaron a introducir elementos como el niobio, el vanadio y el titanio en pequeñas cantidades, para suplir el efecto del carbono y conseguir así límites elásticos superiores a los 275 MPa. La función principal de aquellos elementos de aleación era la de influir en distintos fenómenos, con el fin de conseguir un material que cumpla con los requisitos impuestos para una determinada aplicación. Los fenómenos sobre los que tienen efecto los microaleantes son el control de la recristalización, las transformaciones de fase y la formación de precipitados con efecto endurecedor.

Control de la recristalización: la adición de algunos microaleantes puede modificar la temperatura de no recristalización (T_{nr}), pudiendo de esta manera acumular deformación en la austenita y poder diseñar procesos termomecánicos más eficientes (ver apartado 2.2.2).

Transformación de fase: el uso de microaleantes como el Nb o el Mo puede disminuir las temperaturas de inicio de transformación, consiguiendo así que se formen estructuras más complejas que aporten mayor resistencia al material [1,2].

Formación de precipitados que endurezcan el material: mediante la apropiada selección de microaleantes y tratamientos termomecánicos, se puede favorecer la formación de una precipitación fina y homogéneamente distribuida por la matriz que mejore sustancialmente la resistencia del material [3].

Gracias a ello, se pueden obtener elevados valores de resistencia, comparable a la de los aceros con mayores contenidos en carbono, pero con contenidos en carbono tan bajos que no afecta a la soldabilidad. La obtención de niveles de resistencia superiores hace que sea posible obtener piezas de menor sección, consiguiendo así mejores rendimientos y diseños más eficientes.

Todo ello, permite que los aceros microaleados sean empleados en una gran cantidad de sectores, de entre los que destacan la industria naval, estructuras *off-shore*, construcción civil y producción de tuberías y oleoductos [4,5]. En la Figura 2.1 se muestran algunos ejemplos de las típicas aplicaciones de los aceros microaleados.

Figura 2.1. Ejemplos de aplicaciones usuales de aceros microaleados obtenidos mediante laminación en caliente.

2.1.1 Evolución y usos de los aceros microaleados

El vanadio fue el primer elemento utilizado como microaleante en los Estados Unidos, donde se empezó a añadir a los aceros C-Mn en la segunda mitad de la década de 1910. Por aquel entonces, el acero con V se utilizó para la fabricación del modelo T de Ford, el que fue el primer coche que se fabricó en serie [6]. De la misma manera, a comienzos de 1920 aceristas alemanes se percataron de que pequeñas cantidades de titanio aumentaban la resistencia de los aceros. En la segunda mitad de la década de 1930, estos descubrimientos, junto con el avance en las técnicas de producción de acero, dieron lugar a los aceros HSLA, cuyo contenido en elementos microaleantes (Nb, V y Ti principalmente) era de entre un 0,005 y 0,010% en peso y contenidos máximos de carbono inferiores al 0,25%. Posteriormente, se empezaron a combinar distintos elementos, buscando así un aumento en la resistencia mayor. Al principio, este tipo de aceros fueron utilizados en la fabricación de chapas para barcos y para diferentes aplicaciones en construcción civil, pero poco a poco su uso se fue ampliando hacia otros sectores [7].

Las primeras patentes acerca de la adición de niobio en los aceros C-Mn para aumentar su resistencia datan de finales de la década de los 30 del siglo pasado [8,9]. Por otro lado, aunque su empleo ya fuese usual, el efecto del vanadio en la resistencia del material fue analizado por primera vez alrededor de 1945. Por aquel entonces no se conocían exactamente cómo afectaban dichos elementos en la mejora de resistencia, pero se atribuía principalmente a la reducción del tamaño de grano gracias a los carburos de V y Nb.

En los años 50, los aceros provenientes de la laminación en caliente mostraban una microestructura de tipo ferrita-perlita, debido a su alto contenido en C, lo que daba lugar a aceros con límites elásticos de unos 300 MPa con una baja tenacidad y una

mala soldabilidad [5].

En los años 60, fueron necesarios materiales para la construcción de oleoductos de gran diámetro, que fuesen capaces de trabajar a mayores presiones y menores temperaturas, fuesen fácilmente soldables, con un mejor equilibrio entre resistencia y tenacidad y además a un precio competitivo [10]. Para conseguir un material con todas esas cualidades, era necesario, por un lado, reducir el número de inclusiones y la fracción de fases secundarias frágiles como la perlita, que eran los principales causantes de fracturas frágiles. Por otro lado, interesaba reducir el tamaño de grano de la microestructura final. Con ese objetivo en mente, se empezó a utilizar aceros limpios (bajos contenidos en C y S) para evitar la formación de fases frágiles y se desarrollaron las técnicas de laminación controlada para sustituir los costosos tratamientos de normalizado o temple y revenido. Al mismo tiempo, se descubrió que al aumentar el contenido de manganeso se obtenía una austenita con tamaño de grano más pequeño durante la laminación en caliente, promoviendo la formación de una microestructura más fina, y por consiguiente, garantizando la mejora de la tenacidad en el producto final.

El descubrimiento del efecto del Nb en el retraso de la recristalización [11,12] marcó un antes y un después en la laminación controlada y en diferentes procesos termomecánicos para el acondicionamiento de la austenita. Gracias a ello, se pudo empezar a aplicar pasadas de deformación para acumular deformación a temperaturas más elevadas, lo que conlleva un ahorro energético, asociado a las menores cargas necesarias para producir la misma deformación debido a la mayor maleabilidad del acero. Aunque existen otros elementos microaleantes que retrasan la recristalización, como el titanio, el aluminio y el vanadio entre otros, el más eficaz es el Nb. En la Figura 2.2 se muestra la variación de la T_{nr} de un acero de bajo C con diferentes contenidos de Nb, Ti, Al y V [13].

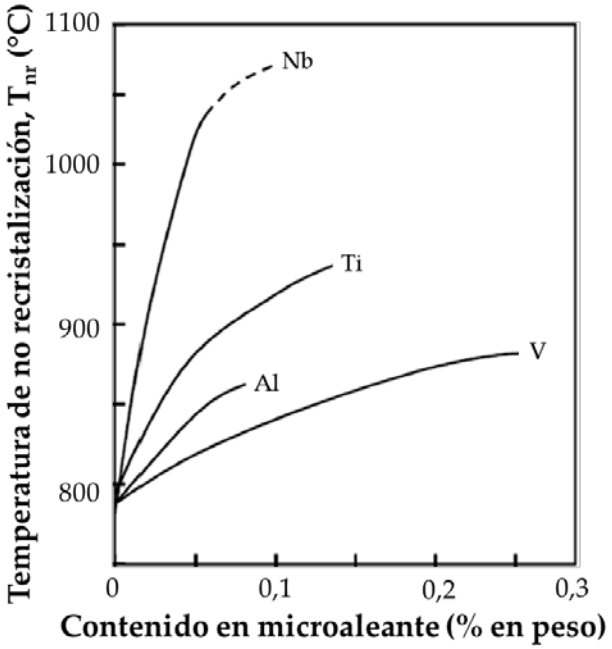


Figura 2.2. Influencia de diferentes elementos microaleantes en la temperatura de no recristalización de un acero con 0,07% de C y 1,4% de Mn en peso, con una deformación por pasada de entre el 10 y el 15% [13].

La década de los 70, gracias a la mejor comprensión de los mecanismos de endurecimiento de los aceros microaleado [14,15], trajo un aumento de las propiedades de resistencia de este tipo de aceros gracias al ajuste de la composición y del control de diferentes parámetros de la laminación en caliente. El mayor avance, y que actualmente se sigue utilizando son las duchas de enfriamiento, que se instalaron tras los trenes de acabado en la laminación en caliente. Con ellos, se pudo controlar el enfriamiento, dando lugar a microestructuras que transformaban a temperaturas inferiores, como la ferrita acicular, bainita y martensita.

El siguiente avance importante en la tecnología de los aceros microaleados fue aplicar los mismos principios en aceros con un contenido de carbono mayor. De esta manera se empezaron a añadir pequeñas cantidades de V en aceros de medio y alto carbono empleados en forja y enfriados al aire. Mediante esta estrategia, se consiguieron valores de resistencia comparables a los que se lograban anteriormente, a través de tratamientos térmicos posteriores como el temple y el revenido.

Por lo tanto, viendo la evolución de este tipo de aceros, es posible afirmar que se pueden fabricar productos de acero microaleado mediante laminación en caliente que se ajusten perfectamente a las exigencias del mercado, siempre y cuando se controle la composición y los distintos parámetros de proceso. Mediante la formación de estructuras complejas, tamaños de grano finos y precipitación fina, se pueden obtener elevados límites elásticos, superando incluso los 900 MPa [16,17], con una ductilidad y tenacidad aceptables y que además son soldables.

2.1.2 Influencia de la composición

El interés en el desarrollo de los aceros microaleados se debe a su gran aplicabilidad en diversos sectores por sus niveles de resistencia y tenacidad, su buena soldabilidad y su relativo bajo coste. Todo ello se consigue en gran medida a través de un adecuado diseño de la composición. En función de las características mecánicas que primen en cada caso, la cantidad y combinación de los elementos varían. Los aceros para fabricación de chapa o planchones, no suelen tener contenidos de C superiores a 0,25% en peso, ni tampoco superiores al 2% en Mn, asegurando de esta forma que el producto final posea buena conformabilidad y soldabilidad.

La función principal de los elementos microaleantes es la de endurecer la microestructura mediante tres mecanismos diferentes: endurecimiento por solución sólida, afino de grano y endurecimiento por precipitación. El endurecimiento de la matriz por solución sólida depende exclusivamente de la composición del acero, mientras que los otros dos mecanismos vienen definidos tanto por la composición como por las condiciones de los tratamientos termomecánicos. Por ejemplo, existen elementos que modifican la temperatura de inicio de transformación de austenita, lo que permite diseñar el proceso termomecánico para conseguir una microestructura más fina de una manera más eficiente. En la Tabla 2.1 se recogen los efectos que tienen los elementos más comúnmente utilizados en las aceros microaleados, así como el rango de concentración de cada uno de ellos.

Entre todos los elementos que componen dicha tabla, cabe destacar el uso y efecto del carbono, elemento imprescindible en la fabricación de acero y de los tres elementos

microaleantes principales: vanadio, niobio y titanio. El contenido en carbono determina el nivel de resistencia en todos los aceros. En función del espesor del producto y tipo y calidad del acero, la cantidad de C en productos laminados suele variar entre 0,12 y 0,25% en peso. Sin embargo, en aquellos casos donde se precisa niveles muy bajos en carbono para tener una buena soldabilidad, los contenidos en carbono se reducen hasta un 0,03-0,06% en peso.

Tabla 2.1. Elementos de aleación más utilizados en los aceros HSLA y sus efectos.

Elemento	% en peso	Efecto
C	<0,25	• Aumento de la templabilidad • Modifica las regiones de estabilidad de las fases • Forma carburos al combinarse con otros elementos
Mn	0,5 – 2	• Retrasa la descomposición de la austenita durante el enfriamiento continuo • Endurece por solución sólida • Reduce la temperatura de transición dúctil-frágil
Si	0,1 – 0,5	• Desoxidante • Endurece por solución sólida • Retrasa la formación de cementita • Estabiliza las fases Martensita/Austenita
V	<0,1	• Endurece al formar carburos y nitruros
Nb	0,02 – 0,06	• Retraso de la recristalización • Retraso de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ • Endurece si forma precipitación fina • Controla el tamaño de grano
Ti	<0,1	• Al combinarse con N controla el tamaño de grano • Al combinarse con C endurece la matriz
Mo	<0,3	• Endurece por solución sólida • Forma precipitados que endurecen • Promueve la formación de fases de carácter bainítico
Ni	<0,5	• Aumenta la tenacidad • Mejora la resistencia a la corrosión
Cr	<1,25	• Mejora la resistencia a la corrosión
Cu	<0,55	• Mejora la resistencia a la corrosión • Endurecedor
B	<0,0035	• Fijador de N • Endurecedor • Mejora la templabilidad
Al	>0,02	• Desoxidante • Al combinarse con N inhibe el crecimiento de grano
P	<0,05	• Mejora la resistencia a la corrosión

Como se ha mencionado anteriormente el V, Nb y Ti han sido los elementos más utilizados históricamente como elementos microaleantes, ya que pequeñas cantidades tienen un efecto importante en la microestructura gracias al efecto *solute-drag* y a la formación de carburos y nitruros. Además de estos tres elementos, cabe destacar el uso del molibdeno y su efecto en los aceros, ya que dos de los tres aceros utilizados en la realización de este trabajo están microaleados con este elemento.

- El vanadio contribuye al aumento de la resistencia de los aceros mediante el

mecanismo de precipitación. Durante el precalentamiento, el V se encuentra en solución sólida y solo precipita durante o tras la transformación de la austenita a ferrita, dando lugar a precipitados finos. El tamaño y distribución de estos precipitados dependen tanto de la composición como de las variables del proceso de laminación [18].

- El niobio contribuye al aumento de la resistencia de dos maneras distintas. A altas temperaturas, el Nb se combina con el C y el N para dar lugar a precipitados inducidos por deformación. Estos, son capaces de retrasar o hasta incluso inhibir la recristalización de la austenita, lo que permite obtener austenita deformada antes de la transformación, logrando así un tamaño de grano más fino en el producto final y al mismo tiempo se favorece la formación de fases no poligonales, que también contribuyen al aumento de la resistencia [1,19,20]. Por otro lado, durante o tras la transformación, el Nb también puede precipitar en forma de carburos, esta vez, más finos y distribuidos por la matriz ferrítica [21]. Éstos, contribuyen al endurecimiento por precipitación, ya que bloquea el movimiento de las dislocaciones del material cuando éste se deforma.
- El titanio se combina con el N dando lugar a precipitados que son una eficaz manera de controlar el tamaño de grano de austenita, ya que anclan sus juntas de grano [22]. Para una mayor efectividad, conviene que los precipitados formados sean finos y se encuentren dispersos por la matriz. Su tamaño depende de la relación estequiométrica Ti/N y de la velocidad de enfriamiento [23]. Como contrapartida, el uso de Ti implica el control de los procesos de la colada, debido a que los TiN pueden formarse durante la solidificación, lo que daría a precipitados de gran tamaño que no serían tan efectivos.
- El molibdeno, cuando se encuentra en solución sólida, retrasa las cinéticas de recristalización estática, lo que favorece la obtención de microestructuras más finas [24]. Asimismo, cuando se encuentra en solución sólida, reduce la difusividad del carbono en la intercara de transformación, lo que trae consigo la disminución de las temperaturas de inicio de transformación. Gracias a ello se pueden obtener fases más complejas que aportan mayor resistencia al material [2,25].

En este trabajo, se ha trabajado con tres aceros HSLA, microaleados con Nb, NbMo y TiMo cuya composición se detalla al comienzo del Capítulo 3. La combinación de varios elementos microaleantes tiene distintos efectos. A continuación, se detallan los beneficios principales de combinar dichos elementos:

- **Aceros microaleados con Nb y Mo**

Al combinar en un acero con bajo contenido en carbono el Nb y el Mo como elementos microaleantes, se consigue aumentar la resistencia del material con respecto a un acero solo microaleados con Nb. Ello se debe a la influencia que ejerce el Mo sobre las transformaciones de fase y el afino de la microestructura que se han comentado anteriormente.

  - Los aceros microaleados con Nb y Mo muestran una T_{nr} superior a los aceros microaleados con Nb [24].
  - El Mo aumenta el efecto endurecedor de los precipitados debido a diferentes efectos. Por un lado, el Mo aumenta la solubilidad del Nb, haciendo que tras la transformación haya más Nb en solución que pueda dar lugar a precipitados [26].

Por otro lado, reduce la difusividad del C y el N, favoreciendo el retraso de la precipitación de carbonitruros de Nb y Mo, lo que a su vez da lugar a precipitados más finos con mayor efecto endurecedor [27].

• **Aceros microaleados con Ti y Mo**

Los aceros microaleados con Ti y Mo muestran una alta resistencia combinada con buena conformabilidad. Ello se debe por un lado a los efectos del Ti y del Mo que se han citado anteriormente. Unido a ello, tal y como se ha comprobado en numerosos estudios [28–32], en las condiciones adecuadas, se puede conseguir que dentro de una matriz ferrítica fina se genere una dispersión de precipitados de tamaño nanométrico, asegurando el incremento de la resistencia mecánica mediante el endurecimiento por precipitación.

2.2 Procesos de laminación industrial

Los productos obtenidos a partir de la colada continua de acero no tienen, en la mayoría de los casos, las características necesarias para su uso comercial, por lo que requieren de un proceso posterior de conformación y mejora de propiedades. Para ello, existen diferentes vías, siendo la laminación en caliente el proceso de mayor importancia en cuanto a cantidad y variedad de productos se refiere. Como contrapartida, mediante laminación, solo se pueden obtener productos de sección constante como por ejemplo perfiles estructurales, barras, productos planos y tubos.

El objetivo de la laminación en caliente es deformar plásticamente el material de partida para que, al final del proceso, el producto tenga la geometría y las propiedades mecánicas deseadas. Con ese objetivo, se hace pasar el material entre dos cilindros que giran a la misma velocidad pero en sentido contrario, cuya separación es menor que el espesor del material de partida. En algunos casos, se deberán aplicar tratamientos térmicos posteriores para alcanzar las especificaciones mecánicas que no pueden ser alcanzadas durante la laminación en caliente.

Este trabajo se ha centrado en la simulación del proceso de producción de bobinas de acero laminadas en caliente y en la producción de chapas gruesas de acero. En ambos casos la mayor parte de las etapas son comunes. En la Figura 2.3, se muestra un ejemplo con las etapas más relevantes de la laminación en caliente de productos planos, que se describen a continuación [33]:

1. **Etapa de calentamiento:** la primera etapa tiene como objetivo preparar la materia prima del proceso para la laminación. El material se calienta (alrededor de 1200 °C) para conseguir que el acero sea lo suficiente maleable para poder laminarlo y al mismo tiempo formar una cascarilla en la superficie que, tras ser eliminada en la primera etapa de la zona de desbaste, quede una superficie idónea para la laminación. También se busca disolver los nitruros y carburos dispersos en la matriz.
2. **Etapa de desbaste:** en una primera etapa, el material se hace pasar por una caja que rompe la cascarilla formada, que después es retirada por chorros de agua a presión que impactan sobre la superficie. En la zona de desbaste, se tienen que aplicar grandes cargas, por lo que se necesitan trenes de gran potencia. En función del diseño de la planta existen distintas configuraciones (trenes dispuestos en serie, trenes reversibles o una combinación de ambos, con trenes dispuestos en serie

donde algunos son reversibles). En cualquier caso, es en esta zona donde se realiza la mayor reducción de espesor de todo el proceso, pasando de espesores iniciales que pueden variar entre los 400 y 250 mm a espesores finales de entre 60 y 35 mm en función del espesor deseado del producto final. Al mismo tiempo que se reduce el espesor, también se consigue tener una austenita equiáxica homogénea y más fina en todo el material. Para ello, las deformaciones se aplican a temperaturas lo suficientemente elevadas para que entre pasada y pasada el material recristalice. Tras la última pasada, el material se deja enfriar al aire hasta que alcanza la temperatura óptima para entrar en la etapa de acabado.

3. **Etapa de acabado:** al comienzo de esta zona hay un mecanismo que permite cortar la cabeza y la cola del material antes de entrar al tren acabador. En las laminaciones termomecánicas, en esta zona, las cargas aplicadas por los trenes son más pequeñas que en la zona anterior y las temperaturas más bajas. Las temperaturas a las que se aplican las distintas pasadas de deformación varían en función de la estrategia de laminación en cada caso. Laminando a temperaturas más bajas, en los aceros microaleados se favorece la formación de precipitados inducidos por deformación, que también ayudan a controlar el tamaño de grano de la estructura final. Tras la última caja, se encuentran las mesas de enfriamiento, que reducen la temperatura del material de manera controlada y uniforme. Esta etapa es de gran importancia debido a que, en función de la velocidad de enfriamiento y de la temperatura hasta la que se enfríe el material aceleradamente, se pueden obtener microestructuras diferentes.

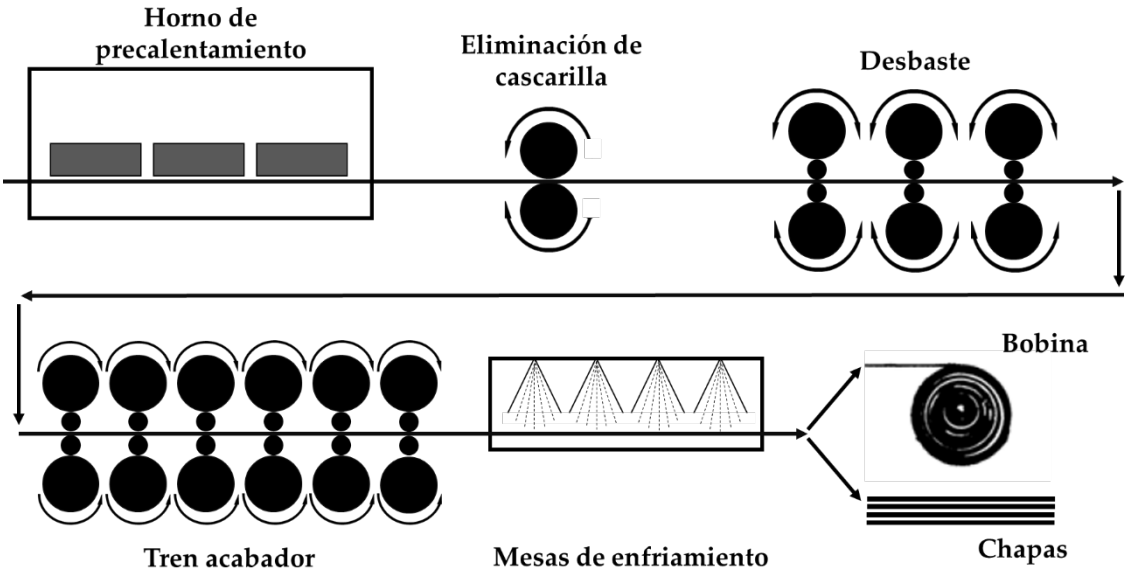


Figura 2.3. Esquema de un proceso de laminación en caliente de bobinas de chapa de acero.

Aunque estas etapas son comunes para todos los procesos de fabricación de productos planos laminados en caliente, en función del producto final, será necesario introducir algunas etapas adicionales. En el caso de la producción de chapas gruesas de acero, antes de entrar el material en el tren de desbaste, existe una caja reversible que tiene como función ajustar el ancho del material al del producto final. Para ello, tras retirar la cascarilla, el material pasa por la caja una primera vez y mediante un mecanismo, se gira 90°, convirtiendo el largo en ancho y vuelve a pasar por la caja. Este proceso se repite las

veces necesarias hasta obtener el ancho deseado. Además, al salir de las mesas de enfriamiento, el producto se deja enfriar al aire hasta temperatura ambiente.

En el caso de la producción de bobinas de chapa de acero, el proceso es igual al descrito anteriormente, pero tras salir de las mesas de enfriamiento, el material es enrollado en sistemas bobinadores que constan de dos o tres bobinadoras que trabajan alternativamente. Cuando se ha completado una bobina, un sistema de transporte la extraen de la bobinadora y la deja enfriar al aire para su posterior almacenamiento o envío al cliente.

2.2.1 Procesos de ablandamiento

Durante el tiempo transcurrido entre las diferentes pasadas, se da una competición entre endurecimiento por deformación y los mecanismos de ablandamiento. La deformación aplicada en una pasada es parcialmente transformada en energía almacenada en el acero. Sin embargo, debido a la combinación de tiempo y temperatura que tiene lugar durante la laminación en caliente, parte de esta energía almacenada puede ser liberada mediante distintos mecanismos de ablandamientom, como son la restauración y la recristalización. Bajo ciertas condiciones, los distintos mecanismos de ablandamiento se pueden dar durante el tiempo entre pasadas (procesos estáticos) o durante la aplicación de la deformación (procesos dinámicos). Finalmente, si el tiempo entre pasada y pasada es lo suficientemente largo, una vez que la recristalización se ha completado, puede ocurrir que los granos crezcan antes de aplicar la siguiente pasada de deformación. En la Figura 2.4 se muestra un esquema de los distintos cambios microestructurales que soporta el material durante el proceso de laminación en caliente [34].

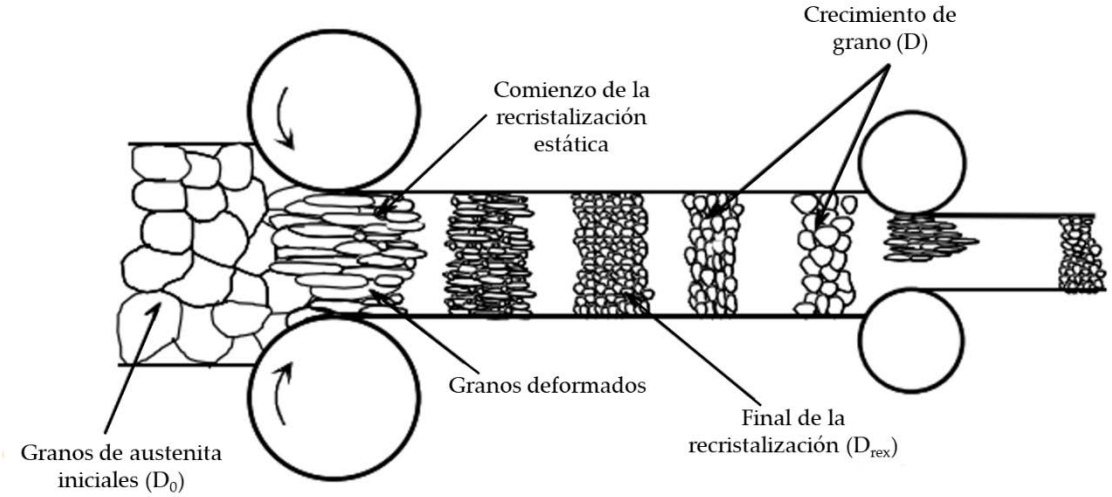


Figura 2.4. Diagrama de los distintos cambios microestructurales durante la laminación en caliente [34].

Los distintos parámetros del proceso (deformación, velocidad de deformación, temperatura y tiempo entre pasada) junto con la composición química del acero intervienen en los procesos de endurecimiento-ablandamiento que se dan durante la laminación en caliente y como consecuencia, tienen efecto en la microestructura final del

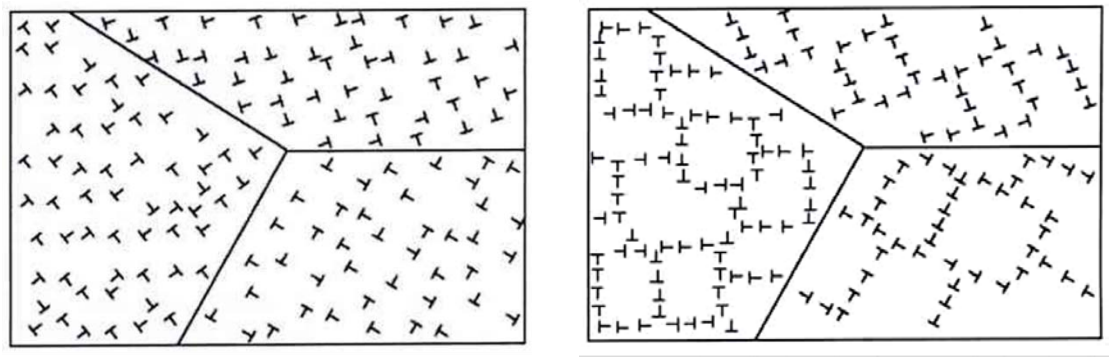
producto. Cada uno de los parámetros de proceso mencionados influyen de manera distinta en el proceso de ablandamiento [35].

- **Tamaño de grano austenítico previo a la deformación:** si el proceso es estático, cuanto mayor sea el tamaño de grano inicial, menor será la concentración de puntos preferentes para la nucleación de nuevos granos, por lo que la recristalización será más lenta o precisará de temperaturas superiores para que ocurra. Si por el contrario el proceso es dinámico, éste no se ve influido directamente por el tamaño de grano austenítico previo.
- **Temperatura de deformación:** los procesos de ablandamiento son activados térmicamente, por lo que conforme aumenta la temperatura de deformación, la fracción recristalizada será superior.
- **Deformación aplicada:** a medida que aumenta la deformación, se incrementa la energía impulsora para que se den los procesos de ablandamiento, trayendo consigo la aceleración de las cinéticas de los procesos de ablandamiento y posibilitando la activación de la recristalización dinámica.

Es importante mencionar que los procesos de restauración y recristalización son procesos competitivos. Ello se debe a que la fuerza impulsora de ambos casos es la misma, la cual proviene de la energía acumulada en el material debido a la deformación aplicada.

2.2.1.1 Restauración

Es el primer proceso de ablandamiento que tiene lugar en el material cuando es deformado. La restauración es una combinación de procesos previos a la recristalización que causa la reducción de la densidad de dislocaciones introducidas durante la deformación y cambia la distribución de éstos, adoptando de ese modo configuraciones de menor energía [36]. Las dislocaciones se pueden eliminar por deslizamiento a través de un plano de deslizamiento, por trepado o por deslizamiento cruzado. Las dislocaciones que no son eliminadas, se reagrupan en paredes y forman juntas de bajo ángulo o subgranos, mostrando una ligera desorientación entre ellos (Figura 2.5) [37].



(a) (b)

Figura 2.5. a) Distribución de las dislocaciones tras la deformación sin que se haya dado la restauración, b) distribución de las dislocaciones tras la restauración, dando lugar a la formación de subgranos.

La adición de ciertos microaleantes que se encuentren en solución sólida como por ejemplo el niobio y el molibdeno, pueden retrasar el proceso de restauración y minimizar la

disminución de la densidad de dislocaciones, ya que anclan las dislocaciones, dificultando su movimiento [38].

2.2.1.2 Recristalización

La recristalización es el proceso de ablandamiento por el cual se generan nuevos granos libres de defectos dentro de la matriz previamente deformada. Para que el proceso dé comienzo, es necesario que se haya aplicado una deformación suficiente para que se pueda formar un núcleo y éste pueda crecer. Los nuevos granos suelen nuclear en zonas de gran desorden atómico como puntos triples y bordes de grano y a partir de ahí van creciendo consumiendo los granos antiguos, lo que da lugar a una estructura con una baja densidad de dislocaciones [39]. En la Figura 2.6 se muestran diferentes imágenes del proceso de recristalización en sus diferentes etapas, desde la nucleación de los primeros granos, seguido de su crecimiento hasta completar la recristalización y el posterior crecimiento de los granos recristalizados.

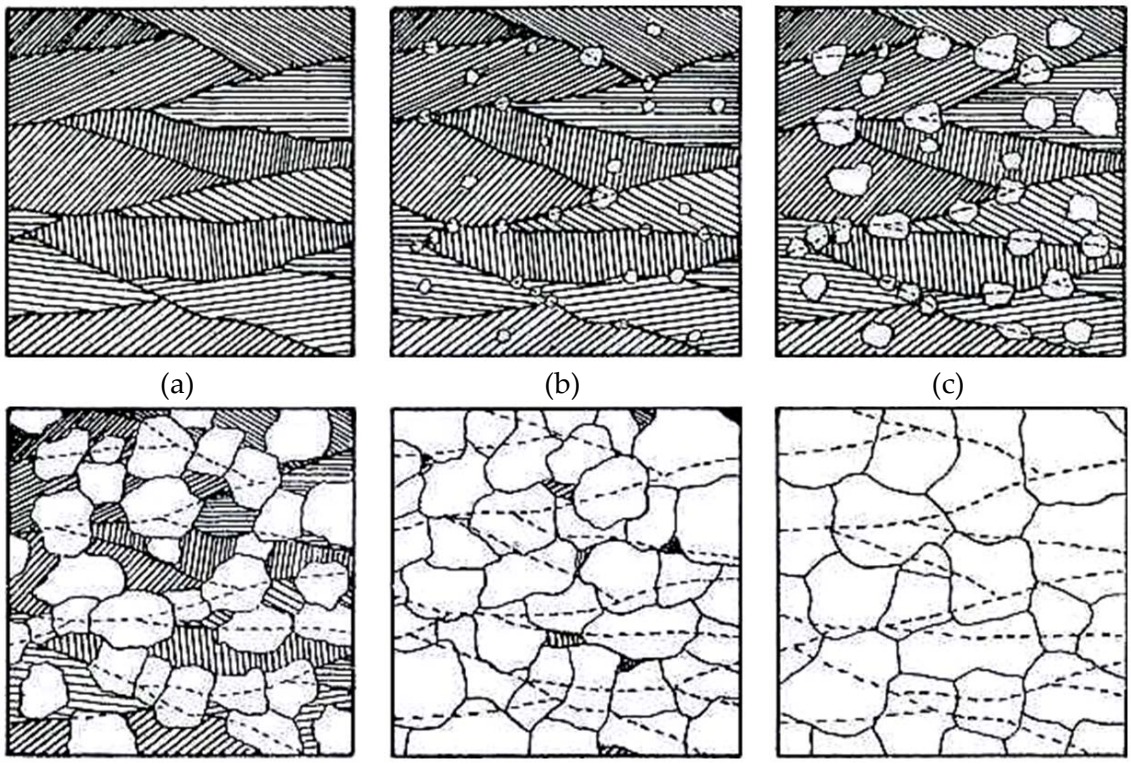


Figura 2.6. Proceso de recristalización de una estructura deformada. a) estructura deformada previa a la recristalización, b) nucleación de nuevos granos dentro de la estructura deformada, c) y d) crecimiento de los nuevos granos, e) proceso de recristalización casi completo, f) crecimiento de los granos que forman la estructura recristalizada.

Cuando la recristalización se activa durante la deformación, la recristalización se denomina dinámica. En esos casos, la nucleación y el crecimiento de grano tienen lugar mientras se está aplicando la deformación. En la Figura 2.7 se muestra un esquema del proceso que se lleva a cabo durante la recristalización dinámica. Inicialmente, al aplicar deformación sobre la austenita, los bordes de grano comienzan a curvarse (Figura 2.7a), hasta que alcanzan un valor de deformación límite. En ese momento, se nuclean nuevos

granos a lo largo de todo el borde de grano de austenita inicial, formando un primer collar de granos recristalizados (Figura 2.7b). A continuación, al seguir aplicando deformación, ésta se va acumulando hasta volver a alcanzar el valor límite de deformación, dando lugar a la formación de un segundo collar de granos recristalizados dentro del primer collar (Figura 2.7c). Este proceso se repite hasta completar la recristalización completa del material. Este proceso cíclico tiene como resultado una estructura de granos equiáxicos con un tamaño medio constante [34].

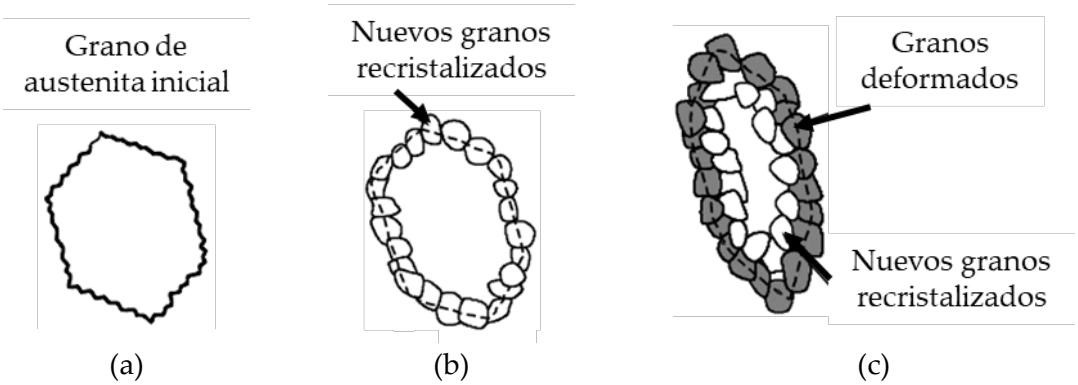


Figura 2.7. Esquema del proceso en cascada de nucleación y crecimiento de la recristalización dinámica. a) Grano de austenita inicial durante la deformación, b) Formación del primer collar de granos recristalizados y c) Formación del segundo collar de granos recristalizados [34].

2.2.1.3 Crecimiento de granos recristalizados

Una vez finalizada la recristalización, si el tiempo y la temperatura son lo suficientemente elevados, comienza el crecimiento de los granos recristalizados. El crecimiento de los granos de mayor tamaño es a expensas de los granos más pequeños. Al igual que en los procesos de ablandamiento anteriores, el crecimiento de los granos reduce el nivel energético del sistema, debido a que se reduce la fracción de juntas de grano, zonas de gran desorden y por lo tanto, de mayor energía [37]. Durante el proceso de crecimiento, la velocidad de migración de las juntas es uniforme, por lo que se obtiene un tamaño de grano homogéneo en toda la microestructura. Sin embargo, la presencia de precipitados que anclen las juntas de grano pueden inhibir este proceso.

2.2.2 Estrategias de laminación termomecánica

Todos los procesos de laminación industrial, consisten en aplicar tratamientos termomecánicos, con el fin de obtener productos que cumplan las características finales exigidas por el mercado. En este contexto, el mercado exige productos con balances entre resistencia y tenacidad cada vez más ajustados y que cumplan otros criterios como buena soldabilidad y buenas características superficiales a un precio competitivo. Para dar respuesta a los requerimientos mecánicos, se diseñan estrategias de laminación que permitan obtener microestructuras más finas, ya que un tamaño de grano menor mejora simultáneamente las propiedades de tenacidad y resistencia del material [11,40].

El acondicionamiento previo de la estructura austenítica previa a la transformación (tamaño de grano, deformación acumulada, cantidad de elementos en solución o en forma

de precipitados) es uno de los factores de mayor influencia en la obtención de microestructuras finales finas. Aquellas estructuras austeníticas con un valor de superficie específica de junta de grano por unidad de volumen (S_v) elevada tendrá mayor concentración de puntos de nucleación de ferrita, lo que dará lugar a una microestructura más fina. Por lo tanto, las estrategias de laminación son diseñadas para conseguir valores elevados de S_v. En función de las temperaturas a las que se apliquen las deformaciones, se distinguen dos estrategias de laminación que persiguen el aumento de S_v de la estructura austenítica [1]: Laminación Controlada de Recristalización (LCR) y Laminación Controlada Convencional (LCC).

La Figura 2.8 muestra el ciclo termomecánico de ambas estrategias de laminación. En ambas estrategias, existen dos temperaturas de gran importancia. Por un lado, está la temperatura de no recristalización (T_{nr}), por debajo de la cual se promueve la acumulación de deformación en la austenita. Por otro lado, la temperatura de inicio de transformación (A_{r3}), a partir de la cual, en un proceso de enfriamiento, tiene lugar la transformación austenita-ferrita. Estas temperaturas serán las que marquen las temperaturas a las que se aplican las deformaciones en cada una de las estrategias de laminación.

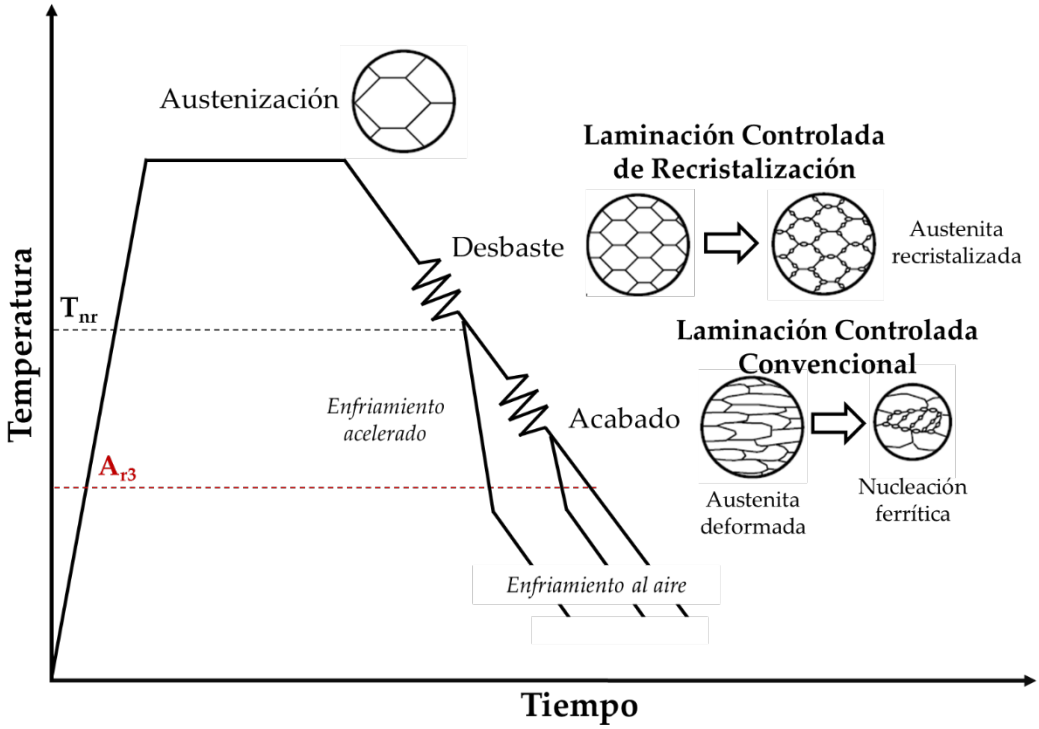


Figura 2.8. Diagrama de las estrategias de laminación utilizadas para conseguir afino microestructural [34].

- **Laminación Controlada de Recristalización:** consiste en realizar distintas pasadas de deformación a temperaturas superiores a T_{nr}. Entre una pasada de deformación y la siguiente, se deja el tiempo suficiente para que la austenita recristalice, pero no tanto como para que los nuevos granos crezcan y así, pasada tras pasada se van obteniendo tamaños de grano de austenita menor. Aquellos aceros microaleados con titanio resultan especialmente apropiados para este tipo de estrategia de laminación, ya que el titanio se combina con nitrógeno para dar lugar a nitruros de titanio (TiN) finos que obstaculizan el crecimiento del grano de austenita [41]. En este caso, al reducir el

tamaño de grano, S_v aumenta al aumentar la fracción de juntas de grano. Por lo tanto, con esta estrategia de laminación se cumple la Ecuación 2.1:

$$S_v^{\gamma} = S_v^{JG} = {}^{2}/_{D_{\gamma}} \qquad \text{Ecuación 2.1}$$

donde S_v^{γ} y S_v^{JG} son los valores de S_v referentes a la fase austenítica y a la junta de grano, respectivamente y D_{γ} es el tamaño de grano de austenita.

- **Laminación Controlada Convencional:** en este tipo de laminación, las pasadas de deformación se aplican en temperaturas comprendidas entre la T_{nr} y la A_{r3}, consiguiendo así una austenita deformada. En este caso, el valor de S_v no solo tiene en cuenta el borde de grano, ya que una austenita deformada tiene defectos (bandas de deformación y maclas) que actúan como lugares preferentes para la nucleación. Por lo tanto, para determinar el valor de S_v durante la laminación controlada convencional se añaden a la Ecuación 2.1 los términos S_v^{BD} y S_v^{M} con los que se tiene en cuenta la influencia de las bandas de deformación y las maclas, respectivamente. Pequeñas adiciones de Nb retrasan e incluso inhiben la recristalización de la austenita, lo que favorece la obtención de austenita deformada.

$$S_v^{\gamma} = S_v^{JG} + S_v^{BD} + S_v^{M} \qquad \text{Ecuación 2.2}$$

Trabajos previos muestran los beneficios que conlleva el uso de la laminación controlada convencional en términos de tamaño de grano de ferrita. Al comparar el tamaño de las microestructuras ferríticas finales a partir de austenita recristalizada y deformada, se observa que se consiguen microestructuras más finas a partir de austenita deformada (ver Figura 2.9) [42]. Ello se debe a que existe una mayor concentración de lugares de nucleación en la austenita deformada debido a presencia de defectos en la austenita no recristalizada, los cuales no se eliminan antes de la transformación [43,44].

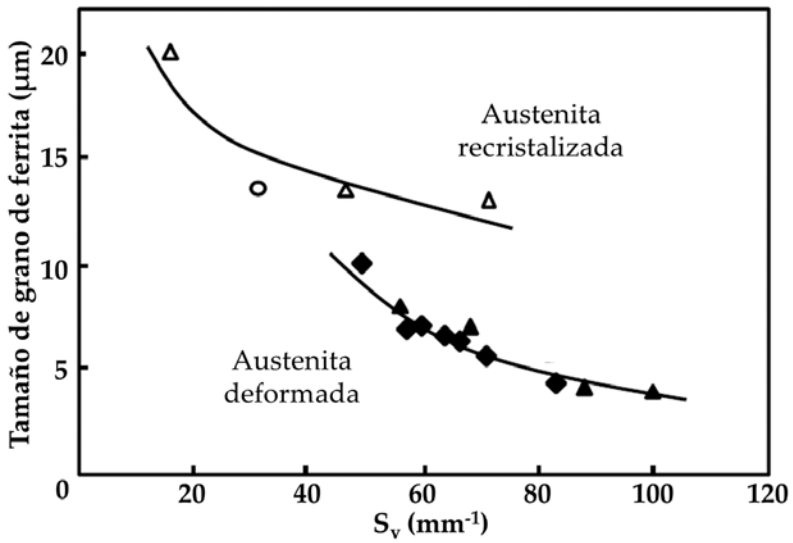


Figura 2.9. Variación del tamaño de grano de ferrita en función del valor S_v de la austenita antes de la transformación [42].

Desde un punto de vista puramente industrial, conviene que el material presente una T_{nr} lo más elevada posible para que en la etapa de acumulación de deformación, las distintas pasadas de deformación se puedan aplicar a temperaturas más elevadas. De esta manera,

las fuerzas requeridas para la laminación se ven reducidas, asegurando un menor desgaste de los rodillos. Por otro lado, se debe garantizar que la temperatura de laminación sea lo suficientemente elevada durante las pasadas de la etapa de desbaste para que se produzca el afino microestructural buscado. El aumento de la T_{nr} se puede conseguir mediante la adición de elementos de aleación tales como el Nb.

Por otro lado, existe un rango de temperaturas en torno a T_{nr} en el que se debe evitar aplicar deformación al material, ya que en ese rango se da una recristalización parcial, lo que puede derivar en una dispersión de tamaños de grano de austenita. Estas heterogeneidades en la microestructura final son perjudiciales desde el punto de vista de la tenacidad. Los límites de ese tramo de temperaturas a evitar quedan definidos mediante las temperaturas $T_{95\%}$ y $T_{5\%}$, que se definen como las temperaturas donde la recristalización se da en un 95 y 5%, respectivamente. En la Figura 2.10 se muestra como varía el rango de temperaturas a evitar en función de la deformación aplicada.

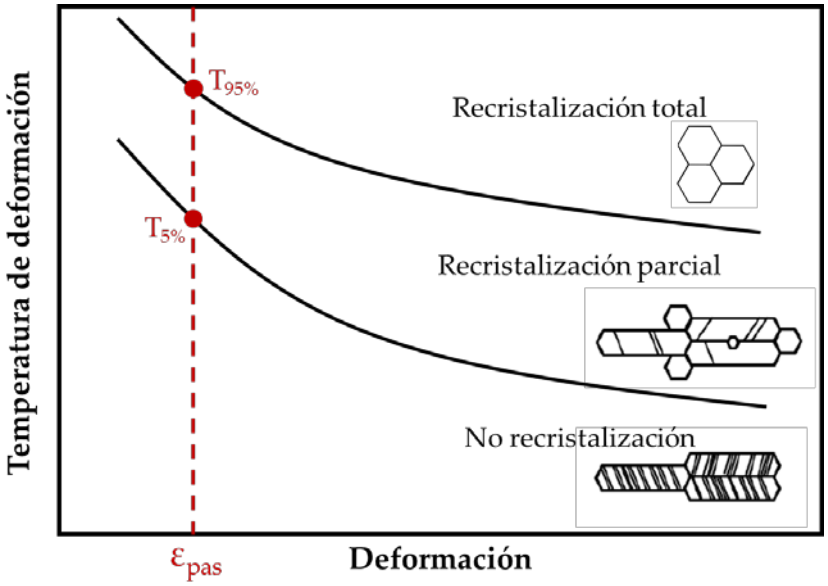


Figura 2.10. Esquema ilustrativo de las microestructuras de austenita obtenidas en función de las condiciones de deformación [1].

2.3 Transformación de fase durante el enfriamiento continuo

La relación entre microestructura y propiedades mecánicas es muy estrecha [45,46], por lo que todos los parámetros de proceso que puedan afectar a la microestructura final deberán estar bajo control en todo momento. Además del acondicionamiento de la austenita, que se ha tratado en el apartado anterior, el enfriamiento del material desde la temperatura de la última pasada de deformación hasta temperatura ambiente es otro de los parámetros de proceso que controla la microestructura final. En función de la velocidad de enfriamiento y la composición química del acero se pueden obtener una gran variedad de microestructuras con propiedades mecánicas muy diversas.

De manera general, al enfriar a velocidades lentas la austenita se transforma principalmente en ferrita mediante procesos de difusión, dando lugar a estructuras con relativa baja resistencia mecánica pero muy deformables. Al mismo tiempo, al enfriar a velocidades bajas, se forman microestructuras con una baja densidad de dislocaciones y

tamaños de grano groseros. Si por el contrario la velocidad de enfriamiento es elevada, los átomos que forman la red no tienen tanto tiempo para la difusión, por lo que la transformación de fase da lugar a estructuras más complejas, con una mayor densidad de dislocaciones y con tamaños de grano más finos. En consecuencia, se obtienen resistencias más elevadas y, por consiguiente, menores tenacidades. El caso límite sería la obtención de martensita donde el enfriamiento es tan rápido que no ocurre la difusión y se obtiene una estructura que muestra una gran resistencia, pero una gran fragilidad.

La Figura 2.11 muestra cómo al reducir la temperatura de transformación se obtienen estructuras con mayor resistencia a la tracción [47]. Se observa que es en el rango de temperaturas de transformación bainítica donde el gradiente de resistencia es mayor.

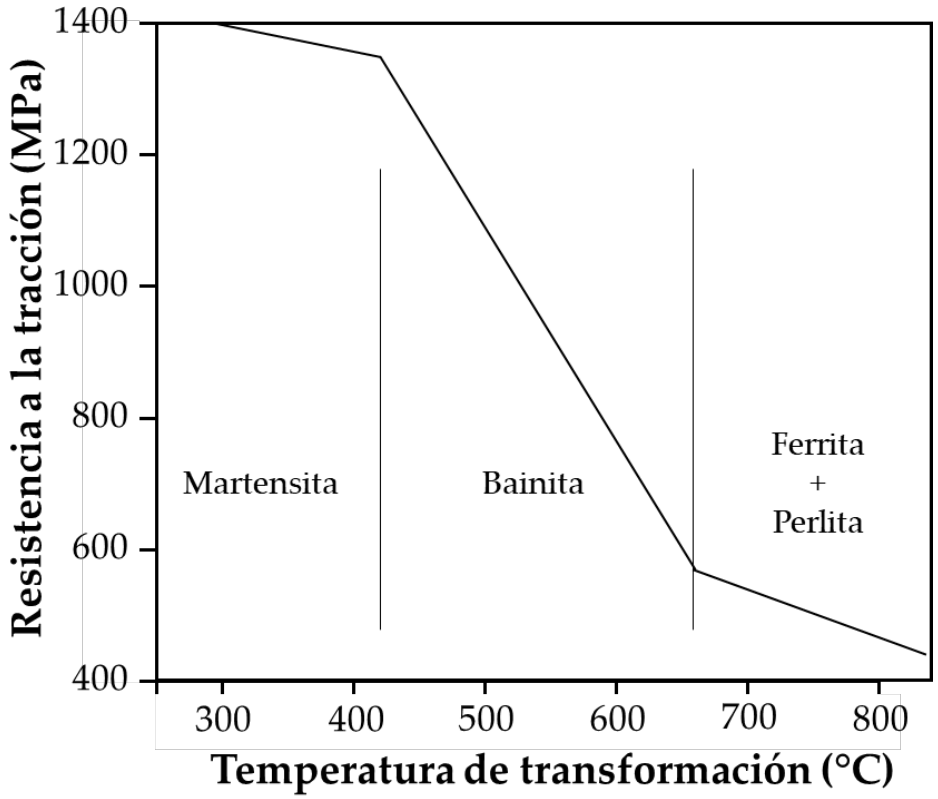


Figura 2.11. Relación entre temperatura de transformación y resistencia a la tracción en aceros con bajo contenido en carbono [47].

2.3.1 Diagramas CCT

Los diagramas CCT (*Continuous Cooling Transformation*) son una manera sencilla de mostrar de manera visual los efectos de las diferentes estrategias de enfriamiento en la microestructura final del material y por lo tanto, en las propiedades finales. En estos diagramas se muestran las temperaturas de inicio y final de transformación en función de la velocidad de enfriamiento utilizada. Para su construcción se realizan ensayos de dilatometría en los que tras acondicionar la austenita, la muestra es enfriada a diferentes velocidades de enfriamiento. Posteriormente, mediante las curvas obtenidas en el dilatómetro, se determinan las temperaturas de inicio y final de transformación y se

analiza la microestructura obtenida para determinar las fases formadas para cada velocidad de enfriamiento. Con todos estos datos se obtienen diagramas como el que se muestra en la Figura 2.12. En este caso, se han añadido también los valores de dureza Vickers obtenidos para cada velocidad de enfriamiento [46].

La microestructura predominante en los productos de acero con bajo carbono laminados en caliente y utilizados como elementos estructurales es la ferrita poligonal, pero en aquellos casos donde son necesarias propiedades mecánicas más elevadas, son necesarias microestructuras más complejas. Para ello, se incrementan las velocidades de enfriamiento, con lo que se suprime la formación de ferrita poligonal y en su lugar se favorece la formación de microestructuras de no equilibrio, donde pueden darse microestructuras bainíticas en combinación con ferritas no poligonales.

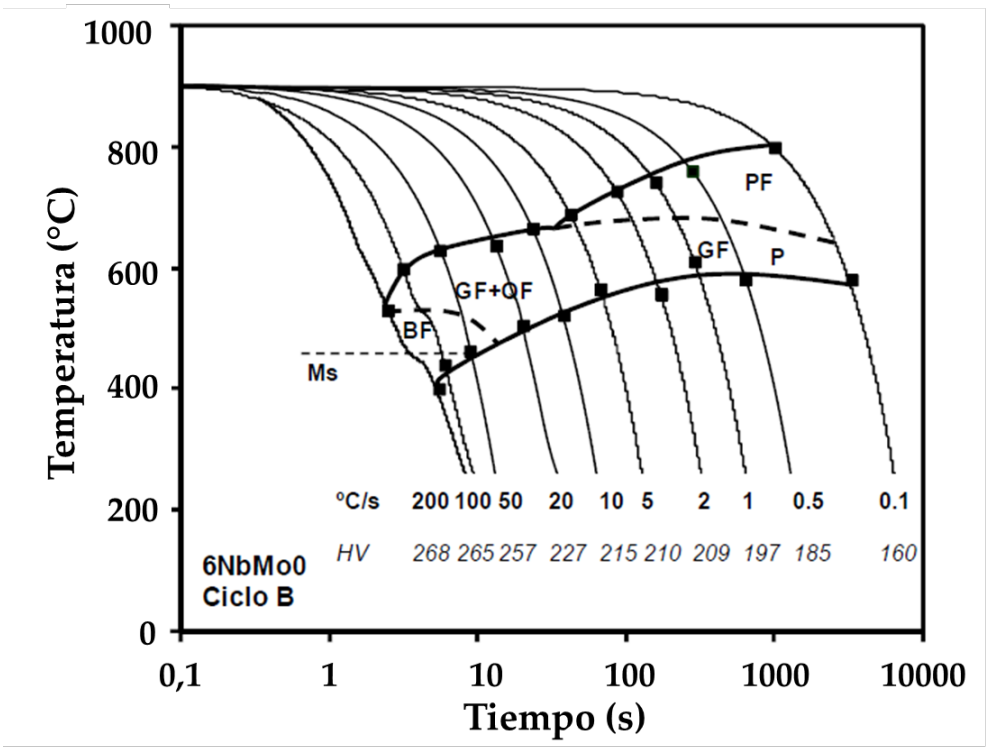


Figura 2.12. Diagrama CCT para un acero con 0,05% de C, 1,56% de Mn y 0,06% de Nb obtenido a partir de austenita deformada [46].

2.3.2 Productos de transformación

Este apartado es una revisión de los productos de transformación que se obtienen a partir de enfriamientos continuos. Aunque para hacer referencia a los diferentes productos de transformación existen diferentes notaciones, en este trabajo se ha optado por utilizar la notación propuesta por la *ISIJ Bainite Commitee* [48]. Por lo tanto, las fases en esta tesis serán identificadas como ferrita poligonal (PF), perlita laminar (P) y degenerada (DP), ferrita quasipoligonal (QF), ferrita granular (GF), ferrita bainítica (BF), martensita (M) e islas de martensita austenita (islas MA).

2.3.2.1 Ferrita poligonal

La ferrita poligonal (PF), también denominada equiáxica, se forma a temperaturas altas y velocidades de enfriamiento lentas. Se reconoce fácilmente en el microscopio óptico debido a su morfología equiáxica con bordes regulares. Se caracteriza por una baja densidad de dislocaciones y la casi total ausencia de subestructura. La transformación de la austenita hacia PF comienza con la nucleación de la ferrita en la junta de grano de austenita [49] y un posterior crecimiento de grano. Durante el crecimiento de grano, varios granos que crecen a la vez entran en contacto, dando lugar a juntas de grano curvas. En algunos casos, en aceros microaleados con bajos contenidos en carbono, junto con la PF se puede formar perlita. En la Figura 2.13 se muestra un ejemplo de una microestructura compuesta por ferrita poligonal (fase clara) y perlita (fase oscura) [45].

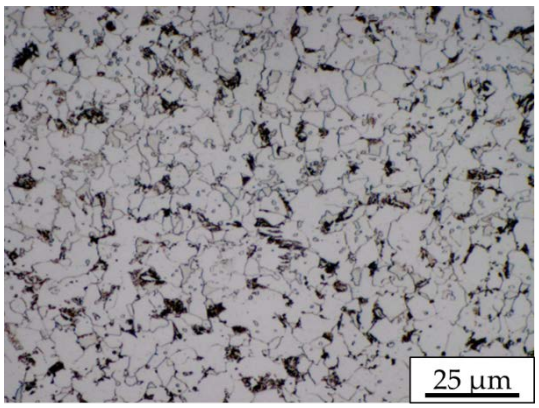
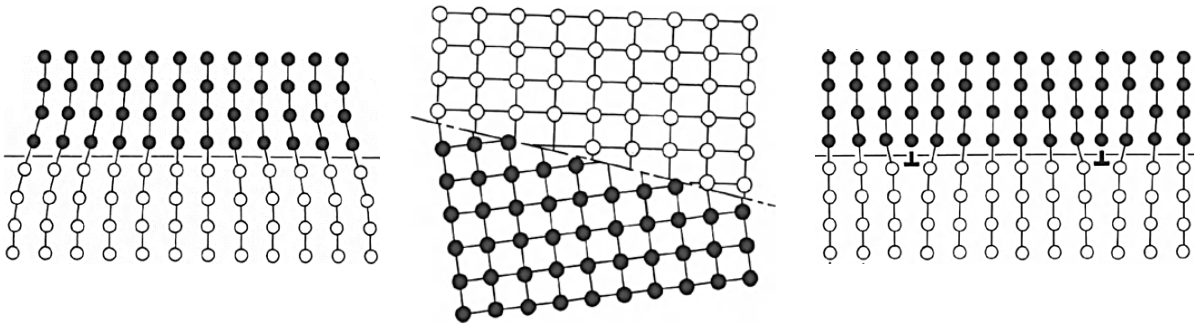


Figura 2.13. Imagen obtenida mediante microscopía óptica donde se muestra una microestructura formada por la ferrita poligonal (fase blanca) y perlita (fase negra) de un acero con 0,122 % de C y 1,33 % de Mn [45].

Para entender los procesos que se dan durante la nucleación y crecimiento de los granos, es necesario un conocimiento previo de las características principales de las intercaras que entran en juego en la transformación de la austenita. Las intercaras se clasifican en tres tipos diferentes: coherente, incoherente y semi-coherente [50].

- **Intercara coherente:** una intercara será coherente cuando las dos fases que separa se emparejan perfectamente (ver Figura 2.14a). Para ello, ambas fases tienen que tener la misma estructura cristalina y un parámetro de red similar. Si la coincidencia es exacta, la energía de dicha intercara es muy baja. En la mayoría de los casos, para que coincidan ambas redes, tiene que haber una distorsión elástica en una o ambas redes. A esa distorsión se le denomina deformación de coherencia. Las maclas y los defectos de apilamiento forman intercaras coherentes.
- **Intercara incoherente:** en las intercaras incoherentes, no existe relación cristalográfica entre ambas fases, atribuible a que las estructuras cristalinas de ambas fases sean distintas o debido a que la diferencia de la distancia atómica en ambas redes sea superior al 25% (Figura 2.14b).
- **Intercara semi-coherente:** cuando la distorsión para mantener en una cara coherente alcanza un máximo de energía, para el sistema es preferible reemplazar dicha distorsión en la red por una dislocación (Figura 2.14c). En esos casos, se forma una intercara semi-coherente. Este tipo de intercaras puede formarse entre fases que a primera vista no parezcan muy compatibles, como por ejemplo entre

las fases con estructuras cristalinas distintas. Por ejemplo, entre cristales de austenita (FCC) y ferrita (BCC).



(a) (b) (c)

Figura 2.14. a) Intercara coherente, b) Intercara incoherente, c) Intercara semi-coherente [50].

Además de conocer las características de las intercaras formadas, también conviene conocer la relación de orientación entre la austenita y la ferrita. Las relaciones de orientación más frecuentes son las de Nishiyama-Wassermann (N-W) [51,52] y Kurdjumov-Sachs (K-S) [53,54], la cual contiene 24 variantes independientes. La diferencia entre las relaciones N-W y K-S consiste en una rotación relativa de 5,26° alrededor de $[111]_\gamma$ // $[110]_\alpha$.

Tabla 2.2. Relaciones de orientación austenita-ferrita.

	Relación de orientación
Nishiyama-Wassermann	$(111)_\gamma // (100)_\alpha, [\bar{1}01]_\gamma // [001]_\alpha$
Kurdjumov-Sachs	$(111)_\gamma // (110)_\alpha, [\overline{01}1]_\gamma // [1\bar{1}1]_\alpha$

Los granos de ferrita que nuclean a partir del mismo grano de austenita mantienen la relación de orientación Kurdjumov-Sachs, mientras que dos granos de ferrita que crezcan a partir de granos de austenita distintos mostrarán una relación de orientación aleatoria [55].

La transformación de la austenita hacia ferrita poligonal es un proceso controlado por difusión en el que se distinguen dos etapas. Primeramente, se tiene que dar la nucleación de los embriones de ferrita que posteriormente crecerán hasta completar la transformación.

- Nucleación

Todos los sistemas tienden a reducir su energía. Al eliminar defectos de la red se libera parte de esa energía, por lo que en la mayoría de los casos, la nucleación se da en defectos de la red cristalina como pueden ser dislocaciones, vacantes, fallos de apilamiento, inclusiones, juntas de grano o superficies libres. Cuando la nucleación ocurre sobre alguno de estos defectos, la nucleación es de tipo heterogénea. En todo proceso de nucleación heterogénea hay un balance de energía que tiene en cuenta los siguientes factores:

- Energía necesaria para producir un volumen V de una nueva fase (fase α) en el seno de otra (fase γ), representado como $V \cdot \Delta G_v$

- Energía liberada del sistema al eliminar un defecto en el cual se ha dado la nucleación, conocido con el término ΔG_d
- La cantidad de energía que se le suma al sistema por la creación de una intercara nueva entre las fases γ y α por unidad de área, $\Delta G_\sigma = A \cdot \sigma_{\gamma\alpha} = 4\pi r^2 \cdot \sigma_{\gamma\alpha}$ (al suponer un núcleo esférico)
- Aumento de la energía del sistema asociado a la distorsión generada en la red al no ajustarse exactamente el volumen transformado de ferrita al espacio ocupado previamente por la austenita por unidad de volumen, $V \cdot \Delta G_s$

Por lo tanto, teniendo en cuenta todos los factores anteriores, el balance de energía en un proceso de nucleación heterogéneo viene definido por la Ecuación 2.3. Los dos primeros términos son la fuerza impulsora del proceso de transformación, mientras que los otros dos, hacen referencia a los factores que se oponen a la transformación.

$$\Delta G_{het} = -V \cdot \Delta G_v - \Delta G_d + A \cdot \sigma_{\gamma\alpha} + V \cdot \Delta G_s \qquad \text{Ecuación 2.3}$$

Para que la nucleación sea exitosa, los embriones tienen que tener un tamaño mínimo para que no se disuelvan antes de empezar a crecer. A partir del balance energético de la Ecuación 2.3, se puede obtener una expresión con la que determinar el tamaño mínimo de un embrión estable (Ecuación 2.4).

$$r^*_{het} = \frac{2\sigma_{\gamma\alpha}}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \qquad \text{Ecuación 2.4}$$

Cuando al menos una de las intercaras formadas durante la nucleación es de tipo semi-coherente, la energía necesaria para que ocurra la nucleación se ve reducida considerablemente. Tal y como se muestra en la Figura 2.15, cuando se crea un embrión en una junta de grano, se forma una intercara con una relación de orientación K-S con uno de los granos (intercara semi-coherente), mientras que con el grano adyacente no existe ninguna relación de orientación, dando lugar a una intercara incoherente [49].

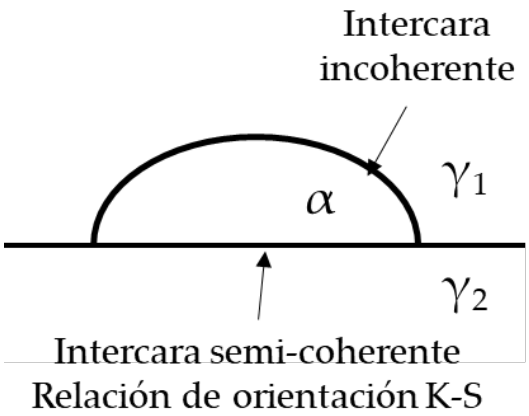


Figura 2.15. Nucleación de un embrión de ferrita en un borde de grano austenítico, dando lugar a una intercara semi-coherente y una incoherente [50].

- Crecimiento

Cuando el embrión tiene el tamaño mínimo para ser estable, comienza el crecimiento mediante procesos de difusión. Los átomos de hierro se transfieren del grano de austenita adyacente haciendo que el grano de ferrita crezca. La difusión ocurre preferentemente a

través de la intercara incoherente, ya que al ser una zona de gran desordenamiento atómico, los átomos precisan de menor energía para difundir [56]. Al mismo tiempo, la ferrita no es capaz de tener en solución la misma cantidad de carbono que la austenita, por lo que el carbono se difunde desde la ferrita hacia la austenita a medida que el grano de ferrita va creciendo. Ello provoca que a partir de la intercara haya un gradiente de concentración de C hacia el interior del grano de austenita. En la Figura 2.16 se muestra el perfil de concentración de carbono en las proximidades de la intercara [50].

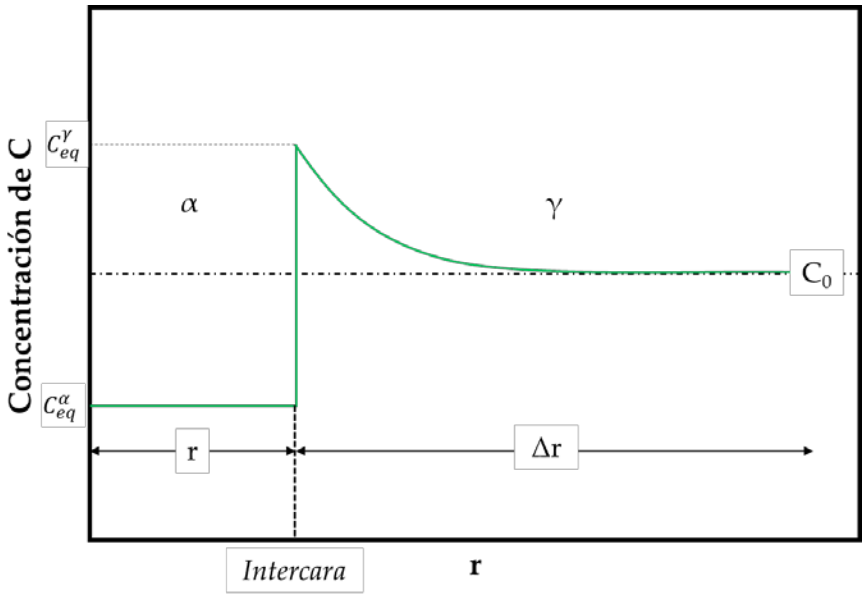


Figura 2.16. Perfil de concentración de C en la intercara austenita-ferrita durante la transformación [50].

La concentración de C en la austenita alcanzaría el valor nominal (C_0) en el centro de un grano de radio infinito. Por lo tanto, a medida que los granos de ferrita van creciendo, los granos de austenita que quedan se van enriqueciendo en C, lo que puede dar lugar a la formación de otras fases, como islas de martensita/austenita, al reducir la temperatura. Es necesario mencionar que las concentraciones de carbono en cada uno de los lados de la intercara (C_{eq}^{α}y C_{eq}^{γ}) están en equilibrio.

2.3.2.2 Perlita

A la microestructura formada por láminas alternas de ferrita y cementita (Fe_3C) se le denomina perlita. En los aceros con bajo carbono, la perlita se produce tras la formación de la ferrita poligonal, cuando la austenita está enriquecida en C. Por lo tanto, la perlita se forma a partir de una austenita con un contenido en carbono superior. En aceros con contenidos en carbono medios y altos se favorece la formación de microestructuras completamente perlíticas para aplicaciones donde se precisen elevados niveles de resistencia y dureza [57,58].

En la Figura 2.17, se muestra el proceso de formación de la perlita en aceros con bajo contenido en C. La transformación de austenita a perlita comienza en la intercara que separa un grano de ferrita de uno de austenita (Figura 2.17a). Durante la transformación austenita-ferrita, en la intercara se producen protuberancias debido a que algunos puntos

de la intercara quedan anclados por efecto de átomos en solución sólida o precipitados (Figura 2.17b). Ello promueve que la intercara no avance de manera homogénea. Esas protuberancias siguen creciendo, introduciéndose más en la austenita (Figura 2.17c). Durante el avance de la intercara, las zonas de austenita que han quedado entre la ferrita se enriquecen en C, debido a que las zonas de ferrita adyacentes expulsan el C que no pueden tener en solución. Debido a ello, en esas zonas ricas en C se forma la cementita. De esa manera, la ferrita sigue creciendo expulsando el carbono que absorbe la austenita para formar cementita y así, de forma cooperativa entre ambas fases, se forma la perlita (Figura 2.17d). Es importante mencionar que las láminas de ferrita que componen un bloque de perlita poseen la misma orientación, ya que todas han crecido a partir de un mismo grano de ferrita.

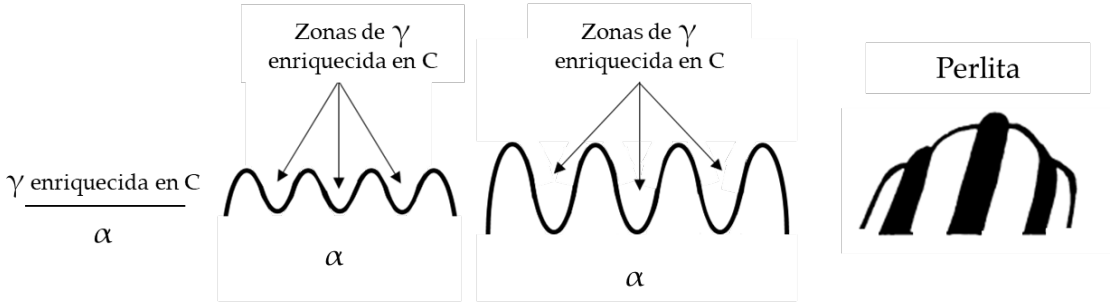


Figura 2.17. Proceso de formación de la perlita en un acero con bajo contenido en carbono, a) estado inicial, b) comienzan a formarse protuberancias en la intercara austenita-ferrita, c) crecimiento de las protuberancias y d) perlita final [59].

En función de las velocidades de enfriamiento se pueden distinguir dos tipos de morfología en la perlita. A velocidades bajas, el carbono tiene tiempo suficiente para difundir y ordenarse, lo que da lugar a perlita laminar (P). Ésta se caracteriza por estar compuesta de placas ordenadas de ferrita y cementita alternas (Figura 2.18a). A velocidades de enfriamiento más elevadas la difusión del carbono disminuye, impidiendo la formación de placas ordenadas de cementita y ferrita, favoreciendo la formación de perlita degenerada (DP) (Figura 2.18b).

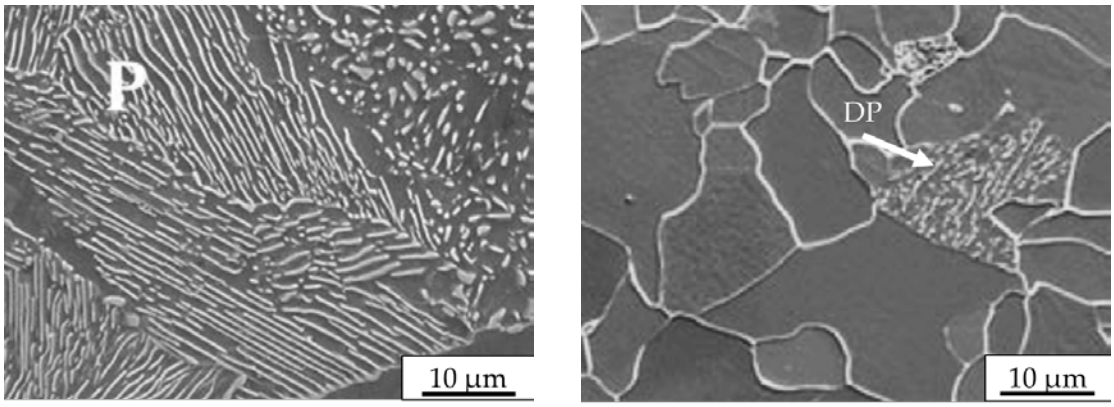


Figura 2.18. a) Estructura de perlita laminar en un acero microaleado con Nb y V [60], b) Colonia de perlita degenerada en un acero microaleado con Nb y Mo [61].

2.3.2.3 Ferrita quasipoligonal

La denominada ferrita quasipoligonal (QF) o ferrita masiva, se forma a velocidades de enfriamiento superiores a la ferrita poligonal. Es fruto de la transformación masiva de la austenita, por lo que no hay apenas diferencia en composición entre la austenita de partida y el producto de transformación, debido a que las velocidades de enfriamiento son lo suficientemente elevadas para que solo tenga lugar la difusión a corto alcance a través de las intercaras incoherentes. Sin embargo, las temperaturas de transformación son lo suficientemente elevadas para que los átomos más pequeños que están en la red, como elementos intersticiales o de sustitución, puedan difundir [62,63]. La QF se caracteriza por presentar granos relativamente groseros con juntas irregulares. También muestra una mayor densidad de dislocaciones y subjuntas de grano que la PF. Como se muestra en la Figura 2.19, es común que junto con la QF aparezcan otras fases, que pueden formarse a velocidades de enfriamiento inferiores (PF y P o DP) o superiores (ferrita granular) y en algunos casos islas martensita/austenita [45].

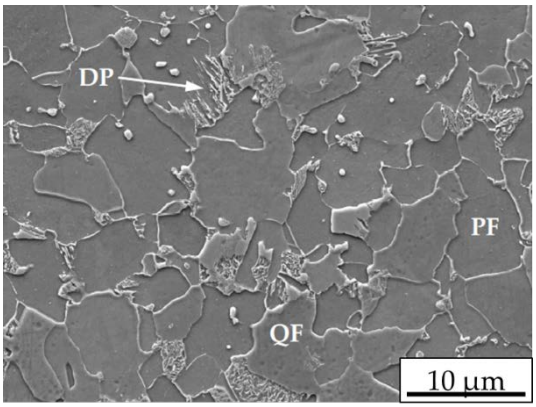


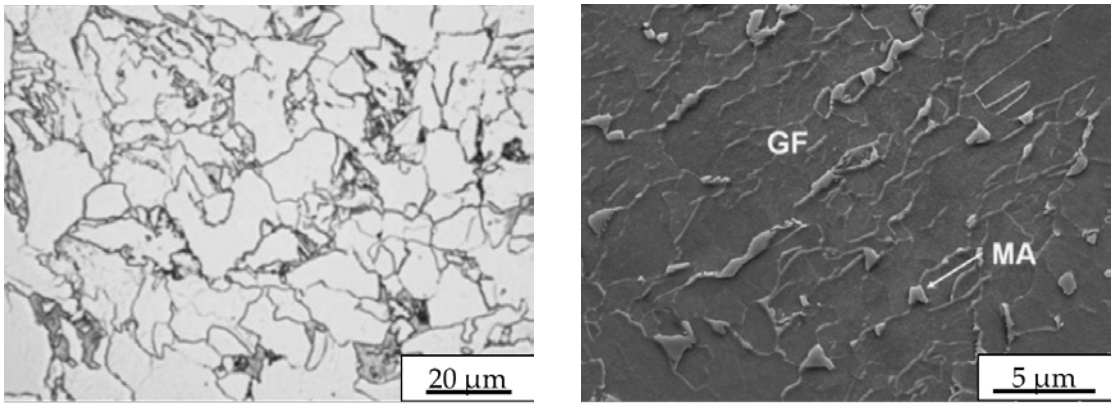
Figura 2.19. Micrografía obtenida mediante FEG-SEM de un acero con 0,122% de C enfriado a 5 °C/s [45].

En cuanto a la nucleación y crecimiento de la QF, se cree que al igual que la PF, nuclea en los bordes de grano de austenita donde el embrión muestra una cara semi-coherente y una incoherente por donde ocurre la difusión. Por otro lado, al contrario que en el caso de la PF, el cambio de volumen sufrido en la transformación no se acomoda completamente dentro de los límites de grano, lo que genera tensiones internas y una alta densidad de dislocaciones [49,64]. Asimismo, el avance de la intercara durante el crecimiento no es tan rápido como en el caso de la PF, debido al efecto *solute-drag*, es decir, la intercara queda bloqueada en algunos puntos debido a la distorsión que introducen en la red algunos elementos que se encuentran en solución sólida sustitucional, como por ejemplo el molibdeno [65].

2.3.2.4 Ferrita granular

A velocidades de enfriamiento superiores a las necesarias para formar QF y temperaturas de transformación intermedias, se obtiene ferrita granular. Esta microestructura consiste en una matriz ferrítica con una dispersión de partículas de austenita retenida o islas MA que muestran una morfología de tipo granular o equiáxica [63]. La aparición de austenita retenida o islas MA en este tipo de microestructura se debe a que el carbono difundido

desde los granos de ferrita estabiliza la austenita, lo que puede dar lugar a transformaciones martensíticas [59]. La matriz está compuesta por subgranos finos con una alta concentración de dislocaciones y separados por juntas de bajo ángulo. Esta separación por juntas de bajo ángulo hace que, al atacar la muestra para revelar la microestructura, las juntas de grano no se revelen completamente. Por ello, para el análisis de este tipo de microestructura es conveniente utilizar técnicas de microscopía electrónica, que poseen mayor resolución. A modo de ejemplo, en la Figura 2.20a y b se muestran dos micrografías obtenidas mediante microscopía óptica y FEG-SEM de un acero bajo carbono microaleado con Nb y V, respectivamente.



(a) (b)

Figura 2.20. Ejemplos de Ferrita Granular en un acero de bajo carbono microaleado con 0,062 % de Nb y 0,053% de V. a) Micrografía obtenida mediante microscopía óptica donde se aprecia una microestructura compuesta principalmente por PF y GF y b) Micrografía obtenida mediante FEG-SEM [69].

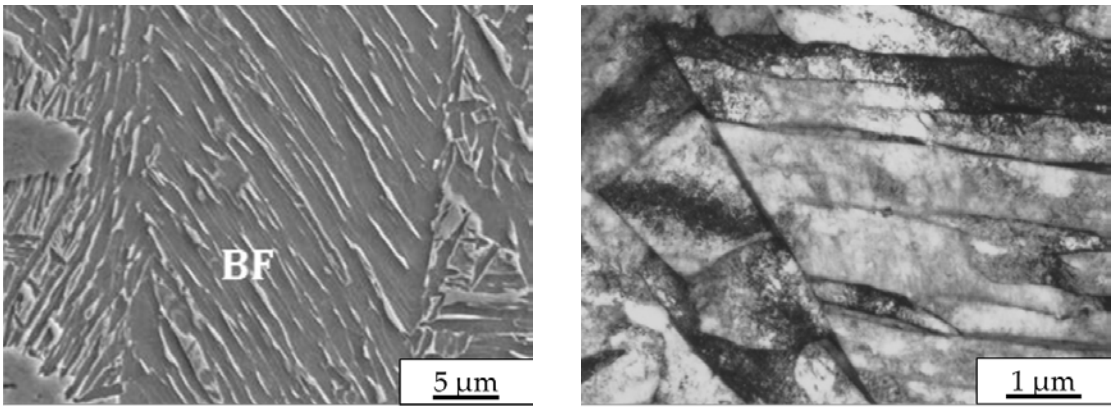
Del mismo modo que con la ferrita bainítica, existe cierta controversia acerca del mecanismo para la formación de la GF. Ambas microestructuras comparten ciertas características que hace que durante décadas haya habido un debate acerca del carácter desplazativo o reconstructivo de la transformación. Por un lado, los defensores del mecanismo desplazativo, apoyan la teoría de que durante la transformación, el carbono expulsado de la ferrita contribuye a la formación de islas de austenita residual y martensita enriquecida en carbono [66]. Por otro lado, estudios sugieren que la transformación se lleva a cabo mediante un mecanismo desplazativo controlado por difusión [67]. Ambas teorías se explican con mayor detalle en el apartado 2.3.2.5.

Otros autores [68] han observado que a partir de aceros con características similares, modificando la velocidad de enfriamiento se pueden obtener microestructuras de ferrita granular que en lugar de islas MA como segunda fase, presenten partículas de cementita, perlita degenerada e incluso ferrita bainítica con islas MA.

2.3.2.5 Ferrita bainítica

Aumentando la velocidad de enfriamiento, se obtienen estructuras ferríticas aún más finas que las descritas anteriormente. El término más utilizado para referirse a este tipo de microestructura es ferrita bainítica. Como se observa en la Figura 2.21a, la BF crece formando paquetes de placas finas (lajas) de ferrita dispuestas en paralelo. Estas placas, poseen idéntica orientación cristalográfica y están separadas por juntas de bajo ángulo.

Tras la formación de las lajas de ferrita y a temperaturas de transformación inferiores, las zonas de austenita enriquecida en C, situadas entre las lajas, se descomponen dando lugar a segundas fases ricas en carbono (austenita retenida, cementita, carburos o islas MA) [70]. En la Figura 2.21b, se muestra una micrografía de una ferrita bainítica obtenida mediante TEM [70]. En ella se puede apreciar cómo la microestructura está compuesta por granos de ferrita alargados situados en paralelo, separados por juntas de bajo ángulo y con una alta densidad de dislocaciones.



(a) (b)

Figura 2.21. a) Ejemplo de ferrita bainítica obtenida mediante FEG-SEM de un acero bajo carbono enfriado a 50 °C/s [71], b) micrografía de BF obtenida mediante TEM de un acero bajo C microaleado con Cu enfriado a 160 °C [70]

En lo referente a la naturaleza del mecanismo que actúa en la transformación bainítica existe cierta controversia [72,73]. Existen estudios que defienden la teoría de un mecanismo desplazativo [74] y otros que abogan por un mecanismo de carácter reconstructivo [75,76].

Según la teoría del mecanismo desplazativo, la transformación ocurre por un movimiento coordinado de los átomos a través de la intercara. La intercara avanza gracias al movimiento de dislocaciones, creando la nueva fase por medio de mecanismos de cizalla, por lo que no se requieren procesos de difusión. Al no requerir de procesos de difusión, la ferrita que se obtiene posee una composición en elementos sustitucionales idéntica a la austenita de partida. En cuanto al carbono y demás elementos intersticiales, la transformación ocurre a una temperatura lo suficientemente elevada para que no se inhiba su difusión. Es por ello por lo que a medida que ocurre la transformación, las zonas sin transformar se van enriqueciendo en C, hasta que la transformación de austenita a ferrita se hace termodinámicamente imposible, dando lugar a la formación de segundas fases ricas en C (austenita retenida, islas MA y carburos) [74].

Por otro lado, la teoría reconstructiva considera que las placas de ferrita que componen la bainita se forman mediante la migración lateral de terrazas o repisas de crecimiento en las caras frontales de una intercara completa o parcialmente coherente. De acuerdo con este mecanismo, el crecimiento del grano se da gracias a movimientos atómicos de largo alcance, proceso que se encuentra controlado por difusión [75,76].

2.3.2.6 Martensita

En aceros con bajos contenidos en carbono, al enfriar la austenita a velocidades muy elevadas, ésta transforma sin que haya un proceso de difusión dando lugar a la martensita. Las velocidades de enfriamiento necesarias para producir martensita en este tipo de aceros son tan altas que los átomos no tienen tiempo para difundir, por lo que la transformación ocurre mediante el movimiento en bloque de un gran número de átomos. Estos movimientos se realizan en torno a un plano que no experimenta ningún tipo de deformación o distorsión (plano de hábito) [77]. Es tan rápida la velocidad de transformación (del orden de la velocidad del sonido) que ni siquiera los átomos de carbono tienen tiempo a difundir, por lo que la martensita posee la misma composición que la austenita de partida. Por lo tanto, la martensita es una solución sólida sobresaturada de carbono en hierro con una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo, BCT (de sus siglas en inglés *Body Centered Tetragonal*) [78]. En la Figura 2.22 se muestran las estructuras cristalinas de la austenita, la ferrita y la martensita.

Esta estructura cristalina se debe a que, en un enfriamiento más lento, durante la transformación de fase, los átomos de C difunden desde las posiciones octaédricas de la austenita a las posiciones tetraédricas de la ferrita. Sin embargo, en el caso de la transformación martensítica, los enfriamientos son tan rápidos que los átomos de C quedan atrapados en las posiciones octaédricas de la estructura ferrítica, lo que genera grandes tensiones dentro de la red, distorsionándola hasta dar lugar a la estructura BCT.

Estas tensiones son la causa de los altos niveles de dureza y resistencia que muestra la martensita. Sin embargo, al encontrarse en zonas de tan alta energía, su posición tiene un carácter metaestable, por lo que al aplicarles cierta energía, abandonan esas posiciones para precipitar en forma de carburos y así reducir su nivel energético. Cuando esto ocurre, la martensita se descompone en ferrita y cementita. Industrialmente, al tratamiento térmico para descomponer la martensita se le denomina revenido. Con ello, se consigue mejorar las propiedades de tenacidad, sacrificando parte de la dureza y resistencia propia de la martensita. Las temperaturas y tiempos de revenido varían en función del tamaño del producto y composición del acero, en un amplio rango que puede comprender temperaturas de entre 150 y 700 °C y tiempos de entre 30 y 120 minutos.

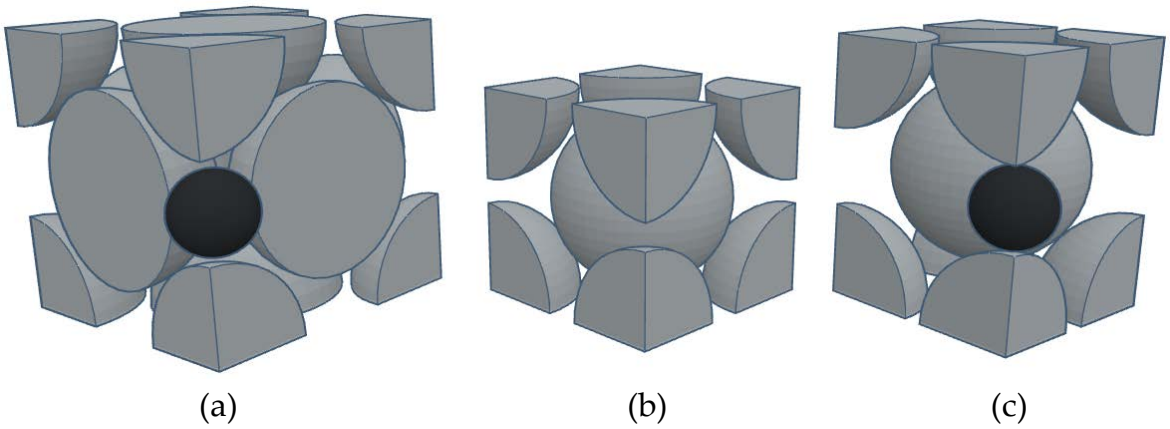
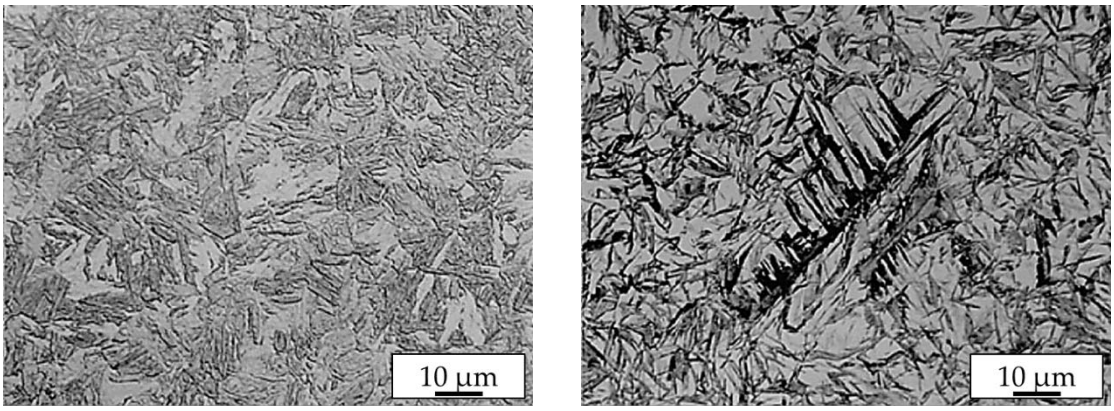


Figura 2.22. (a) Celda de austenita FCC con un átomo de carbono en la posición octaédrica, (b) Celda de ferrita BCC, (c) Celda de martensita BCT con un átomo de carbono en la posición octaédrica.

Las transformaciones martensíticas son atérmicas, es decir, no requieren de una activación térmica para comenzar, son independientes del tiempo de permanencia a la temperatura de enfriamiento. Las temperaturas de comienzo y final de la transformación martensítica se denominan M_s y M_f, respectivamente. Ambas temperaturas son función de la composición del acero. En ocasiones, M_f es inferior a la temperatura ambiente, por lo que al enfriar hasta temperatura ambiente parte de la austenita queda sin transformar, a la que se le denomina austenita retenida o residual. A mayor contenido en carbono y elementos gammágenos (aquellos que estabilizan la austenita), menores serán las temperaturas de inicio y final de transformación. Existen diferentes ecuaciones empíricas que permiten calcular de manera aproximada la M_s del acero en función de su composición, siendo la de Andrews [79] la más utilizada (Ecuación 2.5). La limitación de dicha ecuación reside en que solo es fiable para un cierto rango de composiciones, donde los contenidos máximos en peso de cada elemento son: 0,6% de C, 4,9% de Mn, 5% de Cr y 5,4 de Mo.

$$M_s = 539 - 423(\%C) - 30{,}4(\%Mn) - 17{,}7(\%Ni) - 12{,}1(\%Cr) - 7{,}5(\%Mo) \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Además de modificar las temperaturas de inicio y final de transformación, el contenido de carbono del acero también define la morfología de la martensita. Cuando el contenido de carbono no supera el 0,5%, la martensita adquiere forma de lajas alargadas y finas (≈ 0,5 μm) y con una subestructura distorsionada y elevada densidad de dislocaciones (Figura 2.23a). Sin embargo, para contenidos superiores al 1% la martensita presenta un aspecto lenticular, donde las lentículas se encuentran rodeadas de austenita retenida (Figura 2.23b). En estos casos, el contenido de austenita retenida es mayor cuanto mayor es el contenido en C del acero. Para contenidos intermedios, coexisten ambas morfologías.



(a) (b)

Figura 2.23. a) Lajas de martensita de un acero con bajo contenido en carbono. b) Lentículas de martensita de un acero con alto contenido en carbono donde las áreas blancas son austenita retenida [80].

2.3.2.7 Islas Martensita-Austenita

Durante el crecimiento de los granos de varios productos de transformación, el carbono es expulsado de los granos debido a que las nuevas fases no pueden tener la misma cantidad de C en solución que la austenita. Por tanto, la austenita adyacente a esos granos aumentan su contenido en C. La austenita enriquecida en C transforma parcialmente en martensita, dando lugar a islas Martensita-austenita (islas MA) [81]. Antes de que ocurra

la transformación, el exceso de carbono en la austenita puede dar lugar a la formación de carburos, lo que impediría la aparición de las islas MA. Sin embargo, el uso de elementos como el Si o el Mo estabilizan la austenita, evitando la formación de carburos y favoreciendo la transformación de la austenita a islas MA.

Estas islas poseen una elevada dureza, lo que favorece el aumento de la resistencia a tracción [82,83]. En cuanto a su efecto en la tenacidad, algunos autores sugieren que su elevada dureza reduce la tenacidad del material [84], mientras que otros opinan que la presencia de fases duras puede ser beneficiosa para la tenacidad, siempre y cuando dichas fases sean finas y se encuentren homogéneamente distribuidas a lo largo de la matriz [85,86].

2.3.3 Precipitación

Durante todo el proceso industrial de la laminación en caliente de los aceros, los elementos de aleación que se encuentran en solución sólida son susceptibles de combinarse con otros elementos más ligeros (C y N especialmente), dando lugar a precipitados. La nucleación y crecimiento de dichos precipitados puede ocurrir durante el estado líquido, en la región austenítica y durante y tras la transformación austenita-ferrita. En función de cuándo y en qué condiciones se produzca la precipitación, el tamaño, la fracción y la distribución de los precipitados será diferente y ello a su vez tendrá efectos en distintos parámetros que irreversiblemente afectarán las propiedades mecánicas del producto final.

El producto de solubilidad de los distintos carburos, nitruros y carbonitruros que se puedan formar en un acero es uno de los factores que intervienen tanto en el tamaño como en la fracción volumétrica de los precipitados. En la Figura 2.24 se muestra cómo varían los productos de solubilidad de los principales carburos y nitruros en la austenita en función de la temperatura [34].

A partir de la Figura 2.24 se pueden extraer varias conclusiones. Por un lado, el nitruro de titanio (TiN) se forma a temperaturas superiores a las que se dan en el precalentamiento. Por ello, tendrá un mayor efecto en los procesos de recristalización. Si los precipitados de TiN son lo suficientemente finos, pueden llegar a inhibir el crecimiento de grano recristalizado de austenita al anclar las juntas de grano. Por otro lado, dada la gran solubilidad del vanadio, es de suponer que gran parte del V se encuentre disponible a temperaturas en las que se puedan formar precipitados finos distribuidos por la matriz que aporten resistencia al material. En cuanto al niobio, que presenta solubilidades intermedias, podrá dar lugar a precipitados que tengan efecto en las cinéticas de recristalización y en el crecimiento de grano y a precipitados finos que mejoren las propiedades de tracción. Para que se formen los precipitados que mejoren las propiedades de tracción, debe quedar Nb en solución a temperaturas donde ya no se den los procesos de recristalización.

Es importante mencionar que, aunque los productos de solubilidad dan gran cantidad de información, corresponden a condiciones de equilibrio. Sin embargo, en un proceso industrial de laminación no se dan condiciones de equilibrio. Por ello, para poder tener en cuenta factores como la interacción entre distintos elementos microaleantes y el ciclo termomecánico se deben utilizar programas termodinámicos. En este contexto, el software

Thermo-Calc resulta una herramienta muy útil en el análisis termodinámico de un acero. Es por ello que numerosos estudios utilizan dicho software para evaluar los intervalos de temperatura en los cuales tendrá lugar la precipitación [87–89].

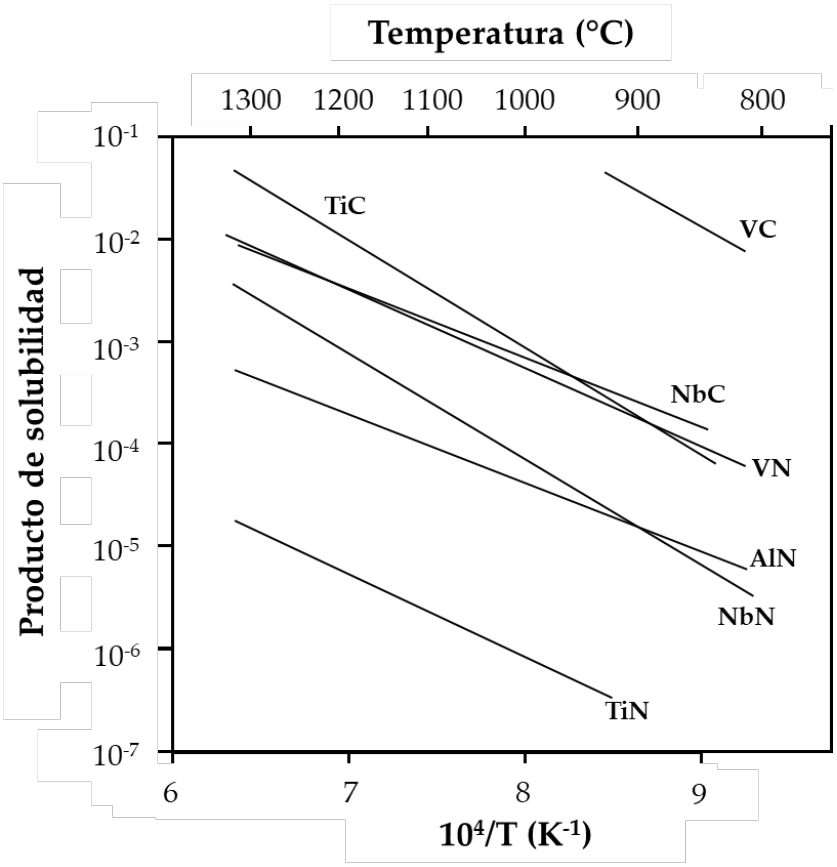


Figura 2.24. Evolución de los productos de solubilidad distintos carburos y nitruros en austenita en función de la temperatura [90–94].

Como se ha comentado anteriormente, los precipitados que se forman a temperaturas donde ocurre la restauración y la recristalización tienen un efecto sobre ellas y viceversa. Los efectos más reseñables se detallan a continuación [36]:

- Tanto la restauración como la recristalización pueden retrasar el proceso de precipitación, ya que reducen la concentración de defectos en la red cristalina, que son lugares de nucleación preferentes para los precipitados.
- De la misma forma, los precipitados pueden anclar las dislocaciones y retrasar la restauración y la recristalización.
- Los precipitados pueden establecer una fuerza de anclaje también en las juntas de grano que puede ralentizar y en algunos casos parar el proceso de recristalización.
- Al precipitar, se reduce el contenido de los elementos de aleación en la matriz, por lo que los efectos de dichos elementos por estar en solución sólida se ven atenuados.

A continuación, se detallan los distintos tipos de precipitación que se pueden dar en los aceros microaleados en función del momento del proceso de laminación en el que ocurra la precipitación.

2.3.3.1 Precipitación antes de la laminación en caliente

Si durante la colada del acero y su posterior enfriamiento las condiciones son adecuadas, se puede promover la precipitación fina de TiN que permita controlar el tamaño de grano de austenita y que retrase las cinéticas de recristalización. Gracias a ello, se podrán conseguir microestructuras más finas, con los beneficios que ello aporta a las propiedades mecánicas finales del material. Si por el contrario las condiciones no son óptimas, se podrían formar TiN de gran tamaño, que generaría una pérdida de microaleante efectivo que pudiese precipitar en etapas posteriores. La estabilidad térmica de estos nitruros es tan elevada, que difícilmente se pueden disolver durante el precalentamiento, por lo que si se han formado TiN de gran tamaño tras la colada es muy probable que se puedan encontrar también en el producto final.

2.3.3.2 Precipitación inducida por deformación

Es de sobra conocido que la recristalización estática en aceros microaleados es diferente antes y después de que ocurra la precipitación inducida por deformación. Antes de la precipitación, todos los elementos se encuentran en solución sólida y solo algunos de ellos son capaces de retrasar la recristalización en mayor o menor grado [95]. Sin embargo, al reducir la temperatura se alcanza una temperatura crítica a partir de la cual la recristalización se ve momentáneamente detenida por efecto de los precipitados inducidos por deformación. Si se mantiene la temperatura del material, tras un tiempo, la recristalización seguirá su curso, debido a que a temperaturas elevadas, los precipitados comienzan a aumentar su tamaño, siendo menos efectivos a la hora de bloquear el movimiento de las dislocaciones [96].

Por otro lado, al aplicar deformación al material las cinéticas de precipitación pueden verse afectadas. Los precipitados de niobio (Nb(C,N)) muestran unas cinéticas de precipitación relativamente lentas en austenita no deformada. Sin embargo, la aplicación de deformación durante la laminación en caliente aumenta la densidad de dislocaciones, provocando que las cinéticas se aceleren. A su vez, estos precipitados formados preferentemente en las dislocaciones, dificultan e incluso impiden el movimiento de las dislocaciones, retrasando o inhibiendo los procesos de restauración y recristalización. De esta manera, se favorece la acumulación de deformación durante la laminación. Conseguir una austenita deformada favorece la obtención de una microestructura ferrítica más fina, debido a que se aumenta la concentración de defectos que actúan como lugares preferentes de nucleación de los granos de ferrita.

Cuanto menor es la temperatura y mayor la deformación aplicada, mayor es la sobresaturación de la austenita y la densidad de dislocaciones, factores que favorecen la formación de este tipo de precipitados [97–99]. Dado que se forman tanto en las dislocaciones como en las juntas de grano de austenita, su distribución a lo largo de la matriz suele ser bastante heterogénea, no siendo extraño encontrar apilamiento de este tipo de precipitados. Al formarse a temperaturas elevadas, la difusión de los elementos es mayor, lo que explica el tamaño de entre 20 y 50 nm que suelen presentar los precipitados inducidos por deformación. En la Figura 2.25 se muestra una micrografía obtenida por TEM de precipitados inducidos por deformación en un acero microaleado con niobio y titanio [100].

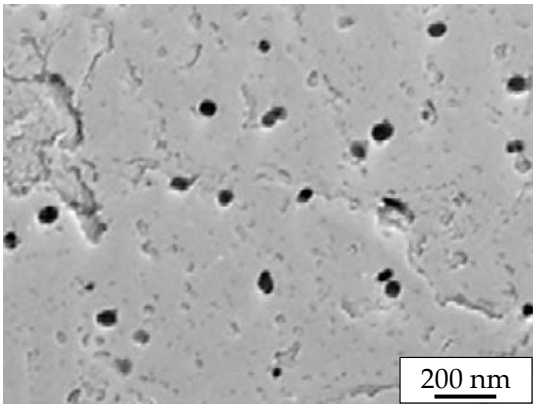


Figura 2.25. Precipitados inducidos por deformación en un acero bajo carbono microaleado con Nb y Ti [100].

2.3.3.3 Precipitación durante la transformación de fase

Al igual que ocurre con el C, los elementos de aleación son más solubles en la austenita que en la ferrita, por lo que durante la transformación austenita-ferrita, la ferrita expulsa el exceso de elementos de aleación hacia las intercaras. De ese modo, al avanzar la intercara por el material, ésta se va enriqueciendo en elementos de aleación hasta que llega a una concentración determinada en la que ocurre la precipitación. Cuando ello ocurre, la intercara sigue avanzando y enriqueciéndose, dando otra vez comienzo al ciclo. Este proceso da como resultado una distribución de precipitados muy finos (menores de 10 nm) dispuestos en bandas a lo largo de la matriz ferrítica. A este tipo de precipitación se le denomina precipitación interfásica y ha sido estudiada entre otros por Honeycombe desde la década de 1970 [101]. La formación de precipitación interfásica se ve favorecida por temperaturas de inicio de transformación elevadas, donde la velocidad de transformación y precipitación es comparable. Por ello, cuanto mayores son las velocidades de enfriamiento, menores son las probabilidades de obtener este tipo de precipitación [102,103]. En la Figura 2.26 se muestra una imagen obtenida por TEM de precipitación interfásica en un acero con V transformado isotérmicamente a 690 °C durante 300 s [104].

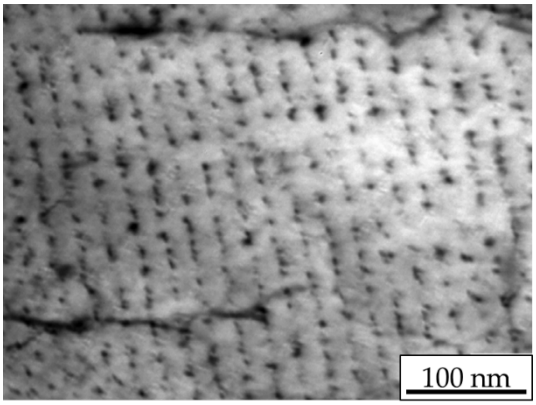


Figura 2.26. Imagen obtenida mediante TEM de un acero con 0,1% C, 0,001% Ti y 0,288% V en peso transformado isotérmicamente a 690 °C durante 300 s [104].

La precipitación interfásica puede mostrar tres morfologías distintas [105]: (1) morfología

planar, donde las filas son rectas y paralelas entre sí y la distancia entre filas es constante, la cual ocurre principalmente en la zona central de los granos de ferrita; (2) morfología no planar, que se da preferentemente cerca de los bordes de grano de ferrita, las filas de precipitados no son rectas y la separación entre ellas no es constante y (3) morfología mixta, que muestra zonas donde se ve cierta regularidad entre filas y zonas donde no.

Diferentes autores estiman que la contribución en el límite elástico de este tipo de precipitación puede alcanzar valores comprendidos entre 300 y 400 MPa [28,30], debido a que la alta concentración de precipitados que se forman son un gran obstáculo para el avance de las dislocaciones [106].

2.3.3.4 Precipitación tras la transformación de fase

Si tras la transformación de la austenita, aún quedan elementos en solución, puede ocurrir que éstos se combinen con C para dar lugar a precipitados en el seno de los granos de ferrita. Estos precipitados son lo suficientemente finos (con diámetros inferiores a 10 nm) y están distribuidos homogéneamente por la matriz para que sean considerados efectivos como obstáculos frente al avance de las dislocaciones. De esta manera, este tipo de precipitación contribuye al aumento de las propiedades de tracción del material. En la Figura 2.27 se muestra una micrografía obtenida mediante TEM de un acero con bajo contenido en C, donde se aprecia un gran número de precipitados finos formados tras la transformación de fase distribuidos por la matriz [107].

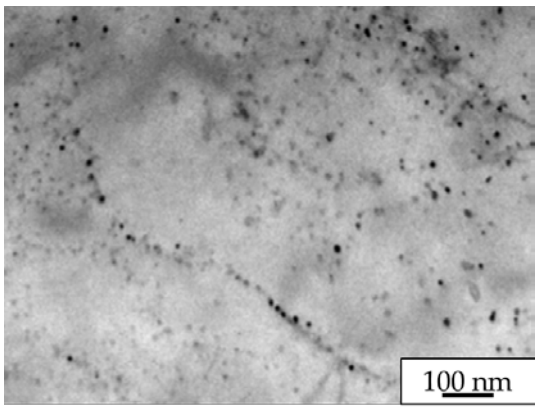


Figura 2.27. Ejemplo de precipitados formados tras la transformación de fase de un acero con 0,08% de C, 0,085% de Ti, 0,035% de Nb y 0,11% de Mo en peso [107]

Para aumentar el efecto endurecedor de este tipo de precipitados, se puede añadir molibdeno a la composición del acero. El Mo aumenta el número de precipitados formados tras la transformación y además favorece que éstos sean más finos. Por un lado, el Mo reduce la energía necesaria para la nucleación de precipitados y por otro, aumenta la densidad de puntos de nucleación para los precipitados al impedir el movimiento de las dislocaciones [108]. Además, Akben y col. [40] confirman que la adición de Mo puede retrasar la precipitación de los carburos, favoreciendo que haya mayor cantidad de elementos en solución tras la transformación de la austenita.

No solo es posible favorecer la formación de la precipitación tras la transformación mediante el uso de microaleantes. Las condiciones de proceso son factores importantes a tener en cuenta si se desea obtener una mayor concentración de precipitados finos. Por

ejemplo, en productos bobinados, se ha observado que a medida que disminuye la temperatura de bobinado, mayor es la densidad de este tipo de precipitación, debido a la mayor densidad de dislocaciones que actúan como lugares de nucleación preferente [108]. Isasti y col. [109] han observado que es a la temperatura de bobinado intermedia de 550 °C cuando se consigue un efecto endurecedor máximo, debido a la alta concentración de precipitados.

2.4 Relación entre microestructura y propiedades mecánicas

Tanto las propiedades de resistencia como de tenacidad de un acero están estrechamente ligadas con la microestructura final del producto, que a su vez depende de la adecuada selección de la composición y del control de los distintos parámetros del proceso.

A lo largo de los años se han ido desarrollando ecuaciones empíricas capaces de estimar las propiedades del material sin tener que realizar costosos ensayos mecánicos. Al comienzo, solo se utilizaba la composición del material, pero a medida que fueron avanzando las técnicas de caracterización y se fue ampliando el conocimiento acerca de los procesos físicos que se llevaban a cabo dentro del material, dichas ecuaciones fueron ajustándose más a la realidad. Hoy en día existen ecuaciones con las que poder predecir las propiedades de resistencia y tenacidad para una amplia gama de calidades de aceros.

En este apartado se analizan primeramente los mecanismos de endurecimiento más relevantes en los aceros microaleados. Posteriormente se muestran las principales ecuaciones desarrolladas para la estimación del límite elástico y de la temperatura de transición dúctil-frágil de los aceros HSLA.

2.4.1 Mecanismos de endurecimiento

En el límite elástico de un acero entran en juego distintos mecanismos de endurecimiento. En este trabajo se ha analizado el efecto de los siguientes mecanismos de endurecimiento en el valor del límite elástico:

- Solución sólida
- Reducción del tamaño de grano
- Densidad de dislocaciones
- Endurecimiento por precipitación
- Presencia de segundas fases

Todos estos mecanismos aumentan la resistencia del material dificultando o impidiendo el movimiento de las dislocaciones durante la deformación. Las dislocaciones son un defecto lineal dentro de la red cristalina y se pueden definir especificando qué átomos han perdido su localización respecto a la red libre de defectos. Existen tres tipos distintos de dislocaciones. Éstas se diferencian por el ángulo que forma la línea de dislocación y el vector de desplazamiento. Cuando dicho ángulo es de 0° la dislocación se denomina de cuña o borde, cuando el ángulo es de 90° la dislocación es de tornillo o helicoidales, mientras que si el ángulo está entre 0 y 90°, la dislocación es mixta [110].

- **Dislocaciones de borde:** pueden visualizarse como un semiplano extra, lo que genera una distorsión de la red. En la parte donde se encuentra el semiplano extra

lo átomos se encuentran bajo tensiones de compresión, mientras que en la otra mitad, existen tensiones de tracción. En estos casos, la línea de dislocación se encuentra en el borde del semiplano en exceso (Figura 2.28a).

- **Dislocaciones helicoidales:** éstas se forman al aplicar un esfuerza de cizalla, lo que provoca que una de las partes se mueva respecto a la otra. Al igual que en el caso anterior, la distorsión generada por este tipo de dislocaciones es lineal. La visualización de las dislocaciones helicoidales es más compleja, se asemeja a la forma de una escalera de caracol cuadrada (Figura 2.28b).
- **Dislocaciones mixtas:** es el tipo de dislocación más común en cualquier material cristalino y posee características de las dos anteriores, como se observa en la Figura 2.28c.

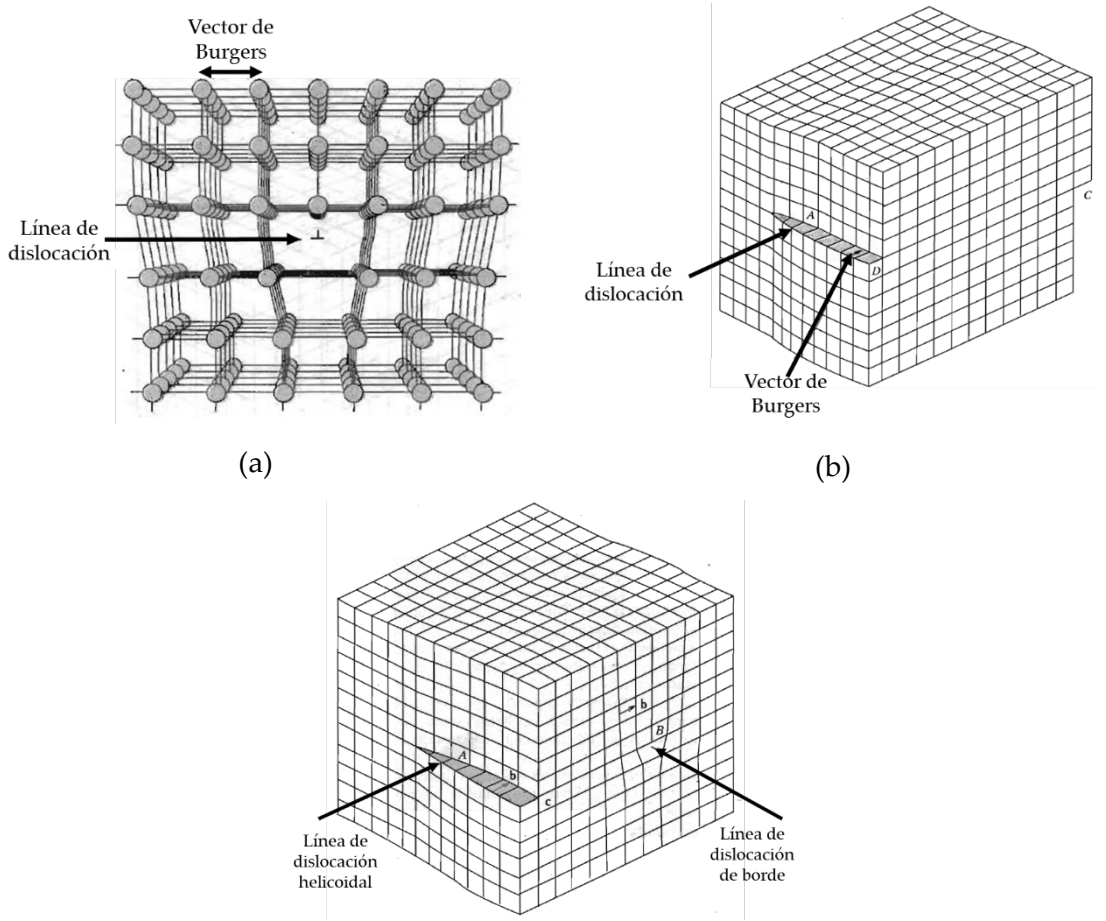


Figura 2.28. Representación de los tipos de dislocaciones, a) dislocación de borde, b) dislocación helicoidal y c) dislocación mixta [110].

Una dislocación se mueve cuando la fuerza de cizalladura que actúa sobre ella alcanza el valor necesario para vencer la resistencia intrínseca que opone la red del cristal a su movimiento. Durante el movimiento, todos los enlaces de la dislocación con uno de los planos que la rodean se rompen y se crean nuevas uniones con otro plano. Dado que una dislocación posee menor número de uniones que un plano entero, la cantidad de energía necesaria para mover una dislocación es menor que la necesaria para romper todas las uniones de un plano. El movimiento de las dislocaciones explica por qué los materiales dúctiles se deforman plásticamente antes de romperse ante la aplicación de una carga. Por

ello, cualquier fenómeno que obstaculice o impida el movimiento de una dislocación, aumentará la resistencia del material.

2.4.1.1 Solución sólida

Este mecanismo de endurecimiento se basa en que aquellos elementos que se encuentran en solución sólida en la red cristalina del Fe provocan una distorsión en la red que dificulta el movimiento de las dislocaciones. Existen dos formas de que los elementos de aleación de un acero provoquen mediante solución sólida una distorsión en la red y dependerá de su tamaño con respecto al átomo de Fe.

Si el tamaño es similar, los átomos del elemento ocuparán un hueco que debería estar ocupado por un átomo de Fe. En ese caso se denomina solución sólida sustitucional y existen dos variantes. Cuando el átomo sustitucional tiene un radio atómico menor, provocará tensiones de tracción, mientras que si el radio es mayor, provoca tensiones de compresión a su alrededor (ver Figura 2.29). El caso que mayor distorsión provoca y por lo tanto mayor efecto endurecedor tiene, es aquel donde el átomo sustitucional es menor.

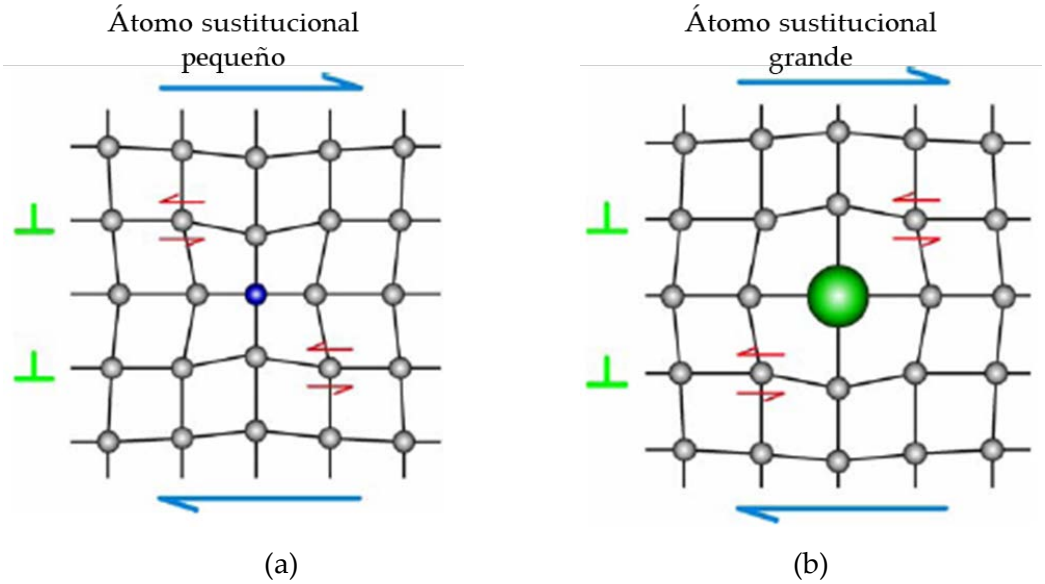


Figura 2.29. Esquema de soluciones sólidas sustitucionales de a) átomo menor que el Fe y b) átomo mayor que el Fe.

Si el átomo en solución sólida se coloca en los intersticios que forman la red cristalina, la sustitución es de tipo intersticial. Para que ocurra este tipo de solución sólida, los átomos que están en solución tienen que ser significativamente más pequeños que aquellos que forman la red. En el caso del acero, los elementos más propensos a actuar como intersticiales son el B, el C y el N. La posición de mínima energía para este tipo de elementos se encuentra bajo el plano de deslizamiento de las dislocaciones. Aunque estos átomos son lo suficientemente pequeños para situarse en dichas posiciones, son lo suficientemente grandes para crear una dilatación a su alrededor que aumente la energía necesaria para que la dislocación se desplace. La distorsión generada por los elementos intersticiales se ha calculado que puede ser entre 10 y 100 veces mayor que la generada por los elementos sustitucionales.

