ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA MICROESTRUCTURA Y PROCESO DE FABRICACIÓN DE ACEROS HIPEREUTECTOIDES MICROALEADOS DE LA EMPRESA ACINDAR

CRISTIAN STIVEN MARTÍNEZ GONZÁLEZ



UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA FACULTAD DE INGENIERÍA ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA TUNJA

2022

ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA MICROESTRUCTURA Y PROCESO DE FABRICACIÓN DE ACEROS HIPEREUTECTOIDES MICROALEADOS DE LA EMPRESA ACINDAR

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:

Ingeniero metalúrgico

CRISTIAN STIVEN MARTÍNEZ GONZÁLEZ

Director: Laís Mújica Roncery Doctora en Ingeniería Co-Director: Mauro Martín Doctor en Ingeniería

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA FACULTAD DE INGENIERÍA ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA TUNJA 2022

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

•

•

•

Firma del jurado

Firma del jurado

Tunja, 11 de julio del 2022

DEDICATORIA

Dedico este trabajo al Señor Dios y a todas las personas que colocaron su grano de arena para que este proyecto fuese realizado, a mi madre Lidia González que con su dedicación y amor me impulso para continuar sin importar lo difícil que estuviera el camino, a mi abuelo Alejo Rodriguez Cadena por su apoyo incondicional, mi familia, cada hombre y mujer que se esfuerza para superarse.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por ser mi ayuda incondicional para realizar este gran logro de cursar esta carrera, por la sabiduría y su compañía; a mi madre por apoyarme en todo momento, por su paciencia y por haberme dado la oportunidad de darme una excelente educación.

A mis hermanos por ser parte importante de mi vida, por su apoyo incondicional a lo largo de mi vida.

A mi alma mater, profesores y en especial a los doctores Laís Mújica y Mauro Martín, por su apoyo y tiempo en brindarme el conocimiento necesario para llegar a ser un gran ingeniero el día de mañana.

Al grupo de Investigación en Materiales Siderúrgicos GMS por todo el apoyo en cuanto a instalaciones y recursos para el desarrollo de este trabajo.

ACINDAR por brindarme esta oportunidad y en la confianza que depositaron en mi para estudiar y establecer condiciones metalúrgicas en su proceso industrial.

A mi futuro hijo Christopher, por ser la motivación y fuerza a lo largo de mis noches en vela realizando este trabajo.

Y a todos quienes hicieron posible este sueño que mañana será realidad.

RESUMEN

Los aceros al carbono hipereutectoides se producen para aplicaciones como bolas y barras de molienda. En el presente trabajo se ha estudiado la segregación de los aceros hipereutectoides microaleados mediante la simulación del modelo de Scheil-Gulliver en el software Thermo-Calc. La fracción de volumen de fase, la composición y la secuencia de solidificación, entre otros, se calcularon con la base de datos TCFE9. Para estudiar la microestructura de las palanquillas solidificadas y de las barras laminadas en caliente se utilizaron la microscopía óptica (OM). microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y microscopia electronica de transmisión (TEM) para identificación de precipitados. Los principales microconstituyentes que se encuentran tras la solidificación y la laminación en caliente son la cementita secundaria, la perlita y con pocas cantidades de carbonitruros de niobio o de titanio. El modelo Scheill-Gulliver predice con precisión la secuencia de solidificación y las temperaturas de transformación. En las condiciones del proceso, la microestructura y el perfil de segregación se predicen mejor cuando la fase de grafito está suspendida y se consideran especies de difusión rápida como el carbono y nitrogeno.

ABSTRACT

Hypereutectoid carbon steels are produced for applications such as grinding balls and bars. In the present work, the segregation of microalloyed hypereutectoid steels was studied by means of Scheil-Gulliver approach in the Thermo-Calc software. Phase volume fraction, composition, solidification sequence, among others, were calculated with the database TCFE9. Optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) were used in order to study the microstructure of solidified billets and hotrolled bars. The main micro-constituents found after solidification and hot rolling are primary cementite and pearlite, with few amounts of niobium or titanium carbonitrides. The Scheill-Gulliver model predicts accurately the solidification sequence and transformation temperatures. Under the process conditions, the microstructure and segregation profile are more closely predicted when the graphite phase is suspended and fast-diffusing species are considered as carbon and nitrogen.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	13
2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	14
3. JUSTIFICACIÓN	16
4. OBJETIVOS	18
4.1 GENERAL	18
4.2 ESPECIFICOS	18
5. MARCO REFERENCIAL	19
5.1 MARCO CONCEPTUAL	19
5.1.1 Proceso de Fabricación	19
5.1.2 Máquina de colada continua (Continuos Casting Machine)	21
5.1.3 Modelo de solidificación Scheil-Gulliver	22
5.1.4 Segregación	23
5.1.5 Laminación en caliente	25
5.1.6 Recristalización dinámica	26
5.1.7 Efecto de elementos microaleantes sobre la refinación del grano	27
5.1.8 Thermo-calc	29
5.2 ESTADO DEL ARTE	30
5.2.1 Colada continua y segregación en la microestructura de la palanquilla	30
5.2.2 Efecto de elementos microaleantes sobre el proceso de solidificación de la palanquilla	32
5.2.3 Efecto de elementos microaleantes sobre la microestructura de aceros procesados con tratamiento termomecánico	36
5.2.4. Efecto de los elementos microaleantes sobre la segregación y precipitación de aceros	. 50
colados y tratados termomecánicamente	45
6. DISEÑO METODOLÓGICO	49
6.1 ETAPA CERO	49
6.2 ETAPA DE SOLIDIFICACIÓN	49
6.2.1 Etapa de proceso de fabricación	49
6.2.2 Etapa de simulación termodinámica	49
6.2.3 Etapa de Pruebas de laboratorio	49
6.2.4 Etapa de Análisis comparativo	53