Sin embargo, el uso de elementos para mejorar la resistencia de los aceros mediante solución sólida tiene sus inconvenientes, incluso en concentraciones bajas. Los efectos principales son la pérdida de la capacidad de deformación antes de la fractura (especialmente en el caso de soluciones sólidas intersticiales) y peor soldabilidad. La única excepción es el uso de Mn, que se puede añadir incluso hasta en un 1,7% en peso sin que afecte las demás propiedades. Su efecto en el endurecimiento no solo se debe a la solución sólida, ya que también disminuye la temperatura de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$, trayendo consigo el afino de la microestructura. Debido a los distintos efectos que provocan, el limitado aumento de las propiedades mecánicas y en algunos casos el alto coste de los elementos, hace que la solución sólida no sea un mecanismo preferencial para conseguir un aumento de las propiedades de resistencia. A continuación, se muestra una lista con los elementos habituales que suele presentar el acero y sus efectos como elemento en solución sólida:

- **Carbono:** es el elemento principal. El porcentaje que la ferrita es capaz de mantener en solución a temperatura ambiente es muy bajo. Con el fin de conseguir una solución sobresaturada, se realizan enfriamientos acelerados para impedir que el carbono sea expulsado de la matriz ferrítica.
- **Fósforo:** gran efecto endurecedor, sin embargo, la tenacidad se ve resentida incluso para concentraciones bajas.
- **Silicio y Manganeso:** además de aportar cierto endurecimiento por solución sólida, el Si se utiliza para desoxidar el acero y el Mn forma sulfuros que mejoran la ductilidad, además de los efectos anteriormente citados.
- **Estaño:** efecto notable en el endurecimiento, pero causa problemas durante en conformado en caliente.
- **Cobre:** elemento cada vez más presente en los aceros que se fabrican a partir de chatarra. Mejora el comportamiento a corrosión además de mejorar las propiedades de resistencia. Puede generar problemas relacionados con defectos superficiales durante la laminación en caliente si las temperaturas de calentamiento no son las adecuadas.
- **Níquel, Cromo y Molibdeno:** escaso efecto en el endurecimiento por solución sólida y tienen un alto coste. Son añadidos al acero para mejorar la templabilidad.

Para concentraciones bajas de elementos de aleación, se considera que el efecto endurecedor es lineal. En la Figura 2.30 se muestra la relación entre % de elementos de aleación y su efecto en el límite elástico debido al endurecimiento por solución sólida [111]. Como se ha comentado anteriormente, en dicha figura, se observa que el efecto de los elementos intersticiales es mucho mayor que el de los sustitucionales incluso en proporciones muy reducidas. De entre los elementos sustitucionales, el fosforo (P) es el que mayor endurecimiento ofrece, ya que debido a su pequeño tamaño, introduce una mayor distorsión en la red. El níquel (Ni) no aporta ningún efecto endurecedor, atribuible a que su tamaño es prácticamente idéntico al del Fe. En relación al cromo (Cr), aunque posee un tamaño similar al del Fe, su contribución se considera negativa. Esto se debe a que el Cr es muy afín a los elementos intersticiales, haciendo que la cantidad de C y N disponible para que se sitúe en los intersticios se reduzca y su efecto endurecedor se vea afectado.

En el caso de los aceros microaleados, la cantidad de elementos de aleación utilizada es tan pequeña que casi no hay endurecimiento por solución sólida. El objetivo de añadir

elementos de aleación en este tipo de aceros radica en la mejora de las propiedades mediante el afino de grano de la estructura, obteniendo fases más complejas y favoreciendo la precipitación.

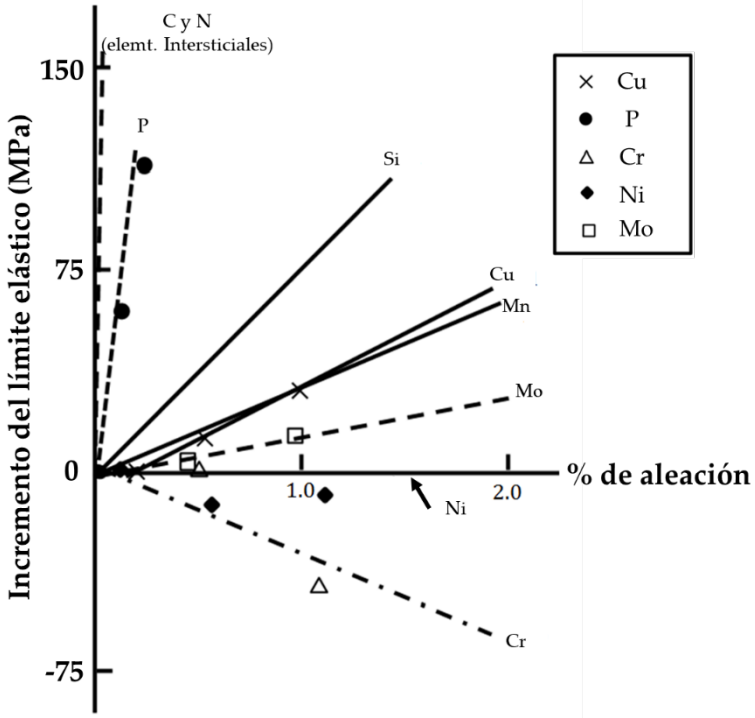


Figura 2.30. Relación entre % de aleación de distintos elementos e incremento del límite elástico debido al endurecimiento por solución sólida [111].

2.4.1.2 Reducción del tamaño de grano

A menudo, al intentar incrementar el nivel de resistencia de un acero, la tenacidad del material se ve afectada. En el caso del afino de grano, tanto la resistencia como la tenacidad se ven favorecidas, y además la soldabilidad no se ve afectada. Es por ello que actualmente es el mecanismo de endurecimiento preferente, sobre todo en aceros HSLA, donde esas tres son las propiedades de mayor importancia. A modo de ejemplo, en la Figura 2.31 se muestra la variación de la resistencia, dureza, tenacidad y soldabilidad de los aceros al reducir el tamaño de grano [112]. Las juntas de grano son zonas de gran desordenamiento atómico, por ello, cuando una dislocación llega hasta la junta, precisa de una mayor cantidad de energía para desplazarse, aumentando así la resistencia del material. Al disminuir el tamaño de grano, se aumenta la superficie específica de junta de grano y por tanto, hay más posibilidades de que las dislocaciones queden ancladas en las juntas. Es por ello por lo que se busca aumentar la superficie específica de junta de grano mediante el control del crecimiento de grano. La manera de conseguir una estructura más fina es la de aumentar la densidad de lugares de nucleación en la austenita. Para ello, existen diferentes vías. La primera de ellas consiste en enfriar a mayor velocidad el material, aumentando así la posibilidad de formar núcleos de grano de ferrita en la austenita. Sin embargo, de este modo se puede incurrir en la formación de fases más duras que a pesar de aportar mayor resistencia, pueden afectar negativamente a la tenacidad.

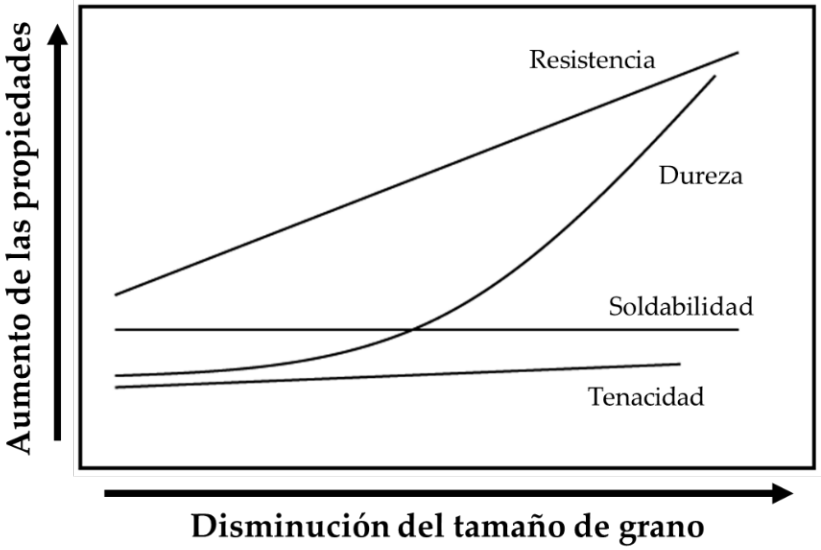


Figura 2.31. Relación entre la reducción del tamaño de grano y distintas propiedades mecánicas del acero [112].

También cabe la posibilidad de utilizar elementos de aleación para tal fin, sin que se vean afectadas las propiedades de tenacidad. Para ello, se fomenta la formación de precipitados finos distribuidos a lo largo de la matriz de austenita que actúen como soporte y de ese modo reducir la energía necesaria para que se formen los núcleos de ferrita estables. Cuanto menor sean los precipitados y mayor la fracción de éstos, menor será el tamaño de la microestructura resultante. En la Figura 2.32, se muestra un gráfico donde se relaciona el tamaño (d_{max}) y fracción volumétrica de los precipitados con el tamaño de grano que se puede obtener. También se indica el rango en el que se encuentran los aceros HSLA [5].

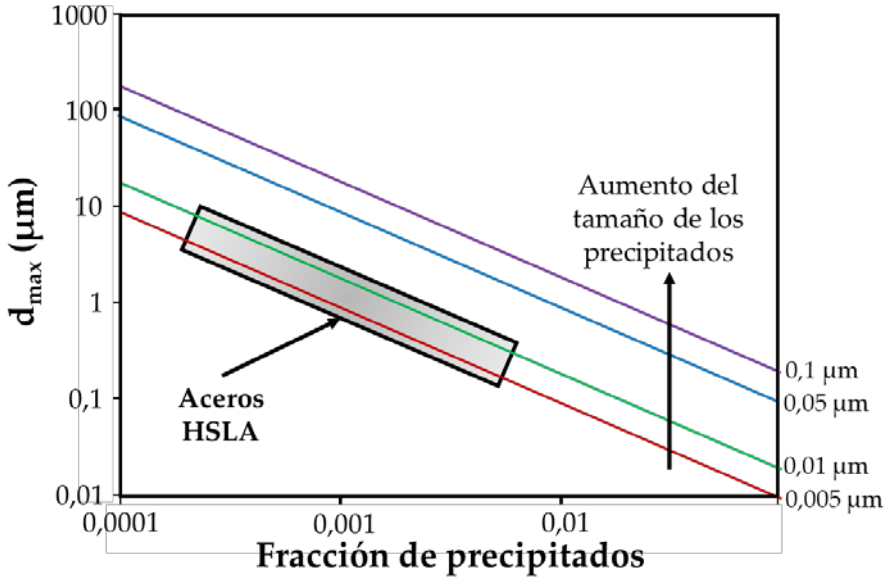


Figura 2.32. Efecto de la fracción volumétrica y del tamaño medio de los precipitados en el tamaño de grano [5].

Cabe mencionar el efecto que puede tener, sobre todo en las propiedades de tenacidad, la homogeneidad de la microestructura. Aun cuando el tamaño de grano medio sea

pequeño, si la heterogeneidad y la presencia de granos groseros es considerable, la tenacidad puede verse afectada [113,114]. Conforme incrementa el tamaño de grano, las probabilidades de que una grieta se nuclee y crezca dentro de un grano hasta producir una fractura frágil es mayor.

2.4.1.3 Densidad de dislocaciones

Otro de los fenómenos que pueden obstaculizar el movimiento de las dislocaciones es la interacción de una dislocación con otra. En función de si las dislocaciones están en el mismo plano de deslizamiento o no, su interacción tendrá efectos distintos. Si comparten el plano de deslizamiento, interaccionan dando lugar a codos (tramos de dislocaciones de pequeña longitud) que serán *kinks* cuando están en el mismo plano de deslizamiento o *jogs* cuando están en un plano perpendicular al de deslizamiento (ver Figura 2.33). Estos últimos, se caracterizan por su baja movilidad, por lo que actúan como anclajes.

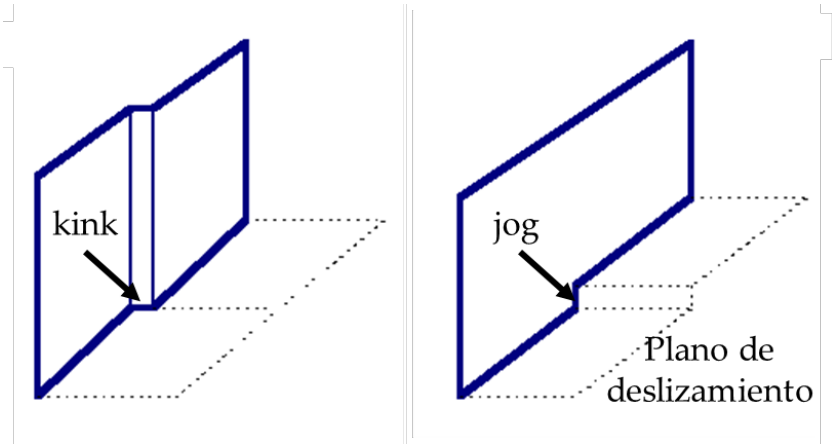


Figura 2.33. Ejemplo gráfico de codos formados por la interacción de dos dislocaciones coplanares [115].

Cuando las dislocaciones que se encuentran no pertenecen al mismo plano de deslizamiento, se forma un segmento de dislocación que mantiene a ambas dislocaciones bloqueadas. Una vez que se alcanza un valor de tensión determinado, dicho segmento se rompe y las dislocaciones se mueven otra vez. Para que una dislocación se pueda mover, todas las uniones con otras dislocaciones de planos de deslizamiento distinto se deben romper. Esta es la base del endurecimiento por bosque de dislocaciones.

Cuanto mayor sea la densidad de dislocaciones, entendiendo como tal el número de dislocaciones cortadas por unidad de área, mayor será el efecto endurecedor. Por lo tanto, procesos que den lugar a altas densidades de dislocaciones, como la formación de fases más complejas, favorecen este mecanismo.

2.4.1.4 Endurecimiento por precipitación

Como se ha visto en el apartado 2.3.3, la precipitación juega distintos papeles en la mejora de las propiedades dependiendo de cuándo y cómo se formen. La dispersión homogénea de precipitados que se puedan formar durante o tras la transformación de fase dificultan el movimiento de las dislocaciones durante la deformación, aumentando así la resistencia del material. Dependiendo de la cristalografía y la coherencia con la matriz, los

precipitados interactúan con las dislocaciones de manera distinta. Si las partículas son coherentes, las dislocaciones partirán o rodearán las partículas en función de si éstas son deformables o no. En el caso de partículas coherentes deformables (ver Figura 2.34), los precipitados son cortados al avanzar la dislocación a través de ellos. Ello requiere un consumo energético adicional que se traduce en un aumento de la resistencia del material. Además, el precipitado coherente cortado por la dislocación generará una nueva intercara, proporcionando otro mecanismo para aumentar la resistencia. En este caso, el aumento de la resistencia será mayor cuanto mayor sea el tamaño de la partícula [116].

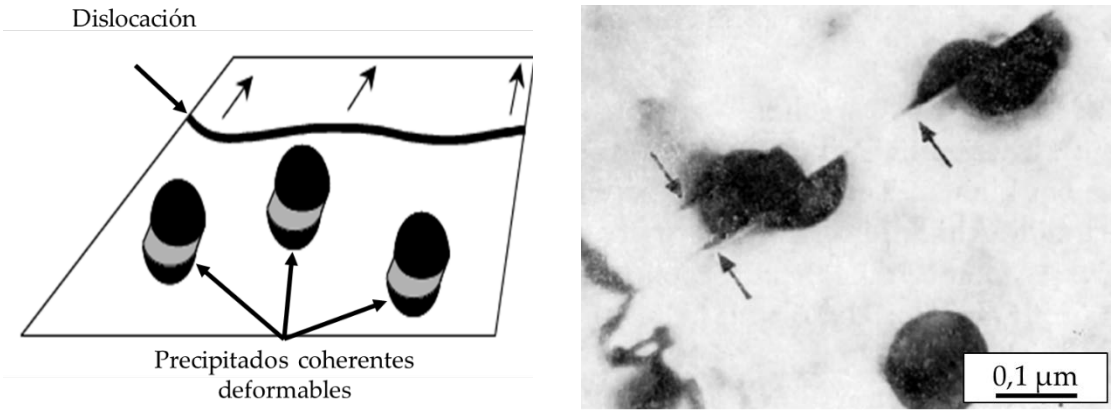


Figura 2.34. a) Representación de la interacción entre partícula coherente deformable con dislocación, b) micrografía de partículas cortadas por el avance de dislocaciones.

En el caso en el que las partículas no sean deformables, las dislocaciones forman bucles alrededor de las partículas. Lo mismo ocurre con aquellas partículas incoherentes. En esos casos, es preciso considerar el mecanismo propuesto por Orowan para explicar el efecto endurecedor. Según el modelo, cuando una dislocación se encuentra con un conjunto de precipitados que no puede cortar (Figura 2.35a), la dislocación avanza por los espacios que hay entre los precipitados, mientras que las secciones que chocan contra ellos se quedan bloqueadas (Figura 2.35b). Al seguir avanzando la dislocación, ésta se curva, hasta que finalmente se forman bucles alrededor de los precipitados (Figura 2.35c) y la dislocación queda libre y puede seguir avanzando (Figura 2.35d). Estos bucles a su vez, también representan impedimento al avance de otras dislocaciones [106].

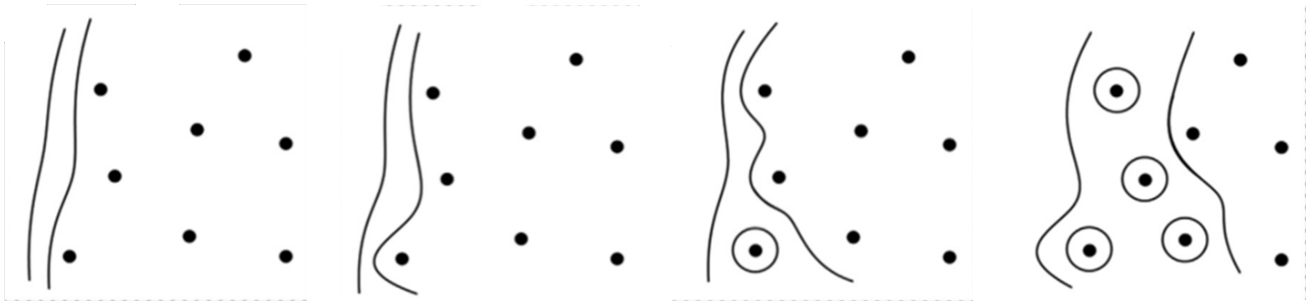


Figura 2.35. Representación gráfica de las distintas etapas del mecanismo de Orowan [106].

Las partículas no deformables más comunes en los aceros microaleados son carburos, nitruros y carbonitruros de Nb, Ti y V, formados durante o tras la transformación

austenita/ferrita. Según se puede apreciar en la Figura 2.36, el efecto endurecedor y por tanto el incremento en el límite elástico del material, será mayor cuanto mayor sea su fracción volumétrica y menor su tamaño.

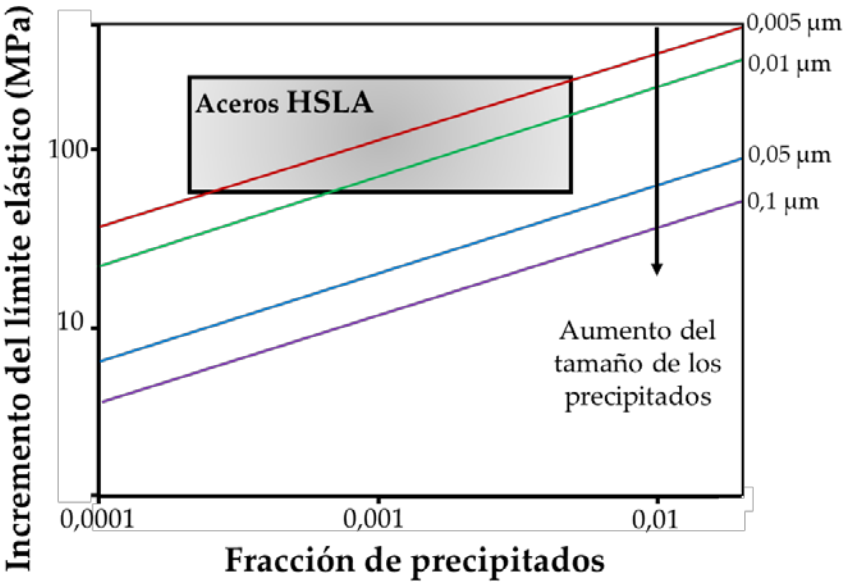


Figura 2.36. Influencia de la fracción de precipitados en el endurecimiento por precipitación según el modelo de Ashby-Orowan [5].

2.4.1.5 Presencia de segundas fases

La presencia de una dispersión de segundas fases de tamaño similar a los granos que forman la matriz también puede dificultar el desplazamiento de las dislocaciones durante la deformación. El ejemplo más común de fases secundarias en aceros de bajo contenido en carbono son las islas MA. En contrapartida, estas fases frágiles pueden afectar a la tenacidad del material [117].

2.4.2 Resistencia mecánica y límite elástico en aceros HSLA

El desarrollo de ecuaciones que permitan estimar el valor del límite elástico en función de la composición en aceros con bajo contenido en C tiene gran interés industrial. Las primeras ecuaciones que se desarrollaron para determinar teóricamente el límite elástico de un acero, solo tenían en cuenta la composición y el tamaño de grano ferrítico y el contenido de nitrógeno libre (aquel que no se encuentra combinado con ningún otro elemento, N_f). En la Tabla 2.3 se muestran algunos ejemplos de este tipo de ecuaciones (Ecuación 2.6 - Ecuación 2.11), donde la composición se expresa en % en peso de cada elemento y la σ_y está expresada en MPa. Todas poseen una constante que representa la tensión de fricción (σ_0) y diferentes sumandos para tener en cuenta la contribución de los distintos elementos que se encuentran en solución sólida en el acero y el tamaño de grano de la microestructura (d_α). Además, en el caso de la Ecuación 2.9 y la Ecuación 2.10, también se tienen en cuenta las fracciones de ferrita y de perlita y la velocidad de enfriamiento continuo.

Tabla 2.3. Ecuaciones para el cálculo del límite elástico de aceros de bajo C en función de la composición y el tamaño de grano[1, 2].

Límite elástico (σ_y)	
$\sigma_y = 88 + 37(\%Mn) + 83(\%Si) + 2918(\%N_f) + 15{,}1d_\alpha^{-0{,}5}$	Ecuación 2.6 [118]
$\sigma_y = 53{,}9 + 32{,}3(\%Mn) + 83{,}2(\%Si) + 11(\%Mo) + 354(\%N_f) + 17{,}4d_\alpha^{-0{,}5}$	Ecuación 2.7 [119]
$\sigma_y = 105 + 43{,}1(\%Mn) + 83(\%Si) + 1540(\%N_f) + 15{,}4d_\alpha^{-0{,}5}$	Ecuación 2.8 [120]
$\sigma_y = 63 + 23(\%Mn) + 53(\%Si) + 5000(\%N_f) + 700(\%P) + f_\alpha\left(15{,}4 - 30(\%C) + {6{,}094}/{(0{,}8 + (\%Mn))}\right)d_\alpha^{-0{,}5} + 0{,}01(\%perlita)(360 + 2600(\%C)^2)$	Ecuación 2.9 [121]
$\sigma_y = 68{,}9 + 12{,}4(\%Mn) + 101(\%Si) + 1{,}48(\%perlita) + 16{,}5d_\alpha^{-0{,}5} + 4{,}93CR^{0{,}5}$	Ecuación 2.10 [122]
$\sigma_y = 62{,}6 + 26{,}1(\%Mn) + 60{,}2(\%Si) + 759(\%P) + 212{,}9(\%Cu) + 3286(\%N_f) + 19{,}7d_\alpha^{-0{,}5}$	Ecuación 2.11 [123]

En la Figura 2.37 se muestra la evolución de las predicciones de las ecuaciones de la Tabla 2.3 para un mismo acero en función del tamaño de grano de ferrita. En ella, se puede observar cómo la diferencia entre el valor máximo y mínimo estimado con las distintas ecuaciones no supera el 10% [34].

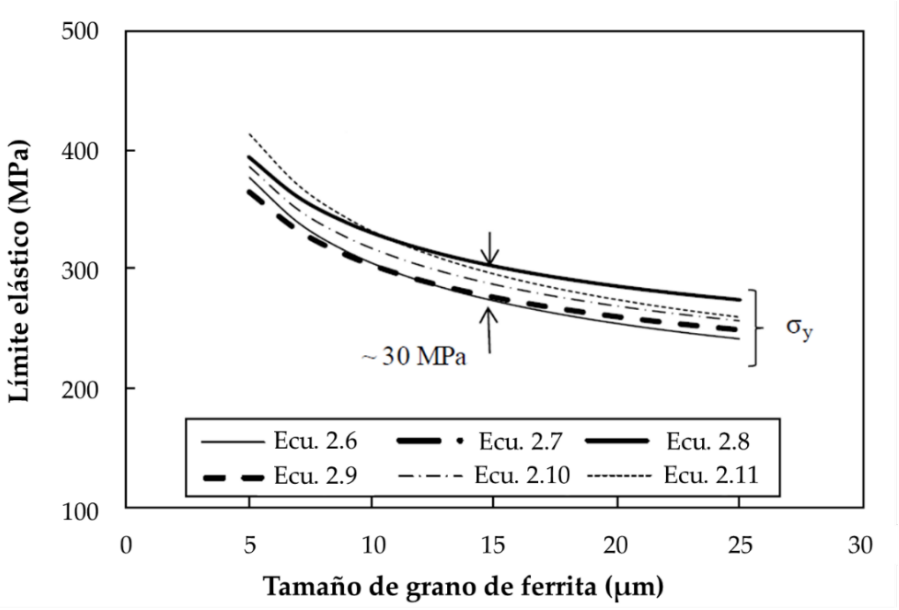


Figura 2.37. Evolución del límite elástico en función del tamaño de grano de ferrita considerando las ecuaciones de la Tabla 2.3 para un acero 0,08% C, 1,1% Mn, 0,2% Si, 0,005% P, 0,05% Cu, 50 ppm N_f, 8% de perlita y enfriado a una velocidad de 60 °C/min [34].

[1] Composición expresada en % en peso y σ_y en MPa.

[2] Nota: N_f: contenido de nitrógeno en solución sólida sin estar combinado con otros elementos; d_α: tamaño de grano de ferrita en mm; f_α: fracción volumétrica de ferrita; CR: velocidad de enfriamiento expresado en °C/min.

De forma general, en los aceros HSLA, el límite elástico viene definido como la suma de las distintas contribuciones de los mecanismos de endurecimiento (Ecuación 2.12).

$$\sigma_{ys} = f(\sigma_0, \sigma_{ss}, \sigma_{gs}, \sigma_\rho, \sigma_{ppt}, \sigma_{MA}) \quad \text{Ecuación 2.12}$$

donde:
σ_0→ es la tensión de fricción
σ_{ss}→ es la contribución de la solución sólida
σ_{gs}→ es la contribución del tamaño de grano
σ_ρ→ es la contribución de las dislocaciones
σ_{ppt}→ es la contribución de la precipitación
σ_{MA}→ corresponde al endurecimiento por la presencia de islas MA

Es por ello que se comenzaron a desarrollar ecuaciones con las que determinar la contribución de cada uno de los mecanismos de endurecimiento. Al mismo tiempo, en numerosos trabajos, se comenzaron a desarrollar ecuaciones no lineales para determinar el límite elástico teniendo en cuenta los distintos mecanismos que entraban en juego [124–127]. La no linealidad de estas ecuaciones se debe a que, por causa de la interacción entre los distintos mecanismos, en determinados casos, una ecuación lineal puede sobreestimar el valor del límite elástico. En la Tabla 2.4 se muestran las ecuaciones más relevantes para el cálculo del límite elástico.

Tabla 2.4. Ecuaciones para el cálculo del límite elástico.

Límite elástico (σ_{ys})	
$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{ss} + \sigma_\rho + \sigma_{MA} + \sigma_{gs} + \sigma_{ppt}$	Ecuación 2.13 [128]
$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{ss} + \sigma_\rho + \sigma_{MA} + \left(\sigma_{gs}^2 + \sigma_{ppt}^2\right)^{0,5}$	Ecuación 2.14 [124]
$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{ss} + \sigma_{gs} + \sigma_{MA} + \left(\sigma_\rho^2 + \sigma_{ppt}^2\right)^{0,5}$	Ecuación 2.15 [125]
$\sigma_y = \left(\left(\sigma_0 + \sigma_{ss} + \sigma_{ppt} + \sigma_{MA}\right)^2 + \sigma_\rho^2 + \sigma_{gs}^2\right)^{0,5}$	Ecuación 2.16 [126]
$\sigma_y = \sigma_{gs} + \left((\sigma_0 + \sigma_{ss} + \sigma_{MA})^2 + \sigma_\rho^2 + \sigma_{ppt}^2\right)^{0,5}$	Ecuación 2.17[127]

En los siguientes sub-apartados, se analizan las ecuaciones empíricas utilizadas para determinar la contribución de cada uno de los mecanismos de endurecimiento que tienen un papel relevante en el límite elástico de los aceros HSLA.

2.4.2.1 Contribución de la solución sólida

La contribución de cada uno de los elementos de aleación al límite elástico es proporcional a su concentración, dando lugar a ecuaciones de tipo

$$\sigma_{ss}^i = k_i \cdot c_i \quad \text{Ecuación 2.18}$$

donde σ_{ss}^i representa el aumento del límite elástico por solución sólida debido al elemento i, k_i es el coeficiente de endurecimiento del elemento i y c_i es la concentración del elemento i en el material.

Sumando las contribuciones de diferentes elementos se obtienen ecuaciones como la propuesta por Pickering y Gladman [129], que ha sido utilizada en numerosos trabajos [130,131].

$$\sigma_{ss} = \sigma_0 + 32{,}3(\%Mn) + 83{,}2(\%Si) + 11(\%Mo) + 354\left(\%N_f\right) \qquad \text{Ecuación 2.19}$$

donde σ_0 es la tensión de fricción (53,9 MPa) y las concentraciones se expresan en % en peso. También se tiene en cuenta la cantidad de nitrógeno que no se encuentra combinado con ningún otro elemento, N_f.

2.4.2.2 Contribución del tamaño de grano

Existen diferentes ecuaciones para determinar la contribución del tamaño de grano en el límite elástico en función de la microestructura final. Para microestructuras ferríticas, la ecuación más utilizada es la de Hall-Petch (Ecuación 2.20) [132]:

$$\sigma_{gs} = k_{HP} \cdot d^{-0{,}5} \qquad \text{Ecuación 2.20}$$

donde k_{HP} es la constante de Hall-Petch (valor comprendido entre 15 y 18 MPa $mm^{0,5}$) y d representa el tamaño de grano de ferrita expresado en mm.

Inicialmente, la ecuación de Hall-Petch fue desarrollada para desorientaciones de alto ángulo, pero posteriormente su uso se ha extendido para subgranos [133] y juntas de celda [134]. En las microestructuras que presentan una gran densidad de juntas de bajo ángulo, como es el caso de las bainitas, es conveniente cuantificar el efecto de las juntas de bajo y alto ángulo por separado. Para ello, se desarrolló una ecuación que incluye el coeficiente de Hall-Petch modificado (Ecuación 2.21). Este coeficiente considera el efecto de cada tipo de junta y depende de la fracción de cada una de ellas [135].

$$\frac{k^*_{HP}}{k} = \alpha M \mu \sqrt{b}\left[\sum_{2°\leq\theta_i<15°} f_i\sqrt{\theta_i} + \sqrt{\frac{\pi}{10}}\sum_{\theta_i\geq 15°} f_i\right] \qquad \text{Ecuación 2.21}$$

donde α es una constante, M es el factor de Taylor, μ es el módulo de cortadura y b es la magnitud del vector de Burgers (α=0,3; M=3; μ=$8\cdot10^4$ MPa; b=$2{,}5\cdot10^{-7}$ mm). θ_i es el ángulo de desorientación media expresada en radianes correspondiente al intervalo i cuya frecuencia relativa es f_i. Estos términos se obtienen mediante la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD).

Introduciendo el coeficiente de Hall-Petch modificado (Ecuación 2.21) en la ecuación original (Ecuación 2.20), se obtiene la Ecuación 2.22 para el cálculo de la contribución del tamaño de grano en el límite elástico. Se emplean los tamaños de unidad medios según el criterio de desorientación de bajo ángulo ($d_{2°}$) y se introduce un factor de corrección de 1,05 para considerar la relación existente entre las medidas de EBSD y las obtenidas mediante micrografías del microscopio óptico [135].

$$\sigma_{gs} = 1{,}05\alpha M \mu \sqrt{b}\left[\sum_{2°\leq\theta_i<15°} f_i\sqrt{\theta_i} + \sqrt{\frac{\pi}{10}}\sum_{\theta_i\geq 15°} f_i\right] d_{2°}^{-0{,}5} \qquad \text{Ecuación 2.22}$$

2.4.2.3 Contribución de las dislocaciones

La contribución de las dislocaciones al límite elástico se puede determinar utilizando la Ecuación 2.23 [131,136,137].

$$\sigma_\rho = \alpha M \mu b \sqrt{\rho} \qquad \text{Ecuación 2.23}$$

donde α es un factor numérico que representa las posibles interacciones entre las distintas dislocaciones, M es el factor de Taylor, μ representa el módulo de cortadura, b es la magnitud del vector de Burgers y ρ es la densidad de dislocaciones (αM=0,38 para estructuras BCC [59]; μ=8·10^4 MPa; b=2,5·10^{-10} m).

En literatura se pueden encontrar valores de densidad de dislocaciones (ρ) en función de la microestructura, pero los valores distan mucho unos de otros. A modo de ejemplo, para aceros ferríticos, compuestos principalmente por ferrita poligonal, bobinados a 650 °C, distintos autores dan valores de ρ cercanos a 2,5·10^{14} m^{-2} [138,139]. Sin embargo, los valores de ρ reportados en bibliografía varían mucho en función de la técnica utilizada para realizar la medición y del tipo de microestructura. Por otro lado, existen en la literatura ecuaciones con las que determinar la densidad de dislocaciones en función de distintos parámetros. Por ejemplo, para microestructuras compuestas de bainita, martensita y ferrita widmanstatten formadas durante un proceso de enfriamiento continuo, la Ecuación 2.24 es capaz de estimar ρ en función de la temperatura a la cual se transforma el 50% de la microestructura [140]. Sin embargo, esta ecuación solo puede ser utilizada si dicha temperatura está comprendida entre 297 y 647 °C.

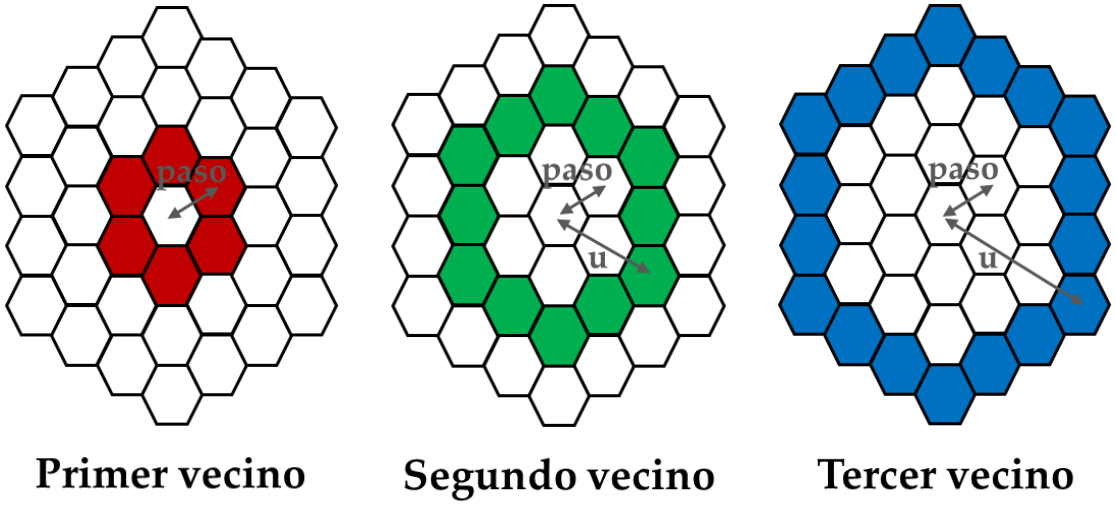
$$\log \rho = 9{,}2848 + {}^{6780}/_{T} + {}^{1780360}/_{T^2} \qquad \text{Ecuación 2.24}$$

Otra vía para determinar la densidad de dislocaciones se basa en el estudio de los gradientes de desorientaciones locales existentes en una determinada región [131,135,141]. Para ello, se realiza un estudio de las desorientaciones medias de Kernel que se obtienen por EBSD y se aplica la aproximación de Kubin y Mortensen (Ecuación 2.25) [142].

$$\rho = {}^{2\theta}/_{u \cdot b} \qquad \text{Ecuación 2.25}$$

donde θ es el ángulo de desorientación medio de Kernel de un punto respecto a sus vecinos, u la distancia entre el centro de dos puntos vecinos en el barrido de EBSD, que es función del paso de barrido utilizado y b es la magnitud del vector de Burgers.

El ángulo de desorientación medio de Kernel se define como la media de desorientación existente entre un punto y los puntos que lo rodean. Dicha media se puede obtener teniendo en cuenta los puntos que están situados a una distancia igual al paso de barrido (primer vecino) o a una distancia igual a dos o tres veces el paso de barrido (segundos y terceros vecinos, respectivamente). Al utilizar celdas de forma hexagonal, en el caso del primer vecino, todos los puntos se encuentran a la misma distancia, que coincide con el paso del barrido, pero no ocurre lo mismo en el caso de utilizar los segundos o terceros vecinos. En esos casos, algunos puntos se encontrarán a una distancia proporcional al paso de barrido, mientras que otros se encontrarán un poco más cerca. Debido a ello, habrá que introducir un factor geométrico. En la Figura 2.38 se muestra de forma esquemática los puntos utilizados en cada caso para el cálculo de la desorientación media de Kernel, así como el paso y el valor del factor u.



(a) (b) (c)

Figura 2.38. Representación de los parámetros utilizados para determinar la desorientación media de Kernel respecto a) Primer vecino, b) Segundo vecino y c) Tercer vecino.

2.4.2.4 Contribución de la precipitación

A partir del mecanismo de Orowan descrito en el apartado 2.4.1.4, se desarrolló una ecuación con la que estimar la contribución de la precipitación en función del tamaño (x) y la fracción volumétrica (f_v) de los precipitados (Ecuación 2.26) [131,143]

$$\sigma_{ppt} = 10{,}8 \cdot \frac{f_v^{0,5}}{x} \ln\left(\frac{x}{6{,}125 \cdot 10^{-4}}\right) \qquad \text{Ecuación 2.26}$$

La distribución de tamaños de los precipitados puede determinarse mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) ya sea utilizando réplicas de extracción de carbono o foils. Sin embargo, obtener datos acerca de la fracción de precipitados es más complejo. Uno de los principales métodos consiste en disolver mediante el uso de productos químicos la matriz y después filtrar los precipitados [130]. No obstante, no resulta un método fiable debido a las inexactitudes que se cometen tanto en la disolución de la matriz como en el proceso de filtrado posterior. Del mismo modo, existen estudios que intentan determinar la fracción volumétrica de precipitados mediante el análisis de réplicas de extracción de carbono y foils utilizando el TEM [35].

Es posible estimar la fracción volumétrica de precipitados mediante el uso de la ecuación desarrollada por Ashby y col. [144] en función de la densidad de precipitados observados en las réplicas de extracción (Ecuación 2.27).

$$f_v = k\frac{\pi}{6} N_s (x^2 + \sigma^2) \qquad \text{Ecuación 2.27}$$

donde N_s es el número de precipitados por unidad de área, x es el diámetro medio de los precipitados, σ es la desviación estándar del tamaño medio de los precipitados y k es un factor de corrección dependiente de la eficacia de extracción de las réplicas de carbono. Según Ashby el valor de k puede llegar a doblarse de una réplica a otra. Mientras, otros

estudios sugieren que puede ser la relación entre el tamaño del precipitado más grande de la réplica y el valor medio ($k=x_{max}/x$) [145] o un valor fijo de ¼ [146].

Gladman y col. [111] señalaron que el endurecimiento máximo por precipitación se da cuando los carburos tienen un diámetro de entre 3 y 5 nm. A pesar de ello, se considera que todos los precipitados con diámetros inferiores a 10 nm son efectivos como obstáculo frente al avance de las dislocaciones. Es por ello por lo que para determinar la contribución de la precipitación en el límite elástico, se tienen en cuenta todos aquellos precipitados menores de 10 nm para el cálculo del tamaño medio y de la fracción volumétrica [131].

2.4.2.5 Contribución de las segundas fases (Islas MA)

Como se ha comentado anteriormente, la presencia de islas MA aumenta la resistencia del material debido a que es una fase de gran dureza. Para determinar su contribución en el límite elástico se utiliza la ecuación propuesta por Bush y col. [83].

$$\sigma_{MA} = 900 \cdot f_{MA} \qquad \text{Ecuación 2.28}$$

donde f_{MA} es la fracción volumétrica de islas MA presentes en la microestructura.

2.4.3 Tenacidad de los aceros HSLA

Para muchas aplicaciones industriales la tenacidad es tan importante como su nivel de resistencia. Los ensayos de Charpy son los más utilizados para determinar la tenacidad en productos laminados en caliente. A partir de ellos, se puede obtener información de dos parámetros diferentes:

- La energía del *plateau* dúctil: es la energía absorbida por el material cuando éste rompe de manera dúctil.
- Temperatura de transición dúctil-frágil (ITT): temperatura a partir de la cual el material muestra un comportamiento dúctil y por debajo de la cual presenta un comportamiento frágil.

Mediante el ensayo de Charpy se obtiene una curva que relaciona la energía absorbida por la muestra en función de la temperatura de ensayo. Gracias a esas curvas se pueden determinar la energía de *plateau* dúctil y la temperatura de transición dúctil-frágil, que se debe conocer para prevenir posibles fracturas frágiles. Para determinar la ITT los criterios más empleados son: ITT (27J) e ITT (50%DB). El primero de ellos considera la ITT como la temperatura a la que la muestra absorbe durante el ensayo una energía de 27 J. Mientras que el criterio ITT (50%DB) considera la ITT como la temperatura a la que el 50% de la superficie de fractura muestra características de haberse fracturado de manera frágil.

Al igual que en el caso del límite elástico, existen ecuaciones empíricas que permiten estimar el valor de ITT en función de los parámetros microestructurales. Para ello, se debe tener un conocimiento previo acerca de los dos principales mecanismos de fractura en metales, fractura dúctil y fractura frágil o clivaje. Asimismo, es importante conocer el papel que juegan la composición y las características microestructurales del material.

2.4.3.1 Mecanismo de fractura frágil o clivaje

La fractura por clivaje se puede definir como una propagación extraordinariamente rápida de una grieta, por simple separación de los enlaces atómicos a lo largo de un plano cristalográfico determinado [147]. Los planos por los que se produce la fractura son aquellos con una densidad de empaquetamiento menor debido a que el número de enlaces en esos planos es menor y a que la distancia interplanar es mayor. Esto hace que la superficie de grieta en una fractura por clivaje sea lisa en cada grano y que presente una trayectoria transgranular. La dirección de propagación de una grieta tiende a cambiar de plano cuando pasa de un grano al contiguo, ya que la grieta se propaga siguiendo el plano de orientación más favorable en cada grano. Debido a que los granos vecinos presentan desorientaciones entre ellos, rara vez los planos por los que se propaga la grieta son paralelos. En la Figura 2.39 se muestra la dirección de propagación que ha seguido una grieta en un material policristalino como el acero [147].

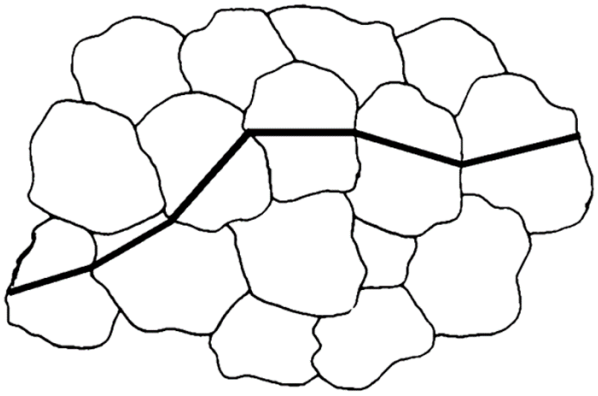


Figura 2.39. Mecanismo de clivaje a lo largo de los granos de un material policristalino [147].

El mecanismo de fractura frágil consta de tres etapas:

1. Nucleación de la microgrieta: la microgrietas se produce principalmente por la fractura de una partícula frágil o por la fractura de la intercara partícula-matriz. Dichas partículas son preferentemente carburos en juntas de grano [148], óxidos complejos, TiN de gran tamaño [149], islas MA [84] y perlita. Con la finalidad de evitar la nucleación de microgrietas que pueden traer consigo la rotura catastrófica, el control del tamaño y la fracción volumétrica de estas fases secundarias resulta vital.
2. Salto y propagación de la grieta por la matriz: cuando se ha producido la microgrieta, ésta se propaga hasta la matriz, por donde continúa creciendo. La tensión mínima necesaria para que la grieta comience a propagarse por la matriz varía en función de la energía superficial efectiva de la intercara partícula-matriz. A su vez, es dependiente de la relación de desorientación que haya entre la dirección normal de uno de los planos de propagación preferente con respecto a la tensión aplicada. Cuanto menor sea dicha desorientación, menor será la energía necesaria para que la grieta comience a propagarse por la matriz.
3. Progresión de la grieta por la matriz: una vez que la grieta comienza a propagarse por la matriz, lo único que impedirá su avance serán las juntas de grano con desorientación de alto ángulo. La tensión mínima necesaria para que una grieta atraviese una junta de alto ángulo (desorientaciones entre 12 y 15° son consideradas

efectivas en el control del avance de grieta) se puede determinar utilizando la ecuación de Griffith (Ecuación 2.29) [147].

$$\sigma_{mm} = \sqrt{\frac{\pi E \gamma_{mm}}{(1-\nu^2)\cdot D}} \qquad \text{Ecuación 2.29}$$

donde E representa el módulo de Young expresado en GPa, γ_{mm} es la energía superficial efectiva expresado en J/m^2, ν es el módulo de Poisson y D es el tamaño de grano medio de la microestructura en mm por la que se propaga la grieta.

La única variable dependiente de la temperatura es la energía superficial efectiva (γ_{mm}), la cual es menor cuanto menor sea la temperatura. Ello explica por qué es necesario una menor cantidad de energía para producir una fractura frágil a bajas temperaturas.

2.4.3.2 Mecanismo de fractura dúctil

La fractura dúctil se caracteriza por la acumulación de deformación plástica antes de la fractura. En esos casos, durante la aplicación de la tensión, se genera una microgrieta debido a la fractura de la intercara partícula-matriz, al igual que en el caso de la fractura frágil. En muchos casos, esta primera etapa no se da debido a defectos intrínsecos del material. Las inclusiones no metálicas, tales como sulfuros y óxidos, presentan intercaras con la matriz débiles, por lo que al someter al material a una tensión, las intercaras entre matriz y partícula se rompen, dando lugar a una grieta o cavidad. Como consecuencia de las solicitaciones sobre la pieza agrietada, se inducen en el frente de grieta tensiones y deformaciones suficientes para que se produzca la nucleación de microhuecos que crecen y se unen a la grieta principal, con el consiguiente crecimiento de grieta. Este proceso se repite hasta la fractura total del material. La Figura 2.40 se muestra de forma esquemática las distintas etapas del avance de grieta durante una fractura dúctil. [147].

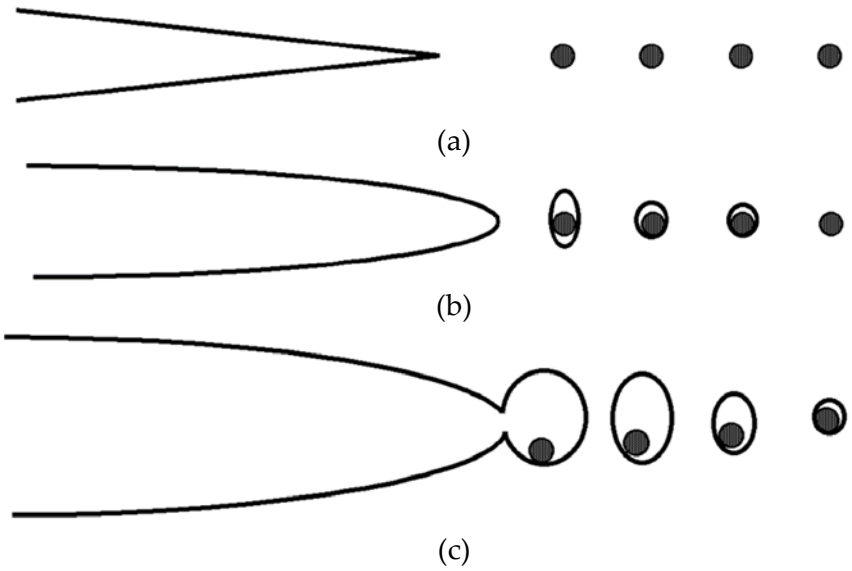


Figura 2.40. Avance de grieta durante la fractura dúctil mediante la formación de microhuecos. a) estado inicial, b) formación de microhuecos en el frente de grieta y c) coalescencia de microhuecos [147].

2.4.3.3 Influencia de la composición y microestructura en las propiedades de tenacidad

Al igual que se desarrollaron ecuaciones para determinar el límite elástico en función de la contribución de los distintos mecanismos de endurecimiento, existen ecuaciones capaces de predecir la ITT de un acero en función de los parámetros microestructurales. En la Tabla 2.5, se muestran las ecuaciones para predecir la ITT en aceros con bajo contenido en carbono más relevantes. Cabe destacar que el afino de la microestructura es el único mecanismo que consigue mejorar las propiedades de tenacidad (menores ITT).

Tabla 2.5. Ecuaciones empíricas para el cálculo de la ITT en aceros con bajo contenido en carbono[3].

Temperatura de transición dúctil-frágil (ITT)	
$ITT(50\%DB) = -19 + 44(\%Si) + 700\left(\%N_f\right)^{0,5} + 2,2\%perlita - 11,5D^{-0,5}$	Ecuación 2.30 [129]
$ITT(27J) = -42 + 173t^{0,5} - 8,3D^{-0,5} + 0,372\Delta\sigma$	Ecuación 2.31 [120]
$ITT(50\%DB) = -46 + 131t^{0,5} - 12,7D^{-0,5} + 0,45\Delta\sigma$	Ecuación 2.32 [120]
$ITT(27J) = 80,1 - 57,8(\%Mn) - 57,2(\%Si) + 1224(\%S) - 1360(\%P) + 1,4\%perlita\ - 7,41D^{-0,5} - 3,7CR^{0,5}$	Ecuación 2.33 [122]
$ITT(50\%DB) = -11(\%Mn) + 42(\%Si) + 700\left(N_f\right)^{0,5} + 15(\%perlita)^{1/3} + 0,5\Delta\sigma_y - 14(D_{15^\circ})^{-0,5}$	Ecuación 2.34 [150]
$ITT(50\%DB) = -11(\%Mn) + 42(\%Si) + 700\left(N_f\right)^{0,5} + 15(\%perlita + \%MA)^{1/3} + 0,5\Delta\sigma_y - 14(D_{15^\circ})^{-0,5} + 39\left(D_{C20\%}/D_{15^\circ}\right)^{0,5} + 23(D_{MA})^{0,5}$	Ecuación 2.35 [151]

A comienzos de la década de 1960 Pickering y col. [129] publicaron una ecuación capaz de predecir la ITT de aceros con bajo contenido en carbono en función de la composición química, la fracción de perlita del material y el tamaño de grano medio (Ecuación 2.30). En ella, el efecto negativo de la adición de carbono en la tenacidad se ve reflejado en el término donde se tiene en cuenta la fracción de perlita. También se introdujo un factor para cuantificar el efecto del nitrógeno libre que no se ha combinado con otros elementos. El elevado factor que acompaña al % de N_f refleja su gran efecto en la tenacidad del material.

Posteriormente, Mintz y col. [120] publicaron ecuaciones para determinar la ITT, en función del tamaño de los carburos en junta de grano, del tamaño de grano y de la

[3] ITT expresada en °C; composición expresada en % en peso; % de perlita y MA representadas como fracción en volumen; N_f: contenido de nitrógeno en solución sólida sin estar combinado con otros elementos; D: tamaño de grano de ferrita en mm; D_{15° tamaño de grano efectivo en μm; t: espesor de los carburos en junta de grano en μm; Δσ: contribución de la precipitación y dislocaciones en el límite elástico en MPa; CR: velocidad de enfriamiento expresado en °C/min.

contribución de las dislocaciones y la precipitación (Ecuación 2.31 y Ecuación 2.32). Años después se publicó una ecuación en la que se tenían en cuenta distintos elementos en solución sólida, el contenido en perlita, el tamaño de grano y la velocidad de enfriamiento (Ecuación 2.33). A diferencia de la Ecuación 2.30, en esta ecuación el silicio tiene un efecto positivo en la tenacidad. Pickering y col. [129] apoyan la teoría de que el Si tiene un efecto endurecedor como elemento en solución sólida, afectando negativamente en las propiedades de tenacidad. Mientras, Mintz y col. [122] consideran que el efecto del silicio y del fósforo solo tendrá efectos negativos en la tenacidad si segregan en las juntas de grano.

A comienzos de la presente década un estudio con aceros microaleados con Nb [150], extendió el uso de las ecuaciones para las estimaciones de ITT desde microestructuras compuestas por ferrita y perlita hasta microestructuras de carácter bainítico. La ecuación desarrollada (Ecuación 2.34) tiene en cuenta la composición, la fracción de perlita, las contribuciones de la precipitación y las dislocaciones (englobado en el término $\Delta\sigma_y$) y el tamaño de unidad efectivo. En esta ecuación se considera que las juntas con desorientaciones mayores de 15° son efectivas en el control de la propagación de la grieta. Esta ecuación es aplicable a microestructuras compuestas por ferrita e islas MA, ya que estudios sugieren que la influencia de las islas MA en la tenacidad es similar al efecto de las perlitas [117].

Por último, Isasti y col. [151], partiendo de la Ecuación 2.34, la modificaron para poder obtener una ecuación que tuviese en cuenta el efecto de la heterogeneidad en la microestructura y el tamaño de las islas MA en la tenacidad del material (Ecuación 2.35). Para ello, se introdujeron dos nuevos sumandos en la ecuación. Para tener en cuenta el efecto de la heterogeneidad, se consideró el ratio $D_{C20\%}/D_{15°}$, donde $D_{C20\%}$ se define como el tamaño de grano límite correspondiente al 80% en fracción en área de la distribución. Dicho parámetro ha sido anteriormente utilizado como medida para el estudio de la homogeneidad [69].

2.4.4 Relación entre resistencia y tenacidad

Las propiedades mecánicas más relevantes en las aplicaciones de los aceros HSLA son la resistencia y la tenacidad. De manera general, cuanto mayor es el límite elástico del material menor es su tenacidad (temperatura de transición dúctil-frágil más elevada). En la Figura 2.41 [34] se ha representado la relación entre del límite elástico y la ITT de un acero con bajo contenido en C y 1,5% de Mn, en función del tamaño de grano de la microestructura y la contribución de la precipitación al límite elástico. En ella, se observa cómo una microestructura más fina mejora tanto la resistencia como la tenacidad del material. Sin embargo, el incremento de la contribución de la precipitación promueve el aumento del límite elástico, mientras que afecta negativamente en la tenacidad.

Por otro lado, existen elementos de aleación que consiguen mejorar al mismo tiempo la resistencia y la tenacidad del acero. En ese contexto, destaca el uso del Nb, del Mo y del Ti. Gracias al uso combinado de ambos elementos y los tratamientos termomecánicos adecuados se pueden conseguir buenos balances entre resistencia y tenacidad, gracias a la

obtención de microestructuras ferríticas finas y alta concentración de precipitados [5,125,152,153].

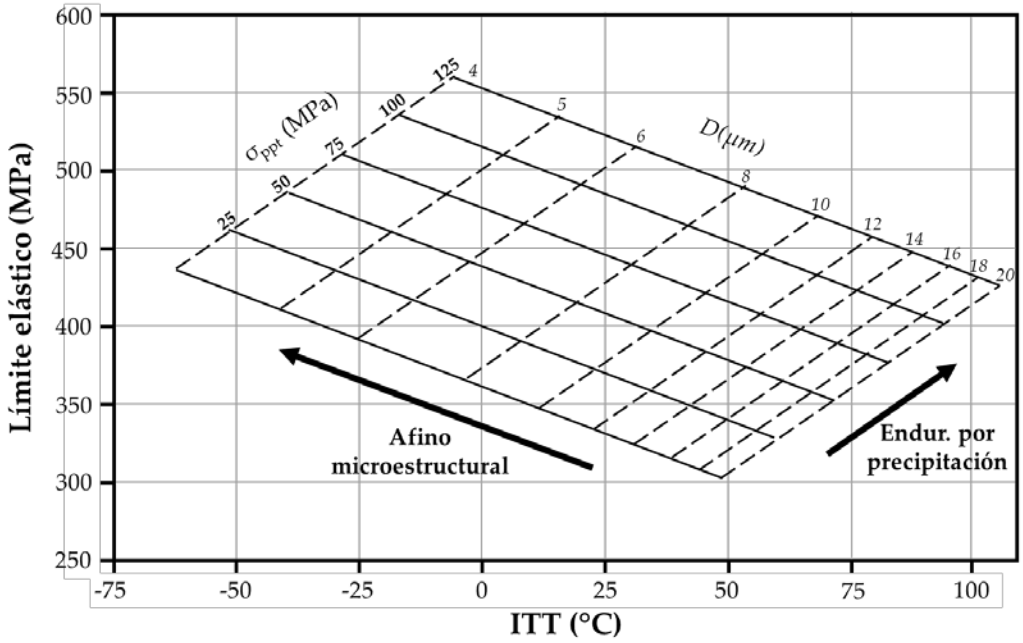


Figura 2.41. Relación entre límite elástico e ITT considerando el efecto del afino microestructural y la precipitación para un acero con bajo contenido en C y 1,5% de Mn [34].

Referencias

1. DeArdo, A. J. Niobium in modern steels. *Int. Mater. Rev.* **2003**, *48*, 371–402.

2. Cizek, P.; Wynne, B. P.; Davies, C. H. J.; Hodgson, P. D. The Effect of Simulated Thermomechanical Processing on the Transformation Behavior and Microstructure of a Low-Carbon Mo-Nb Linepipe Steel. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2015**, *46*, 407–425.

3. Sobral, M. D. C.; Mei, P. R.; Kestenbach, H. J. Effect of carbonitride particles formed in austenite on the strength of microalloyed steels. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *367*, 317–321.

4. DeArdo, A. J.; Hua, M. J.; Cho, K. G.; Garcia, C. I. On strength of microalloyed steels : an interpretive review. *Mater. Sci. Technol.* **2009**, *25*, 1074–1082.

5. Vervynckt, S.; Verbeken, K.; Lopez, B.; Jonas, J. J. Modern HSLA steels and role of non-recrystallisation temperature. *Int. Mater. Rev.* **2012**, *57*, 187–207.

6. Bullens, D. K. *Steel and its heat treatment*; 2nd ed.; John Willey & Sons: New York, 1918.

7. Barkow, A. G. Columbium steelin high-pressure line pipe service. In *AISI Regional Technical Meeting*; 1960.

8. Becket, F. M.; Franks, R. Steel U.S. patent 1939.

9. Becket, F. M.; Franks, R. Steel U.S. patent 1941.

10. Morrison, W. B. Microalloy steels – the beginning Microalloy steels – the beginning. *Mater. Sci. Technol.* **2017**, *25*, 1066–1073.

11. Kwon, O.; DeArdo, A. J. Interactions between recrystallization and precipitation in hot-deformed microalloyed steels. *Acta Metall. Mater.* **1991**, *39*, 529–538.

12. Akben, M. G.; Weiss, I.; Jonas, J. J. Dynamic Precipitation and Solute Hardening in a V Microalloyed Steel and two Nb Steels Containing High Levels of Mn. *Acta Metall.* **1981**, *29*, 111–121.

13. Cuddy, J. L. The Effect of Microalloy Concentration on the Recrystallisation of Austenite during Hot Deformation. In *Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite*; Pittsburgh, PA, 1981; pp. 129–140.

14. Pickering, F. B.; Gladman, T. An investigation into some factors which control the strength of carbon steels. In *Metallurgical Developments in Carbon Steels*; Harrogate, U.K., 1963.

15. Yeo, R. B. G.; Melville, A. G.; Repas, P. E.; Gray, J. M. Properties and Control of Hot-Rolled Steels. *J. Met.* **1968**, *20*, 33–43.

16. Xie, Z. J.; Fang, Y. P.; Han, G.; Guo, H.; Misra, R. D. K.; Shang, C. J. Structure-property relationship in a 960MPa grade ultrahigh strength low carbon niobium-vanadium microalloyed steel: The significance of high frequency induction tempering. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, *618*, 112–117.

17. Xie, H.; Du, L. X.; Hu, J.; Misra, R. D. K. Microstructure and mechanical properties of a

novel 1000MPa grade TMCP low carbon microalloyed steel with combination of high strength and excellent toughness. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, *612*, 123–130.

18. Baker, T. N. Processes , microstructure and properties of vanadium microalloyed steels. *Mater. Sci. Technol.* **2009**, *25*, 1083–1107.

19. Lakshmanan, V. K.; Kirkaldy, J. S. Solubility Product for Niobium Carbide in Austenite. *Metall. Trans. A* **1984**, *15*, 541–544.

20. Jia, T.; Militzer, M. The Effect of Solute Nb on the Austenite-to-Ferrite Transformation. *Metall. Mater. Trans. A* **2014**, *46*, 614–621.

21. Iza-Mendia, A.; Altuna, M. A.; Pereda, B.; Gutierrez, I. Precipitation of Nb in Ferrite After Austenite Conditioning . Part I : Microstructural Characterization. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2012**, *43*, 4553–4570.

22. Kejian, H.; Baker, T. N. The effects of small titanium additions on the mechanical properties and the microstructures of controlled rolled niobium-bearing HSLA plate steels. *Mater. Sci. Eng. A* **1993**, *169*, 53–65.

23. Fernández, A. I.; Uranga, P.; López, B. Static Recrystallization Behaviour of a Wide Range of Austenite Grain Sizes in Microalloyed Steels. *ISIJ Int.* **2000**, *40*, 893–901.

24. Pereda, B.; Fernández, A. I.; López, B.; Rodriguez-Ibabe, J. M. Effect of Mo on dynamic recrystallization behavior of Nb-Mo microalloyed steels. *ISIJ Int.* **2007**, *47*, 860–868.

25. Kinsman, N.; Gomes, C.; Asia, C. *Fundamentals and Applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels*; Mohrbacher, H., Ed.; CBMM e IMOA, 2015; Vol. 1.

26. Lee, W. B.; Hong, S. G.; Park, C. G.; Kim, K. H.; Park, S. H. Influence of Mo on precipitation hardening in hot rolled HSLA steels containing Nb. *Scr. Mater.* **2000**, *43*, 319–324.

27. Junhua, K.; Lin, Z.; Bin, G.; Pinghe, L. Influence of Mo content on microstructure and mechanical properties of high strength pipeline steel. *Mater. Charact.* **2004**, *25*, 723–728.

28. Funakawa, Y.; Shiozaki, T.; Tomita, K.; Yamamoto, T.; Maeda, E. Development of High Strength Hot-rolled Sheet Steel Consisting of Ferrite and Nanometer-sized Carbides. *ISIJ Int.* **2004**, *44*, 1945–1951.

29. Chen, C. Y.; Yen, H. W.; Kao, F. H.; Li, W. C.; Huang, C. Y.; Yang, J. R.; Wang, S. H. Precipitation hardening of high-strength low-alloy steels by nanometer-sized carbides. *Mater. Sci. Eng. A* **2009**, *499*, 162–166.

30. Yen, H.; Chen, P.; Huang, C. Y.; Yang, J. Interphase precipitation of nanometer-sized carbides in a titanium – molybdenum-bearing low-carbon steel. *Acta Mater.* **2011**, *59*, 6264–6274.

31. Kim, Y. W.; Song, S. W.; Seo, S. J.; Hong, S. G.; Lee, C. S. Development of Ti and Mo micro-alloyed hot-rolled high strength sheet steel by controlling thermomechanical controlled processing schedule. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *565*, 430–438.

32. Phaniraj, M. P.; Shin, Y. M.; Lee, J.; Goo, N. H.; Kim, D. I.; Suh, J. Y.; Jung, W. S.; Shim,

J. H.; Choi, I. S. Development of high strength hot rolled low carbon copper-bearing steel containing nanometer sized carbides. *Mater. Sci. Eng. A* **2015**, *633*, 1–8.

33. Palacios, J. M.; Arana Bilbao, J. L.; Larburu, J. I.; Iniesta, L. *La fabricación del acero*; Unesid: Madrid, 2002.

34. Rodriguez-ibabe, J. M. Metallurgical Aspects of Rolling Process. In *The Making, Shaping and Treating of Steels. Flat Products*; AIST, 2014; pp. 113–170.

35. Llanos, L. Estudio de la precipitación inducida por deformación y su interacción con los procesos de ablandamiento en aceros microaleados con alto contenido en Mn, Universidad de Navarra, 2015.

36. *Microstructure Evolution in Metal-Forming Processes*; Lin, J.; Balint, D.; Pietrzyk, M., Eds.; Woodhead Publishing, 2012.

37. Mittemeijer, E. J. Recovery, Recrystallization and Grain Growth. In *Fundamentals of Materials Science: The Microstructure-property Relationship Using Metals as Model Systems*; Springer US, 2011; pp. 463–496.

38. Zurob, H. S.; Hutchinson, C. R.; Brechet, Y.; Purdy, G. Modeling recrystallization of microalloyed austenite: effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization. *Acta Mater.* **2002**, *50*, 3077–3094.

39. Mataya, M. C.; Carr, M. J.; Krauss, G. The Effect of Hot Working on Structure and Strength of a Precipitation Strengthened Austenitic Stainless Steel. *Metall. Trans. A* **1984**, *15A*, 347–368.

40. Akben, M. G.; Bacroix, B.; Jonas, J. J. Effect of vanadium and molybdenum addition on high temperature recovery, recrystallization and precipitation behavior of niobium-based microalloyed steels. *Acta Metall.* **1983**, *31*, 161–174.

41. Belzunce, F. J. *Aceros y Fundiciones. Estructuras, transformaciones, tratamientos térmicos y aplicaciones.*; Universidad de Oviedo, Ed.; Oviedo, 2001.

42. Bengochea, R.; Lopez, B.; Gutierrez, I. Influence of the Prior Austenite Microstructure on the Transformation Products Obtained for C-Mn-Nb Steels after Continuous Cooling. *Isij Int.* **1999**, *39*, 583–591.

43. Kojima, A.; Watanabe, Y.; Terada, Y.; Yoshie, A.; Tamehiro, H. Ferrite Grain Refinement by Large Reduction per Pass in Non-recrystallization Temperature Region of Austenite. *ISIJ Int.* **1996**, *36*, 603–610.

44. van Leeuwen, Y.; Sietsma, J. The Effect of Plastic Deformation on the Formation of Different Morphologies of Ferrite upon Cooling. *Mater. Sci. Forum* **2007**, *539–543*, 4572–4577.

45. Zurutuza, A. Desarrollo de componentes de acero para la unión de tubos de grandes dimensiones para aplicaciones offshore, Universidad de Navarra, 2012.

46. Isasti, N. Estudio de las transformaciones de fase en aceros microaleados con Nb y Nb-Mo. Relación entre microestructura y propiedades mecánicas, Universidad de Navarra, 2013.

47. Pickering, F. B. The structure and properties of bainite in steels. In *Transformation and Hardenability in Steels - Symposium*; 1967.

48. Araki, T.; Kazosu, I.; Tankechi, H.; Shibata, K.; Enomoto, M.; Tamehiro, H. *Atlas for Bainitic Microstructures*; ISIJ: Tokyo, 1992; Vol. 1.

49. Wilson, E. A. The gamma-alfa Transformation in Low Carbon Irons. *ISIJ Int.* **1994**, *34*, 615–630.

50. Porter, D. A.; Easterling, K. E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*; 2nd ed.; Springer-Science+Business Media, B.V., 1992.

51. Wassermann, G. Einflusse der α-γ-umwandlung eines irresiblen nickelstahls auf kristallorientierung und zugfestigkeit. *Arch Eisenhüttenwes* 1933, *6*, 347–351.

52. Nishiyama, Z. X-ray investigation of the mechanism of the transformation from face-centred cubic lattice to body-centred cubic. *Sci. Reports Tohoku Imp. Univ.* **1934**, *23*, 637–644.

53. Kurdjumov, G.; Sachs, G. Über den Mechanismus der Stahlhärtung. *Zeitschrift für Phys.* **1930**, *64*, 325–343.

54. Ryder, P. L.; Pitsch, W. The crystallographic analysis of grain-boundary precipitation. *Acta Metall.* **1966**, *14*, 1337–1448.

55. Novillo, E.; Hernández, D.; Gutiérrez, I.; López, B. Analysis of ferrite grain growth mechanisms during Gamma- Alpha transformation in a niobium alloyed steel using EBSD. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *385*, 83–90.

56. Coates, D. E. Diffusional growth limitation and hardenability. *Metall. Trans.* **1973**, *4*, 2313–2325.

57. Wang, L.; Tang, D.; Song, Y. Prediction of mechanical behavior of ferrite-pearlite steel. *J. Iron Steel Res. Int.* **2017**, *24*, 321–327.

58. Wang, M.; Zhang, F.; Yang, Z. Effects of high-temperature deformation and cooling process on the microstructure and mechanical properties of an ultrahigh-strength pearlite steel. *Mater. Des.* **2017**, *114*, 102–110.

59. Bhadeshia, H. K. D. H. *Bainite in steels. Transformation, Microstructure and Properties*; Second.; IOM Communications Ltd: Cambridge, 2001.

60. Olasolo, M. Estudio de la transformación de fase en aceros de bajo contenido en carbono microaleados con Nb, Universidad de Navarra, 2011.

61. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; Uranga, P. Phase transformation study in Nb-Mo microalloyed steels using dilatometry and EBSD quantification. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2013**, *44*, 3552–3563.

62. Hillert, M. Thermodynamics of the massive transformation. *Metall. Trans. A* **1984**, *15*, 411–419.

63. Krauss, G.; Thompson, S. W. Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low- and Ultralow-carbon Steels. *ISIJ Int.* **1995**, *35*, 937–945.

64. Wilson, E. A. The $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in iron. *Scr. Metall.* **1978**, *12*, 961–968.

65. Hillert, M. Solute drag in grain boundary migration and phase transformations. *Acta Mater.* **2004**, *52*, 5289–5293.

66. Habraken, L. J.; Economopolus, M. Transformation and Hardenability in steels. In *Climax Molybdenum*; Ann Arbor, Michigan, USA, 1967; pp. 67–107.

67. Thompson, S. W.; Vin Col, D. J.; Krauss, G. Continuous cooling transformations and microstructures in a low-carbon, high-strength low-alloy plate steel. *Metall. Trans. A* **1990**, *21*, 1493–1507.

68. Zajac, S.; Schwinn, V.; Tacke, K. H. Characterization and Quantification of Complex Bainitic microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels. *Mater. Sci. Forum* **2005**, *500*, 287–294.

69. Olasolo, M.; Uranga, P.; Rodriguez-Ibabe, J. M.; López, B. Effect of austenite microstructure and cooling rate on transformation characteristics in a low carbon Nb-V microalloyed steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2011**, *528*, 2559–2569.

70. Ghasemi Banadkouki, S. S.; Dunne, D. P. Formation of Ferritic Products during Continuous Cooling of a Cu-bearing HSLA Steel. *ISIJ Int.* **2006**, *46*, 759–768.

71. García-Riesco, P. M. Transformaciones de fase en aceros de bajo contenido en C microaleados con Nb y V, Universidad de Navarra, 2015.

72. Hillert, M. Preface to the viewpoint set on: Bainite. *Scr. Mater.* **2002**, *47*, 137–138.

73. Bhadeshia, H. K. D. H. Some phase transformations in steels. *Mater. Sci. Technol.* **1999**, *15*, 22–29.

74. Metallurgical Society of AIME *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*; Zackay, V. F.; Aaronson, H. I., Eds.; 1962.

75. Bhadeshia, H. K. D. H.; Edmonds, D. V. Mechanism of Bainite Formation in Steels. *Acta Metall.* **1980**, *28*, 1265–1273.

76. Bhadeshia, H. K. D. H. The Nature , Mechanism and Properties of Strong Bainite. *Proc. 1st Int. Symp. Steel Sci.* **2007**, 17–26.

77. Bowles, J. S.; Mackenzie, J. K. The ccrystallography of martensite transformations. *Acta Mater.* **1954**, *2*, 129–137.

78. Roitburd, A. L.; Kurdjumov, G. V. The nature of martensitic transformations. *Mater. Sci. Eng.* **1979**, *39*, 141–167.

79. Andrews, W. K. Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures. *J. Iron Steel Inst.* **1965**, *203*, 721–727.

80. Martensite microstructures http://www.industrialheatingcom/articles/90008-martensite?

81. Thompson, S. W.; Colvin, D. J.; Krauss, G. Austenite Decomposition During Continuous Cooling HSLA-80 Plate Steel. *Metall. Mater. Trans. A* **1996**, *27*, 1557–1571.

82. Hu, J.; Du, L.-X.; Wang, J.-J. Effect of cooling procedure on microstructures and mechanical properties of hot rolled Nb–Ti bainitic high strength steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2012**, *554*, 79–85.

83. Bush, M. E.; Kellys, P. M. An investigation has been made of the microstructures and mechanical properties. *Acta Metall.* **1971**, *19*, 1363–1371.

84. Mohseni, P.; Solberg, J. K.; Karlsen, M.; Akselsen, O. M.; Østby, E. Cleavage fracture initiation at M-A constituents in intercritically coarse-grained heat-affected zone of a HSLA steel. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2014**, *45*, 384–394.

85. Wang, B.; Lian, J. Effect of microstructure on low-temperature toughness of a low carbon Nb-V-Ti microalloyed pipeline steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, *592*, 50–56.

86. Zhang, X. Z.; Knott, J. F. Cleavage fracture in bainitic and martensitic microstructures. *Acta Mater.* **1999**, *47*, 3483–3495.

87. Lee, J. K.; Johnson, W. C. Re-examination of the elastic strain energy of an incoherent ellipsoidal precipitate. *Acta Metall.* **1978**, *26*, 541–545.

88. Feng, Y.; Guo, J.; Li, J.; Ning, J. Effect of Nb on solution and precipitation of inhibitors in grain-oriented silicon steel. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *426*, 89–94.

89. Karmakar, A.; Biswas, S.; Mukherjee, S.; Chakrabarti, D.; Kumar, V. Effect of composition and thermo-mechanical processing schedule on the microstructure, precipitation and strengthening of Nb-microalloyed steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2017**, *690*, 158–169.

90. Leslie, W. C.; Rickett, R. L.; Dotson, C. L.; Walton, C. S. The solution and Precipitation of aluminum nitride in relation to the structure of aluminum-killed low-carbon steels. *Trans. ASM* **1954**, *46*, 1470–1497.

91. Irvine, K. J.; Pickering, F. B.; Gladman, T. Grain-refined CMn steels. *JISI Int.* **1967**, *205*, 161–182.

92. Narita, K. Physical Chemistry of the Group IVa (Ti, Zr), Va (V, Nb, Ta) and the Rare Earth Elements in Steel. *Trans. Iron Steel Inst. Japan* **1975**, *15*, 145–151.

93. Matsuda, S.; Okumura, N. Effect of Distribution of TiN Precipitate Particles on the Austenite Grain Size of Low carbon Low Alloy Steels. *Trans. Iron Steel Inst. Japan* **1978**, *18*, 198–205.

94. Turkdogan, E. T. *Fundamentals Of Steelmaking*; Primera.; The Institute of Materitals: London, 1996.

95. Andrade, H. L.; Akben, M. G.; Jonas, J. J. Effect of niobium, molybdenum and vanadium on static recovery and recrystallization in microalloyed steels. *Metall. Trans. A* **1983**, *14*, 1967–1977.

96. Medina, S. F.; Quispe, A.; Gomez, M. Model for strain-induced precipitation kinetics in microalloyed steels. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2014**, *45*, 1524–1539.

97. Dutta, B.; Sellars, C. M. Effect of composition and process variables on Nb (C , N)

precipitation in niobium microalloyed austenite. *Mater. Sci. Technol.* **1987**, *3*, 197–206.

98. Liu, W. J.; Jonas, J. J. Nucleation kinetics of Ti carbonitride in microalloyed austenite. *Metall. Trans. A* **1989**, *20*, 689–697.

99. Abad, R.; Fernández, A. I.; López, B.; Rodriguez-Ibabe, J. M. Interaction between Recrystallization and Precipitation during Multipass Rolling in a Low Carbon Niobium Microalloyed Steel. *ISIJ Int.* **2001**, *41*, 1373–1382.

100. Ma, X.; Miao, C.; Langelier, B.; Subramanian, S. Suppression of strain-induced precipitation of NbC by epitaxial growth of NbC on pre-existing TiN in Nb-Ti microalloyed steel. *Mater. Des.* **2017**, *132*, 244–249.

101. Honeycombe, R. W. K.; Mehl, R. F. Transformation from austenite in alloy steels. *Metall. Trans. A* **1976**, *7*, 915–936.

102. Sakuma, T.; Honeycombe, R. W. K. Microstructures of Isothermally Transformed Fe-Nb-C Alloys. *Met. Sci.* **1984**, *18*, 449–454.

103. Sakuma, T.; Honeycombe, R. W. K. Effect of manganese on microstructure of an isothermally transformed Fe–Nb–C alloy. *Mater. Sci. Technol.* **1985**, *1*, 351–356.

104. Kamikawa, N.; Sato, K.; Miyamoto, G.; Murayama, M.; Sekido, N.; Tsuzaki, K.; Furuhara, T. Stress-strain behavior of ferrite and bainite with nano-precipitation in low carbon steels. *Acta Mater.* **2015**, *83*, 383–396.

105. Huang, Y.; Zhao, A.; Wang, X.; Wang, X.; Yang, J.; Han, J.; Yang, F. A High-Strength High-Ductility Ti- and Mo-Bearing Ferritic Steel. *Metall. Mater. Trans. A* **2016**, *47*, 450–460.

106. Xu, Y.; Zhang, W.; Sun, M.; Yi, H.; Liu, Z. The blocking effects of interphase precipitation on dislocations' movement in Ti-bearing micro-alloyed steels. *Mater. Lett.* **2015**, *139*, 177–181.

107. Bu, F. Z.; Wang, X. M.; Chen, L.; Yang, S. W.; Shang, C. J.; Misra, R. D. K. Influence of cooling rate on the precipitation behavior in Ti-Nb-Mo microalloyed steels during continuous cooling and relationship to strength. *Mater. Charact.* **2015**, *102*, 146–155.

108. Lee, W.; Hong, S.; Park, C.; Park, S. Carbide Precipitation and High-Temperature Strength of Hot-rolled High-Strength , Low-Alloy Steels Containing Nb and Mo. *Metall. Mater. Trans. A* **2002**, *33A*, 1689–1698.

109. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; Uranga, P. Microstructural and precipitation characterization in Nb-Mo microalloyed steels: Estimation of the contributions to the strength. *Met. Mater. Int.* **2014**, *20*, 807–817.

110. William, D.; Callister, J. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*; Editorial Reverté, Ed.; Barcelona, 1995.

111. Gladman, T. *The physical metallurgy of microalloyed steels*; 2nd ed.; London, United Kingdom, 1997.

112. Hahn, G. T. *Microalloyed vanadium steels: Proceedings of the International Symposium held in Cracow, April 24-26, 1990*; Korchynsky, M., Ed.; Akademia Gomiczo-Hutnicza: Krakow,

Poland, 1990.

113. Hahn, G. T. The influence of microstructure on brittle fracture toughness. *Metall. Mater. Trans. A* **1984**, *15*, 947–959.

114. Lin, T.; Evans, A. G.; Ritchie, R. O. Stochastic modeling of the independent roles of particle size and grain size in transgranular cleavage fracture.pdf. **1987**, *18*, 641–651.

115. Dislocaciones Kink y Jog https://www.tf.uni-kielde/matwis/amat/def_en/kap_5/backbone/r5_3_1.html (accessed Jul 28, 2017).

116. Jing, P. Precipitate shape and coherency loss mechanisms in Rh-Au alloys, University of California, Berkley, 2008.

117. Mintz, B. The influence of martensite on the strength and impact behavior of steel. *Metall. Mater. Trans. A* **1997**, *28*, 2073–2084.

118. Gladman, T.; Dulieu, D.; Melvor, I. D. Structure-property relationships in high-strength microalloyed steels. In *Proceeding of Microalloying 1975*; New York, 1975; pp. 32–55.

119. Pickering, F. B. *Physical Metallurgy and the design of steels*; Applied Science Pubishers Ltd: London, United Kingdom, 1978.

120. Mintz, B.; Morrison, W. B.; Jones, A. Influence of carbide thickness on impact transition temperature of ferritic steels. *Met. Technol.* 1979, 252–260.

121. Choquet, P.; Fabrègue, P.; Giusti, J.; Chamont, B.; Pezant, J. N.; Blanchet, F. Modelling of forces, structure and final properties during the hot rolling process on the hot strip mill. In *International Symposium Mathematical Modelling of Hot Rolling of Steels*; Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Ed.; Montreal, Quebec, 1990; pp. 34–43.

122. Mintz, B.; Peterson, G.; Nassar, A. Structure-property relationship in ferrite-perlite steel. *Ironmak. Steelmak.* **1994**, *21*, 215–222.

123. Hodgson, P. D.; Gibbs, R. K. A Mathematical Model to Predict the Mechanical Properties of Hot Rolled C-Mn and Microalloyed Steels. *ISIJ Int.* **1992**, *32*, 1329–1338.

124. Nembach, E. Synergetic effects in the superposition of strengthening mechanisms. *Acta Metall. Mater.* **1992**, *40*, 3325–3330.

125. Charleux, M.; Poole, W. J.; Militzer, M.; Deschamps, A. Precipitation behavior and its effect on strengthening of an HSLA-Nb/Ti steel. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2001**, *32*, 1635–1647.

126. Yakubtsov, I. A.; Boyd, J. D.; Liu, W. J.; Essadiqui, E. Strengthening mechanism in dual-phase acicular ferrite +M/A microstructure. In *Mechanical Working and Steel Processing Conference, Iron and Steel Society/AIME*; Toronto, Canada, 2000; pp. 429–439.

127. Bouaziz, O.; Herman, G.; Piette, M.; Iung, T.; Perdrix, C. Physical prediction of the tensile strength for ferrite-pearlite steels in the hot strip mill. In *Thermomechanical processing of steels, IOM Communications*; London, United Kingdom, 2000; pp. 342–351.

128. Huang, B. M.; Yang, J. R.; Huang, C. Y. The synergistic effect of niobium-molybdenum

additions on the microstructure of low- carbon bainitic steel. In *Fundamentals and Applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels*; Mohrbacher, H., Ed.; CBMM, IMOA, TMS: Liège, Belgium, 2015; Vol. 2, pp. 29–51.

129. Pickering, F. B.; Gladman, T. *Metallurgical Developments in Carbon Steels*; London, United Kingdom, 1963.

130. Lu, J.; Omotoso, O.; Wiskel, J. B.; Ivey, D. G.; Henein, H. Strengthening mechanisms and their relative contributions to the yield strength of microalloyed steels. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2012**, *43*, 3043–3061.

131. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; Uranga, P. Microstructural Features Controlling Mechanical Properties in Nb-Mo Microalloyed Steels. Part I: Yield Strength. *Metall. Mater. Trans. A* **2014**, *45*, 4960–4971.

132. Petch, N. J. The Cleavage Strength of Polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* **1953**, *174*, 25–28.

133. Abson, D. J.; Jonas, J. J. The Hall-Petch Relation and High-Temperature Subgrains. *Met. Sci. J.* **1970**, *4*, 24–28.

134. Kuhlmann-Wilsdorf, D. Theory of plastic deformation: - properties of low energy dislocation structures. *Mater. Sci. Eng. A* **1989**, *113*, 1–41.

135. Iza-Mendia, A.; Gutiérrez, I. Generalization of the existing relations between microstructure and yield stress from ferrite-pearlite to high strength steels. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *561*, 40–51.

136. Misra, R. D. K.; Nathani, H.; Hartmann, J. E.; Siciliano, F. Microstructural evolution in a new 770 MPa hot rolled Nb-Ti microalloyed steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2005**, *394*, 339–352.

137. Campos, S. S.; Kestenbach, H. J.; Morales, E. V. On strengthening mechanisms in commercial Nb-Ti hot strip steels. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2001**, *32*, 1245–1248.

138. Roberts, M. J. Effect of transformation substructure on the strength and toughness of Fe-Mn alloys. *Metall. Trans.* **1970**, *1*, 3287–3294.

139. Wang, R.; Garcia, C. I.; Hua, M.; Cho, K.; Zhang, H.; DeArdo, A. J. Microstructure and Precipitation Behavior of Nb, Ti Complex Microalloyed Steel Produced by Compact Strip Processing. *ISIJ Int.* **2006**, *46*, 1345–1353.

140. Bhadeshia, H. K. D. H. Model for transition from upper to lovver bainite. *Mater. Sci. Technol.* **1990**, *6*, 592–603.

141. Calcagnotto, M.; Ponge, D.; Demir, E.; Raabe, D. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD. *Mater. Sci. Eng. A* **2010**, *527*, 2738–2746.

142. Kubin, L. P.; Mortensen, A. Geometrically necessary dislocations and strain-gradient plasticity: A few critical issues. *Scr. Mater.* **2003**, *48*, 119–125.

143. Kestenbach, H.-J. Dispersion hardening by niobium carbonitride precipitation in

ferrite. *Mater. Sci. Technol.* **1997**, *13*, 731–739.

144. Ashby, M. F.; Ebeling, R. On the Determination of the Number, Size, Spacing and Volume Fraction of Spherical Second-Phase Particles from Extraction Replicas. *Trans. Metall. Soc. AIME* **1966**, *236*, 1396–1404.

145. Seher, R. J.; Maniar, G. N. Analytical Preshadowed Extraction Replica Technique. *Metallography* **1972**, 409–414.

146. Poorhaydari, K.; Ivey, D. G. Precipitate volume fraction estimation in high strength microalloyed steels. *Can. Metall. Q.* **2009**, *48*, 115–122.

147. Arana Bilbao, J. L.; González, J. J. *Mecánica de Fractura*; Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Ed.; Bilbao, 2002.

148. McMahon, C. .; Cohen, M. Initiation of cleavage in polycrystalline iron. *Acta Metall.* **1965**, *13*, 591–604.

149. Ghosh, A.; Ray, A.; Chakrabarti, D.; Davis, C. L. Cleavage initiation in steel: Competition between large grains and large particles. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *561*, 126–135.

150. Gutiérrez, I. Effect of microstructure on the impact toughness of Nb-microalloyed steel : Generalisation of existing relations from ferrite – pearlite to high strength microstructures. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *571*, 57–67.

151. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; Uranga, P. Microstructural Features Controlling Mechanical Properties in Nb-Mo Microalloyed Steels. Part II: Impact Toughness. *Metall. Mater. Trans. A* **2014**, *45*, 4972–4982.

152. Shanmugam, S.; Ramisetti, N. K.; Misra, R. D. K.; Hartmann, J.; Jansto, S. G. Microstructure and high strength-toughness combination of a new 700 MPa Nb-microalloyed pipeline steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, *478*, 26–37.

153. Dong, J.; Liu, C.; Liu, Y.; Zhou, X.; Guo, Q.; Li, H. Isochronal phase transformation of Nb-V-Ti microalloyed ultra-high strength steel upon cooling. *Fusion Eng. Des.* **2016**.

Capítulo 3

Material y técnicas experimentales

En esta tesis se han utilizado tres aceros microaleados con los que se han realizado distintos ensayos de dilatometría y compresión plana que serán descritos en los apartados subsiguientes. En la Figura 3.1 se muestra un esquema donde se resumen las distintas técnicas experimentales utilizadas en el transcurso de este trabajo con el fin de estudiar las características microestructurales y propiedades mecánicas de las distintas muestras.

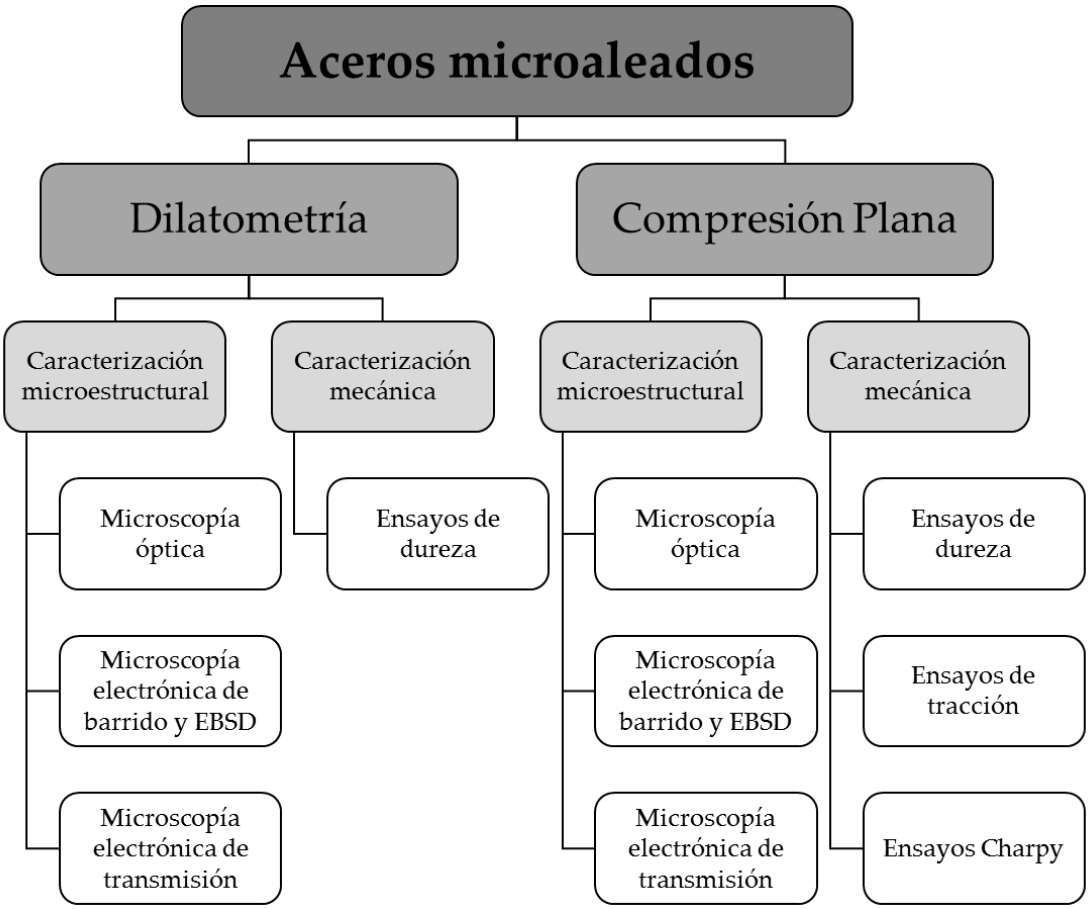


Figura 3.1. Diagrama de las técnicas experimentales llevadas a cabo a lo largo de esta tesis con el fin de caracterizar las muestras obtenidas de los ensayos de dilatometría y compresión plana.

3.1 Material

Para la realización de esta tesis se han seleccionado tres aceros microaleados de bajo carbono, cuya composición se detalla en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición química de los aceros (porcentaje en peso).

Acero	C	Mn	Si	P	S	Nb	Mo	Ti	Al	N
Nb	0,040	1,55	0,20	0,017	0,006	0,034	-	-	0,010	0,0050
NbMo	0,049	1,60	0,21	0,019	0,007	0,035	0,20	-	0,020	0,0070
TiMo	0,048	1,61	0,20	0,020	0,006	-	0,20	0,090	0,020	0,0040

Todos los aceros poseen un contenido en C cercano al 0,05%, así como una composición similar en otros elementos aleantes como Mn y Si. La principal diferencia entre estos aceros radica en los elementos microaleantes. Los microaleantes seleccionados han sido el niobio, el molibdeno y el titanio, pero combinados de modos distintos. El acero Nb solo contiene niobio en un 0,034%, mientras que el acero NbMo contiene un 0,035% de niobio y un 0,20% de molibdeno. Por último, el acero TiMo contiene un 0,20% de molibdeno y un 0,090% de titanio.

3.2 Ensayos termomecánicos

En esta sección primeramente se definen los ciclos termomecánicos que se han empleado en esta tesis y posteriormente se describirán los equipos de dilatometría y compresión plana donde se han llevado a cabo dichos ciclos termomecánicos.

3.2.1 Ciclos termomecánicos

Con el objetivo de reproducir en el laboratorio diferentes procesos industriales, se han diseñado dos tipos de ciclos termomecánicos. El primero de ellos permite simular el proceso de producción de bobinas de chapa de acero laminado en caliente. El segundo, simula el proceso de producción de chapas gruesas laminadas en caliente siguiendo el mismo esquema de laminación que en el ciclo anterior, pero en lugar de bobinar, se aplica un enfriamiento acelerado hasta un rango de temperaturas para a continuación enfriar de manera continua y controlada hasta temperatura ambiente. Posteriormente se le aplica un tratamiento térmico de inducción con el fin de estudiar si ello puede implicar un aumento de las propiedades mecánicas finales del producto.

En ambos casos, además de la influencia de la composición, se ha analizado el efecto que los distintos parámetros de proceso tienen en las microestructuras finales y en las propiedades mecánicas. Dichos parámetros se detallarán en los siguientes sub-apartados.

- Proceso de producción de bobinas de chapa laminada en caliente

En la Figura 3.2 se muestra el ciclo termomecánico desarrollado para simular el proceso de producción de bobinas de chapa laminado en caliente. El proceso comienza con el

calentamiento de la probeta hasta los 1200 °C donde se mantiene 5 minutos para disolver todos los elementos microaleantes, seguido de una secuencia de deformación multipasada, donde todas las deformaciones se aplican a velocidad de deformación constante ($\dot{\varepsilon} = 1s^{-1}$). Las dos primeras deformaciones ($\varepsilon = 0{,}4$) se aplican a 1100 y 1000 °C, por encima de la temperatura de no recristalización (T_{nr}) para conseguir una austenita recristalizada. Tras cada deformación, la muestra es mantenida a la temperatura de deformación el tiempo necesario para garantizar la completa recristalización de la muestra (10 s tras la primera deformación y 50 s tras la segunda), tras lo cual la muestra es enfriada de manera controlada hasta la siguiente temperatura de deformación. Tras la segunda deformación, la muestra es enfriada hasta los 900 °C, temperatura por debajo de la T_{nr}, donde se le aplica la última pasada de deformación, para conseguir una austenita deformada. Tras la última deformación, se han definido dos tiempos de mantenimiento (t) de 0 y 10 s, para estudiar su influencia en las propiedades finales. Tras ese tiempo de mantenimiento la muestra es enfriada a 10 °C/s hasta la temperatura de bobinado. Se ha definido un rango de temperaturas de bobinado entre 500 y 700 °C. La muestra es mantenida a la temperatura de bobinado durante 90 minutos. Trascurrido ese tiempo la muestra se enfría hasta temperatura ambiente a razón de 1 °C/s.

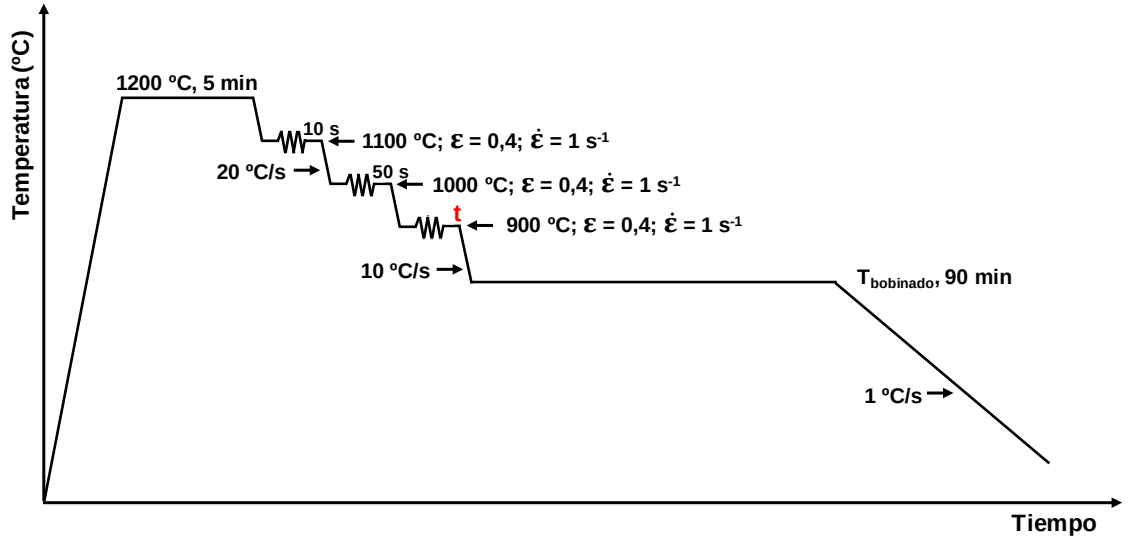


Figura 3.2. Esquema del proceso termomecánico del proceso de producción de bobinas de acero laminado en caliente.

Por lo tanto, además de la influencia de la composición del acero, se ha estudiado la influencia en las propiedades finales de dos de los parámetros de proceso: el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación y la temperatura de bobinado.

- Proceso de producción de chapas gruesas de acero

Para simular este proceso, se ha seguido el esquema termomecánico que se muestra en la Figura 3.3. Como en el caso anterior, el proceso da comienzo con el calentamiento de la muestra a 1200 °C durante 5 minutos, seguido de la misma secuencia de deformación utilizada para la simulación de la producción de bobinas de chapa laminadas en caliente (tres deformaciones ($\varepsilon = 0{,}4$; $\dot{\varepsilon} = 1s^{-1}$) a 1100, 1000 y 900 °C). Tras la última deformación, se mantiene la temperatura durante 10 s antes de enfriar la muestra a 15 °C/s hasta una de

las tres Temperaturas finales de Enfriamiento Acelerado (TEA) (650, 720 o 790 °C). A partir de este momento la muestra se enfría de manera controlada (1 °C/s) hasta temperatura ambiente. Posteriormente se realiza un tratamiento térmico que consiste en un calentamiento rápido hasta una de las tres temperaturas de tratamiento (650, 680 y 710 °C), mantener la temperatura durante un tiempo que varía entre 0 s y 4 horas y finalmente volver a enfriar de forma controlada a 1 °C/s hasta temperatura ambiente.

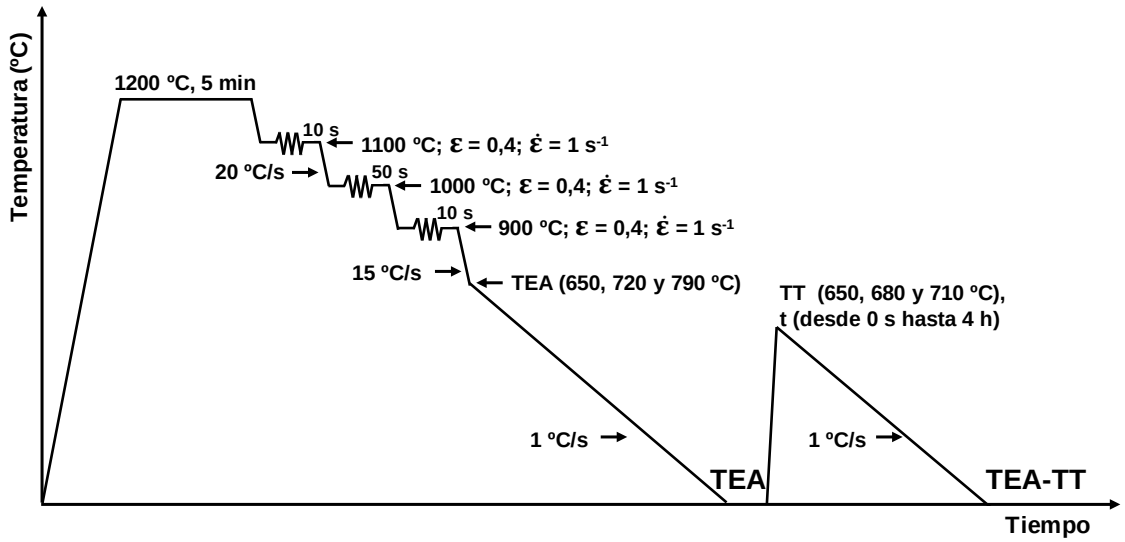


Figura 3.3. Esquema del proceso termomecánico del proceso de producción de chapas gruesas de acero.

En este caso, los parámetros de estudio serán la composición del acero, la Temperatura de Enfriamiento Acelerado y la temperatura del tratamiento térmico. En los ensayos de dilatometría, además de los parámetros mencionados, también se ha estudiado la influencia de distintos tiempos de mantenimiento a la temperatura del tratamiento térmico. En función de las variables que se estudien en cada caso, la forma de referirse a las distintas muestras irá cambiando, haciendo solo referencia a las variables estudiadas. En la Figura 3.4 se muestra un ejemplo de cuál sería la nomenclatura completa para una muestra del acero TiMo con una temperatura de final del enfriamiento acelerado de 720 °C, a la que se le ha aplicado un tratamiento térmico de inducción a 650 °C con un tiempo de mantenimiento a la temperatura de tratamiento de 15s.

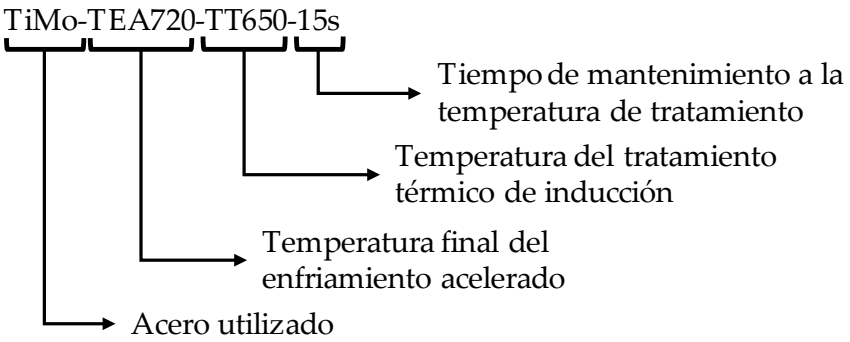


Figura 3.4. Ejemplo de la utilización del código para nombrar las diferentes muestras obtenidas en el estudio de los efectos de tratamientos térmicos de inducción en chapas gruesas.

3.2.2 Ensayos de dilatometría

El dilatómetro mide las variaciones de longitud que sufre una muestra cuando ésta es sometida a un cambio de temperatura. En el caso del acero, la no linealidad de estas variaciones se relaciona con los cambios en la estructura cristalina. El dilatómetro utilizado en esta tesis es un Bähr DIL805D, equipado con una unidad de deformación, capaz de aplicar deformaciones compresivas uniaxiales. Para controlar la temperatura de la probeta, el dilatómetro dispone de dos bobinas concéntricas una dentro de otra. La exterior es la bobina de inducción que realiza las funciones de calentamiento y la interior, controla el enfriamiento expulsando gases inertes hacia la probeta. En función de la velocidad de enfriamiento requerida en cada caso, se puede utilizar helio o argón como gases inertes. El He, debido a su mayor capacidad calorífica, se utiliza cuando se necesitan altas velocidades de enfriamiento, como por ejemplo, al realizar temples. La temperatura de la probeta se mide en todo momento con un termopar de tipo K soldado a la superficie de la probeta y la variación de longitud se registra gracias a un captador inductivo que transforma los desplazamientos aplicados en el captador en una tensión eléctrica proporcional a la variación de longitud.

Mediante los ensayos de dilatometría se ha llevado a cabo el estudio de la influencia de los distintos parámetros de proceso, como el tiempo de mantenimiento tras la última deformación, la temperatura de bobinado o la temperatura de tratamiento de inducción en la microestructura final. Para ello, se han utilizado probetas macizas de 5 mm de diámetro y 10 mm de longitud.

El estudio microestructural de las probetas de dilatometría se ha realizado en la zona donde es máxima la fracción en área correspondiente a la deformación nominal. En la Figura 3.5 se muestra la distribución equivalente de la deformación en la sección central calculada mediante el código de elementos finitos *Abaqus/Explicit* para muestras de dilatometría tras las tres pasadas de deformación aplicadas bajo las condiciones que se especifican en los esquemas termomecánicos de la Figura 3.2 y Figura 3.3asimismo, también se indica cuál es el plano de observación microestructural.

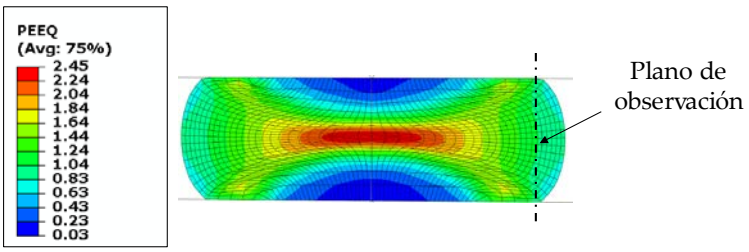


Figura 3.5. Distribución de la deformación equivalente en la sección central de una muestra de dilatometría tras las tres pasadas de deformación aplicadas según los esquemas termomecánicos de la Figura 3.2 y de la Figura 3.3. Se indica el plano de observación microestructural de la probeta.

3.2.3 Ensayos de compresión plana

Para llevar a cabo la simulación de los procesos a escala de laboratorio y poder después obtener probetas de tracción y Charpy con las que poder realizar la caracterización de las

propiedades mecánicas, se han realizado ensayos de compresión plana. El equipo utilizado para ello es una prensa servo-hidráulica INSTRON 1344 capaz de aplicar una carga máxima de 500 kN. Las probetas utilizadas son prismas rectangulares de 60x30x14 mm^3. La temperatura es controlada mediante un termopar de tipo K durante todo el proceso. Para realizar el precalentamiento de la muestra se dispone de un horno de inducción donde se pueden hacer calentamiento en atmósfera de inerte. Tras el precalentamiento, un robot introduce la muestra en la prensa, que gracias a unas resistencias, se encuentra a la temperatura apropiada para realizar las distintas deformaciones. Entre las distintas pasadas de deformación la muestra es enfriada de manera controlada (10 °C/s) mediante una corriente de aire.

A partir de las muestras deformadas, se extrae una lámina de la zona central con la que poder realizar la caracterización microestructural y se mecanizan probetas de tracción cilíndricas y Charpy. De una muestra de compresión plana se pueden mecanizar dos probetas de tracción o dos de Charpy, como se muestra en la Figura 3.6

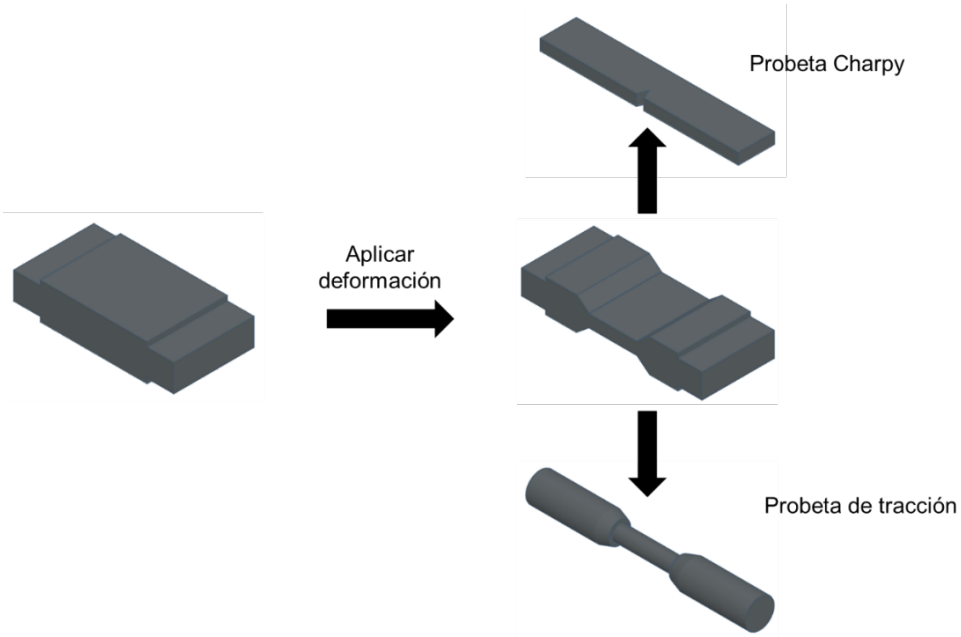


Figura 3.6. Probetas de compresión plana.

3.3 Caracterización microestructural

En esta sección se presentan las distintas técnicas utilizadas para llevar a cabo la caracterización microestructural de las diferentes muestras, así como una breve explicación de cómo se han preparado las muestras para cada una de las técnicas. Primero se describe la técnica de microscopía óptica, utilizada para analizar las distintas fases presentes en las muestras. A continuación, se describen las técnicas de microscopía electrónica de barrido y la difracción de electrones retrodispersados que han sido empleadas para cuantificar y analizar más en profundidad las fases que componen las muestras. Por último, se explica la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), utilizada para estudiar la precipitación de tamaño nanométrico de las muestras. Para ello, se han preparado réplicas de carbono y láminas delgadas mediante electro-pulido.

3.3.1 Microscopía óptica

El microscopio óptico utilizado para la caracterización microestructural ha sido un Leica DMI 5000M. Para la correcta observación de las muestras, éstas han sido previamente lijadas con lijas de granulometría decreciente y posteriormente se han pulido con líquido de diamante de 6, 3 y 1 μm hasta conseguir un acabado espejo. Por último, antes de observar las muestras en el microscopio, éstas deben ser atacadas con distintos agentes en función de las fases que se desean revelar.

Para revelar las microestructuras formadas, se ha utilizado una solución de 2% de ácido nítrico en etanol (Nital 2%). Gracias a este ataque, se ha podido revelar las juntas de grano de la ferrita con lo que se ha podido determinar las distintas fases que componen las muestras, así como calcular la fracción de perlita siguiendo la norma ASTM E-562-11. Para cuantificar la fracción volumétrica de las islas MA se ha utilizado el ataque Le Pera [1]. Dicho ataque se prepara mezclando una disolución de 1 g de $Na_2S_2O_2$ en 100 mL de agua destilada y otra de 4 g de ácido pícrico en 100 mL de etanol. Tras sumergir durante algunos segundos la muestra en la disolución resultante, la matriz adquiere un color marrón, mientras que las islas MA adquieren un color blanco brillante que las hace resaltar sobre la matriz. Para hacer una medida de la fracción de islas MA y su tamaño medio, primeramente, se han calcado las islas MA a partir de las fotografías obtenidas mediante microscopía óptica. Después, con la ayuda del software Leica Qwin Pro se ha cuantificado la fracción de islas MA y se ha determinado su diámetro medio equivalente y distribución de tamaño a partir de los calcos realizados.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Se han utilizado dos equipos de microscopía electrónica de barrido (SEM) a lo largo de este trabajo. El estudio de la superficie de fractura de las probetas Charpy se ha realizado utilizando un SEM Philips XL30. En este caso, la única preparación previa necesaria es la correcta limpieza de la superficie de fractura.

Para analizar las distintas fases de las microestructuras y su morfología, se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FEG-SEM) JEOL JSM 7100F. En dicho equipo, los electrones que forman el haz son extraídos de un filamento de W recubierto de ZrO_2 aplicando un campo magnético. Así se consigue, por un lado, una mayor densidad de corriente, lo que se traduce en una mayor estabilidad del haz y por otro lado, permite el uso de un filamento más delgado con el que crear un haz más fino y conseguir así una resolución superior a la que se obtiene de un SEM convencional. Para poder obtener imágenes con las que estudiar la morfología de las muestras en el FEG-SEM, las muestras deben pulirse con líquidos de diamante hasta tener un acabado espejo y atacarlas ligeramente con una solución de Nital 2%.

3.3.3 Difracción de electrones retrodispersados

La técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) es una alternativa a las técnicas convencionales de metalografía cuantitativa, que no son lo suficientemente precisas cuando las microestructuras son demasiado complejas. Es por ello que se ha utilizado dicha técnica para realizar un análisis más profundo de las microestructuras y sus propiedades. Todos los barridos de EBSD han sido llevados a cabo en el equipo EBSD/OIM™ modelo 4000 que se encuentra acoplado a un SEM Phillips XL30. Éstos han sido realizados con un potencial de aceleración de 20 kV y un spot de 6. El paso de barrido varía entre 0,1 y 0,4 μm en función de la resolución y la complejidad de la muestra [2]. El *software* utilizado para el tratamiento de los datos obtenidos de los barridos ha sido el *OIM™ Analysis 4.6 (Orientation Imaging Microscopy)*.

Para utilizar esta técnica, la muestra precisa de una preparación especial previa. Las muestras deben ser lijadas y pulidas siguiendo el mismo proceso de preparación explicado en el apartado 3.3.1 hasta conseguir un pulido espejo, para posteriormente ser pulidas utilizando una disolución de sílice coloidal durante dos horas que elimine la deformación residual de la superficie. A continuación, la muestra se introduce en el SEM y se gira 75° para que entre la superficie de la muestra y el haz de electrones se forme un ángulo de 15°. Con esta configuración se incrementa el número de electrones retrodispersados con los que obtener los patrones de difracción. En la Figura 3.7 se muestra un esquema de la posición de la muestra respecto al haz de electrones y del funcionamiento básico de esta técnica.

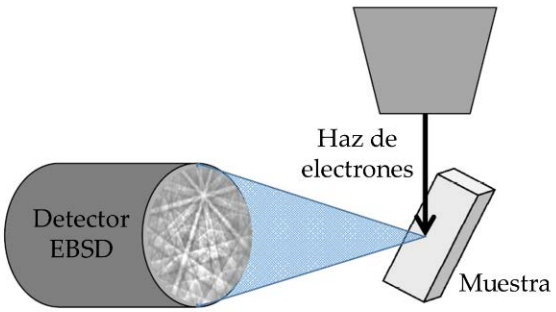


Figura 3.7. Esquema del detector de EBSD en el microscopio electrónico de barrido.

Durante los barridos, los electrones del haz impactan contra los átomos que componen la muestra y algunos son retrodispersados. Éstos, interactúan entre ellos y crean patrones de difracción cumpliendo las ecuaciones de Bragg. Estos patrones, denominados patrones o bandas de Kikuchi, están relacionados con la fase y la orientación del área de la muestra estudiada. A partir de los patrones se puede obtener información sobre orientaciones cristalográficas.

En este trabajo todas las medidas de tamaño de grano se han realizado con la técnica de EBSD, ya que es una manera fiable, rápida y sistemática de realizarlo, sobre todo en microestructuras complejas. Para ello, el equipo mide la orientación de cada punto y la compara con la orientación de los puntos vecinos para crear granos. Si la diferencia de orientación entre dos puntos es menor que un valor máximo previamente fijado, el programa determinará que ambos puntos pertenecen a la misma unidad cristalográfica. Por

lo tanto, las juntas de grano estarán definidas por puntos subyacentes con una desorientación mayor al valor prefijado. En este trabajo se han utilizado dos criterios de desorientación para determinar las juntas de grano. Se denominarán juntas de bajo ángulo aquellas con una desorientación comprendida entre 2 y 15°, mientras que si la desorientación es mayor de 15°, se denominará junta de alto ángulo. Además, se ha determinado que un grano deberá estar formado por al menos tres pixeles para poder considerarlo como tal.

Con esta técnica se pueden obtener diferentes mapas que dan gran información acerca de la naturaleza de la microestructura. Los mapas obtenidos para esta tesis han sido los de figura de polos inversos (*Inverse Pole Figure* **IPF**), de calidad de imagen (*Image Quality* **IQ**), de desorientación media de Kernel (*Kernel Average Misorientation* **KAM**) y de desorientaciones. En la Figura 3.8 se muestran unos ejemplos de los distintos mapas que se han obtenido mediante EBSD en esta tesis.

- Mapa de figura de polos inversos

En este tipo de mapas, a cada punto se le asigna un color dependiendo de la orientación de acuerdo con el triángulo unitario de la figura de polos inversos que se puede ver en la esquina superior derecha de la Figura 3.8a. Cada vértice de dicho triángulo corresponde con una orientación principal ([001], [101] y [111]) que posee un color asignado y el resto de orientaciones tendrán un color en función de la relación entre éstas y las orientaciones principales. A modo de ejemplo, a un punto con una orientación comprendida entre las orientaciones [101] y [111] se le asignará un color azul claro.

- Mapa de calidad de imagen

Los mapas de calidad de imagen permiten cuantificar la calidad de los patrones de difracción obtenidos. El programa compara el patrón obtenido de cada punto del barrido con el patrón teórico. En función de la similitud entre los patrones, el programa asigna a cada punto un tono de una escala de grises. Por ejemplo, como se puede apreciar en la Figura 3.8b, a un punto situado en el centro de un grano de ferrita se le asignará un tono gris claro, ya que el patrón teórico y el obtenido serán prácticamente idénticos, mientras que un punto situado en el borde de grano, situado en una zona de gran distorsión, será pintado de negro.

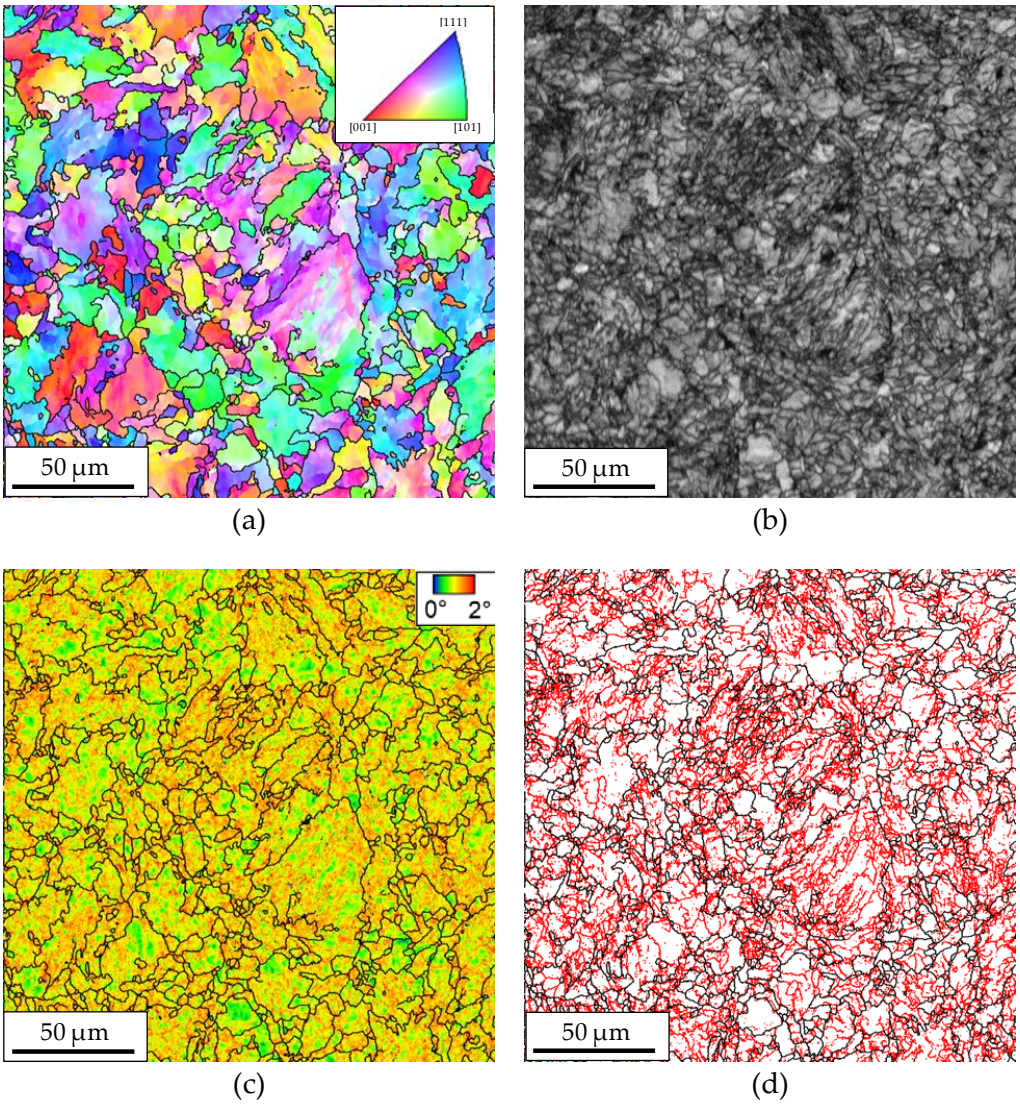
- Mapa de desorientación media de Kernel

En este tipo de mapas, cada punto se colorea en función de la desorientación media existente entre dicho punto y sus primeros, segundos o terceros vecinos. En este trabajo se ha obtenido la desorientación media de Kernel utilizando los datos de los segundos vecinos. Si la desorientación entre un punto y alguno de sus vecinos es mayor que un valor previamente fijado (en este trabajo dicho límite ha sido 2°), la desorientación de ese vecino no se utilizará en el cálculo de desorientación media de Kernel ya que se supondrá que pertenece a otra unidad cristalográfica. Estos mapas dan información acerca del carácter de la microestructura; un mapa donde predominen los colores azules y verdes representarán

microestructuras con una baja densidad de dislocaciones, mientras que si predominan los tonos amarillos y rojos (ver Figura 3.8c) significará que la microestructura presenta una alta densidad de dislocaciones, más común en estructuras de morfología bainítica.

- Mapa de desorientaciones

En los mapas de desorientaciones se representan las juntas de bajo y alto ángulo, por lo que son útiles para dar una idea de su densidad. En todos los mapas de desorientaciones de esta tesis las juntas de bajo ángulo (2°<θ<15°) serán representadas de color rojo y las de alto ángulo (θ>15°) de negro (ver Figura 3.8d).



(a) (b)

(c) (d)

Figura 3.8. Ejemplo de los distintos mapas obtenidos mediante EBSD. a) mapa IPF, b) mapa IQ, c) mapa KAM y d) mapa de desorientaciones (2°<θ<15°: líneas rojas; θ>15°: líneas negras).

3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) utilizado en este trabajo ha sido un JEOL JEM 2100 con un filamento termoiónico de LaB_6 y es capaz de trabajar con un potencial de

hasta 200 kV. Además, está equipado con un sistema Oxford INCA Energy 250 Dispersive Spectrometry (EDS) y un sistema Gatan Imaging Filter (GIF). Se ha utilizado el software Gatan Digital Micrograph para tratar las imágenes obtenidas. Gracias al uso del TEM, se ha podido analizar la precipitación de las distintas muestras, centrándose en el estudio de la composición y distribución de tamaños de aquellos precipitados con un diámetro inferior a 10 nm.

Se han empleado dos rutas distintas para la preparación de muestras para el TEM: réplicas de extracción de carbono y electro-pulido de láminas delgadas.

- Réplicas de extracción de carbono

En la Figura 3.9 se muestra el esquema del proceso completo para la obtención de réplicas de carbono. El primer paso para preparar réplicas de extracción de carbono es darles a las muestras un acabado espejo mediante pulido con líquido de diamante. Después se atacan ligeramente con una solución de Nital 2% para dejar parcialmente expuestos los precipitados. Tras secar las muestras, se deposita una capa de carbono de entre 20 y 30 nm de espesor utilizando para ello una evaporadora Turbo-Evaporator EMS 950. Los precipitados parcialmente expuestos quedan adheridos a la capa de carbono. Cuando dicha capa posea el grosor adecuado (debe mostrar un color azul oscuro brillante), se corta la superficie en pequeños cuadrados y se sumerge la muestra en un recipiente con agua destilada a la que se le añaden algunas gotas de ácido nítrico (HNO_3). El ácido disuelve la matriz de acero y libera las réplicas que quedan flotando en el agua. Por último, utilizando rejillas circulares de 3 mm de diámetro de cobre o níquel se recogen las réplicas y tras secarlas cuidadosamente se guardan hasta introducirlas en el TEM.

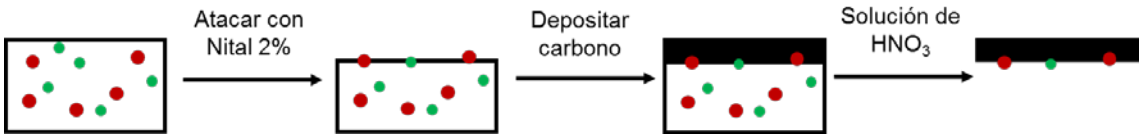


Figura 3.9. Proceso de preparación de réplicas de extracción de carbono.

- Electro-pulido de láminas delgadas

Mediante esta técnica se consigue una muestra de material lo suficientemente fina para poder estudiarla por transmisión. Para su preparación, se parte de un disco de 3 mm de diámetro y un espesor aproximado de 350 μm que se mecaniza del centro de la probeta. Después, se lijan ambas caras del disco hasta conseguir un espesor de unos 150 μm. A continuación, utilizando la máquina de electropulido Tenupol 5, se electropule la muestra. Tras varios intentos, se determinó que las condiciones óptimas para preparar una lámina delgada que se pudiera estudiar en el TEM eran, una solución de ácido perclórico ($HClO_4$) al 10% en etanol como electrolito, un voltaje de 42 V y una temperatura de ensayo comprendida entre -15 y -10 °C. Cuando la temperatura está en rango, se introduce la muestra en el equipo, donde ésta es pulida por dos chorros de electrolito mientras una corriente eléctrica la atraviesa hasta crear un orificio. Si el proceso es completado con éxito, el área alrededor de dicho orificio será lo suficientemente delgada (idealmente menor de 100 nm) para permitir el paso de los electrones y poder obtener imágenes.

3.4 Caracterización mecánica

Utilizando las probetas mecanizadas a partir de las probetas de compresión plana (ver Figura 3.6) se ha podido realizar un análisis de las propiedades mecánicas de las muestras obtenidas bajo diferentes condiciones. Este análisis incluye ensayos de dureza Vickers, tracción y Charpy. En esta sección se describen las técnicas de caracterización mecánica utilizadas.

3.4.1 Ensayos de dureza

Los ensayos de microdureza Vickers se han llevado a cabo en el durómetro Qness, modelo Q30 A+ siguiendo la norma [3]. Se ha utilizado un indentador piramidal de base cuadrada con una carga de 1 kg (HV1). En cada muestra se han realizado seis medidas, con una distancia entre indentación tres veces superior a la diagonal de la indentación para asegurar que no haya interacciones entre ellas.

3.4.2 Ensayos de tracción

El estudio de las propiedades de tracción se ha llevado a cabo en una máquina de tracción INSTRON 5982 con control de posicionamiento siguiendo la norma ASTM E8M [4]. Para los ensayos se ha seleccionado una velocidad fija de cruceta de 1mm/min y una carga de 20 kN. Se ha utilizado un extensómetro de 25 mm para medir la elongación en las primeras etapas del ensayo. De cada condición se han ensayado dos probetas de tracción cilíndricas de 4 mm de diámetro y 17 mm de zona recta para calcular la media de los parámetros de mayor relevancia.

El equipo registra la carga aplicada y el alargamiento en cada instante. Con esos datos y utilizando la Ecuación 3.1 y la Ecuación 3.2, se han obtenido las curvas de tensión-deformación ingenieriles.

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \qquad \text{Ecuación 3.1}$$

donde σ es la tensión, P es la carga aplicada y A_0 es el área inicial de la probeta de tracción.

$$\varepsilon = \frac{(l_i - l_0)}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \qquad \text{Ecuación 3.2}$$

donde ε representa la deformación, l_0 es la longitud inicial y l_i representa la longitud en cada instante.

De las curvas ingenieriles se determinan los valores de límite elástico (σ_{ys}) y resistencia máxima a tracción (σ_T). El límite elástico se define como la tensión máxima que soporta el material antes de empezar a deformarse plásticamente. Para su cálculo, se ha trazado una línea paralela a la parte inicial recta de la curva tensión-deformación partiendo del 0,2% de deformación. La resistencia máxima a tracción es la tensión máxima que puede soportar el material antes de romperse. Este valor es calculado como la relación entre la carga máxima y la sección inicial, ya que es en ese punto cuando comienza la estricción del material. Al

mismo tiempo, se calcularon los valores de elongación y reducción de área en cada caso (Ecuación 3.3 y Ecuación 3.4):

$$\%E = \frac{l_f - l_0}{l_0} \cdot 100 \qquad \text{Ecuación 3.3}$$

$$\%AR = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \cdot 100 \qquad \text{Ecuación 3.4}$$

3.4.3 Ensayos Charpy

La influencia de las distintas variables de proceso en las propiedades de tenacidad ha sido estudiada mediante ensayos de Charpy siguiendo la norma ASTM E23 [5]. En ellos, se mide la energía absorbida por el material antes de romperse ante la aplicación de una carga repentina a impacto. Los aceros pueden mostrar un comportamiento frágil o dúctil en función de la temperatura a la que se encuentran. Cuando se encuentran por debajo de un cierto rango de temperatura, el acero se rompe sin deformarse previamente, por lo que no absorbe energía, dando lugar a una fractura frágil. Por el contrario, si se encuentra por encima de ese rango de temperaturas, el acero se deformará antes de romperse, absorbiendo mayor cantidad de energía, dando lugar a una fractura dúctil.

A partir de los datos obtenidos de los ensayos realizados a distintas temperaturas para un mismo material y utilizando el algoritmo de ajuste de tangente hiperbólico propuesto por Wallin [6], se obtiene una curva como la que se muestra en la Figura 3.10.

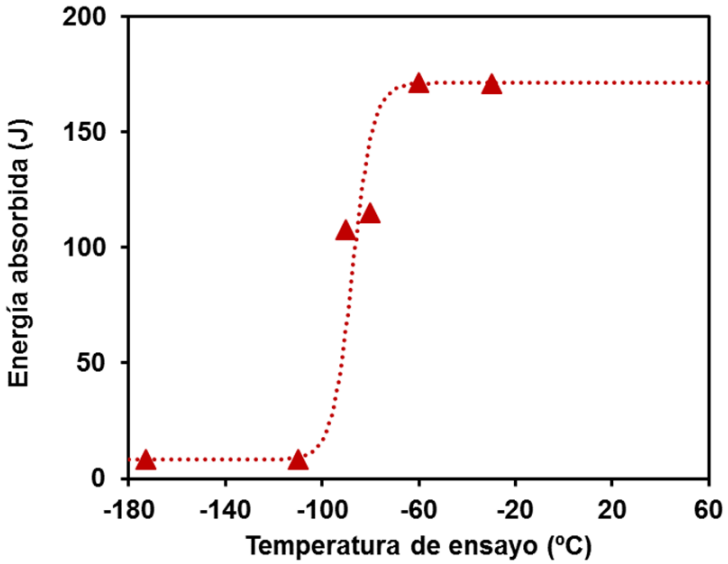


Figura 3.10. Ejemplo de la evolución de la energía absorbida en función de la temperatura de ensayo obtenida mediante ensayos Charpy.

En dicha imagen se muestran los puntos experimentales y cómo la curva obtenida por el algoritmo propuesto por Wallin se ajusta a ellos con precisión. Analizando la curva en detalle, se pueden distinguir tres zonas: meseta superior, intervalo de transición y meseta inferior. En la meseta superior, donde la fractura es 100% dúctil, la muestra absorbe energía antes de romperse, es decir, el material se deforma plásticamente antes de romperse. En la meseta inferior, por el contrario, la fractura es 100% frágil, debido a que el material no se ha

podido deformar antes de la rotura. Por último, en el intervalo de transición, parte del material se deforma (comportamiento dúctil) mientras que el resto rompe sin deformarse (comportamiento frágil).

Estas curvas son muy útiles para determinar por debajo de qué temperatura un material se comportará de manera frágil. Existen diferentes criterios para, usando estas curvas, determinar la temperatura de transición dúctil-frágil. Uno de los criterios, es la temperatura a la cual la probeta absorbe una energía de 27 J (ITT-27J), mientras que la ITT-50%DB se define como la temperatura a la cual la superficie de fractura muestra un 50% de fractura frágil y un 50% de fractura dúctil.

Los ensayos Charpy se han llevado a cabo en una máquina de Charpy Tinius Olsen Impact 104, con una capacidad máxima de 410 J. Debido a que las probetas de compresión plana no eran lo suficientemente gruesas tras aplicarles las distintas pasadas de deformación, se han tenido que mecanizar probetas de Charpy *subsize* con un espesor de 4 mm (4x10x55 mm^3), la mitad de espesor de lo que dicta la norma ASTM-E23. Aún y todo, con probetas de un espesor de 4 mm se puede aplicar la regla de la proporcionalidad (Ecuación 3.5), donde a partir de probetas de menor tamaño se puede determinar el valor de la energía absorbida que se hubiese obtenido de probetas de tamaño estándar [7].

$$K_{v10} = \frac{10}{B} \cdot K_{vB} \qquad \text{Ecuación 3.5}$$

donde K_{v10} y K_{vB} son las energías absorbidas por probetas de espesor 10 mm y B mm respectivamente.

Referencias

1. Le Pera, F. S. Improved etching technique for the determination of percent martensite in high-strength dual-phase steels. *Metallography* **1979**, *12*, 263–268.

2. Humphreys, F. J. Quantitative metallography by electron backscattered diffraction. *J. Microsc.* **1999**, *195*, 170–185.

3. ASTM Int. Standard test methods for Vickers hardness of metallic materials. **1997**, *82*, 10.

4. ASTM Int. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials 1. *Astm* **2009**, 1–27.

5. ASTM Int. Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. *Am. Soc. Test. Mater. Handb.* **2007**, *14*, 28.

6. Wallin, K. Modified tank fitting algorithm for Charpy impact data. In *Research Seminar on economical and safe application of modern steels for pressure vessels*; Aachen, Germany, 2003.

7. Mintz, B.; Peterson, G.; Nassar, A. Structure-property relationship in ferrite-perlite steel. *Ironmak. Steelmak.* **1994**, *21*, 215–222.

Capítulo 4

Estudio de la influencia de los parámetros de proceso en la laminación en caliente de bobinas de chapa

En este capítulo se analiza la relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas de los tres aceros microaleados utilizados en este trabajo en un proceso que simula una laminación en caliente de bobinas de chapa. Factores microestructurales, tales como el tamaño de grano y la precipitación, pueden ser controlados por la temperatura de bobinado utilizada después de la laminación en caliente. Es por ello, que el potencial de los diferentes mecanismos de endurecimiento debe ser estudiado con el fin de encontrar relaciones entre los parámetros de proceso, la microestructura y las propiedades mecánicas de resistencia y tenacidad. Con ese objetivo, se ha realizado un profundo análisis microestructural y se han llevado a cabo ensayos de tracción y Charpy para cada condición. Con los resultados obtenidos, se ha calculado la contribución de los distintos mecanismos de endurecimiento en el límite elástico (tamaño de grano, precipitación, densidad de dislocaciones y presencia de segundas fases). Finalmente, se ha desarrollado un modelo capaz de predecir la temperatura de transición dúctil-frágil que tiene en cuenta la heterogeneidad de la microestructura y la presencia de fases secundarias duras.

4.1 Caracterización microestructural

Tanto las propiedades de resistencia como la tenacidad son controladas por factores microestructurales que se han descrito anteriormente en el apartado 2.4.1. Con el fin de conseguir una mejor comprensión del papel de dichos mecanismos de endurecimiento en la resistencia y la tenacidad final, se ha llevado a cabo un profundo análisis microestructural. En los siguientes sub-apartados, se muestran los resultados más relevantes de dichos análisis.

4.1.1 Microestructura, tamaño de grano y homogeneidad

Las microestructuras obtenidas de los ensayos realizados a las diferentes temperaturas de bobinado han sido analizadas mediante microscopio óptico, SEM y EBSD. Se pueden distinguir diferentes productos de transformación en función de la composición y la temperatura de bobinado. Como se ha comentado anteriormente en el Capítulo 2, en este trabajo se ha utilizado la notación propuesta por la *ISIJ Bainite Commitee* [1] para nombrar las distintas fases que componen las microestructuras.

Inicialmente se han caracterizado las fases presentes en cada muestra en función de la composición y de la temperatura de bobinado. Para ello, se han obtenido micrografías mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (FEG-SEM). En la Figura 4.1, Figura 4.2 y Figura 4.3, se presentan las micrografías obtenidas para los aceros Nb, NbMo y TiMo, respectivamente.

En el acero Nb y a la temperatura de bobinado más elevada de 700 °C(ver Figura 4.1a y b) se obtiene una microestructura compuesta por ferrita poligonal (PF) y una fase secundaria minoritaria. En la micrografía de la Figura 4.1b se puede observar que dicha fase minoritaria es perlita degenerada (DP). Al reducir la temperatura de bobinado hasta 600 °C (Figura 4.1c y d), la microestructura se afina y se observan fases de carácter más bainítico como ferrita quasipoligonal (QF) y granular (GF) junto con granos de PF. Además, se aprecia un descenso de la fracción y el tamaño de la fase secundaria. Por último, a la temperatura de bobinado más baja de 500 °C (Figura 4.1e y f), la matriz está compuesta por QF y GF de un tamaño similar al observado en las muestra bobinada a 600 °C. Además, no se observa la presencia de fases secundarias distribuidas por la matriz.

En el caso del acero NbMo (Figura 4.2), la evolución de la microestructura es diferente

que en el caso del acero Nb. A la temperatura de bobinado más elevada de 700 °C (Figura 4.2a y b), se obtiene una microestructura de ferrita poligonal junto con perlita degenerada. A la temperatura de bobinado intermedia de 600 °C (Figura 4.2c y d), la microestructura está compuesta por ferrita quasipoligonal y granular. También se han detectado islas MA como fase secundaria. Por último, las muestras bobinadas a 500 °C (Figura 4.2e y f) muestran una microestructura muy similar (mismas fases y tamaño de grano similar) a la obtenida a la temperatura de bobinado de 600 °C, pero en este caso, no se distinguen islas MA en la microestructura.

En cuanto al acero TiMo, las muestras bobinadas a 700 °C (Figura 4.3a y b), al igual que en los casos anteriores, presentan una microestructura compuesta por PF, DP e islas MA. A la temperatura de bobinado intermedia de 600 °C, en el acero TiMo (Figura 4.3c y d) la matriz se compone de una mezcla de PF, QF y GF. Por último, a la temperatura de bobinado de 500 °C (Figura 4.3e y f), la microestructura se encuentra formada únicamente por QF y GF, al igual que en el resto de materiales.

Tras analizar las microestructuras de los tres materiales, se puede concluir que en el acero Nb (Figura 4.1), se obtienen microestructuras más groseras y compuestas por fases más poligonales. En cambio, los aceros NbMo y TiMo (Figura 4.2 y Figura 4.3, respectivamente) presentan microestructuras más finas y a las temperaturas de bobinado más bajas (500 y 600 °C), fases con una morfología más bainítica. Ello se debe a que el Mo en solución sólida impide el movimiento de las dislocaciones en la austenita, retrasando las cinéticas de restauración, lo que favorece la obtención de microestructuras más finas. Además, reduce la temperatura de inicio de transformación, lo que promueve la formación de fases más complejas [2,3]. Por otro lado, también se observan diferencias entre las muestras del acero NbMo y TiMo, sobre todo a la temperatura de bobinado intermedia. En el acero NbMo bobinado a 600 °C (Figura 4.2c y d), la microestructura es casi idéntica a la observada en las muestras bobinadas a 500 °C (Figura 4.2e y f). Por el contrario, en el acero TiMo, a la temperatura de bobinado de 600 °C, la microestructura obtenida es una transición entre las muestras bobinadas a las temperaturas de 700 y 500 °C, ya que está compuesta por una mezcla de PF, QF y GF.

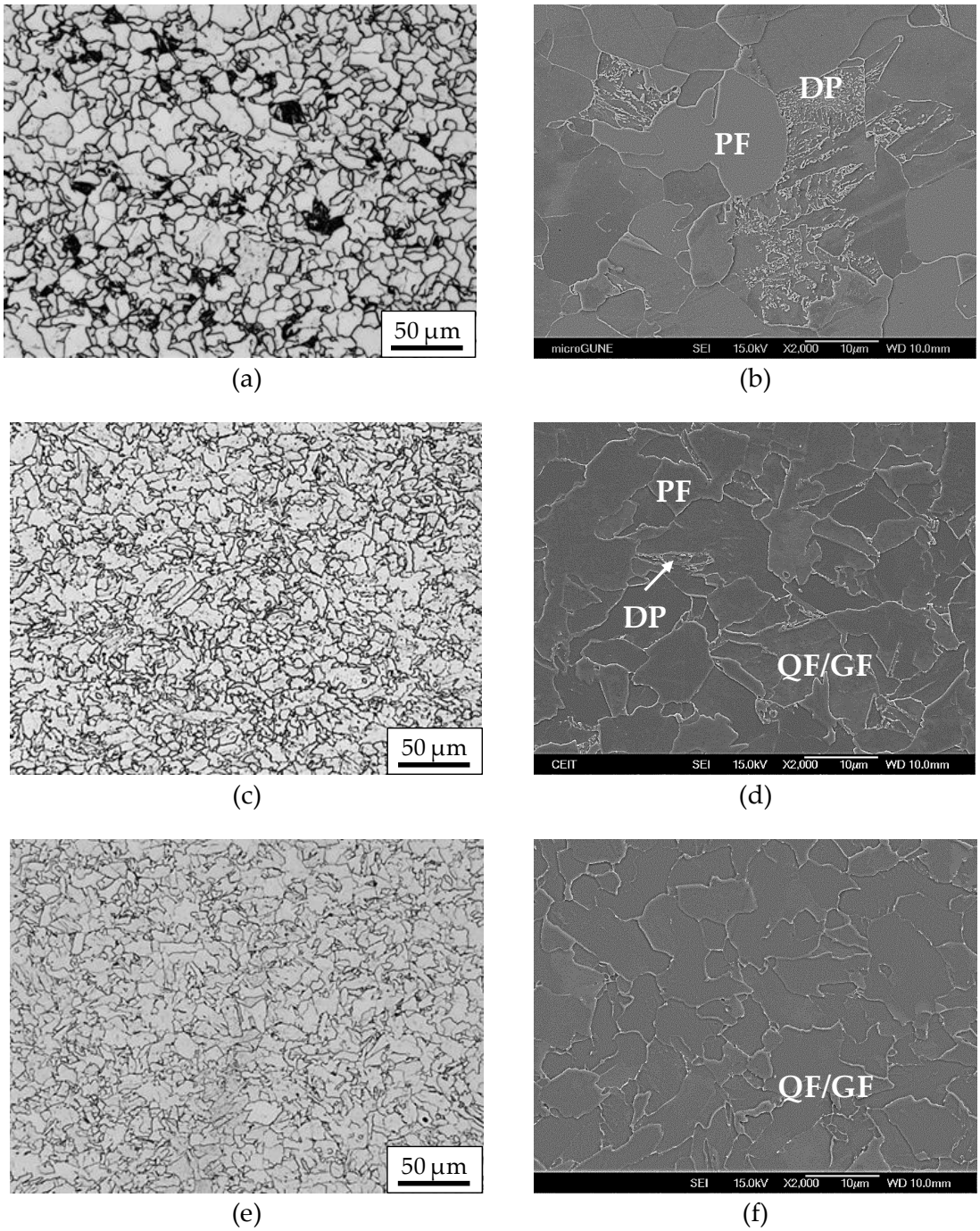


Figura 4.1. Micrografías del acero Nb a las temperaturas de bobinado de (a y b) 700, (c y d) 600 y (e y f) 500 °C.

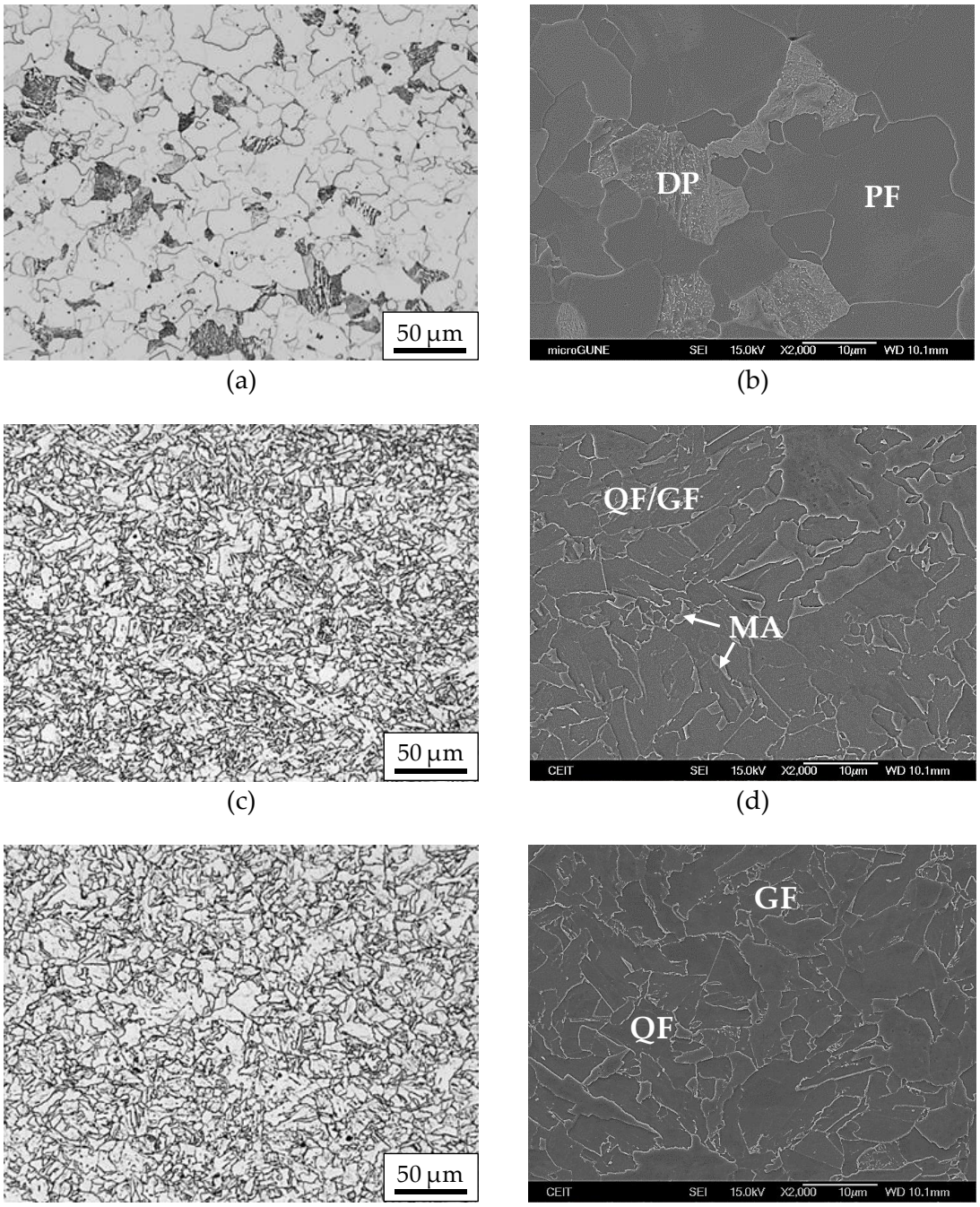


Figura 4.2. Micrografías del acero NbMo a las temperaturas de bobinado de (a y b) 700, (c y d) 600 y (e y f) 500 °C.

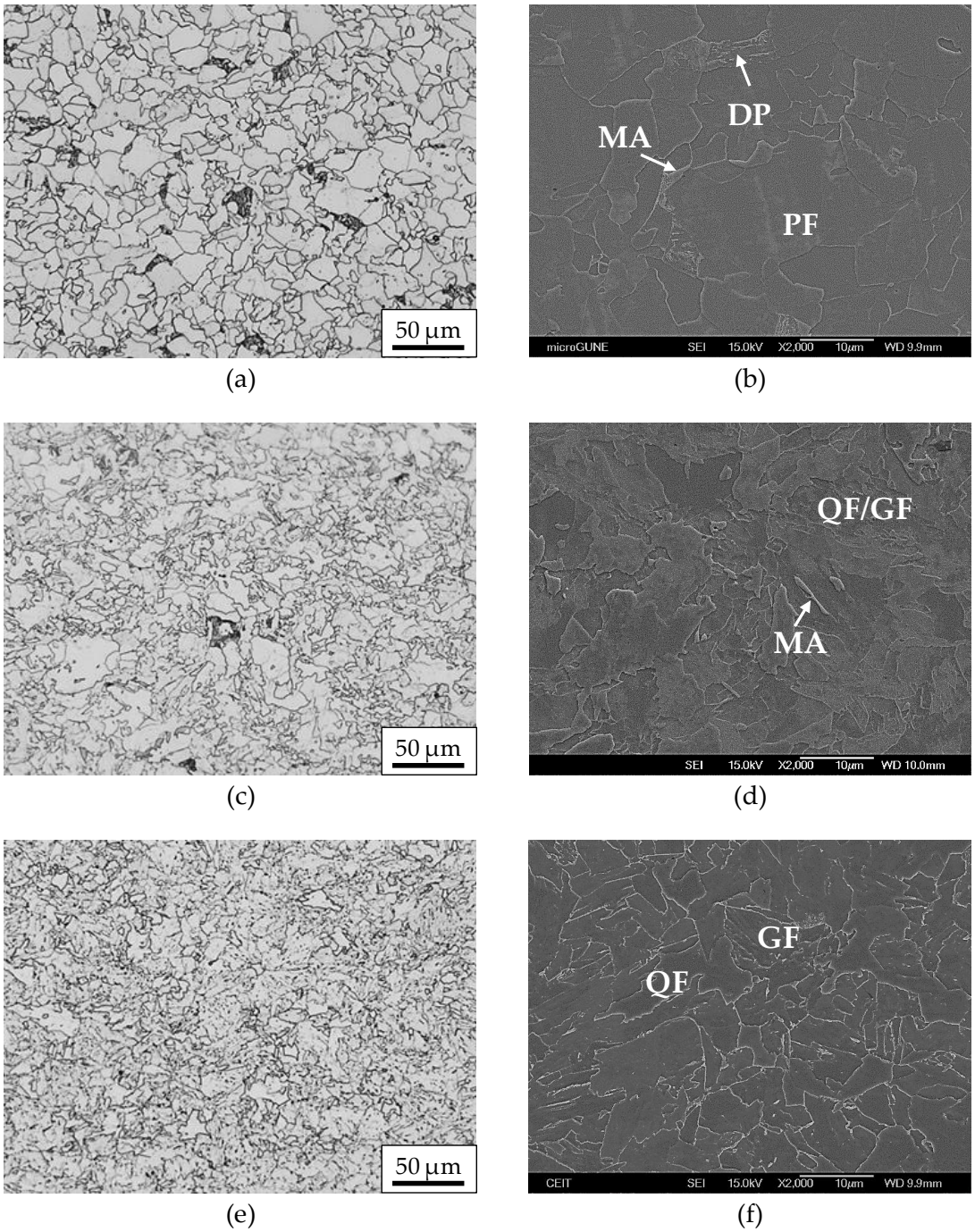


Figura 4.3. Micrografías del acero TiMo a las temperaturas de bobinado de (a y b) 700, (c y d) 600 y (e y f) 500 °C.

Debido a la complejidad de las microestructuras obtenidas y con el fin de poder obtener una cuantificación de las mismas, se han llevado a cabo análisis de las distintas microestructuras mediante la técnica de EBSD. Como se ha comentado anteriormente (apartado 3.3.3.), se han utilizado dos criterios distintos para la cuantificación de las unidades cristalográficas. Se han cuantificado las unidades de grano de bajo y alto ángulo, considerando desorientaciones de 2 y 15°, respectivamente. Las unidades con desorientación de bajo ángulo están asociadas a las propiedades de resistencia mecánica, puesto que se oponen al movimiento de las dislocaciones [4]. Mientras, las unidades con desorientaciones de alto ángulo son las que controlan las propiedades de tenacidad, ya que son obstáculos efectivos frente al avance de grieta [5]. En la Figura 4.4 se muestran los mapas de figuras de polos inversos (IPF) (a, c y e) y los mapas de desorientaciones (b, d y f, juntas de bajo ángulo en color rojo y de alto ángulo en color negro) de las muestras correspondientes a los aceros Nb (a y b) NbMo (c y d) y TiMo (e y f), bobinados a 600 °C. En la Figura 4.4a y b se observa cómo el acero Nb presenta granos más poligonales y groseros que el resto de materiales a la misma temperatura de bobinado. Al comparar las muestras de los aceros NbMo y TiMo (Figura 4.4c y d y Figura 4.4e y f, respectivamente) se comprueba que el acero NbMo está compuesto por fases más bainíticas, reflejado en una densidad de juntas de bajo ángulo más alta. En cambio, en la muestra del acero TiMo, se observan granos de PF sin apenas juntas de bajo ángulo y zonas compuestas por QF y GF, donde la densidad de juntas de bajo ángulo es mayor.

A partir de los barridos de EBSD, se ha determinado el tamaño de unidad medio para cada composición y temperatura de bobinado. En la Figura 4.5a y b, se han graficado los valores de tamaño de grano medio, teniendo en cuenta los criterios de desorientación de bajo (2°, $D_{2°}$) y alto (15°, $D_{15°}$) ángulo. En ambos criterios de desorientación, el tamaño de unidad medio decrece a medida que disminuye la temperatura de bobinado y sistemáticamente se observa que el acero Nb presenta la microestructura más gruesa en todos los casos. Por otro lado, es el acero NbMo el que presenta la microestructura más fina, mientras que en el TiMo se obtienen valores comprendidos entre los otros dos aceros. Respecto a los resultados obtenidos considerando el criterio de desorientación de alto ángulo (Figura 4.5b), en los aceros Nb y NbMo, se aprecia un descenso considerable del tamaño de grano cuando la temperatura de bobinado se reduce de 700 a 600 °C. A modo de ejemplo, en el acero NbMo, el tamaño medio de las unidades cristalográficas de alto ángulo desciende de 6,8 a 4,4 μm, al disminuir la temperatura de bobinado de 700 a 600 °C. Sin embargo, al reducir la temperatura de bobinado a 500 °C, no se aprecian cambios significativos en el tamaño de las unidades cristalográficas (4,4 μm para la temperatura de bobinado de 600 °C y 4,8 μm para la temperatura de bobinado de 500 °C). En el acero Nb la tendencia observada es la misma, pero los valores medios son superiores. Por el contrario, en el caso del acero TiMo, el afino de la microestructura es más progresivo. Ello se debe a que en el caso del acero TiMo, el cambio de microestructura ferrítica a bainítica es más gradual que en el caso del acero NbMo.

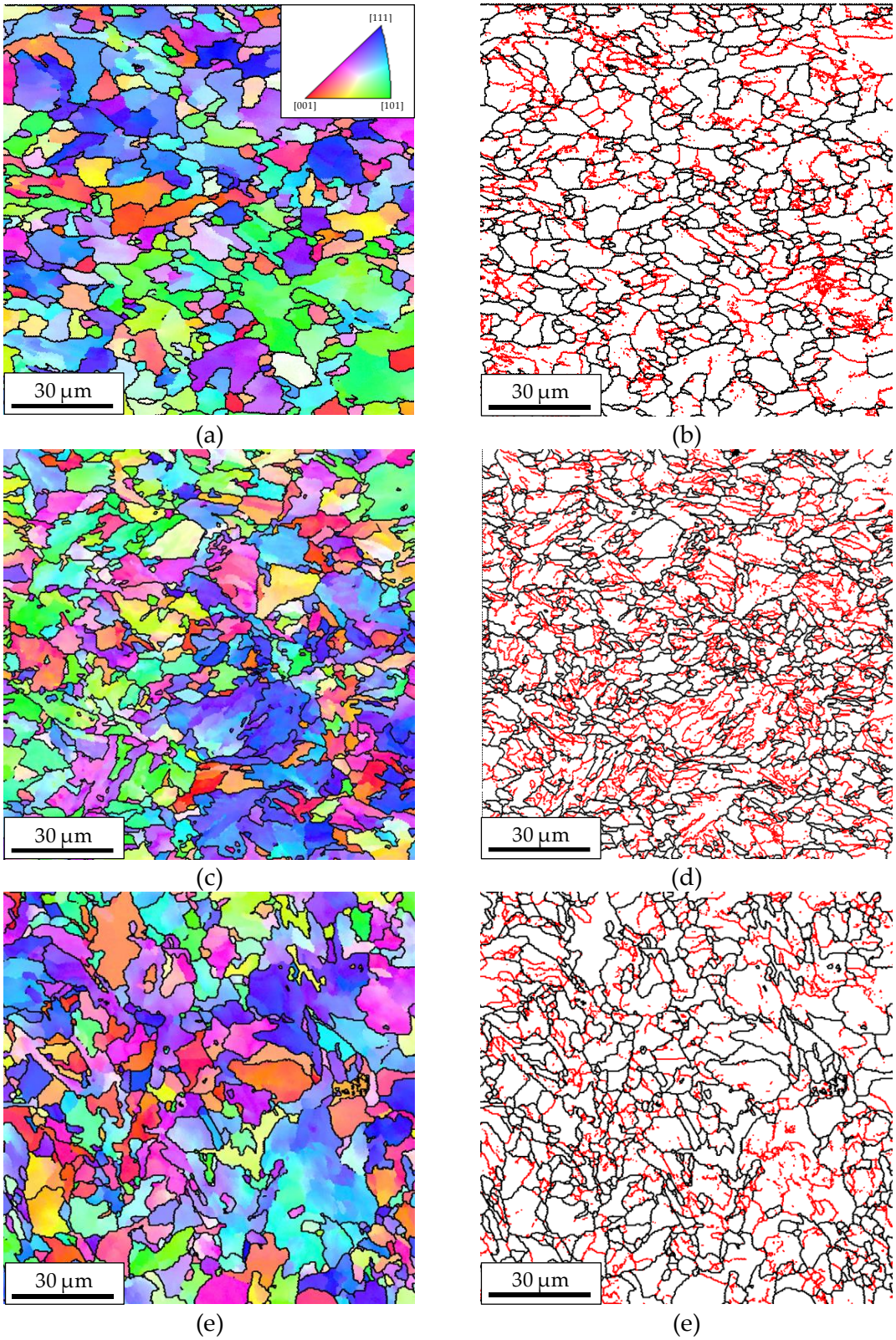
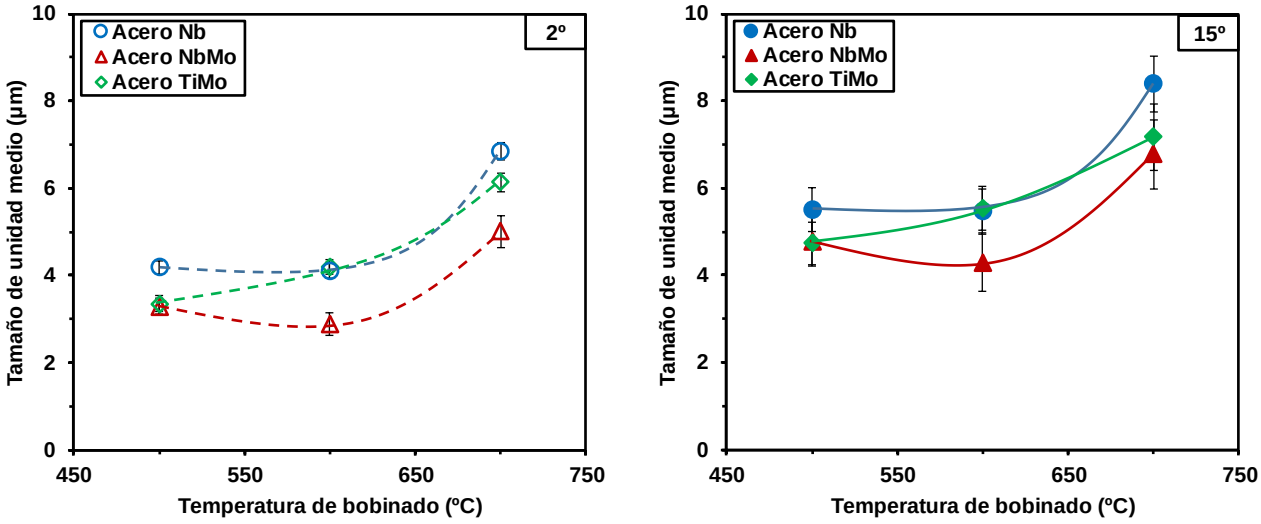


Figura 4.4. (a, c y e) Mapas IPF (*Inverse Pole Figure*), y (b, d y f) mapas de desorientaciones (2°<θ<15°: líneas rojas; θ>15°: líneas negras) obtenidos mediante EBSD en los aceros (a y b) Nb, (c y d) NbMo y (e y f) TiMo a la temperatura de bobinado de 600 °C.



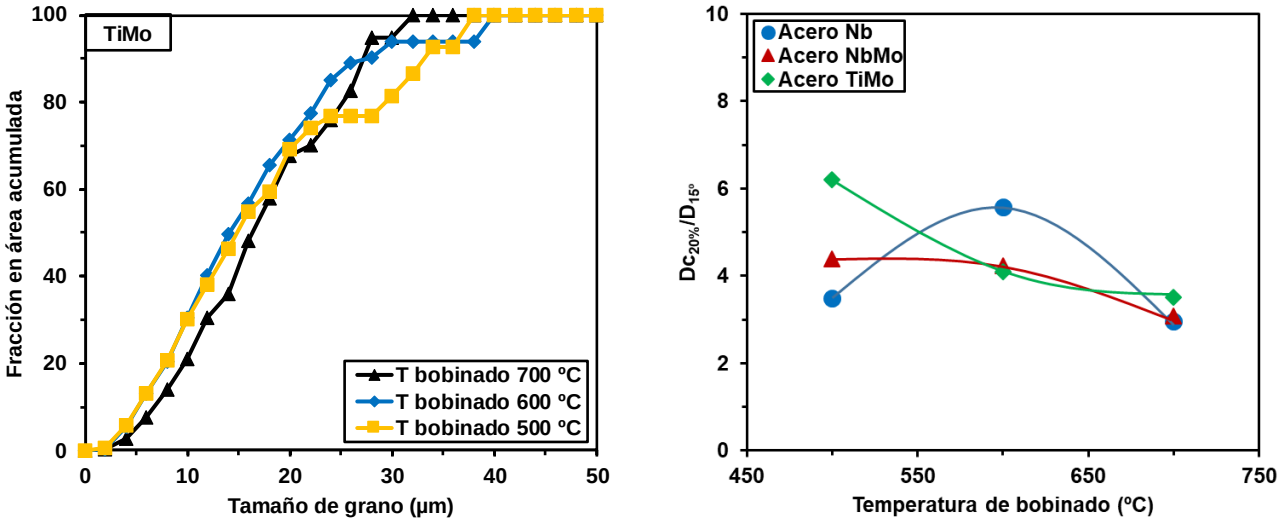
(a) (b)

Figura 4.5. Influencia de la temperatura de bobinado y de la composición química en el tamaño de unidad medio usando criterios de desorientación de a) bajo ángulo (2°) y b) alto ángulo (15°).

Además del tamaño medio, la homogeneidad de la microestructura es esencial para las propiedades de tenacidad. En la Figura 4.6a, se muestran las distribuciones de los tamaños de grano en términos de fracción en área acumulada, teniendo en cuenta el criterio de alto ángulo y se han comparado las distribuciones obtenidas en el acero TiMo en todas las temperaturas de bobinado. En ella, se puede observar cómo a medida que la temperatura de bobinado disminuye la fracción de granos groseros es mayor. A modo de ejemplo, para una fracción acumulada del 80%, el tamaño de grano en la muestra bobinada a 500 °C es de 29 µm, mientras que en la muestra bobinada a 600 °C es de 23 µm. Por lo tanto, se puede afirmar que cuanto menor es la temperatura de bobinado, mayor es la heterogeneidad de la muestra. Este aumento en la heterogeneidad se debe a la mayor fracción de fases de carácter bainítico presente en las muestras bobinadas a 500 °C, como ya apuntaban Isasti y col. en trabajos anteriores [2,6,7].

Con el fin de cuantificar el efecto de la heterogeneidad en las propiedades de tenacidad, es necesario un parámetro capaz de evaluar la relevancia de la fracción de granos groseros. Uno de los parámetros utilizados para ese fin es la relación entre el tamaño de grano límite correspondiente al 80% en fracción en área de la distribución ($Dc_{20\%}$) y el tamaño de grano medio (D_{15°) [8,9]. En la Figura 4.6b se muestra la evolución del parámetro $Dc_{20\%}/D_{15^\circ}$ en función de la temperatura de bobinado para los tres aceros. De manera general, se observa cómo a medida que la temperatura de bobinado disminuye, el valor de dicho factor aumenta, asociado a la formación de una microestructura más heterogénea. Este hecho está relacionado con la formación de microestructuras no poligonales cuando se reduce la temperatura de bobinado. Esta misma tendencia ha sido reportada por otros autores en distintos estudios [2,7]. En los aceros Nb y NbMo, la heterogeneidad en las muestras bobinadas a 500 °C es menor que en el caso del acero TiMo, debido a que el Nb favorece la acumulación de deformación, dando lugar a microestructuras más homogéneas. El valor obtenido en la muestra bobinada a 600 °C en

el acero Nb se debe a la presencia de algunos granos de gran tamaño, que aunque no son tantos como para modificar el tamaño de grano medio de la muestra, aumentan el valor del factor $Dc_{20\%}/D_{15°}$.



(a) (b)

Figura 4.6. a) Fracción de área acumulada usando el criterio de desorientación de alto ángulo en el acero TiMo y b) evolución del factor $Dc_{20\%}/D_{15°}$ en función de la temperatura de bobinado para los tres aceros utilizados en el estudio.

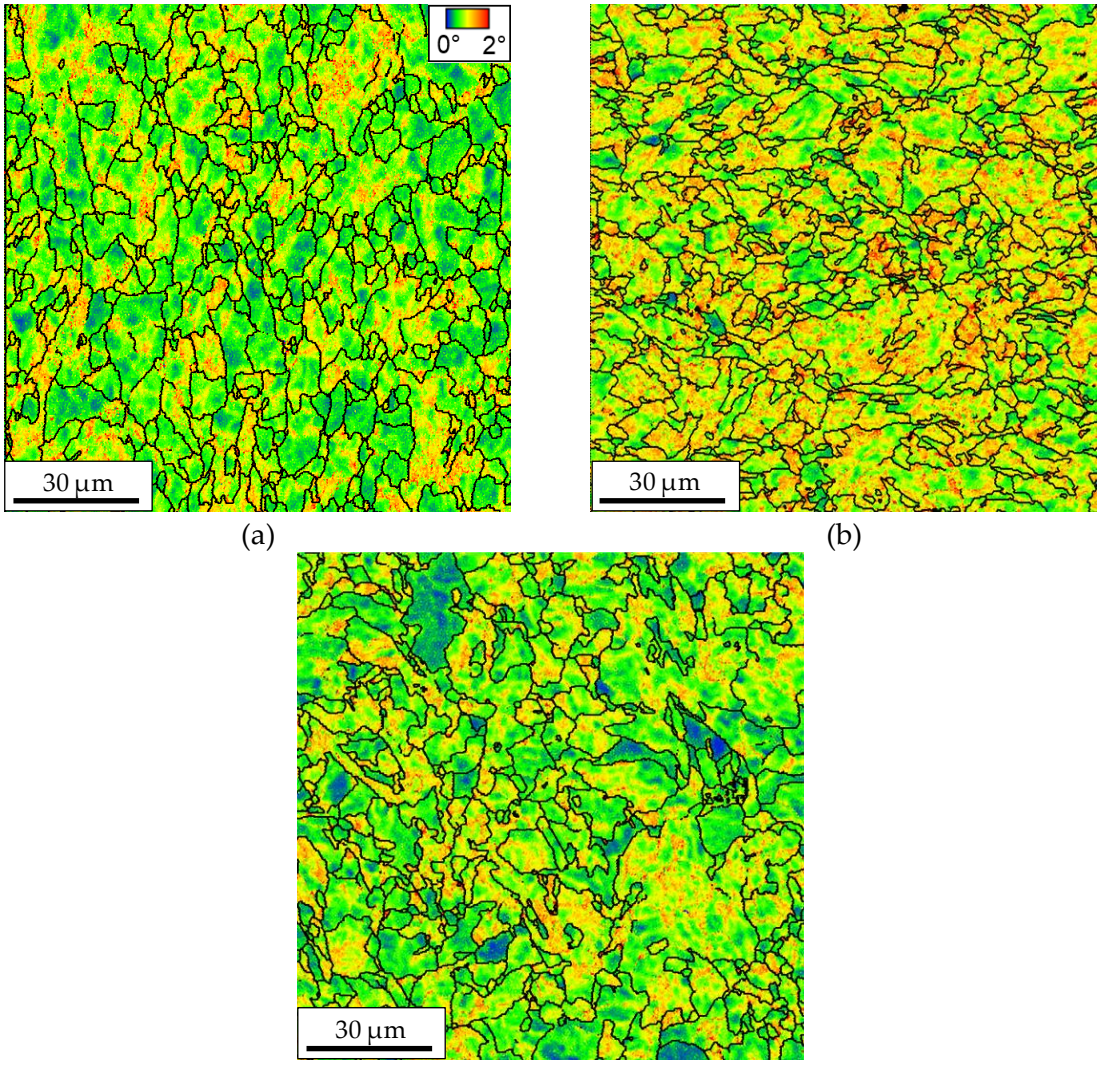
4.1.2 Densidad de dislocaciones

Además de la cuantificación de las unidades cristalográficas, el endurecimiento debido a la red de dislocaciones debe ser considerado, ya que contribuye de manera importante en las propiedades de resistencia del material. La densidad de dislocaciones se ha determinado utilizando las desorientaciones medias de Kernel (θ) que se obtienen a partir de los barridos de EBSD. Como se ha explicado anteriormente (apartado 2.4.2.3.), el valor de θ refleja el gradiente de desorientación dentro de una región determinada. Con ese propósito, se ha adoptado la aproximación propuesta por Kubin y Mortensen [10] (Ecuación 4.1):

$$\rho = {}^{2\theta}/_{u \cdot b} \qquad \text{Ecuación 4.1}$$

donde b es el vector de Burgers y u es la longitud asociada al valor de Kernel. Para el cálculo de θ, se han considerado sólo las desorientaciones inferiores a 2° de un punto respecto a sus segundos vecinos. Debido a que para determinar θ se ha utilizado el criterio del segundo vecino, u adquiere un valor de 1,86 veces el paso de barrido utilizado en los ensayos de EBSD. Con el fin de minimizar la sobreestimación del valor de Kernel obtenido mediante la técnica de EBSD convencional, las medidas han sido corregidas utilizando la correlación entre EBSD convencional y EBSD de alta resolución para estructuras ferríticas [11]. En la Figura 4.7a, b y c, se muestran los mapas de Kernel obtenidos mediante EBSD de las muestras bobinadas a 600 °C de los aceros Nb, NbMo y TiMo, respectivamente. En el mapa de desorientaciones de Kernel del acero Nb

(Figura 4.7a), predominan los colores verdes, lo que demuestra que la microestructura está compuesta por fases con una baja desorientación media de Kernel. En el caso del acero NbMo (Figura 4.7b), en el mapa predominan los colores cálidos, amarillos y rojos, lo que indica la formación de una microestructura con una mayor desorientación media de Kernel, típica de microestructuras más complejas tales como la ferrita quasipoligonal y la ferrita granular. En el caso del mapa del acero TiMo (Figura 4.7c) se observan zonas de color azul, correspondientes a granos de ferrita poligonal, con zonas de colores más cálidos que corresponden a fases más bainíticas (QF y GF). Estos resultados concuerdan con lo observado durante el análisis microestructural del apartado 4.1.1. A partir de dichos mapas se ha determinado el valor de θ en cada caso. A modo de ejemplo, los valores de θ obtenidos para los aceros Nb, NbMo y TiMo bobinados a la temperatura intermedia de 600 °C son 0,77°, 0,97° y 0,76°, respectivamente. Con esos datos y aplicando la Ecuación 4.1, se ha calculado una densidad de dislocaciones de $1{,}34 \cdot 10^{14}$ m^{-2} para el acero Nb, $1{,}76 \cdot 10^{14}$ m^{-2} para el caso de la muestra del acero NbMo y $1{,}33 \cdot 10^{14}$ m^{-2} para el TiMo.



(a) (b)

(c)

Figura 4.7. Mapas de desorientación media de Kernel de las muestras bobinadas a 600 °C de los aceros a) Nb, b) NbMo y c) TiMo.

En la Figura 4.8 se presentan los valores de densidad de dislocaciones en función de la temperatura de bobinado para los tres aceros. La densidad de dislocaciones varía entre $0{,}62 \cdot 10^{14}$ m^{-2} y $1{,}76 \cdot 10^{14}$ m^{-2} dependiendo de la composición y de la temperatura de bobinado. En el caso del acero Nb, no se aprecian cambios considerables en el valor de la densidad de dislocaciones. Se observa una densidad mínima de $0{,}95 \cdot 10^{14}$ m^{-2}, cuando la temperatura de bobinado es de 700 °C y una densidad máxima de $1{,}34 \cdot 10^{14}$ m^{-2}, cuando se aplica una temperatura de bobinado de 600 °C. Los resultados están en consonancia con lo observado en el estudio de las microestructuras (apartado 4.1.1.). En los aceros microaleados con Mo, la tendencia es diferente, con un mayor aumento de la densidad de dislocaciones al reducir la temperatura de bobinado. En el acero NbMo, la densidad de dislocaciones aumenta drásticamente al reducir la temperatura de bobinado desde 700 a 600 °C ($1{,}12 \cdot 10^{14}$ m^{-2} y $1{,}77 \cdot 10^{14}$ m^{-2}, respectivamente). Sin embargo, al reducir la temperatura de bobinado a 500 °C permanece prácticamente constante ($1{,}70 \cdot 10^{14}$ m^{-2}). En el caso del acero TiMo, la densidad de dislocaciones aumenta progresivamente desde $0{,}62 \cdot 10^{14}$ m^{-2} hasta $1{,}68 \cdot 10^{14}$ m^{-2} al reducir la temperatura de bobinado desde 700 a 500 °C.

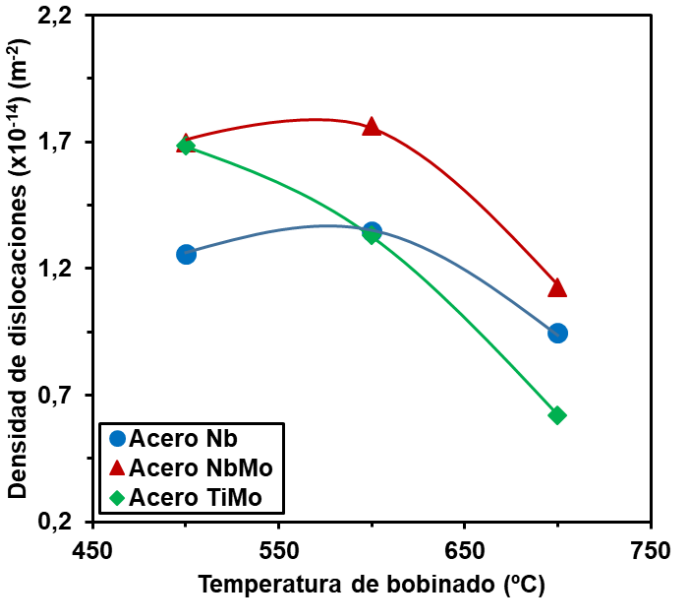


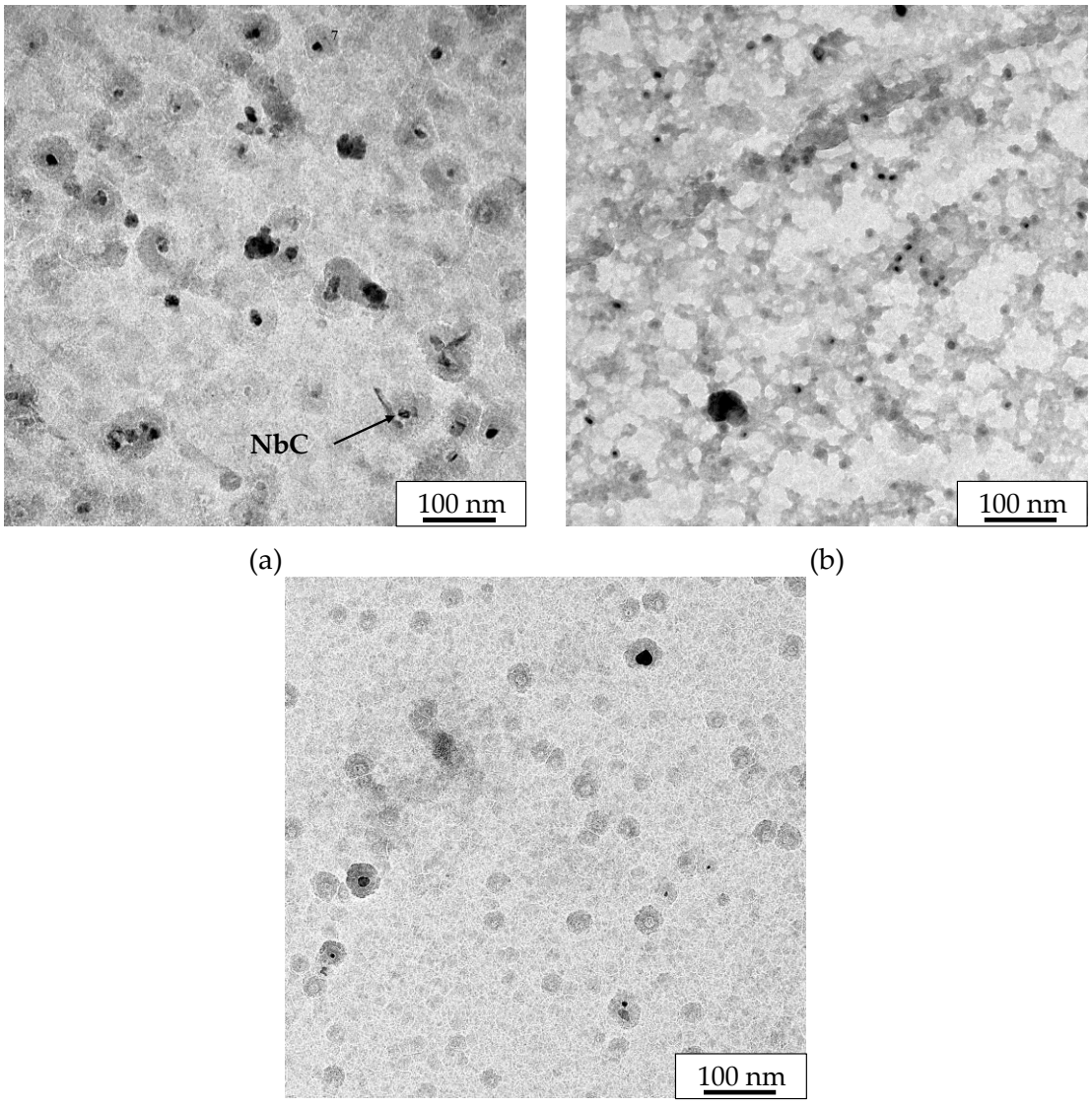
Figura 4.8. Evolución de la densidad de dislocaciones en función de la temperatura de bobinado para los tres aceros de este estudio.

Los valores de densidad de dislocaciones reportados en literatura para las diferentes microestructuras varían considerablemente. Para fases ferríticas existe un amplio rango de valores de densidad de dislocaciones, que van desde 10^{12} m^{-2} [12] hasta $2{,}5 \cdot 10^{14}$ m^{-2} [13]. En el presente estudio, las microestructuras observadas tras bobinar las muestras a 700 °C contienen fases secundarias (perlita e islas MA) además de ferrita poligonal. Debido a que los valores medios de Kernel han sido obtenidos cerca de esas fases secundarias más duras, se han estimado valores de densidad de dislocaciones superiores a los esperados en una microestructura compuesta solamente por ferrita poligonal. Por el contrario, los valores de densidad de dislocaciones obtenidos para las muestras de carácter más bainítico sí que coinciden con los valores reportados en otros estudios para microestructuras similares [5,14].

4.1.3 Precipitación

Con el fin de evaluar cómo afectan los distintos elementos de microaleación al endurecimiento por precipitación, se ha realizado un análisis semi-cuantitativo de la precipitación fina. Primeramente, se ha realizado un estudio preliminar de la precipitación fina mediante réplicas de extracción de carbono. En ese análisis, se ha determinado el tamaño medio de los precipitados observados en cada acero para cada temperatura de bobinado. La cuantificación se ha limitado a aquellos precipitados menores de 10 nm, ya que a éstos se les atribuye el mayor efecto endurecedor [15]. Tanto en las réplicas como en los foils electropulidos se observan precipitados de distintas clases, formados en distintas etapas del proceso (precipitados sin disolver, inducidos por deformación y aquellos formados durante o tras la transformación).

En la Figura 4.9a, b y c se presentan micrografías obtenidas mediante TEM de muestras bobinadas a 700, 600 y 500 °C, respectivamente, correspondientes al acero Nb.



(a) (b)

(c)

Figura 4.9. Micrografías obtenidas mediante TEM a partir de réplicas de carbono del acero Nb utilizando temperaturas de bobinado de a) 700, b) 600 y c) 500 °C.

En todos los casos se observan precipitados de ricos en Nb, pero en función de la temperatura de bobinado tanto el tamaño como la cantidad de precipitados observados es diferente. A la temperatura de bobinado más elevada (Figura 4.9a) se distingue un gran densidad de precipitados, pero sólo algunos de ellos son menores de 10 nm. A la temperatura de bobinado intermedia (Figura 4.9b), el tamaño medio de los precipitados observados es menor, y además, se observa una menor fracción de precipitados de mayor tamaño. En el caso de la muestra con la temperatura de bobinado más baja (Figura 4.9c), el número de precipitados observado menores de 10 nm es considerablemente menor que en los dos casos anteriores.

En el caso del acero NbMo la tendencia observada es similar a la del acero Nb. En la Figura 4.10 se presentan tres micrografías donde se muestra la precipitación observada en las distintas muestras en función de la temperatura de bobinado.

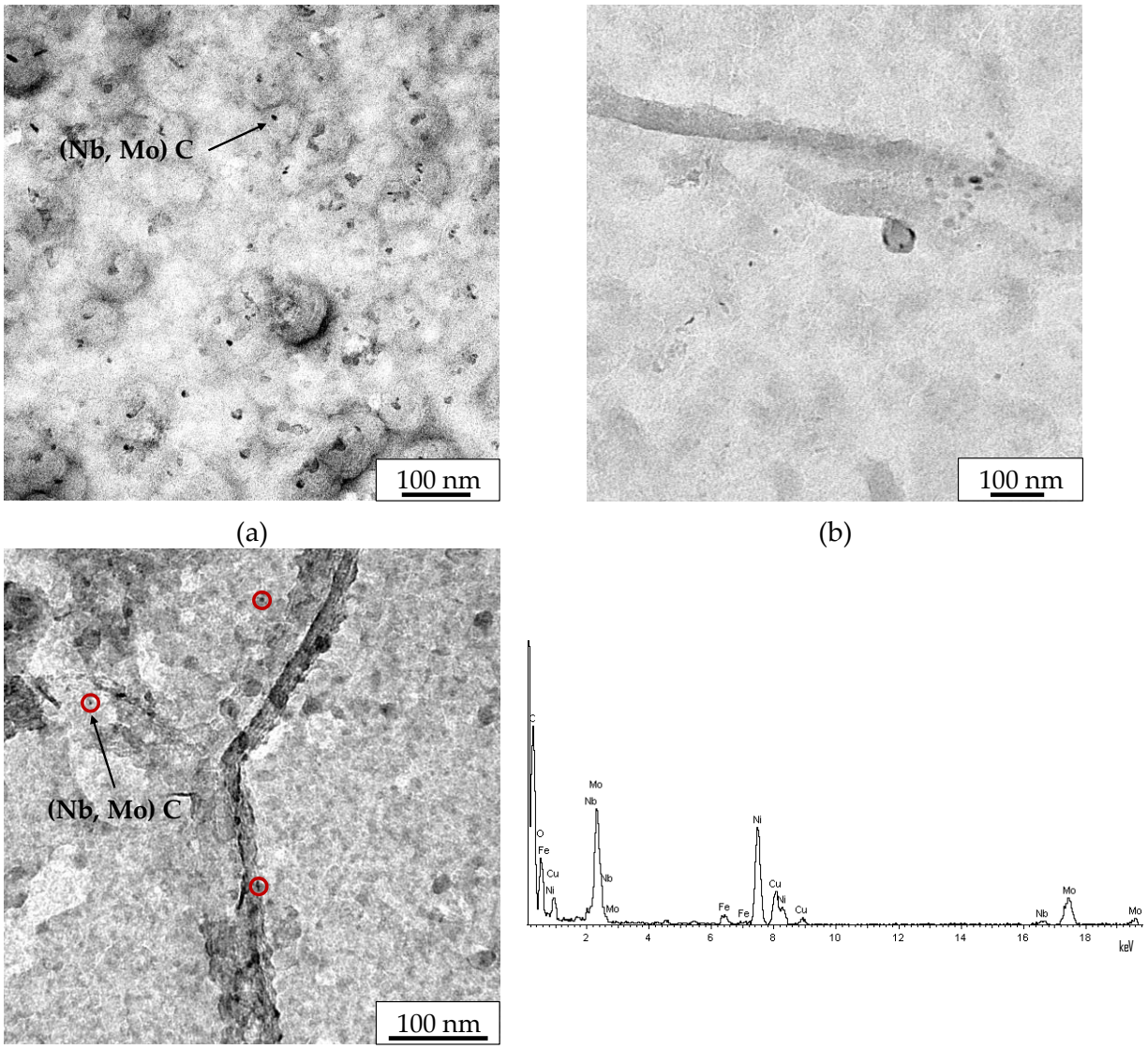


Figura 4.10. Micrografías obtenidas mediante TEM a partir de réplicas de carbono del acero NbMo utilizando temperaturas de bobinado de a) 700, b) 600 y c) 500 °C. d) Espectro EDS de uno de los precipitados marcados de la muestra bobinada a 500 °C.

A la temperatura de bobinado de 700 °C (Figura 4.10a), es donde mayor número de precipitados se observan. En la muestra con la temperatura de bobinado de 600 °C (Figura 4.10b), el tamaño de los precipitados no varía mucho con respecto a la muestra anterior, pero sí se aprecia un descenso en el número de precipitados observados. En la Figura 4.10c, correspondiente a la muestra con la temperatura de bobinado más baja, se han marcado algunos de los precipitados observados con círculos rojos, ya que son tan pequeños que cuesta apreciarlos en la micrografía. El espectro de EDS (Figura 4.10 d) confirma que los precipitados son ricos en Nb y Mo.

Por último, en el caso del acero TiMo, en la muestra con la temperatura de bobinado más elevada (Figura 4.11a), es donde mayor número de precipitados se observan, aunque parte de ellos son mayores de 10 nm, lo que implica un menor efecto endurecedor. A la temperatura de bobinado de 600 °C (Figura 4.11b), se observan gran cantidad de precipitados finos y una menor cantidad de precipitados de gran tamaño. Mientras, en la muestra con la temperatura de bobinado más baja (Figura 4.11c), se distingue una menor densidad de precipitados, pero de un tamaño considerablemente más fino.

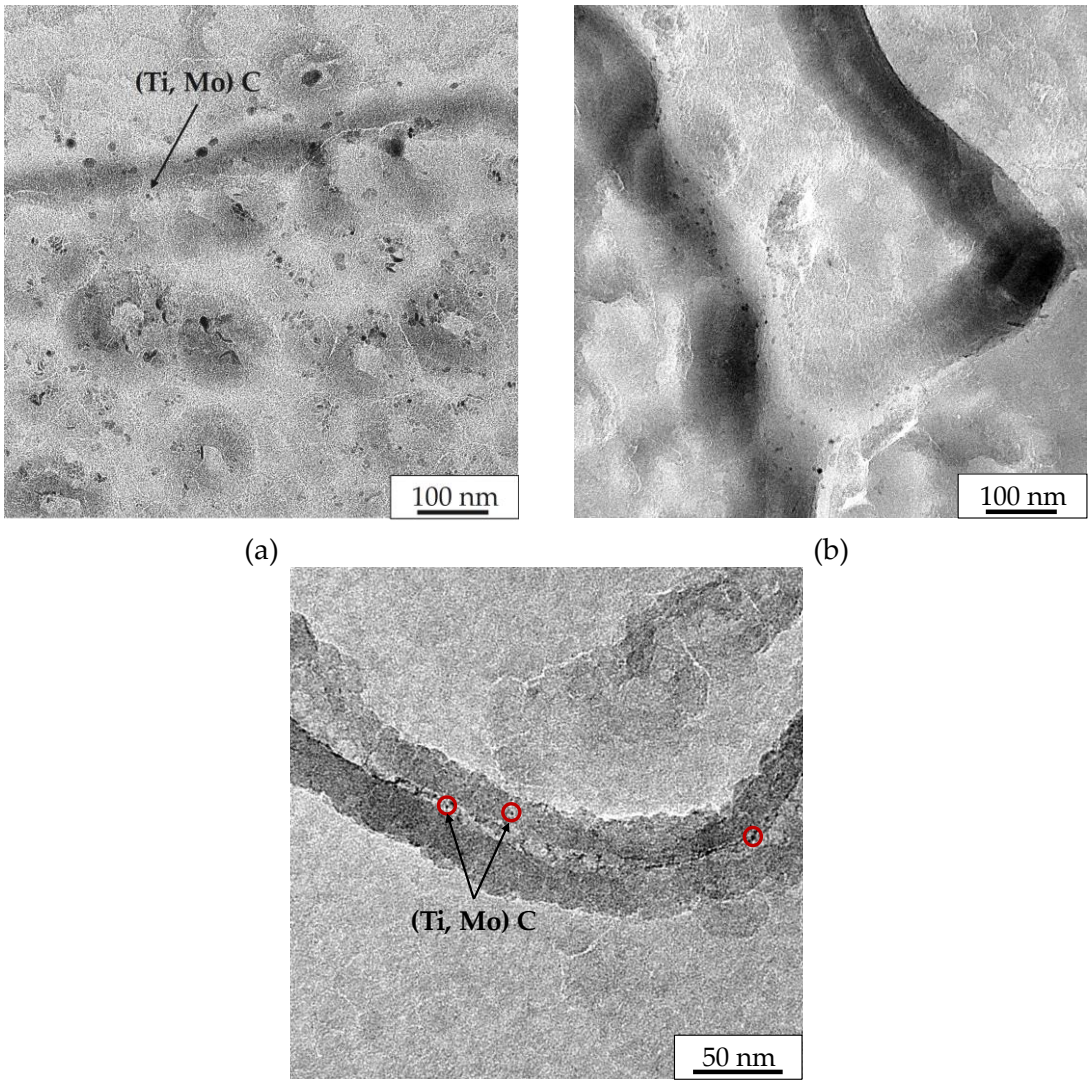


Figura 4.11. Micrografías obtenidas mediante TEM a partir de réplicas de carbono del acero TiMo utilizando temperaturas de bobinado de a) 700, b) 600 y c) 500 °C.

Tras estudiar la precipitación a partir de las réplicas de extracción de carbono en cada una de las muestras de los distintos aceros, se puede concluir que es a la temperatura de bobinado de 700 °C donde mayor fracción de precipitados se han observado, siendo una parte de ellos mayores de 10 nm. La mayoría de los precipitados mayores de 10 nm observados en las muestras bobinadas a 700 °C, son precipitados inducidos por deformación que durante la etapa de bobinado han aumentado de tamaño. Sin embargo, en las muestras bobinadas a 600 °C se ha observado una menor cantidad de precipitados mayores de 10 nm, debido a que a esa temperatura de bobinado los precipitados no crecen tanto. Finalmente, en las muestras bobinadas a la temperatura de 500 °C se ha observado una menor fracción de precipitados, pero de un menor tamaño.

A partir de las micrografías obtenidas para cada muestra, se han realizado medidas de tamaño de precipitados en todos los aceros y para todas las temperaturas de bobinado. En la Figura 4.12 se muestra la evolución del tamaño medio de los precipitados en función de la temperatura de bobinado. Para realizar dichas medidas, únicamente se han tenido en cuenta aquellos precipitados menores a 10 nm, ya que son los más efectivos como obstáculos ante el avance de las dislocaciones [15,16].

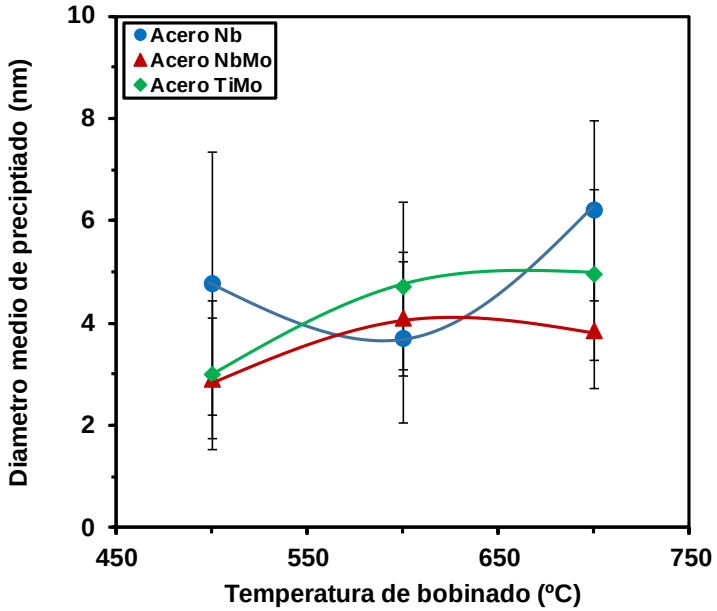


Figura 4.12. Evolución del tamaño medio de precipitados menores de 10 nm en función de la temperatura de bobinado.

En los aceros con molibdeno (NbMo y TiMo), la tendencia es muy similar, aunque en el acero NbMo el tamaño medio es menor en todo el rango de temperaturas de bobinado. A las temperaturas de bobinado más elevadas, (700 y 600 °C) el tamaño de los precipitados apenas varía (en el acero TiMo los tamaños medios de los precipitados son de 4,9 y 4,7 nm, a las temperaturas de bobinado de 700 y 600 °C, respectivamente). Sin embargo, a la temperatura de bobinado más baja, el tamaño de los precipitados disminuye considerablemente, alcanzando en los dos aceros valores medios cercanos a 3 nm. Estos resultados concuerdan con estudios similares de otros autores [15,17]. En el caso del acero Nb, la tendencia cambia de manera significativa. Al reducir la temperatura

de bobinado de 700 a 600 °C, el tamaño medio de los precipitados se ve reducido de 6,2 a 3,7 nm. Sin embargo, a la temperatura de bobinado más baja, el tamaño medio de los precipitados aumenta, llegando a un valor de 4,8 nm. Sin embargo, el bajo número de precipitados observados en las réplicas del acero Nb (del orden de la mitad que en las muestras del resto de los materiales) puede hacer que los resultados no sean representativos.

Con respecto a la influencia de los elementos de microaleación en la densidad de precipitados, las imágenes mostradas (Figura 4.9, Figura 4.10 y Figura 4.11), sugieren que la composición química modifica notablemente el número de precipitados formados, ya que en los aceros con Mo se aprecia una mayor concentración de partículas finas (Figura 4.10 y Figura 4.11). Además, cabe mencionar que la adición de Mo también promueve la formación de precipitados más finos. El tamaño medio de los precipitados es de 6,2 nm en el acero Nb a la temperatura de bobinado de 700 °C, mientras que en el NbMo es de 3,6 nm. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en otros estudios [7]. Numerosos trabajos afirman que aquellos precipitados que se forman tras la transformación de la ferrita son más finos y se forman en mayor número cuanto mayor es el contenido en Mo [17]. La mayor fracción volumétrica de precipitados se debe a que el Mo reduce la fuerza impulsora necesaria para la nucleación de carburos y además aumenta el número de puntos de nucleación preferentes [18]. Asimismo, otros estudios confirman que la adición de Mo puede retrasar la precipitación de los carburos, favoreciendo que el Mo se mantenga en solución sólida y que precipite durante o tras la transformación y así conseguir una mayor contribución de la precipitación [19]. Por otro lado, la concentración de precipitados en las muestras del acero TiMo es significativamente superior a la observada en las muestras de los aceros Nb y NbMo, para todo el rango de temperatura de bobinado. Distintos estudios sugieren que el considerable efecto endurecedor que se observa en los aceros microaleados con Ti y Mo, se debe a la mayor efectividad de los carburos de Ti y Mo comparado con otros carburos como los compuestos por Ti y Nb [20,21]. En cuanto a la influencia de la temperatura de bobinado, Lee y col. [17] reportan una mayor densidad de precipitados a medida que se reduce la temperatura de bobinado, atribuible a una mayor densidad de dislocaciones típica de microestructuras bainíticas, las cuales pueden actuar como lugares de nucleación preferentes para los precipitados. Sin embargo, Isasti y col. [7] observaron que era a un temperatura de bobinado intermedia cuando se obtenía el máximo endurecimiento por precipitación, a la cual se obtiene una concentración de precipitados significativamente superior.

Aunque mediante la técnica de réplicas de extracción de carbono se pueden obtener datos acerca de la distribución de tamaños, este método presenta limitaciones a la hora de evaluar la distribución de los precipitados dentro de la matriz del material y la fracción volumétrica de los precipitados [22–24]. Por ello, la caracterización de la precipitación ha sido completada mediante el uso de foils electropulidos en los aceros TiMo y NbMo, ya que son en éstos donde mayor precipitación fina se ha observado en el estudio realizado mediante réplicas de carbono.

En la Figura 4.13 se muestran dos micrografías obtenidas por TEM correspondientes a

un foil obtenido a partir de la muestra con la temperatura de bobinado de 700 °C del acero TiMo. En la primera micrografía (Figura 4.13a), se observan precipitados de distintos tamaños, algunos de ellos dispuestos en filas. Mientras, en la Figura 4.13b, se puede observar la presencia de precipitados finos (de tamaño similar a los observados en las réplicas de carbono) dispuestos al azar por la matriz. Gracias al análisis de EDS (ver Figura 4.13c) se ha podido comprobar que dichos precipitados son carburos de titanio y pequeñas cantidades de molibdeno.

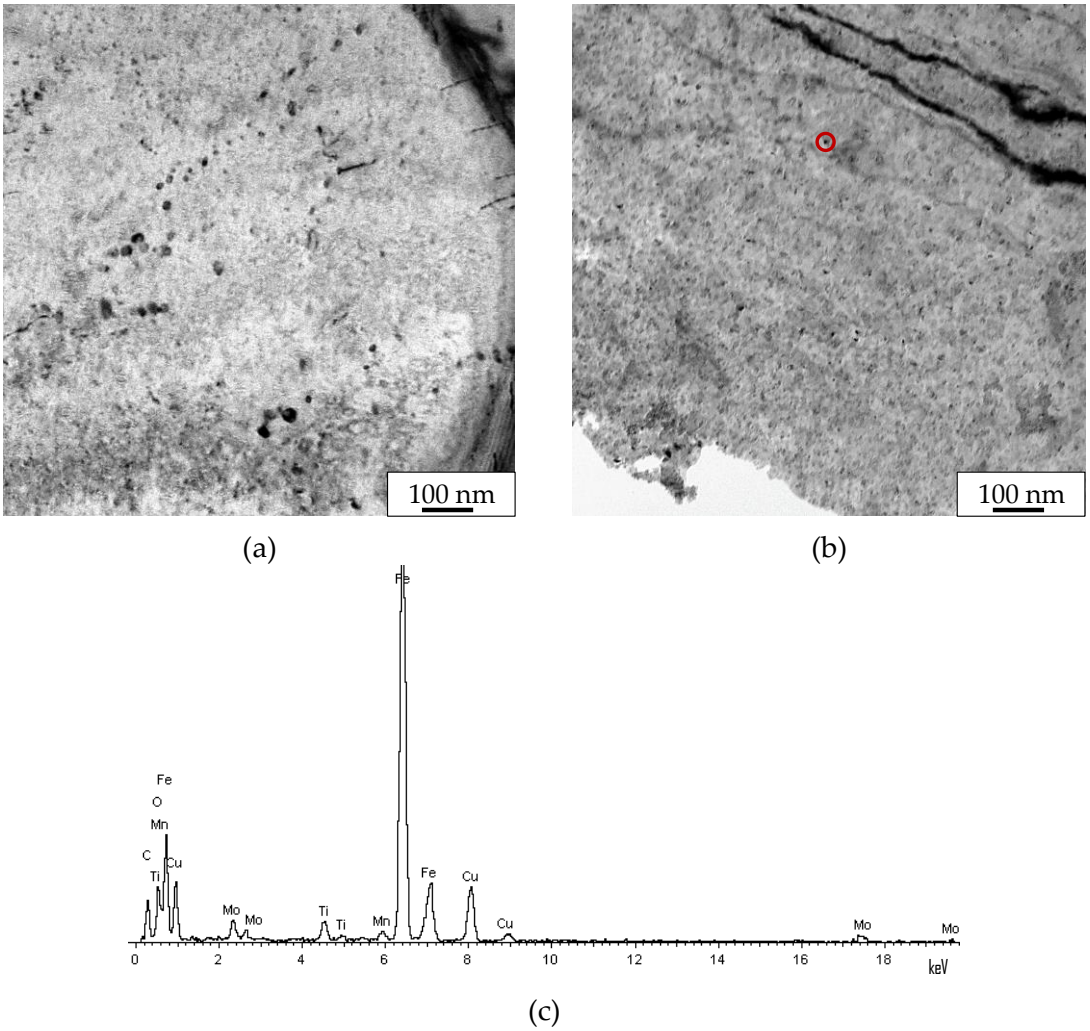
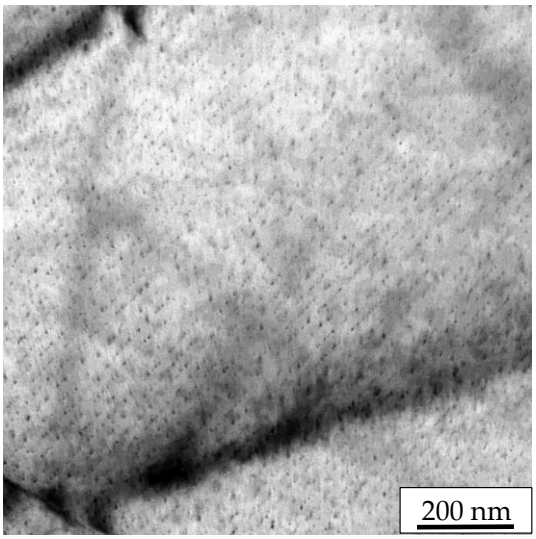
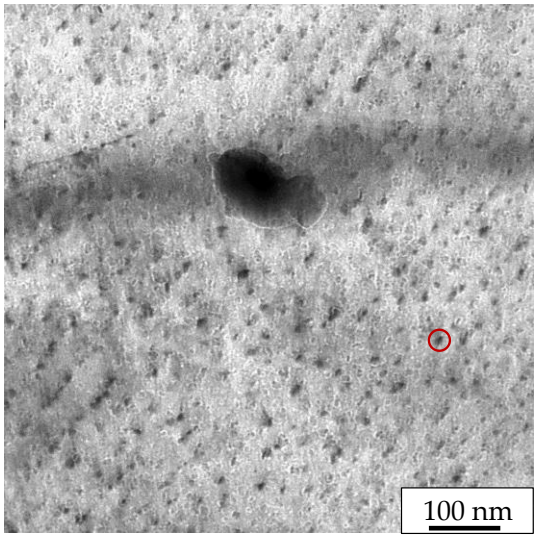


Figura 4.13. (a y b) Precipitación al azar observada en un foil electropulido correspondiente a la muestra del acero TiMo con temperatura de bobinado de 700 °C. c) Espectro EDS obtenido del precipitado marcado de la figura b.

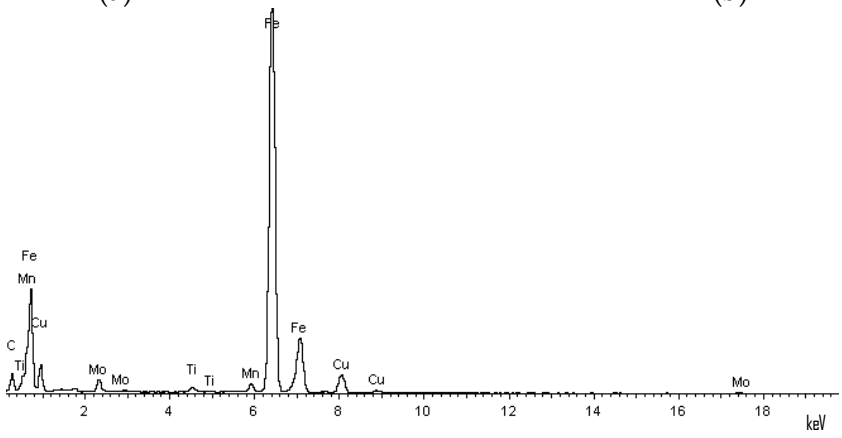
Además de los precipitados distribuidos al azar, también se han observado zonas donde la precipitación se encuentra dispuesta en filas. En la Figura 4.14a y b, se pueden observar precipitados finos de entre 2 y 10 nm, dispuestos en filas paralelas. A este tipo de precipitación se le denomina interfásica y se caracteriza por la formación de partículas en la intercara austenita/ferrita a medida que ésta avanza por el material durante la transformación [25]. Se observa como los precipitados se encuentran ordenados en filas y que éstas se encuentran separadas por una distancia aproximadamente constante. El análisis EDS realizado a estos precipitados (ver Figura 4.14c) indica que, al igual que los precipitados dispuestos al azar, son pequeños carburos de Ti con Mo residual.



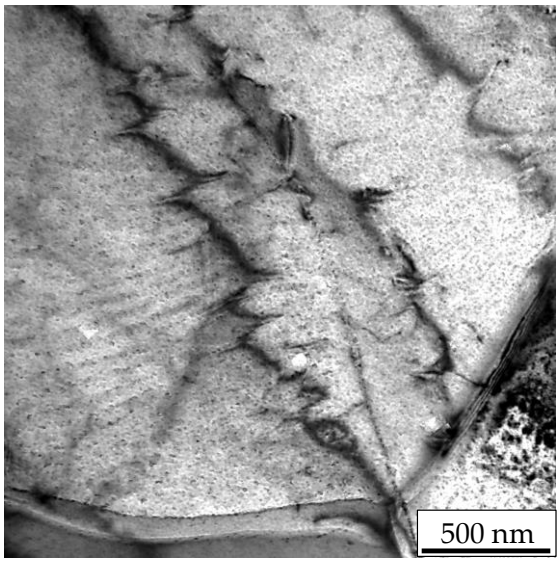
(a)



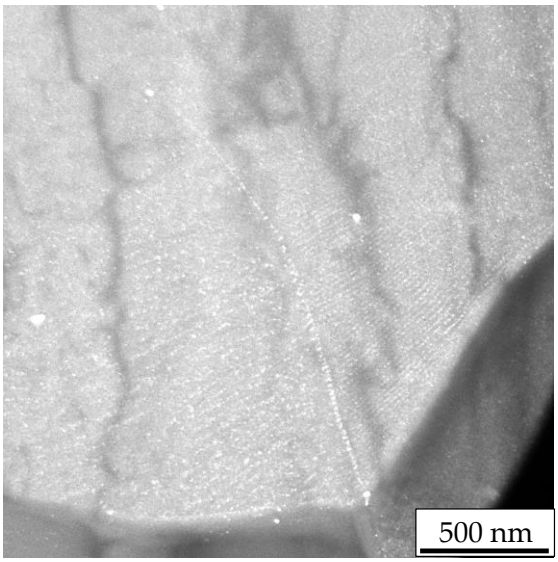
(b)



(c)



(c)



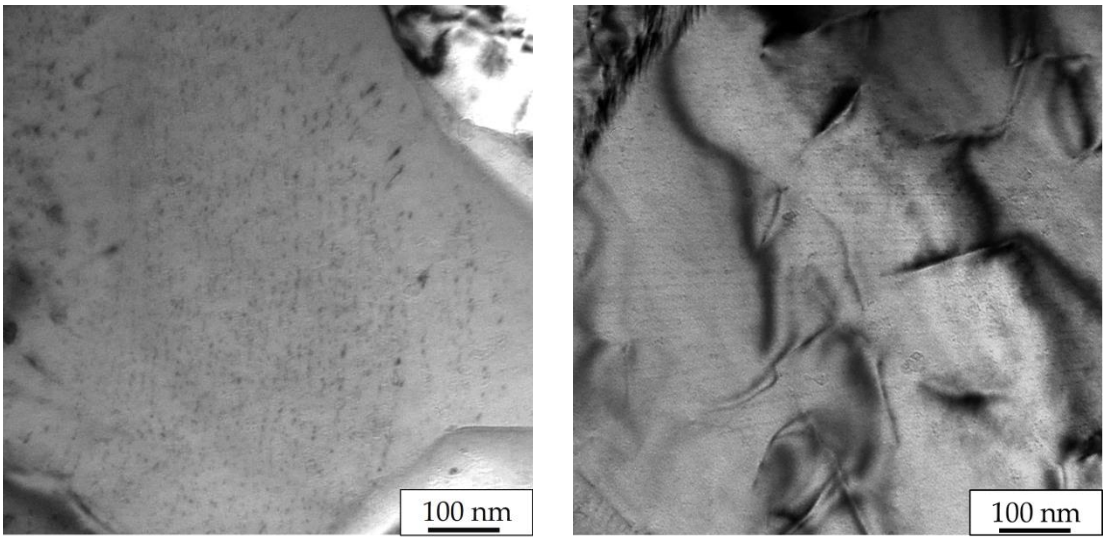
(d)

Figura 4.14. (a y b) Precipitación interfásica observada en un foil electropulido correspondiente a la muestra del acero TiMo a la temperatura de bobinado de 700 °C, c) Espectro EDS obtenido del precipitado marcado de la figura b. d) Imágenes de campo claro y e) campo oscuro donde se observa precipitación interfásica y al azar.

En la Figura 4.14d y e se muestran imágenes en campo claro y en campo oscuro, respectivamente, de una zona donde se pueden observar dos tipos de precipitación. Las imágenes de campo oscuro se obtienen a partir de los haces de electrones difractados, por lo que sólo las zonas cristalinas correspondientes a los haces difractados aparecerán contrastadas frente al resto de la muestra [26]. Al observar con mayor detalle la Figura 4.14e se pueden observar precipitados dispuestos en filas paralelas (precipitados formados durante la transformación de la austenita a ferrita), y precipitados ligeramente más gruesos situados en una subjunta de grano.

A partir de las distintas micrografías obtenidas de zonas donde había presencia de precipitación interfásica se ha podido estimar un valor medio de espaciado entre filas y de tamaño. El espaciado medio es de 30 nm y el tamaño medio es de 7,2 nm, ligeramente superior al observado en las réplicas de carbono para la misma muestra.

Con el fin de estudiar el efecto de la temperatura de bobinado sobre la precipitación interfásica, se preparó una muestra a una temperatura de bobinado de 650 °C del acero TiMo. En la Figura 4.15a y b, se presentan dos micrografías obtenidas por TEM de una muestra del acero TiMo bobinada a 650 °C. Al comparar las micrografías de las muestras con la temperatura de bobinado de 700 y 650 °C (Figura 4.14 y Figura 4.15), en ambas se puede observar precipitación de tipo interfásica, aunque se aprecian algunas diferencias. Por un lado, los precipitados observados a la temperatura de bobinado de 650 °C son tan finos que en muchos casos hace imposible medir con precisión su tamaño y por otro, la separación entre filas de precipitados también se ve reducida, a una distancia media de 15 nm. Dichas tendencias son similares a las observadas por otros autores en recientes publicaciones [27].

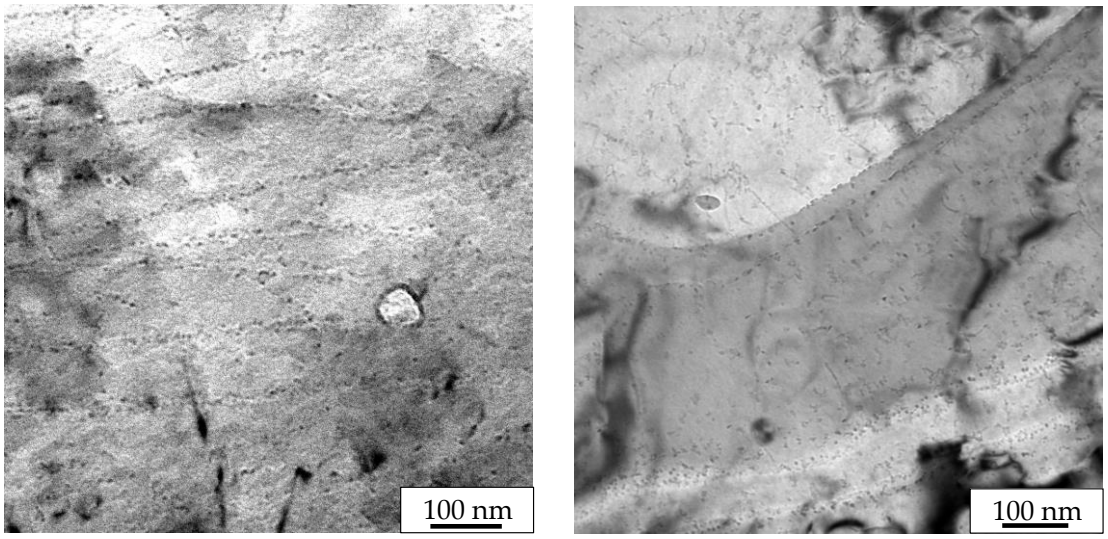


(a) (b)

Figura 4.15. Precipitación interfásica en muestras del acero TiMo bobinadas a 650 °C.

También se han analizado foils de muestras correspondientes a la temperatura de bobinado de 600 °C. En la Figura 4.16a y b se muestran dos ejemplos de la precipitación observada en uno de los foils. Al estudiar ambas micrografías, se distingue una mezcla

entre precipitados alineados (Figura 4.16a) y otros distribuidos al azar (Figura 4.16b). Aquellos que forman filas, presentan un mayor espacio entre líneas que los observados a temperaturas de bobinado superiores (ver Figura 4.14 y Figura 4.15). Sin embargo, el tamaño medio de los precipitados medidos a la temperatura de bobinado de 600 °C, es ligeramente más pequeño que los medidos a 700 °C (5,3 y 7,2 nm respectivamente, ambos valores ligeramente superiores a los obtenidos a partir de las réplicas de carbono).



(a) (b)

Figura 4.16. Micrografías obtenidas mediante TEM a partir de un foil electropulido de una muestra del acero TiMo con una temperatura de bobinado de 600 °C.

Chen y col. [28] reportan que la ferrita quasipoligonal tiene una baja relación entre σ_{ys}/σ_T y una alto endurecimiento por deformación en comparación con otro tipo de ferritas. La combinación entre ferrita quasipoligonal y nano-precipitados dispersos proporcionan un favorable efecto endurecedor. Numerosos estudios apoyan el hecho de que se puede dar la formación de precipitación interfásica y al azar bajo diferentes condiciones termomecánicas [20,29]. Tras analizar diferentes tiempos de precipitación, Ariga y col. [30] reportaron que el ratio entre precipitación al azar e interfásica es superior a 0,8 cuando se emplean temperaturas de mantenimiento comprendidas entre 500 y 600 °C. La influencia de ambos tipos de precipitación en las propiedades mecánicas también ha sido objeto de estudio. Xu y col. [31] han evaluado la influencia de ambos tipos de precipitación en el movimiento de las dislocaciones en granos de ferrita y se han llevado a cabo ensayos nanomecánicos. Mukherjee y col. [32] han revelado la coexistencia de *nanoclusters* y partículas de precipitados y determinaron que una distribución bimodal de precipitados más groseros (8-10 nm) pueden coexistir con *nanoclusters* (3 nm) distribuidos en filas.

Por último, también se han analizado foils obtenidos de muestras del acero NbMo con temperaturas de bobinado de 700 y 600 °C. En la Figura 4.17a y c se muestran dos ejemplos de la precipitación observada en muestras con temperatura de bobinado de 700 y 600 °C del acero NbMo, respectivamente. También se incluyen dos espectro de EDS (Figura 4.17b y c) de dos precipitados encontrado en cada una de las muestras.

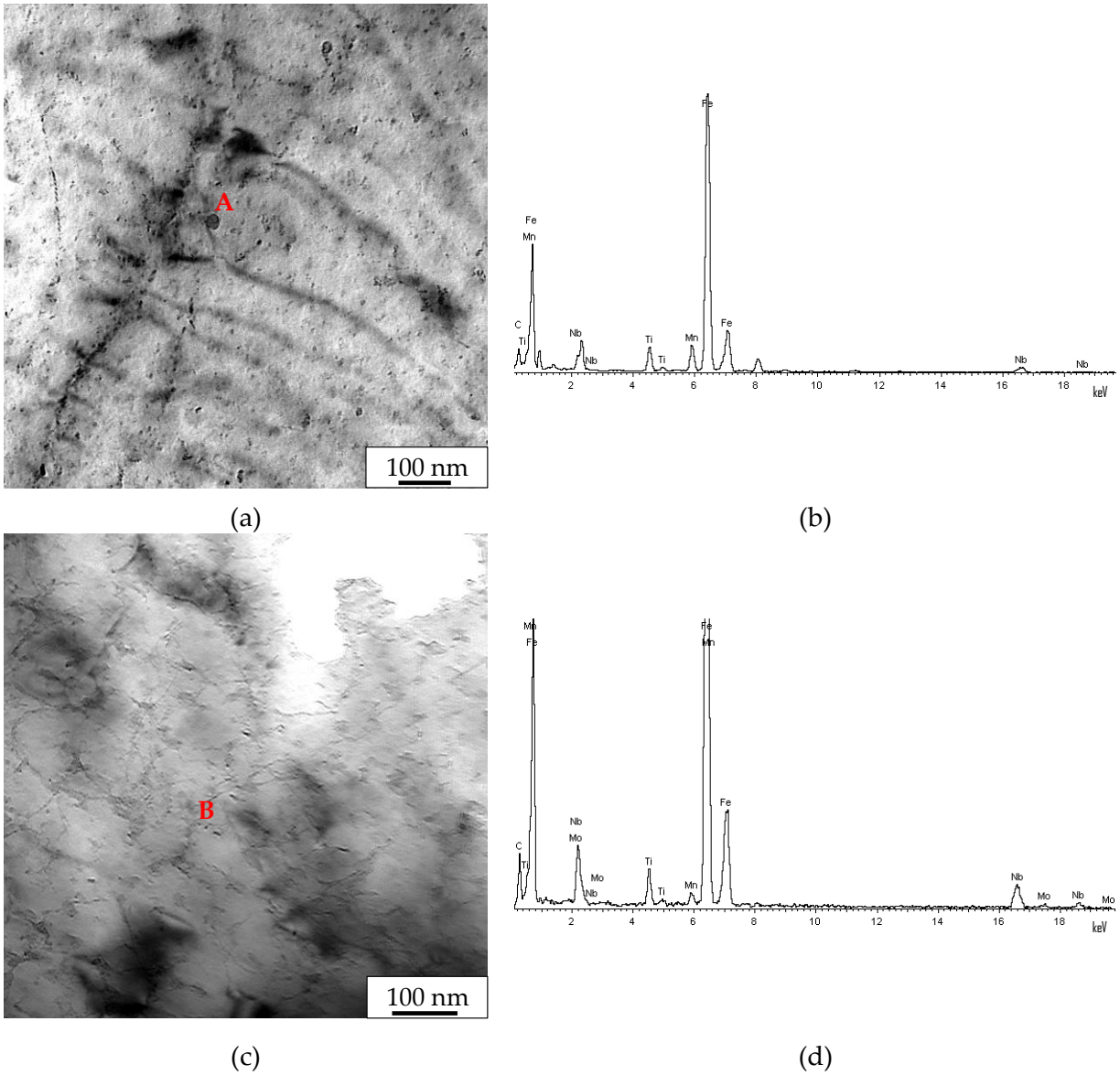


Figura 4.17. (a y c) Micrografías obtenidas mediante TEM a partir de foils electropulidos de muestras del acero NbMo bobinado a 700 y 600 °C, respectivamente. (b y d) espectros EDS de los precipitados A y B observados en las muestras bobinadas a 700 y 600 °C, respectivamente.

En ninguna de las muestras del acero NbMo se ha observado presencia de precipitación interfásica. Además, el número de precipitados no es lo suficientemente elevado como para obtener datos contrastados de tamaño medio. Ello se puede deber por un lado, a que cuanto menor sea la temperatura de bobinado menor será el tamaño medio de los precipitados [15,17] y por lo tanto más difícil será verlos en el foil. Por otro lado, a la temperatura de bobinado de 600 °C la microestructura tiene una mayor concentración de dislocaciones, lo que dificulta la observación de precipitados finos en la matriz. En cuanto a la composición, análisis EDS realizados a diferentes precipitados muestran que los precipitados de mayor tamaño, formados antes de la transformación de austenita a ferrita, están compuestos principalmente por Nb (Figura 4.17b), mientras que los de menor tamaño, muestran en su composición tanto Nb como Mo (Figura 4.17d)

4.1.4 Segundas fases

Además del mencionado efecto de la microestructura en las propiedades mecánicas, la presencia de segundas fases duras como la perlita y las islas MA afectan tanto a las propiedades de tracción como a las de tenacidad. Como se ha indicado anteriormente, la presencia de islas MA se limita sólo a aquellos aceros microaleados con Mo, a las temperaturas de bobinado más elevadas (600 y 700 °C). En cuanto a la perlita, todos los aceros presentan perlita en su microestructura en las muestras bobinadas a 700 °C. Tanto la morfología como el tamaño de las fases secundarias difieren en función de la temperatura de bobinado. Para realizar el análisis de tamaño y la morfología de las islas MA en las diferentes muestras, se utilizó el ataque Le Pera, que oscurece la matriz, mientras las islas MA se revelan de color blanco. En la Figura 4.18 se exponen diferentes micrografías correspondientes a los aceros NbMo (a y b) y TiMo (c y d), a las temperaturas de bobinado de 600 (a y c) y 700 °C (b y d). En la Tabla 4.1 se muestran los valores del tamaño medio de las islas MA, así como la fracción de cada una de las fases secundarias presentes en cada condición.

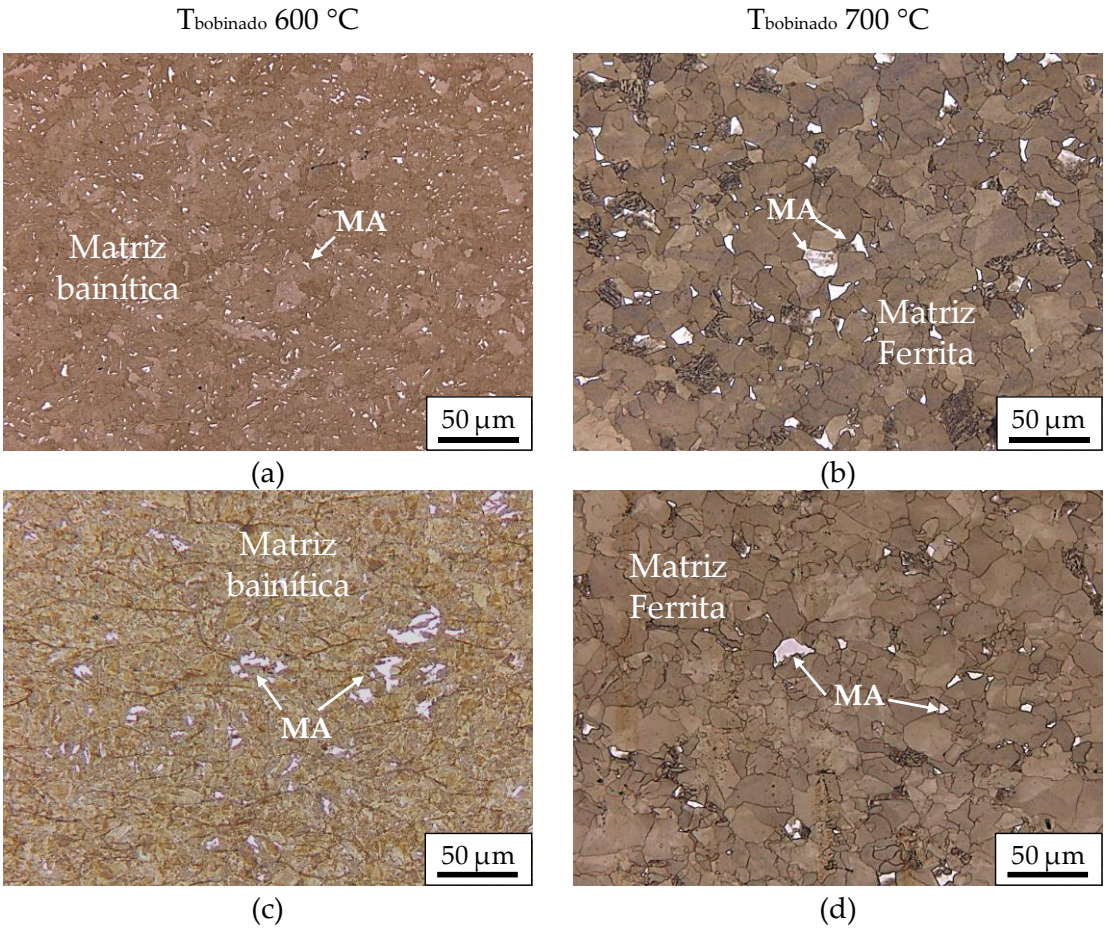


Figura 4.18. Micrografías de muestras atacadas con Le Pera de los aceros (a y b) NbMo y (c y d) TiMo obtenidas a las temperaturas de bobinado de (a y c) 600 °C y (b y d) 700 °C.

Como se puede observar al comparar la Figura 4.18a y b, los tamaños de dichas islas varían considerablemente al aumentar la temperatura de bobinado de 600 a 700 °C, donde las islas MA alcanzan valores medios de 1,2 y 2,5 µm, respectivamente. También

se observa que la formación de perlita se limita a la temperatura de bobinado es de 700 °C. En cuanto al acero TiMo (Figura 4.18a y b), no se ve una variación significativa en el tamaño de las islas MA al reducir la temperatura de bobinado, pero sí una ligera bajada en la fracción observada. Para la temperatura de bobinado más baja (500 °C), debido a la baja difusividad del carbono en esas condiciones, no se observan islas MA en ninguno de los dos aceros. En los aceros con Mo (Nb y NbMo), a medida que desciende la temperatura de bobinado la difusividad del carbono se ve reducida, dando lugar a estructuras no poligonales y a que la concentración de C en la austenita no transformada sea menor [33]. Este mecanismo promueve la formación de islas MA de menor tamaño.

Tabla 4.1. Tamaño medio de islas MA y fracción de islas MA y de perlita para cada uno de los aceros y de temperatura de bobinado.

Acero	$T_{bobinado}$ (°C)	Tamaño medio de islas MA (μm)	Fracción de islas MA (%)	Fracción de perlita (%)
Nb	700	0	0	5,3
NbMo	700	2,5	2,3	13,9
	600	1,2	2,7	0
TiMo	700	1,9	1,7	3,9
	600	2,1	1,1	0

4.2 Comportamiento mecánico

En este apartado se presentan los resultados de los ensayos de dureza, tracción y Charpy realizados a las distintas muestras. Todos los ensayos se han llevado a cabo bajo las condiciones que se recogen en el apartado 3.4. En todos los casos, se ha analizado la influencia que tienen la composición y la temperatura de bobinado sobre las propiedades mecánicas finales.

4.2.1 Medidas de dureza

En la Figura 4.19 se muestra la evolución de la dureza de los distintos aceros en función de la temperatura de bobinado. Se aprecian tres niveles de dureza dependiendo de la composición del acero, siendo en el acero Nb donde se consiguen los valores de dureza más bajos, seguido del acero NbMo y del TiMo. Al comparar los resultados del acero Nb y con los del NbMo, se observa que la adición de Mo aporta un endurecimiento significativo. A modo de ejemplo, a la temperatura de bobinado intermedia de 600 °C, los valores del acero Nb y del NbMo, son 184 y 213 HV, respectivamente. Este aumento de la dureza se debe principalmente a que el Mo favorece la formación de segundas fases de elevada dureza, como las islas MA, y fases no poligonales o bainíticas caracterizadas por una mayor concentración de dislocaciones. El acero TiMo, es en el que se consiguen los niveles de dureza más elevados en todo el rango de temperaturas de bobinado, a pesar de que su microestructura no sea tan fina (ver Figura 4.5), ni su fracción de islas MA tan elevada (ver Tabla 4.1) como en el caso del acero NbMo. Por lo tanto, su elevada dureza se debe a la alta densidad de finos precipitados dispersos por la matriz.

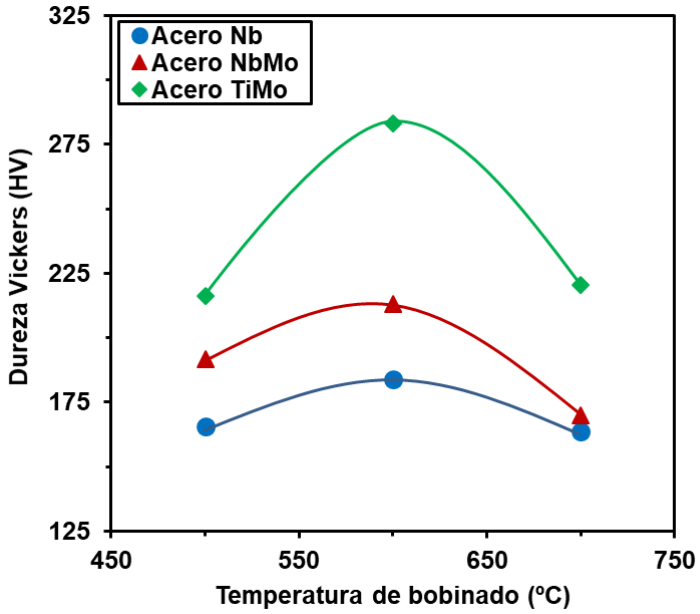


Figura 4.19. Valores de dureza en función de la temperatura de bobinado.

Por otro lado, en lo referente a la influencia de la temperatura de bobinado, todos los materiales muestran tendencias similares. Al reducir la temperatura de bobinado de 700 a 600 °C, se produce un aumento de la dureza. Este aumento en la dureza se puede deber al afino que se observa en la microestructura, así como a la formación de estructuras más complejas al reducir la temperatura de bobinado. Sin embargo, la disminución de la temperatura de bobinado de 600 a 500 °C trae consigo una bajada considerable en la dureza. Por ejemplo, las muestras del acero TiMo bobinadas a 600 y 500 °C muestran unos valores de dureza de 283 y 216 HV, respectivamente. En este caso, al reducir la temperatura de bobinado de 600 a 500 °C, no se observa grandes cambios en la microestructura en ninguna composición, pero sí en la precipitación, cuya contribución es máxima a temperaturas de bobinado comprendidas entre 600 y 650 °C [34–36]. Esta menor concentración de precipitados, observada en el estudio de la precipitación realizado mediante réplicas de carbono (ver Figura 4.11), explicaría la reducción en la dureza de los distintos aceros a la temperatura de bobinado de 500 °C.

4.2.2 Propiedades de tracción

Se han realizado ensayos de tracción a las probetas cilíndricas mecanizadas a partir de las probetas de compresión plana. Las condiciones de los ensayos vienen definidas en el apartado 3.4.2. Primeramente, en la Figura 4.20a, b y c se muestran las curvas tensión-deformación correspondientes a todos los aceros estudiados, a la temperatura de bobinado de 700, 600 y 500 °C, respectivamente. En ellas se puede observar que los niveles más elevados de límite elástico y resistencia a tracción se obtienen, para todas las temperaturas de bobinado, en el acero TiMo, seguido del NbMo y del Nb. Estudiando con más detalle los tres gráficos de la Figura 4.20 se observa que las curvas correspondientes al acero Nb muestran un comportamiento discontinuo (*plateau*),

atribuible a una microestructura ferrítica con una baja densidad de dislocaciones [37]. Sin embargo, las curvas de los aceros NbMo y TiMo muestran un comportamiento continuo, sin presencia de *plateaux*. Estudios previos sugieren que dicho comportamiento se debe a la presencia de una fracción volumétrica de fases secundarias (islas MA) en la microestructura, que promueven la formación de dislocaciones móviles en las juntas entre las fases secundarias y las adyacentes [38]. Por otro lado, al comparar las curvas obtenidas a diferentes temperaturas de bobinado, se aprecia claramente que a la temperatura de bobinado intermedia de 600 °C, se obtienen los valores más elevados de límite elástico y resistencia a tracción. Dicha mejora en propiedades es más pronunciada en el acero TiMo (Figura 4.20c).

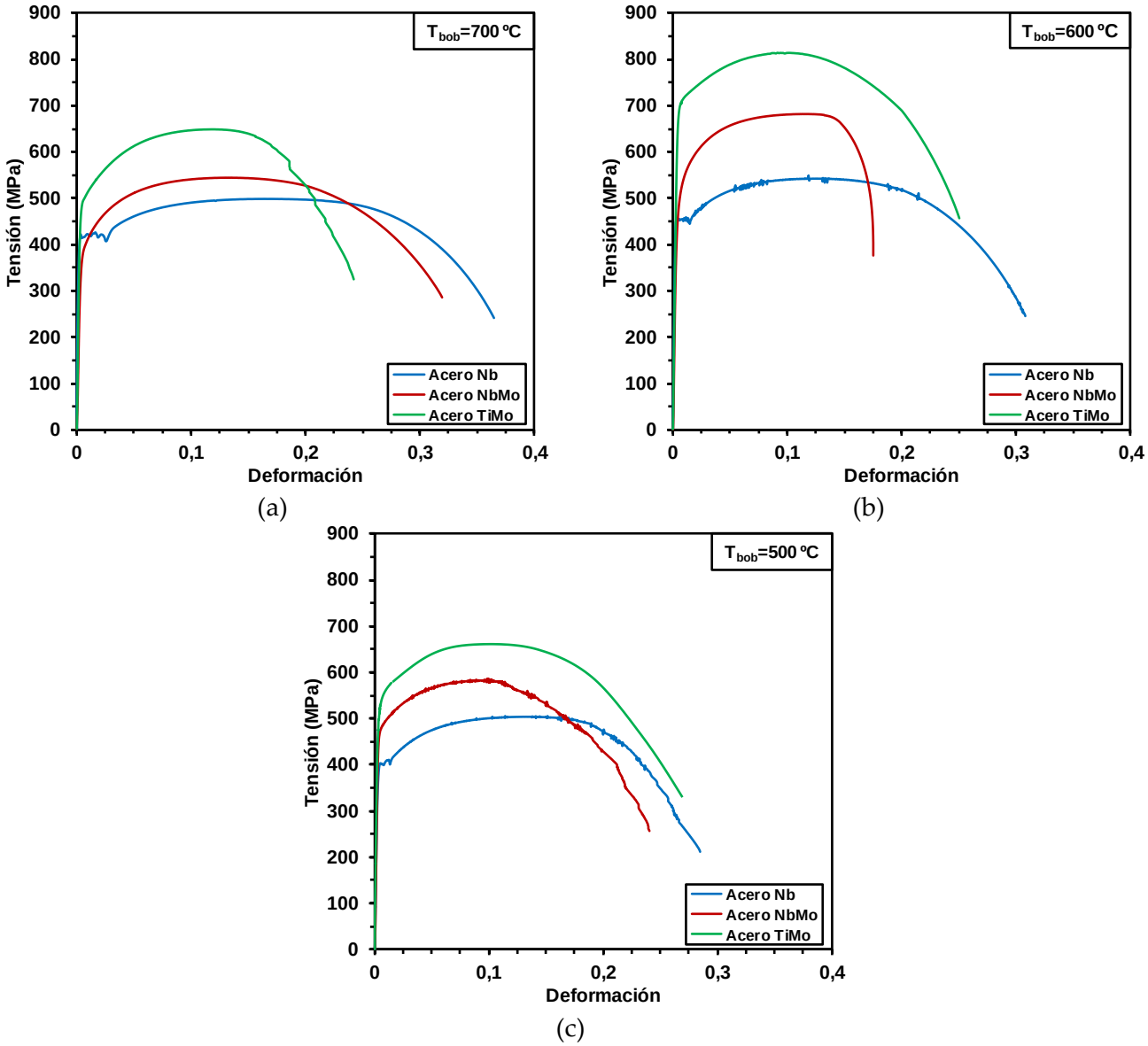
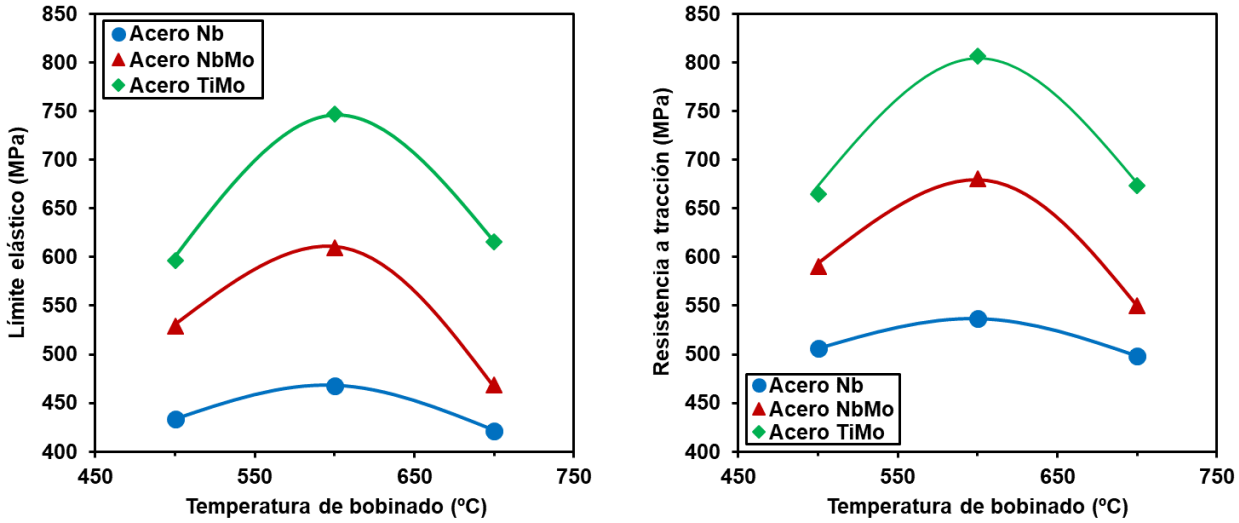


Figura 4.20. Curvas ingenieriles tensión-deformación de todos los aceros estudiados a la temperatura de bobinado de a) 700, b) 600 y c) 500 °C.

A partir de las curvas mostradas en la Figura 4.20, se han obtenido los valores de las propiedades de tracción de las diferentes composiciones y diferentes temperaturas de

bobinado. En la Figura 4.21a y b se han graficado los valores de límite elástico y resistencia a tracción de los diferentes aceros en función de la temperatura de bobinado. En la Tabla 4.2, se recogen los valores de límite elástico (σ_{ys}), resistencia a tracción (σ_T), elongación (E), reducción de área (RA) y la relación σ_T/RA. Al igual que en los resultados de los ensayos de dureza (Figura 4.19), en los gráficos de la Figura 4.21, se observan tres niveles de resistencia en función de la composición. La adición del Mo al acero Nb promueve el aumento de las propiedades de tracción (tanto límite elástico como resistencia a tracción). Ello se debe principalmente al efecto que tiene el Mo sobre la microestructura y la precipitación. El Mo favorece la formación de microestructuras más finas, ya que retrasa las cinéticas de recristalización [39]. Al mismo tiempo, disminuye las temperaturas de inicio de transformación, lo que da lugar a la formación de estructuras más complejas con una mayor densidad de dislocaciones [40,41]. Además, gracias al molibdeno se forma una mayor cantidad de precipitados más finos que contribuyen al aumento de las propiedades de tracción [42–44]. Por otro lado, en el acero TiMo, además de los efectos del Mo, el uso combinado de titanio y molibdeno como elementos microaleantes favorece la formación de precipitados finos distribuidos por la matriz con los que se consigue un mayor nivel de resistencia [45,46].



(a) (b)

Figura 4.21. Evolución de a) límite elástico y b) resistencia a tracción en función de la temperatura de bobinado.

Por otro lado, la disminución de la temperatura de bobinado promueve la formación de microestructuras más finas (Figura 4.5) y de morfología más bainítica con una mayor densidad de dislocaciones (Figura 4.8). A ello se debe el aumento de propiedades que se observa cuando la temperatura de bobinado se reduce de 700 a 600 °C. Sin embargo, cuando se bobina a 500 °C, los valores de σ_{ys} y σ_T se ven reducidos, aunque el tamaño de grano sea igual o menor que a las otras temperaturas de bobinado (Figura 4.5). Ello se puede asociar a que a la temperatura de bobinado intermedia se alcanza el equilibrio entre una microestructura fina y una precipitación máxima.

Por lo tanto, los valores máximos de límite elástico y resistencia a la tracción se han

obtenido en los aceros NbMo y TiMo en las muestras bobinadas a 600 °C. En el caso del acero TiMo, las muestras bobinadas a 600 °C presentan unos valores de límite elástico y resistencia a la tracción de 747 y 807 MPa, respectivamente. Funakawa y col. [47] reportan el potencial de mejora que muestran los aceros microaleados con titanio y molibdeno debido a la precipitación interfásica. En ese estudio se propone un incremento en la resistencia de entre 300 y 350 MPa, de 2 a 3 veces superior a lo esperado en aquellos casos donde la precipitación se encuentra distribuida al azar. Otros autores afirman que las propiedades máximas de resistencia se obtienen a temperaturas de bobinado de cercanas a 630 °C [48].