10.ANÁLISIS DE RESULTADOS	
10.1. COLADA CONTINUA DE LA PALANQUILLA-SOLIDIFICACIÓN.	
10.1.1. Diagramas de proceso	96
10.1.2. Modelo de solidificación Scheil-Gulliver	98
10.1.3. Estimación de la segregación	99
10.1.4. Microconstituyentes de solidificación.	101
10.2 LAMINACIÓN EN CALIENTE-RECRISTALIZACIÓN	104
10.2.1. Fases predominantes en el proceso de laminación en caliente	104
10.2.2. Tamaño de grano	104
10.2.3. Efecto refinador del elemento microaleante sobre el crecimiento de grano	105
10.3 ESTIMACIÓN SOBRE EL DESEMPEÑO DE LAS BOLAS	106
10.3.1. Objeto de comparación	107
11.CONCLUSIONES	108
12.RECOMENDACIONES	110
13.REFERENCIAS	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de fusión y conformado de aceros	20
Figura 2. Esquema de la máquina de colada continua	22
Figura 3. Diagrama del modelo Scheil-Gulliver para un acero AISI-SAE 1080	23
Figura 4. Diagrama de equilibrio de fases para una aleación de 0.85% C	24
Figura 5. Dendrita de acero fundido en bajo carbono	25
Figura 6. Ruta de proceso de laminación para aceros hipereutectoides microaleados	26
Figura 7. Curva esfuerzo (Stress) vs. deformación (strain) para austenita deformada en caliente	. 27
Figura 8. Efecto del V, Mo, Ti y Nb sobre el SRP para recristalización dinámica y estática	29
Figura 9. Diagrama de isopletas del sistema Fe-C-Mn con 0.8%C y 0.6%Mn	31
Figura 10. Modelo de solidificación Scheil-Gulliver para Fe-C-Mn	32
Figura 11. Promedio de SDAS con diferentes fracciones de masa de Nb	33
Figura 12. Promedio de SDAS con diferentes fracciones de masa de V	34
Figura 13. Promedio de SDAS con diferentes fracciones de masa de Ti	34
Figura 14. Morfología SDAS de la placa de acero S355G10	35
Figura 15. Posición de las muestras S1, S2 y S3 tomadas de la placa para análisis	36
Figura 16. Microestructura inicial de acero eutectoide microaleado	38
Figura 17. Esferoidización dinamica (DSX) de la microestructura perlitica microaleada con V baj	0
diferentes condiciones de temperatura y tasa de deformación	39
Figura 18. Formación de finas islas de ferrita en una tasa de deformación baja	40
Figura 19. Formación de la microestructura de las colonias perlitícas "pancaked"	40
Figura 20. Tasas de enfriamiento para los aceros con 0.0% Nb y 0.03 % Nb	42
Figura 21. Microestructuras ópticas obtenidas de las diferentes tasas de enfriamiento	43
Figura 22. Micrografías por SEM de las diferentes tasas de enfriamiento	44
Figura 23. Esquema del tratamiento termomecánico	45
Figura 24. Microestructura de la palanquilla colada.	46
Figura 25. Esquema del tratamiento termomecánico	47
Figura 26. Comparación de la relación entre la fracción de fases y el radio de las poblaciones de	e los
precipitados	48
Figura 27. Pulidora de corte refrigerado modelo QG-3	50
Figura 28. Esquema de cortes para obtener el centro, medio y la cascara de la palanquilla	51
Figura 29. Mesa de desbaste.	52
Figura 30. Mesa de pulido	53
Figura 31. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	53
Figura 32. Microscopio óptico (OM)	53
Figura 33. Esquema de cortes y zonas de análisis en las barras laminadas de los aceros bajo este	udio
termodinámico	55
Figura 34. Diagramas pseudobinarios para los aceros hipereutectoides microaleados con variac	ión
de carbono	63
Figura 35. Diagramas pseudobinarios para los aceros hipereutectoides microaleados con variac	ión
de niobio	65

Figura 36. Diagramas de fracción de fases volumétricos para los aceros hipereutectoides	
microaleados estudiados.	. 66
Figura 37. Composición en fracción molar de a) MX en C0.97-Si0.45-Ti0.008 y b) MX en C1.05-	
Si0.17-Nb0.037	. 68
Figura 38. Modelos de solidificación Scheil-Gulliver	. 70
Figura 39. Comparación de modelos de solidificación Scheil-Gulliver de los aceros hipereutectoi	des
microaleados	. 71
Figura 40. Modelos de solidificación Scheil-Gulliver de los aceros hipereutectoides microaleados	S
bajo estudio termodinámico	. 73
Figura 41. Fracción molar de fases en el proceso de solidificación para C1.05-Si0.17-Nb0.037	. 75
Figura 42. Segregación en fracción molar en la austenita	. 77
Figura 43. Microscopias ópticas de zona centro	. 79
Figura 44. Matríz perlítica y ferrita Widmanstätten primaria	. 80
Figura 45. Zona cascara atacada con Picral	. 81
Figura 46. Ejemplos de microscopias ópticas de zona media (R ½) transversal	. 82
Figura 47. Comparación del efecto refinador sobre el tamaño de grano promedio	. 84
Figura 48. Micrografía tomada de la región R0 de la zona longitudinal de C1.05-Si0.17-Nb0.037.	. 85
Figura 49. Nódulos de cementita (naranja) y matriz perlítica	. 86
Figura 50. Cementita, ferrita widmanstätten.	. 87
Figura 51. Fase rica en Nb dentro de una cementita	. 88
Figura 52. Ferrita widmanstätten primaria con morfología de agujas	. 89
Figura 53. Matriz perlítica y límites de grano de cementita	. 90
Figura 54. Matriz perlítica y límites de grano de cementita, dentro de la zona entre brazos	
dendríticos	. 91
Figura 55. Micrografía tomada de la región R1/2	. 92
Figura 56. Micrografía tomada de la región R1	. 94
Figura 57. Micrografías por TEM de los aceros C1.05-Si0.17-Nb0.037 y C0.97-Si0.45-Ti0.008	. 95
Figura 58. Esquema de segregación dendrítica de C	101
Figura 59. Morfologia de ferrita Widmanstätten primaria y secundaria	103

1. INTRODUCCIÓN

Para industrias globalizadas como la siderúrgica en particular, son vitales los lazos con la industria de procesos de trituración de materiales sólidos, debido al tipo de materiales que se producen para la fabricación de bolas de molienda, la cual en la actualidad hace parte de recirculación en sectores competitivos como lo son las obras civiles y la producción de minerales de alto valor agregado [1].

Por lo tanto, en aras de aumentar el nivel de calidad en la fabricación de bolas de molino y el desarrollo de herramientas moldedoras, múltiples investigaciones han sido dirigidas al uso de bolas en molinos rotatorios cuya tecnología de fabricación permita la obtención de desmenuzados con tamaños de partícula inferiores a 5 mm, según lo describen Osmani Maujo (2016) y Yuliet Ramos (2017) [2,3]. Es aquí donde se evidencia la dificultad a la hora de desarrollar bolas de molienda con un desgaste mínimo durante la obtención de productos finos, hecho que ocurre por la abrasión y fracturación de estas, lo cual es relevante en términos de costos equivalentes al 50% en gastos de operación durante la realimentación de molinos. También, se ha descrito como la estrecha relación entre el tipo de composición y las condiciones termodinámicas en las diferentes etapas de producción de bolas como colada continua y laminación en caliente, que adicional a la formación de fases macro y microestructurales en cada una de ellas, altera estos aspectos [4]. De esta manera, empresas como ACINDAR, Industria Argentina de Aceros S.A." trabaja en conjunto con la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia con el fin de definir la influencia de los fenómenos microestructurales de aceros hipereutectoides microaleados en el desempeño de las bolas de molino.