En cuanto a elongación se refiere (ver Tabla 4.2), el valor máximo se obtiene para el acero Nb, alcanzando valores del 39% al utilizar temperaturas de bobinado de 500 y 700 °C. Al bobinar a la temperatura intermedia, el valor de elongación se ve reducido hasta un 33%. En el caso del acero NbMo, la presencia de islas MA en su microestructura hace que los valores de elongación al bobinar a 600 y 700 °C se mantengan prácticamente constantes (elongación de 26 y 28% respectivamente). Sin embargo, al bobinar a 500 °C, debido a que en la microestructura no se observa la presencia de islas MA, el valor de elongación aumenta hasta alcanzar un 33%. En el caso del TiMo, sin embargo, la elongación se mantiene prácticamente constante (alrededor del 27%) al variar la temperatura de bobinado, incluso en el caso en el que se obtiene un límite elástico máximo de 747 MPa. Estos resultados sugieren que la combinación entre matriz ferrítica y carburos de titanio finos, la cual se consigue al utilizar Ti y Mo como elementos de aleación, son una posible ruta para conseguir un material con alto límite elástico y una buena conformabilidad en frío. Para evaluar este efecto, se utiliza la relación entre la resistencia a tracción (σ_T) y la reducción de área sufrida por la probeta. De esa manera se obtiene un valor aproximado del área bajo la curva tensión-deformación. Al comparar los valores de dicha relación para los distintos aceros (Tabla 4.2), se observa que mientras para los aceros Nb y NbMo todos los valores son cercanos a 6, en el caso del acero TiMo todos los valores son superiores a 8, alcanzando el valor máximo de 10,2 en la muestra con la temperatura de bobinado de 600 °C.

Tabla 4.2. Valores de límite elástico (σ_{ys}), resistencia a tracción (σ_T), elongación (E), reducción de área (RA) y relación σ_T/RA para los aceros Nb, NbMo y TiMo y todas las temperaturas de bobinado.

Acero	$T_{bobinado}$ (°C)	σ_{ys} (MPa)	σ_T (MPa)	E (%)	RA (%)	σ_T/RA
Nb	700	421	498	39	87	5,7
	600	468	536	33	89	6,0
	500	434	506	39	89	5,7
NbMo	700	468	550	28	82	6,7
	600	610	681	26	85	8,0
	500	529	590	33	90	6,6
TiMo	700	616	674	29	82	8,2
	600	747	807	27	79	10,2
	500	597	665	26	83	8,0

4.2.3 Propiedades de tenacidad

En la Figura 4.22 se muestra la variación de la energía absorbida en función de la temperatura de ensayo para los tres aceros y la temperatura de bobinado de 700 °C. La curva se ha ajustado a los puntos experimentales utilizando el algoritmo del tangente hiperbólico propuesto por Wallin [49].

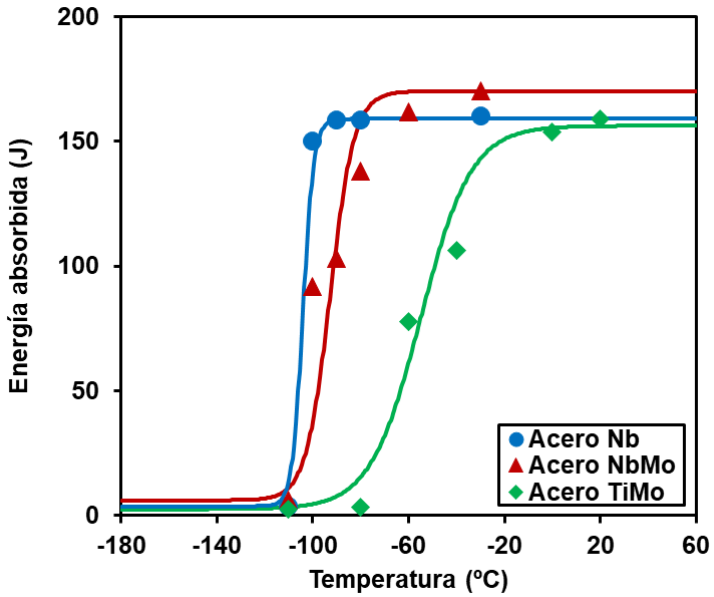
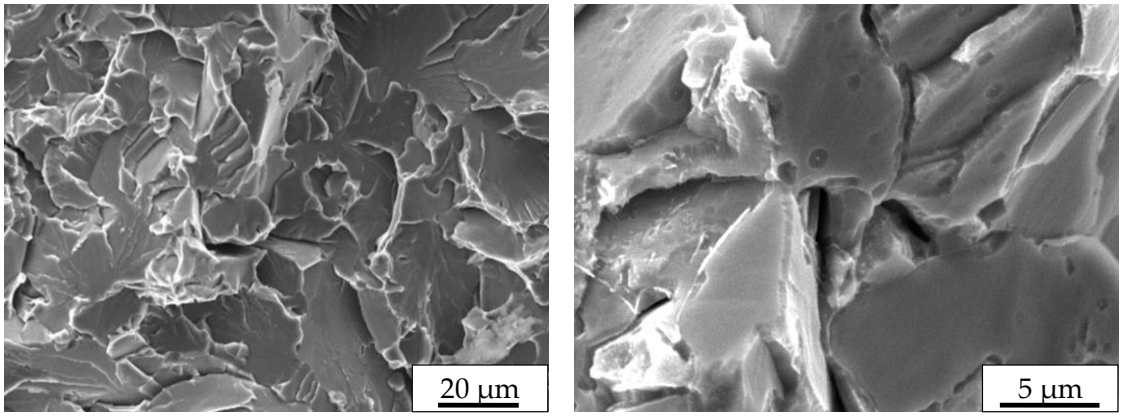


Figura 4.22. Energía absorbida en función de la temperatura de ensayo para los tres aceros bobinados a 700 °C.

En cuanto al efecto de la composición química, es en el acero Nb donde se obtiene la menor ITT (50% DB) (-109 °C), seguido del acero NbMo (-94 °C) y del TiMo (-51 °C). Esto permite confirmar que el acero Nb muestra mejores propiedades de tenacidad tras un bobinado a 700 °C, en comparación con los aceros NbMo y TiMo. En los aceros Nb y NbMo, la transición entre comportamiento dúctil y frágil se produce en un estrecho rango de temperaturas. En cambio, en el acero TiMo el rango de temperaturas es considerablemente mayor.

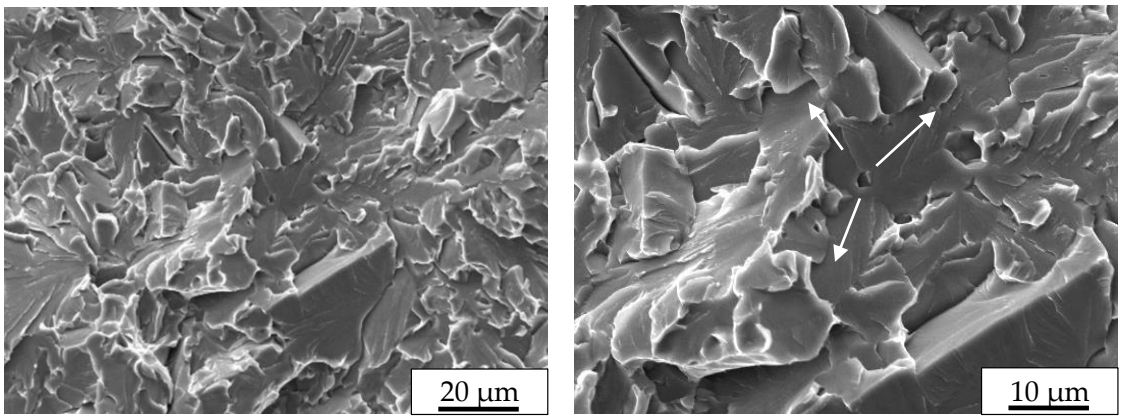
Se ha llevado a cabo un detallado examen fractográfico de las probetas de Charpy, con el propósito de clasificar y evaluar las posibles causas del inicio de la fractura y las características microestructurales de las zonas adyacentes. Para ello, se han analizado mediante SEM las fracturas de aquellas muestras con un comportamiento 100% frágil, obtenidas de los ensayos realizados a -110 °C de los aceros Nb y TiMo. En la Figura 4.23 se muestran micrografías obtenidas a diferentes aumentos de la fractura correspondiente a la muestra bobinada a 700 °C del acero Nb. En la Figura 4.23a se muestra la superficie de la fractura, pero en ella no se aprecia cual es la causa de la fractura. Para encontrar el origen se tuvo que atacar levemente la superficie (Figura 4.23b). Una vez atacada la superficie se puede intuir que el origen de la fractura puede ser un pequeño carburo.



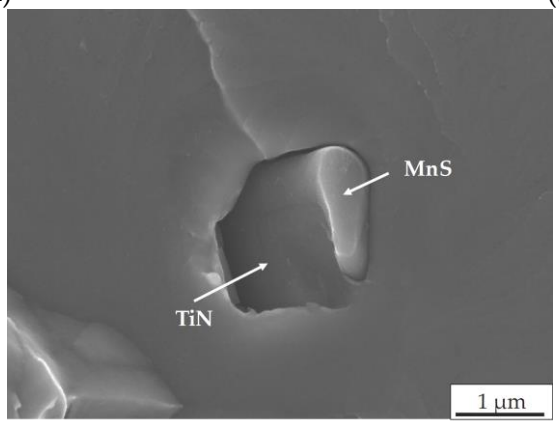
(a) (b)

Figura 4.23. Imágenes a diferentes aumentos de la fractura correspondientes a la muestra bobinada a 700 °C del acero Nb ensayada a -110 °C.

En la Figura 4.24 se muestran varias micrografías de la fractura de la muestra bobinada a 700 °C correspondiente al acero TiMo. En este caso, el origen de la fractura es una inclusión. El espectro de EDS de la inclusión indica que está compuesta por un nitruro de titanio y un sulfuro de manganeso.



(a) (b)



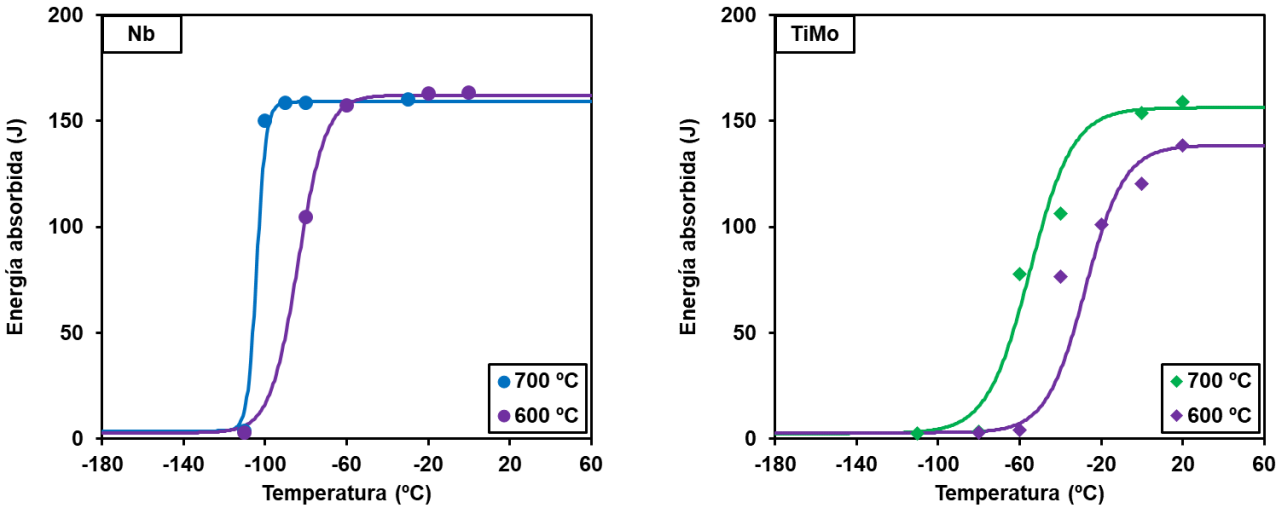
(c)

Figura 4.24. Imágenes a diferentes aumentos de la fractura correspondiente a la muestra bobinada a 700 °C del acero TiMo ensayada a -110 °C.

Para estudiar la influencia de la temperatura de bobinado en las propiedades de

tenacidad, se llevaron a cabo ensayos de Charpy con probetas obtenidas de los aceros Nb y TiMo bobinadas a 600 °C. En la Figura 4.25a y b se muestran las curvas de la energía absorbida en función de la temperatura de ensayo para las muestras bobinadas a 600 y 700 °C, de los aceros Nb y TiMo, respectivamente. En el caso del acero Nb (Figura 4.25a), al reducir la temperatura de bobinado, la curva se desplaza hacia temperaturas más elevadas, y por lo tanto la ITT (50% DB) del material aumenta, mostrando un empeoramiento en propiedades de tenacidad. Concretamente, la ITT (50% DB) aumenta 25 °C, pasando de -109 °C al bobinarla a 700 °C a -84 °C al hacerlo a 600 °C. Además del valor de la ITT (50% DB) también cambia la forma de la curva. Mientras al bobinar a 700 °C la curva es prácticamente vertical (la transición entre ambos comportamientos tiene lugar en un rango de temperaturas muy estrecho), al bobinar a 600 °C la curva se inclina, haciendo que la transición no sea tan brusca. Por otro lado, se comprueba que la temperatura de bobinado apenas tiene influencia en el valor del *plateau* superior en el acero Nb.

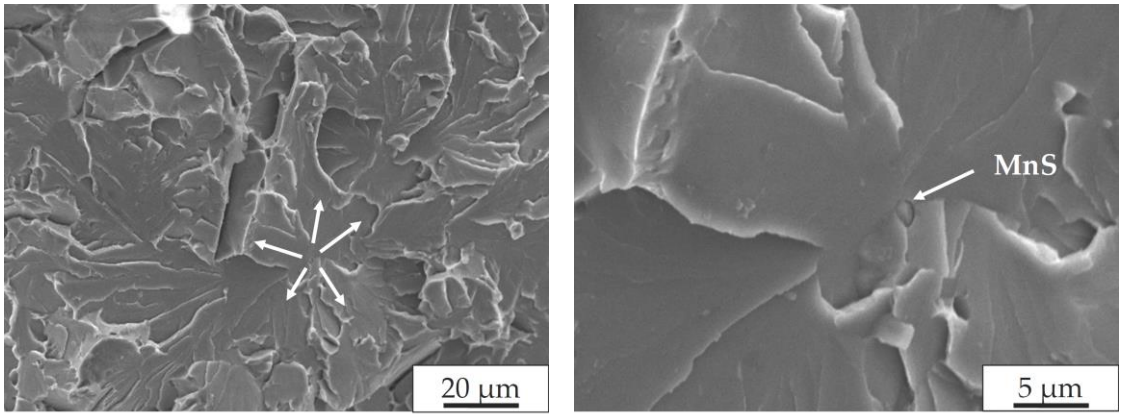
En el caso del acero TiMo (Figura 4.25b), al reducir la temperatura de bobinado la forma de la curva apenas varía. Ésta se ve desplazada hacia temperaturas más elevadas, aumentando la ITT (50% DB) de -51 °C al bobinar a la temperatura más elevada (700 °C), hasta -30 °C cuando se bobina a la temperatura intermedia (600 °C). Además, el valor de la energía máxima absorbida se ve reducido en 20 J, pasando de 158 a 138 J al reducir la temperatura de bobinado.



(a) (b)

Figura 4.25. Energía absorbida frente a temperatura de ensayo de muestras bobinadas a 600 y a 700 °C del acero a) Nb y b) TiMo.

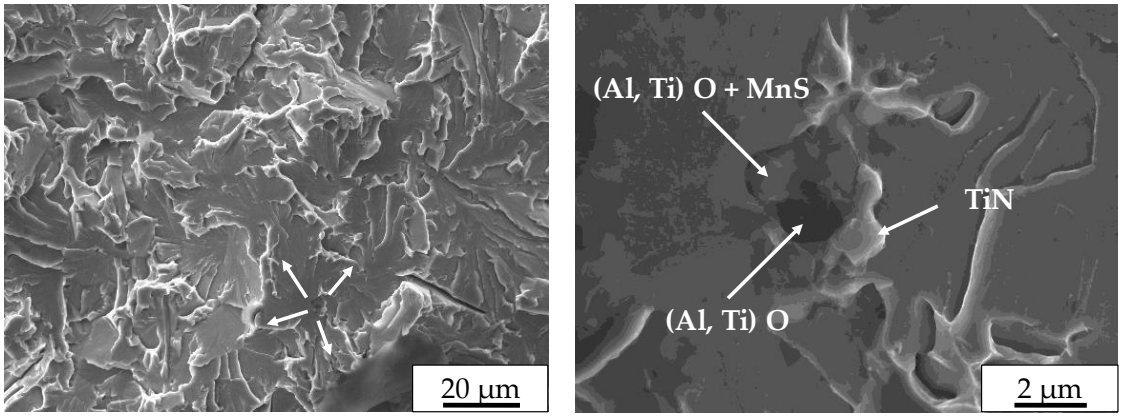
También se han analizado las fracturas de las muestras bobinadas a 600 °C de los aceros Nb y TiMo. En la Figura 4.26 se muestran dos micrografía de la fractura correspondiente a la muestra bobinada a 600 °C del acero Nb. Gracias al análisis fractográfico realizado se ha comprobado que el origen de la fractura en este caso es un sulfuro de manganeso (MnS).



(a) (b)

Figura 4.26. Imágenes a diferentes aumentos de la fractura correspondiente a la muestra bobinada a 600 °C del acero Nb ensayada a -110 °C.

En la Figura 4.27 se muestran las imágenes obtenidas a partir del examen fractográfico realizado a la muestra bobinada a 600 °C del acero TiMo. En ellas se puede observar cómo el origen de la fractura en este caso es una inclusión formada por un nitruro de titanio (TiN), óxido rico en titanio y aluminio y sulfuro de manganeso.



(a) (b)

Figura 4.27. Imágenes a diferentes aumentos de la fractura correspondiente a la muestra bobinada a 600 °C del acero TiMo ensayada a -80 °C.

Teniendo en cuenta los resultados de los análisis fractográficos, el control de la cantidad de impurezas es un factor clave para obtener buenas propiedades de tenacidad. En los análisis fractográficos realizados (Figura 4.24, Figura 4.26 y Figura 4.27) se ha observado como una combinación de sulfuros de manganeso y óxidos y nitruros de Ti han sido la causa del inicio de la fractura frágil. Por ello se considera que un menor número de impurezas podría mejorar las propiedades de tenacidad en estos aceros.

4.3 Relación entre microestructura y propiedades mecánicas

El presente apartado se centra en la evaluación de la influencia de los distintos mecanismos de endurecimiento sobre las propiedades de resistencia y tenacidad. En un primer bloque se ha estudiado la influencia de cada uno de los mecanismos de

endurecimiento sobre el límite elástico del material. Se ha determinado la contribución de cada mecanismo de endurecimiento mediante el uso de ecuaciones empíricas basándose en los resultados de los distintos análisis microestructurales realizados. En el segundo bloque, se ha seguido una metodología similar. Primeramente, se han evaluado diferentes parámetros microestructurales que influyen sobre las propiedades de tenacidad. Después, a partir de los resultados obtenidos, se ha propuesto una nueva ecuación empírica con la que poder estimar la temperatura de transición dúctil-frágil para todas las composiciones y en todo el rango de temperaturas de bobinado.

4.3.1 Distribución de las contribuciones de los distintos mecanismos de endurecimiento en el límite elástico

El límite elástico en un acero microaleado puede ser descrito como una combinación de diferentes mecanismos de endurecimiento. En el presente estudio se ha utilizado un ajuste lineal, basado en la suma de las contribuciones de los distintos mecanismos de endurecimiento, ajuste que se ha utilizado en numerosos trabajos previos [50–54]. Los mecanismos considerados en este trabajo son la solución sólida [55], tamaño de grano [5], densidad de dislocaciones [10], precipitación fina [56] y presencia de fases secundarias [57]. Todas las ecuaciones utilizadas para este fin se encuentran recogidas en la Tabla 4.3. Para estimar las distintas contribuciones se han utilizado las ecuaciones descritas en el apartado 2.4.2. Debido a la falta de precisión a la hora de medir la fracción volumétrica de los precipitados, la contribución de la precipitación ha sido calculada como la diferencia entre la suma de las demás contribuciones y el valor experimental del límite elástico obtenido mediante ensayos de tracción.

Tabla 4.3. Ecuaciones utilizadas para la predicción del valor del límite elástico (ver apartado 2.4.2 para una detallada descripción de las ecuaciones).

$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{SS} + \sigma_\rho + \sigma_{MA} + \sigma_{gs} + \sigma_{ppt}$	Ecuación 4.2
$\sigma_{SS} = \sigma_0 + 32{,}3(\%Mn) + 83{,}2(\%Si) + 11(\%Mo) + 354\left(\%N_f\right)$	Ecuación 4.3
$\sigma_{gs} = 1{,}05\alpha M\mu\sqrt{b}\left[\sum_{2°\leq\theta_i<15°} f_i\sqrt{\theta_i} + \sqrt{\frac{\pi}{10}}\sum_{\theta_i\geq 15°} f_i\right] d_{2°}^{-0{,}5}$	Ecuación 4.4
$\sigma_\rho = \alpha M\mu b\sqrt{\rho};\quad \text{donde } \rho = {}^{2\theta}/_{u\,\cdot\, b}$	Ecuación 4.5
$\sigma_{MA} = 900 \cdot f_{MA}$	Ecuación 4.6

En la Figura 4.28a, b y c, se muestran las contribuciones de los distintos mecanismos de endurecimiento en función de la temperatura de bobinado para los aceros Nb, NbMo y TiMo respectivamente. En el caso de la muestra bobinada a 500 °C del acero Nb (Figura 4.28a), la suma de las contribuciones calculadas es mayor que el límite elástico obtenido experimentalmente, lo que indicaría una contribución nula de la precipitación. El valor experimental se ha indicado con una línea discontinua.

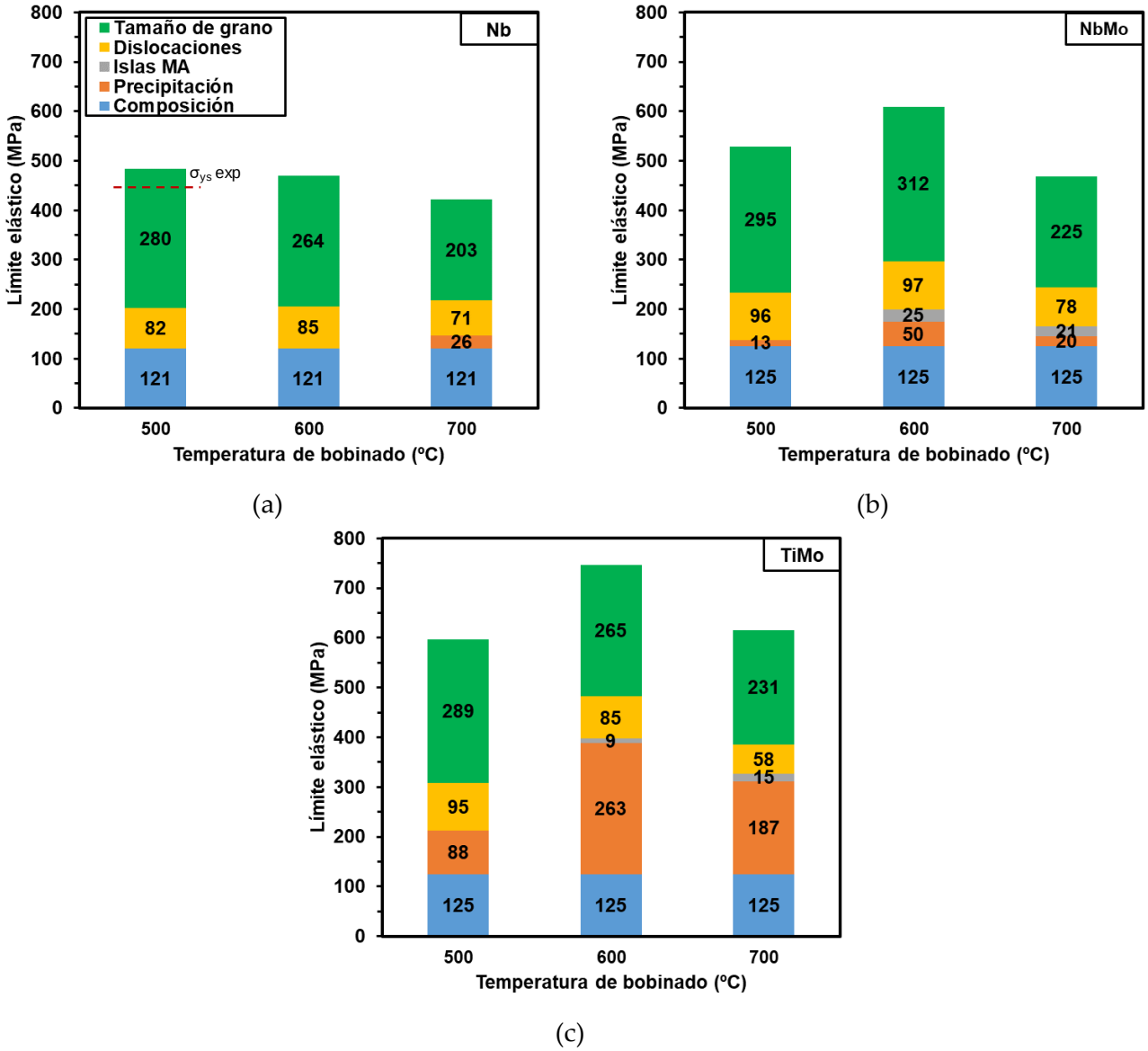


Figura 4.28. Contribuciones de cada mecanismo de endurecimiento en función de la temperatura de bobinado del acero a) Nb, b) NbMo y c) TiMo.

En lo referente a los aceros Nb y NbMo (Figura 4.28a y b), el mecanismo de mayor relevancia es el endurecimiento por afino de grano, para el que se han obtenido contribuciones máximas de 264 MPa, en el acero Nb al bobinar a 600 °C y de 312 MPa, al bobinar a la misma temperatura en el acero NbMo. Además, los resultados indican que la adición de Mo y la reducción de la temperatura de bobinado conducen a un incremento de la contribución de este mecanismo de endurecimiento. Por otro lado, se observa que una disminución de la temperatura de bobinado incrementa la contribución de la densidad de dislocaciones en los aceros Nb y NbMo, debido a la formación de fases no poligonales en la microestructura. En este caso, la adición de Mo también favorece el incremento asociado a la densidad de dislocaciones. Esto se puede atribuir al potencial del Mo en el retraso en la transformación de fase que conlleva la formación de microestructuras más bainíticas y menos poligonales con una mayor densidad de dislocaciones. En cuanto a la precipitación se refiere, no se observa una significativa

contribución de este mecanismo en el acero Nb en todo el rango de temperaturas de bobinado. Se debe mencionar que la cantidad de Nb de dicho acero (0,034%) es relativamente baja, por lo que la precipitación no adquiere un papel relevante. Recientemente, Sanz y col. han observado el mismo efecto en un estudio realizado con aceros con dos niveles distintos de Nb [54]. En cambio, en el acero NbMo (Figura 4.28b), se aprecia una contribución de la precipitación ligeramente superior a la observada en el acero Nb, llegando a alcanzar un valor máximo de 50 MPa, cuando la muestra es bobinada a 600 °C.

Las tendencias observadas en el acero TiMo difieren notablemente de las observadas en los otros dos aceros. En este caso, los dos mecanismos más relevantes son el tamaño de grano y la precipitación (ver Figura 4.28c). Al igual que en los casos anteriores, el término asociado al tamaño de grano aumenta al reducir la temperatura de bobinado. Sin embargo, el endurecimiento por precipitación estimado para el caso del acero TiMo es considerablemente superior en todo el rango de temperaturas de bobinado, en comparación al estimado en el resto de composiciones. Además, cabe destacar que la contribución máxima de la precipitación se da a la temperatura de bobinado de 600 °C (263 MPa), en el cual se ha alcanzado el límite elástico más alto. En un reciente estudio [35], se han reportado endurecimientos por precipitación de entre 220 y 320 MPa, empleando una temperatura de bobinado de 620 °C. Al igual que se sugiere en otros trabajos [15,46], al reducir la temperatura de bobinado hasta los 500 °C, la contribución de la precipitación también se ve reducida en más de 170 MPa con respecto al valor obtenido al utilizar una temperatura de bobinado de 600 °C.

4.3.2 Predicción de la temperatura de transición dúctil-frágil

En la literatura existe un considerable número de ecuaciones con las que poder predecir la temperatura de transición dúctil-frágil [55,58]. En un reciente estudio acerca de aceros microaleados con Nb y NbMo [9], la ecuación empírica propuesta por Pickering y Gladman [55] fue modificada con objeto de tener en cuenta la heterogeneidad microestructural y la presencia de fases secundarias duras, tales como las islas MA (ver la Ecuación 2.35 presente en la Tabla 2.5).

En el presente estudio se han obtenido valores experimentales de ITT (50% DB) superiores a los valores predichos por la ecuación propuesta por Isasti y col. [9]. Este fenómeno adquiere mayor relevancia en el caso del acero TiMo, debido a la significativamente alta contribución del término relativo a la precipitación y la densidad de dislocaciones ($\Delta\sigma_y=\sigma_{ppt} + \sigma_\rho$). Dicho valor es considerablemente más pequeño en el caso de los aceros Nb y NbMo. El factor que acompaña al término $\Delta\sigma_y$ varía en función de la fuente. Gladman y col. [59], sugieren el uso de un factor de 0,35 °C/MPa mientras que Gray [60] propone una relación de 0,55 °C/MPa. Pickering observó diferentes efectos del término $\Delta\sigma_y$ en función de la morfología de la microestructura [61] y sugiere el empleo de un facto de 0,45 °C/MPa para microestructuras ferríticas y 0,26 °C/MPa en el caso de microestructuras bainíticas. En esta tesis, con el fin de minimizar la diferencia

entre los valores de ITT (50% DB) experimentales y los predichos mediante la ecuación, se ha optado un factor de 0,26 °C/MPa para todos los aceros y microestructuras analizadas. Tras la modificación del factor asociado al término $\Delta\sigma_y$ y con el fin de conseguir una buena relación entre los resultados experimentales y los estimados mediante la ecuación, se han recalculado los factores relativos a las islas MA y a la heterogeneidad en la ecuación propuesta por Isasti y col. [9]. Introduciendo los nuevos términos en la ecuación desarrollada por Isasti y col., se obtiene la Ecuación 4.7, que ha sido utilizada para la predicción de las ITT (50% DB) en este trabajo.

$$ITT\ (°C) = -11Mn + 42Si + 700(N_{libre})^{0.5} + 15(\%\ Perlita + \%\ MA)^{\frac{1}{3}} + 0.26\Delta\sigma_y - 14(D_{15°})^{-0.5} + 63\left({}^{D_{c20\%}}/_{D_{15°}}\right)^{0.5} + 18(D_{MA})^{0.5} - 42 \qquad \text{Ecuación 4.7}$$

Los primeros dos términos de la ecuación están relacionados con el efecto de la solución sólida, donde las concentraciones se expresan en % en peso. Se ha considerado que no existe nitrógeno libre a temperatura ambiente en ninguno de los aceros. Se asume que en el caso de los aceros Nb y NbMo todo el nitrógeno se encuentra formando carbonitruros de niobio inducidos por deformación. En el caso del acero TiMo, todo el nitrógeno se encuentra combinado con el Ti, debido a la relación hiperestequiométrica de su composición. El porcentaje de segundas fases tiene en cuenta tanto la fracción de perlita como la de islas MA. $D_{15°}$ representa el tamaño de unidad efectivo frente al avance de grieta (expresado en μm). En microestructuras con fases no poligonales, las juntas de grano con desorientaciones de alto ángulo resultan más efectivas como obstáculos ante el avance de la grieta [62]. Por ello, para este trabajo, se ha considerado que son las unidades con desorientaciones superiores a 15° las que controlan el avance de la grieta. D_{MA} es el tamaño de las islas MA medido en μm. Finalmente, se ha utilizado el factor $D_{c20\%}/D_{15°}$ para incluir el efecto de la heterogeneidad. En la Figura 4.29 se ha representado la comparativa entre los resultados de la ITT (50% DB) experimental y los valores obtenidos mediante el uso de Ecuación 4.7. Los resultados obtenidos por Isasti y col. [9] han sido incluidos en el gráfico y tenidos en cuenta para ajustar las constantes. La Figura 4.29 sugiere que mediante la Ecuación 4.7 se pueden obtener predicciones razonables de la ITT (50% DB) para todos los aceros y para las distintas temperaturas de bobinado estudiadas.

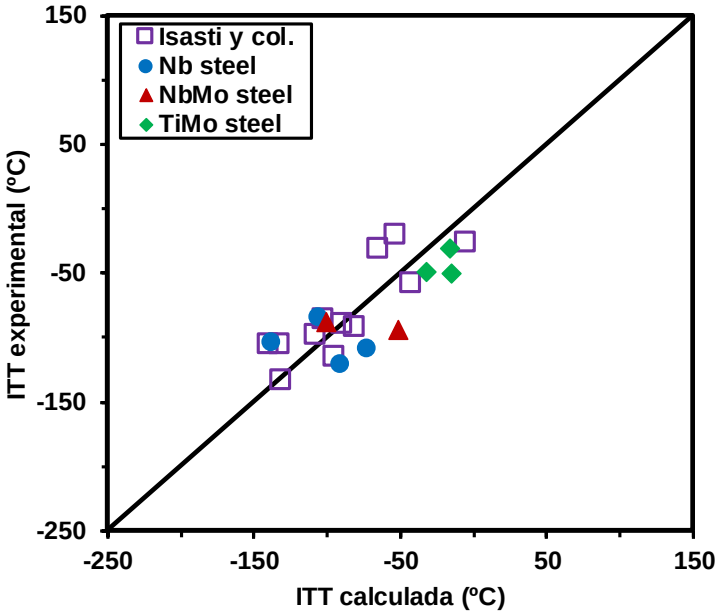


Figura 4.29. Comparativa entre los valores de ITT experimentales y los calculados a partir de la Ecuación 4.7. Los datos de Isasti y col. corresponden a la referencia [9].

Los valores de cada una de las contribuciones a la ITT (50% DB) se muestran representadas en los gráficos de la Figura 4.30 para los tres aceros y en todo el rango de temperaturas de bobinado. Además, se ha añadido el valor de la ITT (50% DB) calculada (representado en color rojo) mediante la Ecuación 4.7.

Se observa cómo la contribución del tamaño de grano y la composición son los dos únicos factores que contribuyen de manera positiva a las propiedades de tenacidad. Los términos asociados al tamaño de grano están comprendidos entre -183 y -251 °C. El efecto de la precipitación y densidad de dislocaciones, incluidos ambos en el término $\Delta\sigma_y$, elevan el valor de la ITT. Dicho término varía considerablemente en función de la composición química del acero y la temperatura de bobinado. Los valores mínimos de $\Delta\sigma_y$ se obtienen para el acero Nb, mientras que los valores más altos corresponden al TiMo. En los aceros microaleados con Mo (Figura 4.30b y c), el término $\Delta\sigma_y$ adquiere su valor máximo a la temperatura de bobinado de 600 °C. A modo de ejemplo, en el acero TiMo, las contribuciones asociadas a la $\Delta\sigma_y$ son de 48, 90 y 64 °C, para las temperaturas de bobinado de 500, 600 y 700 °C, respectivamente. Ello se debe a que la precipitación más efectiva ocurre al utilizar la temperatura de bobinado intermedia de 600 °C.

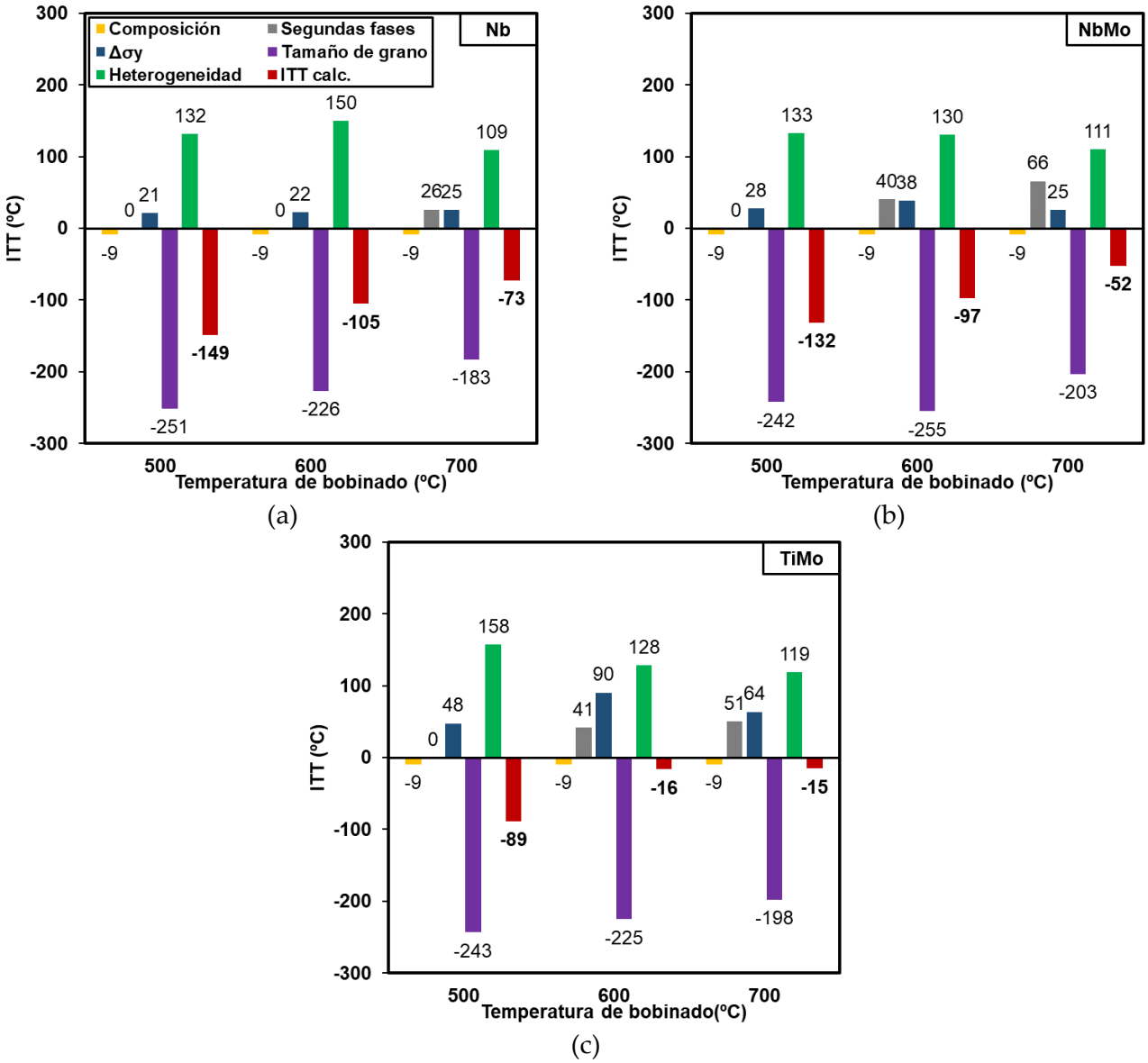


Figura 4.30. Estimación de las distintas contribuciones a la ITT (50% DB) en función de la temperatura de bobinado del acero a) Nb, b) NbMo y c) TiMo.

Además del término $\Delta\sigma_y$, la heterogeneidad microestructural y la presencia de segundas fases también tienen un efecto perjudicial en las propiedades de tenacidad. La contribución de la heterogeneidad alcanza valores comprendidos entre 109 y 158 °C y en todos los casos aumenta conforme disminuye la temperatura de bobinado. Estudios previos confirman que la presencia de microestructuras más bainíticas promueven el incremento de la heterogeneidad [63]. Por último, en cuanto al término concerniente al efecto de las segundas fases, donde están contemplados los efectos de la fracción de perlita y la fracción y el tamaño de islas MA, se observa que tiene un mayor efecto en aquellos aceros con Mo, especialmente a temperaturas de bobinado más elevadas. Las contribuciones de estas segundas fases contribuyen a aumentar la ITT (50% DB) del material entre 40 y 60 °C en los aceros NbMo y TiMo.

4.4 Estudio del efecto del tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado

El único mecanismo de endurecimiento que mejora simultáneamente las propiedades de resistencia y tenacidad es el afino microestructural. Una de las vías para obtener un afino de la microestructura final radica en el uso de distintos elementos de aleación como el Nb o el Mo (ver apartado 2.1.2). Además de una adecuada definición de la composición química, en la actualidad, se están desarrollando nuevos procesos termomecánicos controlados que favorecen un afino microestructural adicional. Según reportan algunos estudios [64], la reducción del tiempo entre la última pasada de deformación y el comienzo del enfriamiento acelerado puede conseguir un afino de grano adicional. En este caso, disminuye el tiempo para que se activen fenómenos de ablandamiento como la recristalización o la restauración, obteniendo así una austenita con una mayor densidad de dislocaciones antes de la transformación, lo que conduciría a un afino de la microestructura adicional. Con el fin de ver la influencia del tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado en la microestructura y las propiedades mecánicas, se han realizado ensayos de dilatometría y compresión plana, con los tres aceros (Nb, NbMo y TiMo) y las distintas temperaturas de bobinado.

Por lo tanto, en la primera parte del presente apartado se muestran los resultados de los análisis microestructurales realizados en las muestras generadas mediante compresión plana, habiendo utilizado dos tiempos de mantenimiento tras la última pasada de deformación (0 y 10 s). En la segunda parte (apartados 4.4.2 y 4.4.3), se analiza cómo afectan los cambios microestructurales producidos por los diferentes tiempos de mantenimiento tras la última pasada de deformación a las propiedades de resistencia y tenacidad.

4.4.1 Microestructura, tamaño de grano y homogeneidad

Las muestras obtenidas para los distintos materiales, temperaturas de bobinado y tiempos de mantenimiento tras la última pasada a 900 °C, han sido analizadas utilizando microscopio óptico, electrónico y EBSD. En la Figura 4.31 se muestran las micrografías obtenidas para los aceros Nb (a y b), NbMo (c y d) y TiMo (e y f), a la temperatura de bobinado de 700 °C. Se han incluido las microestructuras obtenidas empleando un tiempo de permanencia tras la última pasada de deformación de 10 (Figura 4.31a, c y e) y 0 s (Figura 4.31b, d y f). En cuanto a las fases presentes en las muestras obtenidas a diferentes temperaturas de bobinado y ambos tiempos de permanencia tras la última pasada de deformación, no se aprecian cambios respecto al análisis realizado en el apartado 4.1.1. Sin embargo, sí se aprecia un ligero afino de la microestructura cuando se reduce el tiempo de mantenimiento tras la última pasada, especialmente a la temperatura de bobinado más elevada. Dicho afino no es tan fácilmente apreciable en las temperaturas de bobinado de 500 y 600 °C para ningún acero.

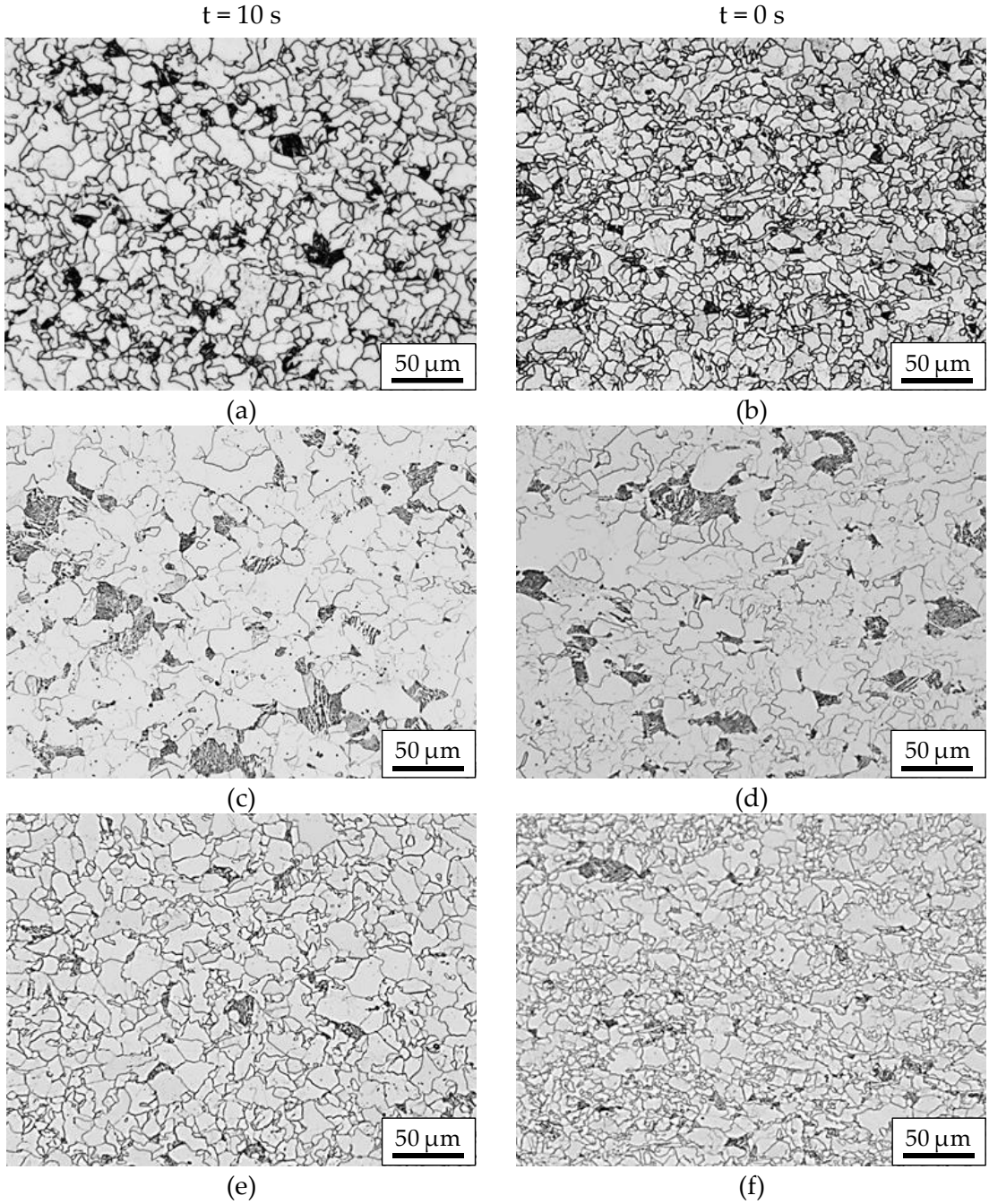


Figura 4.31. Micrografías obtenidas mediante microscopía óptica de muestras los aceros (a y b) Nb, (c y d) NbMo y (e y f) TiMo bobinadas a 700 °C, con tiempo de permanencia tras la última pasada de deformación de (a, c y e)10 s y (b, d y f) 0 s.

Para una mejor comprensión de los efectos del tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación a 900 °C, se ha realizado la cuantificación de las unidades cristalográficas, utilizando los criterios de desorientación de bajo (2°) y alto (15°) ángulo, mediante la técnica de EBSD. En la Figura 4.32 se muestran los mapas IPF obtenidos mediante EBSD de los aceros Nb (a y b), NbMo (c y d) y TiMo (e y f) a la temperatura de bobinado de 700 °C. Los mapas de EBSD corresponden a tiempos de permanencia tras la última pasada de deformación de 10 (a, c y e) y 0 s (b, d y f). Al igual que en las micrografías de la Figura 4.31, se aprecia un ligero afino de la microestructura cuando el tiempo de permanencia tras la última pasada a 900 °C se ve reducido a 0 s.

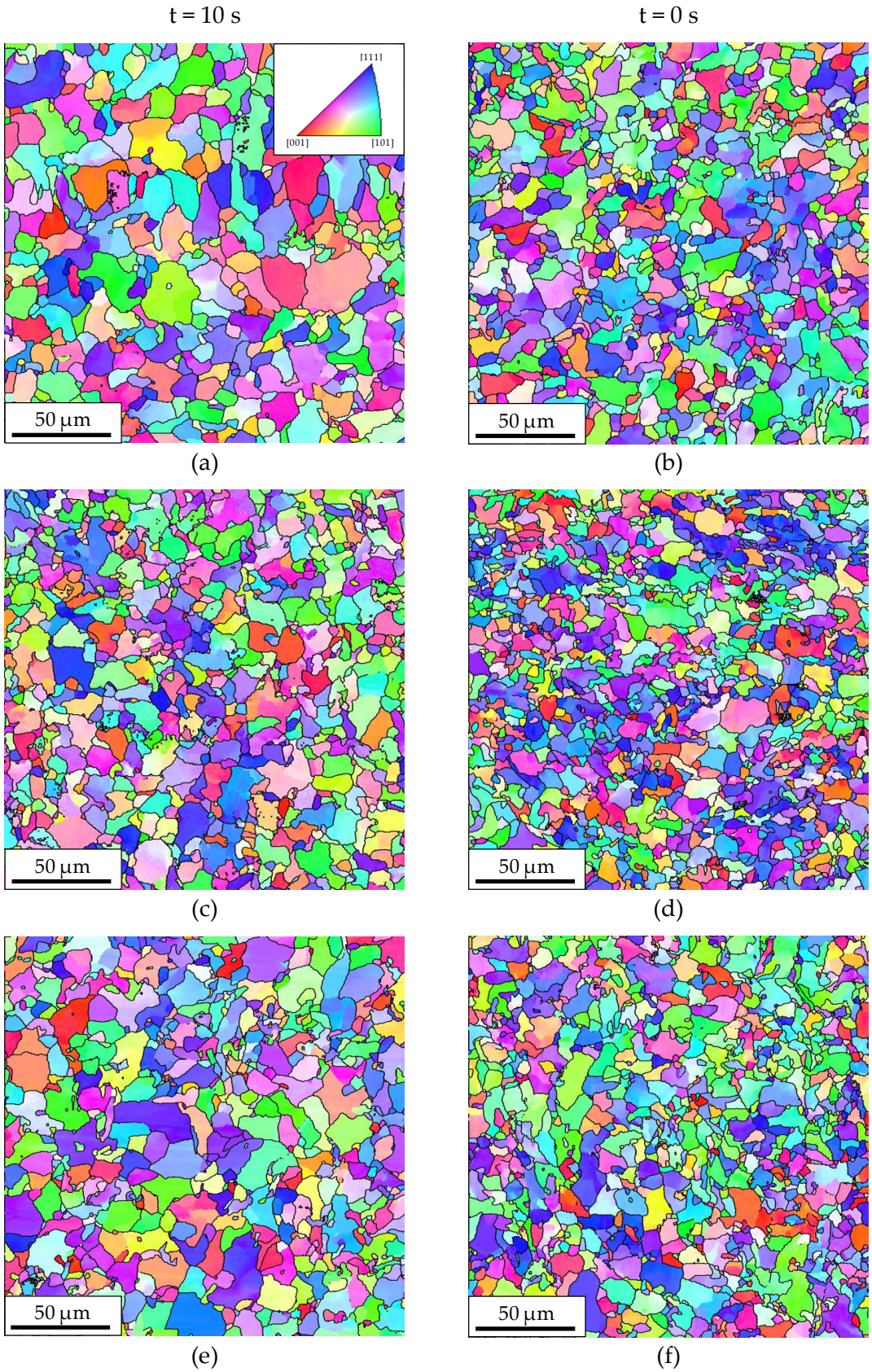
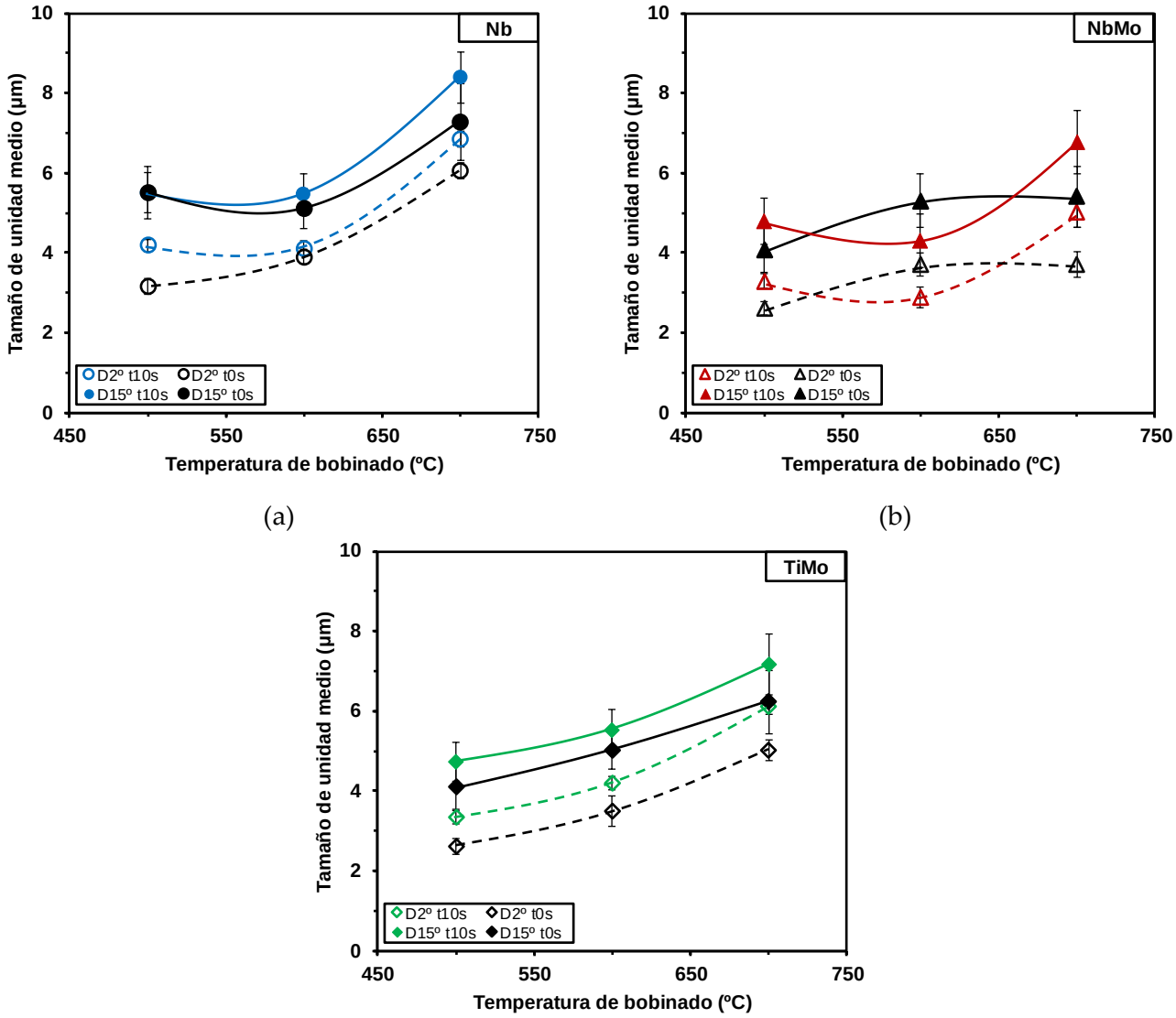


Figura 4.32. Mapas IPF obtenidos mediante EBSD de los aceros (a y b) Nb, (c y d) NbMo y (e y f) TiMo bobinados a 700 °C, con tiempo de permanencia tras la última pasada de deformación de (a, c y e) 10 y (b, d y f) 0 s.

A partir de estos mapas se ha podido calcular los tamaños medios de las unidades cristalográficas de todas las muestras. En los gráficos de la Figura 4.33 se muestran las evoluciones de los tamaños medios de las unidades cristalográficas para ambos criterios (2° y 15°), en función de la temperatura de bobinado para los aceros Nb, NbMo y TiMo.



(a) (b)

(c)

Figura 4.33. Evolución del tamaño de unidad medio en función de la temperatura de bobinado y del tiempo de mantenimiento para los aceros a) Nb, b) NbMo y c) TiMo.

Se observan tendencias similares para todas las composiciones, donde las muestras a las que se les ha reducido el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación muestran microestructuras más finas. Esta tendencia se repite en todo el rango de temperaturas de bobinado tal y como se observa en los gráficos de la Figura 4.33 (salvo en el caso de las muestras del acero NbMo bobinadas a 600 °C). Por ejemplo, en el caso del acero TiMo (Figura 4.33c) bobinado a 700 °C, la disminución del tiempo de permanencia tras la última pasada, consigue reducir el tamaño medio de la

microestructura de 7,2 a 6,2 µm. Para esa composición, dicho afino se mantiene aproximadamente constante en todo el rango de temperaturas de bobinado. Sin embargo, en el resto de aceros (Nb y NbMo, Figura 4.33a y b respectivamente), a pesar de que a la temperatura de bobinado más elevada se aprecia un afino de grano considerable, dicho afino es menos notable a medida que disminuye la temperatura de bobinado. Por ejemplo, en el acero Nb, a la temperatura de bobinado de 500 °C, ambas muestras (t10s y t0s) presentan tamaños de grano medios de 5,5 µm.

Además del tamaño de unidad medio, también es importante evaluar el efecto del tiempo de mantenimiento en la homogeneidad microestructural. En las micrografías de la Figura 4.31 y en los mapas de la Figura 4.32 se observan microestructuras más homogéneas al reducir el tiempo de mantenimiento. Este efecto podría contribuir a una mejora en las propiedades de tenacidad, ya que además del tamaño de grano, la tenacidad puede verse afectada por la heterogeneidad. Con el fin de estudiar el efecto del tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación sobre la homogeneidad de las microestructuras, se ha graficado la distribución de los tamaños de grano teniendo en cuenta el criterio de alto ángulo. Se han incluido las distribuciones de las muestras de todos los aceros a la temperatura de bobinado de 700 °C (ver Figura 4.34). El afino microestructural logrado al reducir el tiempo de permanencia tras la última pasada de deformación se ve reflejado en el desplazamiento de las curvas hacia tamaños de grano más finos. Es en el acero Nb donde la mejora de la homogeneidad de la muestra es máxima. Esta mejora en la homogeneidad solo se observa en aquellas microestructuras donde predomina la ferrita poligonal, es decir, a la temperatura de bobinado de 700 °C.

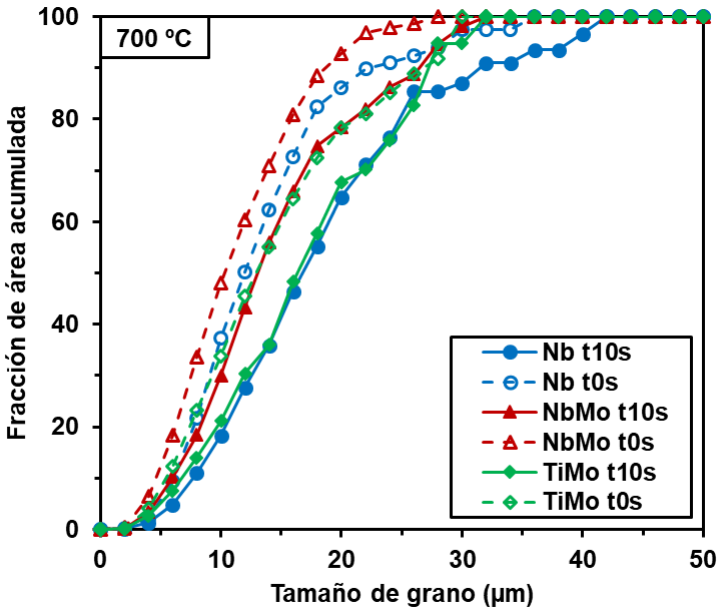


Figura 4.34. Fracción de área acumulada usando el criterio de desorientación de alto ángulo para las muestras bobinadas a 700 °C de los tres aceros.

A partir de los datos de la fracción de área acumulada y el tamaño medio de la microestructura se ha calculado el valor de $Dc_{20\%}/D_{15^\circ}$ para cada muestra y se han graficado en función de la temperatura de bobinado para cada composición. En la Figura

4.35a, b y c se presentan dichos gráficos para los aceros Nb, NbMo y TiMo, respectivamente. Se observa que el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación no influye en la homogeneidad de la muestra. Por ejemplo, en el caso del acero TiMo (Figura 4.35c), se puede ver cómo todos los valores están dentro de un margen muy estrecho. Se observa que a medida que aumenta la temperatura de bobinado las muestras son más homogéneas (valores de $Dc_{20\%}/D_{15^\circ}$ más bajos). En el caso del acero NbMo (Figura 4.35b), que es el material que presenta la microestructura más bainítica, se observa como en el caso de la muestra t0s bobinada a 500 °C el valor de $Dc_{20\%}/D_{15^\circ}$ es considerablemente más alto que la muestra t10s bobinada a la misma temperatura. Estudios demuestran que las microestructuras de morfología bainítica presentan mayores heterogeneidades [63].

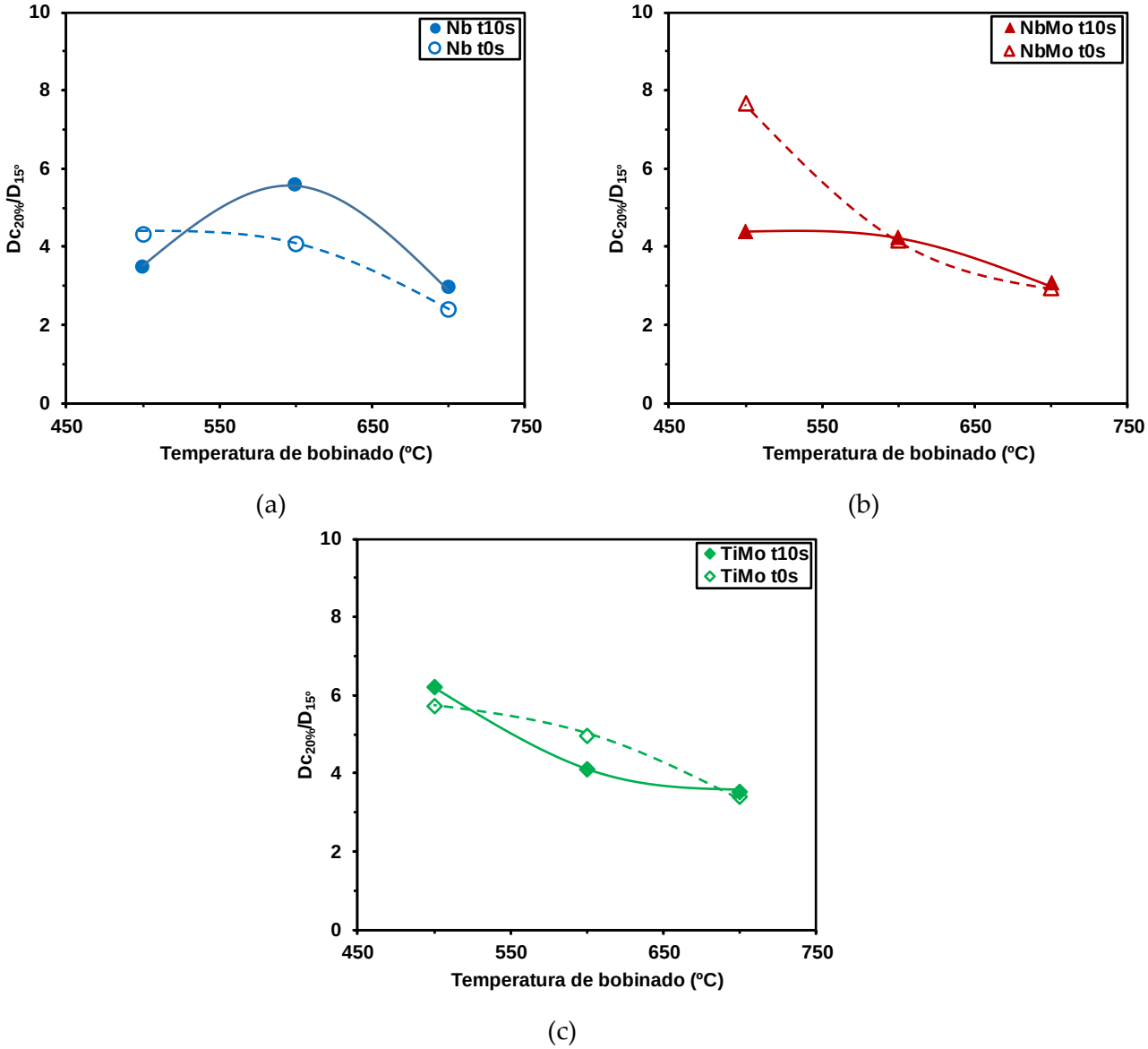


Figura 4.35. Evolución del factor $Dc_{20\%}/D_{15^\circ}$ en función de la temperatura de bobinado para los aceros a) Nb, b) NbMo y c) TiMo.

Además del afino microestructural, el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación también tiene efectos sobre el tamaño y la fracción de las islas MA, en los

aceros que contienen molibdeno. Para ilustrar este efecto, en la Figura 4.36, se exponen varias micrografías del acero NbMo atacado con Le Pera a las temperaturas de bobinado de 700 (a y b) y 600 °C (c y d) y ambos tiempos de mantenimiento tras la última pasada de deformación. Analizando las micrografías obtenidas a la misma temperatura de bobinado, se observa una mayor fracción de islas MA en las muestras cuyo tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación a 900 °C es de 0 s (Figura 4.36b y d).

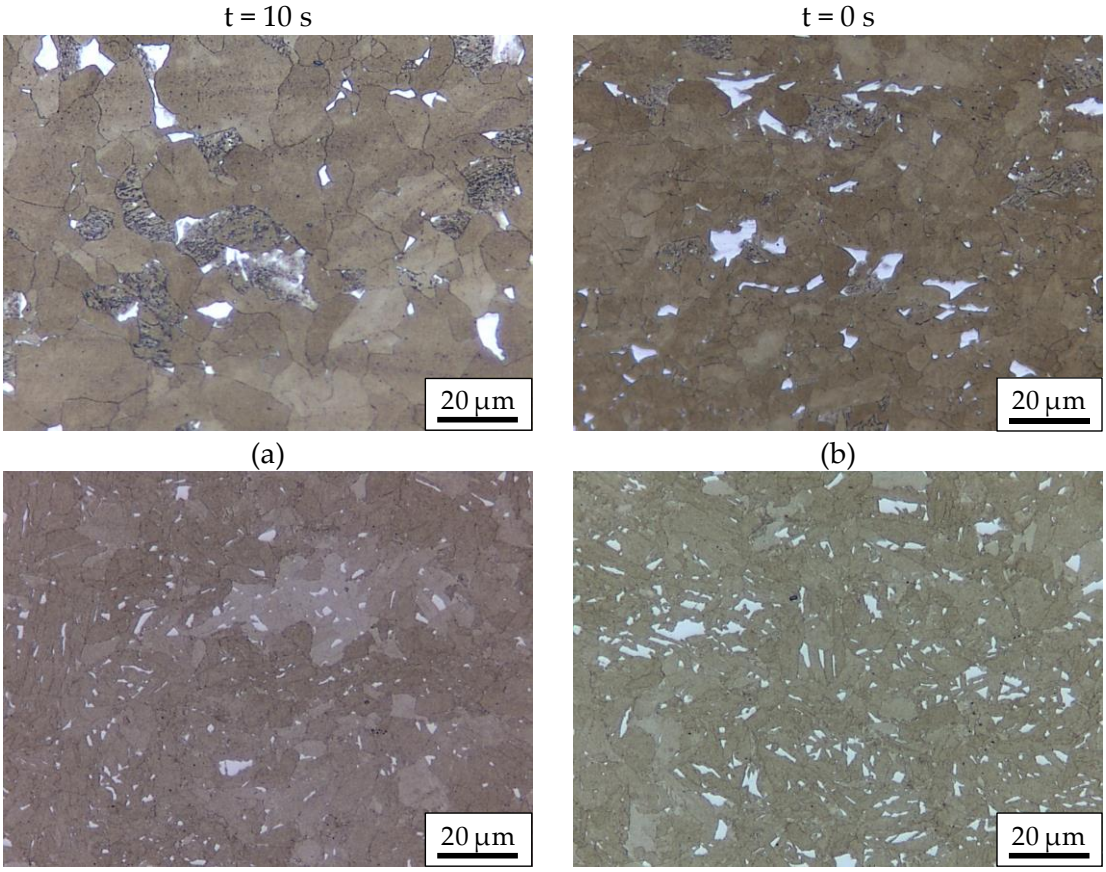


Figura 4.36. Micrografías de muestras atacadas con Le Pera del acero NbMo bobinadas a (a y b) 700 y (c y d) 600 °C y con tiempos de permanencia tras la última pasada de deformación de (a y c) 10 y (b y d) 0 s.

A partir de micrografías obtenidas de muestras atacadas con Le Pera, se ha determinado el tamaño medio y la fracción de islas MA en cada una de las condiciones y materiales. Dichos resultados se encuentran recogidos en la Tabla 4.4. En ella se puede ver cómo el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación a 900 °C no tiene efecto sobre el tamaño de las islas MA en ninguno de los dos aceros, ya que los valores apenas varían. En cuanto a la fracción de islas MA, en el acero TiMo, el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación apenas tiene efecto. Sin embargo, en el acero NbMo, la fracción de islas MA es significativamente más alta en los casos en los que se ha reducido el tiempo de permanencia tras la última pasada de deformación. Por ejemplo, la fracción de las islas MA aumenta de 2,7 a 7,3% a la temperatura de bobinado de 600 °C cuando se reduce el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación de 10 a 0 s.

Tabla 4.4 Tamaño medio de islas MA y fracción de islas MA para los aceros NbMo y TiMo en función de la temperatura de bobinado y el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación (t).

Acero	$T_{bobinado}$ (°C)	t (s)	Tamaño medio de islas MA (μm)	Fracción de islas MA (%)
NbMo	700	10	2,5	2,3
		0	2,0	4,1
	600	10	1,2	2,7
		0	1,5	7,3
TiMo	700	10	1,9	1,7
		0	1,6	1,4
	600	10	2,1	1,1
		0	1,5	0,8

4.4.2 Propiedades de resistencia

Con el fin de estudiar el efecto del tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado sobre las propiedades de resistencia, se han llevado a cabo ensayos de tracción a temperatura ambiente. En la Figura 4.37 se presentan las curvas tensión-deformación correspondientes a los tres aceros a la temperatura de bobinado intermedia de 600 °C. Se han incluido las curvas obtenidas para ambos tiempos de permanencia tras la última pasada de deformación, 10 (líneas continuas) y 0 s (líneas discontinuas).

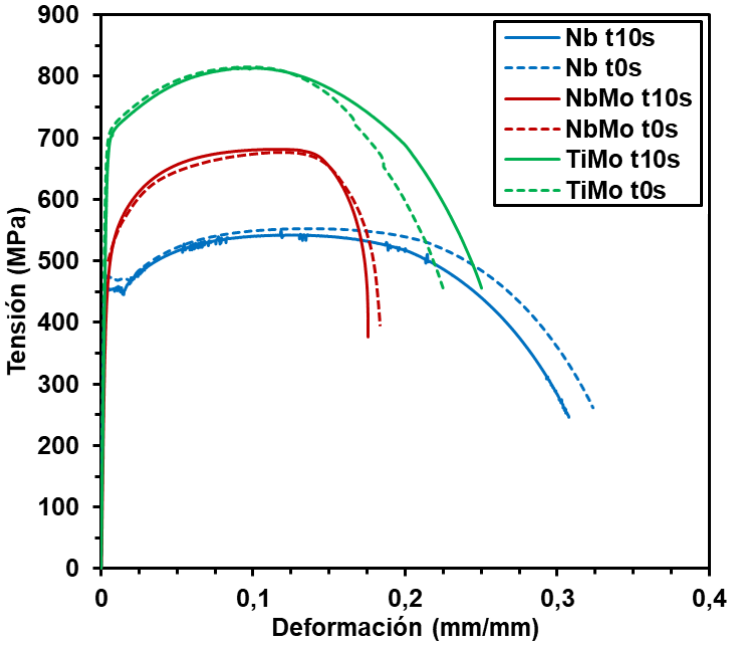
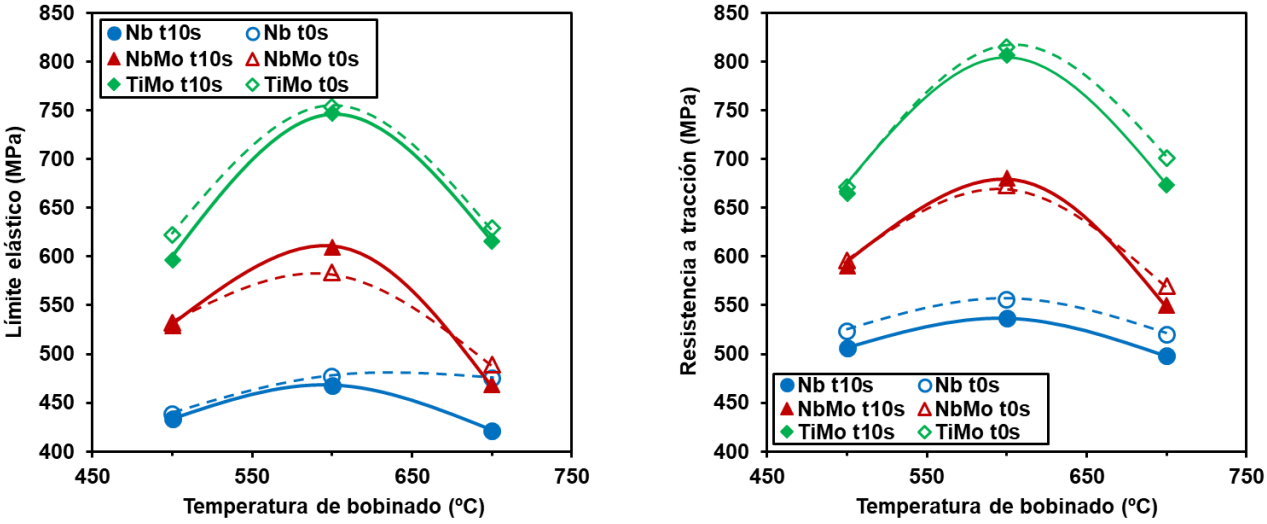


Figura 4.37. Curvas tensión-deformación en los aceros Nb, NbMo y TiMo bobinados a 600 °C y tiempos de mantenimiento tras la última pasada de deformación de 10 y 0 s.

Al igual que en la Figura 4.20, se distinguen tres niveles de resistencia en función de la composición, siendo el acero TiMo el material que más altos valores de límite elástico y resistencia a tracción muestra, seguido del acero NbMo y del Nb. Por otro lado, no se

aprecia ninguna diferencia en la forma de las curvas tras la disminución del tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado. A partir de esas curvas, se han obtenido los valores de límite elástico y resistencia a tracción para cada condición. Dichos resultados se muestran graficados en la Figura 4.38a y b, respectivamente. En los aceros NbMo y TiMo, la reducción del tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación no parece tener gran influencia. Se obtienen valores de límite elástico (Figura 4.38a) y resistencia a tracción (Figura 4.38b) similares para ambos tiempos de mantenimiento. Sin embargo, en el acero Nb se aprecia un aumento en el límite elástico a la temperatura de bobinado de 700 °C, donde se alcanzan valores de 421 y 472 MPa, cuando los tiempos de permanencia tras la última pasada de deformación son de 10 y 0 s, respectivamente. Además, se observa un ligero aumento de la resistencia a tracción en todo el rango de temperaturas de bobinado al reducir el tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado, donde el aumento máximo se da a la temperatura de bobinado de 700 °C (498 y 520 MPa, para tiempos de mantenimiento de 10 y 0 s).



(a) (b)

Figura 4.38. Evolución de a) límite elástico y b) resistencia a tracción en función de la temperatura de bobinado y el tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado para las distintas composiciones.

4.4.3 Propiedades de tenacidad

Se han llevado a cabo ensayos de Charpy para estudiar el efecto del tiempo de mantenimiento sobre las propiedades de tenacidad. En la Figura 4.39 y Figura 4.41 se recogen los resultados más relevantes de los ensayos realizados, en los cuales se han representado varias curvas de energía absorbida en función de la temperatura de ensayo. En la Figura 4.39, se muestran los resultados de los tres aceros bobinados a 700 °C y empleando diferentes tiempos de mantenimiento. Se puede observar cómo la reducción del tiempo de mantenimiento sólo tiene efecto en el acero Nb. Al reducir el tiempo de mantenimiento la curva se desplaza hacia temperaturas más bajas y el valor del *plateau*

superior aumenta en casi 20 J, mejorando las propiedades de tenacidad. Este descenso de la ITT (50% DB) se debe al afino microestructural y a la mejora de la homogeneidad logrados gracias a la reducción del tiempo de mantenimiento. Mientras, en los aceros con Mo las curvas prácticamente se mantienen iguales al reducir el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación. Ello se debe a la presencia de islas MA en los aceros NbMo y TiMo. La presencia de estas fases frágiles evita que se pueda apreciar la mejora que se esperaría tras el afino de grano logrado al reducir el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación. En la Figura 4.40 se muestran las micrografías obtenidas en el análisis fractográfico realizado a la muestra del acero NbMo bobinada a 700 °C, con un tiempo de permanencia tras la última pasada de deformación de 0 s. En ellas se puede ver cómo el origen de la fractura es una segunda fase que, tras atacar la superficie de fractura se identificó como una isla MA.

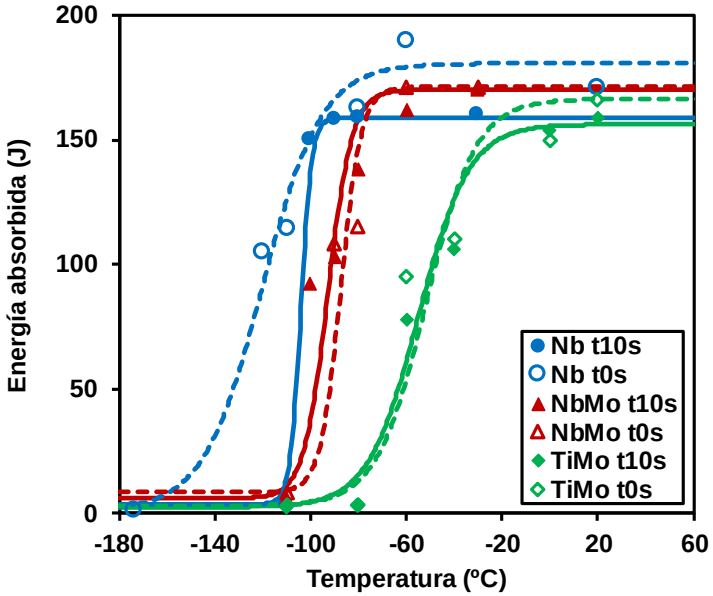
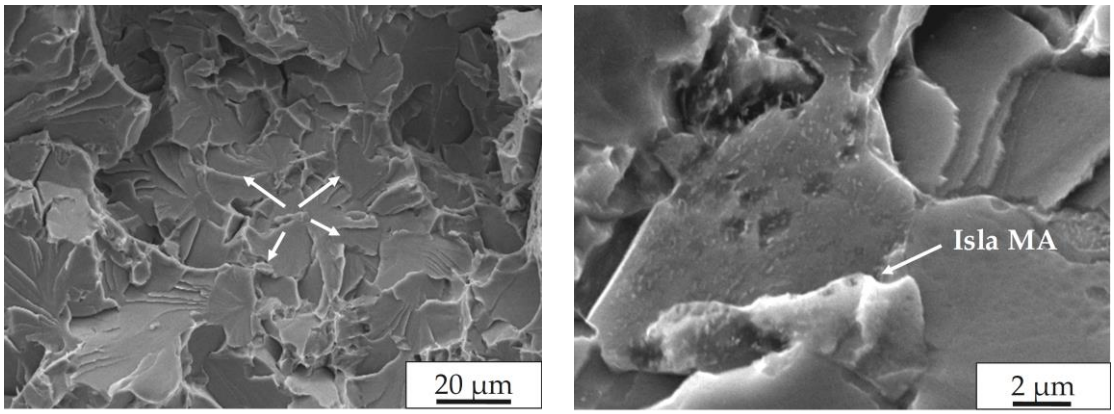


Figura 4.39. Energía absorbida en función de la temperatura de ensayo para los tres aceros bobinados a 700 °C y tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado de 10 y 0s.



(a) (b)

Figura 4.40. Imágenes a diferentes aumentos de la fractura correspondiente a la muestra bobinada a 700 °C, con un tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación de 0 s del acero NbMo ensayada a -110 °C.

Por otro lado, como se puede observar en la Figura 4.41, donde se muestran los resultados de las muestras bobinadas a 600 y 700 °C del acero Nb, la mejora de las propiedades de tenacidad no sólo se limita a la temperatura de bobinado más elevada. En dicha imagen se observa que la curva correspondiente a la muestra con un tiempo de mantenimiento de 0 s bobinada a 600 °C (línea negra discontinua) también se desplaza hacia temperaturas más bajas. De esta manera se consigue que la ITT (50% DB) de la muestra con la temperatura de bobinado de 600 °C disminuya desde -84 °C a -103 °C, al reducir el tiempo de mantenimiento.

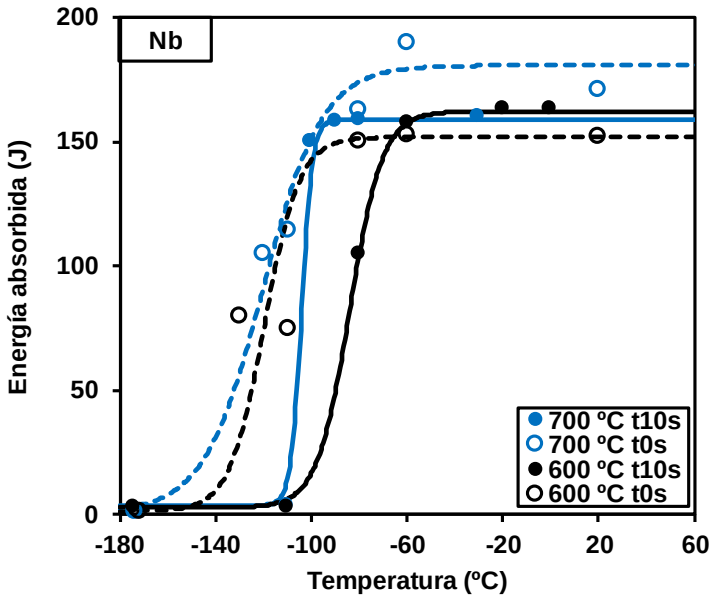


Figura 4.41. Energía absorbida en función de la temperatura de ensayo para el acero Nb bobinado a las temperaturas de 600 y 700 °C.

4.4.4 Ensayos de relajación

Como se ha comprobado en los apartados anteriores, es en el acero Nb donde la reducción del tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación tiene mayor efecto. Ello se puede deber a que en los otros aceros el Mo en solución sólida retrasa el proceso de restauración gracias al efecto *solute drag* [17]. En todas las composiciones, el efecto de la restauración se minimiza cuando el tiempo desde la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado se reduce a 0 s. En cambio, cuando se utiliza un tiempo de mantenimiento de 10 s, la presencia del Mo en solución a 900 °C puede ser suficiente para controlar parcialmente el proceso de restauración y promover el afino microestructural en microestructuras ferríticas. El efecto de tener una densidad de dislocaciones superior en la austenita podría tener mayor relevancia en la formación de ferrita poligonal que en la formación de fases de carácter más bainítico. Con el fin de confirmar el hecho de que el molibdeno promueve el retraso de los procesos de restauración durante los 10 s del tiempo de mantenimiento a 900 °C, se han realizado ensayos de relajación en el dilatómetro con muestras de los aceros Nb y NbMo. En estos

ensayos, el material es deformado plásticamente y tras la deformación se registra la tensión que debe hacer el equipo para mantener esa deformación [65]. En principio, a la temperatura de 900 °C, a medida que transcurra el tiempo, será necesaria la aplicación de una menor tensión por parte del equipo, debido a los distintos mecanismos de ablandamiento que entran en juego. Para corregir el efecto de relajación propia de la máquina, se han realizado ensayos con deformaciones bajas ($\varepsilon = 0{,}04$), donde se asume que la variación en la tensión solo será debida al equipo, y no a los distintos factores microestructurales. Restando dichas curvas a las curvas experimentales se obtienen las curvas corregidas, las cuales representan exclusivamente la evolución de la tensión debido a cambios microestructurales. En la Figura 4.42 se muestran las curvas de relajación de los aceros Nb y NbMo. Las dos curvas muestran una parte donde la tensión se reduce de manera lineal, lo que generalmente se asocia a procesos de restauración [66]. Es evidente que la caída en la tensión correspondiente al acero NbMo está desplazada hacia tiempos más largos. Que el valor de tensión comience a reducirse a tiempos más largos demuestra que las cinéticas de restauración se ven afectadas por el Mo en solución sólida. A modo de ejemplo, la tensión registrada por el equipo tras un tiempo de mantenimiento de 10 s es de 125 MPa en el acero Nb, mientras que para el mismo tiempo de mantenimiento, en el acero NbMo, la tensión es de 140 MPa.

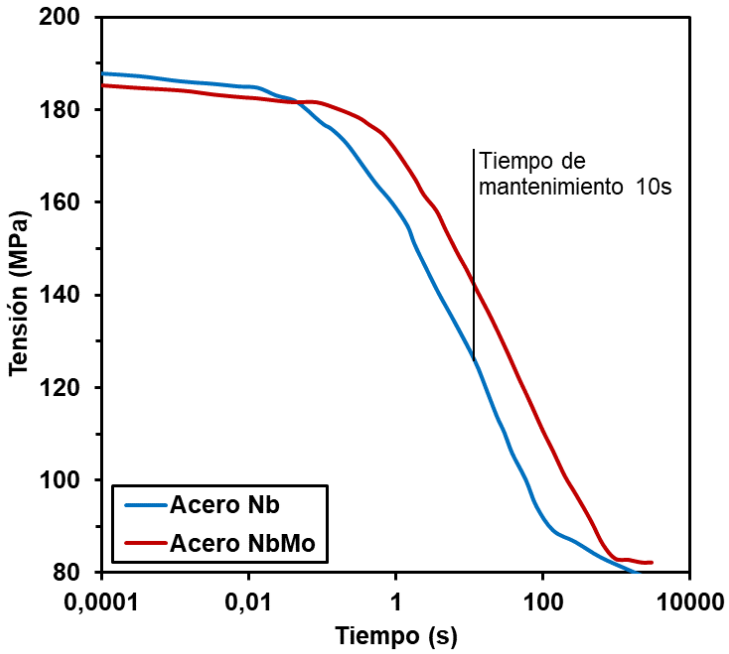


Figura 4.42. Resultados de los ensayos de relajación realizados a los aceros Nb y NbMo.

Con el objetivo de conseguir una mejor comprensión de los resultados de los ensayos de relajación, se ha aplicado un modelo de restauración de austenita para aceros microaleados, que tiene en cuenta el efecto de la restauración en los procesos de ablandamiento. En él se asume que la tensión de fluencia de una austenita libre de precipitados (σ) depende de la densidad de dislocaciones (ρ) y del límite elástico de la austenita completamente recristalizada libre de precipitados (σ_y), factores que se relacionan según la Ecuación 4.8 [67].

$$\sigma = \sigma_y + M\alpha_T \mu b\sqrt{\rho}$$ Ecuación 4.8

donde M es el factor de Taylor (≈3,1 para estructuras FCC) y α_T es una constante con un valor de 0,15. Posteriormente, Verdier y col. [68] desarrollaron una ecuación con la que expresar la variación de la tensión interna debida a las dislocaciones (Ecuación 4.9).

$$\frac{d(\sigma - \sigma_y)}{dt} = \frac{64(\sigma - \sigma_y)^2 v_d}{9M^3 \alpha_T^2 E} \cdot e^{\left(-U_a/k_b T\right)} \cdot \sinh\left(\frac{(\sigma - \sigma_y)V_a}{k_b T}\right)$$ Ecuación 4.9

donde U_a y V_a son la energía de activación y el volumen de activación del proceso de restauración, las cuales son independientes de la temperatura y la composición. La densidad de dislocaciones se puede estimar utilizando la Ecuación 4.10.

$$\rho(t) = \left(\frac{\sigma(t) - \sigma_y}{M\alpha_T \mu b}\right)^2$$ Ecuación 4.10

Para ajustar el modelo a las curvas experimentales, se ha utilizado un valor de U_a de 286 kJ/mol correspondiente a la energía de activación de la difusión del Fe en la austenita [69]. En cuanto al volumen de activación (V_a), se han utilizado valores de $43b^3$ y $30b^3$ para los aceros Nb y NbMo respectivamente, valores comparables a los utilizados por Zurob y col. [69].

En la Figura 4.43a, se muestra la comparación entre las curvas obtenidas experimentalmente y las estimadas mediante el modelo. Se aprecia claramente cómo el modelo se ajusta con precisión a las curvas experimentales. La adición de Nb y Mo no sólo retrasa las cinéticas de recristalización sino también la velocidad de restauración [70].

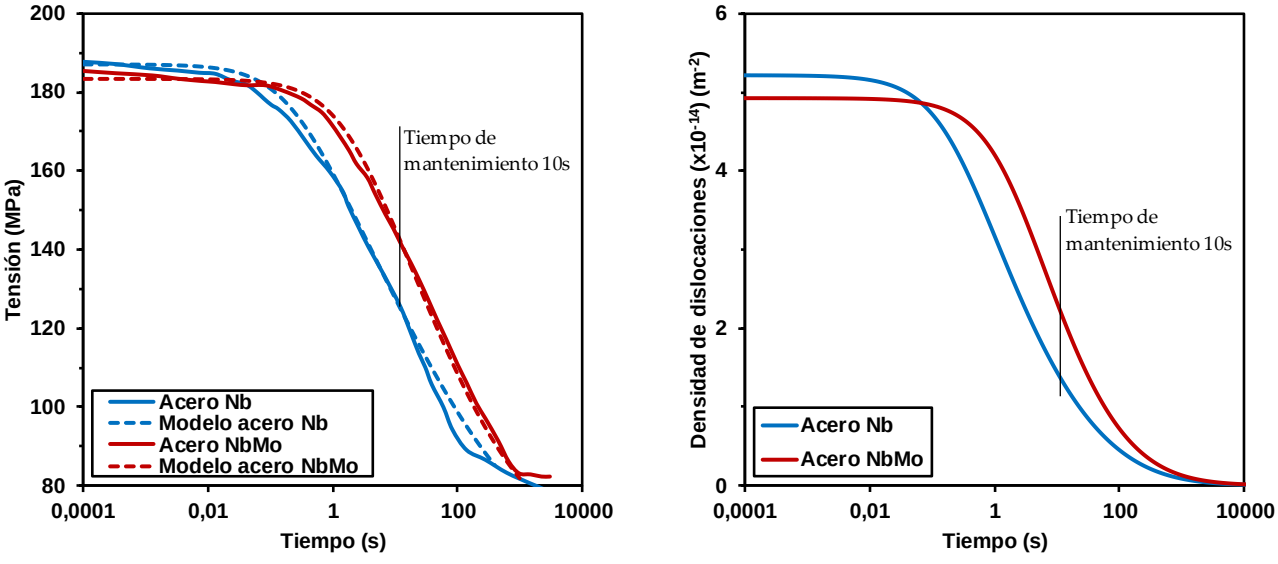


Figura 4.43. a) Comparativa entre los resultados experimentales de los ensayos de relajación y el modelo. b) Variación de la densidad de dislocaciones en función del tiempo calculada a partir de la Ecuación 4.10.

Por ello, se ha considerado que tanto la contribución de los átomos en solución sólida

como de las dislocaciones afectan al valor del volumen de activación del proceso de restauración [71]. De hecho, el valor de V_a disminuye al aumentar la concentración de Mo en solución. Como se puede observar en la Figura 4.43b, antes de iniciarse la restauración ambos aceros muestran densidades de dislocaciones similares. Sin embargo, según la Ecuación 4.10, tras 10 s de mantenimiento a 900 °C, se comprueba que la reducción en la densidad de dislocaciones es mayor en el caso del acero Nb (en el acero Nb la ρ tras 10 s de mantenimiento es de $1{,}44 \cdot 10^{14}$ m^{-2}, mientras que en el NbMo es de $2{,}32 \cdot 10^{14}$ m^{-2}). Por lo tanto, se puede concluir que la adición de Mo retrasa el inicio del proceso de restauración, minimizando la disminución de la densidad de dislocaciones, debido al efecto del microaleante en solución sólida. Esto explica por qué el efecto de reducir el tiempo de mantenimiento en el afino de la microestructura es inapreciable en el acero NbMo cuando la temperatura de bobinado es inferior a 700 °C.

Referencias

1. Araki, T.; Kazosu, I.; Tankechi, H.; Shibata, K.; Enomoto, M.; Tamehiro, H. *Atlas for Bainitic Microstructures*; ISIJ: Tokyo, 1992; Vol. 1.

2. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; Uranga, P. Phase transformation study in Nb-Mo microalloyed steels using dilatometry and EBSD quantification. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2013**, *44*, 3552–3563.

3. Huang, B. M.; Yang, J. R.; Huang, C. Y. The synergistic effect of niobium-molybdenum additions on the microstructure of low- carbon bainitic steel. In *Fundamentals and Applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels*; Mohrbacher, H., Ed.; CBMM, IMOA, TMS: Liège, Belgium, 2015; Vol. 2, pp. 29–51.

4. Calcagnotto, M.; Ponge, D.; Demir, E.; Raabe, D. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD. *Mater. Sci. Eng. A* **2010**, *527*, 2738–2746.

5. Iza-Mendia, A.; Gutiérrez, I. Generalization of the existing relations between microstructure and yield stress from ferrite-pearlite to high strength steels. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *561*, 40–51.

6. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; López, B.; Uranga, P. Effect of composition and deformation on coarse-grained austenite transformation in Nb-Mo microalloyed steels. *Metall. Mater. Trans. A* **2011**, *42*, 3729–3742.

7. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; Uranga, P. Microstructural and precipitation characterization in Nb-Mo microalloyed steels: Estimation of the contributions to the strength. *Met. Mater. Int.* **2014**, *20*, 807–817.

8. Isasti, N. Estudio de las transformaciones de fase en aceros microaleados con Nb y Nb-Mo. Relación entre microestructura y propiedades mecánicas, Universidad de Navarra, 2013.

9. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; Uranga, P. Microstructural Features Controlling Mechanical Properties in Nb-Mo Microalloyed Steels. Part II: Impact Toughness. *Metall. Mater. Trans. A* **2014**, *45*, 4972–4982.

10. Kubin, L. P.; Mortensen, A. Geometrically necessary dislocations and strain-gradient plasticity: A few critical issues. *Scr. Mater.* **2003**, *48*, 119–125.

11. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Alkorta, J.; Uranga, P. Analysis of Complex Steel Microstructures by High-Resolution EBSD. *Jom* **2015**, *68*, 215–223.

12. Roberts, M. J. Effect of transformation substructure on the strength and toughness of Fe-Mn alloys. *Metall. Trans.* **1970**, *1*, 3287–3294.

13. Wang, R.; Garcia, C. I.; Hua, M.; Cho, K.; Zhang, H.; DeArdo, A. J. Microstructure and Precipitation Behavior of Nb, Ti Complex Microalloyed Steel Produced by Compact Strip Processing. *ISIJ Int.* **2006**, *46*, 1345–1353.

14. Garcia-Mateo, C.; Caballero, F. G.; Capdevila, C.; Andres, C. G. de Estimation of dislocation density in bainitic microstructures using high-resolution dilatometry. *Scr. Mater.* **2009**, *61*, 855–858.

15. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; Uranga, P. Microstructural Features Controlling Mechanical Properties in Nb-Mo Microalloyed Steels. Part I: Yield Strength. *Metall. Mater. Trans. A* **2014**, *45*, 4960–4971.

16. Gladman, T. *The physical metallurgy of microalloyed steels*; 2nd ed.; London, United Kingdom, 1997.

17. Lee, W.; Hong, S.; Park, C.; Park, S. Carbide Precipitation and High-Temperature Strength of Hot-rolled High-Strength , Low-Alloy Steels Containing Nb and Mo. *Metall. Mater. Trans. A* **2002**, *33A*, 1689–1698.

18. Wada, H.; Pehlke, R. D. Nitrogen solubility and nitride formation in austenitic Fe-Ti alloys. *Metall. Mater. Trans. B* **1985**, *16B*, 815–822.

19. Akben, M. G.; Bacroix, B.; Jonas, J. J. Effect of vanadium and molybdenum addition on high temperature recovery, recrystallization and precipitation behavior of niobium-based microalloyed steels. *Acta Metall.* **1983**, *31*, 161–174.

20. Chen, C. Y.; Yen, H. W.; Kao, F. H.; Li, W. C.; Huang, C. Y.; Yang, J. R.; Wang, S. H. Precipitation hardening of high-strength low-alloy steels by nanometer-sized carbides. *Mater. Sci. Eng. A* **2009**, *499*, 162–166.

21. Wang, Z.; Zhang, H.; Guo, C.; Liu, W.; Yang, Z.; Sun, X.; Zhang, Z.; Jiang, F. Effect of molybdenum addition on the precipitation of carbides in the austenite matrix of titanium micro-alloyed steels. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 4996–5007.

22. Ashby, M. F.; Ebeling, R. On the Determination of the Number, Size, Spacing and Volume Fraction of Spherical Second-Phase Particles from Extraction Replicas. *Trans. Metall. Soc. AIME* **1966**, *236*, 1396–1404.

23. Lapointe, A. J.; Baker, T. N. Analysis of strengthening contribution at peak hardening from precipitation in vanadium steels continuously cooled from austenite. *Met. Sci.* **1982**, *16*, 207–216.

24. Llanos, L. Estudio de la precipitación inducida por deformación y su interacción con los procesos de ablandamiento en aceros microaleados con alto contenido en Mn, Universidad de Navarra, 2015.

25. Huang, Y.; Zhao, A.; Wang, X.; Wang, X.; Yang, J.; Han, J.; Yang, F. A High-Strength High-Ductility Ti- and Mo-Bearing Ferritic Steel. *Metall. Mater. Trans. A* **2016**, *47*, 450–460.

26. Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*; 2009; Vol. 1–4.

27. Chen, C. Y.; Yang, J. R.; Chen, C. C.; Chen, S. F. Microstructural characterization and strengthening behavior of nanometer sized carbides in Ti-Mo microalloyed steels during continuous cooling process. *Mater. Charact.* **2016**, *114*, 18–29.

28. Chen, M. Y.; Gouné, M.; Verdier, M.; Bréchet, Y.; Yang, J. R. Interphase precipitation in vanadium-alloyed steels: Strengthening contribution and morphological variability with austenite to ferrite transformation. *Acta Mater.* **2014**, *64*, 78–92.

29. Bu, F. Z.; Wang, X. M.; Yang, S. W.; Shang, C. J.; Misra, R. D. K. Contribution of interphase precipitation on yield strength in thermomechanically simulated Ti–Nb and

Ti–Nb–Mo microalloyed steels. *Mater. Sci. Eng. A* **2015**, *620*, 22–29.

30. Ariga, T.; Funakawa, Y.; Uchida, Y. High-tensile-strength hot-rolled plated steel sheet and method for producing same 2013.

31. Xu, Y.; Zhang, W.; Sun, M.; Yi, H.; Liu, Z. The blocking effects of interphase precipitation on dislocations' movement in Ti-bearing micro-alloyed steels. *Mater. Lett.* **2015**, *139*, 177–181.

32. Mukherjee, S.; Timokhina, I. B.; Zhu, C.; Ringer, S. P.; Hodgson, P. D. Three-dimensional atom probe microscopy study of interphase precipitation and nanoclusters in thermomechanically treated titanium-molybdenum steels. *Acta Mater.* **2013**, *61*, 2521–2530.

33. Hu, J.; Du, L.-X.; Wang, J.-J. Effect of cooling procedure on microstructures and mechanical properties of hot rolled Nb–Ti bainitic high strength steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2012**, *554*, 79–85.

34. Wang, T. P.; Kao, F. H.; Wang, S. H.; Yang, J. R.; Huang, C. Y.; Chen, H. R. Isothermal treatment influence on nanometer-size carbide precipitation of titanium-bearing low carbon steel. *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 396–399.

35. Kim, Y. W.; Song, S. W.; Seo, S. J.; Hong, S. G.; Lee, C. S. Development of Ti and Mo micro-alloyed hot-rolled high strength sheet steel by controlling thermomechanical controlled processing schedule. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *565*, 430–438.

36. Woo Kim, Y.; Hong, S. G.; Huh, Y. H.; Lee, C. S. Role of rolling temperature in the precipitation hardening characteristics of Ti-Mo microalloyed hot-rolled high strength steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, *615*, 255–261.

37. Kim, Y. M.; Shin, S. Y.; Lee, H.; Hwang, B.; Lee, S.; Kim, N. J. Effects of molybdenum and vanadium addition on tensile and charpy impact properties of API X70 linepipe steels. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2007**, *38*, 1731–1742.

38. Han, S. Y.; Shin, S. Y.; Lee, S.; Bae, J. H.; Kim, K. Effect of cooling conditions on microstructures and mechanical properties in API X80 linepipe steels. *J. Korean Inst. Met. Mater.* **2010**, *47*, 523–532.

39. Pereda, B.; Fernández, A. I.; López, B.; Rodriguez-Ibabe, J. M. Effect of Mo on dynamic recrystallization behavior of Nb-Mo microalloyed steels. *ISIJ Int.* **2007**, *47*, 860–868.

40. Cizek, P.; Wynne, B. P.; Davies, C. H. J.; Hodgson, P. D. The Effect of Simulated Thermomechanical Processing on the Transformation Behavior and Microstructure of a Low-Carbon Mo-Nb Linepipe Steel. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2015**, *46*, 407–425.

41. Kinsman, N.; Gomes, C.; Asia, C. *Fundamentals and Applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels*; Mohrbacher, H., Ed.; CBMM e IMOA, 2015; Vol. 1.

42. Lee, W. B.; Hong, S. G.; Park, C. G.; Kim, K. H.; Park, S. H. Influence of Mo on precipitation hardening in hot rolled HSLA steels containing Nb. *Scr. Mater.* **2000**, *43*, 319–324.

43. Junhua, K.; Lin, Z.; Bin, G.; Pinghe, L. Influence of Mo content on microstructure and mechanical properties of high strength pipeline steel. *Mater. Charact.* **2004**, *25*, 723–728.

44. Jang, J. H.; Heo, Y. U.; Lee, C. H.; Bhadeshia, H. K. D. H.; Suh, D. W. Interphase precipitation in Ti-Nb and Ti-Nb-Mo bearing steel. *Mater. Sci. Technol.* **2013**, *29*, 309–313.

45. Phaniraj, M. P.; Shin, Y. M.; Lee, J.; Goo, N. H.; Kim, D. I.; Suh, J. Y.; Jung, W. S.; Shim, J. H.; Choi, I. S. Development of high strength hot rolled low carbon copper-bearing steel containing nanometer sized carbides. *Mater. Sci. Eng. A* **2015**, *633*, 1–8.

46. Zhang, K.; Li, Z.; Wang, Z.; Sun, X.; Yong, Q. Precipitation behavior and mechanical properties of hot-rolled high strength Ti–Mo-bearing ferritic sheet steel: The great potential of nanometer-sized (Ti, Mo)C carbide. *J. Mater. Res.* **2016**, *31*, 1254–1263.

47. Funakawa, Y.; Shiozaki, T.; Tomita, K.; Yamamoto, T.; Maeda, E. Development of High Strength Hot-rolled Sheet Steel Consisting of Ferrite and Nanometer-sized Carbides. *ISIJ Int.* **2004**, *44*, 1945–1951.

48. Yen, H.; Chen, P.; Huang, C. Y.; Yang, J. Interphase precipitation of nanometer-sized carbides in a titanium – molybdenum-bearing low-carbon steel. *Acta Mater.* **2011**, *59*, 6264–6274.

49. Wallin, K. Modified tank fitting algorithm for Charpy impact data. In *Research Seminar on economical and safe application of modern steels for pressure vessels*; Aachen, Germany, 2003.

50. Lu, J.; Omotoso, O.; Wiskel, J. B.; Ivey, D. G.; Henein, H. Strengthening mechanisms and their relative contributions to the yield strength of microalloyed steels. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2012**, *43*, 3043–3061.

51. Kamikawa, N.; Abe, Y.; Miyamoto, G.; Funakawa, Y.; Furuhara, T. Tensile Behavior of Ti,Mo-added Low Carbon Steels with Interphase Precipitation. *ISIJ Int.* **2014**, *54*, 212–221.

52. Kamikawa, N.; Sato, K.; Miyamoto, G.; Murayama, M.; Sekido, N.; Tsuzaki, K.; Furuhara, T. Stress-strain behavior of ferrite and bainite with nano-precipitation in low carbon steels. *Acta Mater.* **2015**, *83*, 383–396.

53. Peng, Z.; Li, L.; Gao, J.; Huo, X. Precipitation strengthening of titanium microalloyed high-strength steel plates with isothermal treatment. *Mater. Sci. Eng. A* **2016**, *657*, 413–421.

54. Sanz, L.; Pereda, B.; López, B. Effect of thermomechanical treatment and coiling temperature on the strengthening mechanisms of low carbon steels microalloyed with Nb. *Mater. Sci. Eng. A* **2017**, *685*, 377–390.

55. Pickering, F. B.; Gladman, T. *Metallurgical Developments in Carbon Steels*; London, United Kingdom, 1963.

56. Gladman, T. Precipitation hardening in metals. *Mater. Sci. Technol.* **1999**, *15*, 30–36.

57. Bush, M. E.; Kelly, P. M. Strengthening mechanisms in bainitic steels. *Acta Metall.* **1971**, *19*, 1363–1371.

58. Gutiérrez, I. Effect of microstructure on the impact toughness of Nb-microalloyed steel : Generalisation of existing relations from ferrite – pearlite to high strength microstructures. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *571*, 57–67.

59. Gladman, T.; Holmes, B.; McIvor, I. D. Effects of Second Phase Particles on Strength, Toughness and Ductility. In *The Effect of Second Phase Particles on the Mechanical Properties of Steel*; BSC/ISI: Scarborough, Inglaterra, 1971.

60. Gray, J. M. Strength-toughness relations for precipitation-strengthened low-alloy steels containing columbium. *Metall. Trans.* **1972**, *3*, 1495–1500.

61. Pickering, F. B. The optimization of microstructures in steel and their relationship to mechanical properties.pdf. In *Hardenability Concepts with Applications to steel*; Doane, D. V.; Kirkaldy, J. S., Eds.; Sheffield, England, 1978; pp. 179–228.

62. Díaz-Fuentes, M.; Iza-Mendia, A.; Gutiérrez, I. Analysis of different acicular ferrite microstructures in low-carbon steels by electron backscattered diffraction. Study of their toughness behavior. *Metall. Mater. Trans. A* **2003**, *34*, 2505–2516.

63. Olasolo, M. Estudio de la transformación de fase en aceros de bajo contenido en carbono microaleados con Nb, Universidad de Navarra, 2011.

64. Tomida, T.; Imai, N.; Miyata, K.; Fukushima, S.; Yoshida, M.; Wakita, M.; Etou, M.; Sasaki, T.; Haraguchi, Y.; Okada, Y. Grain Refinement of C–Mn Steel to 1 μm by Rapid Cooling and Short Interval Multi-pass Hot Rolling in Stable Austenite Region. *ISIJ Int.* **2008**, *48*, 1148–1157.

65. Karjalainen, L. P. Stress relaxation method for investigation of softening kinetics in hot deformed steels. *Mater. Sci. Technol.* **1995**, *11*, 557–565.

66. Perttula, J. S.; Karjalainen, L. P. Recrystallisation rates in austenite measured by double compression and stress relaxation methods. *Mater. Sci. Technol.* **1998**, *14*, 626–630.

67. Saada, G. Sur le durcissement du a la recombination des dislocations. *Acta Mater.* **1960**, *8*, 841–847.

68. Verdier, M.; Brechet, Y.; Guyot, P. Recovery of AlMg alloys: flow stress and strain-hardening properties. *Acta Mater.* **1998**, *47*, 127–134.

69. Zurob, H. S.; Hutchinson, C. R.; Brechet, Y.; Purdy, G. Modeling recrystallization of microalloyed austenite: effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization. *Acta Mater.* **2002**, *50*, 3077–3094.

70. Maruyama, N.; Uemori, R.; Sugiyama, M. The role of niobium in the retardation of the early stage of austenite recovery in hot-deformed steels. *Mater. Sci. Eng. A* **1998**, *250*, 2–7.

71. Aretxabaleta, Z.; Pereda, B.; López, B. Analysis of the effect of al on the static softening kinetics of C-Mn steels using a physically based model. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2014**, *45*, 934–947.

Capítulo 5

Aumento de resistencia de chapas gruesas laminadas en caliente mediante tratamientos por inducción

En este capítulo, se presenta el estudio de la influencia de tratamientos térmicos por inducción sobre las propiedades mecánicas de chapas gruesas laminadas en caliente de los tres aceros microaleados utilizados en esta tesis. En un primer bloque, se presentan los resultados de un estudio preliminar realizado en el dilatómetro, en el que se ha estudiado la influencia de la microestructura previa al tratamiento, el tiempo de mantenimiento a la temperatura de tratamiento y la temperatura de tratamiento térmico de inducción. Definidas las condiciones óptimas, se han realizado ensayos de compresión plana a partir de los cuales se han mecanizado probetas de tracción y Charpy, con las que estudiar la influencia de la temperatura de tratamiento y la microestructura previa al tratamiento sobre las propiedades mecánicas finales. En cada apartado, se ha llevado a cabo un análisis microestructural de las diferentes muestras con el fin de descubrir qué factores microestructurales han sido modificados a causa del tratamiento térmico de inducción. Dicho análisis consta de un estudio de las fases presentes, de la homogeneidad de la microestructura, de la densidad de dislocaciones y de la precipitación. Con los datos recopilados, se ha calculado la contribución de cada mecanismo de endurecimiento al límite elástico y se ha aplicado la ecuación desarrollada en el Capítulo 4 para estimar la ITT (50% DB) de las diferentes muestras.

5.1 Estudio preliminar

En los últimos años se han desarrollado novedosos procesos termomecánicos con los que conseguir una mejora en las propiedades de resistencia adicional, con la finalidad de cumplir los requerimientos impuestos por el mercado en las chapas gruesas de acero. El endurecimiento por precipitación ha sido ampliamente utilizado en productos laminados en caliente y bobinados, ya que optimizando la estrategia de bobinado se puede favorecer la formación de precipitados que mejoren el comportamiento del material. Sin embargo, en la producción de chapas gruesas no es tan sencillo favorecer la precipitación durante el enfriamiento continuo tras la laminación en caliente. En ese contexto, los tratamientos térmicos de inducción podrían ser una opción para favorecer la precipitación y de ese modo mejorar las propiedades de resistencia sin afectar la productividad ni la microestructura obtenida tras la laminación en caliente. Estudios previos realizados con chapas gruesas de aceros microaleados con Nb confirman que la aplicación de tratamientos térmicos posteriores a la laminación en caliente de entre 15 y 30 minutos puede dar lugar a la mejora de las propiedades de resistencia [1,2]. En cambio, el uso de tratamientos de inducción de apenas unos segundos no está tan extendido [1,3].

Para poder explorar esta posibilidad, se han simulado mediante dilatometría las condiciones de laminación en caliente de chapas gruesas y un posterior tratamiento térmico de inducción. Con estos ensayos se han podido determinar los tiempos y temperaturas más favorables para obtener mejoras en la dureza. Extrapolando estas condiciones, se han realizado ensayos de compresión plana a partir de los cuales se han podido mecanizar probetas de tracción y Charpy, con las que evaluar las propiedades mecánicas. Para ello, se ha aplicado el ciclo termomecánico que se muestra en la Figura 3.3, donde las variables del proceso son: la Temperatura final del Enfriamiento Acelerado (TEA) y el tiempo y temperatura de los tratamientos térmicos de inducción. Se han utilizado tres temperaturas finales de enfriamiento acelerado (TEA: 650, 720 y 790 °C) con la idea de generar diferentes microestructuras, tres temperaturas de tratamiento térmico de inducción diferentes (TT: 650, 680 y 710 °C) y tiempos de mantenimiento que van desde 0 segundos hasta 4 horas.

5.1.1 Influencia de la microestructura obtenida tras la laminación en caliente

Para poder analizar el efecto del tratamiento térmico de inducción en diferentes microestructuras provenientes de laminación en caliente, se han realizado ensayos de dilatometría empleando diferentes temperaturas finales de enfriamiento acelerado (650, 720

y 790 °C) para los diferentes aceros. Posteriormente, se les ha aplicado a todas ellas el mismo tratamiento térmico de inducción, que consiste en un calentamiento rápido hasta 650 °C, un mantenimiento de 15 s a dicha temperatura y un enfriamiento controlado a razón de 1 °C/s. Tras realizar los distintos ciclos en el dilatómetro se ha medido la dureza de cada microestructura generada y se ha realizado un análisis microestructural. En este apartado, puesto que sólo se van a mostrar los resultados de un único tratamiento térmico de inducción (tratamiento a 650 °C durante 15 s), las muestras tratadas térmicamente serán denominadas TEA-TT.

5.1.1.1 Medidas de dureza

En la Figura 5.1 se muestra la evolución de la dureza Vickers en función de la temperatura final del enfriamiento acelerado para los tres aceros de este estudio. En ella se presentan las durezas de las muestras previas a la aplicación del tratamiento de inducción (muestras TEA, con símbolos cerrados y trazos continuos) y tras la aplicación del tratamiento térmico de inducción a 650 °C durante 15 s (muestras TEA-TT, con símbolos abiertos y trazos discontinuos).

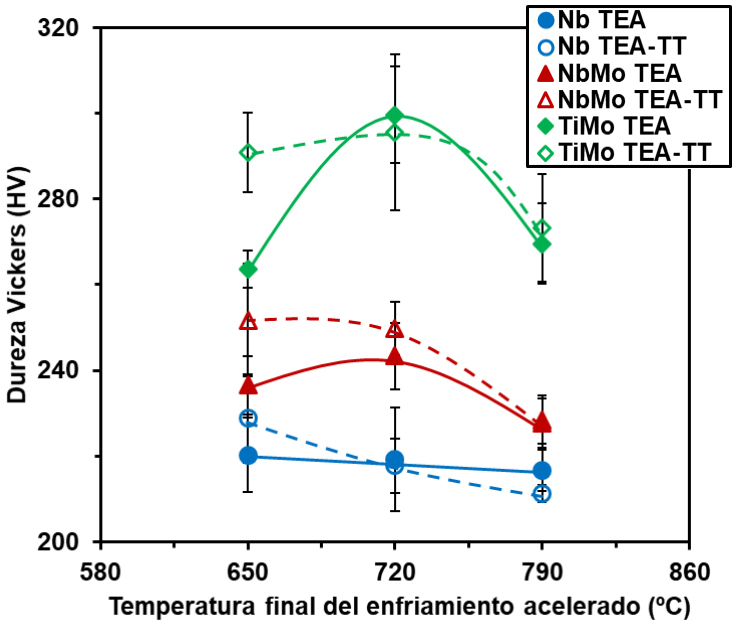


Figura 5.1 Evolución de la dureza Vickers en función de la temperatura final del enfriamiento acelerado para los aceros Nb, NbMo y TiMo. Se incluyen resultados de las muestras previas al tratamiento térmico de inducción (TEA) y tras el tratamiento térmico a 650 °C durante 15 s (TEA-TT).

En dicho gráfico se pueden observar tres niveles de dureza en función de la composición, siendo en el acero TiMo donde se consiguen los valores de dureza más elevados para todo el rango de temperaturas finales del enfriamiento acelerado, seguido del acero NbMo y del Nb. En cuanto al efecto de la temperatura final de enfriamiento acelerado en las muestras sin tratamiento, en el acero Nb apenas tiene efecto, ya que se obtienen durezas similares en todo el rango de temperaturas finales de enfriamiento acelerado. Por el contrario, la tendencia en los aceros que contienen Mo es distinta. En estos aceros, al reducir la temperatura final del

enfriamiento acelerado de 790 a 720 °C, los niveles de dureza aumentan de 228 a 243 HV en el caso del NbMo y de 270 a 300 HV en el caso del TiMo. Al seguir reduciendo la temperatura final del enfriamiento acelerado hasta los 650 °C, la dureza cae hasta 237 y 264 HV, en los aceros NbMo y TiMo, respectivamente.

Con respecto al efecto del tratamiento térmico posterior, se observan tendencias similares en todos los aceros, aunque su efecto es más evidente en el caso de los aceros con Mo. En todos los casos, a las TEA más elevadas (720 y 790 °C) el tratamiento térmico apenas tiene efecto en la dureza. Sin embargo, a la TEA de 650 °C la aplicación del tratamiento térmico provoca un aumento de la misma. En los aceros NbMo y TiMo la dureza alcanzada es similar a la que exhiben las muestras sin tratar (TEA) con temperaturas finales del enfriamiento acelerado de 720 °C. En el acero Nb, el incremento de la dureza es menor.

5.1.1.2 Análisis microestructural

El aumento de la dureza de un acero se debe a diferentes factores, como la reducción del tamaño de grano, la aparición de fases de mayor dureza, el aumento en la densidad de dislocaciones o el aumento de la fracción de precipitados finos distribuidos por la matriz. Con el fin de revelar cuál es el factor determinante en el aumento de la dureza observada, se ha realizado un análisis microestructural. Primeramente, mediante microscopía óptica, se han estudiado las microestructuras obtenidas previas a los tratamientos térmicos de inducción. En la Figura 5.2, Figura 5.3 y Figura 5.4 se muestran micrografías obtenidas a diferentes aumentos utilizando temperaturas final del enfriamiento acelerado de 790, 720 y 650 °C, respectivamente. En las figuras se exponen las micrografías obtenidas en los aceros Nb (a y b), NbMo (c y d) y TiMo (e y f).

Las muestras con una TEA de 790 °C (Figura 5.2) poseen una microestructura compuesta principalmente por ferrita poligonal (PF) y distintas fracciones de fases secundarias (perlita y/o islas MA en función de la composición). Al reducir la temperatura de final del enfriamiento acelerado hasta los 720 °C (Figura 5.3), en todos los aceros se observa que una parte de la fracción de ferrita poligonal ha sido sustituida por fases de carácter más bainítico (ferrita quasipoligonal y granular). Además, se aprecia un afino microestructural al comparar las microestructuras de TEA720 (Figura 5.3) con las correspondientes TEA790 (Figura 5.2). Finalmente, las muestras TEA650 (Figura 5.4) presentan la microestructura más fina, la cual está compuesta por QF y GF.

En cuanto al efecto de la composición, para todo el rango de temperaturas finales del enfriamiento acelerado, el acero Nb (Figura 5.2a y b, Figura 5.3a y b y Figura 5.4a y b) muestra sistemáticamente las microestructuras más groseras. En el resto de aceros, el Mo juega un papel importante promoviendo la formación de microestructuras más bainíticas y finas que las obtenidas en el acero Nb. Entre los aceros NbMo y TiMo, las diferencias observadas mediante microscopía óptica son más sutiles. A las TEA de 790 y 650 °C casi no se aprecian diferencias entre ambos aceros. Sin embargo, a la TEA de 720 °C (ver Figura 5.3c, d, e y f) se aprecia una mayor fracción de fases con morfología más bainítica en el NbMo.