Por consiguiente, la presente investigación se llevó a cabo para analizar mediante el comportamiento microestructural termodinámica computacional de la palanquilla, además de las fases presentes en la barra de los aceros hipereutectoides microaleados, haciendo una comparación en los parámetros de fabricación de colada continua y laminación en caliente. Los resultados arrojan que las fases microestructurales halladas por las técnicas de caracterización SEM y OM son la perlita principal microconstituyente junto a la cementita secundaria, ferrita Widmanstätten en el centro de la palanquilla, un MX identificado como carburo de niobio (NbC) de carácter primario y dendritas con orientación irregular en la cascara de la palanquilla de acero C1.05-Si0.17-Nb0.037 en los aceros hipereutectoides microaleados con Nb. Sumado a condiciones operacionales similares entre ACINDAR (temperaturas de fusión y solidificación) y las calculadas mediante Thermo-Calc.

2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.

Bajo el convenio "Marco de Colaboración Interinstitucional entre la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y la Empresa ACINDAR Industria Argentina de Aceros S.A." se desarrolló el trabajo de grado por medio del software de simulación Thermo-Calc, en torno al estudio sobre el efecto que producen los elementos de composición química sobre la segregación ocasionada en la palanquilla de cinco diferentes composiciones de dos grados de acero hipereutectoide microaleado, 1082 y 1095 que son usados en la fabricación de bolas para molienda; y así, analizar el comportamiento de las fases después de transformar la palanquilla en barra por cuenta del proceso de laminación en caliente.

El proceso de manufactura de bolas para molienda fabricadas en acero hipereutectoide microaleado es complejo, la ruta de fabricación de la empresa ACINDAR inicia desde la reducción directa de mineral de hierro para producir hierro esponja mediante proceso Midrex, seguido de la fusión del hierro esponja mezclado con chatarra en horno de arco eléctrico, con el fin de obtener acero para después afinar su composición química en horno cuchara y dirigirlo a la máquina de colada continua, donde se manufactura palanquillas de 160x160 mm que son transformadas mediante laminación en caliente en barras de 76,2 mm de diámetro, dando una relación de compactación de 5,6 del área de la palanquilla sobre el área de la barra. Las barras son enderezadas, calentadas por inducción y deformadas en caliente por medio del proceso de laminación helicoidal (roll forming), en tal proceso no se ejerce compactación y se convierten las barras en bolas para molienda de 3 in de diámetro que serán tratadas térmicamente, y evaluadas con pruebas de impacto y parámetros de calidad como dimensión, masa y dureza volumétrica.

Todas las etapas son importantes, puesto que las condiciones en las que sean ejecutadas pueden afectar el desempeño del producto terminado. Por ende, para estudiar los fenómenos microestructurales que ocurren dentro del acero hipereutectoide en cada etapa del proceso de fabricación, el software de simulación termodinámica Thermo-Calc es idóneo, ya que, permite realizar cálculos termodinámicos como diagramas pseudobinarios, reacciones de equilibrio, diagramas de fases, simulación Scheil, etc., que aportan la información necesaria para el análisis del proceso. Con base en los alcances acordados con

ACINDAR y el carácter para un trabajo de grado, se tomó la decisión de analizar el proceso de fabricación a partir de la etapa de colada continua para manufacturar la palanquilla, hasta el proceso de laminación en caliente para obtener la barra, por medio de simulación termodinámica.

Por consiguiente, desde el punto de vista de la simulación termodinámica, se analizó la influencia de los parámetros de proceso sobre la composición y cantidad de las fases presentes en la microestructura de la palanquilla y de la barra de 5 composiciones distintas de dos grados de acero hipereutectoide microaleado.

Por su parte, el grupo siderúrgico líder a nivel mundial Arcelor Mittal, Acindar es una siderúrgica con más de 75 años de trabajo en el sector metalúrgico en Argentina, lo que impulsa la realización del proyecto y fortalece la relación entre investigación e industria a nivel internacional; sumando la innovación que presenta el proyecto, debido a la poca exploración acerca del tema. Por parte de la UPTC, el grupo de materiales siderúrgicos GMS contribuye con su experiencia en proyectos con empresas en el sector siderúrgico, así como en su línea de investigación de simulación y desarrollo de aleaciones.

3. JUSTIFICACIÓN

Un factor para la realización del proyecto es afianzar la relación universidadindustria bajo el marco del convenio ACINDAR-UPTC. Siendo ACINDAR una empresa siderúrgica argentina que produce una amplia gama de productos largos, para obras civiles, para la industria minera, etc., entre los cuales las bolas para molienda es un elemento de reciente producción, por tal razón, otro factor, es la necesidad de estudiar la naturaleza de los procesos microestructurales que pueden darse en cada etapa del proceso de fabricación de las bolas con fin de determinar el efecto de las condiciones de ejecución de cada etapa sobre el desempeño del producto, teniendo en cuenta que para las empresas del área minera y afines, el costo que produce la realimentación de los molinos para molienda de minerales por cuenta del desgaste de las bolas utilizadas, comprende el 50% de los gastos de operación [5].

Por tal motivo y bajo los requerimientos de la norma IRAM/IAS U 500-274:2021, ACINDAR tiene como objetivo obtener bolas que mantengan un margen amplio de rendimiento por encima de la norma en todas sus coladas, puesto que, como lo indica la tabla 1, tienen bolas que presentan un margen de rendimiento muy estrecho con respecto a los parámetros establecidos por la norma, de manera que, ACINDAR solicita conocer la relación que puede haber entre los procesos colada continua de la palanquilla y laminación en caliente de barras con respecto al desempeño de las bolas para molienda.

Por otro lado, la UPTC a través de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y el grupo de Investigación en Materiales Siderúrgicos cuenta con el software de simulación Thermo-Calc, el cual es un software especializado en la simulación de equilibrios termodinámicos [6], para aleaciones metálicas, escorias y soluciones, siendo aplicable para el análisis de procesos metalúrgicos en las diversas etapas de la cadena productiva. De forma que destaca la innovación del trabajo de grado por el uso de Thermo-Calc en el desarrollo de este tema.

Designación	Primera bola rota (Número de caídas)	C (cuarta bola rota-número de caídas)	Ni*(cantidad de impactos por bola)	Ni-Norma IRAM/IAS U 500-274:2021
C0.79-Si0.38- Nb0.035	26950	29736	42480	
C0.98-Si0.24- Nb0.032	14969	15141	21630	
C1.05-Si0.17- Nb0.037	2141	7150	10214	≥10000
C0.92-Si0.42- Nb0.027	7122	11088	15840	
C0.97-Si0.45- Ti0.008	4392	8045	11493	

Tabla 1. Aceros hipereutectoides microaleados y su desempeño al impacto.

*Ni: número de impactos por bola después de C caídas, calculado según norma IRAM/IAS U 500-274:2021, para un total de 35 bolas presentes en el sistema y 25 bolas en el en el tubo J o cuello de cisne.

4. OBJETIVOS

4.1 GENERAL

Analizar por medio de termodinámica computacional el comportamiento microestructural de la palanquilla, y de las fases presentes en la barra de los aceros hipereutectoides microaleados, comparando los parámetros de fabricación de colada continua y laminación en caliente.

4.2 ESPECIFICOS

- Estudiar el proceso de solidificación de la palanquilla de acero hipereutectoide microleado por medio de la simulación del modelo de solidificación de Scheil-Gulliver, comparando con los parámetros del proceso de colada continua.
- Examinar la segregación microestructural de la palanquilla de acero hipereutectoide microaleado con ayuda de técnicas de microscopía y análisis de fases, confrontando con los resultados de la simulación Scheil-Gulliver.
- Simular por termodinámica computacional las transformaciones de fase que se llevan a cabo durante el proceso de deformación en caliente de la barra de acero hipereutectoide microaleado.
- Examinar la microestructura de las barras de acero hipereutectoide microaleado con ayuda de técnicas de microscopía y análisis de fases, confrontando con los cálculos de equilibrio de la simulación termodinámica.

5. MARCO REFERENCIAL

5.1 MARCO CONCEPTUAL

5.1.1 Proceso de Fabricación: La manufactura de bolas para molienda se basa en el uso de aceros de alto carbono, buscando obtener la mejor resistencia a la abrasión, clasificados como hipereutectoides, por contener carbono mayor a 0.8% [7]. El carbono, elementos de aleación como cromo, manganeso, silicio y microaleación niobio y titanio bajo condiciones de procesamiento adecuadas, determinan el desempeño del producto. El proceso de fabricación de bolas para molienda se muestra en la figura 1, donde se específica el área sometida al análisis por simulación termodinámica que se encuentra encerrada en el recuadro de color rojo.

En colada continua se fabrican palanquillas cuadradas de dimensiones 160x160 mm y 12 m de longitud; dichas palanquillas permanecen en patios hasta que son recogidas y trasladadas a la sección de laminación en caliente. Allí, las palanquillas son calentadas en un horno *walking beam* durante dos horas a 1200°C, para entonces, ser deformadas por laminación en caliente en un tren duo de 420 ktpy (kilo-toneladas por año), produciendo barras de 60 m aproximadamente. Las barras se organizan en una plancha de enfriamiento, donde son cortadas por cizallamiento y empaquetadas en grupos de 2 toneladas y media [8].



Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de fusión y conformado de aceros hipereutectoides microaleados de la empresa ACINDAR. El área de estudio termodinámico alberga las etapas de colada continua y laminación en caliente [8].

5.1.2 Máquina de colada continua (Continuos Casting Machine): El concepto de colada continua se refiere a la máquina utilizada para colar el acero fundido que se encuentra en las cucharas metalúrgicas, este acero es vertido por una boquilla que se abre en el fondo de la cuchara dentro del tundish, que es un dispositivo de vaciado de material líquido sobre los moldes de colada de cobre refrigerados generalmente con agua, donde ocurre la primera solidificación, formándose una interfaz entre el metal líquido y el molde. La interfaz corresponde a la capa externa que va aumentando conforme el metal va saliendo de la máquina de colada en forma de palanquilla o placa como se muestra en la figura 2, cuya capa deberá tener el suficiente grosor para soportar el metal fundido interno en la palanquilla. A la salida del molde, la palanquilla es enfriada mediante aspersión por medio de spray con agua, para luego, ser cortada y transferida al tren de laminación para dar las dimensiones ya descritas [9].

En la colada continua el control de los parámetros de solidificación tales como composición química del acero, velocidad de colada, el nivel y oscilación del molde, la temperatura del acero líquido y condiciones de enfriamiento secundario garantizan calidad interna y superficial en la palanquilla de acero [9], lo anterior repercute en las condiciones de aplicación del proceso de laminación en caliente.



Figura 2. Esquema de la máquina de colada continua [10].

5.1.3 Modelo de solidificación Scheil-Gulliver: El modelo de solidificación Scheil-Gulliver corresponde a un modelo formulado por primera vez por Gulliver en 1913, el cual, describe cualitativamente la redistribución que tiene el soluto durante la solidificación, tomando como inexistente la difusión de elementos en el sólido y la redistribución del soluto en el líquido de forma infinitamente rápida [12]. El modelo Scheil-Gulliver es la alternativa en los procesos de solidificación, puesto que, en la realidad del proceso, el equilibrio de solidificación no puede ser aplicado. Por lo tanto, el modelo emplea un equilibrio local en la interface sólido-líquido, así enriqueciendo de elementos el soluto durante la nucleación en el

sólido, desde el centro hasta la capa exterior, como se muestra a continuación en la figura 3 [13].



Figura 3. Diagrama del modelo Scheil-Gulliver para un acero AISI-SAE 1080 asumiendo la no difusión de carbono (a) y la difusión rápida de carbono (b) [13].

El modelo se basa en las ecuaciones presentadas por Scheil en 1942, que describen el modelo matemáticamente por medio de la ecuación diferencial Eq. 1 y su respectiva solución analítica Eq. 2 donde C_s es la composición local del sólido, δC_L es el intervalo de la composición local del líquido, $k = \frac{C_s}{C_L}$ coeficiente de partición, C_0 es la composición base, δf_S es intervalo de fracción del sólido, S_s es la entropía del sólido. La solución planteada está limitada para un único constituyente disuelto y solo una fase solida con su correspondiente coeficiente de partición constante [12].

$$(C_L - S_S)\delta f_S = (1 - f_S)\delta C_L \quad \text{Eq. 1}$$

$$C_S = kC_0(1 - f_S)^{k-1}$$
 Eq. 2

5.1.4 Segregación: La segregación corresponde a la concentración de elementos aleantes, cuando la concentración del elemento es mayor que el promedio nominal, se conoce como segregación positiva y en caso contrario, con una menor concentración, se conoce como segregación negativa. La segregación se subdivide en [9]:

• Macrosegregación en la línea central.