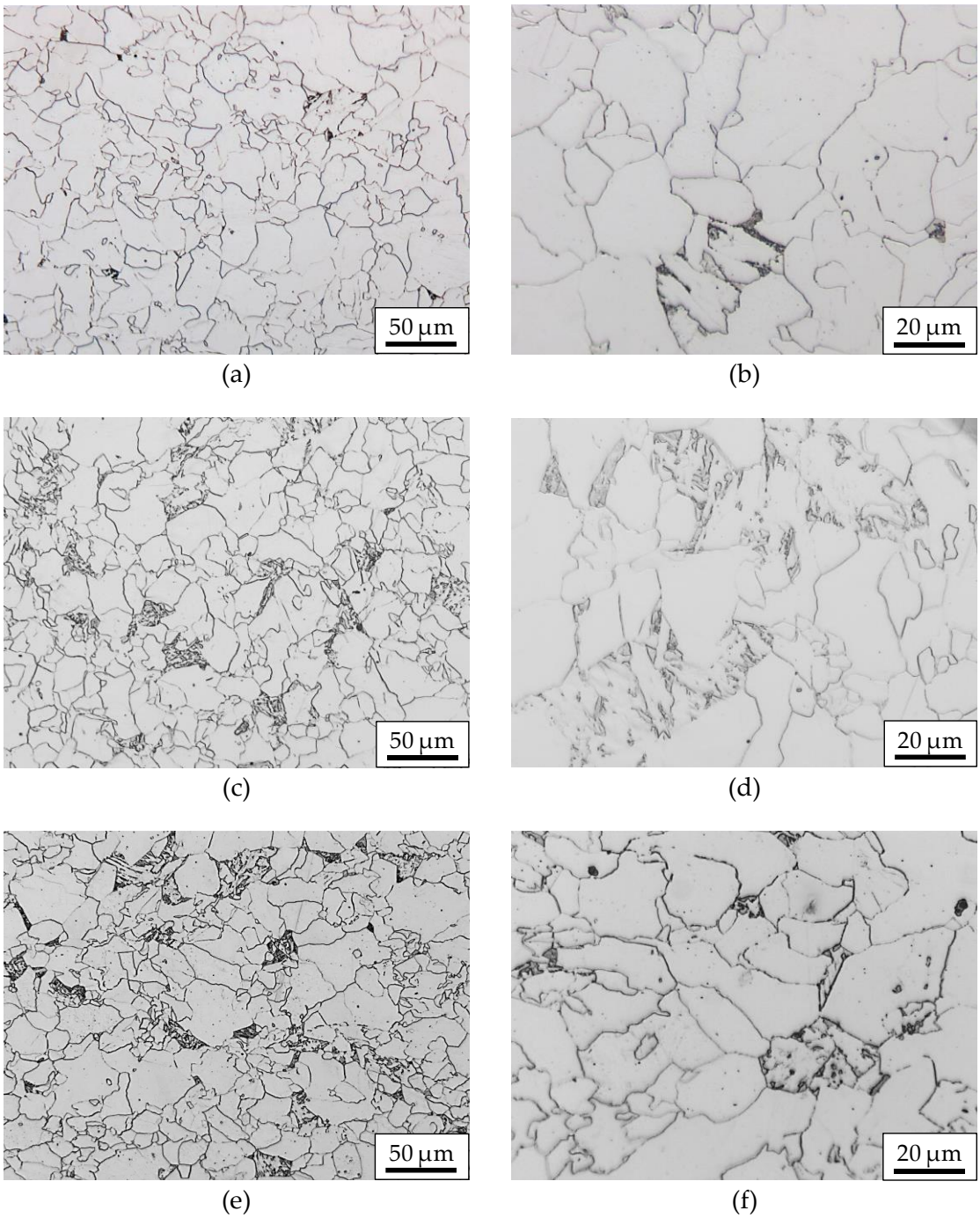


Figura 5.2 Microestructuras obtenidas utilizando una temperatura final de enfriamiento acelerado de 790 °C en los aceros (a y b) Nb, (c y d) NbMo y (e y f) TiMo.

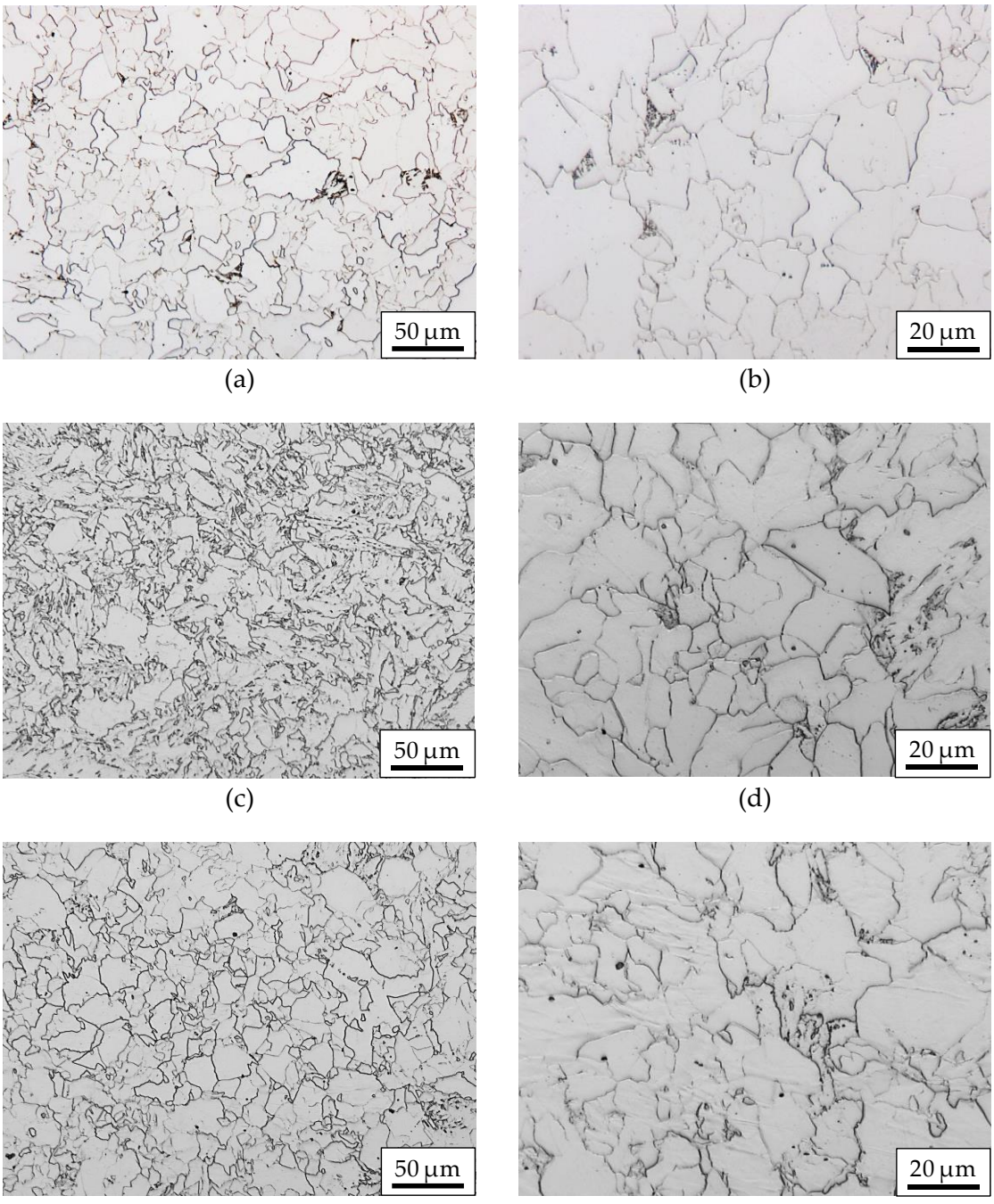


Figura 5.3 Microestructuras obtenidas utilizando una temperatura final de enfriamiento acelerado de 720 °C en los aceros (a y b) Nb, (c y d) NbMo y (e y f) TiMo.

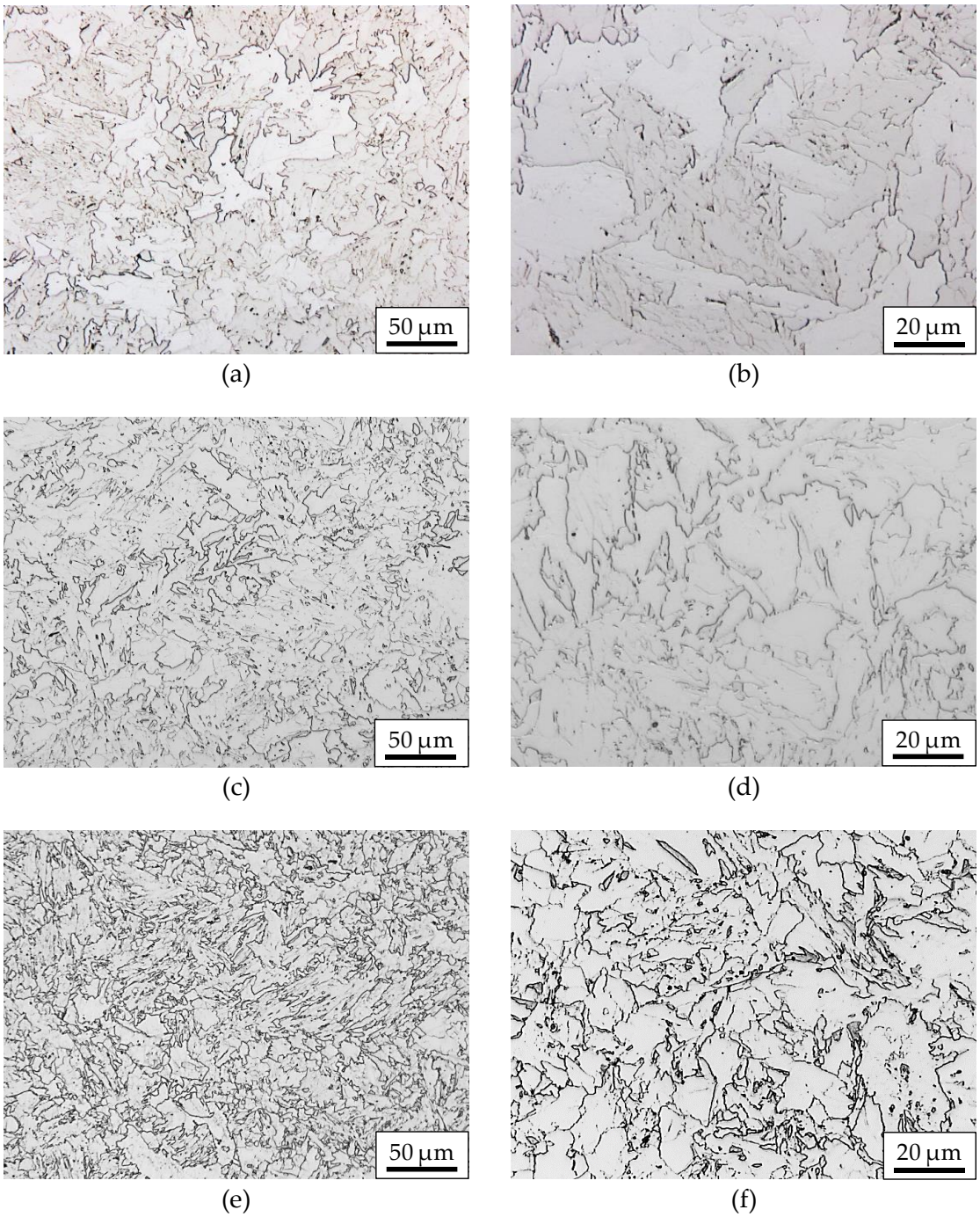


Figura 5.4 Microestructuras obtenidas utilizando una temperatura final de enfriamiento acelerado de 650 °C en los aceros (a y b) Nb, (c y d) NbMo y (e y f) TiMo.

Para estudiar el efecto del tratamiento térmico de inducción sobre la microestructura, también se han analizado mediante microscopía óptica todas las muestras tratadas térmicamente. En la Figura 5.5 se muestran a modo de ejemplo micrografías de las muestras TEA720 (a, c y e) y TEA720-TT (b, d y f) de los aceros Nb (a y b), NbMo (c y d) y TiMo (e y f). Como se puede observar, en las imágenes del microscopio óptico no se aprecian cambios significativos en la microestructura tras la aplicación del tratamiento térmico. En el resto de condiciones (TEA650 y TEA790), tampoco se observan diferencias en la microestructura tras la aplicación del tratamiento térmico de inducción.

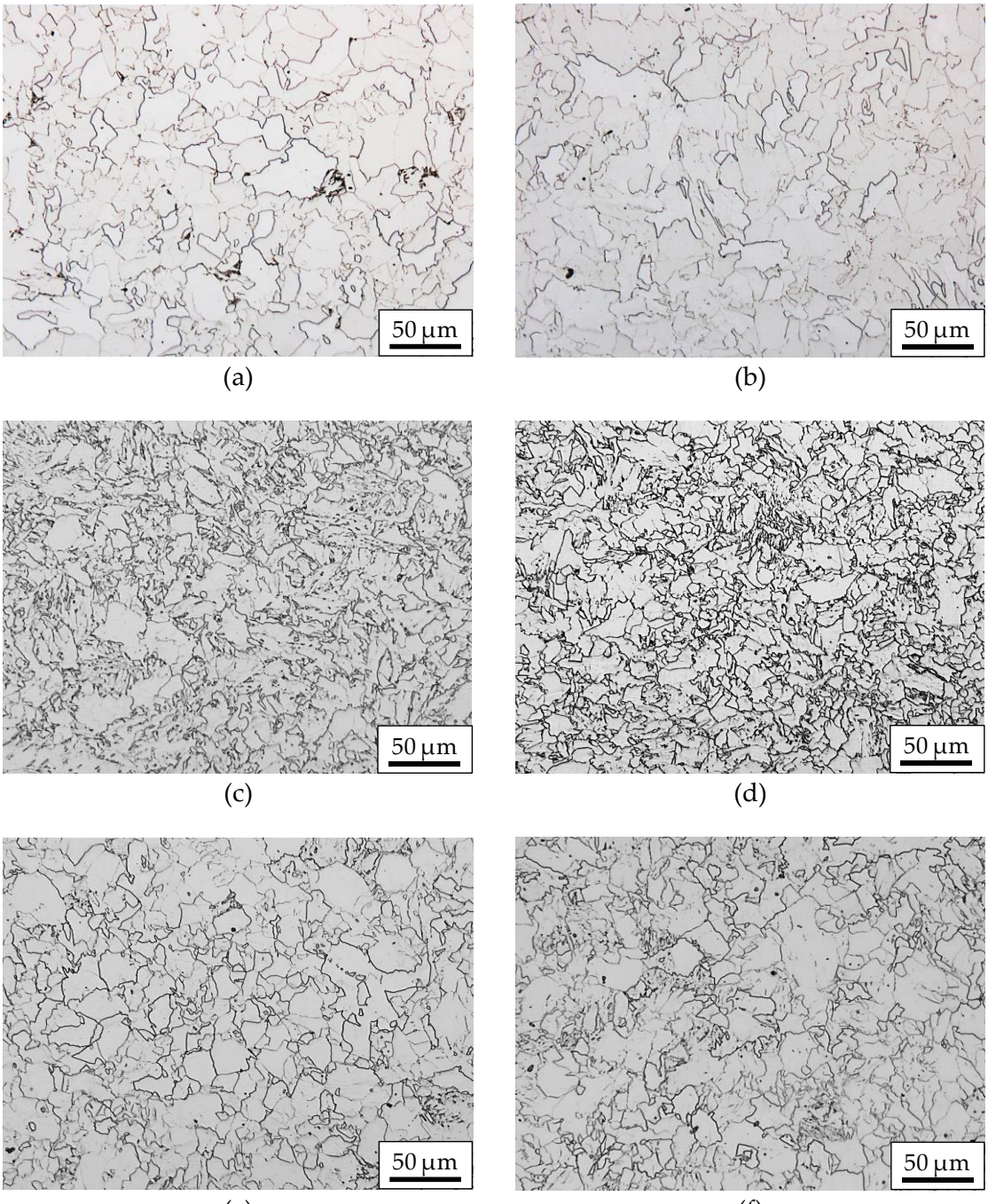
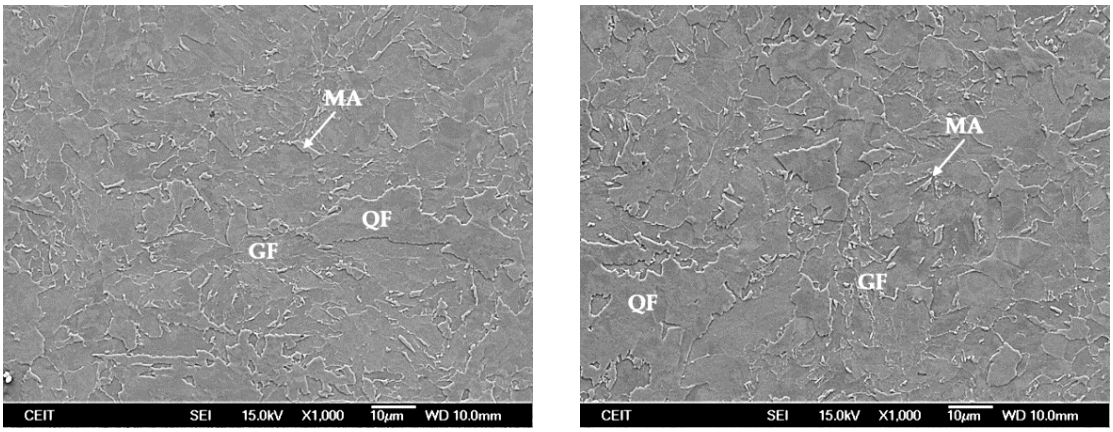


Figura 5.5 Micrografías de las muestras (a, c y e) TEA720 y (b, d y f) TEA720-TT de los aceros (a y b) Nb, (c y d) NbMo y (e y f) TiMo.

Se seleccionaron algunas muestras para estudiarlas mediante microscopía electrónica para poder observar posibles cambios microestructurales que no fuesen apreciables con microscopía óptica. De esta manera, se pretende profundizar en el estudio del efecto del tratamiento térmico sobre la microestructura. En la Figura 5.6a y b se presentan las micrografías obtenidas mediante FEG-SEM de las muestras TEA650 y TEA650-TT, respectivamente, correspondientes al acero TiMo. Al comparar ambas micrografías, se observa que ambas microestructuras están compuestas por QF, GF y pequeñas islas MA. En las muestras con temperaturas finales de enfriamiento acelerado más elevadas, tampoco se han observado cambios significativos en la microestructura tras la aplicación del tratamiento térmico de inducción.



(a) (b)

Figura 5.6 Micrografías obtenidas mediante FEG-SEM de las muestras a) TEA650 y b) TEA650-TT correspondientes al acero TiMo.

5.1.1.3 Análisis de la precipitación

Se ha realizado un estudio de la precipitación en distintas muestras, para comprobar si el aumento de la dureza se debe a la formación de nuevos precipitados con efecto endurecedor durante el tratamiento térmico. Dicho estudio se ha centrado en las muestras TEA y TEA-TT del acero TiMo, ya que por un lado, es el que muestra un incremento de la dureza mayor y por otro, es esa composición la más susceptible a formar precipitados que generen un aumento de la resistencia del material [4–6]. En la Figura 5.7a, b y c se muestran micrografías obtenidas a partir de réplicas de carbono mediante TEM de las muestras sin tratamiento TEA650, TEA720 y TEA790, respectivamente. Además, en la Figura 5.7d, se presenta un espectro EDS correspondiente a un precipitados de la muestra TEA790.

Al comparar las distintas micrografías se observa que al aumentar la temperatura final del enfriamiento acelerado se obtiene una mayor cantidad de precipitados finos. Además, mientras en la muestra TEA650 (Figura 5.7a) los precipitados se sitúan a lo largo de las juntas de grano, en la TEA720 y sobre todo en la TEA790 (Figura 5.7b y c, respectivamente), los precipitados se encuentran distribuidos homogéneamente por la matriz. Esta mayor fracción de precipitados finos puede ser la causa de que, aunque las muestras TEA720 y TEA790 presenten tamaños de grano más groseros y fases más poligonales, muestren un nivel de

dureza superior a la muestra TEA650, compuesta por fases más bainíticas y de menor tamaño (ver Figura 5.2, Figura 5.3 y Figura 5.4). Estos resultados sugieren que, si la temperatura final del enfriamiento acelerado no es lo suficientemente elevada, y se desean microestructuras de morfología bainítica, la precipitación puede verse limitada, debido a que las cinéticas de precipitación se ven afectadas a bajas temperaturas [7]. Se han realizados análisis de EDS a distintos precipitados de las distintas muestras. En la Figura 5.7d se muestra uno de los espectros EDS obtenidos de un precipitado de la muestra TEA790. A partir de los espectros obtenidos, se ha determinado que los precipitados son ricos en titanio con pequeñas cantidades de molibdeno.

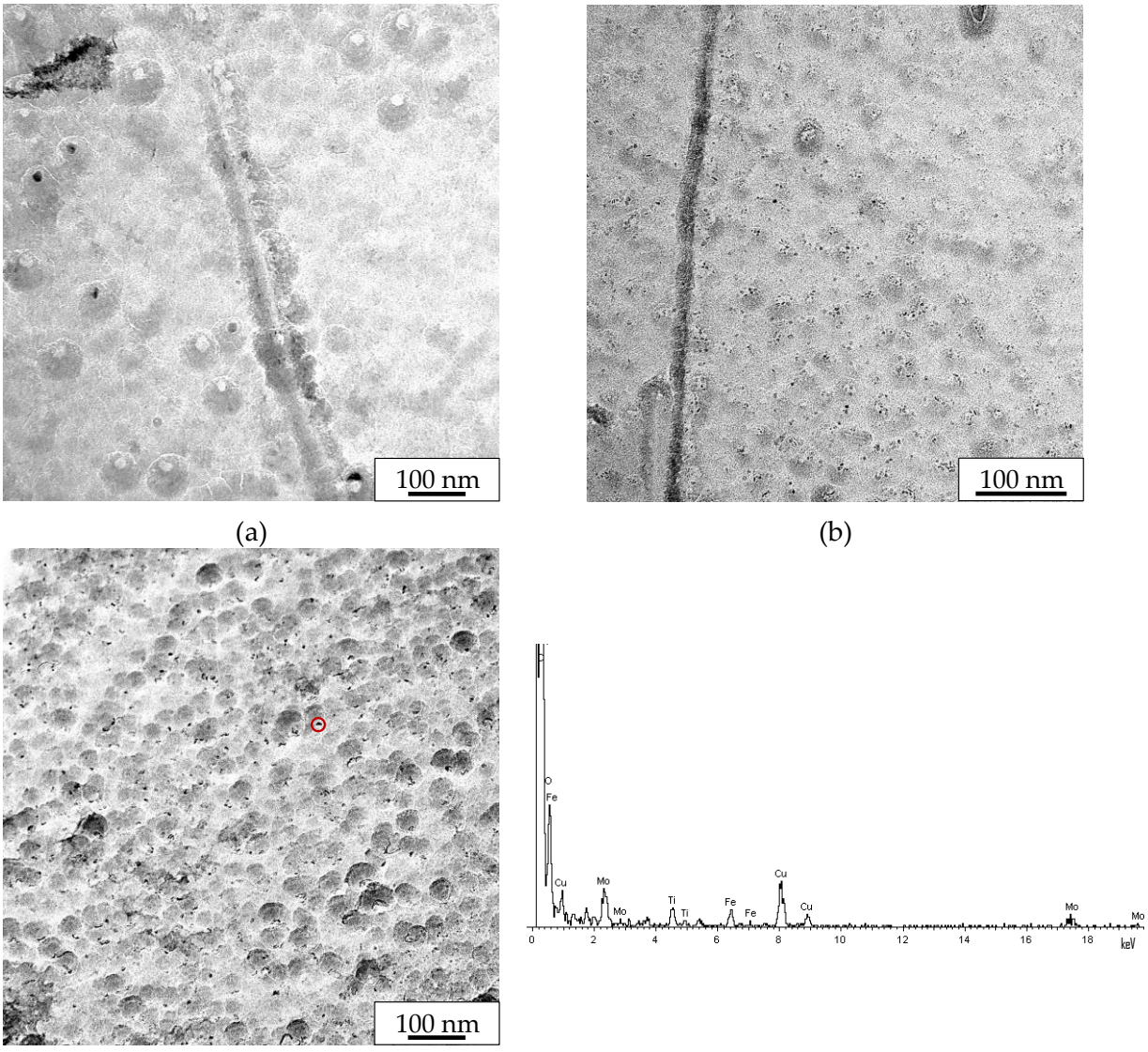
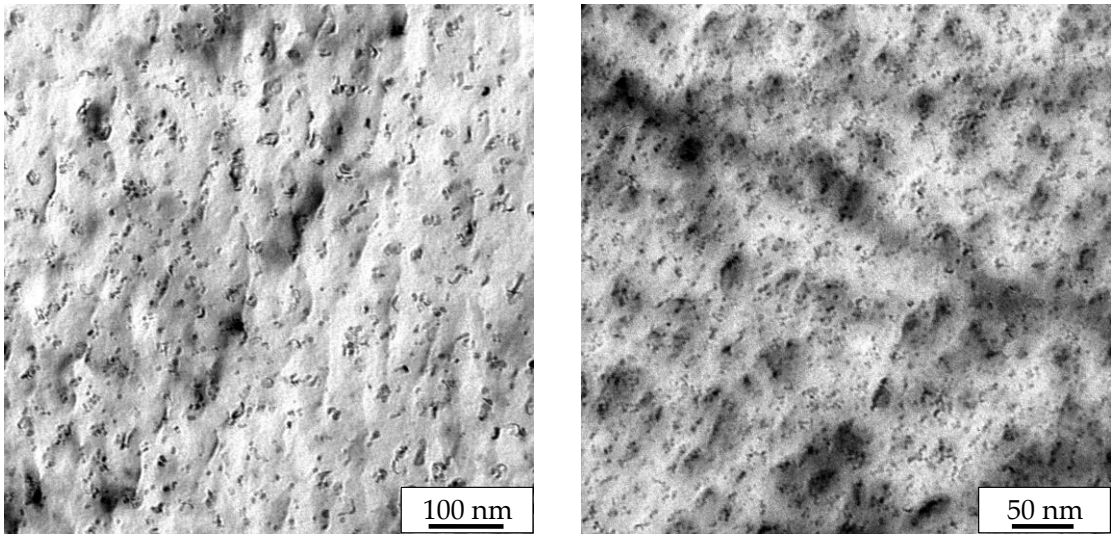


Figura 5.7 Micrografías obtenidas mediante TEM de réplicas de carbono de las muestras a) TEA650, b) TEA720 y c) TEA790 correspondientes al acero TiMo. d) Espectro EDS del precipitado de la muestra TEA790 marcado dentro de un círculo rojo.

También se ha estudiado la precipitación en las distintas muestras a partir de foils electropulidos. En la Figura 5.8 se muestran dos micrografías correspondientes a un foil de la muestra TEA790 del acero TiMo (muestra sin tratamiento). En la Figura 5.8a se observan

precipitados distribuidos aleatoriamente por la matriz como los que se veían en las réplicas (Figura 5.7c), mientras que en la Figura 5.8b se aprecia precipitación interfásica con precipitados dispuestos en filas paralelas. Al enfriar a 1 °C/s desde 790 °C, la intercara austenita/ferrita avanza por el material a una velocidad adecuada para dar lugar a precipitación interfásica [8]. La obtención de precipitación interfásica en procesos similares ha sido reportado en estudios previos. Bu y col. [9] observaron precipitación de tipo interfásica en un acero microaleado al enfriar las muestras desde la temperatura de la última pasada de deformación hasta 600 °C a velocidades de enfriamiento similares a las utilizadas en esta tesis.



(a) (b)

Figura 5.8 Micrografías obtenidas mediante TEM de foils electropulidos de la muestra TEA790 del acero TiMo.

Por otro lado, en la Figura 5.9 se presentan micrografías obtenidas de foils electropulidos de las muestras TEA650 y TEA650-TT del acero TiMo. En las micrografías de la muestra TEA650 (Figura 5.9a y b) se observan precipitados en los bordes de grano y en algunos casos una aglomeración de precipitados finos en la matriz. Sin embargo, en las imágenes de TEM correspondientes a las muestras con tratamiento (Figura 5.9c y d) se observa un mayor número de precipitados finos con efecto endurecedor en comparación con las muestras sin tratamiento. En la muestra TEA650-TT, se observa por un lado un gran número de precipitados finos situados en las dislocaciones (Figura 5.9c), que son lugares preferentes para que se dé la precipitación [10,11]. Por otro, también se observa una mayor cantidad de precipitados distribuidos homogéneamente por la matriz (Figura 5.9d). Todo ello parece indicar que el tratamiento térmico de inducción promueve la formación de nuevos precipitados que contribuyen a aumentar la dureza del material en las muestras con la temperatura final de enfriamiento acelerado de 650 °C (ver Figura 5.1).

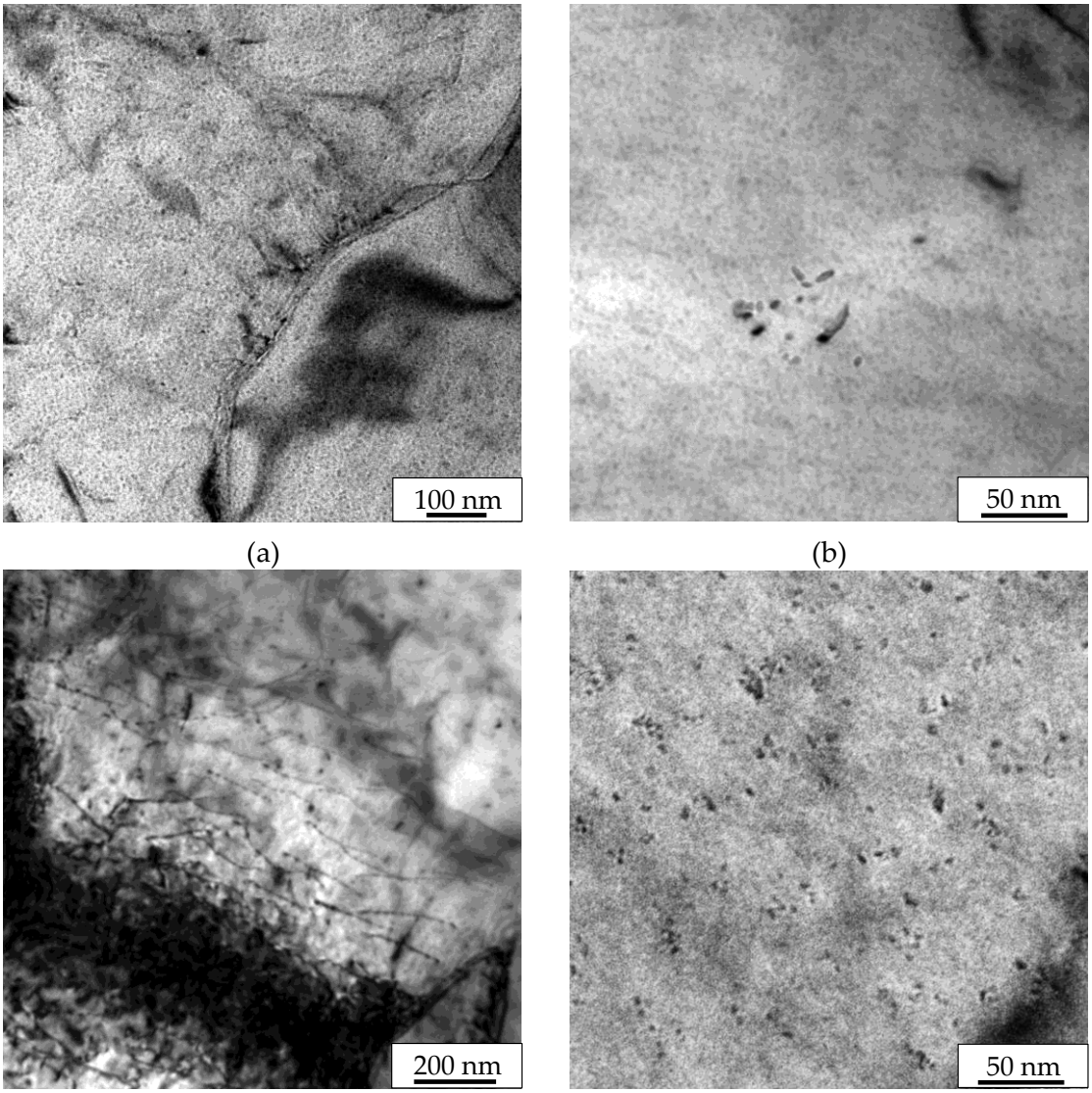


Figura 5.9 Micrografías obtenidas mediante TEM de foils electropulidos de las muestras (a y b) TEA650 y (c y d) TEA650-TT correspondientes al acero TiMo.

5.1.2 Influencia del tiempo de mantenimiento a la temperatura de tratamiento

Otro de los factores cuyo efecto se ha estudiado es el tiempo de mantenimiento a la temperatura de tratamiento. Con ese fin, se han realizado distintos ensayos de dilatometría modificando el tiempo de mantenimiento a la temperatura de tratamiento de 650 °C. Dicho estudio ha sido llevado a cabo sobre las tres microestructuras obtenidas en el acero TiMo, en función de la TEA utilizada (650, 720 y 790 °C). Debido a que la única variable que se modifica en los distintos tratamientos térmicos es el tiempo de mantenimiento, las muestras tratadas térmicamente se denominarán con las siglas TT seguido del tiempo de mantenimiento aplicado.

5.1.2.1 Medidas de dureza

En la Figura 5.10 se presenta la gráfica donde se muestra la evolución de la dureza en función del tiempo de mantenimiento para las distintas muestras del acero TiMo. Las líneas horizontales de trazo discontinuo marcan el nivel de dureza de las muestras previas al tratamiento térmico (TEA650 en color negro, TEA720 en rojo y TEA790 en verde).

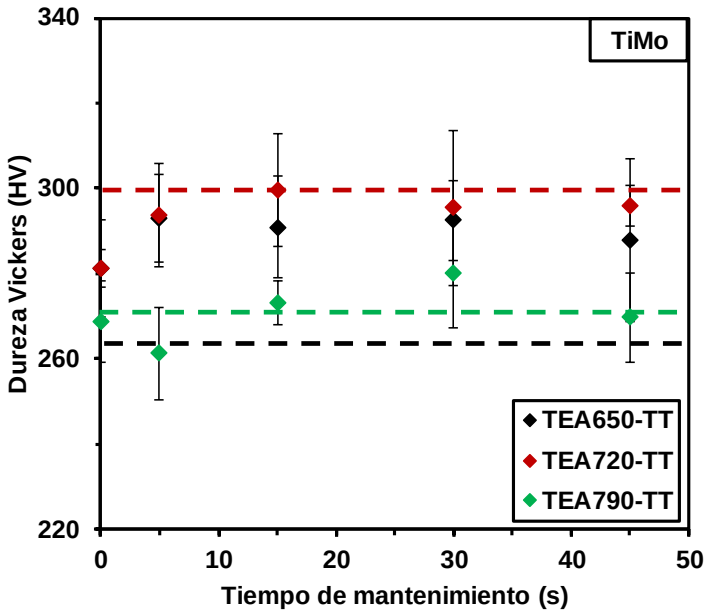


Figura 5.10 Evolución de la dureza en función del tiempo de mantenimiento a la temperatura de tratamiento de 650 °C. Datos referentes a muestras con temperaturas de TEA de 650, 720 y 790 °C, para el acero TiMo.

Como se puede observar, el tiempo de mantenimiento a la temperatura de tratamiento no tiene efecto sobre la dureza de las muestras TEA720-TT y TEA790-TT. Indiferentemente del tiempo de mantenimiento utilizado, el nivel de dureza apenas varía con respecto a las muestras previas al tratamiento térmico. Por otro lado, al igual que se ha visto en la Figura 5.1, tras el tratamiento térmico de inducción se obtienen valores de dureza significativamente superiores. A modo de ejemplo, la muestra TEA650 posee una dureza de 263 HV, mientras que la muestra tratada durante 30 s a 650 °C presenta una dureza de 293 HV. Dicho nivel de dureza tampoco se ve afectado debido al tiempo de mantenimiento del tratamiento, ya que todos los valores de dureza de las muestras TEA650-TT se encuentran en un estrecho rango de entre 281 y 293 HV.

5.1.2.2 Análisis microestructural

Para determinar si al utilizar tiempos de mantenimiento más largos la microestructura se ve alterada en términos de tamaño de grano o densidad de dislocaciones, se han realizado barridos de EBSD. Se han seleccionado las muestras sin tratamiento térmico (TEA) y aquellas tratadas térmicamente durante 45 s, ya que de haber algún cambio será más evidente en las muestras que más tiempo han sido sometida al tratamiento térmico. Gracias a los barridos de EBSD, se ha podido cuantificar el tamaño medio de las unidades cristalográficas siguiendo

los criterios de desorientación de bajo (2°) y alto (15°) ángulo. En la Figura 5.11 se muestran los mapas IPF (a y c) y los mapas de desorientaciones (b y d) correspondientes a las muestras TEA650 (a y b) y TEA650-TT650-45s (c y d).

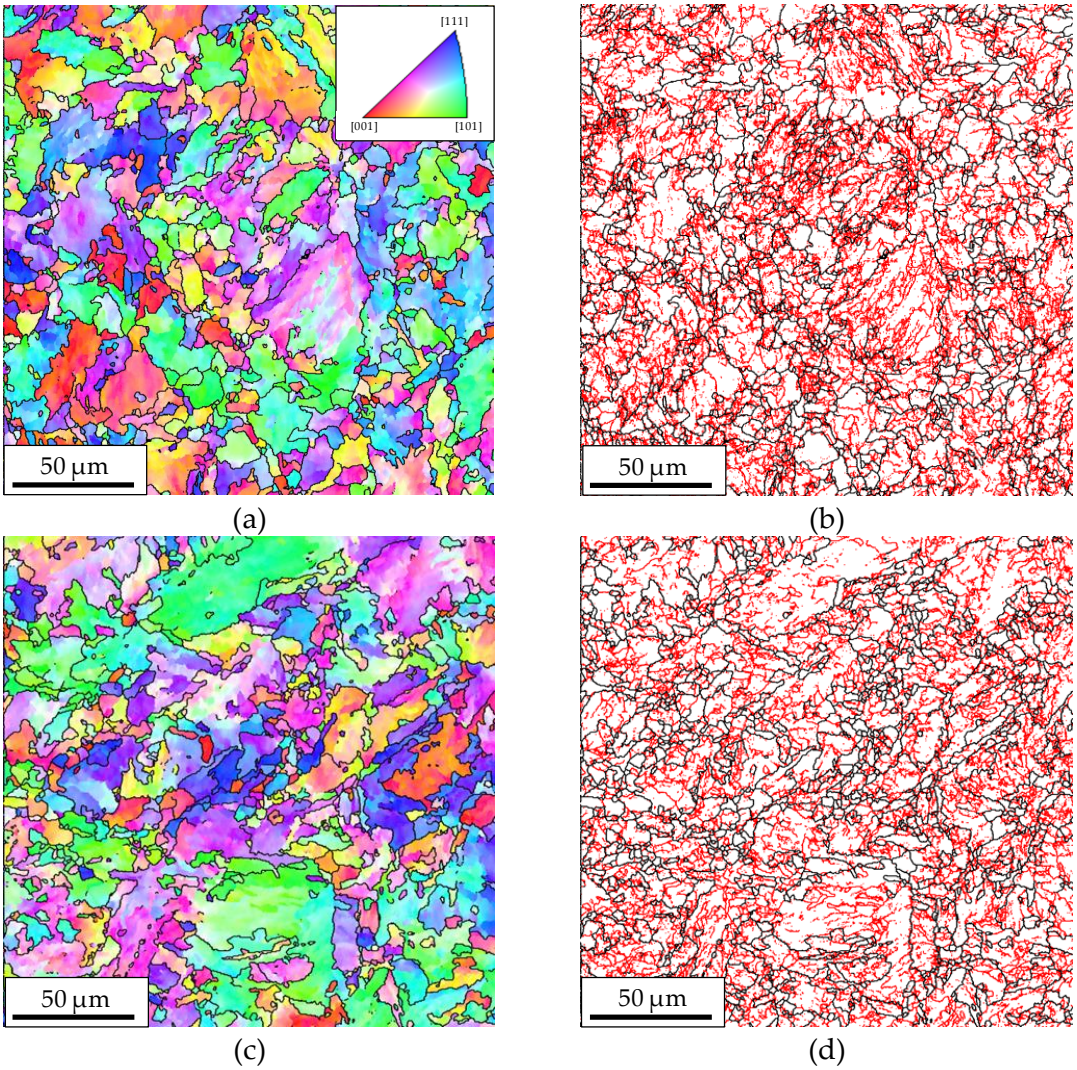


Figura 5.11 (a y c) Mapas IPF y (b y d) mapas de desorientaciones (2°<θ<15°: líneas rojas; θ>15°: líneas negras) obtenidos mediante EBSD de las muestras (a y b)TEA650 y (c y d) TEA650-TT650-45s del acero TiMo.

Al comparar los mapas de ambas muestras se observa que el tratamiento térmico no modifica considerablemente la microestructura, ya que los mapas muestran morfologías muy parecidas. La tendencia es similar para todas las temperaturas finales del enfriamiento acelerado. Para confirmar lo observado en los mapas, en la Figura 5.12 se han graficado los valores del tamaño de unidad medio según los criterios de bajo (2°, en color rojo) y alto ángulo (15°, en color negro), en función de la temperatura final de enfriamiento acelerado. Se han introducido los resultados de las muestras previas al tratamiento térmico (TEA, trazos continuos) y tras la aplicación del tratamiento térmico a 650 °C durante 45 s (TEA-TT650-45s, trazos discontinuos). En dicho gráfico se puede observar cómo el tratamiento térmico no tiene efecto sobre la microestructura, puesto que los datos de las muestras previas al tratamiento (TEA) son prácticamente coincidentes con los resultados de las muestras tratadas

térmicamente (TEA-TT650-45s). Por ejemplo, para la muestra TEA650 el tamaño de unidad medio, considerando el criterio de desorientación de 2°, es de 2,8 μm, mientras que el de la muestra TEA-TT650-45s es de 3,0 μm. Las curvas se separan ligeramente a la TEA más elevada (790 °C), pero la desviación no es tanta como para suponer que la microestructura formada a esa temperatura pueda sufrir cambios considerables debido al tratamiento térmico de inducción.

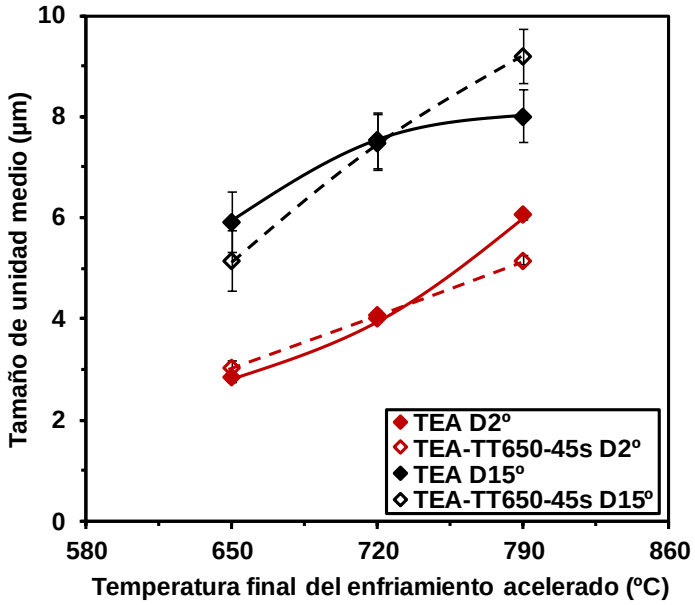
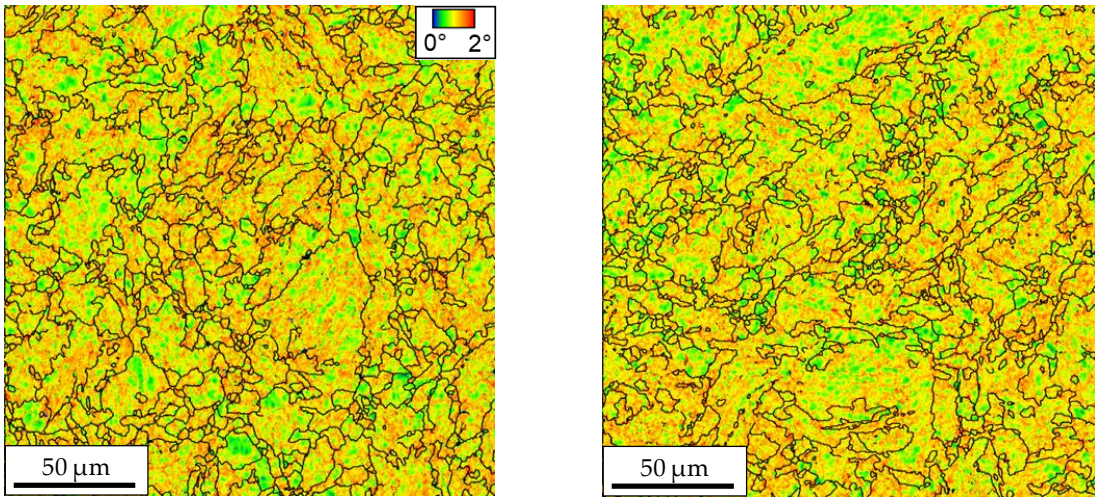


Figura 5.12 Evolución del tamaño de unidad medio considerando los criterios de desorientación de bajo (2°) y alto (15°) ángulo, en función de la temperatura final del enfriamiento acelerado en las muestras del acero TiMo.

A partir de los barridos de EBSD también se han obtenido los mapas de las desorientaciones medias de Kernel de cada una de las muestras. En la Figura 5.13a y b se muestran los mapas correspondientes a las muestras TEA650 y TEA650-TT650-45s del acero TiMo, respectivamente.



(a) (b)

Figura 5.13 Mapas de desorientaciones medias de Kernel obtenidos mediante EBSD de las muestras a) TEA650 y b) TEA650-TT710-45s.

Al comparar ambos mapas no se observan grandes diferencias, con valores medios de Kernel (θ) muy similares (0,84 y 0,82° para las muestras TEA650 y TEA650-TT650-45s, respectivamente). Por lo tanto, se puede afirmar que el tratamiento térmico de inducción durante 45 s no tiene efecto sobre la densidad de dislocaciones. En las muestras con temperaturas finales de enfriamiento acelerado más elevadas, (TEA720 y TEA790) tampoco se han encontrado diferencias tras aplicar el tratamiento térmico de inducción. El estudio llevado a cabo mediante dilatometría permite confirmar que el tratamiento térmico no modifica la microestructura en cuanto a tamaño de grano y densidad de dislocaciones se refiere.

5.1.2.3 Tiempos de mantenimiento más largos

Con el fin de determinar si el endurecimiento es estable al aplicar tratamientos más largos y al mismo tiempo comprobar si con tiempos más largos se obtendría mejoras en las microestructuras ferríticas, se han realizado tratamientos térmicos a 650 °C con tiempos de mantenimiento de entre una y cuatro horas sobre muestras TEA720 del acero TiMo. En la Figura 5.14 se muestra la evolución de la dureza para dichas muestras en función del tiempo de mantenimiento a 650 °C (nótese que el eje de abscisas se encuentra expresado en horas). Se puede observar cómo el nivel de dureza permanece constante hasta que el tiempo de mantenimiento alcanza las cuatro horas. Ello indica que son necesarios largos tiempos de tratamiento (superiores a 3 horas) para que se activen los procesos de restauración [12] o crecimiento de los precipitados, que traerían consigo el ablandamiento de la microestructura [13].

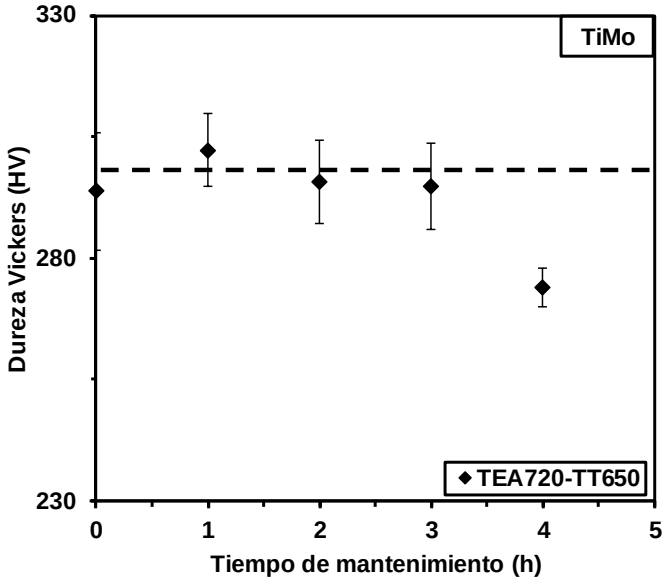
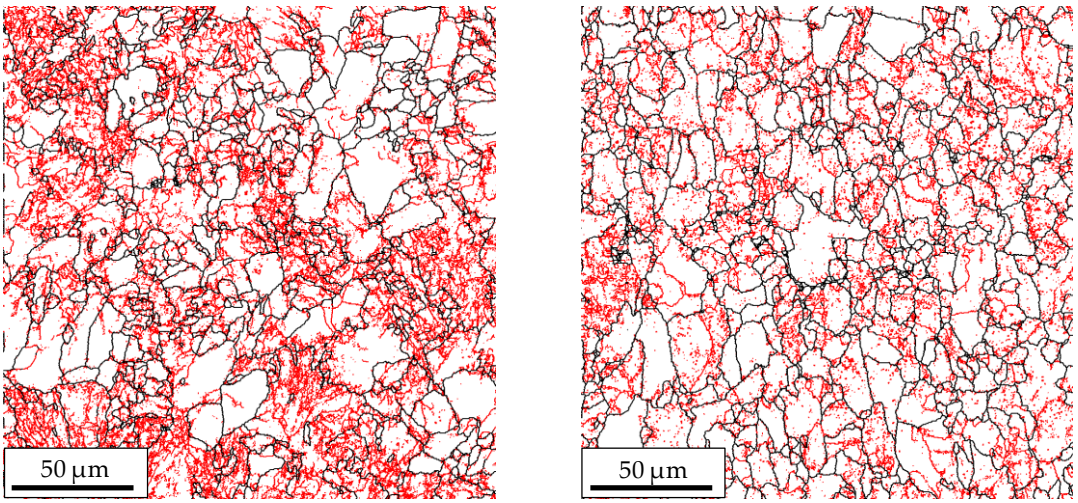


Figura 5.14 Evolución de la dureza en función del tiempo de mantenimiento para muestras TEA720-TT650 del acero TiMo.

Para determinar la causa de la reducción del nivel de dureza observado con anterioridad se ha realizado un barrido de EBSD a la muestra TEA720-TT650-4h. En la Figura 5.15 se muestran los mapas de desorientaciones de las muestras TEA720 (a) y TEA720-TEA650-4h

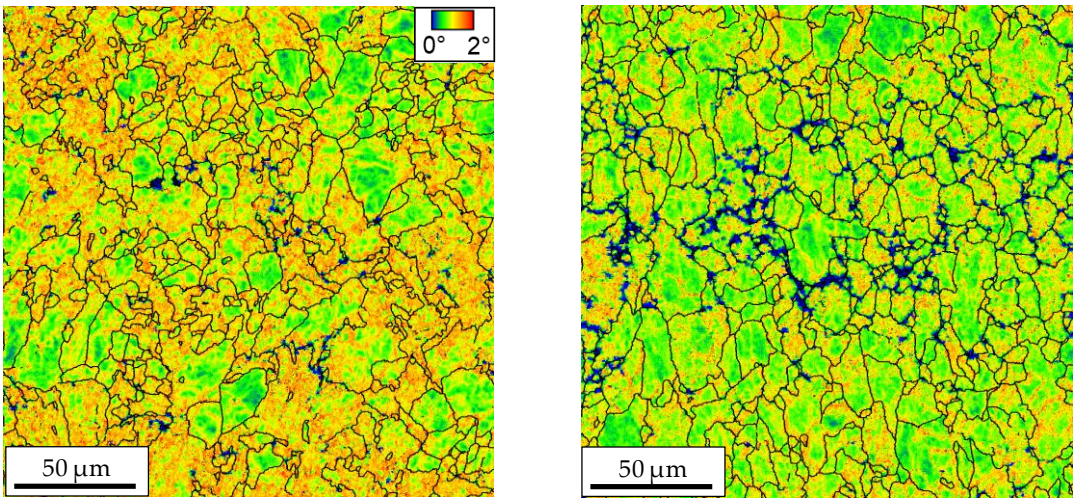
(b). Al comparar ambos mapas, se observa que el tratamiento térmico no afecta al valor de $D_{15°}$ (7,5 y 7,6 μm para las muestras TEA720 y TEA720-TT650-4h, respectivamente). Sin embargo, la densidad de juntas de bajo ángulo (líneas rojas) se ve reducida al incrementar el tiempo de mantenimiento y el $D_{2°}$ aumenta de 4,0 a 4,6 μm. La disminución en la densidad de juntas de bajo ángulo podría explicar la disminución de la dureza [14].



(a) (b)

Figura 5.15 Mapas de desorientaciones (2°<θ<15°: líneas rojas; θ>15°: líneas negras) obtenidos mediante EBSD de las muestras a) TEA720 y b) TEA720-TT650-4h.

A partir de los barridos de EBSD también se han obtenido los mapas de desorientaciones medias de Kernel, los cuales se muestran en la Figura 5.16a y b (para las muestras TEA720 y TEA720-TT650-4h, respectivamente). En ellos, se observa una disminución en la desorientación media de Kernel tras cuatro horas de tratamiento (0,8° frente a 0,7°). Ello indica que durante las cuatro horas de tratamiento se han activado mecanismos de restauración que reducen la densidad de dislocaciones [15], causando la disminución de la dureza del material [16].



(a) (b)

Figura 5.16 Mapas de desorientaciones medias de Kernel obtenidos mediante EBSD de las muestras a) TEA720 y b) TEA720-TT650-4h.

5.1.3 Influencia de la temperatura del tratamiento térmico de inducción

Como se ha visto en los apartados 5.1.1 y 5.1.2, es en las microestructuras de carácter bainítico (TEA650) donde se ha conseguido un aumento de la dureza aplicando tratamientos térmicos de inducción. Por ello, solo se ha estudiado el efecto de la temperatura de tratamiento en las muestras TEA650 de los tres aceros, para lo que se han realizado distintos ensayos de dilatometría modificando la temperatura de tratamiento térmico entre 620 y 710 °C. Del mismo modo, se ha optado por utilizar un tiempo de mantenimiento de 15 s en todos los casos. Las muestras previas a la aplicación del tratamiento térmico se denominarán con las siglas TEA, mientras que aquellas que hayan sido tratadas térmicamente se denominarán TEA-TT seguido de la temperatura de tratamiento aplicada.

5.1.3.1 Medidas de dureza

La evolución del nivel de dureza en función del tratamiento térmico aplicado para los tres aceros microaleados se muestra en la Figura 5.17. Se puede observar que es en el acero TiMo donde la temperatura del tratamiento térmico tiene mayor efecto, seguido del acero NbMo y del Nb. Ello se debe principalmente a que el uso combinado del Ti y el Mo como elementos microaleantes favorece la formación de precipitados finos que mejoran las propiedades de resistencia del material [4–6].

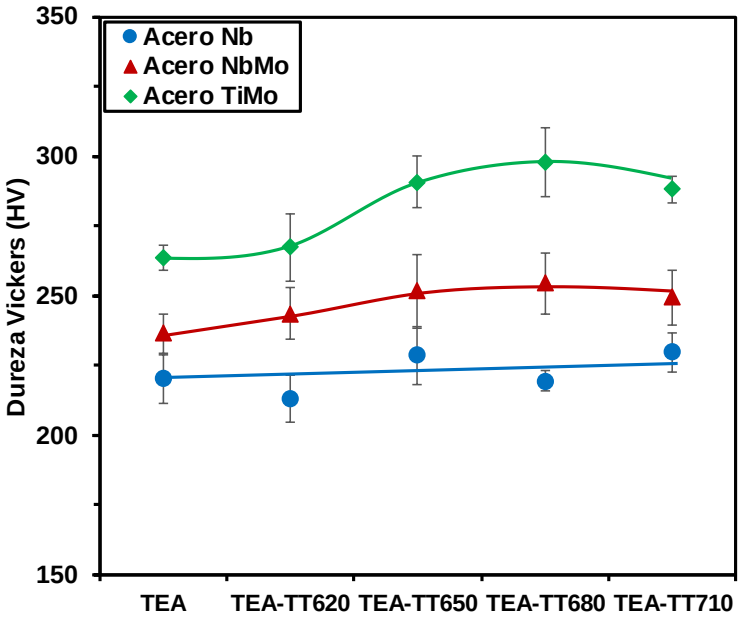


Figura 5.17 Evolución de la dureza en función de la temperatura del tratamiento térmico de inducción de 15 s aplicado a las muestras TEA de los aceros Nb, NbMo y TiMo.

En el caso del acero Nb, la temperatura del tratamiento térmico de inducción apenas tiene efecto en la dureza, ya que se han cuantificado durezas muy similares en todo el rango de temperaturas estudiado. En los aceros NbMo y TiMo la tendencia es distinta. A la temperatura de tratamiento de 620 °C los niveles de dureza apenas cambian. Sin embargo, al aplicar el tratamiento a 650 °C la dureza en ambos materiales aumenta y después permanece

prácticamente constante, al seguir aumentando la temperatura de tratamiento. Por ejemplo, en el acero NbMo la muestra TEA-TT680 alcanza una dureza de 255 HV, frente a los 237 HV de la muestra TEA, es decir, un incremento del 8% aproximadamente. Por otro lado, aplicar el mismo tratamiento al acero TiMo supone un aumento de la dureza del 13%, incrementando desde 263 HV en la muestra TEA hasta 298 HV en la muestra TEA-TT680.

5.2 Influencia de la temperatura del tratamiento térmico de inducción sobre las propiedades mecánicas

A partir de los ensayos de dilatometría solo se puede comprobar el efecto de los tratamientos térmicos de inducción en la dureza del material. Con el fin de estudiar la influencia de la temperatura de tratamiento térmico de inducción sobre las propiedades mecánicas del material (resistencia a tracción y tenacidad), se han realizado ensayos de compresión plana siguiendo el esquema que se muestra en la Figura 3.3. En el estudio previo realizado mediante dilatometría se ha comprobado, que las microestructuras de carácter bainítico son las más proclives a la formación de nuevos precipitados durante el tratamiento térmico de inducción (apartado 5.1.1), y que el tiempo del tratamiento no tiene apenas influencia en el aumento en las propiedades de dureza (apartado 5.1.2). Es por ello por lo que en base a los resultados previos, en este apartado se han tomado dos consideraciones con el fin de optimizar el número de ensayos. Por un lado, en este apartado sólo se ha estudiado la influencia de la temperatura del tratamiento térmico de inducción en muestras cuya temperatura final de enfriamiento acelerado sea de 650 °C, con lo que se asegura que para todas las composiciones se obtendrán microestructuras previas al tratamiento térmico de morfología bainítica. Por otro lado, el tiempo de mantenimiento a la temperatura de tratamiento será de 0 s.

En la Figura 5.18 se muestra un ejemplo del ciclo térmico del tratamiento térmico de inducción a 710 °C. En él se puede ver cómo la subida desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima de tratamiento es de apenas 65 s. Cuando se alcanza la temperatura de tratamiento la muestra es enfriada al aire hasta temperatura ambiente. Al principio, hasta los 650 °C el enfriamiento es muy rápido enfriando desde 710 °C hasta 650 °C en apenas 15 s, pero a partir de ahí la velocidad de enfriamiento va reduciéndose y estabilizándose.

En este apartado, las muestras sin tratamiento térmico se les denominará TEA, mientras que las muestras tratadas térmicamente se denominarán TEA-TT seguido de un número que indicará la temperatura de tratamiento utilizada. Por ejemplo, se empleará el término TEA-TT680 para aquellas muestras a las que se les haya aplicado el tratamiento térmico de inducción a 680 °C.

En las siguientes sub-secciones, primeramente, se presentan y analizan los resultados de los ensayos de tracción realizados a las muestras obtenidas antes y después de aplicarles los distintos tratamientos térmicos de inducción. A continuación, se muestra el análisis microestructural que se ha realizado para determinar los efectos del tratamiento térmico sobre los distintos mecanismos de endurecimiento del material y comprobar así cuál es la causa de la modificación de las propiedades de resistencia observada. Por último, se analiza cómo afecta el aumento de las propiedades de tracción a las propiedades de tenacidad.

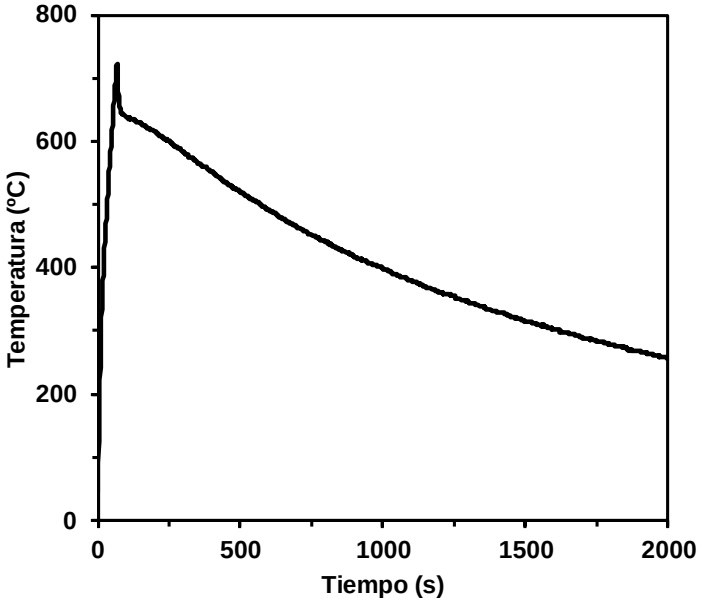


Figura 5.18 Ciclo térmico del tratamiento térmico de inducción a 710 °C.

5.2.1 Propiedades de resistencia mecánica

Se han realizado ensayos de tracción a las muestras de los diferentes aceros microaleados antes y después de los distintos tratamientos de inducción. En la Figura 5.19a, b y c se han graficado las curvas de tensión-deformación de las muestras TEA y TEA-TT de los aceros Nb, NbMo y TiMo, respectivamente.

En lo referente al acero Nb (Figura 5.19a), el tratamiento de inducción no tiene efectos relevantes sobre las propiedades de resistencia. Todas las curvas son prácticamente coincidentes y no hay apenas diferencias en los valores de límite elástico o resistencia a tracción en las muestras anteriores y posteriores al tratamiento de inducción. Por el contrario, en los aceros que contienen molibdeno (aceros NbMo y TiMo, Figura 5.19b y c, respectivamente), tras el tratamiento por inducción se obtienen valores de límite elástico y resistencia a tracción superiores. Además, en ambos aceros, dicho aumento de las propiedades de resistencia es mayor cuanto mayor es la temperatura del TT, alcanzando los valores máximos de resistencia a la temperatura de tratamiento de 710 °C.

Por otro lado, la adición de Mo también modifica la forma de las curvas, como se puede apreciar al comparar los resultados del acero Nb con los de los aceros NbMo y TiMo. En las curvas del acero Nb se aprecia un comportamiento discontinuo (*plateau*), comportamiento muy común en aquellos materiales con fases ferríticas con una baja densidad de dislocaciones en su microestructura. Sin embargo, en los aceros con Mo, las curvas son continuas (no muestran *plateau*), lo que se asocia a la presencia de fases secundarias de mayor dureza como islas MA. Distintos autores sugieren que el aumento de la fracción de islas MA promueve la formación de dislocaciones móviles en las juntas entre las islas MA y las fases adyacentes [17]. Esta tendencia concuerda con estudios publicados anteriormente donde se estudia el efecto

de las fases secundarias sobre las curvas de tensión deformación [18]. Cabe mencionar que en el caso de las muestras TEA-TT680 y TEA-TT710 del acero NbMo se aprecia un ligero *plateau*.

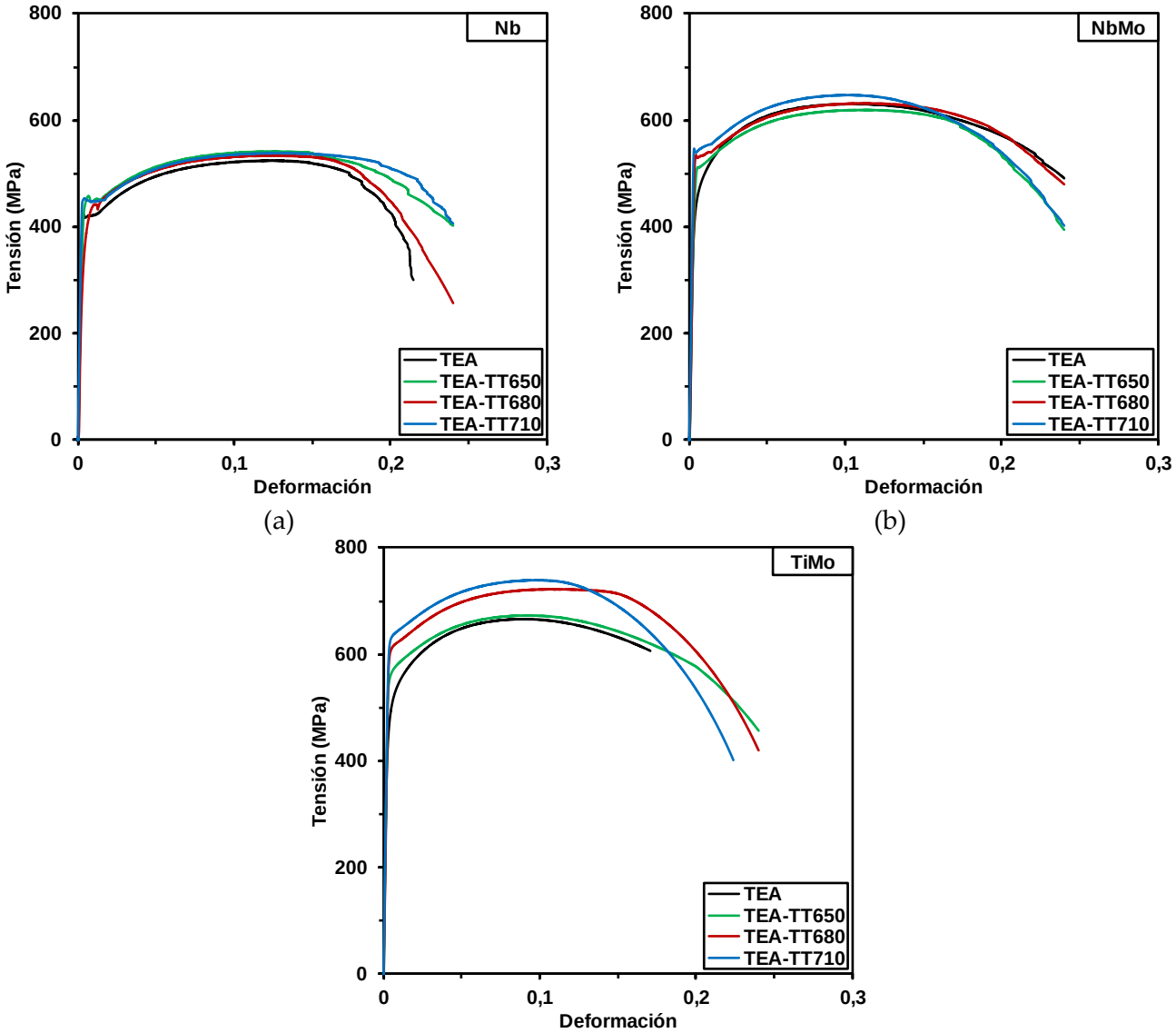


Figura 5.19 Curvas ingenieriles tensión-deformación correspondientes a los aceros a) Nb, b) NbMo y c) TiMo. Para cada composición se han graficado las curvas obtenidas a partir de muestras previas (TEA) y posteriores a los tratamientos de inducción (TEA-TT).

En la Tabla 5.1 se muestran los valores de límite elástico (σ_{ys}) y resistencia a tracción (σ_T) obtenidos a partir de las curvas tensión deformación. A su vez, se incluyen los valores de elongación y reducción de área. Además, en la Figura 5.20a, b y c se representan los valores del límite elástico (σ_{ys}), la resistencia a tracción (σ_T) y ratio entre σ_{ys} y σ_T, respectivamente, en función de la composición y tratamiento térmico aplicado.

Con respecto al efecto de la composición química, en la Figura 5.20a y b, se observan tres niveles en función de la composición, siendo el acero TiMo el que mayores valores de σ_{ys} y σ_T muestra, seguido del acero NbMo y del Nb. En las muestras TEA de los aceros NbMo y TiMo, el uso del Mo provoca un aumento en las propiedades comparado con el acero Nb, debido a

la combinación de distintos factores como el afino de la microestructura y la formación de fases de carácter más bainítico con una mayor densidad de dislocaciones [19]. Además, también se reporta que el Mo promueve la formación de precipitados más finos, asegurando endurecimientos por precipitación significativos [18,20,21].

Tabla 5.1 Valores de límite elástico (σ_{ys}), resistencia a tracción (σ_T), elongación (E) y reducción de área (RA) para los aceros Nb, NbMo y TiMo. Resultados obtenidos a partir de muestras previas (TEA) y posteriores a los tratamientos de inducción (TEA-TT650, TEA-TT680 y TEA-TT710).

Acero	Tratamiento	σ_{ys} (MPa)	σ_T (MPa)	E (%)	RA (%)
Nb	TEA	418±4	523±2	26±7	87±2
	TEA-TT650	449±2	540±2	31±7	86±2
	TEA-TT680	418±3	529±9	23±7	82±2
	TEA-TT710	452±2	542±7	24±16	86±4
NbMo	TEA	451±1	630±1	26±1	84±1
	TEA-TT650	515±5	622±6	28±0	85±0
	TEA-TT680	530±2	632±2	25±1	83±3
	TEA-TT710	542±2	643±8	21±4	85±0
TiMo	TEA	495±3	667±3	25±2	79±0
	TEA-TT650	559±6	671±3	26±1	80±0
	TEA-TT680	612±4	722±1	26±0	78±0
	TEA-TT710	632±1	738±2	22±0	76±0

Por otro lado, el efecto de los tratamientos térmicos de inducción es distinto en función de la composición de los aceros. Los resultados del acero Nb mostrados en la Figura 5.20a y b sugieren que los tratamientos térmicos apenas afectan a las propiedades de tracción, puesto que se obtienen valores de límite elástico y resistencia a tracción similares antes y después de aplicar el tratamiento térmico. Sin embargo, en el acero NbMo, se observa un claro aumento del valor del límite elástico al aplicar los tratamientos térmicos de inducción. El valor del límite elástico aumenta de 451 (TEA) a 514 MPa (TEA-TT650) al aplicar el tratamiento térmico a 650 °C. Dicho efecto es aún más pronunciado cuanto más elevada sea la temperatura de tratamiento, ya que al utilizar una temperatura de tratamiento de 710 °C el límite elástico alcanza los 542 MPa (TEA-TT710). Por el contrario, parece que los tratamientos de inducción no tienen efecto en la resistencia a tracción en el acero NbMo, ya que en todos los casos se alcanzan valores parecidos, todos ellos comprendidos entre 630 y 640 MPa.

En relación a los resultados obtenidos para el acero TiMo, el aumento de los niveles de resistencia es sustancial tras aplicar los distintos tratamientos térmicos. El límite elástico antes de tratar el material térmicamente se sitúa en 495 MPa y tras aplicar los distintos tratamientos térmicos a 650, 680 y 710 °C, se observan incrementos de 64, 117 y 137 MPa, respectivamente, alcanzando un máximo de 542 MPa en la muestra TEA-TT710. Al contrario que en el acero NbMo, los tratamientos térmicos sí afectan a los valores de σ_T en el acero TiMo. Al igual que en el límite elástico, la resistencia a tracción del material aumenta tras el tratamiento térmico y dicho aumento es mayor cuanto mayor es la temperatura de tratamiento. A modo de ejemplo, el valor de la resistencia a tracción aumenta de 667 MPa (muestra TEA) a 738 MPa, cuando se emplea una temperatura de tratamiento de 710 °C (muestra TEA-TT710).

En cuanto al ratio entre límite elástico y resistencia a tracción (Figura 5.20c), todos los resultados se encuentran en el mismo rango que el aportado por Isasti y col. en un estudio previo sobre aceros microaleados donde se simulaba un proceso de bobinado [22]. En cuanto al efecto de la composición, se observa cómo en el caso del acero Nb el ratio σ_{ys}/σ_T es en todos los casos (muestras TEA y TEA-TT) cercano a 0,80. Por otro lado, en los aceros NbMo y TiMo, la tendencia es distinta. Las muestras TEA de los aceros NbMo y TiMo tienen valores de σ_{ys}/σ_T de 0,72 y 0,74, respectivamente. Sin embargo, tras la aplicación de los distintos tratamientos térmicos, el ratio σ_{ys}/σ_T aumenta en todos los casos, hasta alcanzar valores cercanos a 0,85. El aumento del ratio σ_{ys}/σ_T en los aceros NbMo y TiMo se puede deber a varios factores tales como las fases presentes en la microestructura, el tamaño de grano o la precipitación, los cuales tienen una mayor influencia sobre el límite elástico que sobre la resistencia mecánica.

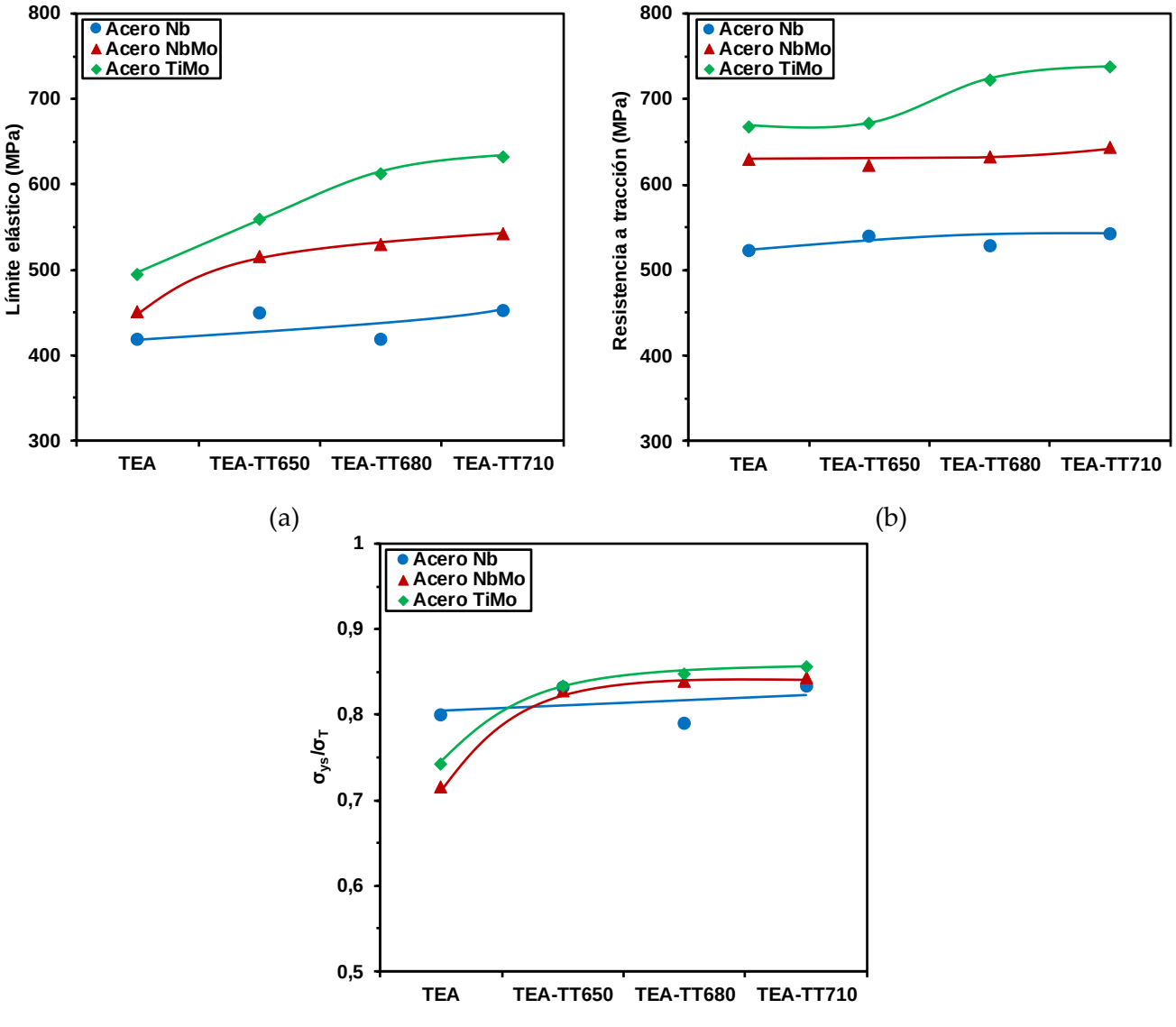


Figura 5.20 Evolución del a) límite elástico, b) resistencia a tracción y c) ratio entre límite elástico y resistencia a tracción de todos los aceros. Resultados obtenidos a partir de muestras previas (TEA) y posteriores a los tratamientos de inducción (TEA-TT650, TEA-TT680 y TEA-TT710).

5.2.2 Caracterización microestructural

Las diferencias observadas en las propiedades de resistencia tras la aplicación de los distintos tratamientos térmicos de inducción se deben a la modificación de uno o varios factores microestructurales. Con el fin de determinar cómo han afectado los tratamientos térmicos a los distintos parámetros microestructurales, se ha realizado un análisis microestructural tanto a las muestras previas al tratamiento térmico (TEA) como a todas las muestras tratadas térmicamente (TEA-TT). Dicha caracterización se ha centrado en el análisis de las fases presentes en la microestructura, en la densidad de dislocaciones y en la precipitación. Para el estudio de la microestructura se ha utilizado microscopía óptica y electrónica de barrido, además de la técnica de EBSD para la cuantificación de las microestructuras obtenidas. El estudio de la precipitación se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), donde se han analizado foils electropulidos de muestras seleccionadas. En los siguientes sub-apartados se muestran y se discuten los resultados de mayor relevancia.

5.2.2.1 Análisis de las fases presentes en la microestructura y tamaño de grano

En la Figura 5.21 se muestran distintas micrografías a diferentes aumentos de muestras previas al tratamiento térmico de inducción (muestras TEA) de los tres aceros utilizados en este estudio (acero Nb figuras a y b, NbMo figuras c y d y TiMo figuras e y f). En lo referente a la morfología observada en las microestructuras obtenidas sin tratamiento de inducción, en todos los casos, la microestructura está compuesta por ferrita quasipoligonal (QF) y ferrita granular (GF). Dependiendo de la composición del acero, se observan distintas fracciones de fases secundarias. La presencia de las islas MA se limita únicamente a los aceros microaleados con Mo, donde el acero NbMo es el que mayor fracción de estas islas presenta en su microestructura. Por otro lado, la fracción de perlita es significativamente mayor en el acero Nb que en el resto de los aceros. En la Figura 5.22 se muestran micrografías de los aceros Nb (a y b), NbMo (c y d) y TiMo (e y f) tras el tratamiento térmico de inducción a 710 °C (TEA-TT710). Al igual que se vio en el estudio realizado mediante ensayos de dilatometría (Figura 5.5), tras los tratamientos de inducción la matriz no se ve afectada considerablemente, ya que se distinguen microestructuras muy similares antes y después de la aplicación del tratamiento térmico de inducción (Figura 5.21).

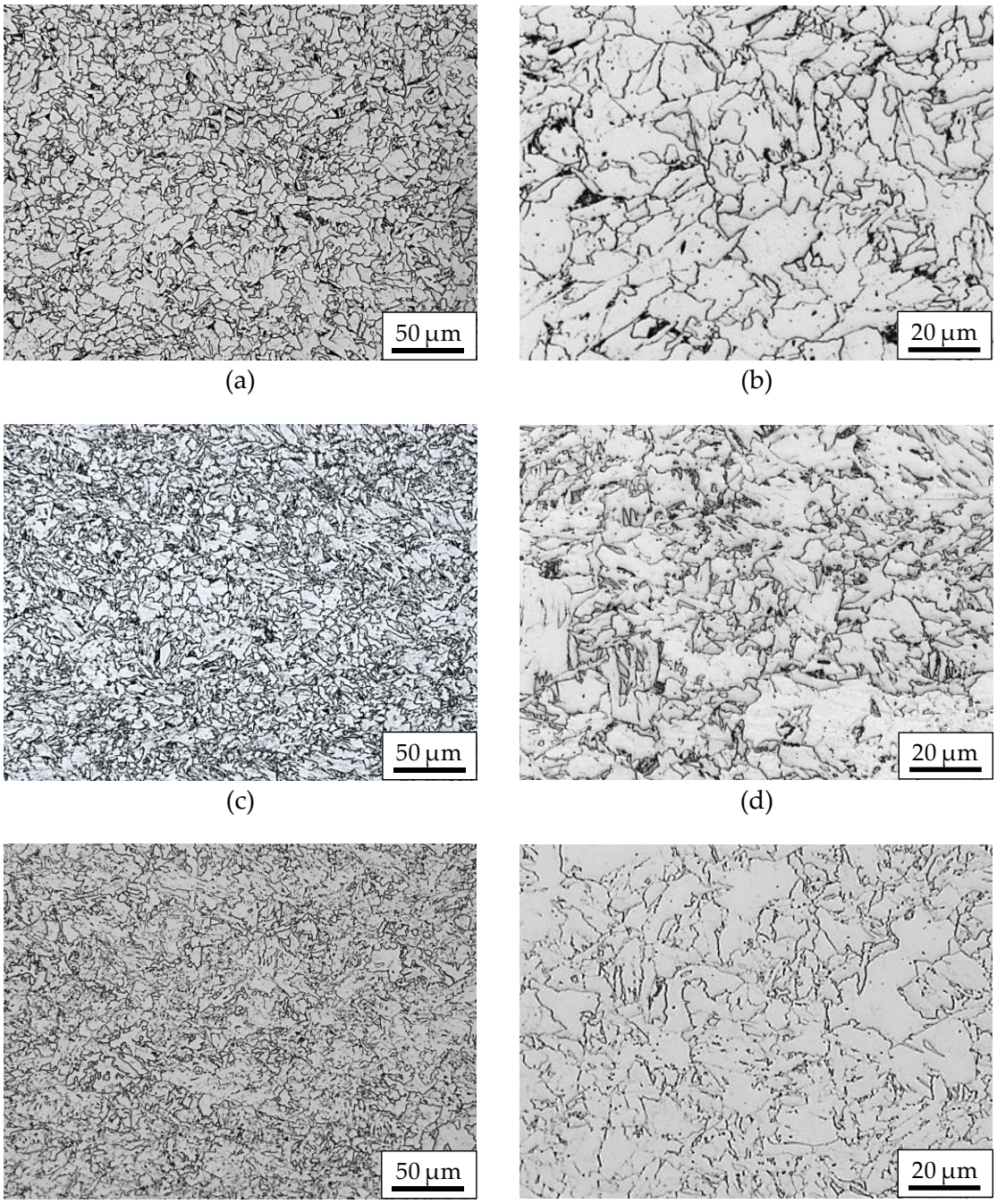
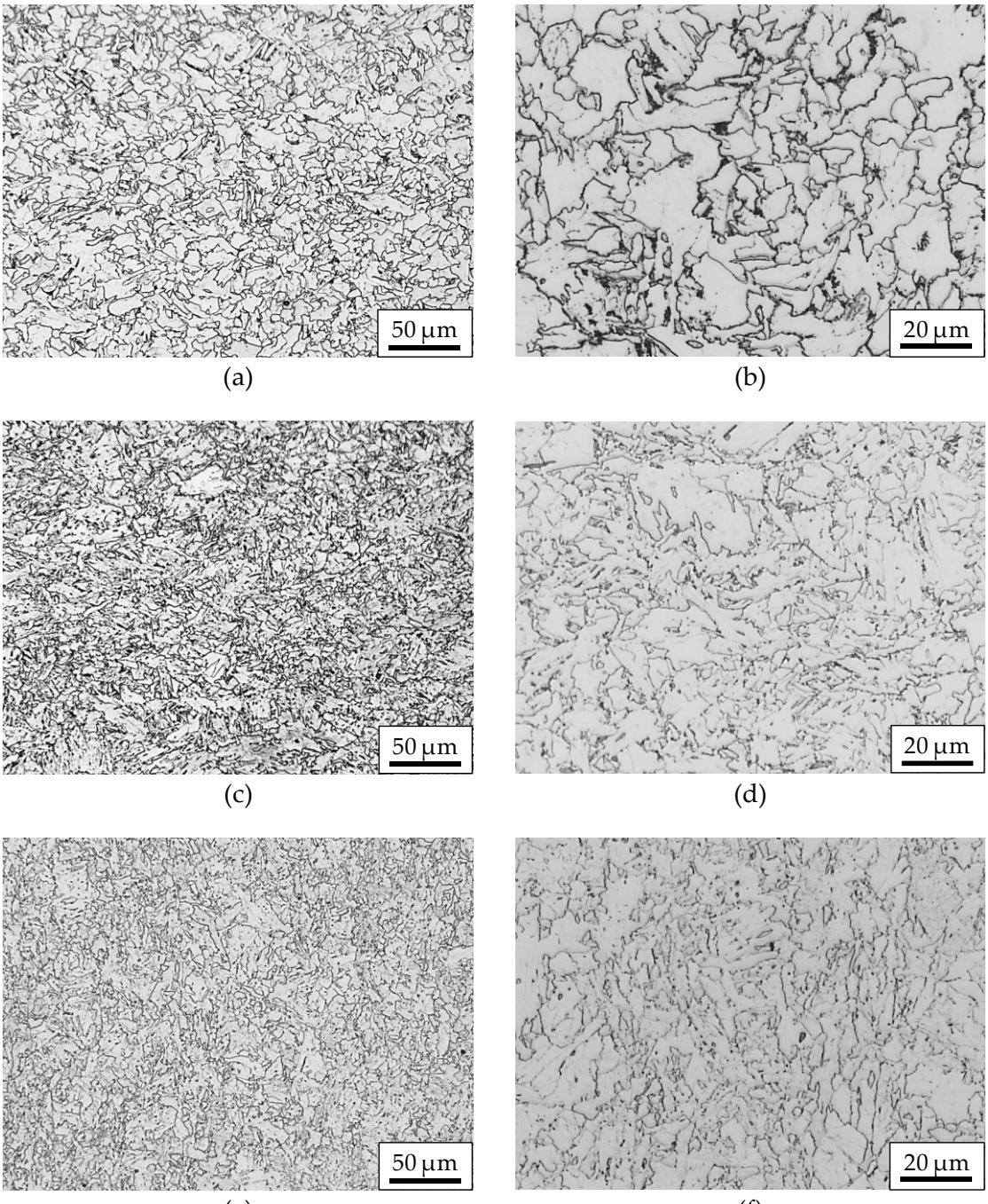


Figura 5.21 Micrografías de muestras TEA de los aceros (a y b) Nb, (c y d) NbMo y (e y f) TiMo.



(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

Figura 5.22 Micrografías de muestras TEA-TT710 de los aceros (a y b) Nb, (c y d) NbMo y (e y f) TiMo.

La presencia de islas MA en la microestructura se limita únicamente a los aceros con Mo (NbMo y TiMo). Por ello, con el fin de cuantificar la fracción de islas MA en dichos aceros, se ha utilizado el ataque Le Pera para revelar las islas MA presentes en las matrices [23]. En la Figura 5.23 se exponen micrografías de muestras del acero NbMo previas al tratamiento térmico (a) y tras los tratamientos a las distintas temperaturas (b, c y d, correspondientes a tratamientos a 650, 680 y 710 °C). A partir de dichas micrografías se ha podido determinar el tamaño medio y la fracción de las islas MA en las muestras TEA y TEA-TT de los aceros NbMo y TiMo, cuyos valores se recogen en la Tabla 5.2.

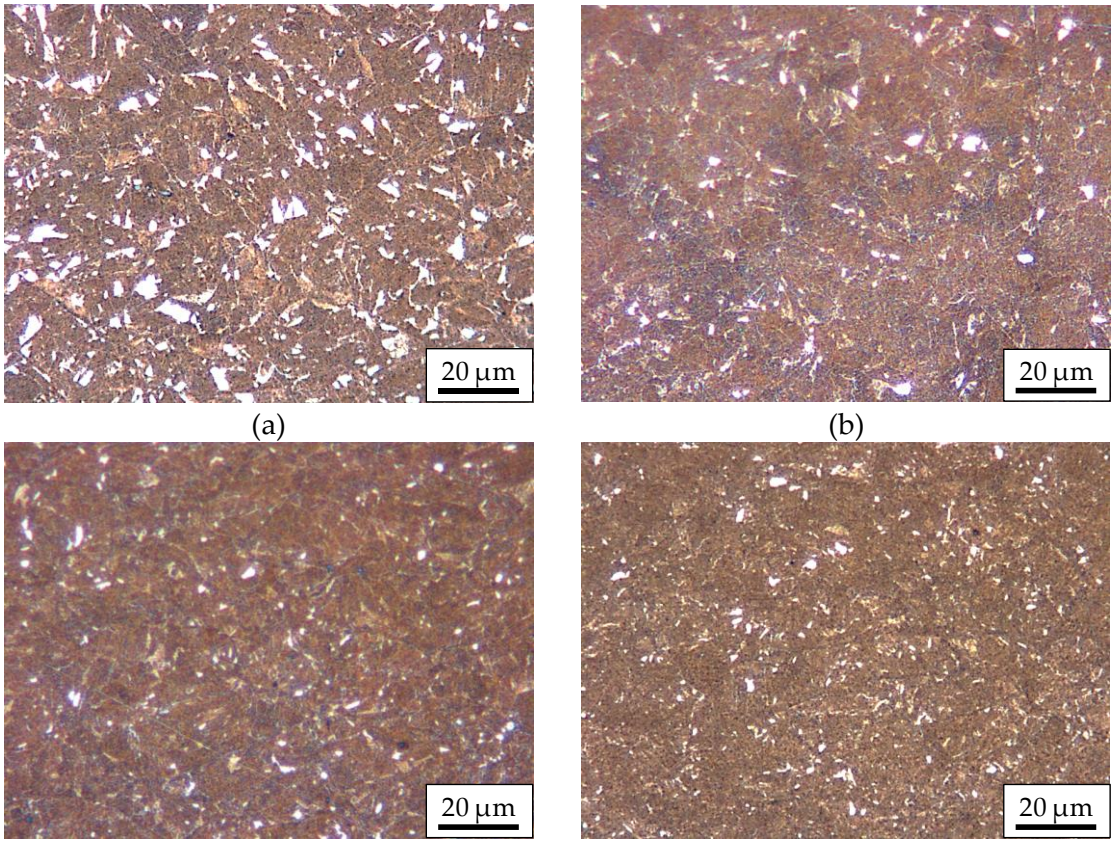


Figura 5.23 Micrografías de muestras atacadas con Le Pera del acero NbMo con distintos tratamientos térmicos. a) TEA, b) TEA-TT650, c) TEA-TT680 y d) TEA-TT710.

Tabla 5.2 Tamaño medio y fracción de islas MA para las muestras de los aceros NbMo y TiMo, previas (TEA) y posteriores (TEA-TT) a los diferentes tratamientos térmicos.

Acero	Tratamiento	Tamaño medio islas MA (µm)	Fracción islas MA(%)
NbMo	TEA	1,4	8,2
	TEA-TT650	2,0	2,9
	TEA-TT680	1,8	2,0
	TEA-TT710	1,6	1,7
TiMo	TEA	1,8	4,3
	TEA-TT650	1,8	2,6
	TEA-TT680	1,9	1,3
	TEA-TT710	1,5	0,4

Tras estudiar las micrografías del acero NbMo de la Figura 5.23, se observa que todas las muestras tratadas térmicamente (Figura 5.23b, c y d) presentan una menor fracción de islas MA. Dicha cantidad es menor cuanto mayor es la temperatura de tratamiento. A modo de ejemplo, la muestra TEA del acero NbMo presenta un 8,2% de islas MA, mientras que la muestra TEA-TT710 presenta apenas un 1,6%. Sin embargo, el tamaño de las islas MA no se ve afectado por el tratamiento térmico de inducción. En el caso del acero NbMo, en todas las muestras el tamaño medio de las islas MA se encuentra entre 1,4 y 2,0 μm (TEA-TT650 y TEA, respectivamente). En el caso del acero TiMo, las tendencias son muy similares (ver Tabla 5.2). La muestra TEA del acero TiMo presenta una fracción de islas MA considerablemente más baja en comparación con la muestra del acero NbMo sin tratamiento (4,3% en el TiMo, frente a 8,2% del NbMo), pero tras los distintos tratamientos térmicos las fracciones se van igualando. En cuanto al tamaño de las islas MA, no hay diferencia entre ambos aceros.

Con el fin de determinar cuál es la causa de la reducción del tamaño y fracción de las islas MA, se ha analizado la microestructura mediante FEG-SEM de las muestras TEA y TEA-TT710 de los aceros NbMo y TiMo. En la Figura 5.24 se muestran cuatro micrografías de los aceros NbMo (a y b) y TiMo (c y d) antes y después del tratamiento térmico a 710 °C.

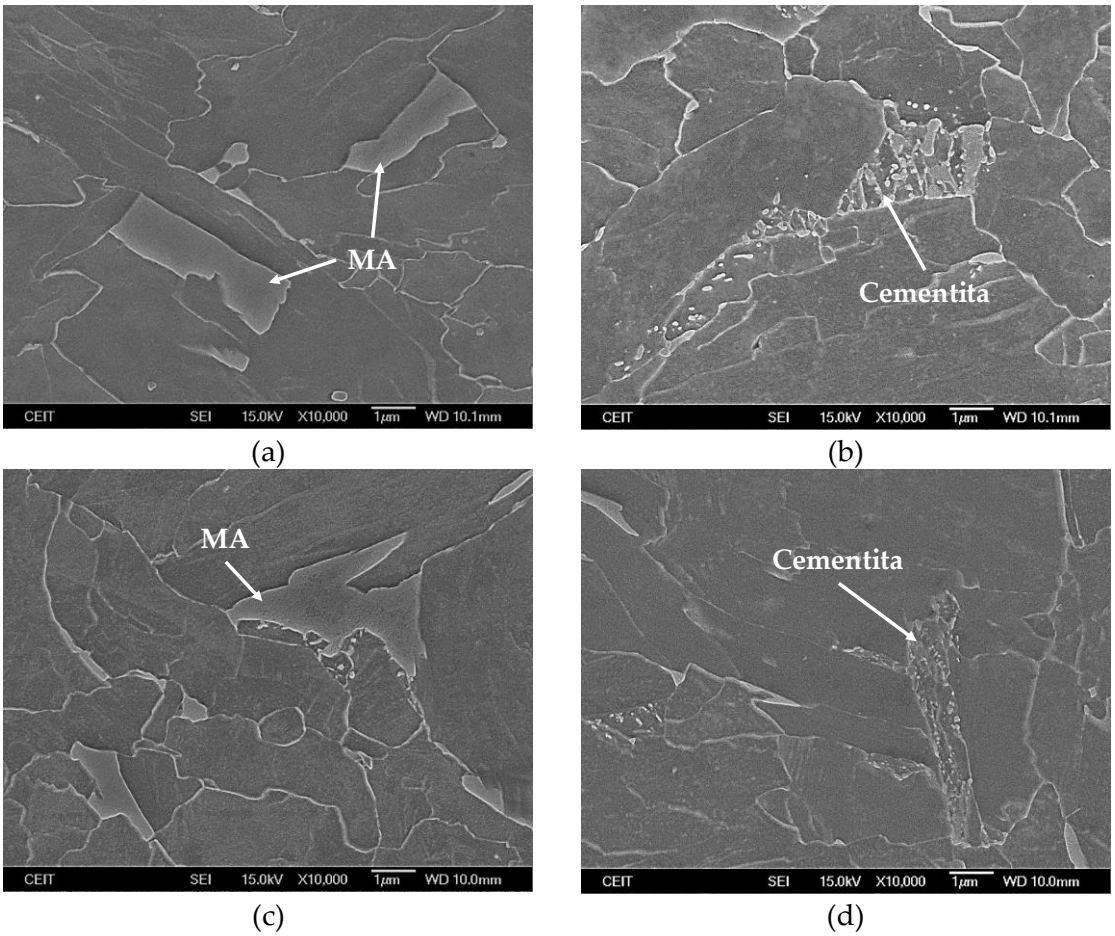


Figura 5.24 Micrografías obtenidas mediante FEG-SEM correspondientes a las muestras (a y c) TEA y (b y d) TEA-TT710 de los aceros (a y b) NbMo y (c y d) TiMo.

En las micrografías correspondientes a las muestras TEA (Figura 5.24a y c) se pueden distinguir varias islas MA dentro de una matriz compuesta por QF y GF. En cambio, en las

correspondientes a las muestras TEA-TT710 (Figura 5.24b y d), se aprecian finas partículas de cementitas. Esto sugiere que durante el tratamiento térmico ha tenido lugar la descomposición de las islas MA. Dichos resultados concuerdan con un estudio previo de Xie y col. [2], donde reportan que tras un revenido convencional las islas MA se descomponen dando lugar a carburos. Además, en dicho trabajo se ha observado que cuanto mayor es la temperatura de revenido mayor es la descomposición de las islas MA y menor el tamaño de los carburos formados durante la descomposición, lo que conlleva a una significativa mejora de las propiedades de tenacidad. La descomposición de las islas MA puede ser el factor que está detrás de la aparición del *plateau* de las curvas de tensión-deformación en el acero NbMo, para las muestras con las temperaturas de tratamiento más elevadas (TEA-TT680 y TEA-TT710, ver Figura 5.19b) y del aumento del ratio σ_{ys}/σ_T observado en los aceros NbMo y TiMo (Figura 5.20c).

Gracias al uso de la técnica de EBSD se han cuantificado las unidades cristalográficas siguiendo los criterios de desorientación de 2 y 15°, baja y alta desorientación, respectivamente. A modo de ejemplo en la Figura 5.25 se muestran los mapas IPF (a y b) y de desorientación (c y d) correspondientes a las muestras TEA (a y c) y TEA-TT680 (b y d) del acero TiMo.

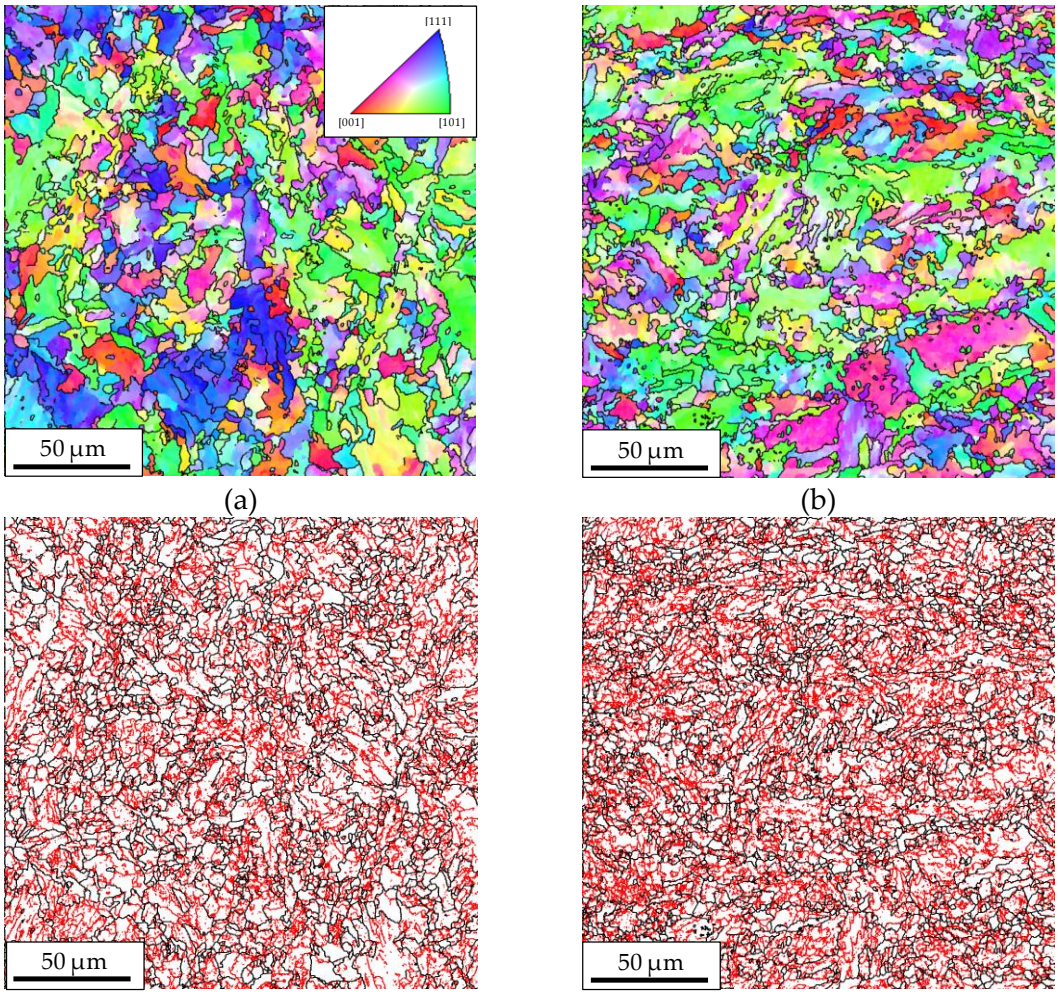


Figura 5.25 (a y b) Mapas IPF y (c y d) mapas de desorientaciones (2°<θ<15°: líneas rojas; θ>15°: líneas negras) obtenidos por EBSD de las muestras (a y c) TEA y (b y d) TEA-TT680 del acero TiMo.

Ambas microestructuras muestran una matriz bainítica, que se caracteriza por la presencia de granos no poligonales y con una evidente subestructura, que se refleja en la alta concentración de juntas de bajo ángulo (marcadas en rojo en los mapas de desorientaciones). No se observan diferencias evidentes entre las dos microestructuras, salvo un ligero aumento de las juntas de grano de bajo ángulo en la muestra que ha sido tratada térmicamente (ver Figura 5.25d). Este efecto se puede atribuir a la descomposición de las fases secundarias durante el tratamiento térmico, como se ha mostrado en la Figura 5.24.

A partir de los barridos de EBSD se han obtenido los valores medios de tamaño de unidad cristalográfica para ambos criterios de desorientación y todas las condiciones. En la Figura 5.26 se han representado los valores de D_{2° (trazos discontinuos) y D_{15° (trazos continuos) en función del tratamiento aplicado y la composición.

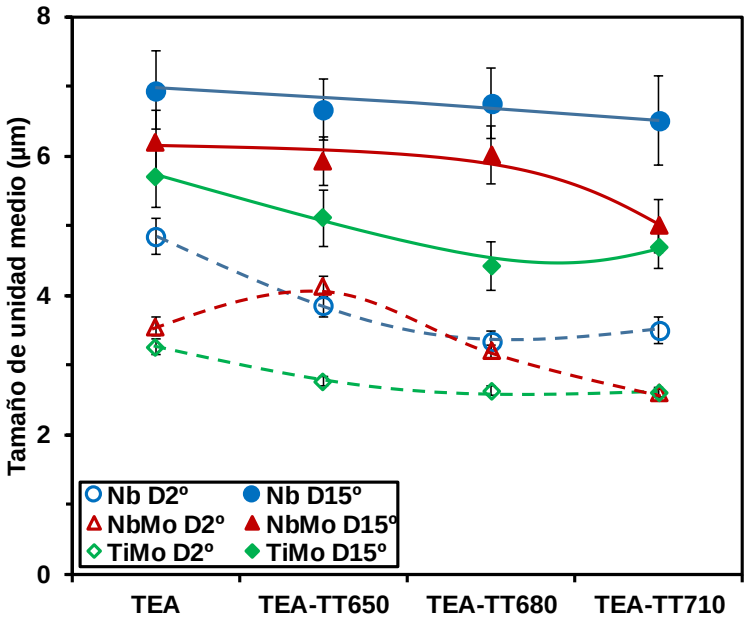
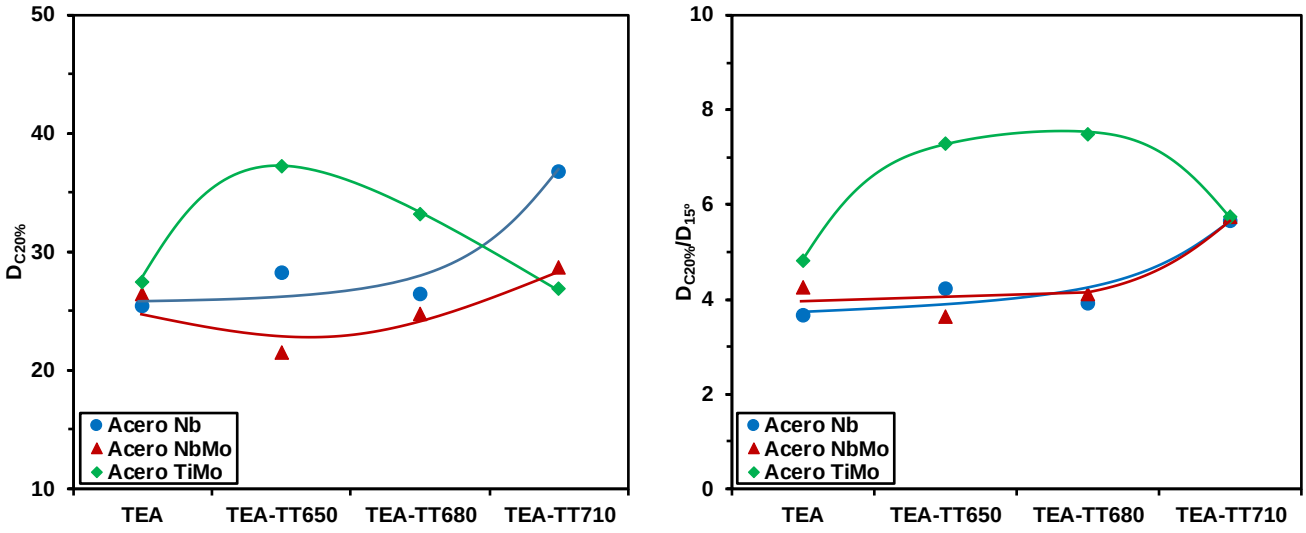


Figura 5.26 Influencia del tratamiento térmico de inducción y de la composición química sobre el tamaño de unidad media, utilizando dos criterios de desorientación distintos: límites de bajo (2°) y alto (15°) ángulo.

Al igual que en los valores de límite elástico y resistencia a tracción, se observan tres niveles en función de la composición. Es en el acero TiMo donde se consiguen las microestructuras más finas, seguido del acero NbMo y del acero Nb. Aquellos aceros microaleados con Mo muestran sistemáticamente valores de unidad medio más finos en ambos criterios, debido al efecto del Mo en la formación de productos de transformación no poligonales más complejos [24]. Asimismo, las microestructuras de las muestras tratadas térmicamente parecen ligeramente más finas, especialmente en el acero Nb para el criterio de bajo ángulo (2°) y en el acero TiMo para ambos criterios de desorientación. Este ligero afino de la microestructura en los aceros con Mo se puede atribuir a la parcial descomposición de las islas MA durante el tratamiento térmico. Durante los tratamientos térmicos, estas fases secundarias se descomponen para dar lugar a pequeños carburos y nuevos granos más finos. Unido a esto, durante el tratamiento térmico pueden tener lugar procesos de restauración que aporten un afino a la microestructura sin afectar de manera significativa a las fases que componen la matriz.

Para comprobar el efecto de los diferentes tratamientos térmicos sobre la heterogeneidad de la muestra, se ha graficado el valor de $D_{C20\%}$ (Figura 5.27a) y el valor del parámetro $D_{C20\%}/D_{15^\circ}$ (Figura 5.27b) en función del tratamiento térmico aplicado para los tres aceros [18,24]. Al estudiar ambos gráficos se aprecian dos tendencias diferentes. Por un lado, los aceros con Nb (acero Nb y acero NbMo) presentan un valor de $D_{C20\%}$ aproximadamente constante (salvo en el caso de la muestra TEA-TT710 del acero Nb, cuyo valor es significativamente superior comparado con los demás). Debido a ello, el parámetro $D_{C20\%}/D_{15^\circ}$ se mantiene prácticamente constante ($D_{C20\%}/D_{15^\circ}$ alrededor de 4) salvo para las muestras a las que se les ha aplicado el tratamiento térmico de inducción a 710 °C, que en ambos aceros muestran un valor de $D_{C20\%}/D_{15^\circ}$ cercano a 5,7. En el caso del acero Nb, ese aumento se debe al aumento del $D_{C20\%}$, mientras que en el caso del acero NbMo se debe a la disminución del valor D_{15° (ver Figura 5.26). En el caso del TiMo, el valor de $D_{C20\%}$ varía significativamente de una muestra a otra (Figura 5.27a) sin seguir ninguna tendencia clara. Del mismo modo, en la evolución del parámetro $D_{C20\%}/D_{15^\circ}$ en función del tratamiento aplicado (Figura 5.27b) no se aprecia tampoco ninguna tendencia clara.

Aquellos aceros que contienen Nb (aceros Nb y NbMo) muestran valores de $D_{C20\%}$ más similares debido a que el Nb permite acumular deformación de manera más efectiva, dando lugar a microestructuras más homogéneas a lo largo de toda la muestra [25,26]. Sin embargo, en el acero TiMo la deformación no se acumula de la misma manera, lo que genera una microestructura más heterogénea, lo que se refleja en una mayor dispersión en los valores de $D_{C20\%}$ y $D_{C20\%}/D_{15^\circ}$ obtenidos (Figura 5.27a y b, respectivamente).



(a) (b)

Figura 5.27 Variación de a) $D_{C20\%}$ y b) del factor $D_{C20\%}/D_{15^\circ}$ en función del tratamiento térmico aplicado.

5.2.2.2 Análisis de la densidad de dislocaciones

Además del efecto del tamaño de grano y de las fases presentes en la microestructura, la densidad de dislocaciones puede variar las propiedades de resistencia de un material [16].

Debido a la naturaleza de los procesos térmicos, los tratamientos térmicos pueden reducir la densidad de dislocaciones gracias a los procesos de restauración. Por ello, siguiendo el mismo procedimiento que el descrito en el apartado 4.1.2, se ha determinado la densidad de dislocaciones de todas las muestras antes y después de los distintos tratamientos térmicos. Para ilustrar el efecto de los tratamientos térmicos sobre la densidad de dislocaciones, en la Figura 5.28 se muestran los mapas de Kernel de las muestras TEA (a, c y e) y TEA-TT710 (b, d y f) de los aceros Nb (a y b), NbMo (c y d) y TiMo (e y f), respectivamente. Comparando los mapas obtenidos para cada composición, se observa que en el mapa del acero Nb predominan los tonos verdes, mientras que en los aceros NbMo y TiMo los colores predominantes son los más cálidos, amarillos y naranjas. Ello indica una mayor desorientación media de Kernel en los aceros con Mo. Ello se debe a que el Mo promueve la formación de microestructuras más complejas, con una mayor densidad de dislocaciones [19]. Por otro lado, al comparar los mapas de las muestras TEA con la de las TEA-TT710, se observa que no hay grandes diferencias. Por ejemplo, las muestras TEA y TEA-TT710 del acero TiMo (Figura 5.28e y f), muestran valores de desorientaciones medias de Kernel (θ) de 1,06 y 1,09°, respectivamente.

En la Figura 5.29 se muestra la evolución de la densidad de dislocaciones en función del tratamiento térmico aplicado. Los aceros con Mo (NbMo y TiMo) presentan una mayor densidad de dislocaciones en comparación con el acero Nb. La muestra antes del tratamiento térmico del acero Nb muestra una densidad de dislocaciones $1{,}3 \cdot 10^{14}$ m^{-2}, mientras en los aceros NbMo y TiMo se obtienen valores de ρ de 1,8 y $1{,}9 \cdot 10^{14}$ m^{-2}, respectivamente. Dichos niveles de densidad de dislocaciones apenas cambian tras la aplicación de los distintos tratamientos térmicos (ver Figura 5.29). El hecho de que la densidad de dislocaciones se mantenga prácticamente constante en todo el rango de temperaturas de tratamiento confirma que no se activan procesos de ablandamiento durante los tratamientos térmicos de inducción, debido a la brevedad de los tratamientos. Durante un tratamiento de revenido convencional los mecanismos de ablandamiento pueden reducir la densidad de dislocaciones. En este caso, siendo el calentamiento tan rápido, el efecto de los procesos de ablandamiento es prácticamente inapreciable.

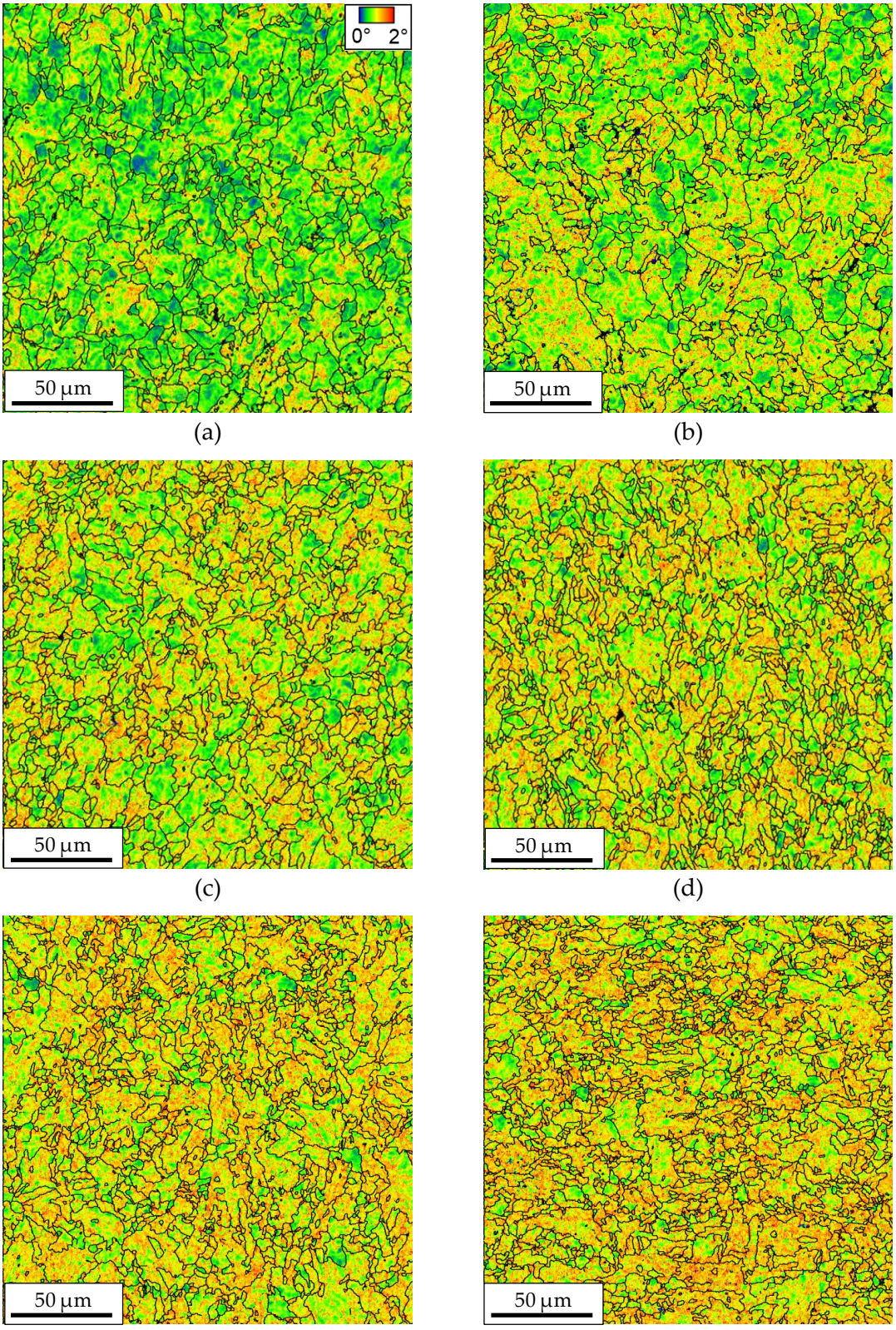


Figura 5.28 Mapas de desorientaciones medias de Kernel correspondientes a las muestras (a, c y e) TEA y (b, d y f) TEA-TT710 de los aceros (a y b) Nb, (c y d) NbMo y (e y f) TiMo.

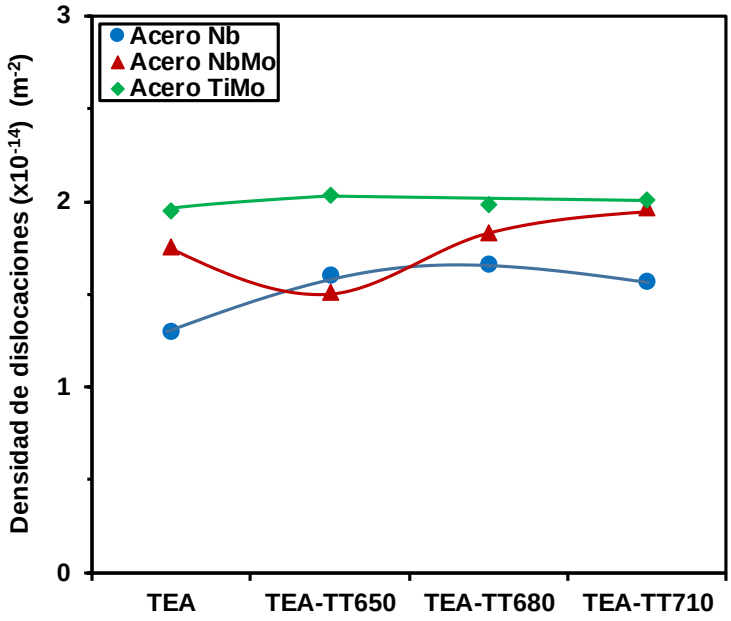


Figura 5.29 Densidad de dislocaciones para todas las composiciones y condiciones, antes y después de los distintos tratamientos térmicos de inducción.

5.2.2.3 Análisis de la precipitación

La caracterización microestructural mostrada en los apartados anteriores, sugiere que el tratamiento térmico de inducción no tiene efectos significativos en la microestructura en términos de tamaño de grano o densidad de dislocaciones. Por tanto las diferencias observadas en las propiedades de resistencia (Figura 5.19 y Figura 5.20), no se deben a cambios en la microestructura. Para comprobar si se observa una mayor cantidad de precipitados que explique el aumento observado en las propiedades de resistencia, se ha realizado un estudio de la precipitación en las muestras previas al tratamiento y a las tratadas térmicamente a 710 °C. Con ese fin, se han preparado foils electropulidos que han sido analizados mediante TEM. Al igual que en el apartado 4.1.3, donde se ha realizado un estudio de la precipitación que se da durante los procesos de producción de bobinas de chapas laminadas en caliente, sólo se han tenido en cuenta aquellos precipitados menores de 10 nm, ya que son éstos los que más contribuyen al endurecimiento por precipitación [11,13]. En la Figura 5.30 se muestran algunas micrografías obtenidas mediante TEM de los foils de los aceros TiMo (a y b) y NbMo (c y d) de muestras previas al tratamiento de inducción (a y c) y tras el tratamiento de inducción a 710 °C (b y d).

Al comparar las micrografías de las muestras del acero TiMo (Figura 5.30a y b) se puede observar una mayor cantidad de precipitados en la muestra que ha sido tratada térmicamente. La gran cantidad de dislocaciones que hay en la matriz actúan de lugares de nucleación preferentes para la formación de nuevos precipitados distribuidos al azar que aumenten las propiedades de tracción del material [7,27]. En un estudio previo, Xie y col. [1], detectaron diferencias en la precipitación al utilizar hornos convencionales o de inducción para realizar tratamientos de revenido con temperaturas de tratamiento similares a las utilizadas en esta tesis. Los resultados de dicho estudio sugieren que al utilizar hornos de

inducción, los carburos formados son más finos y se encuentran más uniformemente distribuidos por la matriz en comparación con los formados al usar un horno convencional. Asimismo, el tamaño y distribución de los precipitados observados en el presente análisis son comparables a los del estudio de Xie y col. [1]. Sin embargo, Xie y col. utilizan tiempos de tratamiento considerablemente más largos (15 minutos) que los aplicados en este trabajo.

Al igual que ocurre en el acero TiMo, también se observa una mayor cantidad de precipitados en las muestras tratadas térmicamente en el acero NbMo (Figura 5.30c y d). Sin embargo, la cantidad de precipitados formados en el acero NbMo es significativamente menor que en el acero TiMo, lo que concuerda con el menor efecto endurecedor observado en las propiedades de tensión de ambos materiales (ver Figura 5.20). Ello refuerza la teoría de que en aquellos aceros microaleados con Ti y Mo el efecto endurecedor de la precipitación es mayor, no sólo en la producción de chapas gruesas sino también en la producción de bobinas de chapa laminada en caliente [28,29].