- Macrosegregación a escala mesoscópica.
- Macrosegregación inversa.
- Macrosegregación de bandas blancas.
- Microsegregación.

Para una aleación con composición nominal de 0.85% C aproximadamente, el diagrama de equilibrio de fases se muestra en la figura 4 adaptada con base en [5], donde las flechas muestran la composición nominal que siguen las líneas liquidus y solidus, cuando el metal fundido se encuentra a temperatura liquidus, este tiene composición nominal, pero debido a los procesos de enfriamiento y difusión, el "ultimo" metal fundido tendrá una composición más alta. Cuando se forma la punta dendrítica, a temperatura liquidus la concentración es baja, pero esta va en aumento conforme avanza la solidificación, de manera que, durante la solidificación se forman núcleos de alta composición que se transforman en las dendritas ya conocidas, como la presentada en la figura 5, a esto se le conoce como microsegregación, segregación dendrítica o segregación química [9]. La microsegregación es descrita con ayuda del modelo de solidificación Scheil-Gulliver.



Figura 4. Diagrama de equilibrio de fases para una aleación de 0.85% C adaptado con base en [9].



Figura 5. Dendrita de acero fundido en bajo carbono [11].

5.1.5 Laminación en caliente: La laminación en caliente es un proceso de laminación controlada, donde se obtiene la precipitación de carburos y nitruros finos [14]. En contexto, para el caso de ACINDAR, el proceso de deformación en caliente inicia con el calentamiento de la palanquilla en un horno walking beam a 1200°C durante dos horas, seguido de la deformación por el paso de la palanquilla por el tren laminador donde se transforma en barra. El tren laminador consta de tres cajas de laminación como son pre-desbaste, desbaste intermedio y terminador, la temperatura promedio del proceso de laminación oscila entre 1100°C y 1050°C; una vez, sale la barra del tren de laminación, es llevada a una plancha de enfriamiento, donde son cortadas, ver figura 6. Al final del proceso, al ser extraídas las barras de la fosa, las barras presentan una temperatura aproximada de 100°C; dichas condiciones de largo tiempo de almacenaje y baja tasa de enfriamiento promueven fases perlíticas y la precipitación de carburos tipo M7C3 y M3C2 [14][8].



Figura 6. Ruta de proceso de laminación para aceros hipereutectoides microaleados en la empresa ACINDAR [8].

Para el proceso de laminación en caliente, los parámetros a controlar son la temperatura de deformación y la composición química. Con base en la composición química del acero, se determina la temperatura de deformación, para obtener refinamiento de grano y precipitación de carburos y carbo-nitruros, lo anterior con ayuda de elementos de microaleación como Niobio (Nb), Vanadio (V), y Titanio (Ti) [9].

5.1.6 Recristalización dinámica: Recristalización se refiere al proceso donde se forman y migran los límites de grano de elevado ángulo, que son conducidos mediante la energía de deformación almacenada durante el trabajo en caliente; cuando este fenómeno ocurre, esto se denomina recristalización dinámica, siendo este proceso, una herramienta significativa para el refinamiento del tamaño de grano cuando se trabaja material en caliente [15].

Al llevar a cabo la deformación plástica de la austenita a elevadas temperaturas, se desarrolla la competición entre los mecanismos de endurecimiento (Hardening) por almacenamiento de dislocaciones y ablandamiento (Softening) por eliminación de dislocaciones; en el caso de tener materiales con baja energía de falla de apilamiento, como lo es la austenita, el proceso de restauración es relativamente lento y la densidad de las dislocaciones puede alcanzar un alto valor, el suficiente para permitir la nucleación de nuevos granos recristalizados, este proceso en sí, es la recristalización dinámica. El fenómeno se aprecia en la figura 7, que ilustra características mencionadas a continuación [15]:

- La recristalización dinámica comienza una vez la deformación critica ξ_{0} es excedida.
- El ablandamiento causa el flujo de esfuerzo que va a través de un máximo (pico de deformación ε_p), antes de caer en un estado estable (ε_{ss}), caracterizado por un esfuerzo constante (σ_{ss}).



Figura 7. Curva esfuerzo (Stress) vs. deformación (strain) para austenita deformada en caliente [15].

5.1.7 Efecto de elementos microaleantes sobre la refinación del grano: Al tratar con aceros con adición de elementos microaleantes, estos elementos en solución causan en la austenita un alto grado de súper-saturación, provocando que se forme dislocaciones durante la deformación que sirven como sitios para la precipitación de carbonitruros, los cuales, ejercen un efecto pinning (anclaje) sobre la movilidad de los límites de grano durante la recristalización, retardando o deteniendo el proceso de softening [15]. La magnitud de estas interacciones dependen de la naturaleza e interfaz de la partícula, forma, tamaño, espaciamiento, y fracción en volumen de las partículas [16]. El efecto de dichas partículas(precipitados) se rige bajo el concepto del efecto Zener pinning, el cual, se presenta cuando existe precipitación de partículas pequeñas o partículas secundarias en los límites de grano, disminuyendo el área disponible para los granos, y a su vez, reduce la energía de crecimiento de grano. Suponiendo que las partículas sean de forma esférica y distribuidas al azar, ellas presentan una

fuerza de magnitud, provocando que el límite de grano se comporte como una interfaz directa con las partículas y aquellas partículas, ejerzan una fuerza resistiva sobre el límite [17].

Por otro lado, en la aniquilación y reordenamiento de dislocaciones para formar límites de grano de bajo ángulo, las partículas pueden establecer un pin individual en las dislocaciones, así, inhibir la etapa de recuperación. Este mecanismo se define bajo el efecto pinning y se encuentra expresado en la siguiente ecuación Eq 3 [18]:

$$F_p = \frac{C_1 G b^2}{\lambda} \quad \text{Eq. 3}$$

*F***p**: Efecto pinning de las partículas (J/m²).

C1: Constante que depende de la magnitud de la interacción entre las partículas y las dislocaciones.

I: Espaciamiento de las particulas a lo largo de las líneas de dislocación (nm=>m).

G: Modulo de cizallamiento.

b: Vector de Burgers.