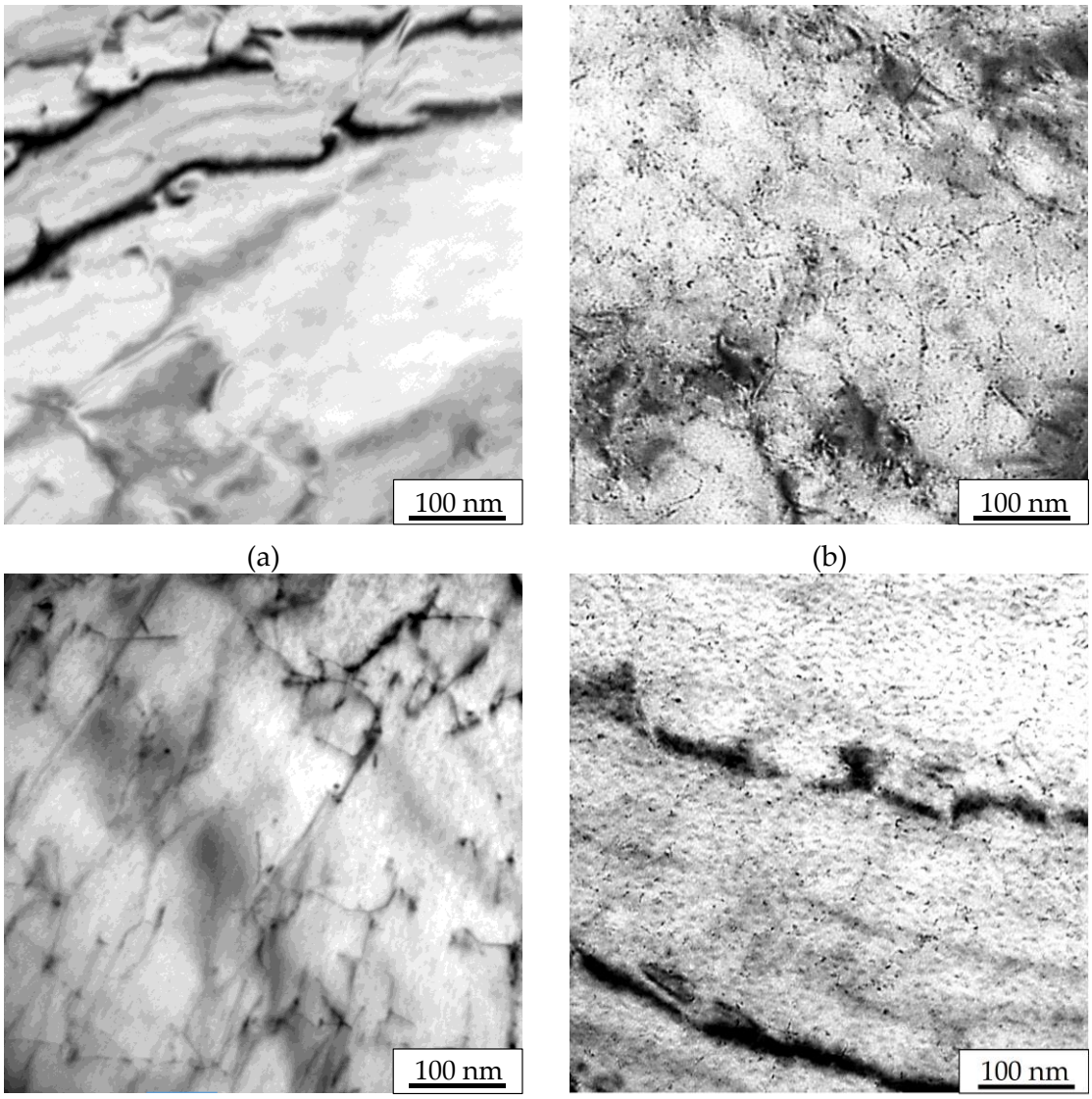
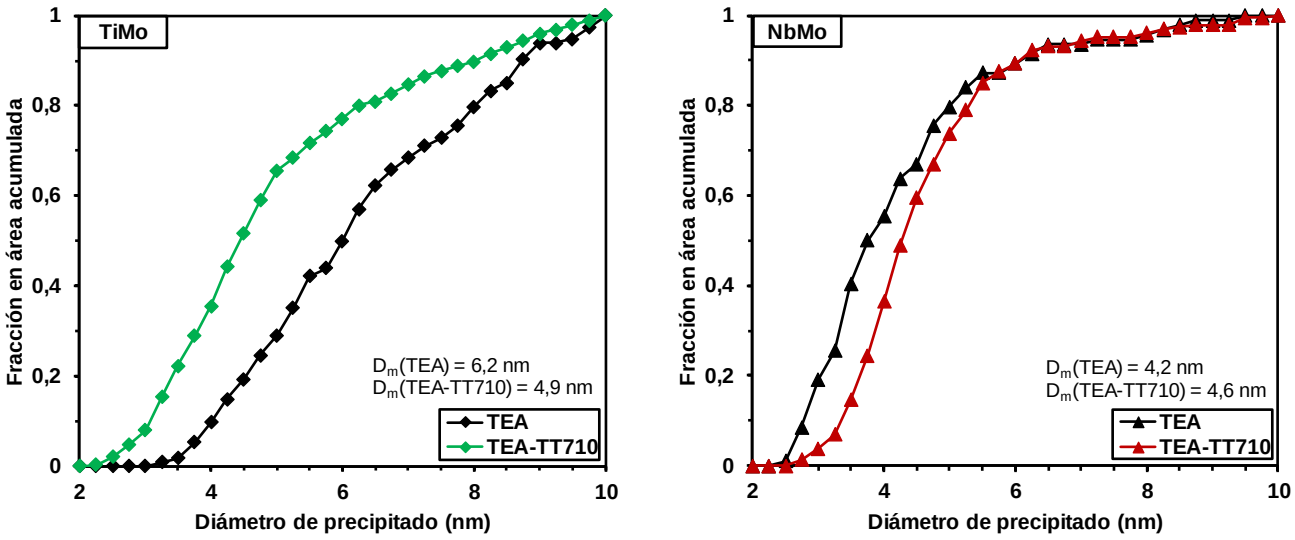


Figura 5.30 Micrografías obtenidas mediante TEM de foils electropulidos de los aceros (a y b) TiMo y (c y d) NbMo correspondientes a las muestras (a y c) TEA y (b y d) TEA-TT710.

Además, se ha cuantificado el tamaño medio de los precipitados en los aceros NbMo y TiMo para las muestras sin tratamiento térmico (TEA) y para aquellas a las que se les ha aplicado un tratamiento térmico a 710 °C (TEA-TT710). Los resultados de dicha cuantificación se presentan en la Figura 5.31a y b para los aceros TiMo y NbMo, respectivamente. En el caso del acero TiMo, se observa que tras el tratamiento térmico, el tamaño medio de los precipitados se ve reducido. Ello sugiere que los precipitados formados durante el tratamiento térmico son significativamente más finos que los obtenidos antes del tratamiento. Tanto es así que el tamaño medio de los precipitados cae de 6,2 a 4,9 nm al aplicar el tratamiento de inducción. Sin embargo, en el acero NbMo, no se aprecia un efecto del tratamiento térmico en el tamaño de los precipitados. Como se puede ver en la Figura 5.31b, la distribución de tamaño es prácticamente idéntica para ambas muestras, con tamaños medios de 4,2 y 4,6 nm, para las muestras TEA y TEA-TT710, respectivamente.

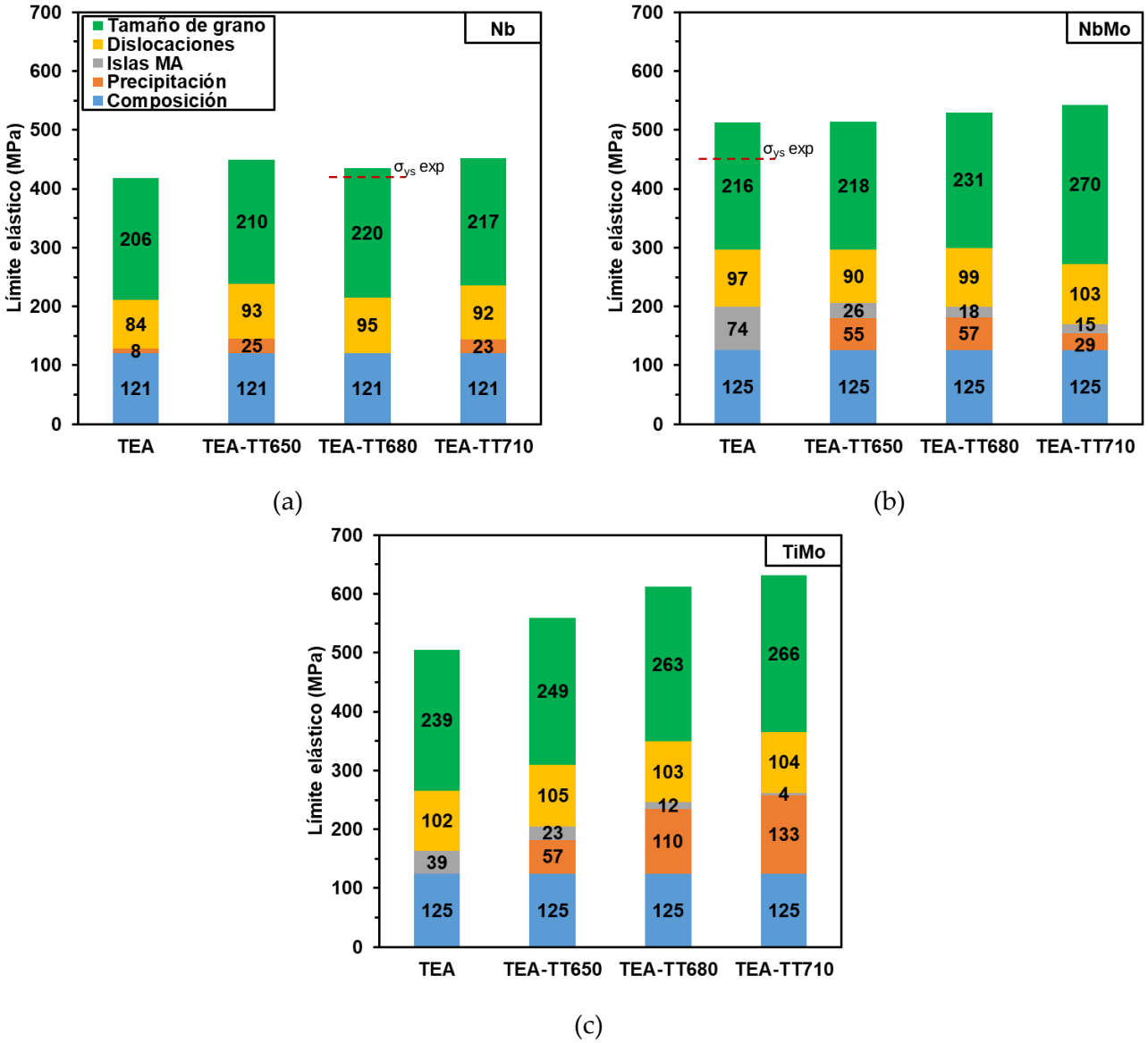


(a) (b)

Figura 5.31 Distribución del tamaño de los precipitados (en términos de fracción de área acumulada) para los aceros a) TiMo y b) NbMo. Resultados correspondientes a las muestras TEA y TEA-TT710.

5.2.3 Evaluación de la influencia del tratamiento térmico de inducción sobre los mecanismos de endurecimiento

Siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 4 (apartado 4.3.1.), para la estimación del límite elástico se ha utilizado una aproximación lineal basada en la suma de las contribuciones de los distintos mecanismos de endurecimiento [30,31]. La influencia de cada uno de los mecanismos de endurecimiento ha sido estimada y graficada en función del tratamiento térmico aplicado. En la Figura 5.32a, b y c se muestran los repartos de cada uno de los mecanismos de endurecimiento en el límite elástico para las diferentes composiciones (Nb, NbMo y TiMo, respectivamente). En las muestras Nb TEA-TT680 (Figura 5.32a) y NbMo TEA (Figura 5.32b) el valor del límite elástico estimado es ligeramente superior al experimental. En ambos casos se ha marcado el valor experimental en el gráfico con una línea roja discontinua.



(a) (b)

(c)

Figura 5.32 Contribución de cada mecanismo de endurecimiento al límite elástico en función de las condiciones de proceso de los aceros a) Nb, b) NbMo y c) TiMo.

Al estudiar con detalle los diferentes gráficos, se observa que es el mecanismo del tamaño de grano es el que mayor relevancia tiene en todos los casos. Dicha contribución es máxima en el acero TiMo, en el cual se han medido los tamaños de grano más finos (Figura 5.26), seguido del acero NbMo y del Nb. En el caso de los aceros NbMo y TiMo (Figura 5.32b y c), a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, la contribución del tamaño de grano es mayor, ya que los tamaños de unidad medios disminuyen ligeramente. Como se ha explicado anteriormente, esta disminución se debe a la descomposición de las islas MA durante los tratamientos térmicos, que da como resultado la aparición de cementitas (Fe_3C) y nuevos granos de ferrita finos [2]. Sin embargo, en el acero Nb (Figura 5.32a), la contribución del tamaño de grano es similar en todas las condiciones. Aunque el tamaño de grano de la microestructura se vea reducido al aplicar los distintos tratamientos térmicos (Figura 5.26), la fracción de juntas de bajo ángulo aumenta y la de alto ángulo disminuye, manteniendo la contribución del tamaño de grano prácticamente constante.

En lo referente a la contribución de las dislocaciones, la densidad de dislocaciones permanece constante, tal y como se ha visto en la Figura 5.28c, ya que no tienen lugar procesos de ablandamiento durante el tratamiento de inducción. Gracias a ello, la contribución de las dislocaciones en cada material se mantiene prácticamente constante antes y después de los distintos tratamientos térmicos. Por ejemplo, la contribución de las dislocaciones en el acero TiMo varía entre 102 y 105 MPa. En el caso del acero Nb, la contribución de las dislocaciones es más baja (entre 85 y 95 MPa), lo que se atribuye a la presencia de fases ferríticas más poligonales que en los demás aceros. En los aceros NbMo y TiMo, se ha tenido en cuenta el efecto endurecedor de las islas MA. Se ha visto (Figura 5.23 y Tabla 5.2) que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento su contribución es menor, asociado a la descomposición de las islas MA durante el tratamiento térmico. Al comparar la Figura 5.32b y c, las contribuciones de las islas MA en el acero TiMo varían entre 39 y 4 MPa, mientras que en el acero NbMo lo hacen entre 74 y 15 MPa. Ambos valores máximos se logran en las muestras sin tratamiento térmico de inducción (TEA).

Con respecto al endurecimiento asociado a la precipitación, los resultados mostrados en la Figura 5.32 indican que los tratamientos térmicos favorecen la formación de nuevos nanoprecipitados en los aceros NbMo y TiMo. En el acero NbMo (Figura 5.32b), la contribución máxima de la precipitación es de 57 MPa la cual se obtiene al aplicar un tratamiento térmico a 680 °C. Mientras, en el acero TiMo (Figura 5.32c) el efecto endurecedor de la precipitación adquiere mayor relevancia, aumentando el valor del límite elástico en 57, 110 y 133 MPa al aplicar tratamientos térmicos de 650, 680 y 710 °C, respectivamente. Esta alta contribución de la precipitación puede explicar el aumento del ratio σ_{ys}/σ_T observado en la Figura 5.20c en las muestras tratadas térmicamente, ya que la precipitación tiene una mayor influencia sobre el límite elástico que sobre la resistencia a tracción. Por el contrario, en el acero Nb (Figura 5.32a), no se aprecian aumentos en el límite elástico que puedan asociarse a una mayor precipitación, debido principalmente a la baja concentración de Nb en su composición (0,034%). Estos resultados concuerdan con resultados reportados por estudios previos por Sanz y col. donde tampoco observaban precipitados finos en aceros con contenidos de Nb similares [32].

A partir de los datos de tamaño medio de precipitados obtenidos del análisis de la precipitación realizado a las muestras TEA y TEA-TT710 de los acero TiMo y NbMo (Figura 5.31), se puede determinar la fracción volumétrica (f_v) de precipitados formados necesaria para generar el aumento en la contribución de la precipitación en cada caso. Para ello, se debe despejar el término f_v de la Ecuación 5.1, donde x es el tamaño medio de los precipitados.

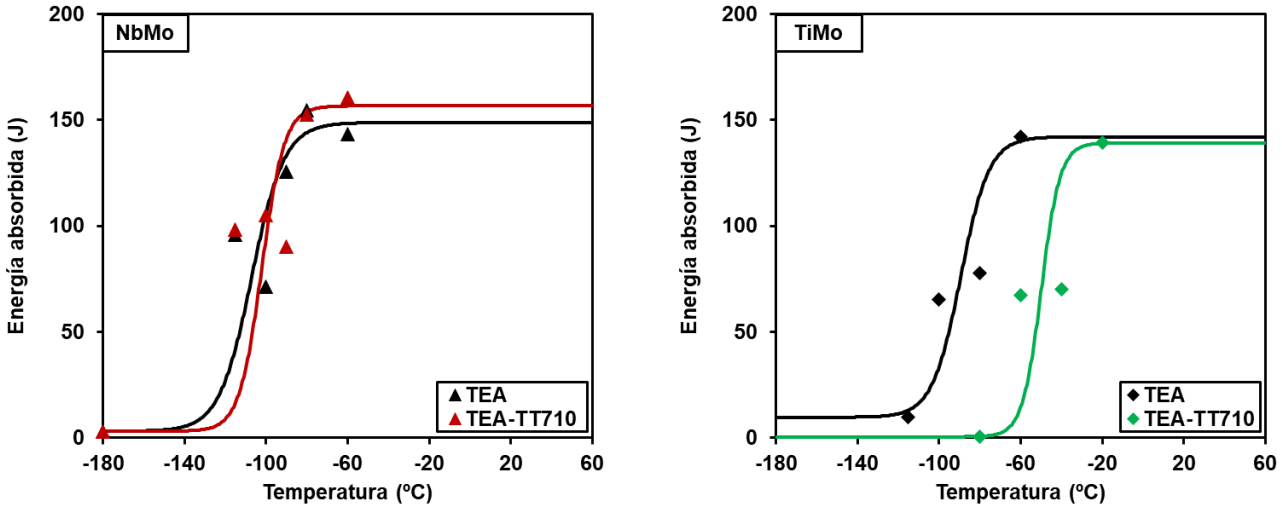
$$\sigma_{ppt} = 10{,}8 \cdot \frac{\sqrt{f_v}}{x} \cdot \ln\left(\frac{x}{6{,}125 \cdot 10^{-4}}\right) \qquad \text{Ecuación 5.1}$$

Haciendo los cálculos correspondientes se determina que en el caso del acero NbMo, para obtener una mejora de 29 MPa al aplicar el tratamiento térmico a 710 °C la f_v es de $0{,}4 \cdot 10^{-4}$. En el caso de la muestra TEA-TT710 del acero TiMo, donde la contribución de la precipitación es de 133 MPa, la fracción volumétrica necesaria es de $8{,}5 \cdot 10^{-4}$. Comparando los resultados, se desprende que tras aplicar el mismo tratamiento térmico, en el acero TiMo se genera una fracción volumétrica un orden de magnitud mayor que en el caso del acero NbMo.

5.2.4 Efecto del aumento de resistencia en la tenacidad

En la mayoría de los casos, cuando aumenta la resistencia de un acero las propiedades de tenacidad se ven afectadas, siempre y cuando el aumento de la resistencia no se deba al afino de la microestructura. En el presente estudio, el aumento observado en las propiedades de resistencia se debe principalmente a la precipitación, por lo que se considera interesante analizar el efecto que ha tenido dicho aumento sobre las propiedades de tenacidad. Con ese propósito, se han mecanizado probetas Charpy a partir de muestras de compresión plana sin tratamiento térmico (TEA) y muestras a las que se les ha aplicado el tratamiento térmico a 710 °C (TEA-TT710) de los aceros NbMo y TiMo. En la Figura 5.33a y b se muestran las curvas de energía absorbida frente a temperatura de ensayo de ambas condiciones para los aceros NbMo y TiMo, respectivamente.

Con respecto al efecto de la composición, el acero NbMo muestra temperaturas de transición dúctil-frágil más bajas. En cuanto al efecto del tratamiento térmico, se observan diferentes tendencias en función de la composición. En el acero NbMo (Figura 5.33a), se han obtenido curvas prácticamente coincidentes a partir de las muestras TEA y TEA-TT710. A partir de dichas curvas se han determinado valores de ITT (50% DB) de -114 y -112 °C para las muestras TEA y TEA-TT710, respectivamente. Por otro lado, en el caso del acero TiMo (Figura 5.33b), la aplicación del tratamiento térmico a 710 °C afecta considerablemente las propiedades de tenacidad. La curva correspondiente a la muestra TEA-TT710 se encuentra desplazada hacia temperaturas superiores al compararla con la muestra TEA. Tras el tratamiento térmico la ITT (50% DB) se ve aumentada en 35 °C, pasando de -93 °C en la muestra previa al tratamiento (muestra TEA), a -58 °C tras el tratamiento térmico de inducción (muestra TEA-TT710).



(a) (b)

Figura 5.33 Evolución de la energía absorbida en función de la temperatura de ensayo correspondientes a las muestras TEA y TEA-TT710 de los aceros a) NbMo y b) TiMo.

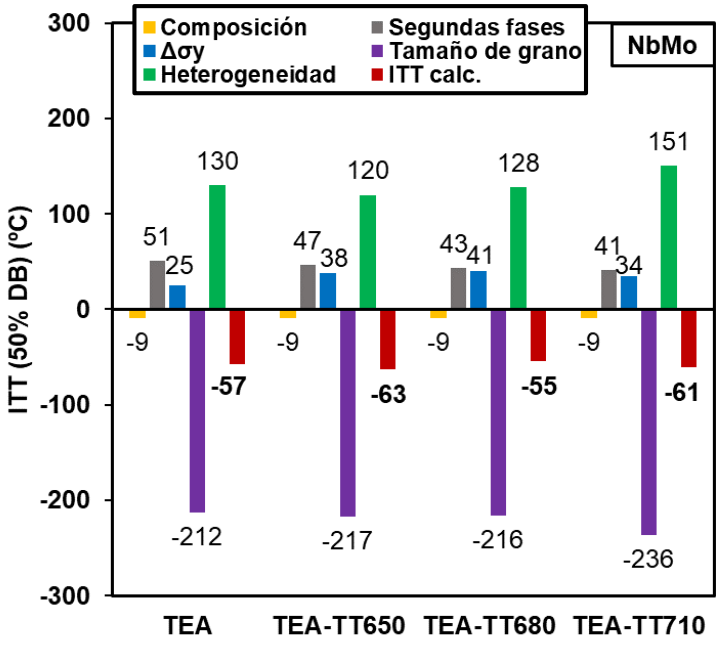
Con el fin de estudiar las causas de las variaciones en los valores de ITT (50% DB) en las diferentes muestras, se ha aplicado la misma metodología utilizada en el apartado 4.3.2 y se ha estimado la contribución de los distintos mecanismos a partir de la Ecuación 4.7. Para ello,

se han empleado los resultados obtenidos durante la caracterización microestructural. En la Figura 5.34a y b se han graficado cada una de las contribuciones a la ITT (50% DB) para las muestras previas al tratamiento (TEA) y tras los diferentes tratamiento térmicos de inducción (TEA-TT) de los aceros NbMo y TiMo, respectivamente.

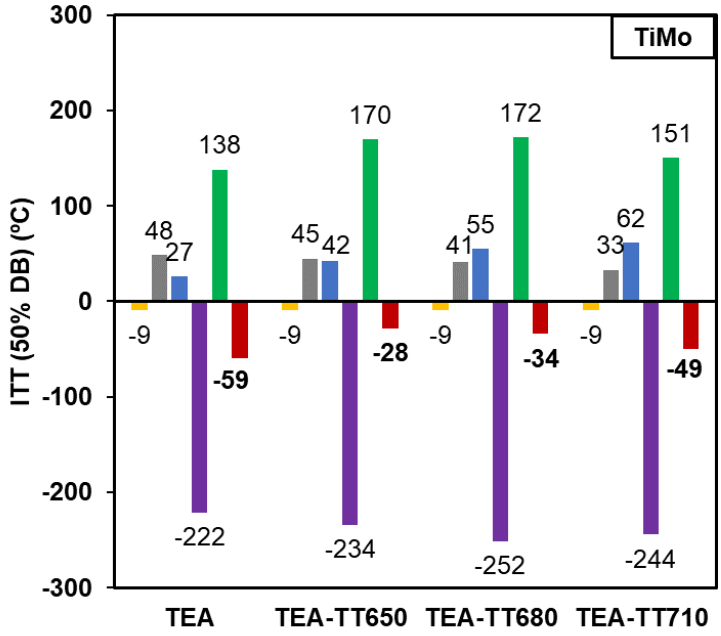
Aunque los valores estimados en todos los casos son superiores a los medidos experimentalmente, sí que se pueden apreciar las mismas tendencias al comparar los valores de ITT (50% DB) obtenidos de forma experimental con los obtenidos a partir del modelo. En el caso del acero NbMo (Figura 5.34a) el modelo estima una disminución de la ITT (50% DB) debido a la aplicación del tratamiento térmico a 710 °C de tan solo 4 °C, lo que está en consonancia con los resultados obtenidos experimentalmente. Tal y como se ha mostrado anteriormente, la ITT (50% DB) experimental de la muestra TEA-TT710 está 2 °C por encima de la ITT (50% DB) de la muestra TEA.

Al estudiar con mayor detalle las distintas contribuciones en el acero NbMo (Figura 5.34a), se observa que tras el tratamiento térmico de inducción a 710 °C, el término $\Delta\sigma_y$ (precipitación y dislocaciones) aumenta ligeramente. Como se ha podido observar con anterioridad (ver Figura 5.28b y c y en la Figura 5.29), la densidad de dislocaciones no varía tras el tratamiento de inducción, mientras que se ha observado una mayor densidad de precipitados finos en la muestra tratada (ver Figura 5.30c y d). Por lo tanto, se establece que el aumento de $\Delta\sigma_y$ se debe a una mayor contribución de la precipitación. Además, también aumenta la contribución de la heterogeneidad en 21 °C. El efecto perjudicial de ambos términos es compensado con una menor contribución de las segundas fases (el término disminuye 10 °C) y un mayor afino de la microestructura (ver Figura 5.26). Dicho afino se puede atribuir a la formación de nuevos granos finos de ferrita durante la descomposición de las islas MA durante el tratamiento térmico por inducción (Figura 5.23). Estos resultados están en línea con estudios previos que sugieren que la descomposición de las fases secundarias (como perlita o islas MA) durante el proceso de revenido favorece la mejora de las propiedades de tenacidad [33,34].

En el acero TiMo (Figura 5.34b), el modelo prevé un aumento de la ITT (50% DB) tras la aplicación del tratamiento térmico de inducción a 710 °C de 10 °C (según el modelo las ITTs son -59 y -49 °C para las muestras TEA y TEA-TT710, respectivamente). En cambio, como se ha comprobado experimentalmente, la diferencia real entre ambas temperaturas de transición es de 35 °C. En relación al efecto del tamaño de grano, la presencia de heterogeneidades e islas MA, se obtienen tendencias similares a las descritas con anterioridad en el acero NbMo. Sin embargo, en el término $\Delta\sigma_y$ se observan diferencias más significativas al comparar la muestra sin tratamiento con la muestra tratada a 710 °C. La contribución de $\Delta\sigma_y$ duplica su valor tras la aplicación del tratamiento térmico a 710 °C, debido principalmente a la formación de carburos nanométricos durante el tratamiento (Figura 5.32c). Siendo el endurecimiento por precipitación significativamente superior en el acero TiMo que en el acero NbMo, se espera que el efecto perjudicial de la precipitación en las propiedades de tenacidad sea más notorio.



(a)



(b)

Figura 5.34 Estimación de las distintas contribuciones a la ITT (50% DB) en función del tratamiento térmico del acero a) NbMo y b) TiMo.

Aunque no se tienen datos experimentales con los que comparar los resultados obtenidos mediante el modelo, se ha calculado la contribución de cada uno de los factores de la ITT (50% DB) para las diferentes muestras del acero Nb. Dichos resultados se muestran graficados en la Figura 5.35. Al estudiar detenidamente dicha figura, se observa que, para todas las condiciones, la ITT (50% DB) estimada se encuentra en una estrecha horquilla de 12 °C. En el acero Nb, no se espera que el tratamiento de inducción afecte a las propiedades de tenacidad, puesto que se han obtenido propiedades de tracción y microestructuras muy similares en la muestra sin tratamiento y en las tratadas térmicamente.

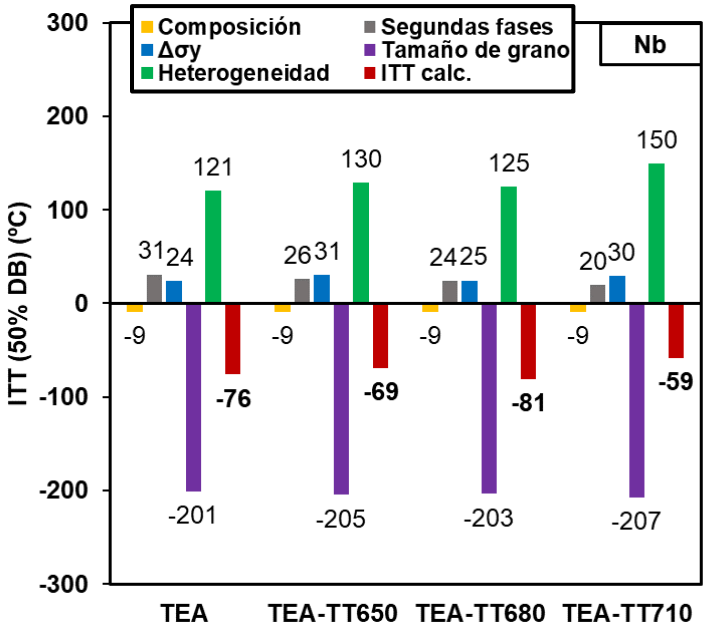
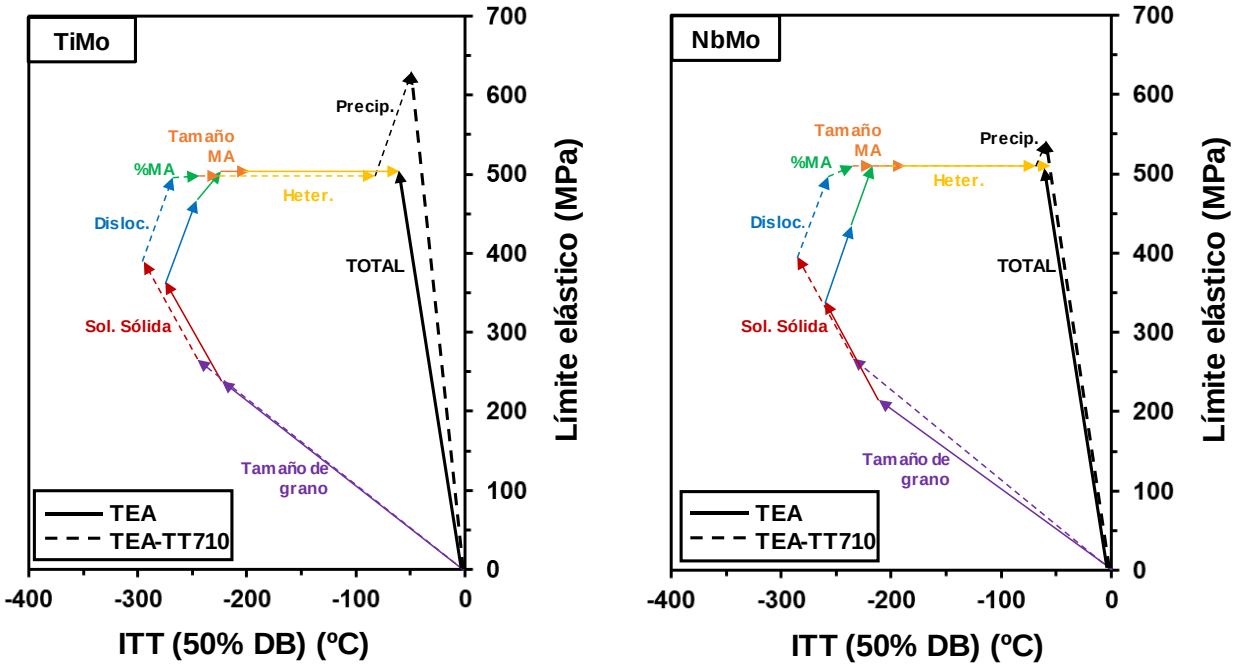


Figura 5.35 Estimación de las distintas contribuciones de la ITT (50% DB) en función del tratamiento térmico aplicado del acero Nb.

Con el fin de lograr una mejor comprensión de la influencia de cada uno de los mecanismos de endurecimiento sobre las propiedades mecánicas (límite elástico e ITT (50% DB)), se han construido unos diagramas de vectores como los propuestos por Gladman [13], para los aceros microaleados con Mo. Para su construcción, se han trazado vectores con la contribución relativa de cada uno de los parámetros metalúrgicos (tamaño de grano, solución sólida, dislocaciones, fracción y tamaño de las islas MA, heterogeneidad y precipitación) que afectan a las propiedades mecánicas de resistencia y tenacidad. En ambos gráficos (Figura 5.36a y b) los vectores con trazo continuo pertenecen a las muestras previas al tratamiento térmico (TEA), mientras que los vectores de trazo discontinuo pertenecen a las muestras tratadas térmicamente (TEA-TT710). Para la representación de estos gráficos se han utilizado los valores de límite elástico e ITT (50% DB) estimados mediante la metodología descrita con anterioridad.

En el caso del acero TiMo (Figura 5.36a), se aprecia claramente el efecto del tratamiento térmico en el término de la precipitación (vector negro). Gracias a la precipitación el límite elástico aumenta más de 100 MPa y su efecto adverso en la tenacidad se ve parcialmente contrarrestado gracias al afino de la microestructura y a la descomposición de las islas MA. En el caso del acero NbMo (Figura 5.36b), la diferencia entre las muestras antes y después del tratamiento es más sutil. El efecto de la precipitación sobre la resistencia y la tenacidad es casi nulo. Sin embargo, el afino de la microestructura y la descomposición de las islas MA ganan relevancia en las propiedades de tenacidad. Estos gráficos muestran por un lado el potencial del uso combinado del Ti y el Mo para aquellos casos en los que se necesite aumentar la resistencia del material gracias a la precipitación. Por otro lado, los resultados confirman que el afino de la microestructura debe ser el factor principal a tener en cuenta cuando se precisa lograr mejoras tanto en la resistencia como en la tenacidad.



(a) (b)

Figura 5.36 Comparación de las contribuciones relativas de los distintos parámetros metalúrgicos (tamaño de grano, solución sólida, densidad de dislocaciones, % islas MA, tamaño de islas MA, heterogeneidad y precipitación) en las propiedades de resistencia y tenacidad de las muestras TEA y TEA-TT710 referente a los aceros TiMo (a) y NbMo (b).

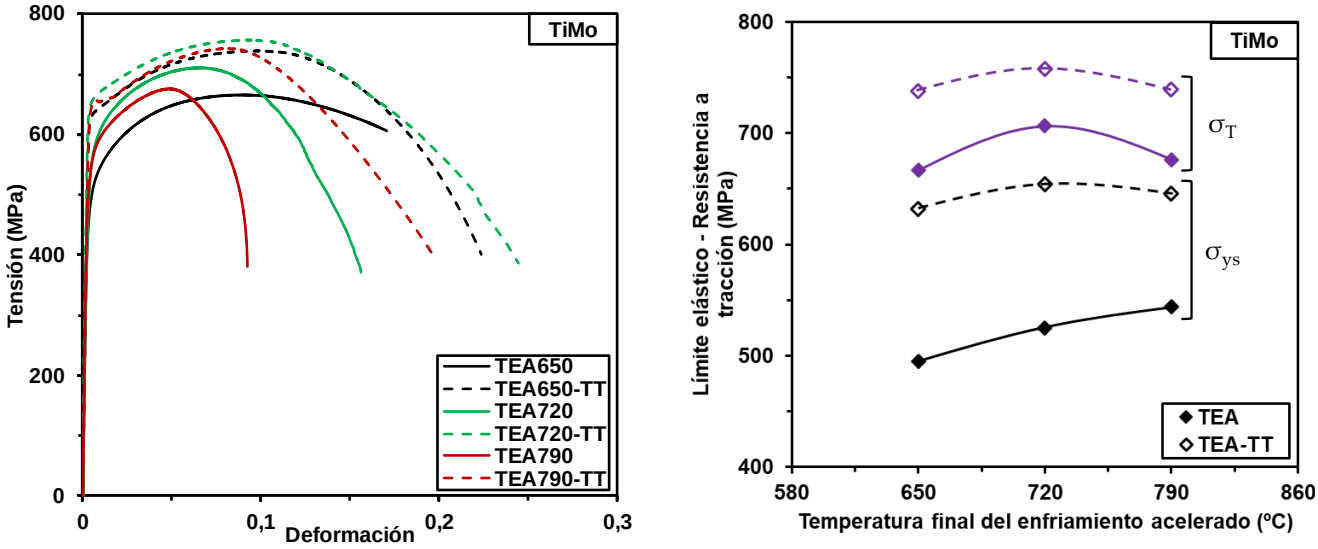
5.3 Influencia de la microestructura previa al tratamiento térmico sobre las propiedades mecánicas

Como se ha observado en el apartado 5.1.1, la microestructura previa a la aplicación del tratamiento térmico tiene gran influencia sobre la mejora de las propiedades finales. Con el fin de estudiar más en detalle el efecto de la microestructura previa a la aplicación del tratamiento térmico de inducción, se han realizado ensayos de compresión plana siguiendo el esquema del ciclo termomecánico de la Figura 3.3, en el cual se emplean tres diferentes temperaturas finales de la etapa del enfriamiento acelerado (650, 720 y 790 °C). Al utilizar las distintas temperaturas se logran microestructuras diferentes, de carácter más bainítico a la temperatura más baja y más poligonal a medida que aumenta la temperatura. Estos ensayos únicamente se han realizado con el acero TiMo, ya que es la composición más susceptible a conseguir mejoras en las propiedades de resistencia tras la aplicación del tratamiento térmico [35–37].El tratamiento térmico de inducción se ha realizado a 710 °C, ya que es la temperatura a la cual se han obtenido endurecimientos más notables. De esta manera, se utilizará el acrónimo TEA seguido de la temperatura final del enfriamiento acelerado para referirse a las muestras previas al tratamiento térmico, mientras que a las muestras tratadas térmicamente se las denominará TEA-TT. De esta manera, una muestra con una temperatura final de enfriamiento acelerado de 650 °C, a la que se le ha aplicado el tratamiento térmico de inducción a 710 °C, se denominará TEA650-TT.

Este apartado se encuentra dividido en tres sub-secciones. En la primera se presentan y analizan las curvas tensión deformación obtenidas a partir de las diferentes muestras. A continuación, se realiza una caracterización microestructural detallada (fases en la microestructura, tamaños de unidad medios, densidad de dislocaciones y estudio de la precipitación), con la finalidad de profundizar en el efecto de los tratamientos de inducción en las distintas microestructuras. Por último, se determina el reparto de los distintos mecanismos de endurecimiento debido a la aplicación del tratamiento térmico de inducción.

5.3.1 Propiedades de resistencia mecánica

En la Figura 5.37a se presentan las curvas ingenieriles tensión-deformación correspondientes a las muestras sin tratamiento térmico (TEA, trazos continuos) y a las tratadas térmicamente (TEA-TT, trazos discontinuos). A partir de dichas curvas se han obtenido los valores de límite elástico (σ_{ys}, color negro) y resistencia a tracción (σ_T, color morado) que se encuentran graficados en la Figura 5.37b. Además, en la Tabla 5.3 se encuentran recogidos todos los valores de σ_{ys}, σ_T, elongación y reducción de área de las distintas muestras del acero TiMo.



(a) (b)

Figura 5.37 a) Curvas ingenieriles tensión-deformación y b) evolución del límite elástico y resistencia a tracción correspondientes a las muestras del acero TiMo previas (TEA) y posteriores al tratamiento térmico de inducción a 710 °C (TEA-TT).

Tras analizar los gráficos de la Figura 5.37, se observa que entre las muestras previas al tratamiento térmico, la TEA790 presenta el mayor valor de límite elástico (544 MPa), seguido de las muestras TEA720 y TEA650 (525 y 495 MPa, respectivamente). Sin embargo, es a la temperatura final de enfriamiento acelerado intermedia de 720 °C (TEA720) cuando se alcanza el valor máximo de resistencia a tracción de 707 MPa. En cuanto al efecto del tratamiento térmico de inducción a 710 °C, los resultados indican que el tratamiento promueve el incremento de los valores de límite elástico y resistencia a la tracción notablemente. Por ejemplo, la muestra TEA650, con un límite elástico de 495 MPa, tras el tratamiento térmico alcanza un valor de 632 MPa (TEA650-TT). Además, se observa que tras

el tratamiento, las muestras con temperaturas finales de enfriamiento acelerado diferentes adquieren valores de σ_{ys} y σ_T similares. La muestra TEA650-TT es la que sufre un mayor aumento de propiedades. Su límite elástico aumenta en un 28%, mientras que las muestras TEA720-TT y TEA790-TT lo hacen en un 24 y 19%, respectivamente, efecto que se observa en la Figura 5.37b. En cuanto al resto de propiedades (ver Tabla 5.3), la elongación se ve favorecida al aplicar el tratamiento térmico en las muestras con las temperaturas de comienzo del enfriamiento continuo de 720 y 790 °C. Por otro lado, la reducción de área apenas se ve afectada por el tratamiento térmico.

Tabla 5.3 Valores de límite elástico (σ_{ys}), resistencia a tracción (σ_T), elongación (E) y reducción de área (RA) correspondientes a las muestras del acero TiMo previas (TEA) y posteriores al tratamiento térmico de inducción a 710 °C (TEA-TT).

Tratamiento	σ_{ys} (MPa)	σ_T (MPa)	E (%)	RA (%)
TEA650	495±3	667±3	25±2	79±0
TEA650-TT	632±1	738±2	22±0	76±0
TEA720	525±1	707±3	19±1	79±1
TEA720-TT	654±4	758±1	27±0	80±1
TEA790	544±0	676±0	20±0	77±0
TEA790-TT	646±3	739±4	25±1	80±1

5.3.2 Caracterización microestructural

Al igual que en el apartado 5.2.2., se ha realizado un análisis microestructural de las muestras previas al tratamiento térmico (TEA) y a aquellas a las que se les ha realizado el tratamiento térmico de inducción a 710 °C (TEA-TT), con el objeto de analizar las causas de las diferencias observadas en las propiedades de resistencia mostradas en el apartado 5.3.1.

5.3.2.1 Análisis de las fases presentes en la microestructura y tamaño de grano

En la Figura 5.38 se presentan las micrografías a diferentes aumentos de las muestras del acero TiMo previas al tratamiento térmico (TEA) obtenidas utilizando temperaturas finales de enfriamiento acelerado de 790 (a y b), 720 (c y d) y 650 °C (e y f). En función de la TEA la microestructura obtenida varía notablemente. La muestra TEA790 (Figura 5.38a y b) está compuesta por granos de ferrita poligonal, perlita e islas MA. Reducir la temperatura final del enfriamiento acelerado hasta los 720 °C (Figura 5.38c y d) promueve la obtención de una microestructura considerablemente más fina, donde además de PF, P e islas MA, se aprecia la presencia de fases con morfología bainítica (ferrita quasipoligonal y granular). Por último, en la muestra con la temperatura final de enfriamiento acelerado más baja (TEA650, Figura 5.38e y f), se observa que la microestructura está compuesta por QF, GF e islas MA.

También se han analizado las microestructuras obtenidas tras la aplicación del tratamiento térmico de inducción a 710 °C. En la Figura 5.39, se presentan las micrografías de las muestras TEA-TT. Al comparar las micrografías de las muestras TEA (Figura 5.38) con las de las muestras TEA-TT (Figura 5.39), no se aprecian grandes cambios en cuanto a la morfología y el tamaño de grano de las fases presentes en las microestructuras.

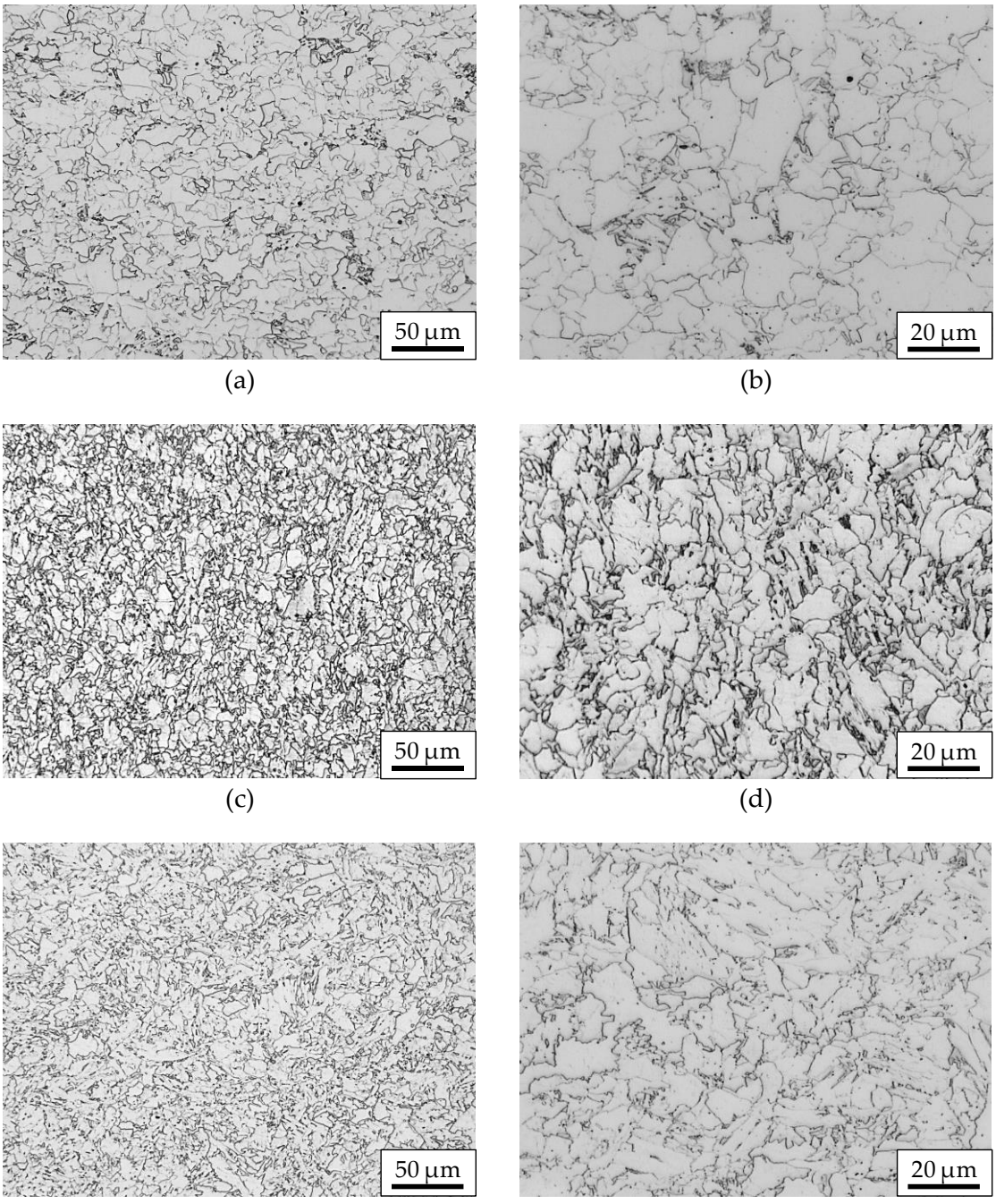


Figura 5.38 Micrografías de muestras (a y b) TEA790, (c y d) TEA720 y (e y f) TEA650 del acero TiMo.

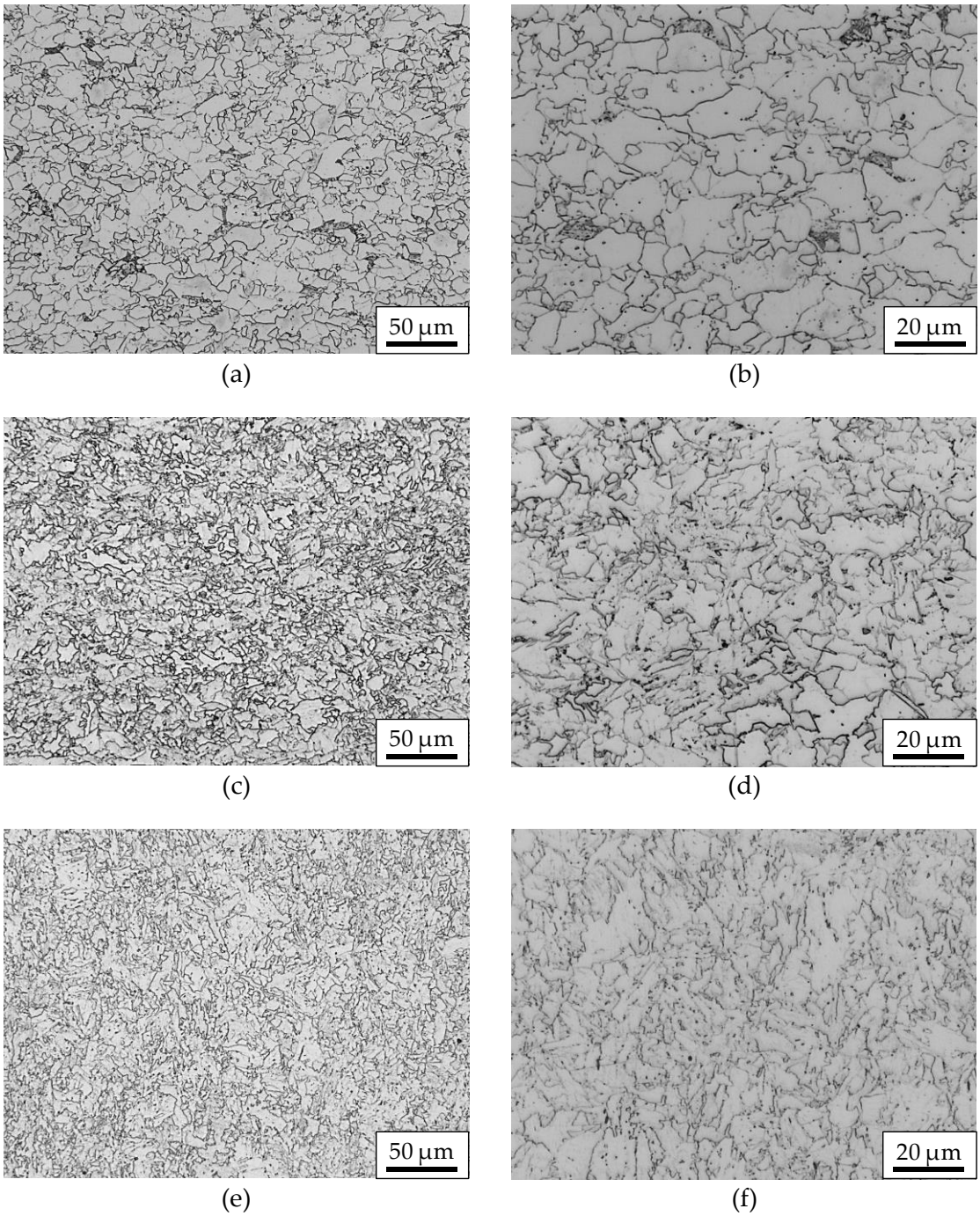


Figura 5.39 Micrografías de muestras (a y b) TEA790-TT, (c y d) TEA720-TT y (e y f) TEA650-TT del acero TiMo.

Con el fin de cuantificar la fracción de las distintas fases secundarias y el tamaño de las islas MA, se atacaron todas las muestras con Le Pera. A modo de ejemplo, en la Figura 5.40. se presentan micrografías de las muestras TEA650 y TEA790 sin tratamiento (a y c) y con tratamiento térmico (b y d). A partir de las micrografías obtenidas, se ha cuantificado la fracción y el tamaño de las islas MA en cada condición. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.4. En cuanto al tamaño medio de las islas MA, en las muestras obtenidas antes del tratamiento térmico (TEA, Figura 5.40a y c), parece que la temperatura de comienzo del enfriamiento continuo apenas modifica su tamaño. En el resto de condiciones se observan islas MA aproximadamente del mismo tamaño tras el tratamiento térmico.

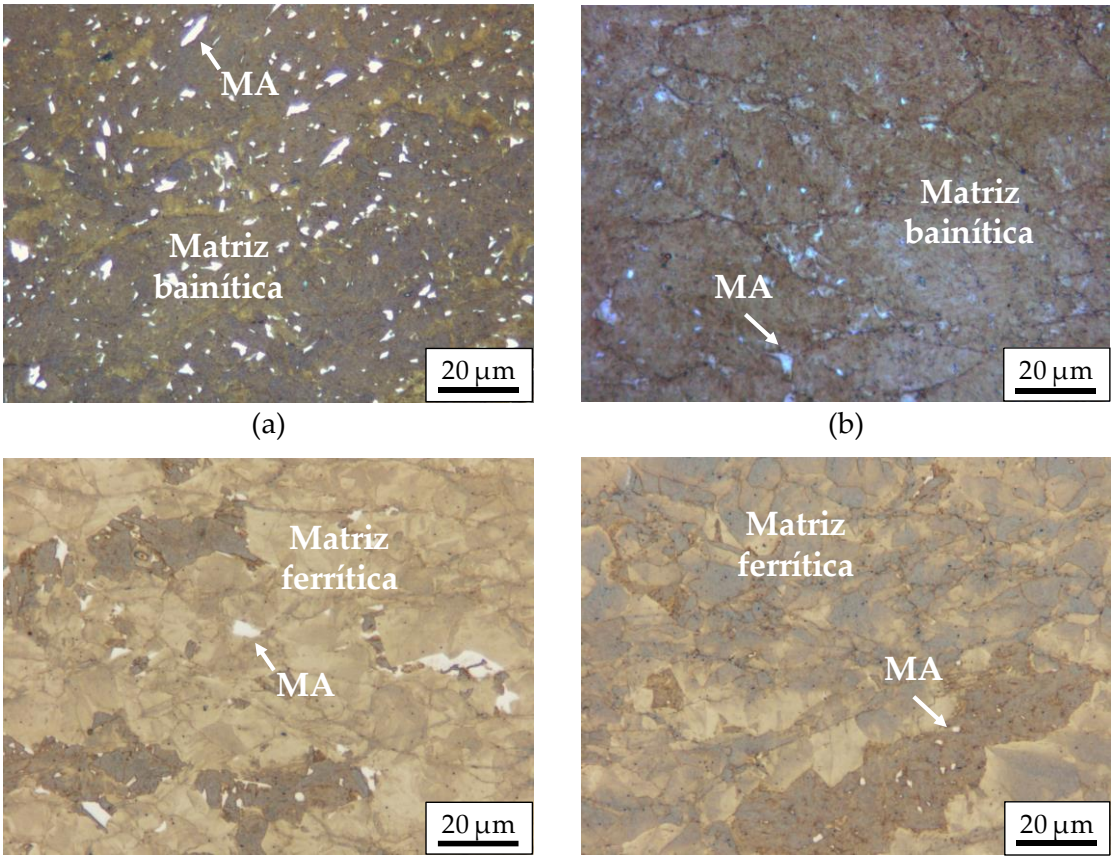


Figura 5.40 Micrografías de las muestras a)TEA650, b) TEA650-TT, c) TEA790 y d) TEA790-TT del acero TiMo atacadas con Le Pera.

Tabla 5.4 Tamaño medio de islas MA y fracción de islas MA y perlita para cada una de las muestras del acero TiMo.

Tratamiento	Tamaño medio de islas MA (µm)	Fracción de islas MA (%)	Fracción de perlita (%)
TEA650	1,8	4,3	0
TEA650-TT	1,5	0,4	0
TEA720	1,7	1,6	9,5
TEA720-TT	1,5	0,1	10,5
TEA790	2,3	1,2	7,2
TEA790-TT	1,6	0,2	6,7

Por otra parte, en relación a la fracción de islas MA, en las muestras sin tratamiento (TEA), a medida que aumenta la temperatura final de enfriamiento acelerado, menor es la fracción de islas MA. A modo de ejemplo, en la muestra TEA650 se ha cuantificado una fracción de islas MA del 4,3%, mientras que la TEA790 apenas tiene un 1,2%. Tras la aplicación del tratamiento térmico de inducción (TEA-TT, Figura 5.40b y d), la fracción de islas MA se ve drásticamente reducida en todos los casos (aproximadamente un 90%). Por ejemplo, en las muestras obtenidas a la temperatura intermedia (TEA720 y TEA720-TT), la fracción de islas MA disminuye desde 1,6% (muestra TEA720) a 0,1%, tras la aplicación del tratamiento térmico (TEA720-TT). Por otro lado, como se puede observar en la Tabla 5.4 sólo las muestras con una temperatura final de enfriamiento acelerado mayor de 720 °C muestran perlita en su composición. Además, los resultados indican que la aplicación del tratamiento térmico apenas modifica la fracción de dicha fase.

Se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido para analizar qué efectos tiene el tratamiento térmico de inducción sobre las islas MA. En la Figura 5.41 se muestran las micrografías obtenidas mediante FEG-SEM de las muestras TEA (a, c y e) y TEA-TT (b, d y f), a las distintas temperaturas de comienzo de enfriamiento continuo. En ellas se puede observar cómo tras el tratamiento térmico parte de las islas MA presentes se han descompuesto dando lugar a cementitas, efecto que ya se había observado anteriormente (Figura 5.24). La descomposición de las islas MA durante el tratamiento térmico explica por qué la elongación de las muestras TEA720 y TEA790 aumenta tras la aplicación del tratamiento térmico de inducción (ver Tabla 5.4).

La complejidad de las microestructuras requiere el uso de técnicas de caracterización más avanzadas. Se ha utilizado la técnica de EBSD para cuantificar las unidades cristalográficas de las distintas muestras según dos criterios de desorientaciones distintos (desorientaciones de bajo ángulo: $2°<\theta<15°$; alto ángulo $\theta>15°$). En la Figura 5.42 se muestran los mapas de desorientaciones de las muestras TEA (a, c y e) y TEA-TT (b, d y f), a las distintas temperaturas de comienzo de enfriamiento continuo. Como se ha comentado anteriormente, a medida que disminuye la TEA, disminuye el tamaño de grano. Además, también aumenta la densidad de juntas de bajo ángulo, indicativo de la formación de microestructuras más bainíticas (QF y GF), con una subestructura más pronunciada. Asimismo, tras la aplicación del tratamiento térmico se observa para ambos criterios un ligero afino en la microestructura. El ejemplo más evidente de dicho afino se observa al comparar los mapas de desorientaciones de las muestras TEA720 y TEA720-TT (Figura 5.42c y d).

A partir de los barridos de EBSD se han obtenido los tamaños de unidad medios para ambos criterios de desorientaciones de todas las muestras. Los resultados se representan en la Figura 5.43. En las muestras sin tratamiento térmico de inducción (muestras TEA), la reducción de la temperatura final del enfriamiento acelerado de 790 a 720 °C provoca un considerable descenso del tamaño de unidad medio en ambos criterios. Los valores de $D_{2°}$ para las muestras TEA790 y TEA720 son 6,01 y 3,07 μm, respectivamente. Al reducir la TEA hasta los 650 °C el valor de $D_{2°}$ no se ve afectado, ya que se mantiene prácticamente constante en el rango entre 720 y 650 °C (3,16 μm para TEA650). Al comparar las muestras TEA con las TEA-TT, se observa que, para todo el rango de temperaturas finales de enfriamiento acelerado, se

obtienen tamaños de unidad medios más finos tras aplicar el tratamiento térmico de inducción para ambos criterios. Dicho afino es más acusado en el criterio de desorientaciones de alto ángulo, donde la diferencia máxima de tamaño se observa al comparar las muestras TEA720 y TEA720-TT (6,21 y 4,67 μm, respectivamente). Presumiblemente, este afino de la estructura se debe a que durante el tratamiento térmico, las islas MA se descomponen dando lugar a pequeños carburos y a la formación de nuevos granos finos y a procesos de restauración dentro de los granos de la matriz.

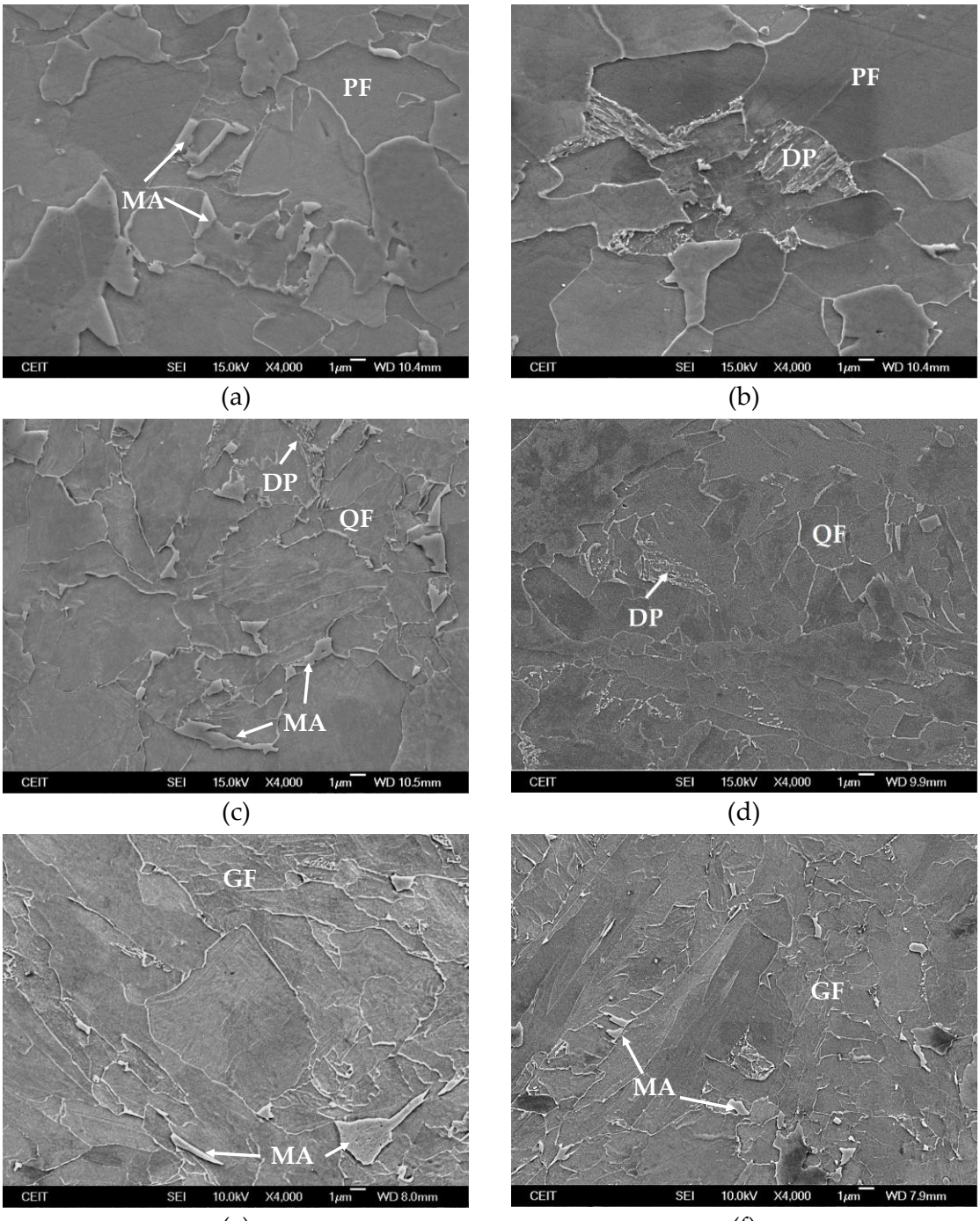


Figura 5.41 Micrografías obtenidas mediante FEG-SEM correspondientes a las muestras (a, c y e) TEA y (b d y f) TEA-TT. Temperatura final del enfriamiento acelerado de (a y b) 790, (c y d) 720 y (e y f) 650 °C.

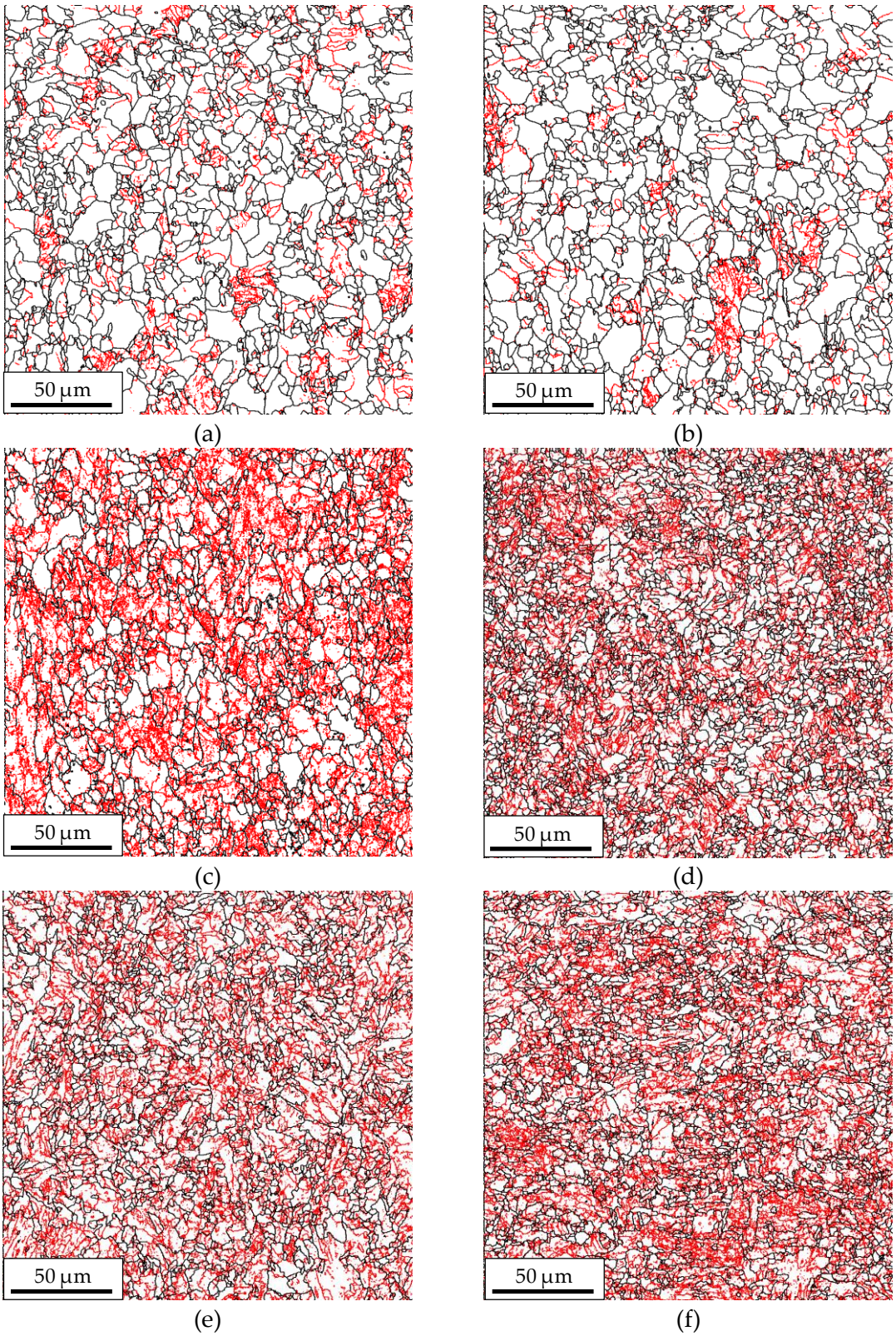


Figura 5.42 Mapas de desorientaciones (2°<θ<15°: líneas rojas; θ>15°: líneas negras) de las muestras (a, c y e) TEA y (b, d y f) TEA-TT del acero TiMo. Temperaturas finales del enfriamiento acelerado de (a y b) 790, (c y d) 720 y (e y f) 650 °C.

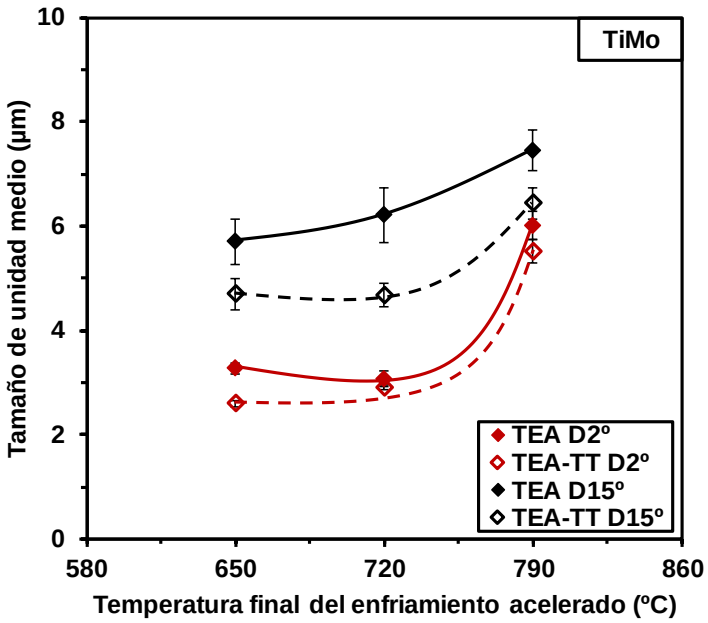


Figura 5.43 Evolución del tamaño de unidad medio en función de la temperatura de comienzo del enfriamiento continuo de las muestras previas (TEA) y posteriores (TEA-TT) a la aplicación del tratamiento térmico de inducción a 710 °C.

5.3.2.2 Análisis de la densidad de dislocaciones

En la Figura 5.44 se presentan los mapas de desorientaciones medias de Kernel para las muestras previas (TEA) y posteriores al tratamiento térmico de inducción (TEA-TT). En cuanto a las muestras TEA (Figura 5.44a, c y e), cuanto menor es la temperatura final del enfriamiento acelerado, en los mapas de desorientaciones medias de Kernel ganan relevancia los colores cálidos (amarillos y rojos). Esto indica la presencia de una subestructura mayor y una densidad de dislocaciones superior, típico de fases con morfología no-poligonal o bainítica. A modo de ejemplo, la muestra TEA790 (Figura 5.44a) la cual se compone principalmente por ferrita poligonal, tiene un valor medio de Kernel (θ) de 0,61°. Sin embargo, las muestras TEA720 y TEA650 (Figura 5.44c y e respectivamente), donde predominan fases como la ferrita quasipoligonal y la ferrita granular, muestran valores de θ significativamente mayores de 0,95 y 1,06°, respectivamente. En cuanto al efecto de la aplicación del tratamiento térmico, al igual que en el apartado 5.2.2.2, no se aprecian cambios significativos. Los valores de θ permanecen prácticamente constantes. Por ejemplo, tras el tratamiento térmico de inducción, en la muestra TEA720 el valor de θ aumenta de 0,95 a 1,01°.

Con los datos de desorientaciones medias de Kernel, se ha determinado el valor de densidad de dislocaciones en cada una de las muestras y se han graficado en función de la temperatura final del enfriamiento acelerado (Figura 5.45). Se observa que los valores de densidad de dislocaciones en las muestras sin tratar (TEA, en trazo continuo) y los de las tratadas térmicamente (TEA-TT, trazo discontinuo) son muy similares. Al igual que en los mapas de desorientaciones medias de Kernel (Figura 5.44), se aprecia una diferencia significativa entre la densidad de dislocaciones de las muestras TEA. En la muestra con una matriz compuesta principalmente por ferrita poligonal (TEA790), la densidad de dislocaciones (ρ) alcanza un

valor cercano a 10^{14} m^{-2}. Por el contrario en las muestras compuestas por microestructuras de carácter más bainítico, TEA720 y TEA650, ρ alcanza valores de $1{,}74 \cdot 10^{14}$ y $1{,}95 \cdot 10^{14}$ m^{-2}, respectivamente.

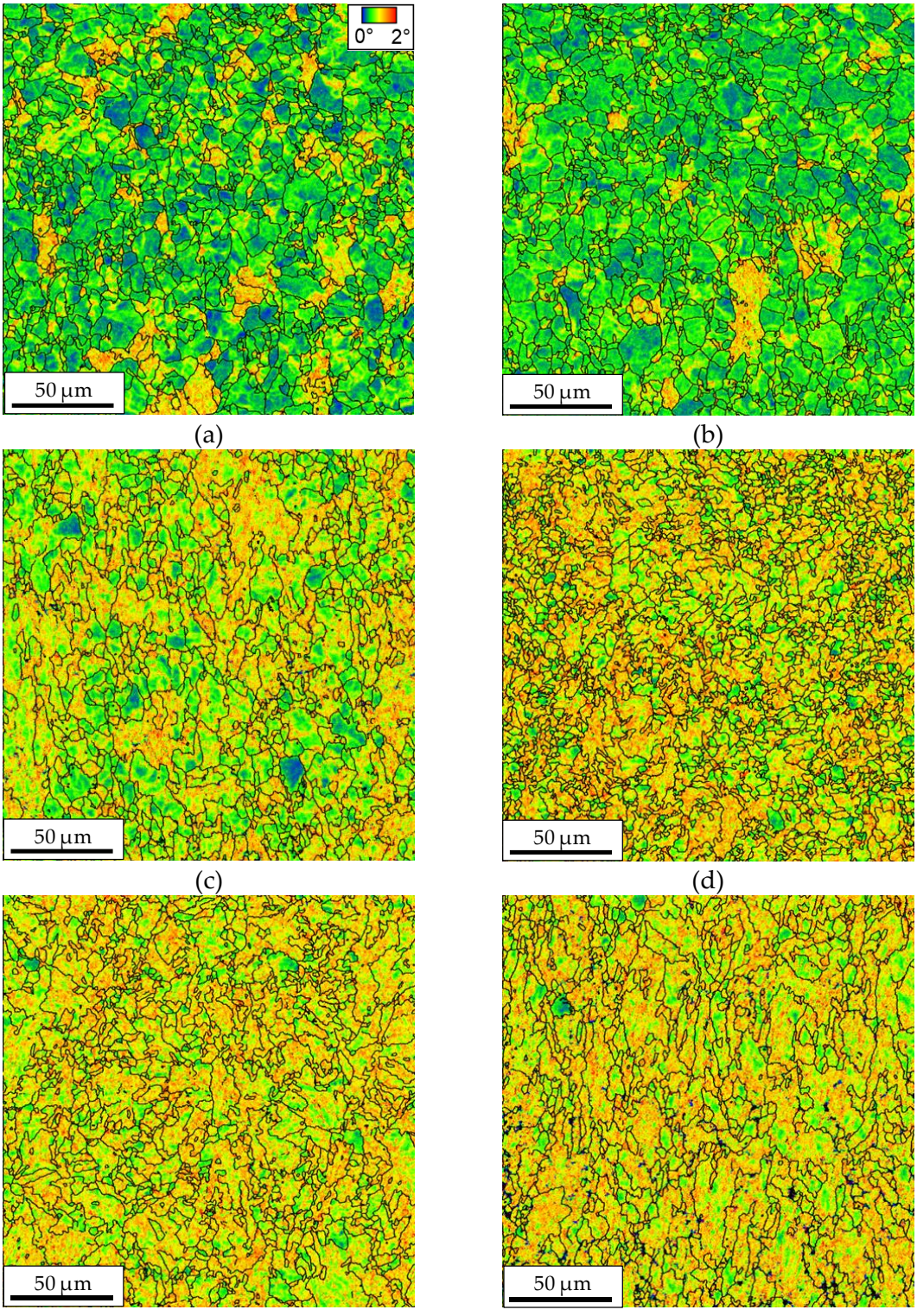


Figura 5.44 Mapas de desorientaciones medias de Kernel de las muestras (a, c y e) TEA y (b, d y f) TEA-TT del acero TiMo. Temperaturas finales del enfriamiento acelerado de (a y b) 790, (c y d) 720 y (e y f) 650 °C.

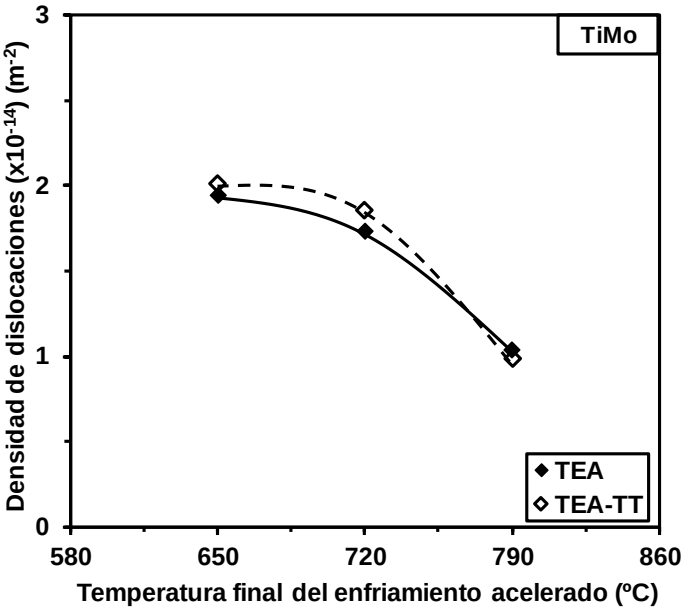


Figura 5.45 Densidad de dislocaciones en función de la temperatura final del enfriamiento acelerado para las muestras sin tratar térmicamente (TEA) y para aquellas tratadas térmicamente (TEA-TT).

5.3.2.3 Análisis de la precipitación

Por un lado, se ha comparado la precipitación observada en las muestras previas a la aplicación del tratamiento térmico de inducción (muestras TEA), con el fin de evaluar qué efecto tiene la temperatura final del enfriamiento acelerado sobre la precipitación. Por otro lado, también se ha estudiado la precipitación en las muestras tratadas térmicamente para determinar si tras el tratamiento térmico se observa una mayor cantidad de precipitados y qué tipo de microestructura es la más favorable para promover la formación de nuevos precipitados durante el tratamiento térmico de inducción.

En la Figura 5.46 se muestran micrografías de las muestras TEA790 (a y b) TEA720 (c y d) y TEA650 (e y f). Al comparar las imágenes de las distintas muestras, se observan diferencias significativas en la matriz. En las muestras TEA790 y TEA720 (Figura 5.46a y c, respectivamente), la matriz se compone de granos de ferrita limpios con una baja densidad de dislocaciones. Por el contrario, en la muestra TEA650 (Figura 5.46e), se observa una densidad de dislocaciones notablemente más alta. Ello indica que una menor temperatura final de enfriamiento acelerado promueve la formación de microestructuras más bainíticas con una mayor densidad de dislocaciones. Por otro lado, se observa que la temperatura final del enfriamiento acelerado también tiene efecto sobre la precipitación. En la muestra TEA790 (Figura 5.46b) se ha observado precipitación de tipo interfásica, pero existen algunas diferencias con respecto a la observada en las muestras obtenidas a partir del proceso de bobinado. Mientras la precipitación interfásica observada en las muestras bobinadas era de tipo planar (ver Figura 4.14 y Figura 4.15 del apartado 4.1.3), la observada en la muestra TEA790 es de tipo no planar, donde las filas de precipitados no son totalmente rectas ni paralelas entre sí [38]. Además, el espaciado entre las distintas filas es de en torno a 45 nm, mientras que en las muestras del acero TiMo bobinadas a 700 °C el espaciado es de 30 nm.

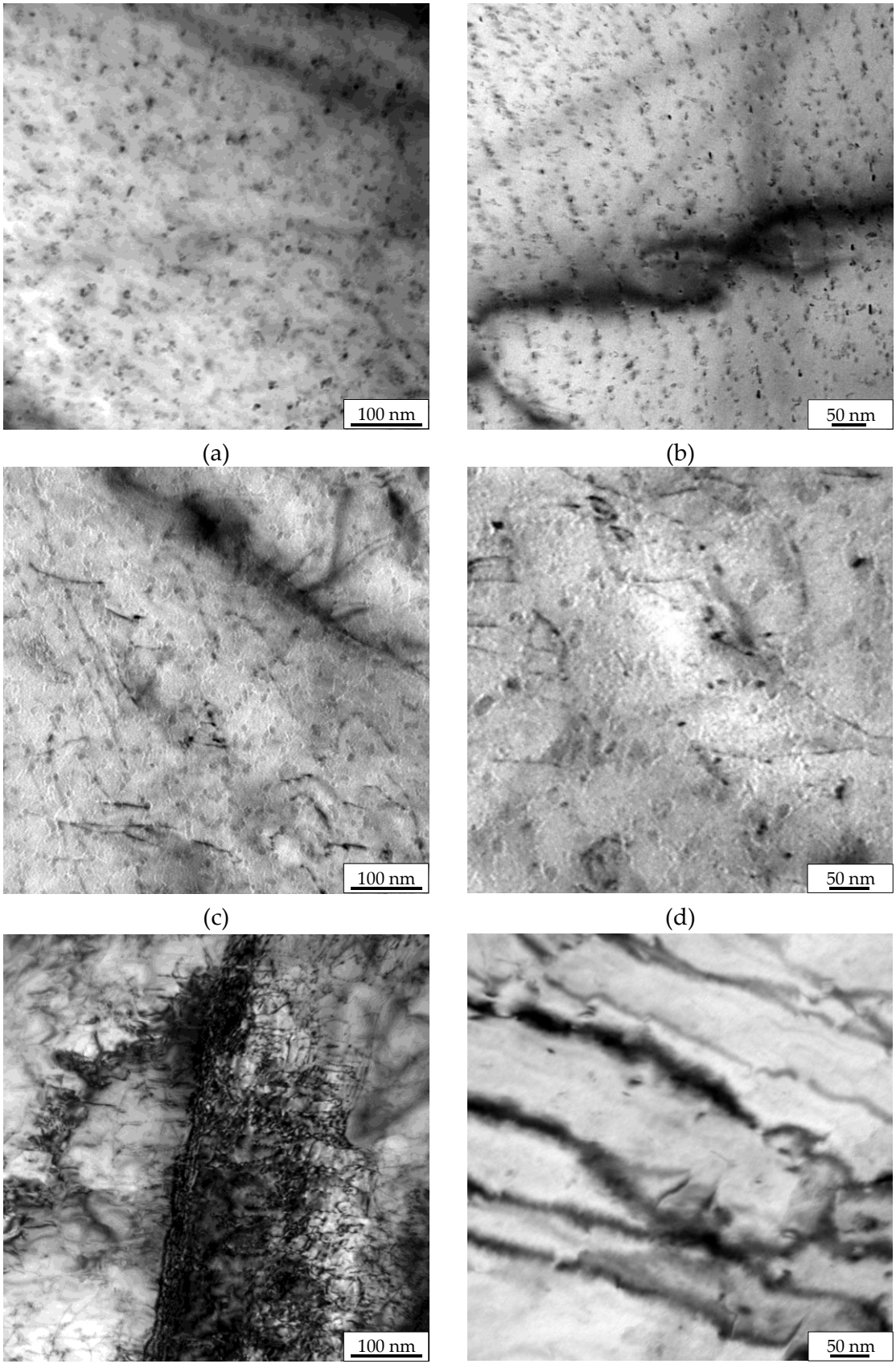


Figura 5.46 Micrografías obtenidas mediante TEM de foils electropulidos de muestras (a y b) TEA790, (c y d) TEA720 y (e y f) TEA650.

Por otro lado, en las muestras TEA720 y TEA650 (Figura 5.46d y f, respectivamente se observan precipitados distribuidos al azar por la matriz. El número de precipitados observados en la muestra TEA650 es considerablemente más bajo que en la muestra TEA720 (ver Figura 5.46e y f). Temperaturas finales de enfriamiento acelerado bajas afecta las cinéticas de precipitación, limitando la precipitación de carburos finos [7]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la alta densidad de dislocaciones de la microestructura de la muestra TEA650, dificulta el estudio y la caracterización de los precipitados.

En la Figura 5.47 se presentan micrografías de las muestras TEA790-TT (a y b), TEA720-TT (c) y TEA650-TT (d). Al comparar estas imágenes con las de las muestras previas al tratamiento (muestras TEA de la Figura 5.46), en todos los casos se observa una mayor concentración de precipitados.

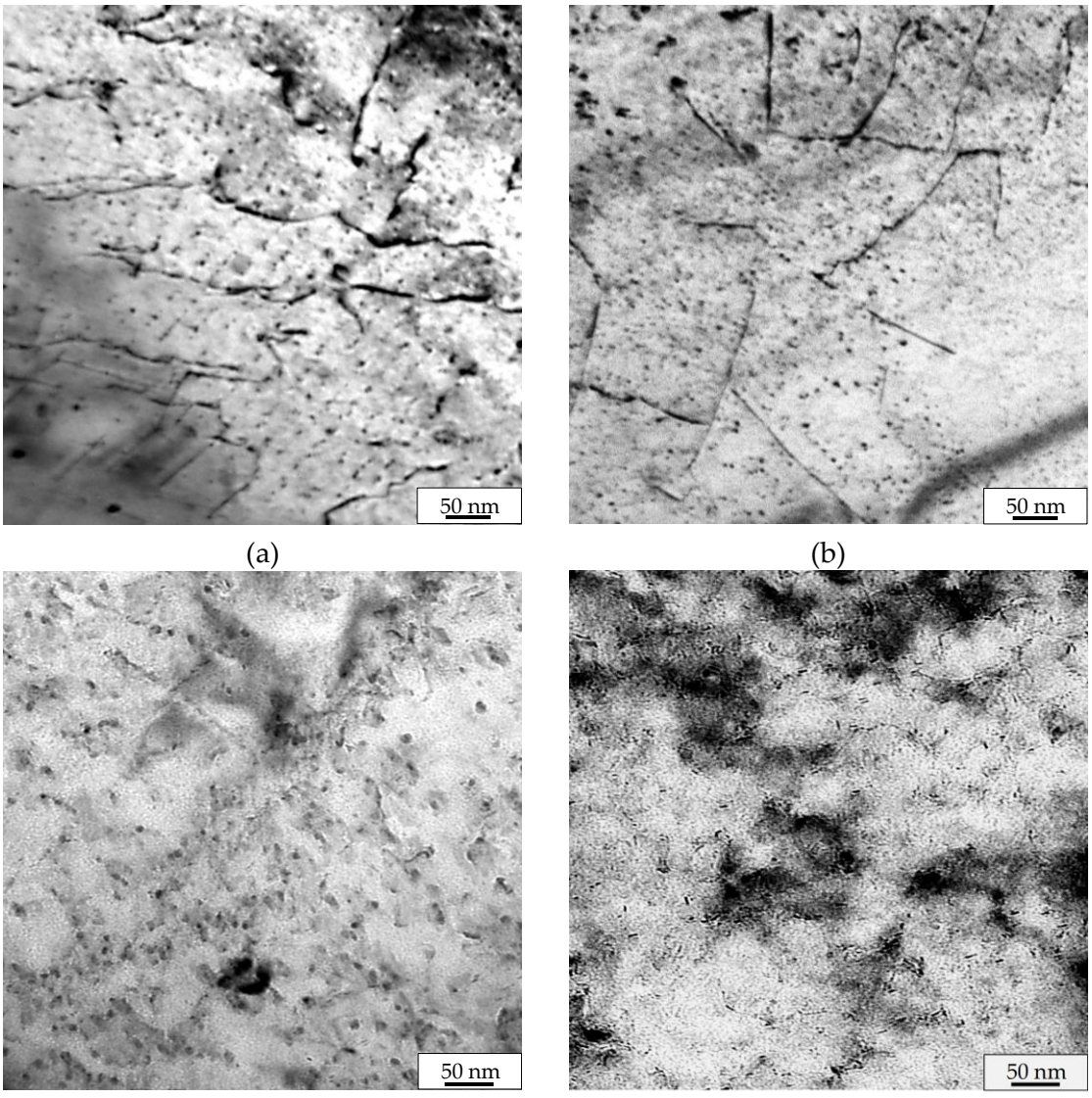
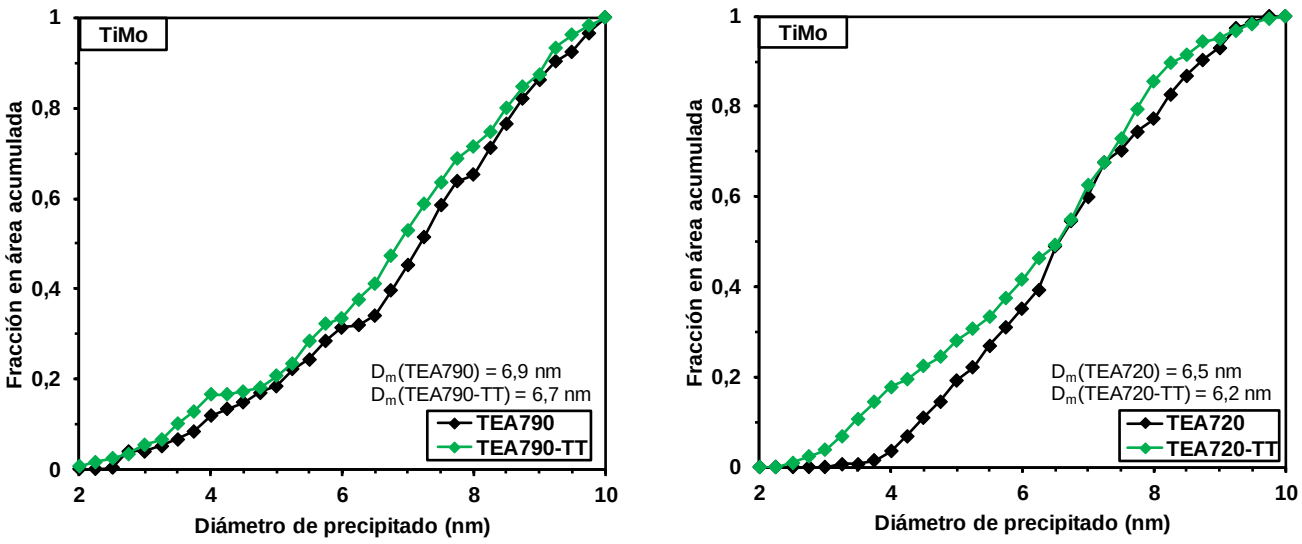


Figura 5.47 Micrografías obtenidas mediante TEM de foils electropulidos de muestras (a y b) TEA790-TT, (c) TEA720-TT y (d) TEA650-TT (d).

En el caso de la muestra TEA790-TT, se han observado dos tipos distintos de precipitación. En la Figura 5.47a se distingue precipitación interfásica formada durante el enfriamiento

continuo previo a la aplicación del tratamiento térmico, pero también nuevos precipitados alrededor que no se encuentran dispuestos en filas y que presumiblemente se han formado durante el tratamiento térmico. También se ha observado una gran densidad de precipitados dispuestos al azar situados en a zonas con dislocaciones (Figura 5.47b). La combinación entre precipitación interfásica y precipitación al azar podría explicar la razón por la cual la muestra TEA790-TT presenta niveles de resistencia similares a la muestra TEA650-TT (ver Figura 5.37 y Tabla 5.3), aunque esta última posea una microestructura más fina (Figura 5.43) y una densidad de dislocaciones superior (Figura 5.45). En el caso de la muestra TEA720-TT (Figura 5.47c), se han detectado diferentes familias de precipitados finos. Por una parte, se observan precipitados de tamaño similar al que se han identificado en la muestra TEA720 (Figura 5.46c y d), mientras que hay un conjunto de precipitados de tamaño más fino. Es por ello por lo que se puede concluir que la formación de éstos precipitados ha tenido lugar durante el tratamiento térmico de inducción. En la muestra TEA650-TT (Figura 5.47d) se observan precipitados distribuidos por la matriz de un tamaño menor al que se observa en la muestra TEA720-TT. La presencia de precipitados más finos podría explicar el mayor aumento de las propiedades de tracción observadas en la muestra TEA650-TT (Figura 5.37 y Tabla 5.3).

A partir de todas las imágenes obtenidas, se ha calculado la distribución de los tamaños de los precipitados de todas las muestras. En la Figura 5.48, se comparan las distribuciones de los tamaños de precipitado de las muestras TEA720 y TEA720-TT(a) y TEA790 y TEA790-TT (b). Las curvas con la distribución de los tamaños de precipitados de las muestras TEA650 y TEA650-TT se encuentran en la Figura 5.31a.



(a) (b)

Figura 5.48 Distribución del tamaño de los precipitados (en términos de fracción de área acumulada) de las muestras TEA790 y TEA790-TT (a) y TEA720 y TEA720-TT (b).

Como se puede observar en la Figura 5.48a, en las muestras TEA790 y TEA790-TT no existe diferencia ni en el tamaño medio de los precipitados (6,9 y 6,7 nm, respectivamente) ni en la distribución, donde las líneas quedan solapadas. En el caso de las muestras con la temperatura final del enfriamiento acelerado de 720 °C (Figura 5.48b), se observa que tras la aplicación del tratamiento térmico ha aumentado la fracción de precipitados en el intervalo

entre 3 y 5 nm. Esto indica que durante el tratamiento se han formado nuevos precipitados finos que contribuyen al endurecimiento por precipitación. Sin embargo, el tamaño medio de los precipitados no ha sufrido cambios significativos (diámetro medio de precipitado de 6,5 y 6,2 nm para las muestras TEA720 y TEA720-TT, respectivamente). En cuanto al efecto de la temperatura final de enfriamiento acelerado en las muestras sin tratamiento, se observa una ligera tendencia al aumento del tamaño medio de los precipitados a medida que aumenta la temperatura final del enfriamiento acelerado (6,2, 6,5 y 6,9 nm para las muestras TEA650, TEA720 y TEA790, respectivamente).

Para analizar la influencia de la TEA y del tratamiento térmico, en la Figura 5.49 se ha representado los tamaños medios de precipitado de las muestras sin tratamiento (TEA) y de las tratadas térmicamente (TEA-TT) en función de la temperatura final del enfriamiento acelerado. Los tamaños medios de precipitado de las muestras TEA720-TT y TEA790-TT (6,2 y 6,7 nm, respectivamente) son muy similares a los obtenidos a partir de las muestras previas al tratamiento. Sin embargo, en la muestra TEA650-TT se ha medido un tamaño medio considerablemente menor (6,2 y 4,9 nm en las muestras TEA650 y TEA650-TT, respectivamente). Ello se debe al mayor número de precipitados finos que se forman durante el tratamiento térmico de inducción en la muestra TEA650-TT, debido a la mayor densidad de dislocaciones que actúan como lugares preferentes de nucleación de precipitados [7].

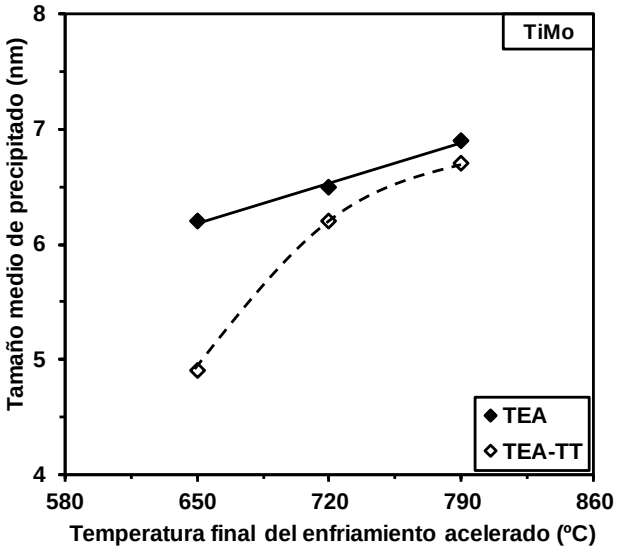


Figura 5.49. Evolución del tamaño medio de precipitado en función de la temperatura final del enfriamiento acelerado para las muestras sin tratar térmicamente (TEA) y para aquellas tratadas térmicamente (TEA-TT).

5.3.3 Evaluación de la influencia del tratamiento térmico de inducción sobre los mecanismos de endurecimiento

Siguiendo el mismo procedimiento que en los apartados 4.3.1 y 5.2.3 y utilizando los resultados de la caracterización microestructural realizada (apartado 5.3.2), se ha determinado cada una de las contribuciones de los distintos mecanismos de endurecimiento para las distintas muestras. En la Figura 5.50 se muestran los resultados obtenidos.

Comparando primeramente las muestras previas al tratamiento térmico (TEA), en todos los casos se observa que la contribución más relevante es la asociada al tamaño de grano. El valor máximo de dicha contribución se obtiene en la muestra TEA650 (239 MPa, frente a 217 MPa de las otras dos muestras TEA), la cual presenta la microestructura más fina (Figura 5.43). Del mismo modo, la muestra TEA650 presenta los términos más elevados asociados a la presencia de islas MA (39 MPa frente a 11 y 15 MPa en las muestras TEA720 y TEA790, respectivamente). Con respecto a la densidad de dislocaciones, las muestras TEA650 y TEA720 presentan valores similares (102 y 97 MPa, respectivamente) y considerablemente más elevados en comparación con la muestra TEA790 (75 MPa). Ello se debe a que las muestras TEA650 y TEA720 presentan valores medios de Kernel significativamente superiores y por consiguiente, valores de densidad de dislocaciones más elevados (Figura 5.44 y Figura 5.45), indicativo de la presencia de microestructuras más bainíticas. En la muestra TEA650 se ha considerado una contribución de la precipitación nula, pero a medida que se aumenta la temperatura final del enfriamiento acelerado, dicho mecanismo va ganando relevancia (75 y 113 MPa, en las muestras TEA720 y TEA790, respectivamente). Como se ha visto en el apartado 5.3.2.3, en las muestras TEA720 y TEA790 se ha encontrado un mayor número de precipitados finos en comparación con la muestra TEA650. Por otro lado, en el caso de la muestra TEA790, también se ha observado la presencia de precipitación interfásica, lo que explica la mayor contribución de la precipitación en ese caso.

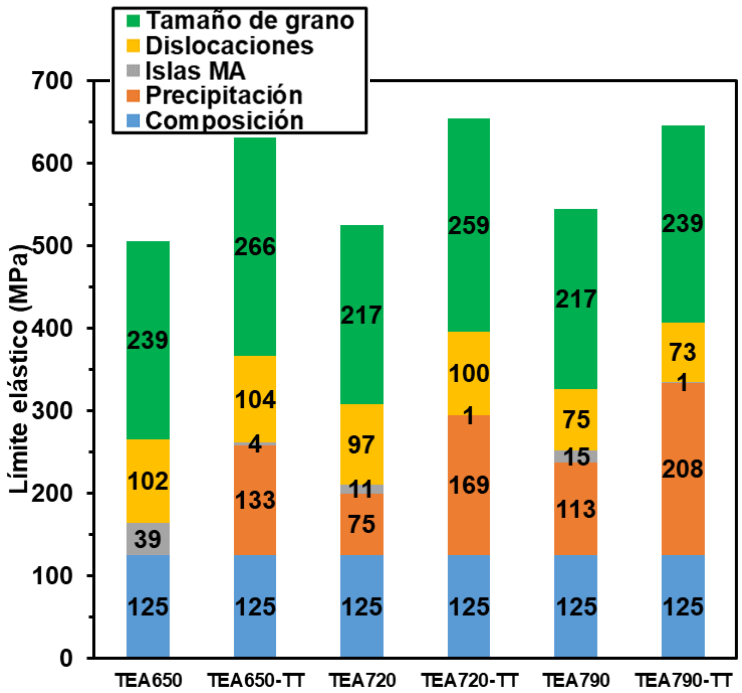


Figura 5.50 Contribución de cada mecanismo de endurecimiento al límite elástico en función de las condiciones de proceso del acero TiMo.

Al comparar las muestras previas al tratamiento térmico (TEA) con aquellas que ya han sido tratadas térmicamente (TEA-TT), se observa un cambio en el reparto de las contribuciones al límite elástico. La contribución de las dislocaciones apenas varía tras el tratamiento térmico (ligeras subidas de entre 2 y 6 MPa en todos los casos), mientras que la contribución de las islas MA se ve drásticamente reducida debido a la descomposición de las islas MA mostrada

con anterioridad (ver Figura 5.40, Figura 5.41 y Tabla 5.4). Debido a la descomposición de las islas MA se forman nuevos granos finos que reducen el tamaño medio de la microestructura (Figura 5.43), lo que se traduce en un aumento de la contribución del tamaño de grano al aplicar el tratamiento térmico de inducción. El incremento más acentuado del término asociado al tamaño de grano corresponde a la muestra con la temperatura final de enfriamiento acelerado intermedia de 720 °C, cuya contribución aumenta desde 217 MPa (muestra TEA720) hasta los 259 MPa (TEA720-TT).

Sin embargo, el mecanismo de endurecimiento que más favorecido se ve tras la aplicación del tratamiento térmico es el correspondiente a la precipitación. En la Figura 5.51 se muestra la evolución del factor $\Delta\sigma_{ppt}$ (σ_{ppt}TEA-TT $-\sigma_{ppt}$TEA) en función de la temperatura final del enfriamiento acelerado. Al estudiar el gráfico en detalle, se observa que, aunque las muestras TEA720-TT y TEA790-TT presentan los términos más elevados de precipitación (ver Figura 5.50, 169 y 208 MPa, respectivamente), el valor de $\Delta\sigma_{ppt}$ es de 95 MPa en ambos casos. Sin embargo, a la temperatura final de enfriamiento acelerado de 650 °C se consigue un $\Delta\sigma_{ppt}$ de 133 MPa. Estudios previos ya apuntaban que las microestructuras con elevada densidad de dislocaciones son más susceptibles de promover la precipitación debido a su mayor densidad de puntos de nucleación favorables para que ocurra la precipitación [7,27]. Además, de estos datos también se extrae que aunque se utilicen temperaturas finales de enfriamiento acelerado altas, aún queda gran cantidad de elementos en solución que son susceptibles de formar precipitados mediante el uso de tratamientos térmicos.

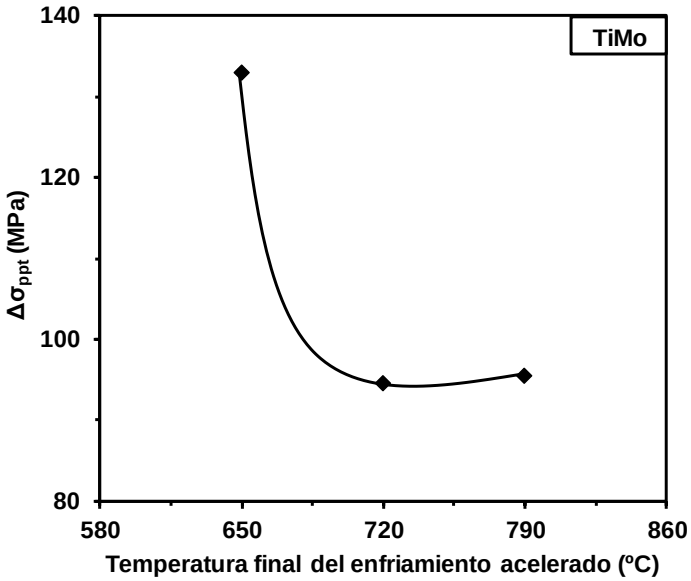


Figura 5.51 Evolución de la $\Delta\sigma_{ppt}$ (σ_{ppt}TEA-TT – σ_{ppt}TEA) en función de la temperatura final del enfriamiento acelerado.

Por lo tanto, con este estudio se ha demostrado que el uso de tratamientos térmicos de inducción puede ser una vía para conseguir un aumento de las propiedades de resistencia en chapas gruesas de acero microaleado laminadas en caliente sin afectar la productividad del proceso. Los resultados obtenidos sugieren que el efecto de los tratamientos de inducción es más significativo en el acero TiMo y en microestructuras bainíticas.

Referencias

1. Xie, Z. J.; Fang, Y. P.; Han, G.; Guo, H.; Misra, R. D. K.; Shang, C. J. Structure-property relationship in a 960MPa grade ultrahigh strength low carbon niobium-vanadium microalloyed steel: The significance of high frequency induction tempering. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, *618*, 112–117.

2. Xie, Z. J.; Ma, X. P.; Shang, C. J.; Wang, X. M.; Subramanian, S. V. Nano-sized precipitation and properties of a low carbon niobium micro-alloyed bainitic steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2015**, *641*, 37–44.

3. Tsuyama, S. Thick Plate Technology for the Last 100 Years: A World Leader in Thermo Mechanical Control Process. *ISIJ Int.* **2015**, *55*, 67–78.

4. Chen, C. Y.; Yen, H. W.; Kao, F. H.; Li, W. C.; Huang, C. Y.; Yang, J. R.; Wang, S. H. Precipitation hardening of high-strength low-alloy steels by nanometer-sized carbides. *Mater. Sci. Eng. A* **2009**, *499*, 162–166.

5. Woo Kim, Y.; Hong, S. G.; Huh, Y. H.; Lee, C. S. Role of rolling temperature in the precipitation hardening characteristics of Ti-Mo microalloyed hot-rolled high strength steel. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, *615*, 255–261.

6. Cheng, L.; Cai, Q.-W.; Xie, B.-S.; Ning, Z.; Zhou, X.-C.; Li, G.-S. Relationships among microstructure, precipitation and mechanical properties in different depths of Ti-Mo low carbon low alloy steel plate. *Mater. Sci. Eng. A* **2016**, *651*, 185–191.

7. Natarajan, V. V.; Challa, V. S. A.; Misra, R. D. K.; Sidorenko, D. M.; Mulholland, M. D.; Manohar, M.; Hartmann, J. E. The determining impact of coiling temperature on the microstructure and mechanical properties of a titanium-niobium ultrahigh strength microalloyed steel: Competing effects of precipitation and bainite. *Mater. Sci. Eng. A* **2016**, *665*, 1–9.

8. Sakuma, T.; Honeycombe, R. W. K. Effect of manganese on microstructure of an isothermally transformed Fe–Nb–C alloy. *Mater. Sci. Technol.* **1985**, *1*, 351–356.

9. Bu, F. Z.; Wang, X. M.; Chen, L.; Yang, S. W.; Shang, C. J.; Misra, R. D. K. Influence of cooling rate on the precipitation behavior in Ti-Nb-Mo microalloyed steels during continuous cooling and relationship to strength. *Mater. Charact.* **2015**, *102*, 146–155.

10. Dutta, B.; Sellars, C. M. Effect of composition and process variables on Nb (C , N) precipitation in niobium microalloyed austenite. *Mater. Sci. Technol.* **1987**, *3*, 197–206.

11. Lee, W.; Hong, S.; Park, C.; Park, S. Carbide Precipitation and High-Temperature Strength of Hot-rolled High-Strength , Low-Alloy Steels Containing Nb and Mo. *Metall. Mater. Trans. A* **2002**, *33A*, 1689–1698.

12. Niu, J.; Qi, L. H.; Liu, Y. L.; Ma, L.; Feng, Y. R.; Zhang, J. X. Tempering microstructure and mechanical properties of pipeline steel X80. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* **2009**, *19*.

13. Gladman, T. *The physical metallurgy of microalloyed steels*; 2nd ed.; London, United Kingdom, 1997.

14. Iza-Mendia, A.; Gutiérrez, I. Generalization of the existing relations between microstructure and yield stress from ferrite-pearlite to high strength steels. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *561*, 40–51.

15. Andrade, H. L.; Akben, M. G.; Jonas, J. J. Effect of niobium, molybdenum and vanadium on static recovery and recrystallization in microalloyed steels. *Metall. Trans. A* **1983**, *14*, 1967–1977.

16. Wang, B. X.; Lian, J. B.; Liu, X. H.; D., W. G. Effect of ultra-fast cooling on microstructure and mechanical properties in a plain low carbon steel. *Kov. Mater.* **2014**, *52*, 135–140.

17. Han, S. Y.; Shin, S. Y.; Lee, B. J.; Lee, S.; Kim, N. J.; Kwak, J. H. Effect of tempering time on microstructure, tensile properties, and deformation behavior of a ferritic light-weight steel. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2013**, *44*, 235–247.

18. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; Uranga, P. Microstructural Features Controlling Mechanical Properties in Nb-Mo Microalloyed Steels. Part II: Impact Toughness. *Metall. Mater. Trans. A* **2014**, *45*, 4972–4982.

19. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; Uranga, P. Phase transformation study in Nb-Mo microalloyed steels using dilatometry and EBSD quantification. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2013**, *44*, 3552–3563.

20. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; Uranga, P. Microstructural and precipitation characterization in Nb-Mo microalloyed steels: Estimation of the contributions to the strength. *Met. Mater. Int.* **2014**, *20*, 807–817.

21. Cizek, P.; Wynne, B. P.; Davies, C. H. J.; Hodgson, P. D. The Effect of Simulated Thermomechanical Processing on the Transformation Behavior and Microstructure of a Low-Carbon Mo-Nb Linepipe Steel. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2015**, *46*, 407–425.

22. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M. L.; Uranga, P. Microstructural Features Controlling Mechanical Properties in Nb-Mo Microalloyed Steels. Part I: Yield Strength. *Metall. Mater. Trans. A* **2014**, *45*, 4960–4971.

23. Le Pera, F. S. Improved etching technique for the determination of percent martensite in high-strength dual-phase steels. *Metallography* **1979**, *12*, 263–268.

24. Isasti, N. Estudio de las transformaciones de fase en aceros microaleados con Nb y Nb-Mo. Relación entre microestructura y propiedades mecánicas, Universidad de Navarra, 2013.

25. Lakshmanan, V. K.; Kirkaldy, J. S. Solubility Product for Niobium Carbide in Austenite. *Metall. Trans. A* **1984**, *15*, 541–544.

26. Jia, T.; Militzer, M. The Effect of Solute Nb on the Austenite-to-Ferrite Transformation. *Metall. Mater. Trans. A* **2014**, *46*, 614–621.

27. Sanz, L. Relación microestructura-propiedades mecánicas en aceros microaleados con Nb-Ti y desarrollo de una herramienta para la reconstrucción cristalográfica de la austenita a partir de microestructuras martensíticas, Universidad de Navarra, 2017.

28. Yen, H.; Chen, P.; Huang, C. Y.; Yang, J. Interphase precipitation of nanometer-sized

carbides in a titanium – molybdenum-bearing low-carbon steel. *Acta Mater.* **2011**, *59*, 6264–6274.

29. Larzabal, G.; Isasti, N.; Rodriguez-Ibabe, J. M.; Uranga, P. Evaluating Strengthening and Impact Toughness Mechanisms for Ferritic and Bainitic Microstructures in Nb, Nb-Mo and Ti-Mo Microalloyed Steels. *Metals (Basel).* **2017**, *7*, 65.

30. Pickering, F. B. *Physical Metallurgy and the design of steels*; Applied Science Pubishers Ltd: London, United Kingdom, 1978.

31. Peng, Z.; Li, L.; Gao, J.; Huo, X. Precipitation strengthening of titanium microalloyed high-strength steel plates with isothermal treatment. *Mater. Sci. Eng. A* **2016**, *657*, 413–421.

32. Sanz, L.; Pereda, B.; López, B. Effect of thermomechanical treatment and coiling temperature on the strengthening mechanisms of low carbon steels microalloyed with Nb. *Mater. Sci. Eng. A* **2017**, *685*, 377–390.

33. Hayakawa, A.; Matsuoka, S.; Tsuzaki, K.; Hanada, H.; Sugisaki, M.; Hayakawa, M. Atomic force microscopy of induction- and furnace-heating-tempered prestressed steels with different delayed fracture properties (vol 47, pg 655, 2002). *Scr. Mater.* **2002**, *47*, 655–661.

34. Nam, W. J.; Kim, D. S.; Ahn, S. T. Effects of alloying elements on microstructural evolution and mechanical properties of induction quenched-and-tempered steels. *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 3611–3617.

35. Hu, B. hao; Cai, Q. wu; Wu, H. bin Kinetics of precipitation behavior of second phase particles in ferritic Ti-Mo microalloyed steel. *J. Iron Steel Res. Int.* **2013**, *20*, 69–77.

36. Deng, X.; Wang, Z.; Misra, R. D. K.; Han, J.; Wang, G. Precipitation Behavior and Mechanical Properties of Ti-Mo Medium-Carbon Steel During Austenite to Bainite Transformation. *J. Mater. Eng. Perform.* **2014**, *24*, 1072–1078.

37. Chen, C. Y.; Yang, J. R.; Chen, C. C.; Chen, S. F. Microstructural characterization and strengthening behavior of nanometer sized carbides in Ti-Mo microalloyed steels during continuous cooling process. *Mater. Charact.* **2016**, *114*, 18–29.

38. Huang, Y.; Zhao, A.; Wang, X.; Wang, X.; Yang, J.; Han, J.; Yang, F. A High-Strength High-Ductility Ti- and Mo-Bearing Ferritic Steel. *Metall. Mater. Trans. A* **2016**, *47*, 450–460.

Capítulo 6

Conclusiones

Las conclusiones de este trabajo se han dividido en dos apartados. Cada uno de ellos se centra en las conclusiones más relevantes obtenidas de los estudios descritos en los capítulos 4 y 5.

- **Influencia de los parámetros de proceso en la laminación en caliente de bobina de chapa**
  - En cuanto al efecto de la composición química, es el acero TiMo el que mayores niveles de dureza, límite elástico y resistencia a tracción presenta para todas las temperaturas de bobinado, seguido de los aceros NbMo y Nb. Ello se debe a que el uso combinado de Ti y Mo como elementos de microaleación promueve la formación precipitados finos distribuidos por la matriz ferrítica.
  - La utilización de una temperatura de bobinado intermedia de 600 °C conduce a conseguir los más altos niveles de resistencia, gracias a la óptima combinación entre microestructura fina y máxima contribución de la precipitación, principalmente en los aceros NbMo y TiMo.
  - Las mejores propiedades de tenacidad se consiguen en el acero Nb para la temperatura de bobinado de 700 °C, seguido del acero NbMo y del TiMo. La reducción de la temperatura de bobinado no mejora las propiedades de tenacidad

en ningún acero de este estudio, aunque las microestructuras formadas sean más finas debido a la mayor heterogeneidad de la microestructura.

- Se ha estimado la contribución de los diferentes mecanismos de endurecimiento en el límite elástico. La cuantificación de los mecanismos de endurecimiento muestra que en los aceros Nb y NbMo, el mecanismo más relevante es el afino de grano, con contribuciones máximas de 264 y 312 MPa, respectivamente. Sin embargo, en el caso del acero TiMo, los mecanismos más relevantes son el afino de grano junto con la precipitación, donde se ha alcanzado una contribución máxima de 263 MPa para la temperatura de bobinado de 600 °C.
- Se ha propuesto una nueva ecuación para predecir la temperatura de transición dúctil-frágil que tiene en cuenta el efecto de la heterogeneidad de la microestructura y la presencia de fases secundarias frágiles. El modelo propuesto muestra que, cuando la contribución de la precipitación es muy elevada, como en el caso del acero TiMo, el factor que multiplica a la contribución de las dislocaciones y la precipitación ($\Delta\sigma_y$) debe ser de 0,26 °C/MPa.
- Se ha explorado la posibilidad de alcanzar un afino adicional reduciendo el tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado. La reducción de dicho tiempo mejora las propiedades de tenacidad sólo en el caso del acero Nb, donde la mejora se debe a un afino de la microestructura. En el caso de los aceros NbMo y TiMo, el Mo retrasa el inicio del proceso de restauración, minimizando la disminución de la densidad de dislocaciones. Ello, sumado a la fracción de islas MA de estos aceros, hace que el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación no tenga efecto sobre las propiedades de tenacidad.

➢ **Efectos de los tratamientos térmicos de inducción en chapas gruesas**

- Se ha demostrado la viabilidad de mejorar las propiedades de resistencia de chapas gruesas laminadas en caliente mediante la aplicación de rápidos tratamientos térmicos de inducción.
- La aplicación de tratamientos térmicos de inducción en chapas gruesas favorece el endurecimiento por precipitación en microestructuras de carácter bainítico microaleados con Mo. La alta densidad de dislocaciones habitual en las microestructuras bainíticas favorece la precipitación durante el tratamiento térmico. La mejora en las propiedades de resistencia es más notable en el acero TiMo, donde se han observado mejoras en la resistencia cercanas al 25%, sin que la matriz bainítica se haya visto afectada.
- Tras la aplicación de los distintos tratamientos térmicos de inducción no se han observado cambios significativos en el tamaño de la microestructura ni en la densidad de dislocaciones en ningún caso. Ello se debe a que por la brevedad del tratamiento los procesos de restauración y recristalización no tienen tiempo para actuar.
- En aquellos casos donde hay islas MA en la microestructura, la aplicación de tratamientos térmicos de inducción favorece la descomposición de estas fases

frágiles en cementita y nuevos granos, lo que favorece la mejora de tenacidad.

- Aunque en el caso del acero TiMo todo tipo de microestructura es susceptible de aumentar la contribución de la precipitación en el límite elástico, es en microestructuras de carácter bainítico donde mayor es el aumento de la contribución de la precipitación debido a la mayor densidad de dislocaciones de la matriz, que actúan como lugares preferentes de nucleación de los precipitados.
- En el acero NbMo, aunque el límite elástico aumente 90 MPa tras aplicar el tratamiento térmico a 710 °C, la tenacidad no se ve afectada debido a la descomposición de las islas MA. Sin embargo, en el caso del acero TiMo, la contribución de la precipitación tras la aplicación del tratamiento térmico de inducción es tan elevada que la descomposición de las islas MA no impide que la ITT (50% DB) aumente en 35 °C.

Capítulo 7

Trabajo Futuro

- Realizar un mayor número de ensayos de Charpy con distintos aceros microaleados, con el fin de validar la ecuación desarrollada en este estudio para la predicción de la temperatura de transición dúctil-frágil.

- Analizar en mayor detalle el efecto de post-tratamientos térmicos de inducción en la precipitación de microestructuras ferríticas con la finalidad de promover un mayor endurecimiento en microestructuras con baja densidad de dislocaciones.

- Estudiar el efecto de sucesivos tratamientos térmicos de inducción con el fin de conseguir un mayor aumento en las propiedades de resistencia de chapas gruesas de aceros microaleados.

Capítulo 8

Publicaciones

Publicaciones en revistas científicas indexadas en SCI

- G. Larzabal, N. Isasti, J. M. Rodriguez-Ibabe and P. Uranga, Evaluating Strengthening and Impact Toughness Mechanisms for Ferritic and Bainitic Microstructure in Nb, Nb-Mo and Ti-Mo Microalloyed Steels, Metals, 7, 2017, 65.

Publicaciones en revistas científicas no indexadas en SCI

- G. Larzabal, N. Isasti, J.M. Rodriguez-Ibabe y P. Uranga, Importancia del tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado en el afino microestructural en aceros microaleados con Nb y NbMo, Trater Press: Revista del Tratamiento Térmico, abril 2016, nº52, pp. 29-36.
- G. Larzabal, N. Isasti, J.M. Rodriguez-Ibabe, I. Gutiérrez and P. Uranga, Effect of the time between las deformation pass and accelerated cooling on the mechanical properties in Nb and Nb-Mo microalloyed steels, Key Engineering Materials, Vol 716, 2016, pp. 281-290.

Contribuciones a congresos

- G. Larzabal, N. Isasti, J.M. Rodriguez-Ibabe y P. Uranga, Importancia del tiempo

entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado en el afino microestructural en aceros microaleados con Nb y NbMo, Proceedings of TRATERMAT XIV Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie, Vigo, 30 septiembre- 1 octubre, 2015, pp. 271-279.

- G. Larzabal, N. Isasti, J.M. Rodriguez-Ibabe and P. Uranga, Relevance of Time Between Last Deformation Pass and Accelerated Cooling on the Microstructural Refinement in Nb and Nb-Mo Microalloyed Steels, Contributed Papers from Materials Science and Technology (MS&T) 2015, October 4–8, 2015, Columbus, Ohio, USA, pp. 981-988. **Trabajo galardonado con el premio 2016 AIST Gilbert R. Speich Award.**
- G. Larzabal, N. Isasti, J.M. Rodriguez-Ibabe, I. Gutiérrez and P. Uranga, Quantification of the strengthening mechanisms in a low carbon Ti-Mo microalloyed steel, XIV Congreso Nacional de Materiales, 8-10 Junio 2016, Gijón.
- G. Larzabal, P. Uranga, B. Lopez, J.M. Rodriguez-Ibabe, Soluzio solidoan dagoen Niobioa kalkulatzeko zeharkako metodologia berria, Materialen Zientzia eta Teknologia III. Kongresua, Uztailak 5-6 2016, Markina-Xemein.
- G. Larzabal, N. Isasti, J.M. Rodriguez-Ibabe, P. Uranga, Azken iraganaldiaren eta hozketa azkarraren arteko denboraren eragina propietate mekanikoetan Nb eta Nb-Mo altzairu mikroaleatuetan, Materialen Zientzia eta Teknologia III. Kongresua, Materialen Zientzia eta Teknologia III. Kongresua, Uztailak 5-6 2016, Markina-Xemein.
- L. Garcia-Sesma, G. Larzabal, P. Uranga, B. Pereda, B. López and J.M. Rodriguez-Ibabe, Issues concerning the prediction of Nb in solution available to precipitate during thermomechanical processes in Nb based steels, Rolling Conference 2016, June 6-9 2016, Graz, Austria.
- G. Larzabal, N. Isasti, J.M. Rodriguez-Ibabe and P. Uranga, Precipitation strengthening by induction treatment in high strength low carbon microalloyed hot rolled plates. Contributed Papers from Materials Science and Technology (MS&T) 2016, October 24-27, 2016, Salt Lake City, Utah, USA.
- G. Larzabal, L. García-Sesma, B. Pereda, P. Uranga, M. Rebellato. B. Lopez and J.M. Rodriguez-Ibabe, Validation of an indirect technique to quantify the amount of niobium in solution prior to hot rolling. Contributed Papers from Materials Science and Technology (MS&T) 2016, October 24-27, 2016, Salt Lake City, Utah, USA.
- G. Larzabal, N. Isasti, J.M. Rodriguez-Ibabe y P. Uranga, Aumento de la resistencia mecánica mediante tratamientos por inducción en planchones de acero microaleado laminados en caliente, Proceedings of TRATERMAT XV Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie, Linares, 4-6 octubre, 2017.

metals

MDPI

Article

Evaluating Strengthening and Impact Toughness Mechanisms for Ferritic and Bainitic Microstructures in Nb, Nb-Mo and Ti-Mo Microalloyed Steels

Gorka Larzabal, Nerea Isasti, Jose M. Rodriguez-Ibabe and Pello Uranga *

CEIT and TECNUN, University of Navarra, 20018 San Sebastian, Basque Country, Spain; glarzabal@ceit.es (G.L.); nisasti@ceit.es (N.I.); jmribabe@ceit.es (J.M.R.-I.)
* Correspondence: puranga@ceit.es; Tel.: +34-943-212-800

Academic Editor: Carlos Garcia-Mateo
Received: 10 February 2017; Accepted: 17 February 2017; Published: 22 February 2017

Abstract: Low carbon microalloyed steels show interesting commercial possibilities by combining different "micro"-alloying elements when high strength and low temperature toughness properties are required. Depending on the elements chosen for the chemistry design, the mechanisms controlling the strengths and toughness may differ. In this paper, a detailed characterization of the microstructural features of three different microalloyed steels, Nb, Nb-Mo and Ti-Mo, is described using mainly the electron backscattered diffraction technique (EBSD) as well as transmission electron microscopy (TEM). The contribution of different strengthening mechanisms to yield strength and impact toughness is evaluated, and its relative weight is computed for different coiling temperatures. Grain refinement is shown to be the most effective mechanism for controlling both mechanical properties. As yield strength increases, the relative contribution of precipitation strengthening increases, and this factor is especially important in the Ti-Mo microalloyed steel where different combinations of interphase and random precipitation are detected depending on the coiling temperature. In addition to average grain size values, microstructural heterogeneity is considered in order to propose a new equation for predicting ductile–brittle transition temperature (DBTT). This equation considers the wide range of microstructures analyzed as well as the increase in the transition temperature related to precipitation strengthening.

Keywords: microalloyed steels; niobium; molybdenum; titanium; mechanical properties; yield strength; impact toughness; modeling; microstructure; EBSD

1. Introduction

High Strength Low Alloy (HSLA) steels are widely used in the fabrication of beams, storage tanks, oil and gas pipelines, etc. In these applications, a balance between strength, toughness, weldability and cost is needed [1]. The careful design of the chemical composition of the steel in conjunction with an appropriate thermomechanical schedule can produce a wide variety of microstructures, from classical ferrite-pearlite combinations to more advanced non-polygonal/bainitic phases with an optimum balance of mechanical properties.

In this context, HSLA steels show a lower carbon content, which improves weldability and formability, but the lower mechanical properties that result from lower C contents can be counterbalanced by the addition of alloying elements such as Nb, Mo and Ti and an appropriate thermomechanical process. Each one of these elements affects different mechanisms. On one hand, many studies agree that Nb is able to induce strain accumulation in the austenite prior to transformation, providing significant microstructural refinement [2]. Mo, in addition to having a solute drag effect on the static recrystallization kinetics, enhances the formation of complex non-polygonal

transformation products [3,4]. These strategies pursue finer final microstructures, which would result in better combinations of strength and toughness. On the other hand, steels microalloyed with Ti and Mo have an interesting combination of high strength and good formability because of the wide dispersion of nanometric sized titanium carbides within a fine matrix [5].

This study analyzes the relationship between microstructure and mechanical properties in three different microalloyed steels. Relevant microstructural features such as grain size refinement and fine precipitation can be controlled by the coiling temperature after hot rolling. Therefore, the potential of different strengthening mechanisms needs to be further explored in order to find the relationship between microstructure, process parameters (coiling temperature) and mechanical properties such as tensile and toughness properties. For that purpose, tensile and Charpy tests were performed for all the conditions. The contribution of the different strengthening mechanisms, such as grain size refinement, secondary phases, precipitation hardening, solid solution and dislocation strengthening have been calculated. A model that is able to predict the yield strength and impact transition temperature depending on the applied thermomechanical schedule and the chemical composition is described. The model is valid for the whole range of microstructures (ferritic and bainitic) and chemical compositions. The equation proposed for predicting the ductile–brittle transition temperatures (DBTT) also takes into account the influence of microstructural heterogeneity and secondary hard phases.

2. Materials and Methods

In the present study, three low carbon Nb, NbMo and TiMo microalloyed steels are selected. Their chemical composition is listed in Table 1.

Table 1. Chemical composition of the steels (weight percent).

Steel	C	Mn	Si	P	S	Ti	Nb	Mo	Al	N
Nb	0.040	1.55	0.20	0.017	0.006	-	0.034	-	0.01	0.005
NbMo	0.049	1.60	0.21	0.019	0.007	-	0.035	0.2	0.02	0.007
TiMo	0.048	1.61	0.20	0.020	0.006	0.09	-	0.2	0.02	0.004

Plane strain compression tests were performed at different simulated coiling temperatures ($T_{coiling}$, °C) following the thermomechanical schedule represented in Figure 1. The plane compression specimens were reheated at 1200 °C for 5 min, followed by a multipass deformation sequence. The first two deformations ($\varepsilon = 0.4$) at 1100 and 1000 °C were designed in order to ensure fine recrystallized austenite. Then, the specimens were deformed at 900 °C, below the non-recrystallized temperature, to obtain a deformed austenite prior to transformation. After the last deformation, the samples were cooled down at 10 °C/s to three different coiling temperatures (700, 600 and 500 °C), where the specimens were maintained for 90 min to simulate the coiling process. Finally, the samples were cooled down slowly (1 °C/s) to room temperature.

The strain distributes heterogeneously through the section of the plane strain compression specimen, as a result of friction and specimen/tool geometry. Therefore, the specimens used for the microstructural and mechanical (tensile and Charpy specimens) characterization were obtained from the central part of the plane strain compression specimens in order to minimize strain gradients. The microstructures were characterized after etching in 2% Nital via different characterization techniques: optical microscopy (OM, LEICA DMI5000 M, Leica Microsystems, Wetzlar, Germany) and field-emission gun scanning electron microscopy (FEGSEM, JEOL JSM-7000F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan). In order to quantify the crystallographic features, electron backscattered diffraction (EBSD) scans were performed for all samples. For that purpose, the samples were polished to 1 μm, followed by a polish with colloidal silica. Orientation imaging microscopy was carried out on the Philips XL 30CP SEM with W-filament, using TSL (TexSEM Laboratories, Salt Lake City, UT, USA) equipment. Different scan step sizes were used depending on the resolution needed, varying from 0.1 μm for high resolution scans to 0.4 μm for unit size measurements. The total scanned area was about 200 × 200 μm^2. The study of the

precipitation was performed using a transmission electron microscope (TEM, JEOL 2100, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) with a voltage of 200 kV and a LaB_6 thermionic filament. Carbon extraction replicas and electropolished thin foils were used for this purpose.

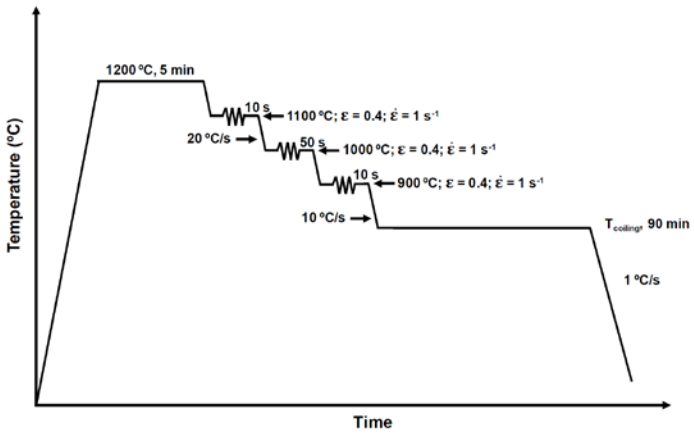


Figure 1. Schematic of the thermomechanical schedule.

Cylindrical tensile specimens with a gauge length of 17 mm and a diameter of 4 mm were machined from the plane strain compression samples. The tensile tests were performed at room temperature and with a strain rate of 10^{-3} s^{-1} on an Instron testing machine (Instron, Grove City, PA, USA) under strain control. The 0.2% proof stress and the ultimate tensile strength were determined as the mean value of two tests for each condition. Additionally, Charpy sub-size specimens (~4 × 10 × 55 mm^3) were machined and Charpy tests were performed (within an interval between −120 °C and 20 °C) in a Tinius Olsen Model Impact 104 pendulum impact tester with maximum capacity of 410 J. Specimens with a thickness of 4 mm are within the range of applicability of the proportionality rule [6]:

$$K_{v10} = \frac{10}{B} K_{vB} \quad (1)$$

where K_{v10} and K_{vB} are the impact energy for specimens that are 10 mm or B mm thick, respectively. The impact transition curves that are determined consider the modified hyperbolic tangent fitting algorithm proposed by Wallin [7]. Based on these curves, the temperature at which the sample shows a 50% ductile–brittle appearance transition temperature (DBTT) was calculated.

3. Results and Discussion

With the aim of obtaining a further understanding of the connection between chemical composition, coiling temperature, microstructure and mechanical properties, a detailed microstructural and mechanical property characterization was carried out. In the following sections, the evaluation of the influence of composition and coiling temperature on strength and toughness properties and the microstructural characterization results are described.

3.1. Microstructural Characterization

Both the tensile and toughness properties are controlled by different mechanisms such as solid solution hardening, microstructural refinement, dislocation hardening, precipitation hardening and secondary phases. With the aim of better understanding the role of those strengthening mechanisms in the yield strength and toughness, a deep microstructural analysis was carried out. In the subsequent sections, the results of this analysis are shown.

3.1.1. Microstructural Features, Unit Sizes and Homogeneity

The microstructures of the specimens obtained for the different coiling temperatures and composition were analyzed by optical (OM) and scanning electron microscopy (SEM) and the electron backscattering diffraction (EBSD) technique. Different transformation products can be distinguished depending on the chemical composition and the coiling temperature. In this article, the Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ) Bainite Committee notation is adopted [2,8].

With regard to the Nb steel, when the highest coiling temperature of 700 °C is applied, a combination of Polygonal Ferrite (PF) and Pearlite (P) is observed. As the coiling temperature decreases, the mean size of the microstructure decreases, but no special change in microstructure was observed beyond the lack of pearlite at the coiling temperatures below 700 °C. On the other hand, in the NbMo and TiMo steels a microstructure composed of Polygonal Ferrite (PF), Pearlite (P) and Martensite/Austenite (MA) islands was obtained for the 700 °C coiling temperature. Reducing the coiling temperature leads to the formation of finer and more bainitic microstructures that are composed of PF, Quasipolygonal Bainite (QB), Granular Bainite (GB) and a small amount of MA islands, while in the NbMo steel the microstructure is composed of QB and GB and a higher fraction of MA islands. Conversely, at the lowest coiling temperature of 500 °C, a finer microstructure of QB and GB units is formed, and there is no trace of MA regions being retained between transformed phases in the NbMo and TiMo steels.

In addition to the qualitative microstructural analysis done by OM and SEM, an additional analysis using the EBSD technique was carried out due to the complexity of the analyzed microstructures. Low and high angle misorientation unit sizes were quantified, considering 2° and 15° misorientation criteria, respectively. As an example, Figure 2 shows Inverse Pole Figure maps (IPF) (Figure 2a,b) and grain boundary maps (Figure 2c,d) corresponding to the TiMo steel (Figure 2a,c) and the NbMo steel (Figure 2b,d) for a coiling temperature of 600 °C. The NbMo steel shows a finer microstructure when compared to the TiMo steel. Furthermore, a higher fraction of low angle boundaries (marked in red in Figure 2d) is noticed in the NbMo steel, reflecting the formation of more bainitic microstructures when Nb is added.

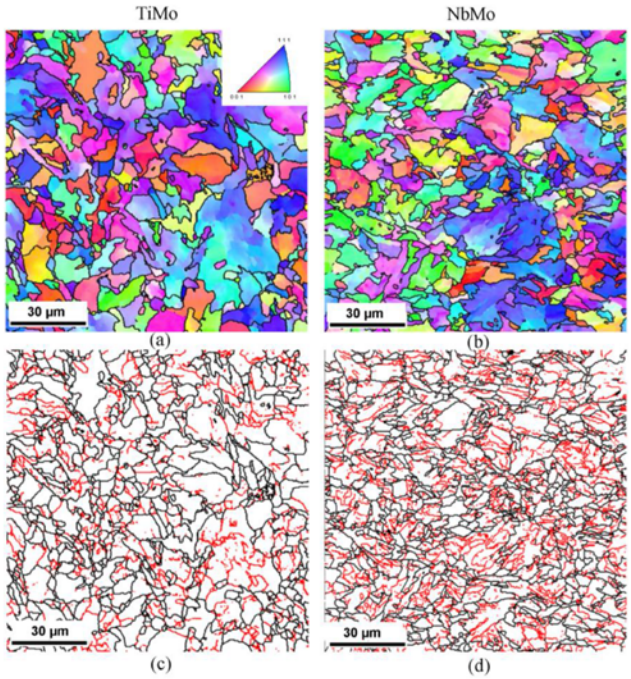


Figure 2. (**a**,**b**) IPF (Inverse Pole Figure) and (**c**,**d**) grain boundary maps obtained via EBSD in: TiMo (**a**,**c**); and NbMo (**b**,**d**) steels for a coiling temperature of 600 °C.

In Figure 3a,b, the mean unit sizes for low (2°, D_{2°) and high (15°, D_{15°) angle misorientation criteria are plotted. For both misorientation criteria, the mean unit size decreases as the coiling temperature decreases, and the Nb steel systematically presents the coarsest microstructure. On the other hand, the NbMo steel shows the smallest mean unit size for all coiling temperatures, the TiMo steel unit sizes being between the other two steels in all cases. Regarding the high angle criterion (Figure 3b), in the Nb and NbMo steels, there is an important decrease when the coiling temperature decreases from 700 to 600 °C. For example, in the NbMo steel, the mean unit size of the high angle criterion decreases from 6.8 to 4.4 µm. However, D_{15° remains approximately constant at lower coiling temperatures (4.4 µm for the coiling temperature (CT) of 600 °C and 4.8 µm for a CT of 500 °C). Although the same trend is observed for the Nb steel, slightly bigger unit sizes are attained. In contrast, in the TiMo steel, the decrease is more progressive. This effect can be explained by a more gradual modification of the microstructure in the TiMo steel from ferritic to bainitic microstructures. Similar trends are also observed for the low angle boundary unit sizes (Figure 3a).

In addition to mean size values, microstructural homogeneity is essential for toughness properties. In Figure 4a, unit size distributions are plotted taking into account the high angle misorientation criterion for the TiMo microalloyed steel and different coiling temperatures. A significant influence of coiling temperature is observable, where the distribution becomes more heterogeneous as the coiling temperature decreases (the wider tail of the distribution). Therefore, in order to quantify the effect of microstructural heterogeneity on ductile–brittle transition, a parameter that is able to evaluate the relevance of coarse grain fraction is required. A useful parameter for evaluating the length of the tail of a distribution is the relationship between the critical grain size known as $Dc_{20\%}$—which corresponds to the cutoff unit size at 80% area fraction in a grain size distribution—and the mean unit size, D_{15°. The resulting parameter is defined as $Dc_{20\%}/D_{15^\circ}$. Figure 4b shows the variation of the $Dc_{20\%}/D_{15^\circ}$ parameter with coiling temperature. As a general trend, a progressive increase of the parameter as the coiling temperature is decreased is observed. This fact is related to the development of more non-polygonal or bainitic microstructural features as the coiling temperature decreases. This trend was previously reported both for coiling simulations as well as for continuously cooled samples [2,9].

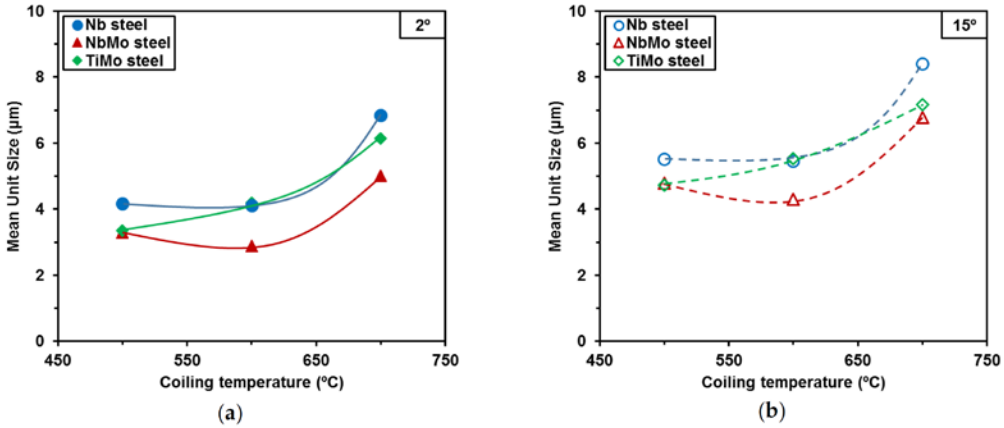


Figure 3. Influence of coiling temperature and chemical composition on the average unit size, using different threshold misorientation criteria: (**a**) low angle (2°); and (**b**) high angle (15°) boundaries.

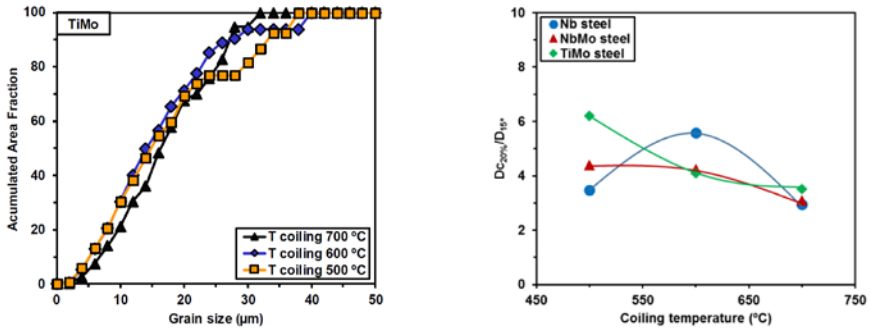


Figure 4. (**a**) Accumulated area fraction using a 15° misorientation criterion for the TiMo steel; and (**b**) evolution of the $Dc_{20\%}/D_{15^\circ}$ parameter as a function of the coiling temperature.

3.1.2. Dislocation Density

In addition to quantifying unit sizes, strengthening due to dislocation networks has to be considered, as the progressive modification from ferritic to bainitic microstructures is relevant when coiling temperatures decrease. The dislocation density has been inferred using the Kernel Average Misorientation (KAM) parameter measured using EBSD. KAM reflects the local misorientation gradients within a given region. For that purpose, the approach proposed by Kubin and Mortensen is adopted (see Equation (2)) [10].

$$\rho = \frac{2KAM}{bu} \tag{2}$$

where b is the Burgers vector and u is the length related to the Kernel. The KAM for $\vartheta < 2^\circ$ and the second neighbor distance have been predefined to calculate the parameter. In the current work, the length associated with the Kernel parameter (u) is 1.86 times the step size. With the aim of minimizing the frequent overestimation of the Kernel as determined by means of conventional EBSD, the measurements have been corrected using a recently proposed correlation between high-resolution EBSD and conventional EBSD for ferritic structures [11]. In Figure 5a,b, Kernel maps obtained after coiling at 600 °C are shown, for the TiMo and NbMo steel, respectively. Looking at the maps, higher KAM values are clearly observed in the NbMo steel than in the TiMo steel. KAM values of 0.97° and 0.76° are measured, for NbMo and TiMo steels, respectively, and resulting in dislocation densities of 1.76×10^{14} m^{-2} and 1.33×10^{14} m^{-2}. The formation of more bainitic phases in the NbMo steel results in this higher dislocation density. In Figure 5c, dislocation density values are plotted as a function of coiling temperature for all the steels studied. Dislocation density values vary from 6.20×10^{13} m^{-2} to 1.76×10^{14} m^{-2} depending on the chemical composition and coiling condition.

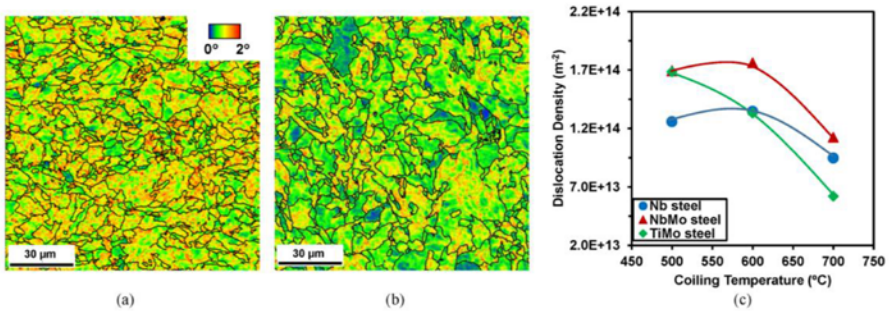


Figure 5. (**a**,**b**) Kernel maps obtained after a coiling temperature of 600 °C for NbMo and TiMo steels, respectively; and (**c**) dislocation density as a function of coiling temperature for all the microalloyed steels.

In the Nb steel, no considerable change is noticed for dislocation density, with approximately similar dislocation density values being measured in the entire range of coiling temperatures (increasing from 9.47×10^{13} m^{-2} to 1.34×10^{14} m^{-2} as the coiling temperature decreases from 700 to 600 °C). In the two steels containing Mo, a different trend is observable, where a more significant increment in dislocation density is detected as the coiling temperature decreases. For the TiMo steel, dislocation density increases progressively from 6.20×10^{13} m^{-2} to 1.68×10^{14} m^{-2} when the coiling temperature is decreased from 700 to 500 °C. The trends shown in Figure 5c confirm the formation of more bainitic phases characterized by the highest dislocation densities in the NbMo steel. The dislocation densities reported in the literature for different microstructures differ considerably. For ferritic phases, a wide range of dislocation density values have been proposed, from very low dislocation density of 10^{12} m^{-2} [12] to a higher ρ of 2.5×10^{14} m^{-2} [13]. In the present study, the microstructures observed after a coiling at 700 °C contain secondary phases (MA microconstituent and pearlite) apart from polygonal ferrite. Given that higher *KAM* values are measured close to those hard phases, higher dislocation density values are estimated compared to purely ferritic microstructures. In terms of the dislocation densities reported for bainitic microstructures, the measurements shown in the present study are within the range reported by other authors [14,15].

3.1.3. Precipitation

In order to evaluate how the different microalloying elements affect precipitation strengthening, a semi-quantitative analysis was performed. First, a preliminary study of fine precipitates was carried out on carbon extraction replicas, and the average precipitate size was measured in selected coiling temperatures and steels. The quantification was limited to particles smaller than 10 nm, which are considered effective for contributing to hardening. Figure 6a–c illustrates differences in precipitation after a coiling temperature of 700 °C in the Nb, NbMo and TiMo steels. Regarding the influence of microalloying elements on the precipitate density, the micrographs shown in Figure 6 suggest that the chemical composition strongly modifies the density of fine precipitates. Higher precipitate densities are achieved in the steels containing Mo (NbMo and TiMo). Furthermore, the addition of Mo leads to a refinement of the precipitates. Precipitate diameter decreases from 6.2 to 3.6 nm, for Nb and NbMo steel, respectively. These data are in line with previously reported results [9]. Several works reported that precipitates formed in ferrite became finer and denser as higher Mo contents are added [16]. The higher volume fraction of precipitates can be explained by the decrease in the driving force of carbide nucleation caused by Mo addition, as well as the increase in the density of nucleation sites. Wada and Pehlke [17] observed that Mo decreases both the driving force of precipitates and the diffusivity of the carbide-forming species. Akben [18] also confirmed that the addition of Mo can retard the precipitation of carbides. In reference to the effect of coiling temperature, Lee et al. [16] reported that the higher density of carbides is achieved as the coiling temperature decreases, since the high density of dislocations generated by the bainitic transformation could serve as nucleation sites for precipitates. Additionally, Isasti et al. [9] observed that the intermediate coiling temperature of 550 °C maximizes the strengthening effect of precipitation, due to the presence of a higher precipitate concentration. However, the authors reported that at lower coiling temperatures (450 °C) a less effective precipitation occurs.

With regard to the precipitation observed after coiling at 700 °C in the TiMo microalloyed steel (see Figure 6c), very fine Ti- and Mo-containing precipitates are detected in the extraction replicas. Moreover, it is clear that a higher fraction of fine precipitates is formed in TiMo steel. It is reported that the considerable strengthening effect observed in TiMo microalloyed steel is attributed to a superior coarsening resistance of the (Ti, Mo)C carbide as compared to other carbides such as TiC and (Ti, Nb)C [19,20]. Although carbon extraction replicas are suitable for measuring precipitate size distributions and the microanalysis of the precipitates, this method presents limitations for evaluating the distribution and volume fraction of precipitates. Therefore, characterization was completed by

means of thin foils. TEM micrographs shown in Figure 7a,b indicate that interphase precipitation occurs after coiling at 700 °C in the TiMo steel. The size of precipitates is in the range of 2–10 nm. This precipitation is characterized by the formation of particles that form repeatedly in the austenite/ferrite interphase as the transformation front moves through the austenite. As shown in Figure 7a,b, these precipitates are arranged in sheets parallel to the instantaneous position of the austenite/ferrite interphase and the resulting microstructure is formed by numerous sheets of precipitates with a given spacing. A microanalysis of these fine precipitates indicates that they are Ti-enriched carbides with some residual Mo presence.

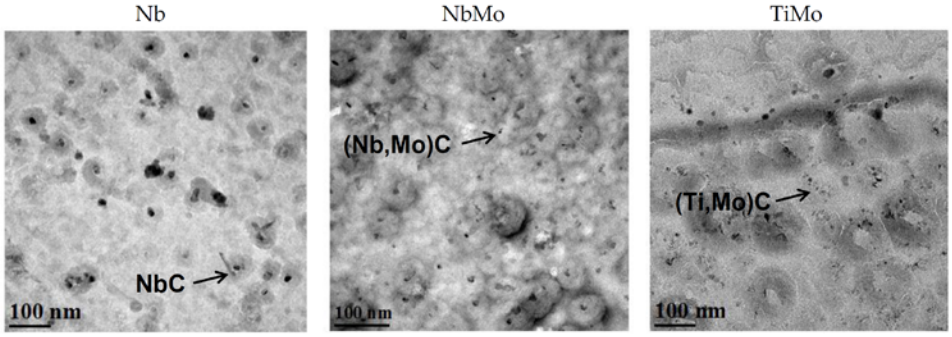


Figure 6. Presence of fine precipitates in the microstructures after coiling temperature of 700 °C for different steels: (**a**) Nb (NbC); (**b**) NbMo ((Nb, Mo)C); and (**c**) TiMo ((Ti, Mo)C).

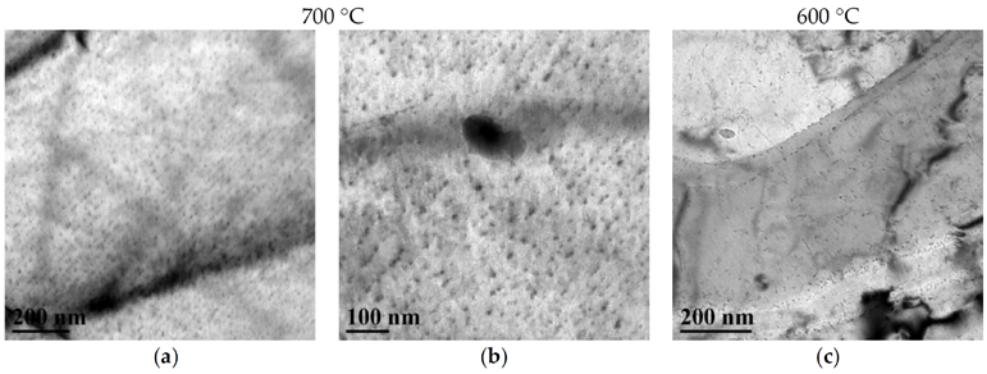


Figure 7. (**a**,**b**) Presence of interphase precipitation in the TiMo steel after coiling at 700 °C; and (**c**) random precipitation at 600 °C.

Differences in precipitation are observed depending on the coiling temperature. In the TEM micrographs presented in Figure 7, it is clear that the distribution of the precipitates varies as the coiling temperature decreases. When the highest coiling temperature is applied, interphase precipitation is detected, while at the intermediate coiling temperature of 600 °C a mixture between aligned precipitates and random precipitates is observed. Moreover, TiC rows are formed on the grain boundary. Chen [21] reported that compared with other ferrites, such as polygonal ferrite and massive ferrite, quasi-polygonal bainite has a relatively low yield ratio and high strain-hardening rates. The combination of quasi-polygonal bainite and dispersed nanoscale precipitates provided a favorable strengthening effect. Several studies support the fact that both interphase precipitation carbides and randomly precipitated carbides can coexist in the same specimen under various thermomechanical conditions [19,22]. After analyzing different precipitation times, Tamako et al. noticed that the ratio of randomly precipitated carbides to interphase precipitation carbides is no less than 0.8 when

the steel sheet is isothermally held at 500 °C to 600 °C [23]. The differences between interphase and random precipitation have also been investigated by in-situ nanomechanical testers, evaluating the influence of both types of precipitation on the dislocation movement in ferrite grains and on nanomechanical properties [24]. A study carried out by Mukherjee et al. [25] also revealed the coexistence of nanoclusters and precipitate particles. They determined that a bimodal distribution of larger (8–10 nm) precipitates coexisted with smaller nanoclusters (3 nm) within the interphase sheets/rows.

3.1.4. Secondary Phases

Besides the effect of the mentioned microstructural aspects, the presence of secondary phases, such as pearlite and MA islands, affects both tensile and impact toughness properties. Therefore, it is necessary to quantify the fraction and the size of these hard phases. As mentioned previously, the presence of MA islands is limited to the steels containing Mo (TiMo and NbMo) and high coiling temperatures (700 and 600 °C). Concerning pearlite, all the steels show this constituent at the highest coiling temperature of 700 °C. Both the morphology and size of the secondary phase differs considerably depending on the coiling temperature. In Table 2, the mean size of the MA islands, as well as the fraction of secondary phases, such as MA microconstituent and pearlite, are summarized. In the NbMo steel, as the coiling temperature decreases, non-polygonal phases are promoted and the diffusion of C is reduced, decreasing the C concentration in the non-transformed austenite [26]. These mechanisms lead to the refinement of MA islands. Mean sizes ranging from 2.5 to 1.2 μm are measured for the coiling temperature of 700 and 600 °C, respectively. A combination of MA (2.3%) and pearlite (13.9%) is detected after coiling at 700 °C, while the formation of pearlite is eliminated at the intermediate coiling temperature of 600 °C (see Table 2). In the TiMo steel, no significant variation in MA size is observed, which is associated with the formation of polygonal phases in the range between 700 and 600 °C. For the lowest coiling temperature of 500 °C, due to the significant reduction of the diffusion of carbon, MA islands cannot be identified in both steels.

Table 2. Mean size of MA islands, MA fraction and pearlite fraction for each steel and coiling temperature.

Steel	$T_{coiling}$ (°C)	Mean Size of MA Islands (μm)	MA Fraction (%)	Pearlite Fraction (%)
Nb	700	0	0	5.3
NbMo	700	2.5	2.3	13.9
	600	1.2	2.8	0
TiMo	700	1.9	1.7	3.9
	600	2.1	1.0	0

3.2. Mechanical Behavior

3.2.1. Tensile Properties

Tensile data (yield and tensile strength) are plotted in Figure 8a,b as a function of coiling temperature for all the microalloyed steels. The overall tensile property parameters are listed in Table 3. Looking at the evolution of yield strength (see Figure 8a), three strength levels can be clearly distinguished depending on the composition of the steel. The highest strength level is attained in TiMo steel, followed by the NbMo and Nb steels. A similar trend is observed for tensile strength (see Figure 8b). The addition of Mo to Nb microalloyed steels promotes an increase in the tensile properties (yield and tensile strength) mainly at intermediate (600 °C) and low coiling temperatures (500 °C). The addition of Mo induces the formation of non-polygonal phases, and this microstructural modification promotes an increment in strength through a substructure formation, an increase of the dislocation density and a higher presence of fine precipitates. These results are in line with previous reports [4]. This effect can additionally be associated with the presence of a higher fraction of fine

precipitates at an intermediate coiling temperature (600 °C) in both Mo-containing steels (NbMo and TiMo). However, at the lowest coiling temperature of 500 °C, the strength decreases significantly (see Figure 8). This tensile improvement at intermediate temperatures can be justified by the presence of nanoscale precipitates distributed in the ferrite or bainitic matrix.

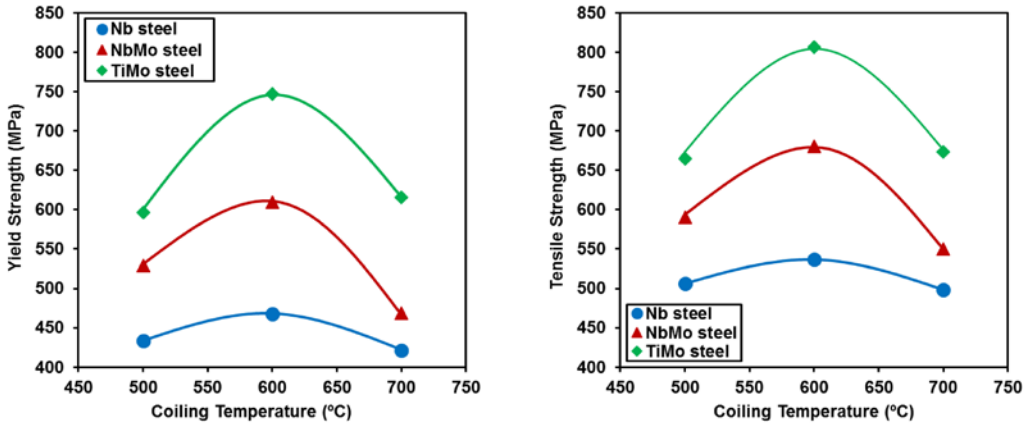


Figure 8. Evolution of the: yield strength (**a**); and tensile strength (**b**) as a function of coiling temperature.

Table 3. Yield Strength (*YS*), Tensile Strength (*TS*), Elongation (%) and Area Reduction (%) values for the TiMo, NbMo and Nb steels and coiling temperatures of 700 °C, 600 °C and 500 °C.

Steel	$T_{coiling}$ (°C)	*YS* (MPa)	*TS* (MPa)	Elongation (%)	Area Reduction (%)
Nb	700	421	498	39	87
	600	468	536	33	89
	500	434	506	39	89
NbMo	700	468	550	28	82
	600	610	681	26	85
	500	529	590	33	90
TiMo	700	616	674	29	82
	600	747	807	27	79
	500	597	665	26	84

The maximum tensile properties (yield strength and tensile strength) are reached at the intermediate coiling temperature of 600 °C in TiMo and NbMo steel (see Figure 8 and Table 3). For the TiMo steel, maximum yield and tensile strengths of 747 and 807 MPa are obtained. Funakawa [5] reported the potential to improve strength in TiMo microalloyed steels through interphase precipitation. They proposed a strength improvement of 300–350 MPa, which is 2–3 times higher than that expected from conventional random precipitation hardening in microalloyed steels. Other authors provide support for the maximum tensile properties being reached at intermediate coiling temperatures in the range between 600 and 630 °C [27]. In terms of elongation (see Table 3), the Nb steel shows the highest values. The NbMo steel shows some dependency on MA presence, as the elongation drops sharply for the 700 °C coiling temperature, where big MA islands are formed. For the TiMo steel, however, the elongation values remain constant at approximately 27% even for yield strength values as high as 747 MPa. This suggests that the combination of a mostly ferritic matrix and very fine titanium carbides is a suitable route for combining high strength and good cold formability using a combination of titanium and molybdenum.

3.2.2. Toughness Properties

The impact transition curves corresponding to the different compositions and a coiling temperature of 700 °C are plotted together in Figure 9a. In terms of the effect of chemical composition, the best toughness properties are achieved for the Nb steel, followed by the NbMo and finally the TiMo steel. For example, for the 700 °C coiling temperature, 50% ductile–brittle appearance transition temperature (DBTT) values of −109, −94 and −51 °C are measured for the Nb, NbMo and TiMo steels, respectively. In the Nb and NbMo steels the transition from the ductile regime to the brittle one is produced in a narrow temperature range (the transition curve is almost vertical in Nb steel), whereas in the TiMo steel this transition temperature range is wider (see Figure 9a).

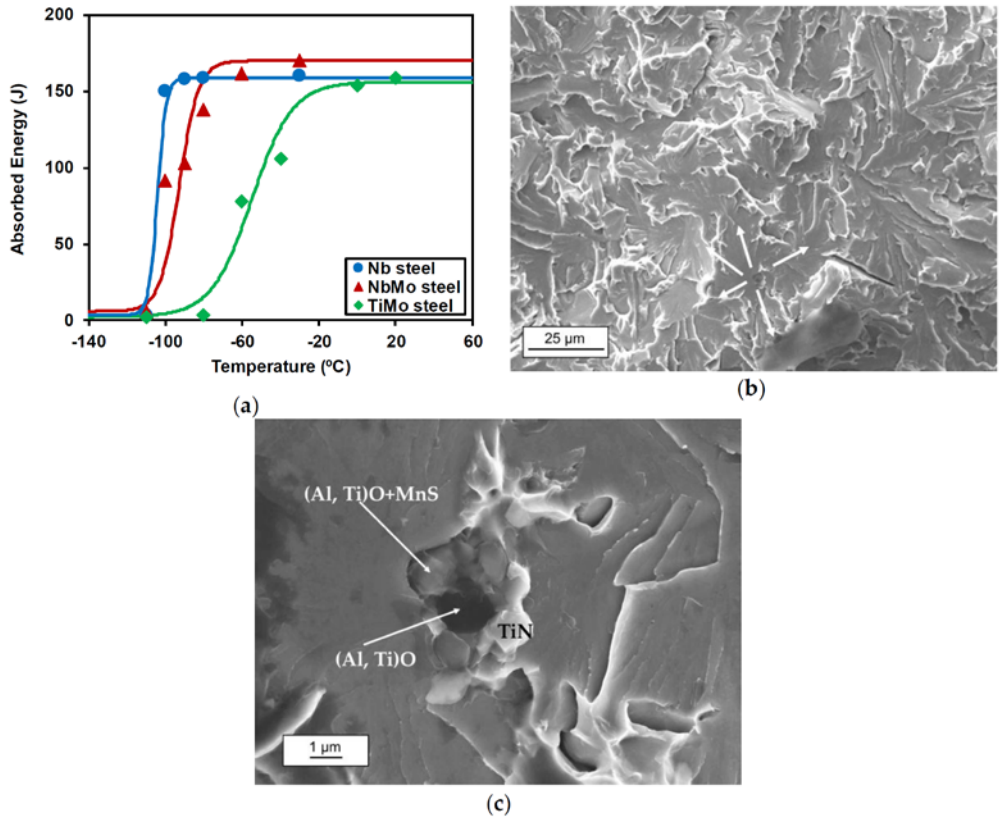


Figure 9. (**a**) Absorbed energy as a function of test temperature with a coiling temperature of 700 °C. (**b**,**c**) Fracture images corresponding to the TiMo steel and a coiling temperature of 700 °C, showing the origin of the brittle fracture.

Detailed fractographic examination was carried out on the tested Charpy samples for the purpose of classifying and evaluating possible cleavage crack-initiation sites and microstructural features in their vicinity. In Figure 9b,c, a cleavage initiation site is shown for the TiMo steel coiled at 700 °C at different magnifications. This case corresponds to a cleavage-initiation site due to the presence of a complex inclusion formed by TiN, (Mn, Ti)S and oxides. Nevertheless, a fractography examination carried out in NbMo fracture surfaces shows that the initiation appears in a secondary phase with a morphology typical of the MA constituent, which is in agreement with previously published works [28]. In the Nb steel, crack initiators are not easily detected, but in etched samples the presence of carbides seems to be the most important factor in controlling the crack initiation.

3.3. Predicting Mechanical Properties

3.3.1. Yield Strength Prediction

The yield strength of low carbon microalloyed steels can be described as a combination of different strengthening contributions. Although the most widely used approach is based on a linear summation of the contributions [29–31], several non-linear relationships, which consider the interaction of different strengthening mechanisms, have also been reported in the literature [27,32]. In the present study, a linear approach based on the sum of the contributions (solid solution [33], grain size [15], dislocations [10], presence of secondary phases [34] and fine precipitation [35]) has been considered (see Equation (3)). To estimate the individual contributions, equations previously reported in the literature have been employed and are listed in Equations (4)–(8) (see Nomenclature for symbol description). A more detailed description of the expressions can be found in [36]. For this study, due to the lack of an accurate measurement of precipitate volume fraction, the contribution of fine precipitation (σ_{ppt}) was estimated by subtracting the strengthening associated with all the other contributions from the experimental yield strength.

$$\text{General}: \ \sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{ss} + \sigma_{gs} + \sigma_\rho + \sigma_{MA} + \sigma_{ppt} \tag{3}$$

$$\text{Solid solution}: \ \sigma_{ss} = \sigma_0 + 32.3\text{Mn} + 83.2\text{Si} + 11\text{Mo} + 354\,(\%\text{N}_{free})^{0.5} \tag{4}$$

$$\text{Grain size}: \ \sigma_{gs} = 1.05\alpha M\mu\sqrt{b}\left[\sum_{2\le\theta_i\le15^\circ} f_i\sqrt{\theta_i} + \sqrt{\frac{\pi}{10}}\sum_{\theta_{i\ge15^\circ}} f_i\right]\cdot \mathrm{D}_{2^\circ}{}^{-0.5} \tag{5}$$

$$\text{Dislocations}: \ \sigma_\rho = \alpha M\mu b\sqrt{\rho}, \ \text{where } \rho = \frac{2\theta}{ub} \tag{6}$$

$$\text{MA islands}: \ \sigma_{MA} = 900 f_{MA} \tag{7}$$

$$\text{Precipitation}: \ \sigma_{ppt} = 10.8\frac{f_v{}^{0.5}}{x}\ln\left(\frac{x}{6.125\times10^{-4}}\right) \tag{8}$$

According to the Equations (3)–(8), the influence of each strengthening mechanism in yield strength has been plotted in Figure 10a–c as a function of coiling temperature. Concerning the Nb and NbMo steels, Figure 10a,b illustrates that the most predominant strengthening mechanism is related to grain size refinement, obtaining contributions from 203 to 312 MPa. It is clearly noticed that adding Mo (in Nb steel) and reducing the coiling temperature led to the increment of the term related to grain size. With regard to the influence of the strengthening contribution due to dislocation density, Figure 10a,b shows that this term increases as the coiling temperature decreases as it is associated with the formation of more non-polygonal or bainitic phases. Therefore, the NbMo steel shows a slightly higher effect relative to dislocations when compared to the Nb steel. This could be explained by the effect of Mo in the delay of phase transformations, providing the formation of more bainitic phases with a bigger dislocation density. In terms of the effect of fine precipitation, no significant contribution is observed in the Nb microalloyed steel in the entire range of coiling temperature. It is worth emphasizing that, in both Nb-based grades, the amount of this element is relatively too low (~0.035%) to have an important role in precipitation hardening. In the 500 °C coiling temperature prediction, the model overestimates the experimental values by 49 MPa by adding the measured contribution (the experimental value is indicated in Figure 10a). When Mo is added, a slightly higher contribution of precipitates is observable, reaching a maximum contribution of 50 MPa at the intermediate coiling temperature of 600 °C.

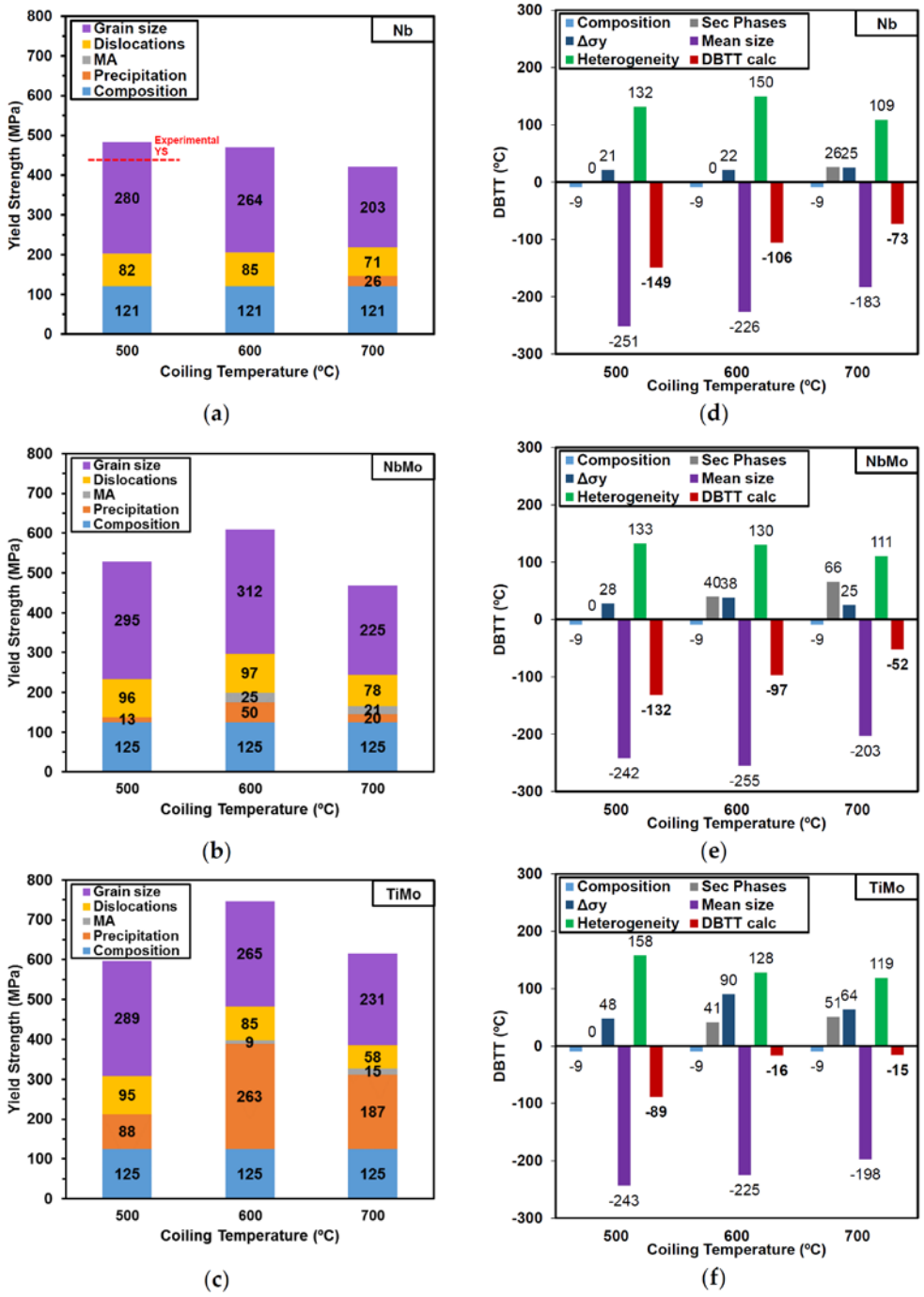


Figure 10. (**a**–**c**) Individual contributions (grain size, dislocations, MA islands, precipitation and composition) weighted according to Equation (3) for each coiling temperature. (**d**–**f**) Estimated contributions to the DBTT as a function of the coiling temperature and for all the microalloyed steels: (**a**,**d**) Nb; (**b**,**e**) NbMo; and (**c**,**f**) TiMo.

The trends observed in the TiMo microalloyed steel differ noticeably. In this case, the two most important strengthening contributions are due to grain size and fine precipitation. Even though similar terms related to grain size are shown in Figure 10c, a considerably higher precipitation contribution has been estimated for the TiMo microalloyed steel in all the coiling temperatures. Additionally,

it is observed that the highest precipitation contribution is reached at the coiling temperature of 600 °C (263 MPa), where the maximum yield strength value of 747 MPa was measured. Similar precipitation contributions in the range of 220–320 MPa have been recently reported in other studies, defining 620 °C as the optimal coiling temperature, at which the best combination between tensile and toughness properties are achieved [37]. Nevertheless, at the lowest coiling temperature of 500 °C, precipitation hardening drops considerably from 263 MPa to 88 MPa. Other works also report less effective precipitation hardening at low coiling temperatures [36,38].

3.3.2. DBTT Prediction

Several relationships have been proposed in the literature for predicting impact transition temperatures [33,39]. In a recent study on low carbon Nb and NbMo microalloyed steels [28], the classical empirical equation proposed by Pickering and Gladman [33] was modified in order to take into account the effect of microstructural heterogeneity and the presence of hard secondary phases such as MA islands.

In the present study, higher transition temperatures were experimentally measured when compared to predictions calculated with the equation proposed in Reference [28]. This underestimation of DBTT values is mainly relevant for the TiMo steel, due to a significantly higher contribution of the term related to fine precipitation and dislocation density ($\Delta\sigma_y = \sigma_\rho + \sigma_{ppt}$), which is considerably lower for the Nb and NbMo steels. The increment in transition temperature by the increase in $\Delta\sigma_y$ is reported as having different values, depending on the source. Gladman et al. [40] reported an increase in yield strength of 0.35 °C·MPa^{-1}, whereas Gray [41] reported a value of 0.55 °C·MPa^{-1}. Pickering [42] noted different effects of $\Delta\sigma_y$ according to microstructure morphology. Pickering [42] noticed that a lower increase in yield strength is obtained for a bainitic microstructure (or acicular ferrite) than for a polygonal ferritic microstructure. An effect of 0.45 °C·MPa^{-1} is observed by Pickering for a ferritic phase, while this effect is reduced to 0.26 °C·MPa^{-1} for a bainitic one [42]. In the current study, in order to minimize the underestimation of the impact transition temperature, the detrimental contribution of $\Delta\sigma_y$ to DBTT has been set at 0.26 °C·MPa^{-1} for all the steels and microstructures analyzed. By modifying the weight of the term related to precipitation and dislocations, the definition of new prefactors for the MA island size and heterogeneity terms were fitted from the experimental DBTT temperatures and resulted in values equal to 18 and 63, respectively. The modified equation is able to predict impact transition temperatures (DBTT), and shown in Equation (9):

$$\begin{aligned} \text{DBTT } (^\circ\text{C}) = \; & -11\text{Mn} + 42\text{Si} + 700(\text{N}_{\text{free}})^{0.5} + 15(\text{pct Pearlite} + \text{pct MA})^{\frac{1}{3}} \\ & +0.26\Delta\sigma_y - 14(\text{D}_{15^\circ})^{-0.5} + 63\left(\frac{\text{D}_{c20\%}}{\text{D}_{15^\circ}}\right)^{0.5} + 18(\text{D}_{\text{MA}})^{0.5} - 42 \end{aligned} \quad (9)$$

The first two terms in Equation (9) are related to the solid solution contribution. Nitrogen is considered to be precipitated by forming the undissolved and strain-induced niobium carbonitrides, and in the case of the TiMo steel, all nitrogen is tied by titanium due to its hyperstoichiometric composition. Consequently, free nitrogen is considered to be zero at room temperature for all the chemical compositions. The percent of secondary phases is the sum of the fraction of pearlite and MA islands. D_{15° refers to the effective cleavage unit size (see Figure 3b) and D_{MA} is the size of the formed MA islands. Finally, the influence of heterogeneity is included by introducing the $Dc_{20\%}/D_{15^\circ}$ factor (Figure 4). The comparison between the experimental DBTT values and the prediction calculated by Equation (9) is shown in Figure 11. The results obtained by Isasti et al. [28] have been included in the graph and computed to fix the constants. An accurate estimation of DBTT values is obtained for all the steels and different coiling temperatures studied.

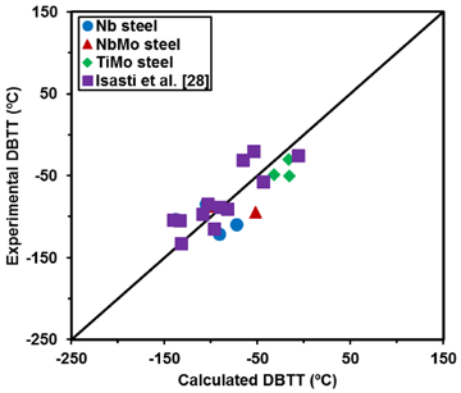


Figure 11. Comparison between experimental and calculated DBTT values predicted by Equation (9). The results obtained by Isasti et al. [28] have been included.

Regarding toughness, the values of the individual contribution to DBTT are represented in Figure 10d–f for each chemical composition (Nb, NbMo and TiMo steels, respectively) and the entire range of coiling temperatures. The predicted impact transition temperature according to Equation (9) has also been plotted in red. It is clear that the contribution related to grain size is the most relevant term, and in conjunction with composition, they are the only mechanisms that enhance the toughness properties. The term associated with unit size refinement ranges between 183 and 251 °C. The fine precipitates and dislocation density (included in the $\Delta\sigma_y$ term) result in an increment in the DBTT temperature. Regarding $\Delta\sigma_y$, the term varies considerably depending on the chemical composition and coiling temperature. The lowest $\Delta\sigma_y$ values are measured for the Nb steel, followed by the NbMo and TiMo steels. Moreover, the results plotted in Figure 10 suggest that the maximum precipitation + dislocation term is reached at the intermediate coiling temperature of 600 °C for both steels containing Mo (see Figure 10b,c). For example, in the TiMo steel, the contribution associated with $\Delta\sigma_y$ is about 64, 90 and 48 °C, after a coiling at 700, 600 and 500 °C, respectively. This trend could be attributed to more effective precipitation at the intermediate coiling temperature of 600 °C relative to the other coiling temperatures.

In addition to grain size, composition and the increase in yield strength, the contribution of heterogeneity as well as secondary phases has to be taken into account. Both contributions cause an increment in DBTT. In Figure 10, the contribution related to heterogeneity varies from 109 to 158 °C and increases as the coiling temperature decreases. Finally, the term concerning secondary phases includes a fraction of pearlite, a fraction of MA microconstituent and a mean size of MA islands. It is observed that the detrimental effect of the secondary phase is higher in the NbMo and TiMo steels than in the Nb steel, mainly at the highest coiling temperature of 700 °C. This contribution might cause a shift of 40–60 °C. Obviously, steel cleanliness is a key factor in controlling toughness properties. Different combinations of titanium oxides and nitrides were detected (see Figure 9) as trigger points for brittle fracture initiation.

4. Conclusions

A complete microstructural characterization procedure using EBSD and TEM is described to quantitatively evaluate the different mechanisms affecting yield strength and impact toughness. The proposed analysis and quantification methods are valid for the whole range of chemical composition and microstructures analyzed.

The quantification of each strengthening contribution has shown that crystallographic unit sizes play a major role up to 50%–70% of the yield strength, especially for the Nb and NbMo steels. Precipitation strengthening, together with average grain size, becomes predominant for the TiMo

steel. Very fine interphase precipitation was detected in the TiMo showing a high volume fraction. The distribution of the nanoprecipitates varies from interphase row precipitates formed during austenite to ferrite decomposition to more randomly distributed particles within a non-polygonal matrix. The combination of Nb and Mo in the NbMo steel reduces the precipitate sizes and therefore increases the strengthening contribution of fine carbides precipitated at intermediate temperatures, showing a maximum for the intermediate coiling temperature of 600 °C. In this case, the spatial distribution is more random, as the transformed matrix is composed of granular and quasipolygonal bainite.

A study of the influence of coiling temperatures and chemical composition on impact toughness was also performed. In addition to mechanisms such as mean crystallographic unit sizes, secondary phase fractions, precipitation and the effect of dislocation density strengthening on transition temperatures, the impact of microstructural heterogeneity and MA island sizes has been expanded from a previously reported equation. The modified model for predicting the ductile–brittle transition temperature shows that the effect of precipitation strengthening on impact toughness when very high values are reached, such as the ones in the TiMo steel, is lower than $0.5 \cdot \Delta\sigma_y$ and it has been fixed at $0.26 \cdot \Delta\sigma_y$, which is valid for the three steels.

Acknowledgments: The authors acknowledge a research grant from the European Commission Research Fund for Coal and Steel (RFSR-CT-2013-00007) as well as the financial support of the Basque Government (PI-2014-1-129).

Author Contributions: Gorka Larzabal carried out the experiments and wrote the manuscript; Nerea Isasti analyzed the data and wrote the manuscript; Jose M. Rodriguez-Ibabe supervised the results and edited the manuscript; Pello Uranga managed the project and edited the manuscript.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Nomenclature

σ_y	Yield Strength
σ_0	Lattice friction stress
σ_{ss}	Strengthening contribution due to solid solution
σ_{gs}	Strengthening contribution due to grain size
σ_ρ	Strengthening contribution due to dislocations
σ_{ppt}	Strengthening contribution due to precipitation
σ_{MA}	Strengthening contribution due to MA islands
α	Numerical factor
M	Taylor factor
μ	Shear modulus
b	Burgers vector magnitude
f_i	Relative frequency
θ_i	Misorientation angle in the interval i
D_{2°	Mean unit size using the 2° low angle boundary criterion
ρ	Dislocation density
ϑ	Kernel average misorientation
u	Unit length related to Kernel
f_{MA}	Volume fraction of MA islands
f_v	Volume fraction of precipitates
x	Mean planar intercept diameter of the particles

References

1. Jansto, S.G. Niobium-bearing steel development for value-added structural applications. In *New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels*; TMS: Warrendale, PA, USA, 2008; pp. 1313–1326.
2. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M.L.; Uranga, P. Phase transformation study in Nb-Mo microalloyed steels using dilatometry and EBSD quantification. *Metall. Mater. Trans. A* **2013**, *44*, 3552–3563. [CrossRef]

3. Huang, B.M.; Yang, J.R.; Huang, C.Y. The synergistic effect of niobium-molybdenum additions on the microstructure of low-carbon bainitic steel. In *Fundamentals and Applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels*, 2nd ed.; Mohrbacher, H., Ed.; CBMM, IMOA and TMS: Liège, Belgium, 2015; Volume 2, pp. 29–51.
4. Cizek, P.; Wynne, B.P.; Davies, C.H.J.; Hodgson, P.D. The Effect of Simulated Thermomechanical Processing on the Transformation Behavior and Microstructure of a Low-Carbon Mo-Nb Linepipe Steel. *Metall. Mater. Trans. A* **2015**, *46*, 407–425. [CrossRef]
5. Funakawa, Y.; Shiozaki, T.; Tomita, K.; Yamamoto, T.; Maeda, E. Development of High Strength Hot-rolled Sheet Steel Consisting of Ferrite and Nanometer-sized Carbides. *ISIJ Int.* **2004**, *44*, 1945–1951. [CrossRef]
6. Mintz, B.; Peterson, G.; Nassar, A. Structure-property relationships in ferrite-perlite steels. *Ironmak. Steelmak.* **1994**, *21*, 215–222.
7. Wallin, K. *Modified Tank Fitting Algorithm for Charpy Impact Data*; Research Seminar on Economical and Safe Application of Modern Steels for Pressure Vessels: Aachen, Germany, 2003.
8. Araki, T.; Kozasu, I.; Tankechi, H.; Shibata, K.; Enomoto, M.; Tamehiro, H. *Atlas for Bainitic Microstructures*; ISIJ: Tokyo, Japan, 1992; Volume 1.
9. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M.L.; Uranga, P. Microstructural and Precipitation Characterization in Nb-Mo Microalloyed Steels: Estimation of the Contributions to the Strength. *Met. Mater. Int.* **2014**, *20*, 807–817. [CrossRef]
10. Kubin, L.P.; Mortensen, A. Geometrically necessary dislocations and strain-gradient plasticity: A few critical issues. *Scr. Mater.* **2003**, *48*, 119–125. [CrossRef]
11. Isasti, N.; Badiola, D.J.; Alkorta, J.; Uranga, P. Analysis of Complex Steel Microstructures by High-Resolution EBSD. *JOM* **2016**, *68*, 215–223. [CrossRef]
12. Roberts, M.J. Effect of transformation substructure on the strength and toughness of Fe-Mn alloys. *Metall. Trans.* **1970**, *1*, 3287–3294.
13. Wang, R.; García, C.I.; Hua, M.; Cho, K.; Zhang, H.; Deardo, A.J. Microstructure and Precipitation Behavior of Nb, Ti Complex Microalloyed Steel Produced by Compact Strip Processing. *ISIJ Int.* **2006**, *46*, 1345–1353. [CrossRef]
14. Garcia-Mateo, C.; Caballero, F.G.; Capdevilla, C.; de Andres, C.G. Estimation of dislocation density in bainitic microstructures using high-resolution dilatometry. *Scr. Mater.* **2009**, *61*, 855–858. [CrossRef]
15. Iza-Mendia, A.; Gutiérrez, I. Generalization of the existing relations between microstructure and yield stress from ferrite–pearlite to high strength steels. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *561*, 40–51. [CrossRef]
16. Lee, W.B.; Hong, S.G.; Park, C.G.; Park, S.H. Carbide Precipitation and High-Temperature Strength of Hot-rolled High-Strength, Low-Alloy Steels Containing Nb and Mo. *Met. Mater. Trans. A* **2002**, *33*, 1689–1698. [CrossRef]
17. Wada, H.; Pehlke, R.D. Nitrogen solubility and nitride formation in austenitic Fe-Ti alloys. *Metall. Trans. B* **1985**, *16*, 815–822. [CrossRef]
18. Akben, M.G.; Bacroix, B.; Jonas, J.J. Effect of Vanadium and Molybdenum addition on High Temperature Recovery, Recrystallization and Precipitation Behavior of Niobium-based Microalloyed Steels. *Acta Metall.* **1983**, *31*, 161–174. [CrossRef]
19. Chen, C.Y.; Yen, H.W.; Kao, F.H.; Li, W.C.; Huang, C.Y.; Yang, J.R.; Wang, S.H. Precipitation hardening of high-strength low-alloy steels by nanometer-sized carbides. *Mater. Sci. Eng. A* **2009**, *499*, 162–166. [CrossRef]
20. Wang, Z.; Zhang, H.; Guo, C.; Liu, W.; Yang, Z.; Sun, X.; Zhang, Z.; Jiang, F. Effect of molybdenum addition on the precipitation of carbides in the austenite matrix of titanium micro-alloyed steels. *Mater. Sci.* **2016**, *51*, 4996–5007. [CrossRef]
21. Chen, M.Y.; Gouné, M.; Verdier, M.; Bréchet, Y.; Yang, J.R. Interphase precipitation in vanadium-alloyed steels: Strengthening contribution and morphological variability with austenite to ferrite transformation. *Acta Mater.* **2014**, *64*, 78–92. [CrossRef]
22. Bu, F.Z.; Wang, X.M.; Yang, S.W.; Shang, C.J.; Misra, R.D.K. Contribution of interphase precipitation on yield strength in thermomechanically simulated Ti–Nb and Ti–Nb–Mo microalloyed steels. *Mater. Sci. Eng. A* **2015**, *620*, 22–29. [CrossRef]
23. Ariga, T.; Funakawa, Y.; Uchida, Y. High-Tensile-Strength Hot-Rolled Plated Steel Sheet and Method for Producing Same. Patent WO 2013/069210A1, 16 May 2013.

24. Xu, Y.; Zhang, W.; Sun, M.; Yi, H.; Liu, Z. The blocking effects of interphase precipitation on dislocations' movement in Ti-bearing micro-alloyed steels. *Mater. Lett.* **2015**, *139*, 177–181. [CrossRef]
25. Mukherjee, S.; Timokhina, I.B.; Zhu, C.; Ringer, S.P.; Hodgson, P.D. Three-dimensional atom probe microscopy study of interphase precipitation and nanocluster in thermomechanically treated titanium-molybdenum steels. *Acta Mater.* **2013**, *61*, 2521–2530. [CrossRef]
26. Hua, J.; Dua, L.X.; Wang, J.J. Effect of cooling procedure on microstructures and mechanical properties of hot rolled Nb-Ti bainitic high strength steel. *Mater. Sci. Eng.* **2012**, *554*, 79–85. [CrossRef]
27. Yen, H.W.; Chen, P.Y.; Huang, C.Y.; Yang, J.R. Interphase precipitation of nanometer-sized carbides in a titanium-molybdenum-bearing low-carbon steel. *Acta Mater.* **2011**, *59*, 6264–6274. [CrossRef]
28. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M.L.; Uranga, P. Microstructural Features Controlling Mechanical Properties in Nb-Mo Microalloyed Steels. Part II: Impact Toughness. *Metall. Mater. Trans.* **2014**, *45*, 4972–4982. [CrossRef]
29. Gladman, T. *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, 2nd ed.; The Institute of Materials: London, UK, 1997.
30. Pickering, F.B. *Physical Metallurgy and the Design of Steels*; Applied Science Publishers Ltd.: London, UK, 1978.
31. Peng, Z.; Li, L.; Gao, J.; Huo, X. Precipitation strengthening of titanium microalloyed high-strength steel plates with isothermal treatment. *Mater. Sci. Eng.* **2016**, *657*, 413–421. [CrossRef]
32. Yakubtsov, I.A.; Boyd, J.D.; Liu, W.J.; Essadiqui, E. Strengthening mechanism in dual-phase acicular ferrite+M/A microstructure. In Proceedings of the 42nd Mechanical Working and Steel Processing Conference, Iron and Steel Society/AIME, Toronto, ON, Canada, 2000; pp. 429–439.
33. Pickering, F.B.; Gladman, T. *Metallurgical Developments in Carbon Steels*; Special Report No. 81; Iron and Steel Institute: London, UK, 1963.
34. Bush, M.E.; Kelly, P.M. Strengthening mechanisms in bainitic steels. *Acta Metall.* **1971**, *19*, 1363–1372. [CrossRef]
35. Gladman, T. Precipitation hardening in metals. *Mater. Sci. Technol.* **1999**, *15*, 30–36. [CrossRef]
36. Isasti, N.; Jorge-Badiola, D.; Taheri, M.L.; Uranga, P. Microstructural Features Controlling Mechanical Properties in Nb-Mo Microalloyed Steels. Part I: Yield Strength. *Metall. Mater. Trans.* **2014**, *45*, 4960–4971. [CrossRef]
37. Kim, Y.W.; Song, S.W.; Seo, S.J.; Hong, S.G.; Lee, C.S. Development of Ti and Mo micro-alloyed hot-rolled high strength sheet steel by controlling thermomechanical controlled processing schedule. *Mater. Sci. Eng.* **2013**, *565*, 430–438. [CrossRef]
38. Zhang, K.; Li, Z.; Wang, Z.; Sun, X.; Yong, Q. Precipitation behavior and mechanical properties of hot-rolled high strength Ti-Mo-bearing ferritic sheet steel: The great potential of nanometer-sized (Ti, Mo)C carbide. *Mater. Res.* **2016**, *31*, 1254–1263. [CrossRef]
39. Gutiérrez, I. Effect of microstructure on the impact toughness of Nb-microalloyed steel: Generalisation of existing relations from ferrite-pearlite to high strength microstructures. *Mater. Sci. Eng.* **2013**, *571*, 57–67. [CrossRef]
40. Gladman, T.; Holmes, B.; McIvor, I.D. *Effects of Second Phase Particles on Strength, Toughness and Ductility*; The Iron and Steel Institute: London, UK, 1971; p. 68.
41. Gray, J.M. Strength-Toughness Relations for Precipitation-Strengthened Low-Alloy Steels Containing Columbium. *Metall. Mater. Trans.* **1972**, *3*, 1495–1500. [CrossRef]
42. Pickering, F.B. The optimization of microstructures in steel and their relationship to mechanical properties. In *Hardenability Concepts with Applications to Steel*; Doane, D.V., Kirkaldy, J.S., Eds.; AIME: New York, NY, USA, 1978; pp. 179–228.

© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Importancia del tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado, en el afino microestructural en aceros microaleados con Nb y NbMo

Por G. Larzabal, N. Isasti, J. M. Rodriguez-Ibabe y P. Uranga. CEIT y TECNUN (Universidad de Navarra)

Resumen

Los aceros microaleados con Nb y Mo resultan interesantes cuando se requiere de una buena combinación resistencia y tenacidad. A su vez, es preciso conocer la influencia de diferentes parámetros de proceso y la relación existente entre la microestructura y propiedades mecánicas. En el presente trabajo, se ha evaluado la influencia de la temperatura de bobinado, la composición química y el tiempo de mantenimiento tras la última deformación en la microestructura resultante, en aceros microaleados con Nb y NbMo. Para ello, se ha realizado una caracterización microestructural detallada mediante EBSD (Electron Backscattered Diffraction), con el fin de obtener las distribuciones del tamaño de grano y evaluar la homogeneidad de las microestructuras complejas. Entre los factores que afectan a la transformación se encuentra el tiempo que transcurre entre la última pasada de deformación y el agua de la mesa de enfriamiento. En esta línea, se ha observado que la disminución de este tiempo promueve un afino de la microestructura en el acero con Nb, mientras que la variación en el tamaño de grano es inapreciable en el acero NbMo. Esta diferencia en comportamiento se puede deber al efecto del Mo en las cinéticas de restauración actuantes, durante el tiempo de mantenimiento. El molibdeno disminuye la movilidad de las dislocaciones y es por ello por lo que el efecto de la restauración no es tan evidente. La adición de Mo y la reducción de la temperatura de bobinado favorecen la formación de fases nopoligonales, trayendo consigo la formación de una subestructura y un afino microestructural adicional.

1. Introducción

En los últimos años, se han desarrollado nuevas calidades de aceros para cumplir con los requerimientos cada vez más exigentes en ámbitos como la conducción de gas, las plataformas petrolíferas o la tecnología naval, en los cuales se requiere de una buena combinación de resistencia mecánica y tenacidad [1]. La composición química del acero y la aplicación de adecuadas secuencias termomecánicas, son determinantes en el incremento de la resistencia mecánica mediante afino microestructural, endurecimiento por solución sólida, endurecimiento mediante precipitación y contribución de las dislocaciones. En este contexto, los aceros microaleados NbMo permiten satisfacer las propiedades de alta resistencia y tenacidad simultáneamente. El niobio favorece la acumulación de deformación en la austenita previa a la transformación, lo cual contribuye en la formación de microestructuras más finas con propiedades mecánicas mejoradas [2]. El molibdeno promueve la formación de productos de transformación no-poligonales, trayendo consigo una mejora adicional en resistencia mecánica [3,4].

A pesar de que la combinación de los diferentes mecanismos de endurecimiento contribuye en el incremento de la resistencia, la tenacidad puede verse afectada, siendo el afino microestructural el único mecanismo que influye simultáneamente de manera positiva en el aumento de la resistencia mecánica y la mejora de la tenacidad. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos procesos termomecánicos que favorecen un afino microestructural adicional resulta determi-

nante. Varios autores reportan la influencia de la reducción del tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado en el afino de grano [5]. En este caso, la disminución de este tiempo ralentiza la restauración de las dislocaciones, causando un afino microestructural adicional. Los elementos microaleantes en solución pueden retrasar el proceso de restauración, a través del efecto solute-drag en la movilidad de las dislocaciones [6]. A su vez, el molibdeno dificulta la disminución de las dislocaciones a alta temperatura, causando retraso en las cinéticas de restauración [7].

En el presente trabajo, y con el objetivo de analizar el efecto de diferentes factores en la microestructura final, se han realizado ensayos de dilatometría, modificando la temperatura de bobinado y el tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado. A su vez, se han obtenido tamaños de unidad cristalográfica mediante EBSD (Electron Backscattered Diffraction), lo que permite evaluar la influencia de la temperatura de bobinado, la composición y el tiempo de mantenimiento tras la última deformación en los tamaños de grano. La caracterización microestructural se ha completado con ensayos de relajación, teniendo como fin profundizar en la relación existente entre el tiempo de mantenimiento y la microestructura, y conocer la contribución de la restauración durante el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación.

2. Procedimiento experimental

Se han seleccionado dos aceros microaleados con Nb y NbMo con bajo contenido en carbono, cuya composición química se detalla en la Tabla 1.

Los ciclos termomecánicos se han llevado a cabo en el dilatómetro de deformación Bähr DIL805D, empleando probetas cilíndricas de 5 mm de diámetro y 10 mm de longitud. El ciclo termomecánico aplicado se muestra en la Fig. 1. La secuencia termomecánica incluye un primer precalentamiento a 1.200 °C durante 5 min. Posteriormente, se aplican dos deformaciones (ε = 0.4) a 1.100 y 1.000 °C (tiempo de mantenimiento de 10 y 50 s, respectivamente), tras las cuales se obtiene una austenita recristalizada fina. Seguidamente, se aplica una deformación de 0.4 a 900 °C, la cual se encuentra en la región de temperatura de no-recristalización. Tras esta deformación, se han empleado dos tiempos de mantenimiento, t = 0 y 10 s. A continuación, las muestras se enfrían a una velocidad de 30 °C/s hasta un amplio rango de temperaturas de bobinado, que varían desde 700 hasta 450 °C, lo que permite evaluar la influencia de esta temperatura en las microestructuras resultantes. Tras un mantenimiento isotermo de 90 min, las muestras se enfrían a 1 °C/s hasta temperatura ambiente. Por otro lado, los ciclos de relajación se han llevado a cabo tras la deformación aplicada a 900 °C, empleando un tiempo de relajación de 10.000 s. Previamente, se ha determinado la rigidez de la máquina y la herramienta, y se han corregido las curvas de relajación en base a estos valores.

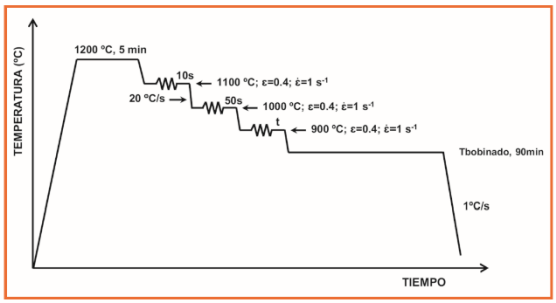


Fig. 1. Representación esquemática de la secuencia termomecánica empleada en el dilatómetro para diferentes temperaturas de bobinado (700, 650, 600, 550, 500 y 450 °C).

Las microestructuras generadas en dilatometría se han caracterizado, tras pulido y ataque con Nital 2%, mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM), combinada con la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD). Los valores de dureza Vickers-1kg se han obtenido realizando una media de 10 medidas.

3. Resultados y discusión

Para la determinación de las fases detectadas durante la caracterización microestructural, se ha adoptado la notación correspondiente a ISIJ Bainite Committee [8]. Las fases se identifican como ferrita

	C	Mn	Si	P	S	Nb	Mo	Al	N
Acero Nb	0.04	1.55	0.2	0.017	0.006	0.034	-	0.010	0.016
Acero NbMo	0.049	1.6	0.21	0.019	0.007	0.035	0.2	0.02	0.007

Tabla 1 Composición química de los aceros estudiados.

poligonal (PF), perlita degenerada (DP), ferrita quasipoligonal (QF) y ferrita granular (GF). Es habitual que este tipo de microestructuras también se caractericen por la presencia del microconstituyente martensita-austenita (MA). Como ejemplo, en la Fig. 2 se exponen micrografías de microscopía óptica obtenidas en el acero Nb (a, b) y NbMo (c, d), correspondiente al tratamiento de bobinado de 700 °C y los dos tiempos de mantenimiento de 10 s (a, c) y 0 s (b, d). Para el acero microaleado con Nb (ver las Fig. 2a y b), la microestructura se compone de PF en ambos tiempos de mantenimiento (10 y 0 s), aunque la microestructura relativa al tiempo de mantenimiento de 0 s presenta granos ferríticos con un aspecto no-poligonal (ver la Fig. 2b). En el acero Nb-Mo, ambas microestructuras (10 y 0 s en las Fig. 2c y d, respectivamente) se componen principalmente de PF, en combinación con islas MA.

En relación a la influencia de la temperatura de bobinado y tras un detallado análisis llevado a cabo en el FEG-SEM, en el acero Nb se observa un cambio gradual desde microestructuras formadas a altas temperaturas de bobinado (ferrita poligonal), hasta las fases presentes a bajas temperaturas de bobinado (ferrita quasipoligonal y ferrita granular). La adición de Mo causa una modificación considerable de la microestructura, favoreciendo la formación de islas MA principalmente a temperaturas de bobinado superiores a 600 °C (ver la Fig. 3). A la temperatura de bobinado más alta de 700 °C (ver la Fig. 3a), la microestructura se compone de ferrita poligonal, perlita degenerada e islas martensita-

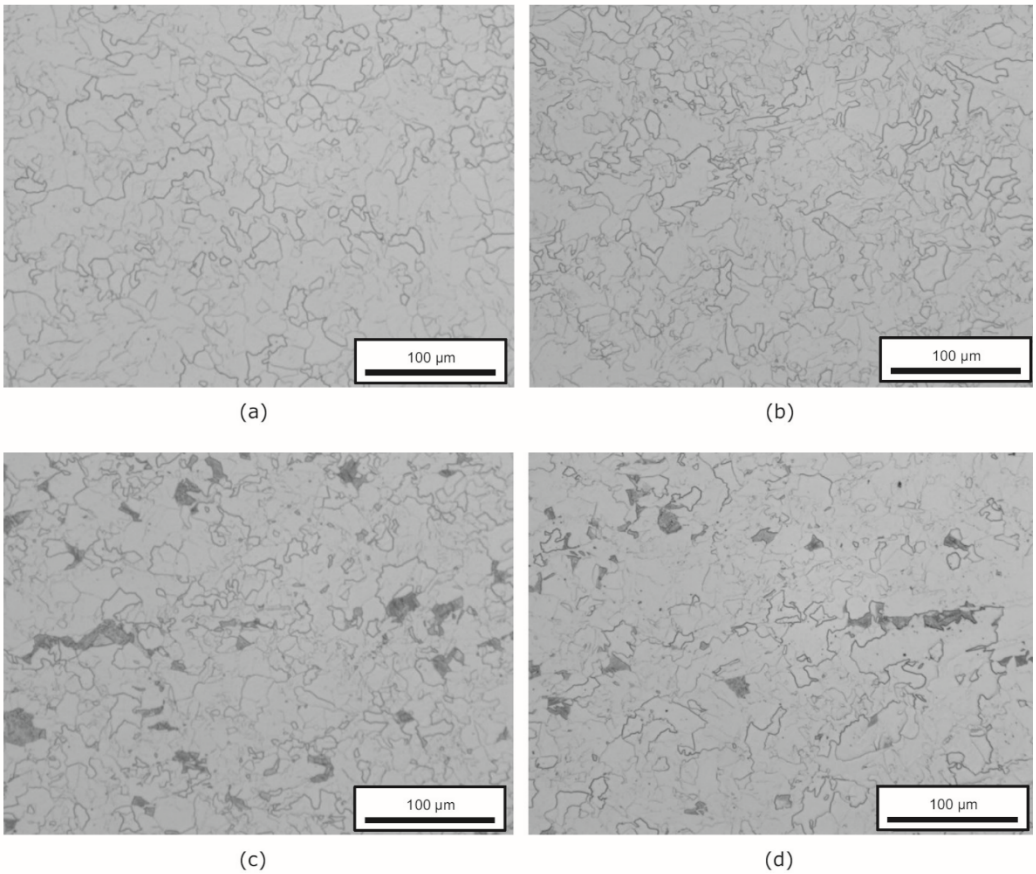


Fig. 2. Micrografías ópticas de las microestructuras correspondientes al acero (a)(b) Nb (PF) y (c)(d) NbMo (PF+MA), a la temperatura de bobinado de 700 °C y diferentes tiempos de mantenimiento tras la última pasada de deformación a 900 °C: (a)(c) 10 s y (b)(d) 0 s.

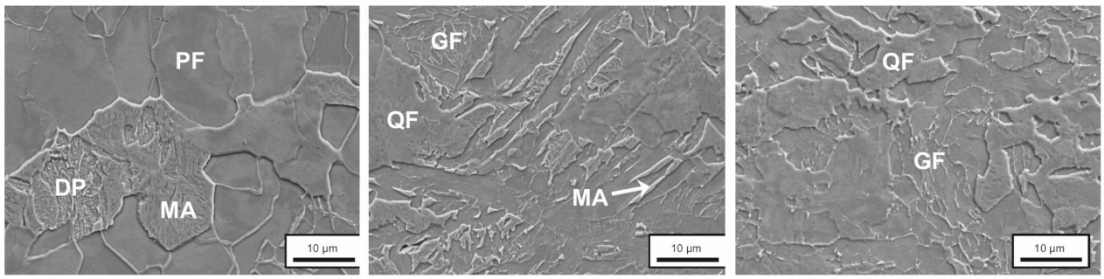


Fig. 3. Micrografías del FEG-SEM de las microestructuras formadas en el acero NbMo a diferentes temperaturas de bobinado (tiempo de mantenimiento de 10 s): (a) 700 °C (PF+DP+MA), (b) 600 °C (QF+GF+MA) y (c) 500 °C (QF+GF).

austenita de un tamaño considerable. A la temperatura intermedia de 600 °C, se observa la presencia del microconstituyente MA en una matriz compuesta por QF y GF, tal y como se muestra en la Fig. 3b. Es evidente que la morfología y el tamaño de dichas islas varía significativamente en función de la temperatura de bobinado. Sin embargo, a la temperatura de bobinado más bajas de 500 °C, la fracción y el tamaño de las islas MA disminuye drásticamente (ver la Fig. 3c).

Los valores de dureza Vickers obtenidos en cada acero y en todo el intervalo de temperaturas de bobinado, permiten evaluar la influencia del ciclo termomecánico y la composición química en las propiedades mecánicas finales. En la Fig. 4 se muestran los valores de dureza Vickers en función de la temperatura de bobinado, para el caso donde se emplea un tiempo de mantenimiento de 10 s tras la última deformación a

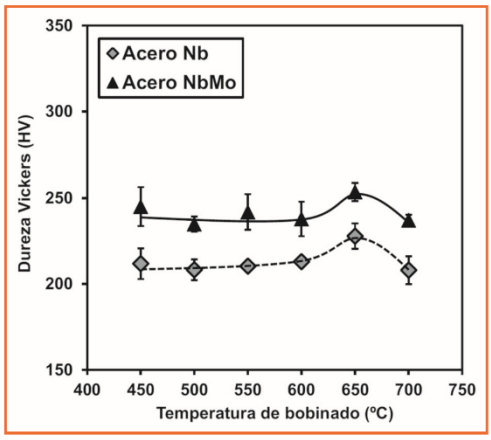


Fig. 4. Valores de dureza Vickers respecto a la temperatura de bobinado para ambos aceros, Nb y NbMo.

900 °C. Se observa que el acero que contiene Mo (acero NbMo) presenta las durezas más elevadas, en comparación con el acero microaleado con Nb. Por tanto, la adición de Mo contribuye en el incremento de la templabilidad, trayendo consigo la formación de microestructuras más duras [9]. En ambos casos se obtienen valores de dureza superiores, disminuyendo la temperatura de bobinado desde 700 hasta 650 °C. Sin embargo, para temperaturas de bobinado inferiores (600, 550, 500 y 450 °C), a pesar de que las microestructuras presentan fases más bainíticas, se obtienen valores de dureza similares. Cuando el tiempo de mantenimiento se reduce desde 10 s hasta 0 s, se observan niveles de dureza parecidos en las microestructuras formadas.

La comparativa entre las micrografías correspondientes al acero Nb (ver las Fig. 2a y b) indica la formación de una microestructura ligeramente más fina, cuando se aplica un tiempo de mantenimiento de 0 s. Por el contrario, en el acero NbMo las diferencias no son notorias (ver las Fig. 2c y d), por lo que se requiere de una cuantificación microestructural. La complejidad de las microestructuras estudiadas impide el empleo de las técnicas convencionales de metalografía cuantitativa. En este contexto, la técnica de EBSD permite la cuantificación de las unidades cristalográficas cuando las microestructuras se componen de productos de transformación no-poligonales más complejos. Por lo tanto, y con el fin de profundizar en la evaluación de la influencia de la temperatura de bobinado, la composición y el tiempo de mantenimiento tras la última pasada de deformación a 900 °C, se ha realizado una cuantificación de los tamaños de unidad cristalográfica mediante la técnica de EBSD. Se han definido dos tamaños de unidades cristalográficas en función de la desorientación de las juntas que las delimitan. Las unidades con desorientaciones de bajo ángulo

(2°<θ<15°) están asociadas a las propiedades de resistencia mecánica, puesto que se oponen al movimiento de las dislocaciones. Sin embargo, las unidades con desorientaciones de alto ángulo (θ>15°) son las que controlan la tenacidad, siendo efectivas en el control de la propagación de las grietas [10]. En la Fig. 5, se presentan los mapas IPF (inverse pole figure) (a, b) y los mapas de desorientaciones (c, d) relativos al acero Nb y los dos tiempos de mantenimiento de 10 s (a, c) y 0 s (b, d), para la temperatura de bobinado de 700 °C. En los mapas de desorientaciones, las unidades de bajo (2°) y alto ángulo (15°) se representan en color rojo y negro, respectivamente (ver las Fig. 5c y d). Tal y como se ha observado en las

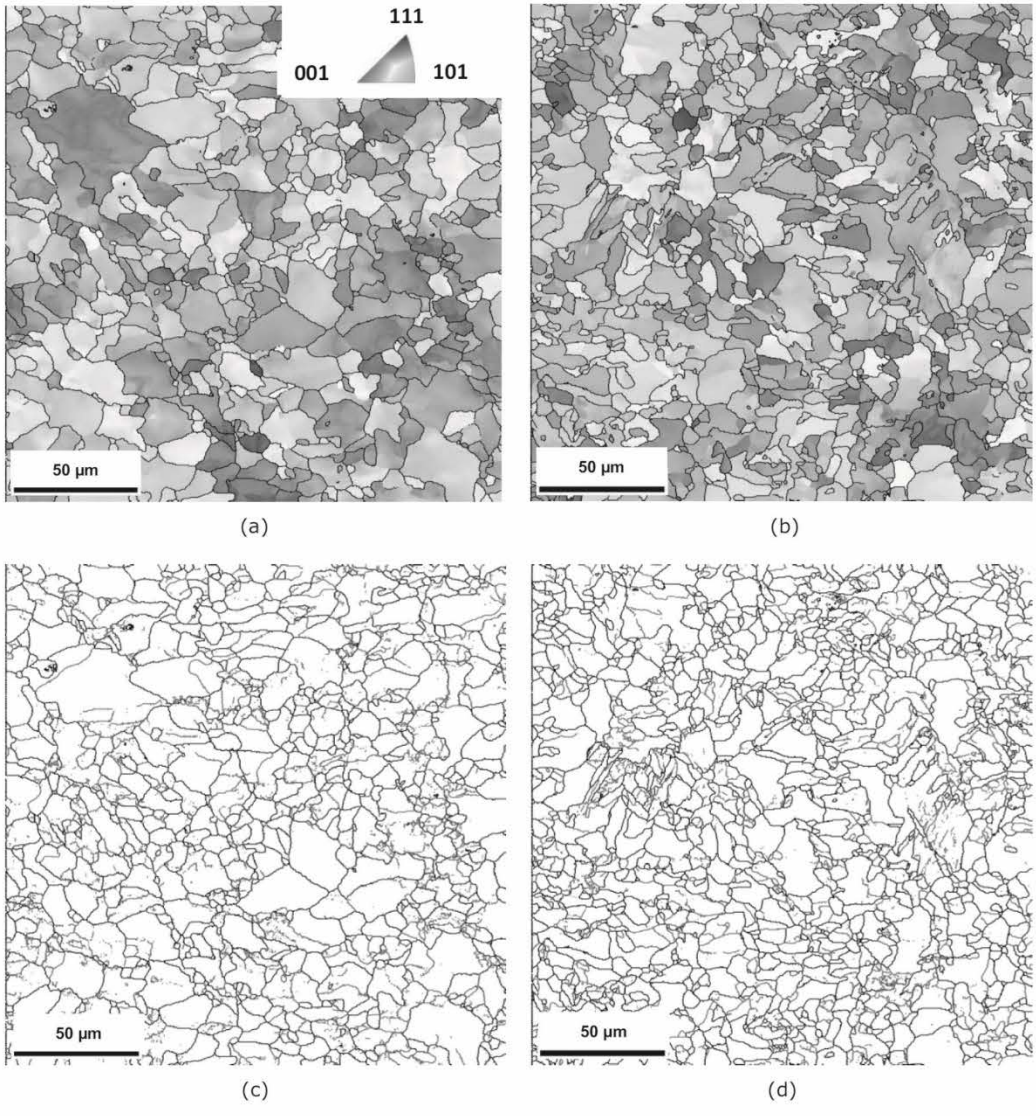


Fig. 5. Detalles microestructurales obtenidos mediante EBSD en el acero Nb: (a)(b) Mapas IPF (inverse pole figure) y (c)(d) mapas de desorientaciones (líneas rojas>2°, líneas negras>15°) a la temperatura de bobinado de 700 °C y diferentes tiempos de mantenimiento tras la deformación: (a)(c) 10 s y (b)(d) 0 s.

micrografías del óptico (Fig. 2a y b), las Fig. 5b y d confirman un afino de las unidades cristalográficas cuando el tiempo de mantenimiento disminuye desde 10 hasta 0 s. A su vez, la morfología de las unidades (ver las juntas representadas en negro en la Fig. 5d) varía ligeramente en la microestructura correspondiente a un tiempo de 0 s, siendo una ferrita con un aspecto menos poligonal, con una fracción de juntas de bajo ángulo más significativa (juntas representadas en rojo en la Fig. 5d) y una subestructura más pronunciada.

A partir de los barridos de EBSD se han cuantificado los tamaños de unidad cristalográfica en todo el rango de temperaturas de bobinado, tiempos de mantenimiento (a 900 °C) y composiciones químicas. Las Fig. 6a y b muestran la cuantificación de los tamaños de unidad medios con desorientaciones de bajo y alto ángulo (2° y 15°), respectivamente. En relación a los tamaños de unidad considerando el criterio de desorientación de bajo ángulo (ver la Fig. 6a), se observa que conforme la temperatura de bobinado disminuye se forman microestructuras más finas, atribuible a la formación de fases nopoligonales. En el acero Nb, el afino microestructural relativo a la disminución de la temperatura de bobinado es notorio (tiempo de mantenimiento de 10 s), debido a la modificación de la microestructura desde fases ferríticas (700 °C) hasta microestructuras no-poligonales caracterizadas por la presencia de una subestructura importante. Por ejemplo, en el acero microaleado con Nb, los tamaños de unidad medios cuantificados son 4.6 y 1.8 m, para las temperaturas de bobinado de 700 y 500 °C, respectivamente, y para un tiempo de mantenimiento de 10 s. Del mismo modo, la disminución del tamaño de unidad medio con la reducción de la temperatura de bobinado, también es evidente en el acero NbMo. Considerando el criterio de desorientación de alto ángulo (D15°) (ver la Fig. 6b), se observan tendencias similares en la evolución del tamaño de unidad respecto a la temperatura de bobinado. En este caso, se obtienen tamaños de unidad medios superiores, en comparación con los tamaños cuantificados según el criterio de desorientación de bajo ángulo (D2° en la Fig. 6a).

Respecto al efecto de la adición de Mo en el tamaño de unidad, en la mayoría de los casos, se observa una significativa contribución del molibdeno en el afino de grano (ver las Fig. 6a y b). El afino microestructural asociado a la presencia de Mo, se puede justificar mediante el potencial del molibdeno en la disminución de la velocidad de nucleación de las fases formadas, causando una disminución de la temperatura de inicio de transformación ferrítica y bainítica [11]. A pesar de que en el acero que contiene Mo se obtienen tamaños de unidad inferiores en todo el rango de temperaturas de bobinado (criterio de desorientación de bajo ángulo en la Fig.

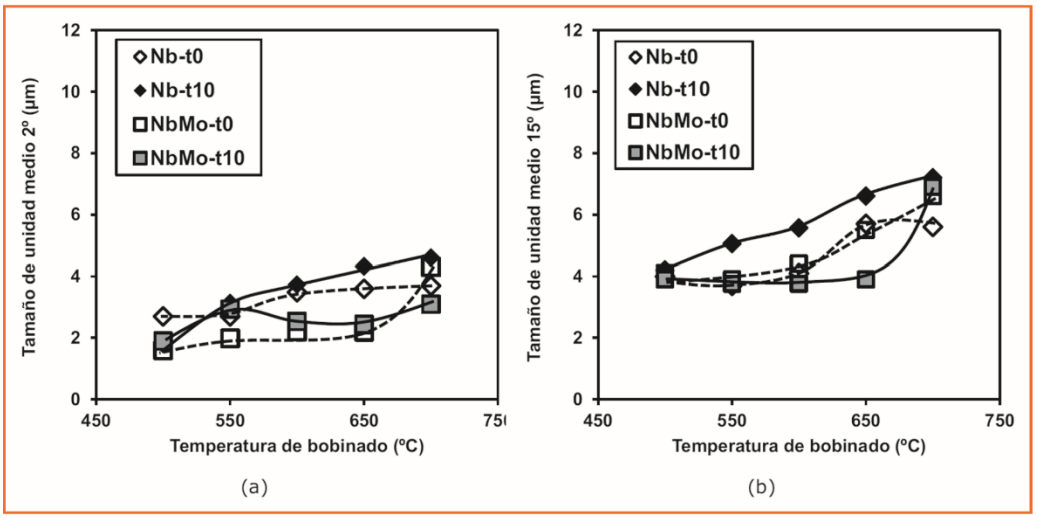


Fig. 6. Influencia de la temperatura de bobinado en el tamaño de unidad medio para los aceros Nb y NbMo, considerando el criterio de desorientación de (a) bajo ángulo (2°) y (b) alto ángulo (15°). t0 y t10, tiempo de mantenimiento de 0 s y 10 s a 900 °C, respectivamente.

6a), cuando se emplea una temperatura de bobinado de 500 °C, se cuantifican valores similares en ambos aceros. Esto se debe a la formación de fases no-poligonales en las dos composiciones químicas.

En referencia al efecto del tiempo de mantenimiento a 900 °C, en ambos aceros, se cuantifican tamaños de unidad de bajo ángulo (D2°) ligeramente inferiores cuando el tiempo de mantenimiento disminuye desde 10 s hasta 0 s, aunque las diferencias no son significativas, tal y como se muestra en la Fig. 6a. Por el contrario, las tendencias expuestas en la Fig. 6b correspondientes al criterio de desorientación de alto ángulo, difieren ligeramente de las observadas en la Fig. 6a.

Los resultados mostrados en la Fig. 6b sugieren que el efecto del tiempo de mantenimiento en el afino microestructural, es más notorio en el acero microaleado con Nb. Sin embargo, el efecto es inapreciable en el acero que contiene Mo, puesto que se obtienen tamaños similares en prácticamente todo el rango de temperaturas de bobinado, para ambos tiempos de mantenimiento (t0 y t10).

Este efecto más pronunciado en el afino observado en el acero Nb, se puede atribuir a la influencia del Mo en solución sólida en el retraso del proceso de restauración, asociado al efecto solute-drag en la movilidad de las dislocaciones [6]. En ambos aceros, el proceso de restauración se minimiza cuando se elimina el tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado.

Para un tiempo de mantenimiento de 10 s, la presencia de Mo favorece el control del proceso de restauración, al menos parcialmente y es por ello por lo que el efecto del tiempo de mantenimiento en el afino microestructural, no es tan evidente en el acero NbMo.

Este efecto asociado a una densidad de dislocaciones superior en la austenita, es más notorio en microestructuras compuestas por ferrita poligonal y se reduce para microestructuras bainíticas.

Varios estudios muestran la influencia del tiempo entre la última pasada de deformación y el enfriamiento acelerado en la microestructura final [5], a partir de la cual concluyen que la reducción de este tiempo contribuye en el afino microestructural.

En este caso, la disminución del tiempo promueve la minimización de la restauración de las dislocaciones, causando un afino microestructural adicional.

Con la finalidad de conocer la contribución de la restauración durante el tiempo de mantenimiento tras la última deformación, se han realizado ensayos de relajación en el dilatómetro.

La Fig. 7 muestra las curvas de relajación de tensiones obtenida a 900 °C para ambos aceros tras una pasada de deformación de 0.4, siendo el tiempo de relajación de 10.000 s. Los dos aceros presentan una tensión inicial similar de en torno a 185 MPa, seguido de una etapa lineal de relajación de tensiones, generalmente atribuible al proceso de restauración. Sin embargo, se observa que la presencia del molibdeno promueve el retraso de la caída en tensión asociada a la restauración.

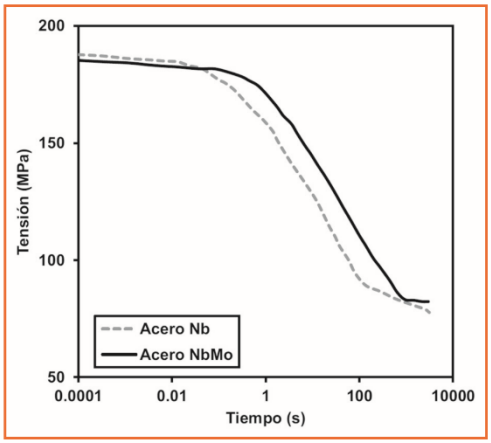


Fig. 7. Curvas de relajación a la temperatura de 900 °C (ε=0.4 y tiempo de relajación de 10.000 s).

Es por ello por lo que para un mismo tiempo de mantenimiento se obtiene una tensión superior en el acero que contiene Mo y a su vez, una mayor densidad de dislocaciones.

Por tanto, los resultados expuestos en la Fig. 7 confirman que la adición de Mo retrasa el proceso de restauración y minimiza la disminución de la densidad de dislocaciones, debido al efecto del microaleante en solución sólida.

Esto podría explicar que el efecto del tiempo de mantenimiento en el afino microestructural sea inapreciable en el acero NbMo. Por el contrario, en el acero microaleado con Nb, la disminución de la densidad de dislocaciones es más significativa que en el acero NbMo, favoreciendo el engrosamiento de la microestructura tras un tiempo de mantenimiento de 10 s.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se ha analizado el efecto de la adición de Mo, la temperatura de bobinado y el tiempo de mantenimiento entre la última pasada de deformación (a 900 °C) y el enfriamiento acelerado en aceros microaleados con Nb y NbMo, en relación a la microestructura y al afino microestructural.

Por una parte, se ha observado que la adición de Mo y la disminución de la temperatura de bobinado promueven la formación de microestructuras no-poligonales con una subestructura importante, trayendo consigo el afino de la microestructura resultante.

Este cambio en morfología asociado a la adición de Mo justifica el incremento en durezas observado en todo el rango de temperaturas de bobinado en el acero que contiene Mo en comparación con el acero Nb, siendo atribuible al efecto del Mo en el incremento en templabilidad.

En relación a la influencia del tiempo de mantenimiento tras la deformación a 900 °C, la cuantificación de las unidades cristalográficas de bajo ángulo (2°) sugiere que la disminución del tiempo de mantenimiento favorece la obtención de microestructuras ligeramente más finas en ambos aceros.

Sin embargo, para el acero Nb, el efecto del tiempo de mantenimiento en el afino microestructural es más notorio cuando se consideran tamaños de unidad medios según el criterio de desorientación de alto ángulo (15°), mientras que la influencia del tiempo es inapreciable en el acero NbMo.

Esta diferencia en cuanto al efecto del tiempo de mantenimiento en el afino se puede asociar a la influencia del molibdeno en el proceso de restauración que puede tener lugar durante este tiempo. Las curvas de relajación de tensiones obtenidas en ambos aceros confirman que la adición de Mo promueve el retraso de la restauración, debido al efecto solute-drag en la movilidad de las dislocaciones.

En el acero microaleado con Nb, para un mismo tiempo, se obtiene una tensión inferior que en el acero que contiene Mo, atribuible a la disminución de la densidad de dislocaciones asociada al proceso de restauración. Es por ello por lo que el efecto del tiempo de mantenimiento tras la última deformación (a 900 °C) es más significativo en el acero Nb.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO (MAT2012-31056) y a la Comisión Europea (RFSR-CT-2013-00007) la financiación otorgada para el presente estudio.

Referencias

[1] S.G. Jansto: New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels Conf., Buenos Aires, 2008, TMS, Warrendale, PA, 1313 1326.

[2] N. Isasti, D. Jorge-Badiola, M. L. Taheri y P. Uranga, Phase transformation study in Nb-Mo microalloyed steels using dilatometry and EBSD quantification, Metallurgical and Material Transactions A, vol. 44, 2013, 3552-3563.

[3] B.M. Huang, J.R. Yang y C.Y. Huang, The synergistic effect of niobium-molydenum additions on the microstructure of low-carbon bainitic steel, Fundamentals and applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels - Volume 2, Edited by H Mohrbacher, CBMM, IMOA and TMS, 2015, 29-51.

[4] P. Cizek, B.P. Wynne, C.H.J. Davies y P.D. Hodgson, The Effect of Simulated Thermomechanical Processing on the Transformation Behavior and Microstructure of a Low-Carbon Mo-Nb Linepipe Steel, Metallurgical and Material Transactions A, vol. 46A, 2015, 407-425.

[5] T. Tomida, N. Imai, K. Miyata, S. Fukushima, M. Yoshida, M. Wakita, M. Etou, T. Sasaki, Y. Haraguchi y Y. Okada, Grain Refinement of C-Mn Steel to 1 m by Rapid Cooling and Short Interval Multi-pass Hot Rolling in Stable Austenite Region, ISIJ International, vol. 48, 2008, 1148-1157.

[6] H.S. Zurob, C.R. Hutchinson, Y. Brechet y G. Purdy, Modeling recrystallization of microalloyed austenite: effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization, Acta Materialia, vol. 50, 2002, 3075 3092.

[7] W.B. Lee, S.G. Hong, C.G. Park, K.H. Kim y S.H. Park, Modeling recrystallization of microalloyed austenite: effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization, Acta Materialia, vol. 50, 2002, 3075 3092.

[8] Atlas for Bainitic Microstructures, T. Araki, I. Kozasu, H. Tankechi, K. Shibata, M. Enomoto y H. Tamehiro, eds. ISIJ Vol. 1, 1992.

[9] N. Isasti, D. Jorge-Badiola, M. L. Taheri y P. Uranga, Microstructural and Precipitation Characterization in Nb-Mo Microalloyed Steels: Estimation of the Contributions to the Strength, Metals and Materials International, vol. 20, 2014, 807-817.

[10] A. Iza-Mendia y I. Gutiérrez, Generalization of the existing relations between microstructure and yield stress from ferrite pearlite to high strength steels, Materials Science and Engineering A, vol. 561, 2013, 40-51.

[11] P. Cizek, B.P. Wynne, C.H.J. Davies, B.C. Muddle y P.D. Hodgson, Effect of Composition and Austenite Deformation on the Transformation Characteristics of Low-Carbon and Ultralow-Carbon Microalloyed Steels, Metallurgical and Material Transactions A, vol. 33A, 2002, 1331-1349.

Ponencia presentada en el XIV Congreso Tratermat de O Porriño (Septiembre 2015). Publicada con la autorización expresa de la Dirección del Congreso y los autores.

Key Engineering Materials
ISSN: 1662-9809, Vol. 716, pp 281-290
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.716.281
© 2016 Trans Tech Publications, Switzerland

Submitted: 2016-01-29
Revised: 2016-06-28
Accepted: 2016-07-06

Effect of the Time between Last Deformation Pass and Accelerated Cooling on the Mechanical Properties in Nb and Nb-Mo Microalloyed Steels

Gorka Larzabal[1,a], Nerea Isasti[1,b] Jose M. Rodriguez-Ibabe[1,c], Isabel Gutiérrez[1,d] and Pello Uranga[1,e*]

[1] CEIT and Tecnun (Univ. of Navarra), San Sebastian, Basque Country, Spain

[a]glarzabal@ceit.es, [b]nisasti@ceit.es, [c]jmribabe@ceit.es, [d]igutierrez@ceit.es, [e]puranga@ceit.es

Keywords: Ferrite Grain Refinement, Strength, Toughness, Niobium, Molybdenum.

Abstract. The microstructural refinement induced when the holding time between last deformation pass and accelerated cooling is reduced, affects the mechanical properties in low carbon Nb and Nb-Mo microalloyed steels. Plane strain compression tests were performed and mechanical property samples machined in order to quantify this effect using tensile and Charpy impact tests. A complete microstructural characterization was carried out using electron backscattered diffraction (EBSD) measuring unit size distributions and homogeneity of complex microstructures. The synergetic combination of Nb and Mo elements modifies the final microstructures and, therefore, affects the contribution of different strengthening mechanisms, such as substructure, precipitation hardening and dislocation density. Even though strength is not clearly affected by the reduction of the holding time after the last deformation pass, Charpy properties are considerably improved in the case of the Nb steel. The presence of MA islands in the Nb-Mo steel limits the beneficial effect of the microstructural refinement and toughness remains unmodified.

Introduction

In response to the current demands in fields such as gas and oil transportation pipes, offshore structures, and naval application, and in order to meet simultaneously the requirements of high strength and toughness at low temperatures, new advanced steels are being developed [1]. Suitable combinations of microalloying additions in combination with the optimizing thermomechanical processing schedule is needed for the purpose of contributing to an increase in strength through grain size refinement, solid solution strengthening, precipitation hardening and dislocation strengthening. In the current context, Nb-Mo microalloyed steels are suitable for achieving the mentioned requirements. It is widely known that Nb is able to induce strain accumulation in the austenite prior to transformation, providing notorious microstructural refinement [2]. Mo addition, on the other hand, enhances the formation of complex non-polygonal transformation products [3,4]. Although strength can be increased by different ways, microstructural refinement is the only mechanism that improves simultaneously strength and toughness properties. Therefore, the careful design of chemical composition in conjunction with process parameters is of paramount importance. Some authors have reported a dramatic effect in grain refinement by accumulating strain in austenite and reducing the time interval between the finish rolling and the start of accelerated cooling at the run-out table [5]. In this way, the recovery of dislocations is effectively suppressed, preserving the stored energy in austenite which is expected to enhance the density of nuclei during subsequent transformation. Nevertheless, it has to be expected that the degree of recovery would also depend on the composition. Microalloying elements, for example, could retard recovery process through solute drag effects on dislocation mobility [6]. Thus, the sensitivity of the microstructure to the time elapsed after the last deformation pass could vary from steel to steel.

The present work takes into consideration two different steels and is largely focused on the relationship between process conditions (time after last deformation and coiling temperatures), mechanical properties (tensile and impact toughness) and microstructure.

Experimental

In this study, two low carbon Nb and Nb-Mo microalloyed steels are studied. The chemical compositions of the steels are listed in Table 1.

Table 1 Chemical composition of the steels.

Steel	C	Mn	Si	P	S	Nb	Mo	Al	N
Nb	0.04	1.55	0.20	0.017	0.006	0.034	-	0.010	0.005
Nb-Mo	0.05	1.60	0.21	0.019	0.007	0.035	0.2	0.020	0.004

The plane strain compression specimens (60 mm long, 30 mm wide and 13.5 mm thick) were reheated at 1200 ºC for 5 minutes followed by a multipass deformation sequence. Two deformations (ε=0.4) one at 1100 ºC and the other one at 1000 ºC were designed in order to ensure a fine recrystallized austenite. Afterwards, the specimens were deformed (ε=0.4) at 900 ºC which is below the non-recrystallized temperature, followed by a holding time (t) of 0 or 10 s. After the holding time, the samples were cooled down at 10 ºC/s to three different coiling temperatures of 700 ºC, 600 ºC and 500 ºC. Coiling was simulated by holding the samples for 90 min followed by slow cooling in the furnace to room temperature at 1 ºC/s.

The strain distributes heterogeneously through the section of compression specimen, as a result of friction and specimen geometry. Therefore, the specimens used for the microstructural characterization were obtained from the central part of the plane strain compression specimens, in order to reduce strain gradient [7].

Apart from general microstructural characterization by means of Optical Microscopy (OM) and Field-Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM), Electron Backscattered Diffraction (EBSD) scans were performed for all samples, in order to quantify the crystallographic features. The samples were polished down to 1 μm and the final polishing was performed with colloidal silica. Orientation imaging microscopy was carried out on the Philips XL30CP SEM with W-filament, using TSL (TexSEM Laboratories, UT) equipment. Different scan step sizes were defined depending on the resolution needed, varying from 0.2 μm for bainitic microstructures to 0.4 μm for ferritic microstructures. The total scanned area was about 200x200 μm^2.

Cylindrical tensile specimens having a gauge length of 17 mm and a diameter of 4 mm were machined from the plane strain compression samples. The tensile tests were performed at room temperature and, with a strain rate of 10^{-3} s^{-1} on an Instron testing machine under strain control. The 0.2 % proof stress and the ultimate tensile strength were determined as the mean value of two tests for each condition. Charpy tests were performed in a Tinius Olsen Model Impact 104 pendulum impact tester with maximum capacity of 410 J. Subsize specimens were machined from the central area of the plane compression samples.

Results and discussion

Metallographic Characterization. A detailed microstructural characterization of each sample was carried out so as to evaluate the effect of chemical composition, coiling temperature and holding time after last deformation, the details of which can be found elsewhere [8]. In brief, a key point is that in Nb microalloyed steel, when a high coiling temperature is applied, the microstructure is composed by polygonal ferrite (PF) and degenerated pearlite (DP). DP appears instead of lamellar pearlite due to an insufficient diffusion of carbon. A combination between quasipolygonal ferrite (QF) and granular ferrite (GF) is formed when coiling temperature decreases. Nevertheless, the microstructures in the Nb-Mo steel differ from the ones in Nb steel. For the highest coiling temperature, apart from PF, martensite-austenite (MA) microconstituent is obtained. At the intermediate coiling temperature of 600 ºC, the microstructure is mainly formed by a mixture of QF+GF, even if MA islands are also observed. Conversely, at lowest coiling temperature of 500 ºC,

a fine microstructure of QF and GF units is formed, and no presence of MA regions retained between transformed phases is detected.

In order to deepen into the link between the variation of holding time after last deformation and microstructural modification, crystallographic unit size distributions were measured using the EBSD scans. Different examples that illustrate the differences are shown in Fig. 1, where inverse pole figures maps are plotted for the Nb (a, b) and Nb-Mo (c, d) steels, coiled at 700 ºC. Fig. 1a and c correspond to a cooling delay time of 10 s, while Fig. 1b and d are related to immediate cooling (t = 0 s). In the Nb steel a combination between polygonal ferrite and pearlite is obtained for both holding times. In the Nb-Mo steel, the microstructure is also mainly formed by PF grains, even if martensite-austenite (MA) microconstituent is also observed in both samples (holding time of 0 s and 10 s). In reference to the influence of holding time after the last deformation, an important refinement in the crystallographic units is observed when the holding time is reduced from 10 to 0 s for both steels.

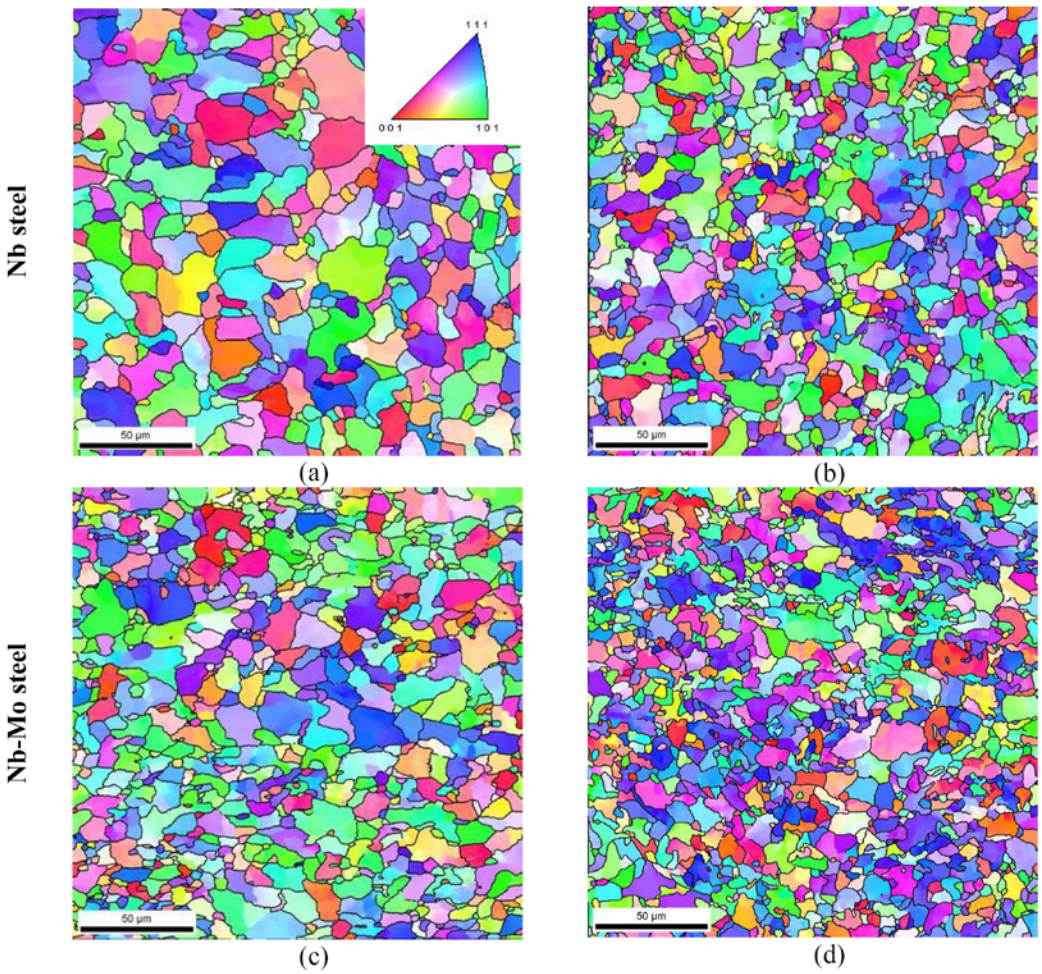


Fig. 1 IPF (Inverse Pole Figure) maps obtained by EBSD in Nb and Nb-Mo steels at a coiling temperature of 700 ºC: (a)(c) holding time of 10 s and (b)(d) holding time of 0 s.

The influence of coiling temperature, chemical composition and holding time after last deformation on the mean unit size is shown in Fig. 2. In Fig. 2a and b, mean unit size using low and high angle misorientation criterion are considered, respectively. As a general trend, for both misorientation criteria, the mean unit size decreases as the coiling temperature decreases. The drop

in the mean unit size is mainly observed when the coiling temperature is reduced from 700 ºC to 600 ºC (see Fig. 2a and b). Low angle grain boundaries are considered effective in controlling strength properties (yield and tensile strength), acting as a barrier to dislocation movement. However, high angle unit sizes provide an effective obstacle to brittle crack propagation and control toughness properties.

The effect of chemical composition on the ferrite refinement is evident for both misorientation criteria. It is observed that smaller unit sizes are formed when the steel contains Mo for both holding times, mainly for high coiling temperature (700 ºC). For example, considering the low angle misorientation criterion, when a holding time of 10 s is applied, mean unit sizes of 6.8 µm and 5.0 µm are obtained, in the Nb and Nb-Mo steels, respectively. Nevertheless, for lower coiling temperatures (600 ºC and 500 ºC) the effect of Mo addition on microstructural refinement is reduced, that can be attributed to the production of a more bainitic microstructure.

In reference to the influence of holding time after last deformation, it is observed that the contribution of this time in the microstructural refinement is only evident at high coiling temperature (700 ºC) for Nb and Nb-Mo steels. For a lower coiling temperature of 600 ºC, in Nb steel slightly finer unit sizes are measured when the holding time is decreased from 10 to 0 s, even if in Nb-Mo steel the beneficial effect of the reduction of holding time is not observed.

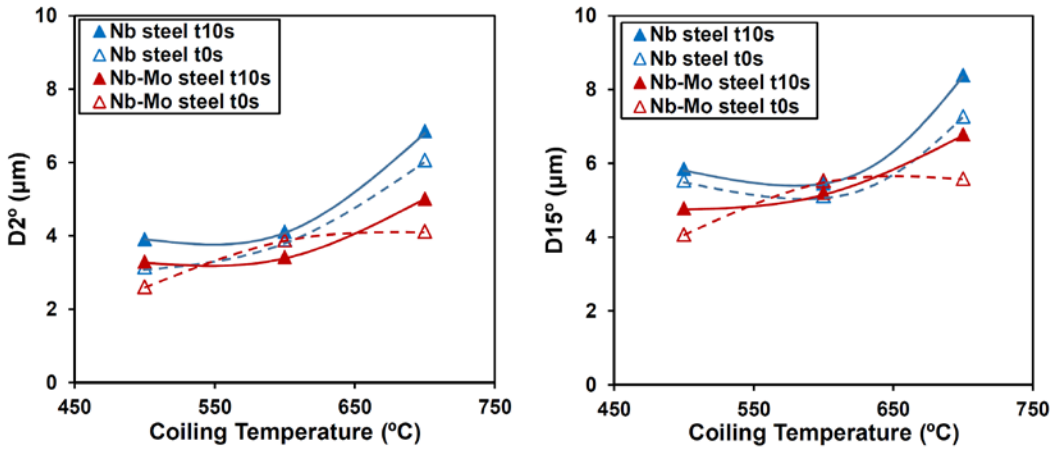


Fig. 2 Influence of coiling temperature, chemical composition (addition of Mo) and holding time after last deformation (0 s and 10 s) on the average unit size for both steels, using different threshold misorientation criterion: (a) low angle (2º) and (b) high angle misorientation criterion (15º).

In addition to the average unit size distribution, an important improvement in the homogeneity of the microstructure is also observed in Fig. 1. In Fig. 3 high angle unit size distributions obtained from EBSD scans are plotted in terms of accumulated area fraction, in order to better identifing coarse grains that could affect the toughness behavior. The accumulated area fraction distributions are shown for both steels coiled at 700ºC and both holding times. The microstructural refinement achieved when the holding time is reduced, is reflected in the shift of the accumulated fraction curves towards smaller grain sizes. Moreover, for the Nb microalloyed steel, the improvement in microstructural homogeneity is more pronounced as the tail of the coarsest grains is substantially removed.

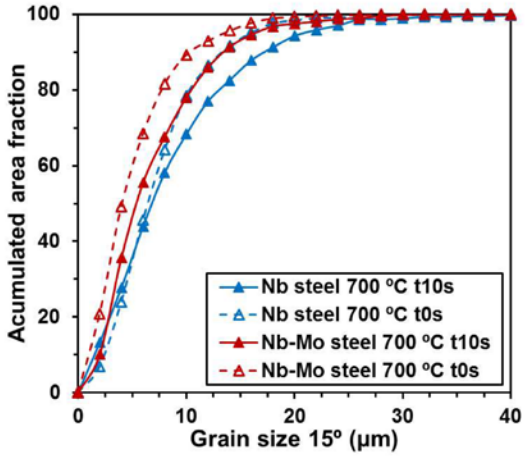
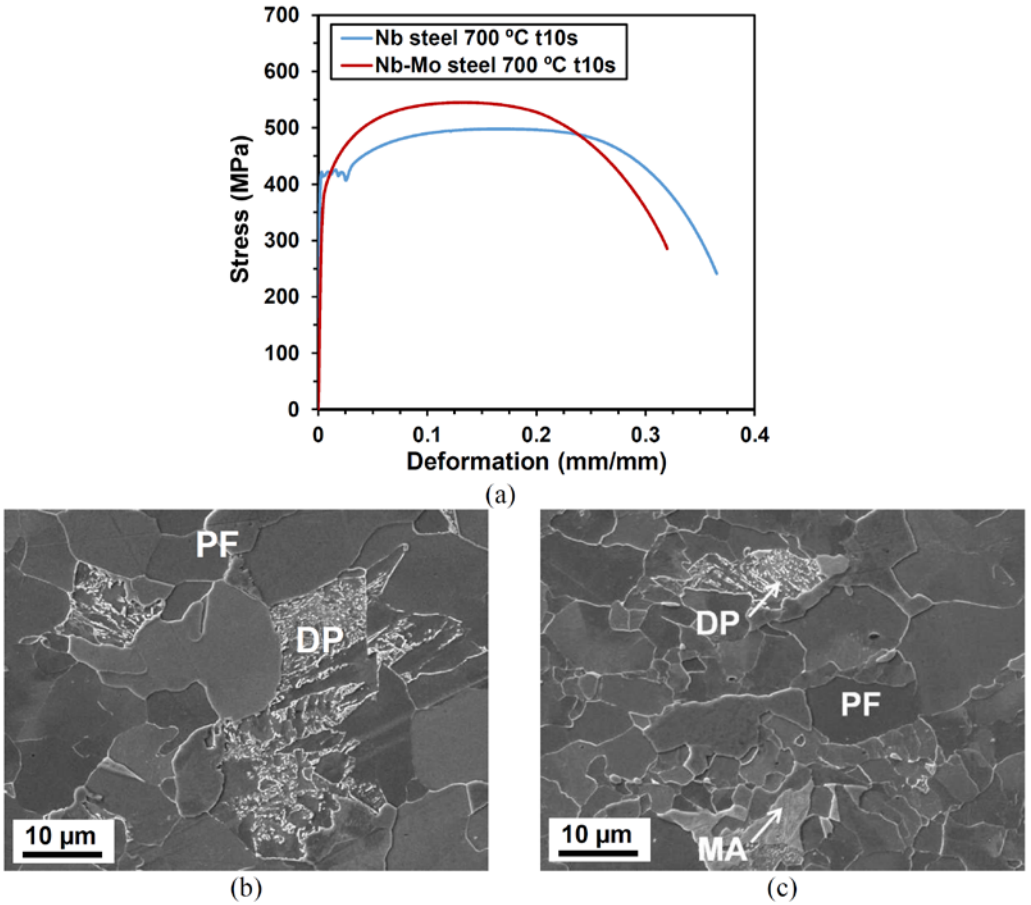


Fig. 3 Accumulated area fraction distributions (defined using the 15º misorientation criterion) plotted for both steels (Nb and Nb-Mo) and both holding times before last deformation (0 and 10 s), after a coiling temperature of 700ºC.