El efecto de los elementos de microaleación sobre el refinamiento del tamaño de grano de aceros tratados termomecánicamente se enfoca en el control del tamaño de grano austenítico mediante la adición de contenido de estos elementos [19]. Cuando los elementos microaleantes se encuentran en solución sólida, estos afectan la cristalización dinámica retardándola, de forma que, se localizan en los alrededores del límite de grano, reduciendo así la energía interfacial y la movilidad del límite de grano, esto se denomina parámetro de retardación del soluto (SRP), definido en la ecuación Eq. 4. [15].

$$SRP = \log\left(\frac{t_x}{t_{ref}}\right) \left(\frac{0.1}{w\% * x}\right) * 100\% \qquad \text{Eq. 4}$$

SRP= Parámetro de retardación de soluto.

 $L_{x=}$ Tiempo para el pico de deformación del acero con contenido del elemento x. (s)

x= Contenido del elemento microaleante. (g)

 t_{ref} = Tiempo de referencia equivalente al plano del carbono en el acero. (s)

W%= Porcentaje en peso del elemento x. (%/g)

La figura 8 muestra el efecto del V, Mo, Ti y Nb sobre el SRP para recristalización dinámica y estática, lo que da una estimación de la afectación de los elementos microaleantes sobre la recristalización del grano.



Figura 8. Efecto del V, Mo, Ti y Nb sobre el SRP para recristalización dinámica y estática [15].

5.1.8 Thermo-calc: A través del software de simulación Thermo-Calc se define, estudia y analiza reacciones de equilibrio de diagramas y otros aspectos en cuanto a interacciones entre distintas fases microestructurales [13]. Esto por cuenta de los fundamentos de la termodinámica computacional basándose en la técnica de Calphad que describe los procesos que conllevan a las transiciones entre fases usando funciones termodinámicas, las cuales dependen de la temperatura, presión y composición, para desarrollar modelos termodinámicos que son

adaptados a las condiciones del sistema, con el fin de determinar fases de equilibrio en estudios de ciencias de materiales **[20]**.

5.2 ESTADO DEL ARTE:

5.2.1 Colada continua y segregación en la microestructura de la palanquilla: La colada continua fue un avance que revolucionó la fabricación de acero en el siglo XX, se convirtió en un enlace inmediato con los procesos de conformado de acero en la producción de barras, perfiles, placas, etc.; hoy en día, el 95% de la producción de acero a nivel mundial es por medio del proceso de colada continua, produciendo una amplia variedad de aceros en planchas, tochos y palanquillas [9]; de esta manera, el proceso de colada continua y conformado de acero han sido objeto de estudios para mejorar la calidad del producto y la ejecución del proceso.

Grundy N. et al. investigaron a través del software Thermo-Calc, la solidificación de una palanquilla de acero SAE 1080 de 150x150 mm bajo dos condiciones de enfriamiento, suave y fuerte; por medio de termodinámica computacional, se realizó el diagrama de Isopletas del sistema Fe-C-Mn (figura 9) para el acero con 0.8%C y 0.6%Mn, con el cual, se describió las reacciones de equilibrio entre las fases liquida y sólida, la transformación de austenita a perlita, determinando que para ambos casos, la temperatura solidus-liquidos es 1474°C y 1380°C respectivamente. Además, se desarrolló la simulación del modelo de solidificación Scheil-Gulliver (figura 10) para analizar la naturaleza del proceso de segregación dendrítica, determinando que los brazos dendríticos forman puentes entre sí, a ciertas condiciones de temperatura durante el crecimiento de las ramificaciones dendríticas segregadas [13].



Figura 9. Diagrama de isopletas del sistema Fe-C-Mn con 0.8%C y 0.6%Mn [13].



Figura 10. Modelo de solidificación Scheil-Gulliver para Fe-C-Mn y perfiles de difusión bajo ambas condiciones de enfriamiento [13].

5.2.2 Efecto de elementos microaleantes sobre el proceso de solidificación de la palanquilla: El efecto de los elementos microaleantes y parámetros de colada continua sobre una placa de acero S355G10 (0.12%C, 0.25%Si, 0.03%V, 0.021%Ti, 0.015%Nb), fue analizado por Xianjgzhou G. et al., donde se usó el modelo CAFE (Cellular Automata-Finite Elements) para analizar la influencia de los elementos de microaleación y los parámetros de proceso sobre el espaciamiento de los brazos de las dendritas secundarias (SDAS), y acoplado con CA (Cellular Automaton) modelo matemático usado para la descripción de la nucleación, crecimiento y empuje de los granos equiaxados durante el proceso de solidificación. Así, hallaron que contenidos de Nb menores de 0.02%, provoca un incremento en el espaciamiento de los brazos de los brazos dendríticos. Pero, por el contrario, para contenidos de Nb entre 0.02% y 0.03%, se evidencia una disminución controlada que con el paso del tiempo se vuelve constante, esto se ve en la figura 11 [21].

Para el caso del V, como lo muestra la figura 12, conforme aumenta el contenido de V, disminuye gradualmente el promedio de SDAS, de manera que, el aumento del contenido de Nb y V reduce el SDAS. En contraste, la variación de las fracciones de masa de Ti provoca un efecto distinto sobre el SDAS, con contenidos menores de 0.015% y mayores de 0.017% de Ti el SDAS presenta una tendencia de disminución, a diferencia de contenidos de Ti entre 0.015% a 0.017%, donde el SDAS se incrementa, como se ilustra en la figura 13 [21].



Figura 11. Promedio de SDAS con diferentes fracciones de masa de Nb [21].



Figura 12. Promedio de SDAS con diferentes fracciones de masa de V [21].



Figura 13. Promedio de SDAS con diferentes fracciones de masa de Ti [21].

Las distintas fracciones en masa de los elementos microaleantes cambian las temperaturas liquidus y solidus; ya que, los procesos de nucleación y crecimiento dendrítico ocurre bajo el rango de estas temperaturas, por ende, sí el contenido de elementos microaleantes afecta las temperaturas solidus y liquidus, a su vez, afecta el SDAS [21].

Con respecto a los parámetros de proceso analizados, se estudió la temperatura del metal líquido en el tundish y la velocidad de la máquina de colada continua, de forma que, tuvieron en cuenta el fenómeno de superheat (sobrecalentamiento) y la velocidad de colada, encontrando que conforme aumentan estos factores, aumenta el SDAS [21].

Todo lo expuesto se entrelaza de manera que el contenido de elementos de microaleación afecta el proceso de solidificación de la placa de aceros S355G10, a través de la conductividad térmica sobre el tiempo de solidificación efectiva y este a su vez sobre los parámetros de proceso. Xianjgzhou G concluyo que los contenidos de Nb, V y Ti más aptos para la placa de acero S355G10 son 0.03%, 0.03% y 0.015% respectivamente, con lo cual, obtuvo muestras de placa S1, S2 y S3 con SDAS de 42.9, 57.1, y 114.3 µm mostradas en la figura 14, muestras tomadas de una misma placa en diferentes posiciones como se ve en la figura 15 [21].



Figura 14. Morfología SDAS de la placa de acero S355G10 [21].



Figura 15. Posición de las muestras S1, S2 y S3 tomadas de la placa para análisis [21].

5.2.3 Efecto de elementos microaleantes sobre la microestructura de aceros procesados con tratamiento termomecánico: El efecto de elementos de microaleación se estudió sobre una barra laminada en caliente de un acero eutectoide microaleado con V (0,15%), y tratada termomecánicamente con ayuda de la máquina de simulación termomecánica Gleeble1500® por Rastegari H. et al., enfocándose en el análisis de la microestructura inicial y resultante, y del proceso de deformación en caliente. Los especímenes fueron calentados con una tasa de 20°C/s hasta alcanzar la temperatura de deformación (620, 670, 720 y 770 °C), luego de un sostenimiento de 15 s, se sometieron a compresión a una deformación real de 0.5 con tasas de deformación real de 0.01, 0.1, 1 y 10 s-1 [22].

En el análisis por SEM de la microestructura inicial determinó, que la estructura corresponde completamente a perlita con espaciamiento interlaminar real de alrededor de 140±7 nm, el grosor de la cementita es de 25±5 nm y tamaños de colonias perlíticas de 5.8±1 µm. Además de, pequeñas cantidades de ferrita (<5%) formada en los anteriores límites de grano austeniticos, a causa de la disminución de carbono en el acero eutectoide por cuenta de la nucleación de carburos de vanadio principalmente en los límites de grano, lo que incentiva la formación de ferrita pro-eutectoide y el despojo de carbono en los límites de las regiones y así,
impidiendo la nucleación de cementita laminar. La microestructura inicial se encuentra en la figura 16 [22].

Una vez aplicado el tratamiento termomecánico, la mayor evolución microestructural se evidenció a 720°C y 0.01 s-1, resultando en una microestructura de cementita esferoidal (figura 17), debido a la alta temperatura de deformación y el bajo grado en la tasa de deformación, se produce una alta esferoidización dinámica (DSX) en el proceso de deformación en caliente. La cementita laminar fue fragmentada a lo largo de la dirección de las colonias de perlita y se reveló la presencia de nanoparticulas de VC con un tamaño promedio de 100 nm y algunas mayor a 300 nm en las regiones laminares no transformadas, principalmente por una reducción del coeficiente de difusión de los átomos de carbono por cuenta de la acción del microaleante vanadio que, a su vez, retarda el progreso de DSX [22].

Con deformación en 0.01 s-1 y temperatura de deformación de 770°C, la microestructura presenta una estructura bimodal (dúplex) de islas finas de ferrita en las colonias que rodean las partículas gruesas de cementita en la matriz laminar (figura 18), dado que, el tiempo de sostenimiento es poco (15 s) en la microestructura existe austenita y carburos residuales (no resueltos), mencionados carburos agotan las regiones que rodean los límites de grano de los atomos de carbono, en consecuencia, promueven la precipitación selectiva de la fase ferrita pro-eutectoide. También, las nano-partículas de VC son estables a esta temperatura (770°C), por lo tanto, los sitios de nucleación preferenciales para ferrita e islas finas de ferrita se presentan durante la deformación en caliente [22].

Bajo una temperatura de deformación menor de 720°C y una alta tasa de deformación (10 s-1), la microestructura no sufre cambios, como se puede ver en la figura 19 las colonias individuales de perlita han sido aplanadas por el eje de compresión tomando una morfología de "pancaked" [22].

En conclusión, el vanadio produce la formación de nanocarburos de vanadio en los limites de las colonias de perlita. Sin embargo, al adicionar vanadio, durante el trabajo en caliente, este fomenta la ocurrencia de defectos microestructurales como la deformación y desprendimiento de laminas [22].



Figura 16. Microestructura inicial de acero eutectoide microaleado [22].







Figura 18. Formación de finas islas de ferrita en una tasa de deformación baja (0.01 s-1), en la microestructura perlítica durante la deformación en caliente a 770°C [22].



Figura 19. Formación de la microestructura de las colonias perlitícas "pancaked", durante una alta tasa de deformación (10 s-1) y por debajo de la temperatura de deformación (720°C) [22].

Indrajit D. et al. estudiaron el comportamiento microestructural y mecánico de dos aceros perlíticos de medio carbono, un acero libre de Nb y el otro con un contenido de 0.03% de Nb, con ayuda del equipo de simulación termomecánica Gleeble 3800, en el cual los aceros fueron tratados mediante deformación termomecánica a 1050°C y enfriados a tres diferentes tasas de enfriamiento 1.75°C/s, 10°C/s y 30°C/s (figura 20). Los resultados del análisis microestructural se muestran en la figura 21 de a) hasta e) existen zonas perlíticas de tono oscuro y zonas ferríticas de contraste claro, caso particular, en f) donde aparecen cantidades de martensita. Con el incremento en la tasa de enfriamiento, cambia la transformación eutectoide, lo que se conoce como perlita laminar gruesa es formada a tasas de enfriamientos cercanas al valor de equilibrio, a medida que aumenta la tasa de enfriamiento, el tiempo disponible para la difusión de carburos disminuye. Por lo tanto, las placas de perlita laminar progresivamente llegan a ser delgadas, para terminar como una microestructura perlítica fina, la transformación de austenita a martensita de morfología acicular se muestran con flechas en la figura 21, f) [23].

Las microestructuras perlita y ferrita no son las únicas formadas, algunas cantidades de martensita fueron formadas por la rápida transformación cinética, en el instante en que el acero es lentamente enfriado desde la temperatura austenítica, los núcleos ferríticos alrededor de los límites de grano austeníticos no pueden retener más del 0.002% de C, en consecuencia, la difusión de átomos de carbono toma lugar desde la región de ferrita a la región austenita. Para el caso en que la tasa de enfriamiento es de 30°C/s, la temperatura de transformación es menor y el tiempo de difusión es reducido, de manera que la perlita se convierte en la fase dominante, disminuyendo las fracciones de ferrita pro-eutectoide; por otro lado, se evidencia la formación de martensita (19.5%), por cuenta de la transformación de difusión de austenita a martensita por efecto del microaleante Nb [23].

En la figura 22, se muestran las microestructuras por SEM, en las cuales se aprecian nódulos y colonias de perlita, pequeñas cantidades de ferrita (fase oscura) adornando los granos de austenita. La microestructura consiste de granos equiaxados comprimidos en la dirección del eje de aplicación de la fuerza compresora del tratamiento termomecánico, pero no aparece evidencia de recristalización [23].