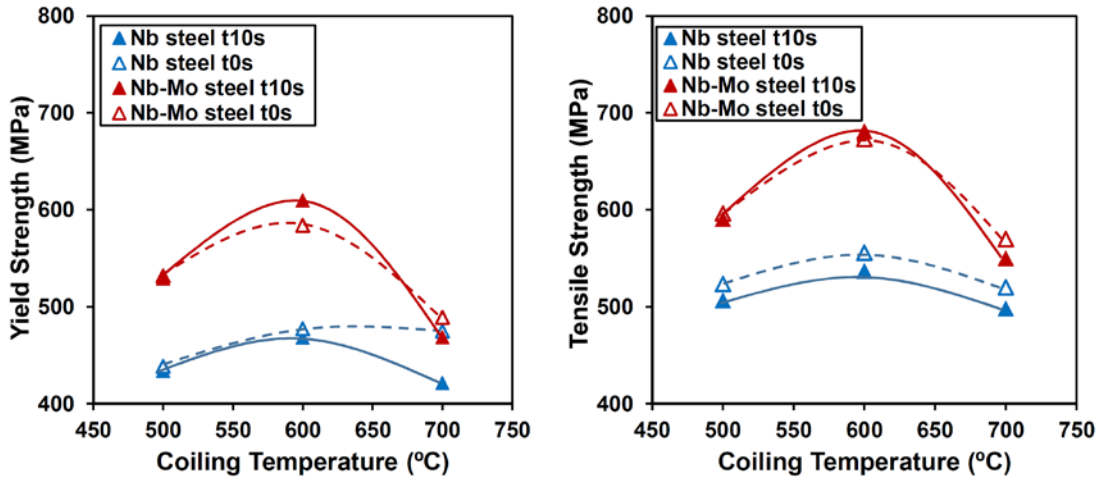
Effect of composition and holding time on tensile properties. Stress-strain curves were obtained from room temperature tensile tests. In Fig. 4a curves corresponding to Nb and Nb-Mo steels and the coiling temperature of 700 ºC (holding time of 10 s) are shown. The microstructures formed in Nb and Nb-Mo steels are presented in Fig. 4b and c, respectively. It is evident that the addition of Mo leads to higher yield and tensile strengths and lower elongation (see Fig. 4a). Furthermore, when Mo is added, the shape of the curve is also modified due to the presence of MA islands within a non-polygonal ferrite matrix (see Fig. 4c), leading to a continuous yielding behavior. Conversely, the Nb steel, which is characterized by the formation of ferrite-pearlite microstructures without MA (see Fig. 4b), presents a discontinuous yielding behavior. It is reported that a higher volume fraction of secondary phases causes mobile dislocations at boundaries between the MA regions and nearby soft phases (polygonal ferrite) [9].

Tensile data (yield strength and tensile strength) are plotted in Fig. 5a and b as a function of coiling temperature for both chemical compositions and holding times after last deformation. Similar trends are observed in both tensile properties. In the steel containing only Nb the yield strength remains approximately constant over the entire range of coiling temperatures. Similar behavior is observed in the tensile strength evolution. However, a different trend can be highlighted when Mo is added. The addition of Mo promotes an increase in the tensile properties (both yield and tensile strength) mainly at intermediate (600 ºC) and to a lesser extent at low (500 ºC) coiling temperatures. Similar trends were previously reported elsewhere [10], that can be associated with the presence of a higher fraction of fine precipitates at intermediate coiling temperatures (600 ºC). In terms of the effect of holding time after the last deformation pass, as commented before, its influence is only observable for the Nb microalloyed steel, but quite moderate. The strengthening effect of decreasing the holding time is even less evident in the steel containing Mo.



(a) (b) (c)

Fig. 4 (a) Engineering tensile curves obtained for Nb and Nb-Mo steels (holding time of 10 s). FEG-SEM micrographs corresponding to (b) Nb steel (PF+DP) and (c) Nb-Mo steel (PF+DP+MA) coiled at 700 ºC (t= 10 s).



(a) (b)

Fig. 5 Evolution of the (a) yield strength and (b) tensile strength as a function of the coiling temperature for both steels (Nb and Nb-Mo) and both holding times (10 s in solid lines and 0 s in broken lines).

Contributions to strength. The yield strength of low carbon microalloyed steels can be expressed as a combination of different contributions. Although the most widely used approach is based on a linear summation of the contributions, several non-linear relationships, which consider the interaction of different strengthening mechanisms, have also been reported in the literature [10]. In the present work, an equation proposed by Yakubtsov et al. [11] was selected (see Table 2). In previous works a suitable correlation between experimental and calculated yield strength values has been shown in low carbon microalloyed steels [10]. The individual contribution of solid solution (σ_{ss}), grain size (σ_{gs}), dislocations (σ_ρ), and secondary phase presence (σ_{MA}) are listed in Table 2. For this study, and due to the lack of an accurate measurement of precipitate volume fraction, the contribution of fine precipitation (σ_{ppt}) was estimated by subtracting the strengthening associated to lattice friction, grain size, solute, dislocation and MA islands from the experimental yield strength. A more detailed description of the expressions used in this estimation may be found in Ref [10].

Concerning solid solution strengthening, free nitrogen is assumed to be precipitated as part of the undissolved and the strain induced niobium carbonitrides and consequently, free nitrogen is not expected to contribute to the strength in both steels [12]. In reference to the contribution of grain size, the approach reported by Iza-Mendia et al. has been adopted [13]. Low and high angle boundary fractions (f_i) and mean unit size considering the low angle misorientation criterion (d_{2^o}), plotted in Fig. 2a, were applied. The contribution of dislocations to the strength was evaluated through the analysis of the local misorientation gradients within a given region by means of Kernel Average Misorientation (KAM) obtained by EBSD. For that purpose, the approach proposed by Kubin and Mortensen is considered (Eq. 4) [15] and the same methodology already discussed in Refs. [14,15] has been used. The Kernel Average Misorientation for $\vartheta<2^o$ and Kernel for second neighbor have been taken into account. The length related to Kernel parameter (u) is 1.86 times the step size. In order to minimize the frequent overestimation made on the Kernel determined by means of Conventional EBSD, the measurements have been corrected using a recently proposed correlation between High Resolution-EBSD and Conventional-EBSD for ferrite [16]. For the Nb-Mo steel, the strengthening due to MA islands has also to be taken into account [17].

Table 2 Expressions to estimate the relative contributions to the yield strength: lattice friction stress (σ_0), solid solution (σ_{ss}), grain size (σ_{gs}), dislocation density (σ_ρ), MA islands (σ_{MA}), and precipitation (σ_{ppt}).

Expression	Eq.	Ref.
General: $\sigma_y = ((\sigma_0 + \sigma_{ss} + \sigma_{ppt} + \sigma_{MA})^2 + \sigma_\rho{}^2 + \sigma_{gs}{}^2)^{0.5}$	Eq. 1	[11]
Solid solution: $\sigma_{ss} = \sigma_0 + 32.3Mn + 83.2Si + 11Mo + 354\ (\%N_{free})^{0.5}$	Eq. 2	[12]
Grain size: $\sigma_{gs} = 1.05\alpha M\mu\sqrt{b}\left[\sum_{2\le\theta_i\le15^o} f_i\sqrt{\theta_i} + \sqrt{\frac{\pi}{10}}\sum_{\theta_i\ge15^o} f_i\right]\cdot d_{2^o}{}^{-0.5}$	Eq. 3	[13]
Dislocations: $\sigma_\rho = \alpha M\mu b\sqrt{\rho}$, where $\rho = \frac{2\vartheta}{ub}$	Eq. 4	[14,15]
MA islands: $\sigma_{MA} = 900 f_{MA}$	Eq. 5	[17]
Precipitation: $\sigma_{ppt} = 10.8\frac{f_v^{0.5}}{x} ln(\frac{x}{6.125\cdot10^{-4}})$	Eq. 6	[18]

The individual strengthening contributions, according to the approach proposed by Yakubtsov et al. [11] (Eq. 1), are plotted in Fig. 6 for both chemical compositions and coiling temperatures. The two most predominant strengthening mechanisms are related respectively to grain size refinement and fine precipitation. Furthermore, higher contribution of precipitation is achieved for the Nb-Mo

steel. Preliminary precipitation characterization carried out by means of transmission electron microscopy suggests that although similar mean precipitate sizes are measured in both steels (at different coiling temperatures), higher precipitate fractions are achieved when Mo is added. This agrees with the results in Fig. 6 that also show that the highest contribution of precipitation is reached at the intermediate coiling temperature of 600 ºC in the Nb-Mo microalloyed steel. Concerning the term related to the microstructural unit size refinement, Fig. 6 shows that the reduction of coiling temperature leads to an increment of its contribution in both steels.

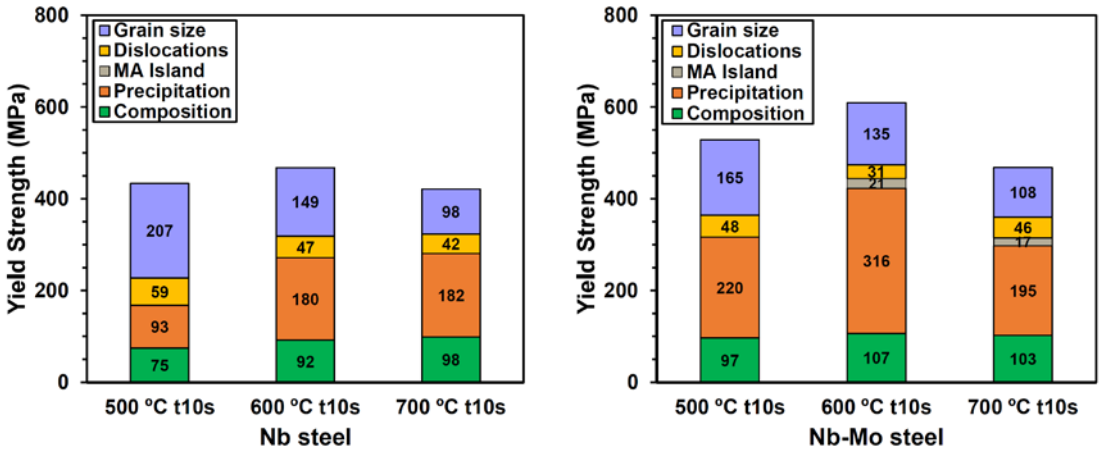


Fig. 6 Individual contributions (grain size, dislocations, MA islands, precipitation and composition) weighted according to Eq. 1 for both steels and different coiling temperatures (holding time of 10 s): (a) Nb steel and (b) Nb-Mo steel.

Toughness properties. Charpy tests were performed with the purpose of evaluating the effect of coiling temperature and holding time after the last deformation pass on toughness properties. In Fig. 7, the Charpy absorbed energy curve is plotted for Nb and Nb-Mo steels coiled at 700 ºC, after 0 s and 10 s delay times at 900 ºC. The experimental points were fitted using the modified hyperbolic tangent fitting algorithm proposed by Wallin [19]. Regarding the influence of the holding time after last deformation, the results corresponding to Nb steel (see Fig. 7) show that the reduction of the holding time improves toughness by shifting the impact transition curve to lower temperatures. Therefore, in Nb microalloyed steel, as holding time decreases, better toughness properties are achieved. This improvement can be related to the observed refinement of high angle boundary units when holding time is reduced from 10 s to 0 s (see Fig. 2b). Furthermore, the unit size distributions plotted in Fig. 3 reveal the formation of a more heterogeneous microstructure in the Nb steel, for a 10 s delay time. The combination of a smaller average grain size and a more homogeneous structure promotes the improvement of the impact toughness property.

Nevertheless, such an improvement is not evident in the steel containing Mo. In that case, the refinement of the microstructure when holding time is reduced from 10 s to 0 s is not strong enough to achieve the enhancement of toughness properties. This can be associated with the presence of hard secondary phases (MA islands) that negatively affects impact toughness. The fractographic analysis of broken samples confirms the fact that MA islands are the triggers for the brittle fracture.

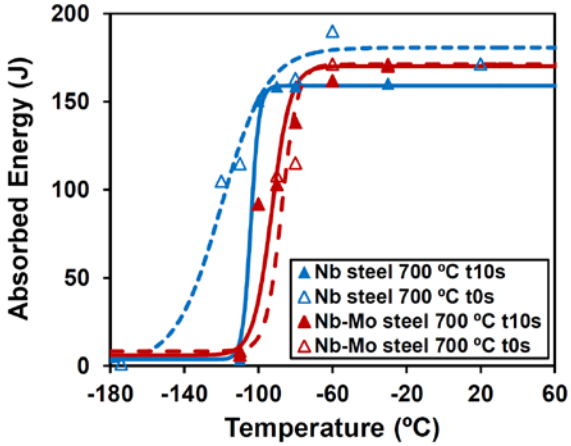


Fig. 7 Absorbed energy as a function of test temperature for Nb and Nb-Mo steels and both holding times (holding times of 10 s in solid lines and 0 s in broken lines) using a coiling temperature of 700 ºC.

Conclusions

This study reveals that the holding time between the last deformation pass and the accelerated cooling mainly affects the toughness achieved in the Nb steel. The refinement of the "cleavage unit size" associated to the high angle boundary unit size is the mechanism controlling this improvement. In the case of the Nb-Mo steel, the sluggish recovery kinetics due to Mo solute drag and also the presence of MA islands reduces the impact of the delay time on the final microstructure refinement and mechanical properties. This fact might suggest that the strategy of shortening the time between the last rolling pass and the accelerated cooling in the cooling bed will be especially beneficial for toughness improvement in Nb microalloyed steels and more generally CMn steels with a low amount of alloying elements affecting high temperature recovery.

Acknowledgements

The financial support of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MAT2012-31056) is gratefully acknowledged. The authors also acknowledge a research grant from the European Commission Research Fund for Coal and Steel (RFSR-CT-2013-00007) as well as the financial support of the Basque Government (PI-2014-1-129).

References

[1] S.G. Jansto, Niobium-bearing steel development for value-added structural applications, New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels Conf., Buenos Aires, 2008, TMS, Warrendale, PA, pp. 1313-1326.

[2] N. Isasti, D. Jorge-Badiola, M. L. Taheri, P. Uranga, Phase transformation study in Nb-Mo microalloyed steels using dilatometry and EBSD quantification, Metall. Mater. Trans. A. 44 (2013) 3552-3563.

[3] B.M. Huang, J.R. Yang, C.Y. Huang, The synergistic effect of niobium-molybdenum additions on the microstructure of low-carbon bainitic steel, Fundamentals and applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels - Vol 2, Eds. H Mohrbacher, CBMM, IMOA and TMS, 2015, pp. 29-51.

[4] P. Cizek, B.P. Wynne, C.H.J. Davies, P.D. Hodgson, The Effect of Simulated Thermomechanical Processing on the Transformation Behavior and Microstructure of a Low-Carbon Mo-Nb Linepipe Steel, Metall. Mater. Trans. A. 46 (2015) 407-425.

[5] T. Tomida, N. Imai, K. Miyata, S. Fukushima, M. Yoshida, M. Wakita, M. Etou, T. Sasaki, Y. Haraguchi, Y. Okada, Grain Refinement of C-Mn Steel to 1 μm by Rapid Cooling and Short Interval Multi-pass Hot Rolling in Stable Austenite Region, ISIJ Int 48 (2008) 1148-1157.
[6] H.S. Zurob, C.R. Hutchinson, Y. Brechet, G. Purdy, Modeling recrystallization of microalloyed austenite: effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization, Acta Mater. 50 (2002) 3075-3092.
[7] P. Uranga, I. Gutiérrez, B. López, Determination of recrystallization kinetics from plane strain compression tests, Mater. Sci. Eng. A. 578 (2013) 174-180.
[9] G. Larzabal, N. Isasti, J.M. Rodriguez-Ibabe, P. Uranga, Relevance of time between last deformation pass and accelerated cooling on the microstructural refinement in Nb and Nb-Mo microalloyed steels, Contributed Papers from Materials Science and Technology (MS&T) 2015, October 4 – 8, 2015, Greater Columbus Convention Center, Columbus, Ohio, USA, pp. 981-988.
[9] S.K. Kim, Y.M. Kim, Y.J. Lin, N.J. Kim, Proceeding of 15th Conference On Mechanical Behaviors of Materials, Korea Institute of Metals and Materials, Seoul, Korea, 2001, pp. 177-186.
[10] N. Isasti, D. Jorge-Badiola, M.L. Taheri, P. Uranga, Microstructural Features Controlling Mechanical Properties in Nb-Mo Microalloyed Steels. Part I: Yield Strength. Metall. Mater. Trans. 45A (2014) 4960-4971.
[11] I.A. Yakubtsov, J.D. Boyd, W.J. Liu, E. Essadiqui, 42nd Mechanical Working and Steel Processing Conference, Iron and Steel Society/AIME, Toronto, ON, 2000, pp. 429-39.
[12] F. B. Pickering and T. Gladman, Metallurgical Developments in Carbon Steels, Special Report No. 81, Iron and Steel Institute, London, UK (1963).
[12] A. Iza-Mendia, I. Gutiérrez, Generalization of the existing relations between microstructure and yield stress from ferrite–pearlite to high strength steels, Mater. Sci. Eng. A. 561 (2013) 40-51.
[14] M. Calcagnotto, D. Ponge, E. Demir, D. Raabe, Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD, Mater. Sci. Eng. A. 257 (2010) 2738-2746.
[15] L. P. Kubin, A. Mortensen, Geometrically necessary dislocations and strain-gradient plasticity: a few critical issues, Scripta Mater. 48 (2003) 119-125.
[16] N. Isasti, D. Jorge-Badiola, J. Alkorta, P. Uranga, Analysis of Complex Steel Microstructures by High-Resolution EBSD, JOM 68 (2016) 215-223.
[17] M. E. Bush, P. M. Kelly, Strengthening mechanisms in bainitic steels, Acta Met. 19 (1971) 1363-1372.
[18] T. Gladman, Precipitation hardening in metals, Mater. Sci. Technol. 15 (1999) 30-36.
[19] K. Wallin, Modified tanh fitting algorithm for charpy impact data, In; Research Seminar on economical and safe application of modern steels for pressure vessels, 2003, Aachen, Germany.

Contributed Papers from Materials Science and Technology (MS&T) 2015
October 4 – 8, 2015, Greater Columbus Convention Center, Columbus, Ohio, USA
Copyright © 2015 MS&T15®

RELEVANCE OF TIME BETWEEN LAST DEFORMATION PASS AND ACCELERATED COOLING ON THE MICROSTRUCTURAL REFINEMENT IN Nb AND Nb-Mo MICROALLOYED STEELS

G. Larzabal, N. Isasti, J.M. Rodriguez-Ibabe and P. Uranga

CEIT and Tecnun (Univ. of Navarra), San Sebastian, Basque Country, Spain

Keywords: ferrite grain refinement, Niobium, Molybdenum, recovery, EBSD, physical modeling

Abstract

The influences of coiling temperature, chemical composition and holding time after last deformation on the final microstructure were analyzed in low carbon Nb and Nb-Mo microalloyed steels by laboratory simulation tests. A complete microstructural characterization was performed using electron backscattered diffraction (EBSD) in order to measure unit size distributions and homogeneity of complex microstructures. The addition of Mo and the reduction of coiling temperature promote the presence of non-polygonal phases, increasing substructure formation, as well as grain size refinement. When the holding time between last deformation pass and accelerated cooling is reduced, microstructural refinement is promoted in the Nb microalloyed steel while unit size distributions show little variation for the Nb-Mo steel. This different behavior might be related to the effect of Mo on the recovery kinetics during the holding time after last deformation. Molybdenum reduces the dislocation mobility and therefore, the effect of recovery is less evident.

Introduction

Over the last years, new generations of microalloyed steels are being developed in order to meet the increasing requirements and high strength-toughness properties, in fields such as gas and oil transportation pipes, offshore structures, and naval application [1]. Suitable combinations of microalloying additions in conjunction with the optimizing thermomechanical processing schedule is needed in order to contribute to an increase in strength through grain size refinement, solid solution strengthening, precipitation hardening and dislocation strengthening. In the current context, Nb-Mo microalloyed steels are one of the most promising so as to meet high strength and toughness properties simultaneously. Nb is well known because of its ability to induce strain accumulation in the austenite prior to transformation, providing finer microstructures with enhanced mechanical properties [2]. On the other hand, Mo promotes the formation of more complex non-equiaxed transformation products, leading to an additional strength improvement [3,4]. Even though the combination of different strengthening mechanisms leads to the increasing of strength, toughness may be impaired, being microstructural refinement the only mechanism that improves simultaneously strength and toughness properties. Therefore, special efforts have been dedicated to the development of new thermomechanical controlled processes that promote an additional grain refinement. Some authors have reported a dramatic effect in grain refinement by reducing the interval between the finish rolling and the start of rapid cooling [5]. In this case, the recovery of dislocations is effectively suppressed by the reduction of time

between last deformation and accelerated cooling, causing an additional refinement of the final microstructure. Furthermore, it is known microalloying elements in solution could retard recovery process through solute drag effects on dislocation mobility [6]. In addition, Mo suppresses the annihilation of dislocation at high temperature, leading to a retard in the recovery kinetics [7]. In the present work, dilatometry tests were carried out modifying the final coiling temperature and the time between last deformation pass and accelerated cooling, so as to generate different microstructures. A systematic characterization study relating the influence of coiling temperature, composition and holding time after last deformation on the crystallographic unit sizes has been performed by means of EBSD. Furthermore, in order to a better understanding on the link between the variation of holding time and microstructural modification, stress relaxation tests were performed in Nb and Nb-Mo microalloyed steels, providing the contribution of recovery during the holding time after the last deformation.

Experimental

The chemical compositions of the steels studied are shown in Table 1. In the present study, two low carbon Nb and Nb-Mo microalloyed steels were selected.

Table 1 Chemical composition of the steels.

Steel	C	Mn	Si	P	S	Nb	Mo	Al	N
Nb	0.04	1.55	0.20	0.017	0.006	0.034	-	0.010	0.0160
Nb-Mo	0.05	1.60	0.21	0.019	0.007	0.035	0.2	0.020	0.0070

Uniaxial compression tests and stress relaxation tests were performed in a Bähr DIL805D deformation dilatometer. Solid cylinders with a diameter of 5 mm and a length of 10 mm were employed. The specimens were subjected to the thermomechanical schedule depicted schematically in Figure 1. The schedule included reheating at 1200 ºC for 5 minutes followed two deformations (ε=0.4) at 1100 ºC and 1000 ºC, in order to ensure a fine recrystallized austenite. Afterwards, the specimens were deformed at the non-recrystallized temperature region at 900 ºC (ε=0.4). After this deformation, two holding times (t) of 0 and 10 s were defined. And then, the samples were cooled down at 30 ºC/s to different coiling temperatures ranging from 450 ºC to 700 ºC, so as to evaluate the influence of coiling temperature in the final microstructures. The isothermal maintenance of 90 minutes at the coiling temperature was followed by a controlled cooling at 1 ºC/s to room temperature. Stress relaxation tests were carried out at 900 ºC, using a relaxation time of 10000 s. Prior to the tests, the machine and tool stiffness were determined and the relaxation curves corrected by the corresponding values.

In order to quantify the crystallographic features, Electron Backscattered Diffraction (EBSD) scans were performed for all samples. The samples were polished down to 1 μm and the final polishing was performed with colloidal silica. Orientation imaging microscopy was carried out on the Philips XL30CP SEM with W-filament, using TSL (TexSEM Laboratories, UT) equipment. Different scan step sizes were defined depending on the resolution needed, varying from 0.2 μm for bainitic microstructures to 0.4 μm for ferritic microstructures. The total scanned area was about 200x200 μm^2.

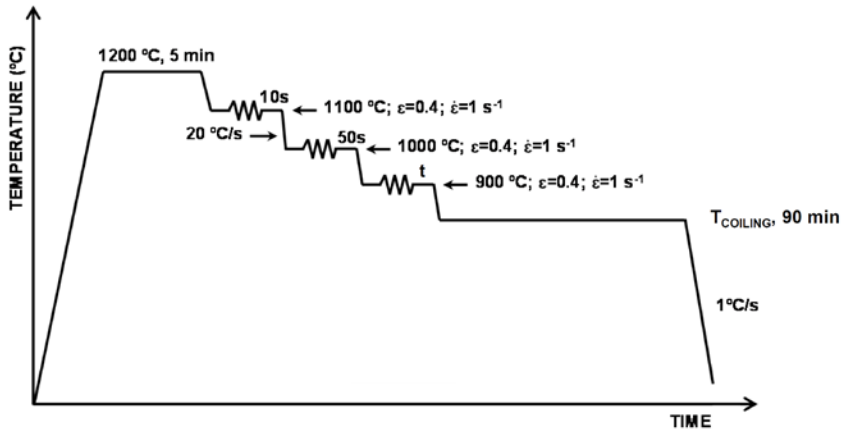


Figure 1 Schematics of the thermomechanical schedules performed at the dilatometer.

Results and discussion

The microstructures of the specimens obtained for the different coiling temperatures and compositions were analyzed both by optical and scanning electron microscopy. As an example, in Figure 2, optical micrographs for the Nb and Nb-Mo steel specimens obtained after a 700 ºC coiling treatment and the two holding times of 0 and 10 s at 900 ºC are shown. For the Nb steel (Figure 2a and b), a Polygonal Ferrite (PF) microstructure is formed for both holding times, even if the microstructure for the 0 s holding time (Figure 2b) shows some non-polygonal features for the ferritic grains. In the Nb-Mo steel, the microstructure is also mainly formed by PF grains, even if Martensite-Austenite (MA) microconstituent is observed in both samples (Figure 2c and d). For different coiling temperatures, and after a detailed analysis using FEGSEM, a gradual shift from high coiling temperature phases such as Polygonal Ferrite (PF) to lower coiling temperature phases, such as Quasipolygonal Ferrite (QF) and Granular Ferrite (GF) (600 and 500 ºC) is observed in the Nb steel. The addition of Mo promotes several microstructural modifications, being the formation of MA microconstituent the most relevant one. For the highest coiling temperature, apart from PF, MA micro-regions between PF and Degenerative Pearlite (DP) are observed. At the intermediate coiling temperature of 600 ºC, MA islands are also detected in a microstructure constituted by QF and GF. Conversely, at lower coiling temperature (500 ºC), the fraction and size of the mentioned MA island is significantly lower. Even if some refinement is observed when both micrographs of Nb steel (Figure 2a and b) are compared, the differences for Nb-Mo steel are not so clear and a microstructural quantification is needed. The complexity of the analyzed microstructures required the use of EBSD technique as conventional quantitative metallography techniques were not able to obtain accurate results.

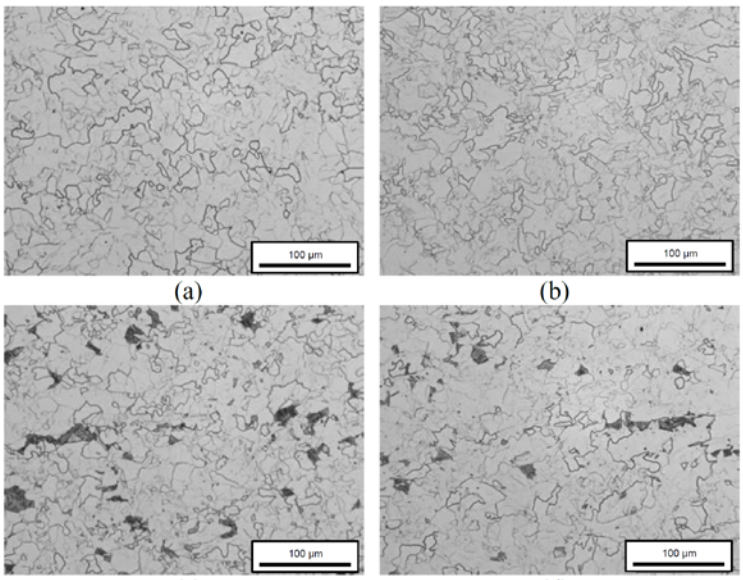


Figure 2 Optical micrographs of microstructures corresponding to steel (a),(b) Nb and (c),(d) Nb-Mo at a coiling temperature of 700 ºC and different holding times after the deformation pass at 900 ºC: (a)(c) 10 s and (b)(d) 0 s.

Therefore, and for a better understanding of the influence of the holding time after the deformation pass at 900 ºC, a quantification of low and high angle misorientation unit sizes was carried out using EBSD technique. In Figure 3, Inverse Pole Figure (IPF) maps (a, b) and grain boundary maps (c, d) corresponding to the Nb steel and the two holding times of 10 s (a, c) and 0 s (b, d) are shown for a coiling temperature of 700 ºC. As mentioned in the optical microscope images (Figure 2a and b), an important refinement in the crystallographic units is observed when the holding time is reduced to 0 s (Figure 3b and d). The morphology of the high angle units is not as polygonal as for the 10 s holding time and the fraction of low angle boundaries is higher, showing an important substructure.

If the average unit sizes for high and low angle boundaries (2º and 15º misorientation criteria) are measured, results plot in Figure 4 are obtained. Regarding the low angle boundary unit size (Figure 4a), the mean unit size decreases as the coiling temperature decreases. This is due to the increase of non-polygonal structures. The D_{2° mean unit size is systematically smaller for the Nb-Mo steel, associated with the formation of more bainitic microstructures in the whole range of coiling temperatures, leading to an intense substructure formation (high fraction of low angle boundaries). For both steels, slightly smaller low angle unit sizes are measured when the holding time at 900 ºC is decreased from 10 to 0 s, even if differences are not very clear. Similar trends are also observed for the high angle boundary unit sizes, D_{15°, in Figure 4b. The influence of holding time on the microstructural refinement is only notorious in the Nb microalloyed steel. Conversely, the effect is less evident in the steel containing Mo. This could be attributed to the contribution of Mo to the hardenability enhancement and the formation of more bainitic phases.

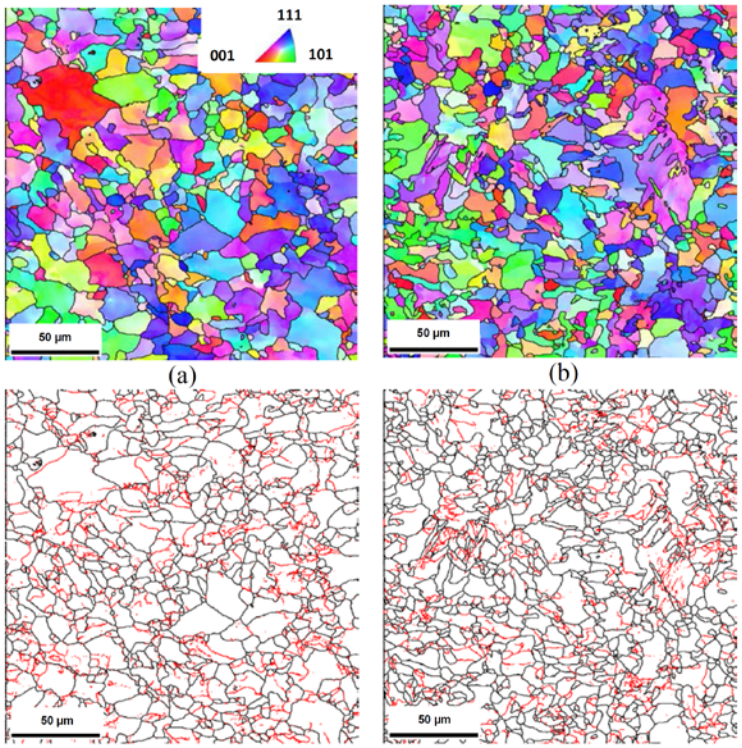


Figure 3 Microstructural details obtained by EBSD in Nb steel: (a)(b) IPF (Inverse Pole Figure) maps and (c)(d) Grain Boundary map (red lines>2º , black lines>15º) at a coiling temperature of 700 ºC and two different holding times at 900 ºC: (a)(c) 10 s and (b)(d) 0 s.

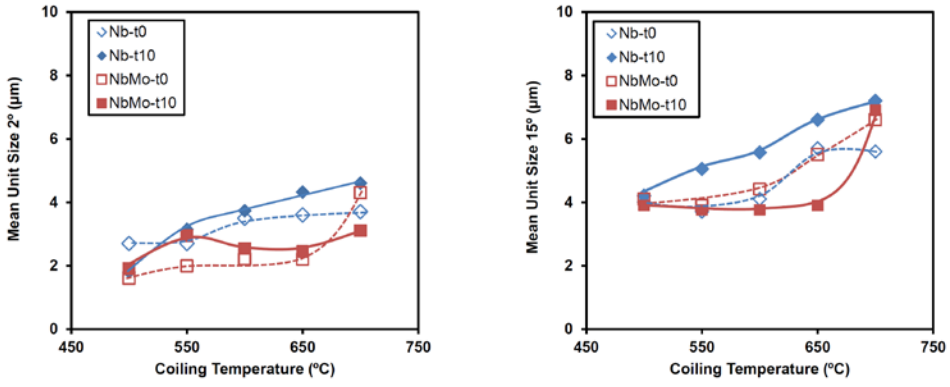


Figure 4 Influence of coiling temperature on the average unit size for Nb and Nb-Mo steels considering (a) 2º and (b) 15º threshold misorientation criteria.

This more pronounced refinement effect in the Nb steel when compared to the Nb-Mo steel might be attributed to the influence of Mo in solid solution on the retard of the recovery process through solute drag effects on dislocation mobility. In both steels, the recovery process is minimized when there is no time between the last deformation and accelerated cooling. On the other side, and for the holding time of 10 s, the presence of Mo in solution at 900 ºC is strong enough to control recovery, at least partially and promote a refinement in the resulting ferritic structure. This effect of a higher dislocation density in austenite would be more important for the formation of polygonal ferrite phases and its effect gets reduced for more bainitic structures. In order to confirm the fact that molybdenum promotes the retardation in the recovery process during the 10 s holding time at 900 ºC, stress-relaxation tests were performed in the dilatometer. Prior to the analysis of the stress-relaxation curves, it must be taken into consideration the fact that the observed strength evolution is given in part by the contribution of the different softening and hardening mechanisms affecting the microstructure, but the other part comes from a test contribution related to the conversion of elastic into inelastic strain which can introduce a significant stress relax. Therefore, additional stress-relaxation curves were measured at low equivalent strains (ε=0.04), assuming that these curves would describe the evolution of stress in the absence of other microstructural events. From the stress difference between them and the experimental curves, the "Microstructural stress-relaxation" curves were derived. These corrected curves, which would represent exclusively the evolution of stress due to microstructural changes, are shown in Figure 5(a). The curves effectively denote the retardation in the softening kinetics for the Nb-Mo steel. Excluding the initial roundness, both curves show a first linear stage of relaxation, which is usually associated with recovery processes [8].

A physically-based model for recrystallization of microalloyed austenite has been applied, which takes into account the softening effect of recovery, in order to achieve a comprehensive analysis of the relaxation results. It is assumed that the flow stress of the precipitate free austenite, σ, is related to the total dislocation density, ρ, and the yield stress of the precipitate-free fully recrystallized austenite, σ_y, by a forest type hardening relation [9]:

$$\sigma = \sigma_y + M\alpha_T \mu b\sqrt{\rho} \qquad \text{Eq. 1}$$

where M is the Taylor factor (≈3,1 for FCC) and α_T is a constant of the order of 0.15. Following Verdier et al. [10] equation the rate of change of the internal stress due to the dislocations is expressed as:

$$\frac{d(\sigma-\sigma_y)}{dt} = -\frac{64(\sigma-\sigma_y)^2 \nu_d}{9M^3\alpha_T^2 E}\exp\left(\frac{-U_a}{\kappa_b T}\right)\sinh\left(\frac{(\sigma-\sigma_y)V_a}{\kappa_b T}\right) \qquad \text{Eq. 2}$$

where U_a and V_a are the activation energy and the activation volume of the recovery process. The dislocation density can be estimated using Eq. 3:

$$\rho(t) = \left(\frac{\sigma(t)-\sigma_y}{M\alpha_T \mu b}\right)^2 \qquad \text{Eq. 3}$$

To fit the experimental curves, U_a was taken to be equal to the activation energy for the self-diffusion of Fe in austenite (286 kJ/mol) [6]. Regarding the activation volume for recovery, V_a, the back-calculated values of V_a are $43b^3$ and $30b^3$ for the Nb and Nb-Mo steels, respectively. These values are comparable to those reported by Zurob et al. [6]. The comparison between the experimental softening curves and model predictions is shown in Figure 5(a). The addition of Nb and Mo not only produces retardation in recrystallization, but also reduces the recovery rate [11,12]. In order to capture this effect, the contributions from both the solute atoms and dislocations are considered to affect the activation volume for recovery [13]. Therefore, V_a lowers as the solute concentration of Mo increases, which results in reasonable agreement between the model and the experiment. If the dislocation density is calculated using Eq. 3, a decrease from $2.32 \cdot 10^{14}$ to $1.44 \cdot 10^{14}$ m^{-2} is obtained for the Nb-Mo and Nb steels after the 10 s holding time. These values confirm the differences in the recovery of the dislocation network between both steels, which suggest that dislocation recovery is the main mechanism behind the ferrite grain size refinement observed in the Nb steel when the holding time after the last deformation pass is reduced.

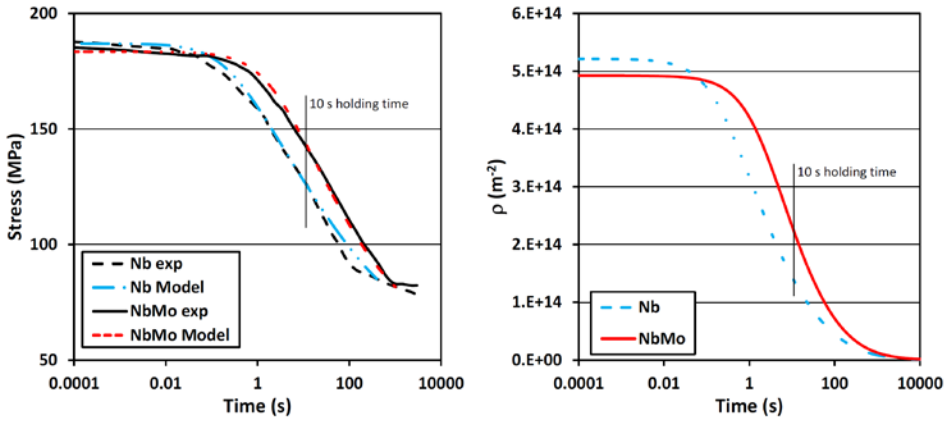


Figure 5 (a) Stress-relaxation test results and comparison with physical model predictions and (b) dislocation density evolution predicted by the model.

Conclusions

This study reveals the relevance of the holding time between the last deformation pass and the accelerated cooling on the ferrite grain size refinement. This effect is much more important in the Nb steel than in the Nb-Mo microalloyed steel. The different behavior between both steels is attributed to different recovery kinetics in both steels during the holding time at 900 ºC. The stress-relaxation curves obtained for both steels confirm this fact and the physical modeling provides information regarding the strong difference in dislocation density reduction between both steels. The refinement is more pronounced for the high angle boundary units than for the low angle boundary substructure. This fact might suggest that the strategy of shortening the time between the last rolling pass and the accelerated cooling in the cooling bed will be especially beneficial for toughness improvement in Nb microalloyed steels.

Acknowledgements

The financial support of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MAT2012-31056) is gratefully acknowledged. The authors also acknowledge a research grant from the European Commission Research Fund for Coal and Steel (RFSR-CT-2013-00007).

References

[1] S.G. Jansto, "Niobium-bearing steel development for value-added structural applications", *New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels Conf.*, Buenos Aires, 2008, TMS, Warrendale, PA, 1313-1326.
[2] N. Isasti, D. Jorge-Badiola, M. L. Taheri, and P. Uranga, "Phase transformation study in Nb-Mo microalloyed steels using dilatometry and EBSD quantification", *Metall Mater Trans A*, vol. 44, 2013, 3552-3563.
[3] B.M. Huang, J.R. Yang, and C.Y. Huang, "The synergistic effect of niobium-molybdenum additions on the microstructure of low-carbon bainitic steel", *Fundamentals and applications of Mo and Nb Alloying in High Performance Steels - Vol 2*, Eds. H Mohrbacher, CBMM, IMOA and TMS, 2015, 29-51.
[4] P. Cizek, B.P. Wynne, C.H.J. Davies, and P.D. Hodgson, "The Effect of Simulated Thermomechanical Processing on the Transformation Behavior and Microstructure of a Low-Carbon Mo-Nb Linepipe Steel", *Metall Mater Trans A*, vol. 46A, 407-425.
[5] T. Tomida, N. Imai, K. Miyata, S. Fukushima, M. Yoshida, M. Wakita, M. Etou, T. Sasaki, Y. Haraguchi, and Y. Okada, "Grain Refinement of C-Mn Steel to 1 μm by Rapid Cooling and Short Interval Multi-pass Hot Rolling in Stable Austenite Region", *ISIJ Int*, vol. 48, 2008, 1148-1157.
[6] H.S. Zurob, C.R. Hutchinson, Y. Brechet, and G. Purdy, "Modeling recrystallization of microalloyed austenite: effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization", *Acta Mater*, vol. 50, 2002, 3075-3092.
[7] W.B. Lee, S.G. Hong, C.G. Park, K.H. Kim, and S.H. Park, "Carbide precipitation and high-temperature strength of hot-rolled high-strength low-alloy steels containing Nb and Mo", *Metall Mater Trans A*, vol. 33A, 2002, 1689-1698.
[8] J.S. Perttula and L.P. Karjalainen, "Recrystallisation rates in austenite measured by double compression and stress relaxation methods", *Mater Sci Technol*, vol. 14, 1998, 626-630.
[9] G. Saada, "Sur le Durcissement du à la Recombinaison des Dislocations" *Acta Metall*, vol. 8, 1960, 841-847.
[10] M. Verdier, Y. Brechet, and P. Guyot, "Recovery of AlMg Alloys: Flow Stress and Strain-Hardening Properties", *Acta Mater*, vol. 47, 1999, 127-134.
[11] N. Maruyama, R. Uemori, and M. Sugiyama, "The role of niobium in the retardation of the early-stage of austenite recovery in hot-deformed steels", *Mater Sci Eng A*, 1998, vol. 250, 2-7.
[12] E. Nes, "Recovery revisited", *Acta Metall Mater*, 1995, vol. 43, 2189-207.
[13] Z. Aretxabaleta, B. Pereda, and B. López, "Analysis of the effect of Al on the static softening kinetics of C-Mn steels using a physically based model", *Metall Mater Trans A*, vol. 45A, 2014, 934-947.

L. GARCIA-SESMA [1]
G. LARZABAL [1]
B. PEREDA [1]
P. URANGA [1]
B. LOPEZ [1]
J. M. RODRIGUEZ-IBABE [1]

ISSUES CONCERNING THE PREDICTION OF Nb IN SOLUTION AVAILABLE TO PRECIPITATE DURING THERMOMECHANICAL PROCESSES IN Nb BASED STEELS

Abstract

An experimental indirect procedure to quantify the amount of Nb present in solution before hot deformation is proposed. The method is based on the effect of dissolved Nb in the delay of static recrystallization kinetics. The procedure is evaluated considering two different laboratory thermomechanical simulations: reheating furnace (in the case of conventional cold charging) and tunnel furnace (for thin slab direct rolling technologies). Two Nb microalloyed HSLA steels have been selected to evaluate the procedure and the predictions obtained have been compared with precipitation analysis by TEM and with thermodynamic predictions. The results obtained suggest that this procedure can be a complementary tool to better evaluate the amount of Nb in solid solution for a specific industrial situation.

Keywords

Nb microalloyed steel, solid solution, precipitation, thermomechanical processing.

1. Introduction

As higher strength-toughness combined with thicker final gauges are required, the optimization of the steel composition and the thermomechanical process variables becomes an important issue. One of the more extended practices to achieve these objectives is the selection of Nb microalloyed based steels, alone or combined with other elements. In this context, knowledge of the amount of Nb that is present in solid solution at the entry of the hot rolling mill is very important, since it will affect the level of austenite conditioning. A normal procedure to estimate this value is by means of thermodynamic calculations, such as solubility products or commercial software. Usually this approach is based on equilibrium conditions, whereas, reheating industrial situations can be far from this approach. This problem is enhanced in the case of direct charging hot rolling configurations, as occurs with thin slab direct rolling, where usually the time in the furnace (tunnel or induction) before rolling shortens significantly when compared to conventional routes. In addition, the presence of Ti in

1 CEIT and Tecnun (University of. Navarra), P.M. Lardizabal 15, E-20018, San Sebastian, Basque Country (Spain)

Nb-Ti microalloyed grades can also introduce additional complexity in the determination of Nb available in solution [1, 2]. It is well known that a part of the Nb can be tied up forming complex (Ti,Nb)N, which results difficult to evaluate. This will be dependent on the chemical composition (Ti amount, Ti/N ratio) but also in the solidification and post-solidification conditions during continuous casting. Taking all these aspects into account, an indirect procedure for the determination of Nb in solid solution after reheating treatment is proposed.

Nb in solid solution can retard static recrystallization kinetics of austenite after hot working deformation. Based on that, the degree of dissolution of Nb can be indirectly estimated from its effect on static recrystallization time ($t_{0.5srx}$) by using equations which take into account the amount of Nb in solid solution. One of these equations is that proposed by Fernandez et al. [3]:

$$t_{0.5srx} = 9.92x10^{-11} \cdot D_0 \cdot \varepsilon^{-5.6D0^{-0.15}} \cdot \dot{\varepsilon}^{-0.53} \cdot \exp\left(\frac{180000}{RT}\right) \cdot \exp\left[\left(\frac{275000}{T} - 185\right) \cdot [Nb]\right] \qquad (1)$$

where D_o is the initial austenite grain size, ε is the strain, $\dot{\varepsilon}$ is the strain rate, T the deformation temperature and [Nb] represents the amount of niobium in solid solution. A higher amount of Nb in solid solution increases the time required to achieve a 50% recrystallized fraction. If the deformation conditions remain constant (strain and strain rate), the reheating cycle can be changed and the recrystallization time in each case can be experimentally quantified. From the comparison between experimental recrystallization times ($t_{0.5srx}$) and those predicted by the recrystallization model, the amount of Nb in solid solution can be estimated.

2. Description of the proposed technique

The determination of the recrystallization time can be done by using the double hit deformation test. A schematic representation of the thermomechanical cycle to be applied is shown in Fig. 1. Note that two heating cycles are applied. The first one corresponds to the reheating conditions of interest (T_{reh}, t_{reh}), which are changed to vary the amount of Nb in solid solution (after this cycle the specimen is immediately quenched), and the second one (T_{aust}, t_{aust}), which must be the same for all the tests since it will determine the initial austenite grain size (D_o). For a given deformation conditions (T_{aust}, t_{aust}, T_{Def}, $\varepsilon_1, \dot{\varepsilon}$), the reheating temperature (T_{reh}) or the time (t_{reh}) can be modified to put more or less amount of Nb in solid solution. An important point to take into account in these tests is that the cooling rate (CR) from the austenitization temperature to the deformation temperature must be high enough to avoid precipitation to occur before deformation is applied. Similarly, the deformation conditions should be chosen to enhance as much as possible the differences in recrystallization kinetics derived from different amounts of Nb in solid solution.

Fig. 2 shows the procedure to determine the static recrystallization kinetics from the double hit tests. For a given reheating treatment, a number of tests is performed at constant deformation conditions (T_{def}, $\varepsilon_1, \dot{\varepsilon}$) varying the interpass time (t_{ip}). From the stress-strain curves obtained, the fractional softening is determined by applying the 2% offset method as indicated in the figure. This method better excludes the contribution of recovery to mechanical softening [4], therefore the softening fraction can be directly considered to be the recrystallized fraction. These data can be fitted to Avrami type equations, from which the time to reach 50% recrystallized fraction ($t_{0.5srx}$) can be determined as shown in the figure.

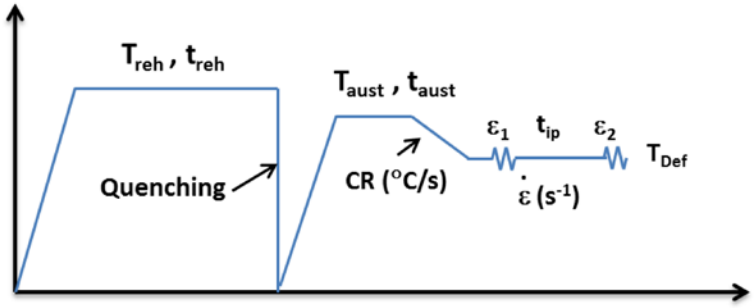


Fig. 1. Schematic representation of a double hit deformation thermomechanical test.

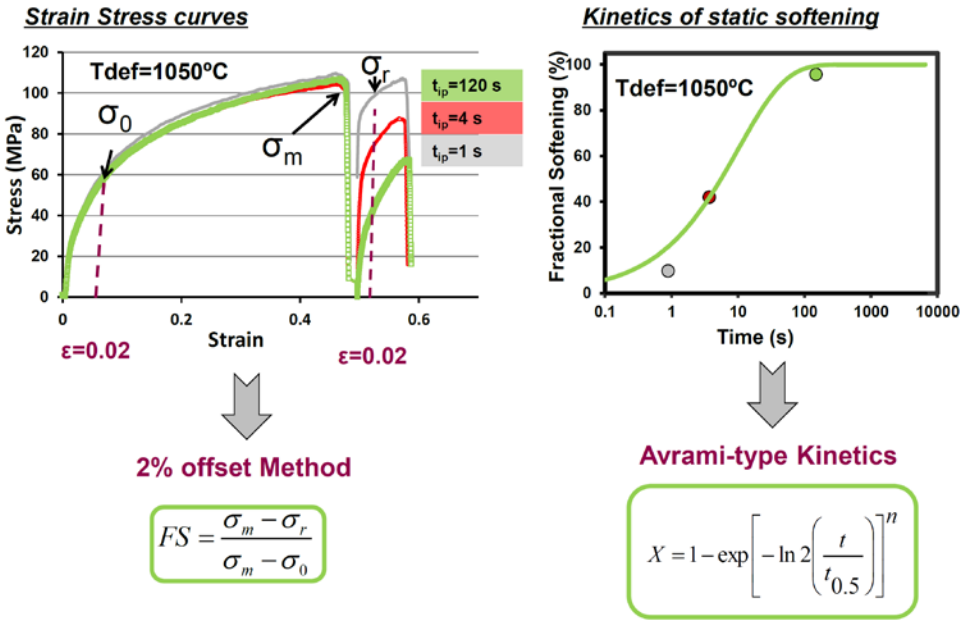


Fig. 2. Example of stress-strain curves and the corresponding static softening kinetics obtained from a double hit test.

The next step would be to determine recrystallization curves (Avrami curve) after different reheating conditions. At a reheating temperature T_1, the amount of Nb in solid solution is denoted as Nb_1 and the corresponding recrystallization time t_1. The first reheating condition should be selected to assure that all the niobium is in solid solution, that is Nb_1 = Nb content of the steel. This temperature can be calculated using solubility product equations or a thermodynamic software. Then, another reheating temperature is considered, T_2, double hit test performed and the recrystallization time measured, t_2, as it is shown in Fig. 3. Applying the following equation the amount of niobium in solid solution at this condition, Nb_2, can be determined:

$$t_1 / t_2 = \exp\left[\left(\frac{275000}{T} - 185\right) \cdot \left([Nb_1] - [Nb_2]\right)\right] \quad (2)$$

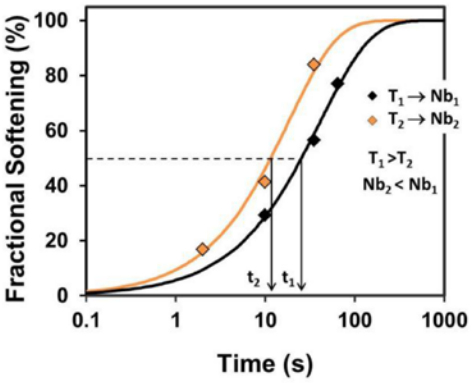


Fig. 3. Avrami curves corresponding to different reheating conditions.

As the delay due to solute drag is very dependent on the deformation temperature, this procedure will have some limitations. Fig. 4 shows the evolution of t_1/t_2 ratio as a function of the deformation temperature and possible amount of Nb in solution, in agreement with the predictions obtained with Eq. 2. The curves suggest that this procedure should be limited to deformation temperatures lower than 1100ºC.

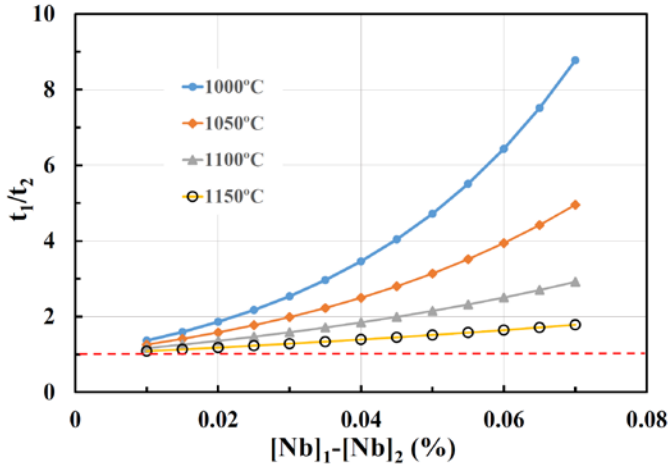


Fig. 4. Time delay due to Nb solute drag effect in static recrystallization as a function of temperature in agreement with Eq. 2.

In the following, the results obtained with this technique will be considered. In the first case, the objective will be to evaluate the influence of different reheating conditions in the total amount of Nb in solution. In the second case, the conditions corresponding to the effect of tunnel furnace in a direct rolling process will be simulated.

3. Effect of different reheating conditions

A low carbon 0.056%Nb microalloyed steel was considered (0.06C, 1.00Mn, 0.35Si, 0.05Al and 100 ppm N). The deformation application was done by uniaxial compression tests and the conditions selected corresponding to the parameters defined in Fig. 1 are listed in Table 1. A reheating temperature interval ranging from 1250 to 1100ºC was analyzed in order to obtain different levels of Nb in solution (Thermo-Calc predicts a complete Nb solubilization for 1200ºC). After that, the specimens were reheated to 1100ºC and after a holding time of 1 min, cooled to the deformation temperature of 1050ºC. Two compression strains of 0.2 were applied to evaluate the static recrystallization kinetics. The austenite grain size corresponding to the austenitization temperature of 1100ºC was 19 µm.

Table 1. Testing conditions selected (see Fig. 1 for parameters definition)

T_{reh} (ºC)	t_{reh} (min)	HR (ºC/s)	T_{aus} (ºC)	t_{aus} (min)	T_{def} (ºC)	$\varepsilon_1/\varepsilon_2$
1250/1150/1100	10	9	1100	1	1050	0.2

The softening fraction vs time curves, as a function of the T_{aus} temperature, are shown in Fig. 5. Differences between the Avrami curves are observed, with an increasing delay in the fraction softening kinetics as T_{aus} increases. This suggests that the different reheating temperatures are putting different amount of Nb in solution that, after the application of the strain pass, induce changes in the recrystallization kinetics.

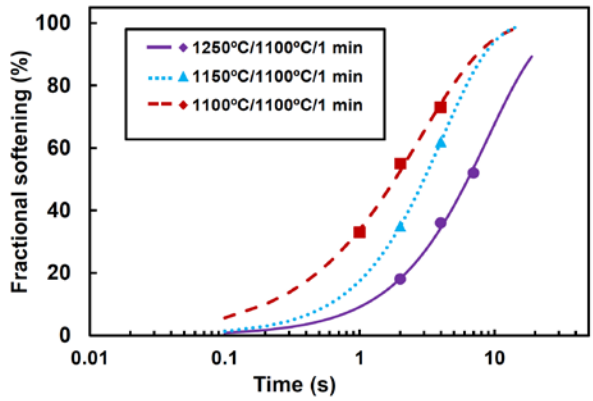


Fig. 5. Evolution of the fractional softening with time as a function of T_{reh}. The deformation temperature was in all the cases 1050ºC.

From each curve of Fig. 5, the $t_{0.5srx}$ time was calculated and, with the help of Eq. 1, the amount of Nb in solution was estimated. To do this, it has been assumed that the condition 1250ºC/1100ºC/1min corresponds to a situation in which all the nominal Nb is in solution (as it will be shown later, this is not strictly correct). The results obtained are summarized in Table 2. The comparison between these values and the predictions done by Thermo-Calc for equilibrium conditions are shown in Fig. 6. As observed, relevant differences are denoted. Nevertheless, TEM analysis after quenching (see Fig. 1) indicated that for the 1250ºC (10

min) reheating condition some coarse Nb(C,N) particles remained undissolved as shown in Fig. 7. In consequence, this means that the real Nb amounts in solution for 1150 and 1100ºC should be lower than those indicated in Table 2.

Table 2. Recrystallization times and [Nb] amount predictions.

Test condition T_{reh}(ºC)/T_{aus}(ºC)/t_{aus} (min)	$t_{0.5srx}$ (s)	[Nb] (%)
1250/1100/1	6.35	0.056 (nominal)
1150/1100/1	3.00	0.023
1100/1100/1	1.83	0.002

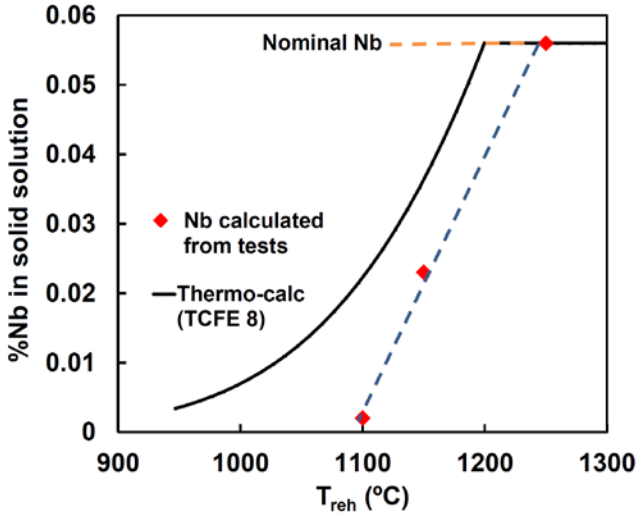


Fig. 6. Comparison between Thermo-Calc predictions and indirect experimental measurements as a function of reheating temperature.

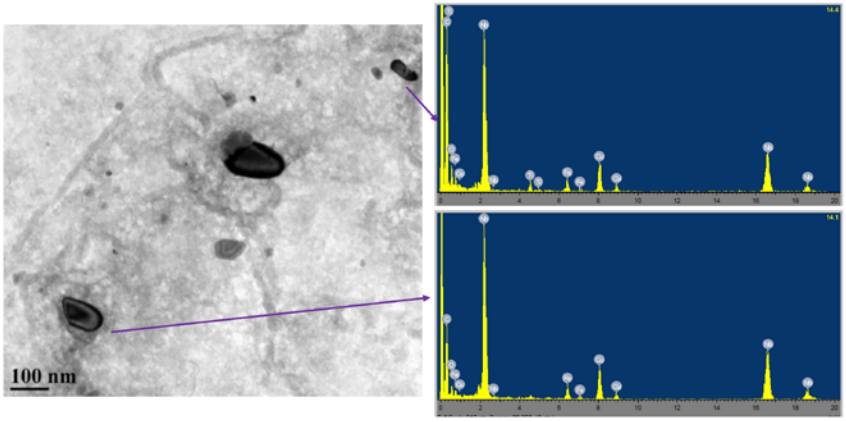


Fig. 7. Non-dissolved Nb rich particles after 1250ºC (10 min) reheating cycle.

4. Application for a thin slab tunnel furnace simulated condition

A similar procedure was applied to a steel with 0.046%Nb content (0.1%C, 1.4%Mn, 0.031%Al, 0.046%Nb and 50 ppm N). For this composition, Thermo-Calc predicts that all Nb should be in solution for temperatures higher than 1180ºC. This steel was selected to analyze the influence of the tunnel furnace step in a possible premature Nb precipitation in a CSP based Thin Slab Direct Rolling (TSDR) configuration. The thermomechanical cycle of Fig. 1 was modified to include the tunnel furnace step as indicated in Fig. 8. In this case, the technique for the application of the thermomechanical cycle was the double-hit torsion test. The applied strain was ε=0.35 and the strain rate 1 s^{-1}. In order to analyze the effect of the tunnel furnace, three holding times were considered: 10 s (equivalent to a not holding step), 20 min (normal conditions) and 1 h (unexpected long time to simulate problems in the rolling mill). Different deformation temperatures were selected in the range from 1000 to 1100ºC. The samples were quenched at different moments (see Fig. 8) for TEM characterization.

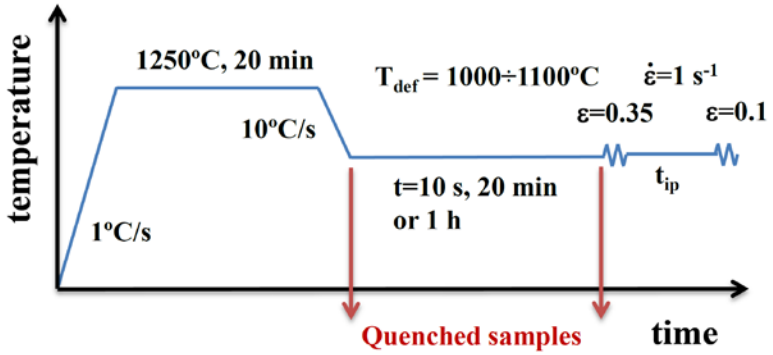


Fig. 8. Thermomechanical cycle to simulate the effect of the tunnel furnace holding time.

The fractional softening curves are shown in Fig. 9. For the case of 1050ºC a delay is observed for t= 10 s, while the behavior is more similar for t = 20 min or 1 h. These differences are more notorious at 1000ºC. Following a similar procedure as before, from the the $t_{0.5srx}$ time the [Nb] amount was determined considering that after reheating all the Nb was in solution. The comparison between equilibrium conditions (Thermo-Calc) and estimated [Nb] values are show in Fig. 10. The results suggest that in normal holding conditions the amount of [Nb] does not correspond to an equilibrium condition. The differences observed between 20 min and 1 h agree with the practical experience that long unexpected stages at the tunnel furnace impair final mechanical properties (less amount of Nb to pancake austenite during hot working).

TEM analysis of quenched samples confirmed that at the initial state (1250ºC, 20 min) all the Nb was in solution as no Nb rich precipitates were identified. In contrast, after the holding time at 1050 or 1000ºC, Nb rich particles were observed. The mean size of these precipitates is between 100 and 120 nm, thus they are relatively coarse to have a significant effect in retarding recrystallization [5]. In consequence, it can be considered that the loss of Nb in solid solution is the principal responsible of the change in the recrystallization kinetics.

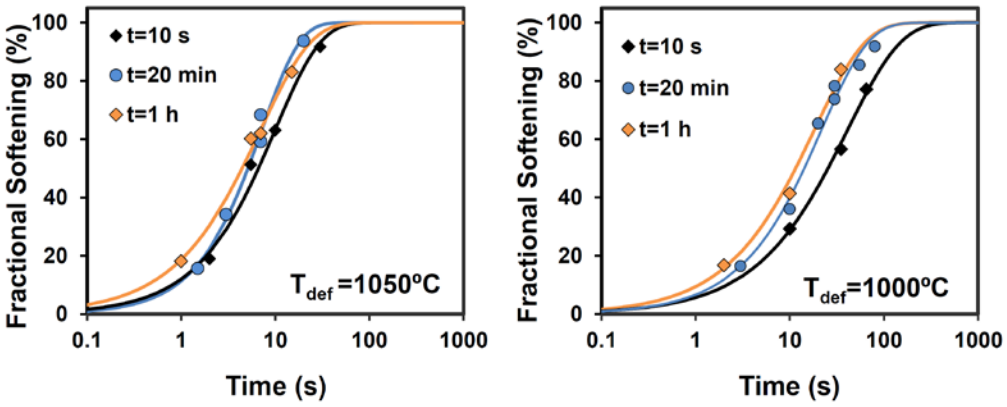


Fig. 9. Fractional softening curves as a function of holding time before deformation at a) 1050ºC and b) 1000ºC.

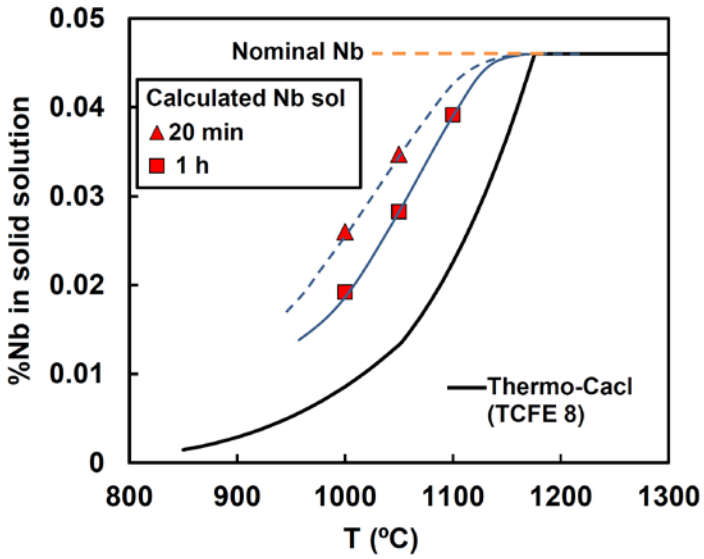


Fig. 10. Comparison between determined amount of Nb in solution and prediction with Thermo-Calc as a function of simulated tunnel furnace temperature and time.

Regarding the composition of the Nb-rich particles, it is observed that at 1050ºC, some Ti appears also in the precipitates (see Fig. 11), while at 1000ºC in the majority of particles only Nb is present. In most cases, co-precipitation on existing sulfides ((Cu, Mn) S) is observed, although these sulfides have been partially dissolved during replica preparation. An example is shown in Fig. 12. This suggests that the precipitation of Nb during tunnel furnace step can depend not only on the chemical composition/thermal conditions, but also on the steel cleanness.

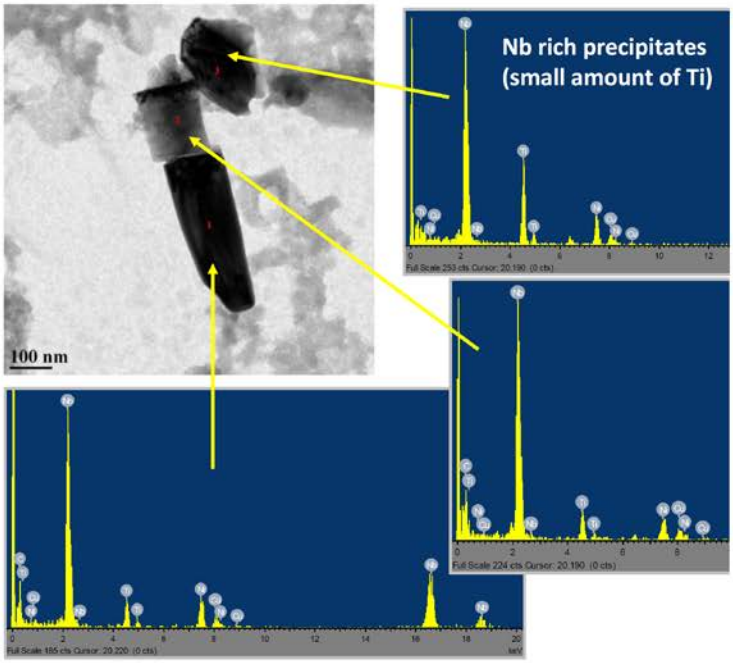


Fig. 11. (Nb,Ti)(C,N) precipitates after 1050ºC (1 h) holding condition. The small amount of Ti is easy to identify in a lot of cases.

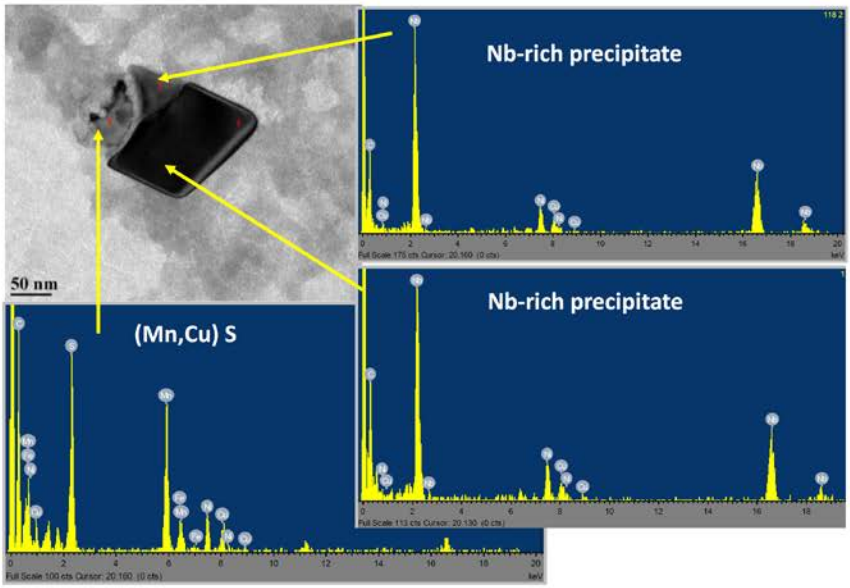


Fig. 12. Co-precipitation of Nb rich particles on existing sulfide after holding 1 h at 1000ºC. Part of the (Mn,Cu)S particle has been dissolved during replica preparation.

4. Concluding remarks

An indirect procedure to evaluate the amount of Nb in solid solution after a given thermal condition (temperature/time) has been proposed. The procedure is based on the delay effect that Nb exerts on the static recrystallization kinetics when it is in solid solution. Its application should be focused mainly in those conditions where solute drag has an effective effect on static recrystallization. In these situations, this procedure can provide complementary information to the one obtained by the direct application of solubility products or thermodynamics software based on equilibrium conditions.

5. Acknowledgements

This work has been done in a frame of a research project funded by CBMM.

References

[1] S. Roy, S. Patra, S. Neogy, A. Laik, S.K. Choudhary and D. Chakrabarti, Prediction of inhomogeneous distribution of microalloy precipitates in continuous-cast HSLA steel slab, Metall. Mater. Trans. A, vol. 43, (2012), p. 1845.

[2] B. López and J.M. Rodriguez-Ibabe, Some metallurgical issues concerning austenite conditioning in microalloyed steels processed by near-net-shape casting and direct rolling technologies, Proc. Intern. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials, (2015), p. 1095.

[3] A.I. Fernández, P. Uranga, B. López and J. M. Rodriguez-Ibabe, Static recrystallization behaviour of a wide range of austenite grain sizes in microalloyed steels, ISIJ Int., vol. 40 (2000), p. 893.

[4] A. I. Fernandez, B. López and J. M. Rodriguez-Ibabe, Scr. Mater., vol. 40 (1999), p. 543.

[5] M. Arribas, B. López and J.M. Rodriguez-Ibabe, Additional grain refinement in recrystallization controlled rolling of Ti microalloyed steels processed by near-net-shape casting technology, Mater. Sci. Eng., vol. A485 (2008), p. 383.

Contributed Papers from Materials Science and Technology 2016 (MS&T16)
October 23 – 27, 2016, Salt Palace Convention Center, Salt Lake City, Utah USA
Copyright © 2016 MS&T16®

PRECIPITATION STRENGTHENING BY INDUCTION TREATMENT IN HIGH STRENGTH LOW CARBON MICROALLOYED HOT ROLLED PLATES

G. Larzabal, N. Isasti, B. Pereda, J.M. Rodriguez-Ibabe and P. Uranga

CEIT and Tecnun (Univ. of Navarra), San Sebastian, Basque Country, Spain

Keywords: Precipitation hardening, Induction treatment, Bainitic steels

Abstract

Market requirements for high strength plates are increasing as weight reduction and innovative design concepts are expanding in new applications. Precipitation strengthening mechanism has been widely used in thin strip products, as the coiling strategy optimization offers interesting combinations in terms of final properties and microalloying additions. Precipitation strengthening in thick plates, though, is more reduced due to the limitation of interphase precipitation during continuous cooling after hot rolling. With the main objective of exploring the limits for this strengthening mechanism, laboratory thermomechanical simulations reproducing plate hot rolling mill conditions were performed using low carbon steels microalloyed with different Nb, Nb-Mo and Ti-Mo additions. After continuous cooling to room temperature, a set of heat treatments using fast heating rates and short holding times were applied simulating the conditions of induction heat treatments. A notorious precipitation hardening is observed for some grades under specific heat treatment parameters.

Introduction

In response to the current demands new advanced steels and optimized thermomechanical processing schedule are being developed. Using microalloyed steels and the appropriate thermomechanical process, plates with a good balance between strength and toughness can be achieved due to the contribution of different strengthening mechanisms, such as grain size refinement, solid solution strengthening, precipitation hardening and dislocation strengthening. Among the different microalloying possible, Nb, Nb-Mo and Ti-Mo steels are suitable for meeting the most demanding requirements. Nb is able to induce strain accumulation in the austenite prior to transformation, providing notorious microstructural refinement and Mo addition enhances the formation of complex non-polygonal transformation products [1]. Ti-Mo microalloyed steels have an interesting combination of high strength and good formability because of a wide dispersion of nanometric sized precipitates in the ferritic matrix [2].

In these last years, innovate thermomechanical controlled processes that promote an additional strengthening have been developed, so as to meet the increasing material demands of a variety of structural applications. Induction heat treatments might be an option to improve the actual levels of properties in hot rolled plates without affecting productivity. Induction heat treatment could promote new nanoprecipitates which would increase the yield strength of the hot rolled plates without any major modification of the hot rolled microstructure. This approach has already been proposed for conventional heat treatment of thick plates in Nb microalloyed steels [3], but its specific application of fast heat treatments was less explored [4,5].

Experimental

In the present study three low carbon Nb, Nb-Mo and Ti-Mo microalloyed steels were selected. In Table 1 the chemical composition of the selected steels is shown. Uniaxial compression tests were performed using a Bähr DIL805D deformation dilatometer. Solid cylinders of 5 mm in diameter and 10 mm in length were employed in the experiments. The specimens were subjected to the thermomechanical schedule depicted schematically in Figure 1. The schedule included a reheating step at 1200 ºC for 5 minutes and then, to ensure a fine recrystallized austenite, two deformations (ε=0.4) were performed at 1100 and 1000 ºC. Afterwards, the specimens were deformed in the non-recrystallization region at 900 ºC (ε=0.4). Next, the samples were cooled down at 15 ºC/s to three different Fast Cooling Temperatures (FCT) of 650, 720 and 790 ºC, with the aim of generating different final microstructures. From each FCT, the samples were cooled down at 1ºC/s to room temperature. These samples simulating the hot working and air cooling step will be named as FCT (for example, FCT650 for the 650ºC Fast Cooling Temperature). After that, a final induction heat treatment process was performed in each case, consisting of a fast heating up to 650 ºC and different holding times (0, 5, 15, 30 and 45 s). Finally, the specimens were cooled again to room temperature (1 ºC/s). The induction heat treated samples will be named FCT-HT (for example, FCT720-HT15s for the 720ºC FCT and 15 s holding time at 650ºC).

Table 1 Chemical composition of the steels studied (weight percent).

Steel	C	Mn	Si	P	S	Nb	Mo	Ti	Al	N
Nb	0.04	1.55	0.20	0.017	0.006	0.034	-	-	0.010	0.0050
Nb-Mo	0.05	1.60	0.21	0.019	0.007	0.035	0.20	-	0.020	0.0070
Ti-Mo	0.05	1.61	0.20	0.020	0.006	-	0.20	0.090	0.020	0.0040

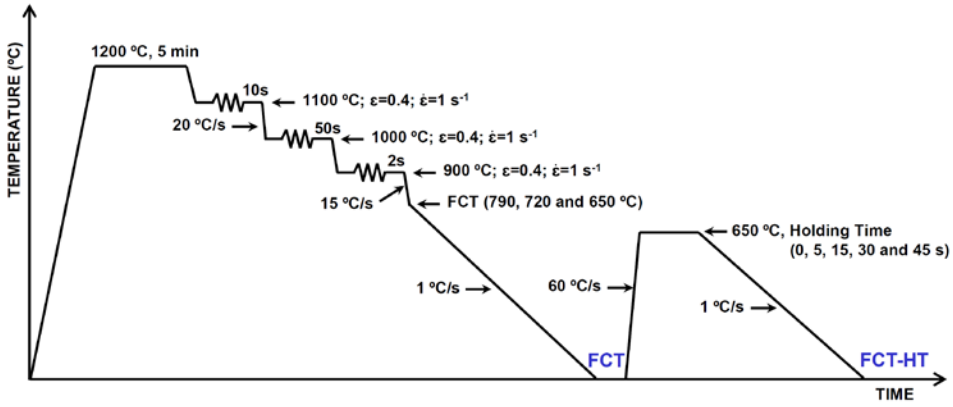


Figure 1 Thermomechanical schedule performed at the dilatometer.

The microstructures were characterized after etching in 2% Nital by different characterization techniques: Optical Microscopy (OM, LEICA DMI5000 M), and Field-Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEGSEM, JEOL JSM-7000F). The study of the precipitation was performed using a Transmission Electron Microscope (TEM, JEOL 2100) with a voltage of

200 kV and LaB_6 thermionic filament. Carbon extraction replicas and electropolished thin foils were used for this purpose. In order to quantify the crystallographic features, Electron Backscattered Diffraction (EBSD) scans were performed for all samples. The samples were polished to 1 μm followed by a polished with colloidal silica. Orientation imaging microscopy was carried out on the Philips XL30CP SEM with W-filament, using TSL (TexSEM Laboratories, UT) equipment. Different scan step sizes were used depending on the resolution needed, varying from 0.1 μm for high resolution scans to 0.4 μm for general microstructure characterization and unit size measurements. The total scanned area was about 200x200 μm^2. Vickers hardness measurements were performed using a 1-Kg load (QNESS Q30A+) and average values of 8 measurements are reported.

Results and Discussion

In Figure 2 Vickers hardness values are plotted as a function of the Fast Cooling Temperature (FCT) for Nb, Nb-Mo and Ti-Mo microalloyed steels. In open symbols hardness measurements obtained after the simulated hot working process and continuous cooling to room temperature are drawn. On the other hand, hardness values measured after the final heat treatment (FCT-HT), at a fixed holding time of 15 s at 650ºC are plotted in filled symbols. In terms of the effect of the fast cooling temperature (FCT) in the 'as-rolled' samples, a strengthening effect is observed as FCT decreases from 790 to 650ºC for the Nb and Nb-Mo microalloyed steels. This effect might be attributed to the formation of more bainitic microstructures as the FCT decreases. Nevertheless, a different trend is observed for the Ti-Mo microalloyed steel. Although a bainitic microstructure is also formed at the lowest FCT of 650ºC, the hardness drops. This effect might reflect a reduction of the strengthening contribution of nanosized precipitates.

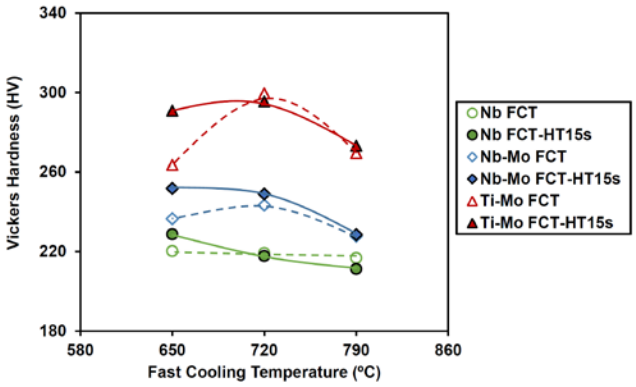


Figure 2 Vickers hardness as a function of Fast Cooling Temperature (FCT) for Nb, Nb-Mo and Ti-Mo microalloyed steels and different schedules. FCT: 'As-rolled' samples; FCT-HT15s: 'As-rolled' samples followed by Induction Treatment at 650ºC and a holding time of 15 s.

When the induction cycle is applied to the FCT samples, different trends can be distinguished depending on the fast cooling temperature and chemical composition. When high FCT are used (790ºC and 720ºC) and mainly ferritic microstructures are formed, there is no significant

influence of the induction heat treatment and similar hardness values are measured in both cycles (FCT and FCT-HT15s) for the three steels. Conversely, when the FCT is decreased to 650ºC and bainitic microstructures are formed, higher hardness values are reached for all the steels studied when induction treatment is applied. This hardness increment is more important for the Ti-Mo steel than for the Nb and Nb-Mo steels. These results may anticipate that even though nanosized precipitation is limited during continuous cooling in bainitic structures, a considerable increase in strength can be achieved by a fast induction heating. This assumption is in line with the effective precipitation strengthening achieved in the Ti-Mo microalloyed steels in hot rolled sheets after coiling [2]. Given that the effect of induction treatment is more important in the Ti-Mo steel, the present study will be focused on the influence of the final heat treatment in this steel, following a detailed microstructural characterization and precipitation analysis.

Effect of Induction Treatment for the Ti-Mo Steel

In Figure 3a Vickers hardness values are shown as a function of holding time for the Ti-Mo microalloyed steel and the entire range of fast cooling temperatures (FCT790, 720 and 650). Dashes lines drawn in Figure 3a are related to the hardness level measured in the FCT samples. As mentioned before, hardness increases significantly when FCT is reduced from 790ºC to 720ºC and drops back for the FCT650 sample. However, when the induction cycle is applied (FCT-HT sample hardness is drawn in solid symbols), an increase is detected for the FCT650 condition. For the two highest FCT temperatures there is no effect of the induction treatment. Regarding the holding time, the results in Figure 3a show that its effect is negligible for the 0 to 45 s range, for all the FCT-HT samples.

As the hardness of each grade can be affected by several factors such as grain size, dislocation density and nanosized precipitates, a detailed microstructural analysis has to be done before extracting any conclusion. Starting with the microstructural analysis, the optical micrographs corresponding to the FCT790, 720 and 650 samples are presented in Figure 3b, c and d, respectively. Depending on the FCT, transformation products vary widely. For FCT790 (see Figure 3b), a mixture of PF (Polygonal Ferrite) and MA islands (Martensite-Austenite) is obtained. For the intermediate FCT720, in addition to the aforementioned phases, the microstructure also shows some QF (Quasipolygonal Ferrite) and GF (Granular Ferrite) (see Figure 3c). For the FCT650 sample, a combination of QF, GF and MA is noticed (see Figure 3d). Even though a considerable microstructural refinement is observed when FCT is reduced from 720ºC to 650ºC (compare Figure 3c and d), a significantly lower hardness is obtained (Figure 3a) for the FCT650 condition (hardness is reduced from 299 HV to 263 HV, for FCT720 and FCT650, respectively). This fact confirms that an additional factor besides microstructure is controlling hardness. In addition to this, and when the induction cycle is applied to the FCT650 sample the hardness level increases back to approximately 290 HV (a 10% increment) for the FCT650-HCT15s sample. In order to confirm the lack of microstructural change before and after the induction treatment for the FCT650 sample, FEG-SEM micrographs are shown in Figure 4a and b. Similar phases and sizes are appreciated when FCT650 and FCT650-HT15s are compared. Analogue combinations of QF and GF are observed in both samples and therefore, the hardening related to heat treatment could be attributed to the formation of fine precipitates.

Crystallographic unit size distributions were measured using the EBSD scans in order to get additional information about the average unit sizes. Two examples illustrating differences regarding unit size distributions are presented in Figure 5, where IPF (Inverse Pole Figure) and misorientation angle maps are shown for specimens obtained after FCT schedule. FCT790 (a, b) and FCT650 (c, d) samples are selected. The reduction of FCT from 790ºC to 650ºC induces the presence of more bainitic and non-polygonal phases (as also shown in Figure 3), and this fact is mainly reflected in a higher fraction of low angle boundaries (2º<θ<15º) drawn in red color (see Figure 5b and d).

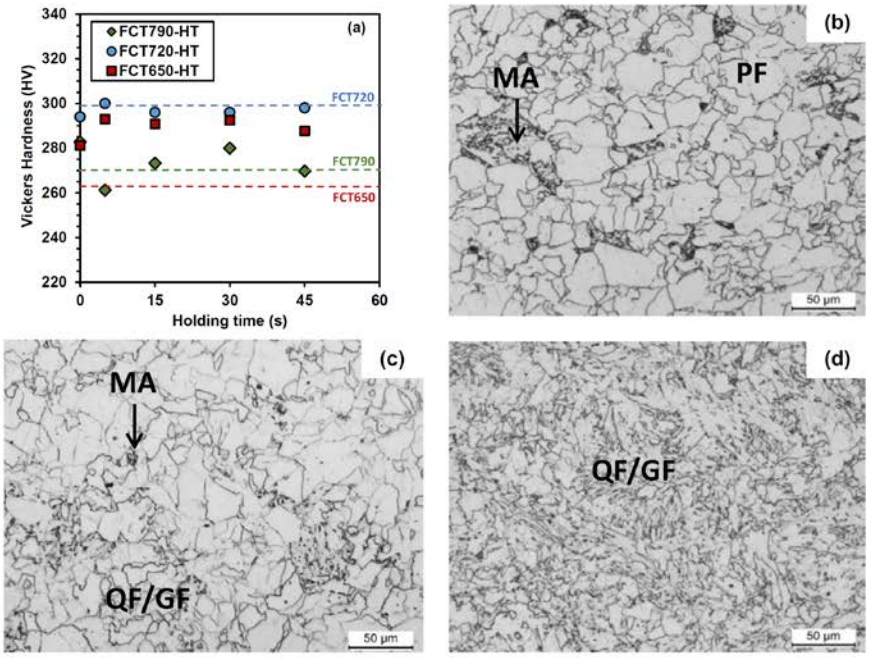


Figure 3 (a) Hardness values as a function of holding time for the Ti-Mo steel and different FCT (dashed lines correspond to FCT samples and filled symbols to FCT-HT samples). Optical micrographs corresponding to: (b) FCT790, (c) FCT720 and (d) FCT650.

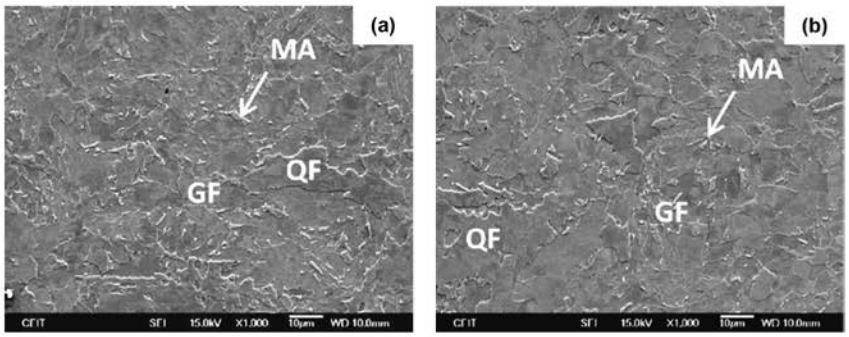


Figure 4 FEG-SEM micrographs corresponding to the Ti-Mo steel for: (a) FCT650 and (b) FCT-HT15s samples.

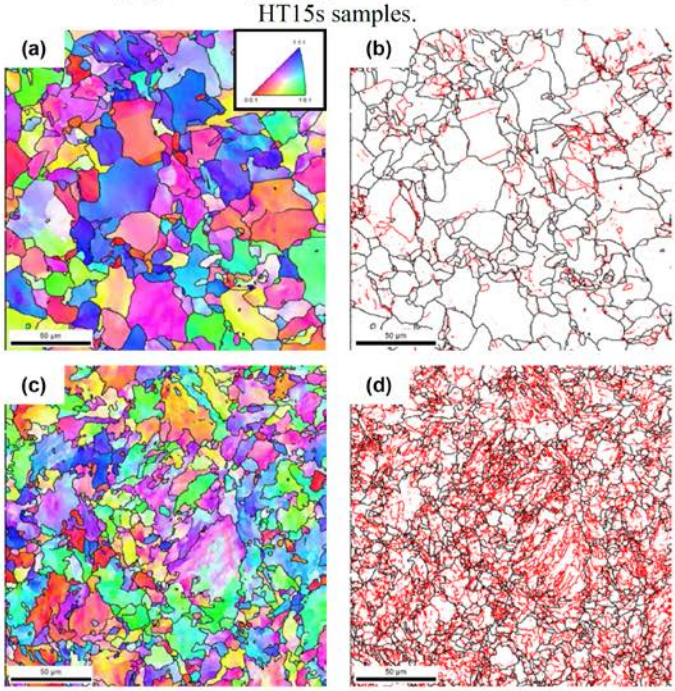


Figure 5 Microstructural details obtained by EBSD in Ti-Mo steel: (a)(c) IPF (Inverse Pole Figure) and (b)(d) Grain Boundary maps (red lines>2º , black lines>15º) after continuous cooling to room temperature ('as-rolled' sample) and two different FCT conditions: (a)(b) 790ºC and (c)(d) 650ºC.

Figure 6 shows the influence of FCT before and after the 45 s induction treatment on the mean unit size considering low (2º) and high (15º) angle misorientation criteria. The reduction of FCT causes a significant refinement in final microstructure for both low and high angle boundaries. The induction heat treatment (FCT-HT45s) do not modify the microstructure and similar mean

grain sizes are achieved before and after induction treatment for the whole FCT range (see Figure 6). These measurements were performed for the longest holding time of 45 s, therefore, the effect would be even smaller for shorter holding times. Analogue analysis was also performed measuring the Kernel Average Misorientation (KAM) parameter using EBSD in order to estimate dislocation densities and no effect of the induction process was observed in the samples. For example, for the FCT650 condition, Kernel Average Misorientation values of 0.9º and 0.8º (corresponding to dislocation density values of $6.4 \cdot 10^{-14}$ and $5.6 \cdot 10^{-14}$ m^{-2}, following the procedure described in [6,7] for its quantification) are obtained, in the FCT650 and FCT650-HT45s samples, respectively.

A characterization of fine precipitates (smaller than 10 nm) was performed to evaluate if the differences in precipitation are the main cause for the different strengthening behavior after the induction heat treatment. The precipitation analysis was carried out in the FCT790, 720 and 650 samples as well as in the specimens obtained after induction. Concerning the FCT samples, TEM analysis confirms that fine dispersions of precipitates are formed in the FCT790 and FCT720 samples, being the FCT790 sample the one with the highest precipitate fraction. FCT650 sample, meanwhile, shows very scarce precipitates mainly located in grain boundaries. A TEM micrograph corresponding to a FCT790 thin foil specimen is shown in Figure 7 where a considerable fraction of fine Ti and Mo containing carbides is observed. Thus, the higher hardness value measured at FCT790 than in FCT650 (see Figure 3a) could be justified by the difference in the precipitate fractions prior to the induction treatment.

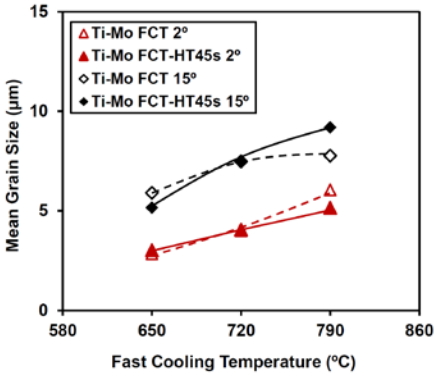


Figure 6 Effect of the Fast Cooling Temperature on the average unit size considering 2º and 15º threshold misorientation criteria for FCT and FCT-HT45s schedules.

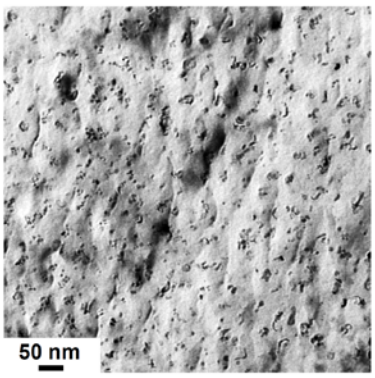


Figure 7 TEM micrograph of thin foil for Ti-Mo steel and FCT790 sample.

With the purpose of confirming that the increment of hardness values due to induction treatment observed in the FCT650-HT samples is associated with the formation of fine precipitates, two thin foil images are shown in Figure 8a and b, for the FCT650 and FCT650-HT45s samples, respectively. Comparing both images, a much higher precipitate fraction is detected after the induction cycle. These results confirm that induction heat treatment is a possibility for bainitic plate strengthening.

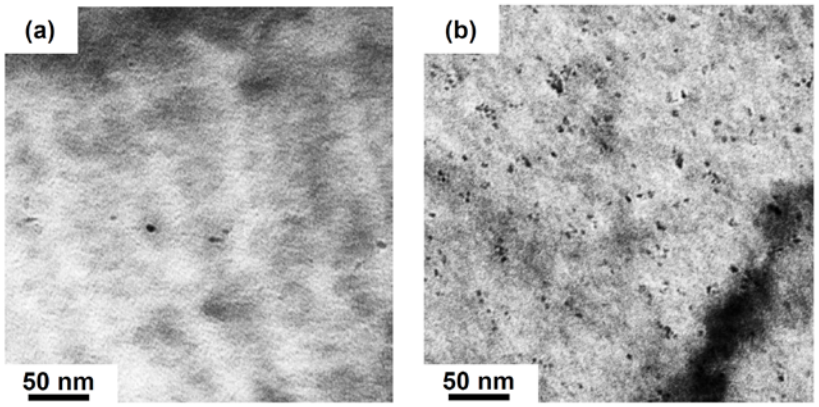


Figure 8 Thin foil TEM micrographs for: (a) FCT650 and (b) FCT650-HT45s.

Conclusions

The results shown in this paper highlight the benefits of applying induction treatment technologies to bainitic plates by promoting a precipitation strengthening by means of fine nanosized carbides. The short cycle times of few seconds needed for an important strengthening, allow for an online implementation of induction coils after the plate cooling beds. Even if a similar strengthening effect was also detected for Nb and Nb-Mo microalloyed steels, the strengthening effect was more relevant for the Ti-Mo microalloyed steel.

The strengthening effect after induction treatment for ferritic microstructures is negligible, as a fine precipitation is already present in the continuously cooled samples. The fast cooling rates applied down to 650ºC and the subsequent cooling to room temperature promote a bainitic transformation and reduce the strengthening effect of (Ti,Mo)C in the 'as-rolled' samples. The high dislocation density of the bainitic microstructures, however, offers nucleation sites for fresh precipitate to form during the short induction heat treatment.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Basque Government (PI-2014-1-129).

References

[1] N. Isasti, D. Jorge-Badiola, M. L. Taheri, and P. Uranga, "Phase transformation study in Nb-Mo microalloyed steels using dilatometry and EBSD quantification", *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, 2013, 3552-3563.
[2] H-W. Yen, P-Y. Chen, C-Y. Huang, and J-R. Yang, "Interphase precipitation of nanometer-sized carbides in a titanium–molybdenum-bearing low-carbon steel", *Acta Mat.*, vol. 59, 2011, 6264–6274.
[3] Z.J. Xie, X.P. Ma, C.J. Shang, X.M. Wang, and S.V. Subramanian, "Nano-sized precipitation and properties of a low carbon niobium micro-alloyed bainitic steel", *Mater. Sci. Eng. A,* vol. 641, 2015, 37–44.

[4] S. Tsuyama, "Thick Plate Technology for the Last 100 Years: A World Leader in Thermo Mechanical Control Process". *ISIJ Int.*, vol. 55, 2015, 67–78.
[5] Z.J. Xie, Y.P. Fang, G. Han, H. Guo, R.D.K. Misra, and C.J. Shang, "Structure–property relationship in a 960 MPa grade ultrahigh strength low carbon niobium–vanadium microalloyed steel: The significance of high frequency induction tempering", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 618, 2014, 112–117.
[6] L.P. Kubin and A. Mortensen, "Geometrically necessary dislocations and strain-gradient plasticity: A few critical issues", *Scr. Mater.*, vol. 47, 2003, 119-125.
[7] N. Isasti, D. Jorge-Badiola, M. L. Taheri and P. Uranga, "Microstructural Features Controlling Mechanical Properties in Nb-Mo Microalloyed Steels. Part I: Yield Strength", *Metall. Mater. Trans. A*, 2014, vol. 45, 4960-4971.

Contributed Papers from Materials Science and Technology 2016 (MS&T16)
October 23 – 27, 2016, Salt Palace Convention Center, Salt Lake City, Utah USA
Copyright © 2016 MS&T16®

VALIDATION OF AN INDIRECT TECHNIQUE TO QUANTIFY THE AMOUNT OF NIOBIUM IN SOLUTION PRIOR TO HOT ROLLING

G. Larzabal[(1)], L. Garcia-Sesma[(1)], B. Pereda[(1)], P. Uranga[(1)], M. Rebellato[(2)], B. López[(1)] and J.M. Rodriguez-Ibabe[(1)]

(1) CEIT and Tecnun (University of Navarra), San Sebastian, Basque Country, Spain

(2) RMS, Rua Benedita Bicudo Vieira Lessa 116, 12421-730 Sao Paulo, Brasil

Keywords: Nb microalloyed steel, solid solution, precipitation, thermomechanical processing

Abstract

The quantification of the amount of Nb in solution during rolling is a challenging task. The direct quantification of Nb precipitates is tedious and the predictions using thermodynamic software or solubility products might be useful for equilibrium conditions but do not consider the effect of kinetics. In this paper, an indirect experimental procedure to quantify the amount of Nb present in solution before rolling is proposed. The method is based on the effect of dissolved Nb on static recrystallization kinetics due to its solute drag mechanism. Laboratory thermomechanical simulations based on conventional reheating furnaces or tunnel furnaces for direct charging technologies were carried out with two Nb and Nb-Ti microalloyed grades. The softening results were combined with precipitation analyses using TEM. Comparisons with thermodynamic software predictions were also performed. The results suggest that this technique can be a useful tool to evaluate the amount of Nb in solid solution for specific industrial situations.

Introduction

The thermomechanical processing of steels is usually associated with high requirements concerning strength and toughness. In consequence, a suitable austenite conditioning prior to transformation becomes a key step to achieve the desired final microstructure. In a high number of applications, Nb is the main microalloying element that provides, through strain induced precipitation, an adequate tool for controlled rolling. To fulfill this condition, it is necessary that Nb should remain in solid solution at the entry of the hot rolling mill, to be able to precipitate as fine particles that will stop austenite recrystallization.

Different factors intervene in the interactions between static recrystallization and strain induced precipitation. One of them is the amount of Nb in solution that, in some cases, can be different from the nominal one. For example, in some conditions the reheating cycle prior to hot rolling cannot completely dissolve some coarse particles formed during the solidification and post-solidification steps [1,2]. Similarly, microalloying with Ti can favor some level of co-precipitation with Nb prior to hot rolling [3]. Finally, depending on the temperature conditions, Nb can partially precipitate or co-precipitate during tunnel furnace step in thin slab direct rolling (TSDR) technologies, this also being dependent on the presence of TiN particles and on the steel cleanness (Al_2O_3, MnS). These examples are far away from the equilibrium thermodynamic

conditions and, in some cases, the available solubility products and commercial software do not provide sufficient precision for a proper design of the rolling parameters.

Nb in solid solution can delay the static recrystallization kinetics of austenite during hot working. Based on that, the degree of dissolution of Nb can be indirectly estimated from its effect on the static recrystallization time ($t_{0.5srx}$). The following expression quantifies the relationship between the amount of Nb in solid solution and the time $t_{0.5srx}$ [4]:

$$t_{0.5srx} = 9.92x10^{-11} \cdot D_0 \cdot \varepsilon^{-5.6} D_0^{-0.15} \cdot \dot{\varepsilon}^{-0.53} \cdot \exp\left(\frac{180000}{RT}\right) \cdot \exp\left[\left(\frac{275000}{T} - 185\right) \cdot [Nb]\right] \quad (1)$$

where D_o is the initial austenite grain size, ε is the strain, $\dot{\varepsilon}$ is the strain rate, T the deformation temperature and [Nb] the amount of Nb in solid solution. The amount of Nb in solution can be modified during the prior reheating cycle and the recrystallization time in each case can be experimentally quantified. If the rest of parameters intervening in this expression remain constant, the amount of Nb in solid solution can be estimated from the comparison between experimental recrystallization times ($t_{0.5srx}$) and those predicted by the recrystallization model.

Figure 1 illustrates schematically the proposed procedure. As a first step, a reheating condition (T_1) is selected to assure that all the niobium is in solid solution, that is Nb_1 = Nb content of the steel and the corresponding $t_{0.5srx}$ time calculated (t_1). Then, another reheating temperature is considered, T_2, that will lead to another $t_{0.5srx}$ value (t_2). If the rest of the parameters remain constant and taking Eq. 1, the amount of Nb in solid solution at this condition, Nb_2, can be determined as follows:

$$t_1 / t_2 = \exp\left[\left(\frac{275000}{T} - 185\right) \cdot ([Nb_1] - [Nb_2])\right] \quad (2)$$

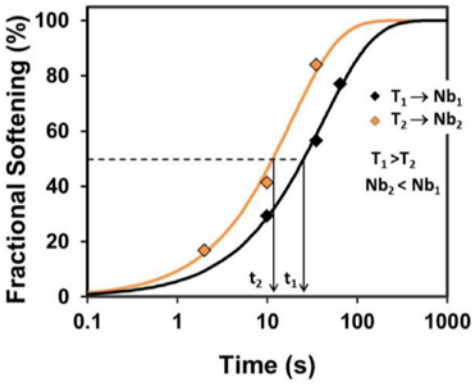


Figure 1. Scheme of Avrami curves corresponding to different amount of Nb in solution.

As the delay in static recrystallization due to solute drag is very dependent on the deformation temperature, the proposed procedure will have some limitations. To evaluate this, Figure 2

describes the evolution of t_1/t_2 ratio as a function of the deformation temperature and $[Nb_1]$-$[Nb_2]$ amount based on the predictions obtained with Eq. 2. The figure indicates that the "solute drag approach" should be limited to deformation temperatures lower than 1100ºC.

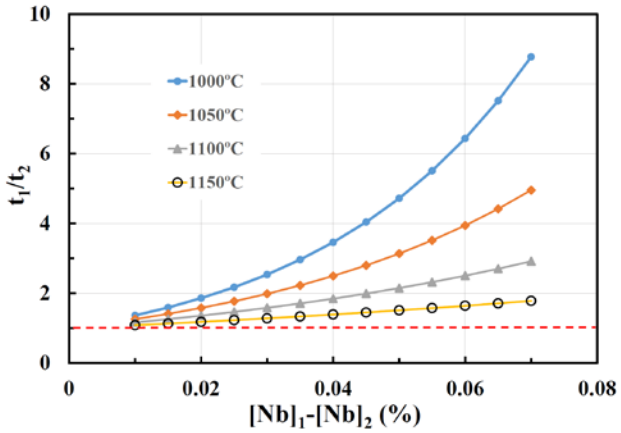


Figure 2. Time delay due to Nb solute drag effect in static recrystallization as a function of the deformation temperature in agreement with Eq. 2.

Experimental Procedure

Two steels were considered in the analysis, one with 0.046%Nb and the other with 0.038%Nb-0.013%Ti, as shown in Table 1. Double-hit torsion tests were applied to determine the static recrystallization kinetics following the procedure described in [5]. The complete thermomechanical cycle is shown in Figure 3. The applied strain was ε=0.30 or 0.35 at a strain rate of 1 s^{-1}. In order to analyze the effect of the tunnel furnace, three holding times were considered: 10 s (equivalent to a not holding step), 20 min (normal conditions) and 1 h (unexpected long time to simulate problems in the rolling mill). Different deformation temperatures were selected in the range from 950 to 1100ºC. The samples were quenched at different moments for TEM characterization (see Figure 3). An important point to take into account in these tests is that the cooling rate (CR) from the austenitization temperature to the deformation temperature must be high enough to avoid precipitation to occur before deformation is applied. Similarly, the deformation conditions should be chosen to enhance as much as possible the differences in recrystallization kinetics derived from different amounts of Nb in solid solution (based on Figure 2).

Table I. Chemical composition of considered steel (in weight %)

Steel	C	Mn	Si	Al	Nb	Ti	N
Nb	0.10	1.40	0.30	0.031	0.046	-	0.0050
Nb-Ti	0.06	1.73	0.35	0.030	0.038	0.013	0.0038

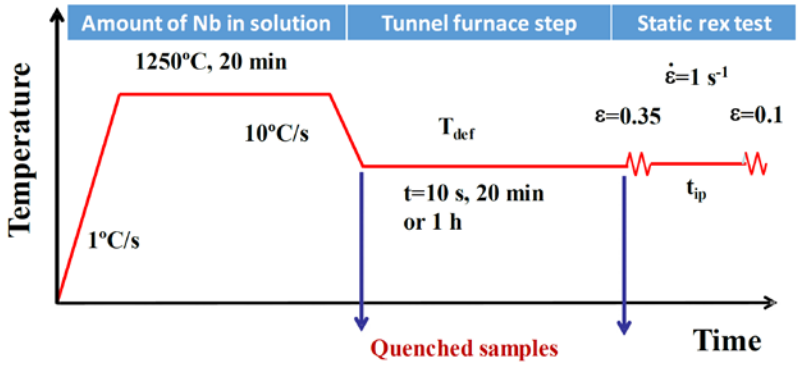


Figure 3. Thermomechanical cycle applied to simulate the effect of the tunnel furnace holding time before hot rolling.

Results and Discussion

Nb microalloyed steel

The stress-strain curves for the condition of T_{def}=1000ºC and 1 hour furnace time as a function of the interpass time are shown in Figure 4. The softening curves obtained for different furnace times at 1000ºC are included in the same figure. A delay in the recrystallization kinetics is observed for t= 10 s, while the behavior is more similar for t = 20 min or 1 h. The [Nb] amount was determined from the $t_{0.5srx}$ time values considering that after reheating all the Nb was in solution (10 s condition). The comparison between equilibrium conditions (Thermo-Calc) and estimated [Nb] values are show in Figure 5. The results suggest that in normal holding conditions (20 min) the amount of [Nb] does not correspond to an equilibrium condition. On the other hand, the differences observed between 20 min and 1 h agree with the practical experience that long unexpected stages at the tunnel furnace impair final mechanical properties.

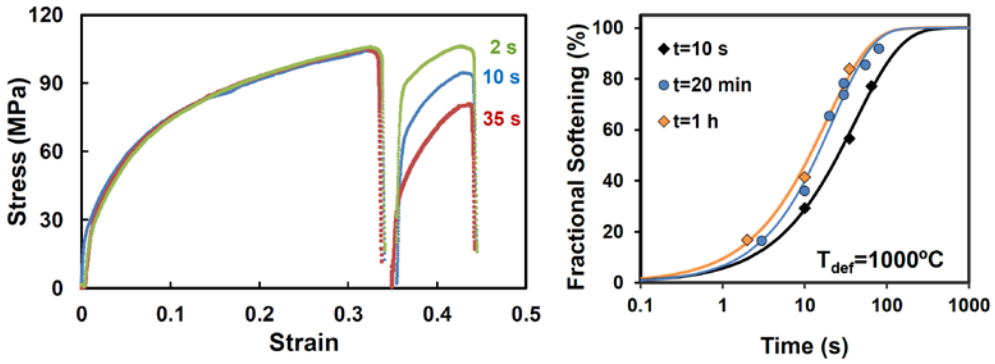


Figure 4. Stress-strain curves (for 1 hour simulated tunnel furnace) and fractional softening curves for the deformation temperature of 1000ºC.

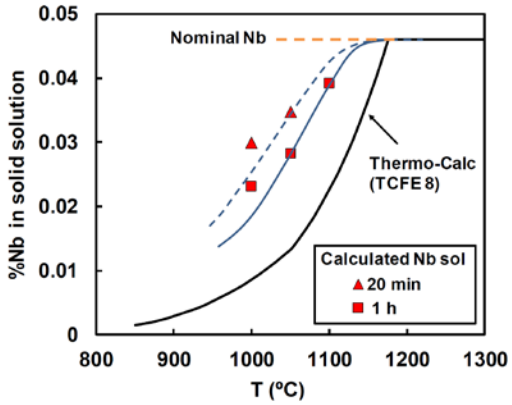


Figure 5. Comparison between determined amount of Nb in solution and prediction with Thermo-Calc as a function of simulated tunnel furnace temperature and time.

In the quenched samples obtained at the initial state (1250ºC, 20 min), no Nb rich precipitates were identified by TEM analysis, confirming the initial hypothesis that all the nominal Nb was in solution. After the holding times at 1050 or 1000ºC, Nb rich particles were observed. The precipitate size distributions are shown in Figure 6 and they are relatively coarse to have a significant effect in retarding recrystallization [6]. In consequence, TEM analysis confirms that the loss of Nb in solid solution is the principal responsible for the change in the recrystallization kinetics. In relation to the composition of the Nb-rich particles, it is observed that at 1050ºC, some Ti also appears, while at 1000ºC, only Nb is present in the particles. An example is shown in Figure 7. In most cases, Nb has precipitated on sulphides ((Cu, Mn) S), although these have been partially dissolved during replica preparation. This suggests that steel cleanness is also intervening in the kinetics of these premature Nb rich precipitates.

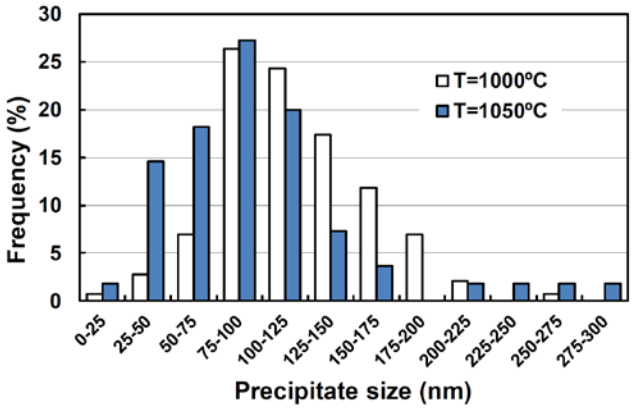


Figure 6. Precipitates size distributions after 1 hour holding time before deformation application.

Nb-Ti microalloyed steel

In relation to the Nb-Ti microalloyed steel, the applied deformation temperatures were 1000 and 950ºC. A comparison between two Avrami curves obtained at 950ºC as a function of the tunnel

furnace simulation time is shown in Figure 8. Following a similar procedure as in the previous case, the corresponding calculated amount of Nb in solution is indicated in Figure 9. In this case, it was assumed that after the holding time at 1200ºC all the Nb was in solution (Thermo-Calc predicts an amount close to the nominal one: 0.0378 wt%), in a similar way as done with the Nb microalloyed grade. Nevertheless, at this temperature TEM analysis of quenched samples confirmed that (Ti,Nb)N precipitates remain undissolved with a mean size of 52 nm. Although they are mainly Ti rich particles, Nb also appears in the analysis. This means that with the hypothesis that all Nb is in solution, there is an overestimation of the predictions shown in Figure 9 for the Nb amount in solution. This indicates that for the case of Nb-Ti steel grades, this procedure based on the delay on static recrystallization may have some limitations.

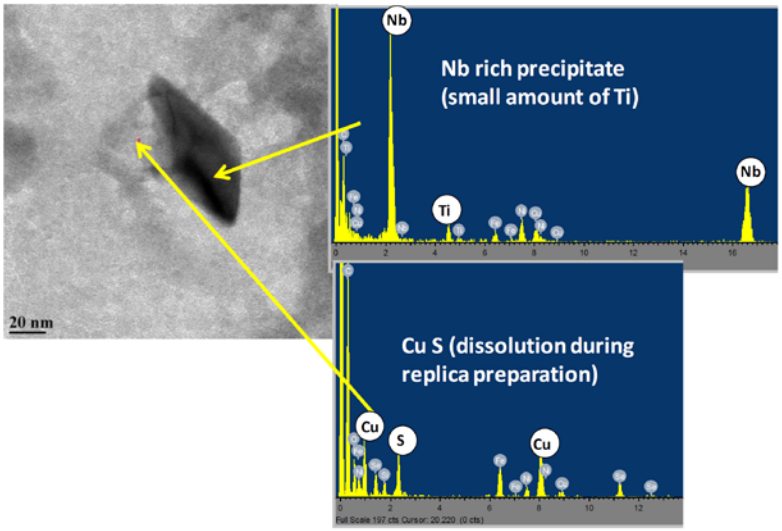


Figure 7. Co-precipitation of Nb rich particles on existing sulfide after holding 1 h at 1050ºC. Part of the (Mn,Cu)S particle has been dissolved during replica preparation.

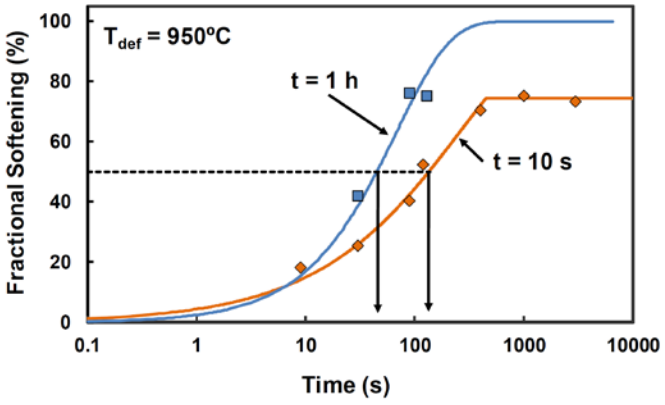


Figure 8. Avrami softening curves corresponding to the deformation temperature of 950ºC as a function of time at tunnel furnace step.

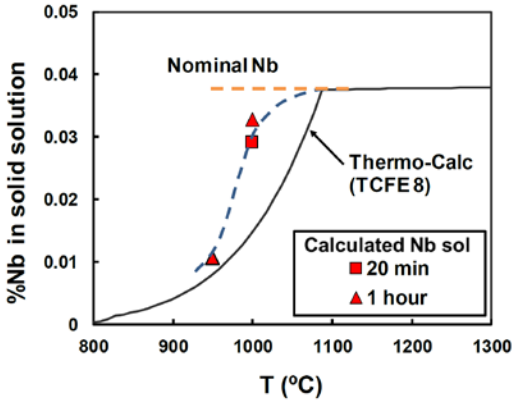


Figure 9. Prediction of the amount of Nb in solution assuming that all Nb was in solution after reheating at 1200ºC.

TEM analysis of the precipitates indicates that during the tunnel furnace simulation step Nb co-precipitates promoting a rich shell surrounding previous TiN rich particles, as shown in Figure 10. This suggests that in this case, as occurred in the previous one, previous particles present at the entry of the tunnel furnace can affect the kinetics of the amount of Nb in solution remaining at the entry of the first rolling pass.

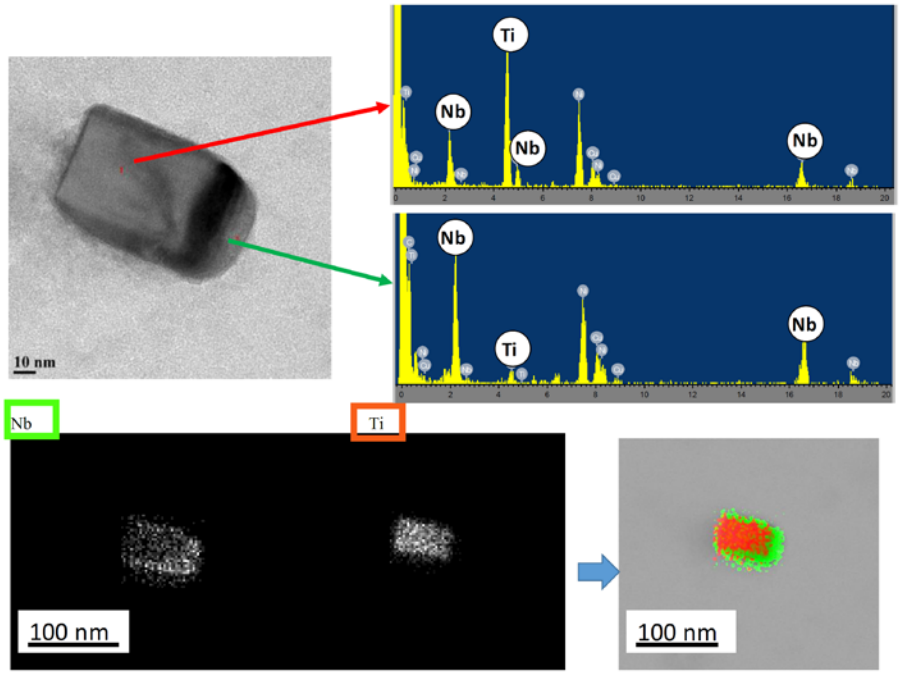


Figure 10. Example of co-precipitation of Nb over a previous (Ti,Nb)(C,N) particle.

Concluding Remarks

A procedure to evaluate the amount of Nb in solid solution after a given thermal condition (temperature/time) has been proposed. This technique is based on the delay effect that Nb exerts on the static recrystallization kinetics when it is in solid solution. Its application should be focused mainly on those thermal conditions where solute drag has an important effect on static recrystallization.

Two conditions have been selected to evaluate the procedure for the case of tunnel furnace based industrial installations, one with a Nb microalloyed grade and the other with a Nb-Ti steel. In both cases, the predictions obtained suggest that at the exit of the tunnel furnace the amount of Nb in solution could be higher than those determined by equilibrium conditions. Nevertheless, the precipitation of Nb that can occur under specific thermal conditions is associated with the presence of previous precipitates. In the case of the Nb grade, the cleanliness (presence of sulphides) appears as a possible factor enhancing the premature Nb precipitation. In the case of the Nb-Ti steel, previously formed Ti rich particles are determinant. In addition, as some amount of Nb is present in these particles formed during solidification and post-solidification step, the procedure proposed can overestimate the amount of Nb in solution at the entry of the rolling mill.

Acknowledgements

This work has been done in a frame of a research project funded by CBMM.

References

1. D. Chakrabarti, C. Davis and M. Strangwood, "Effect of deformation and Nb segregation on grain size bimodality in HSLA steel", *Mater. Sci. Technol*., 25 (2009), 939-946.
2. A. Kundu, C. Davis and M. Strangwood, "Modeling of grain size distributions during single hit deformation of a Nb-contaning steel", *Metall. Mater. Trans. A*., 41A, (2010), 994-1002.
3. P. Gong, E.J. Palmiere and W.M. Rainforth, "Dissolution and precipitation behaviour in steels microalloyed with Nb during thermomechanical processing", *Acta Mater*., 97 (2015), 392–403.
4. A.I. Fernández, P. Uranga, B. López and J. M. Rodriguez-Ibabe, "Static recrystallization behaviour of a wide range of austenite grain sizes in microalloyed steels", *ISIJ Int.*, 40 (2000), 893-.
5. A.I. Fernández, B. López and J.M. Rodriguez Ibabe, "Relationship between the austenite recrystallized fraction and the softening measured from the interrupted torsion test technique", *Scripta Mater*., 40 (1999), 543-549.
6. M. Arribas, B. López and J.M. Rodriguez-Ibabe, "Additional grain refinement in recrystallization controlled rolling of Ti microalloyed steels processed by near-net-shape casting technology", *Mater. Sci. Eng.,* A485 (2008), 383-394.