En resumen, concluyeron que, a mayor tasa de enfriamiento, disminuye la temperatura inicial y final de la transformación perlitica en ambos aceros, mientras que la temperatura inicial y final de la transformación austenítica aumenta aún más en el acero con 0.03% de Nb, a causa, del efecto estabilizador que tiene el Nb sobre la ferrita [23].



Figura 20. Tasas de enfriamiento para los aceros con 0.0% Nb y 0.03 % Nb [23].



Figura 21. Microestructuras ópticas obtenidas de las diferentes tasas de enfriamiento: a) 0% Nb a 1.75°C/s, b) 0.03% Nb a 1.75°C/s, c) 0% Nb a 10°C/s, d) 0.03% Nb a 10°C/s, e) 0% Nb a 30°C/s y f) 0.03% Nb a 30°C/s [23].



Figura 22. Micrografías por SEM de las diferentes tasas de enfriamiento: a) 0% Nb a 1.75°C/s, b) 0.03% Nb a 1.75°C/s, c) 0% Nb a 10°C/s, d) 0.03% Nb a 10°C/s, e) 0% Nb a 30°C/s y f) 0.03% Nb a 30°C/s. Anteriormente límites de grano austenítico (PAGB) [23].

5.2.4. Efecto de los elementos microaleantes sobre la segregación y precipitación de aceros colados y tratados termomecánicamente: Zhao, F. et al. Analizaron el comportamiento de segregación de elementos tales como Si, Cr, Mn, V y Ti en muestras de acero con diferentes características en relación ferritaperlita y bajo deformación termomecánica mediante el equipo Gleeble a 1200°C, la dinámica del proceso se ilustra en la figura 23, donde se efectúan dos etapas de deformación, laminación de desbaste a 1150°C y laminación final a 950°C [24].

Con base en las microestructuras de la figura 24 de la palanquilla colada, se observan precipitados de inclusiones de MnS encadenadas al final de la solidificación (a), dichas inclusiones tienden a ser gruesas y agrupadas (b, c), también, precipitados de nitruros de vanadio y titanio (d). A causa de los contenidos de Si, Cr y V aumentaron en las regiones segregadas y distribución de Mn se vio afectada por la precipitación de MnS; por otra parte, la distribución de Ti y S fue homogénea debido a sus bajos contenidos [24].



Figura 23. Esquema del tratamiento termomecánico [24].



Figura 24. Microestructura de la palanquilla colada: (a) distribución de inclusiones de MnS encadenadas, (b, c) inclusiones de MnS gruesas y agrupadas, y (d) precipitados de nitruros de vanadio y titanio [24].

Timoshenkov, A. et al. describieron la evolución microestructural de aceros C-Mn microaleados (0.03 Ti, 0.01 V y 0.03 Nb) usando el modelo matemático CA (Cellular automaton) durante la aplicación del tratamiento termomecánico, simulando la cinética de la precipitación de carburos y nitruros de Nb y Ti. El objetivo de la simulación de la precipitación cinética fue determinar los parámetros de precipitación antes de la deformación final y después de un recalentamiento mostrados en la figura 25 [25].

La simulación de la cinética de la precipitación reveló que a 800°C antes de la primera deformación existen poblaciones de precipitados primarios de TiN y precipitados secundarios de TiN durante el enfriamiento a temperatura ambiente; bajo el recalentamiento entre 950-1100°C para deformación, los precipitados primarios de TiN no crecen ni se encogen, los precipitados secundarios de TiN son insignificantes, y al mantener un numero constante de precipitados, causa que la

fracción de fase disminuya. Para los precipitados de TiN inducidos por la deformación, permanece constante en el rango de temperatura de la segunda deformación y los precipitados de NbC inducidos por deformación son más numerosos y largos que los precipitados de TiN bajo las mismas condiciones, sin embargo, la fracción de fase de NbC disminuye conforme avanza el proceso de deformación, dado por el incremento en la solubilidad de la fase a elevadas temperaturas, la descripción de los precipitados se encuentra en la tabla 2. [25].

La baja densidad y el valor medio del radio de los precipitados confirma la disolución de estos, conforme aumenta la temperatura. Por otro lado, la presión de anclaje (pinning pressure) del crecimiento de grano austenítico depende de la relación entre la fracción de fase y el radio de los precipitados, lo anterior en función de la temperatura, por lo que, los resultados de los precipitados inducidos por deformación se presentan en la figura 26, con lo que, se concluye que los precipitados de NbC retardan el crecimiento de granos por recristalización, incluso si el radio medio de los precipitados de NbC sea mayor que los precipitados de TiN inducidos por precipitación [25].



Figura 25. Esquema del tratamiento termomecánico [25].

Precipitate	Particle density (m ⁻³)	Mean radius (nm)
TiN (primary)	3.5×10^{12}	$2 imes 10^3$
TiN (secondary)	2.1×10^{18}	24
TiN (strain-induced)	6.5×10^{18}	<1
NbC (strain-induced)	$1.5 imes 10^{20}$	<1

Tabla 3. Descripción de las poblaciones de precipitados antes de la primera
deformación a 800°C.

Fuente: [25].



Figura 26. Comparación de la relación entre la fracción de fases y el radio de las poblaciones de los precipitados [25].

6. DISEÑO METODOLÓGICO

6.1 ETAPA CERO

Se realizó revisión bibliográfica e infográfica del uso de simuladores termodinámicos, con énfasis en el software Thermo-Calc, en el modelamiento de procesos microestructurales de aceros hipereutectoides microaleados y análisis de las condiciones de parámetros de ejecución de colada continua y conformado en caliente.

6.2 ETAPA DE SOLIDIFICACIÓN

6.2.1 Etapa de proceso de fabricación: Se hizo recepción de información pertinente en cuanto a composición química y parámetros de ejecución del proceso de colada continua de los aceros objeto de estudio; así como, de las muestras necesarias para las respectivas pruebas de laboratorio.

6.2.2 Etapa de simulación termodinámica: Con base en la información proporcionada por ACINDAR, se elaboró el modelo de solidificación Scheil-Gulliver por medio del software Thermo-Calc y la base de datos TCFE9 para la palanquilla de los 5 aceros hipereutectoides microaleados designados, obteniendo la secuencia de solidificación bajo diferentes condiciones de difusión y restricción de grafito, fracción molar de fases en solidificación y segregación molar de los elementos en austenita.

6.2.3 Etapa de Pruebas de laboratorio: Se ejecutarón análisis de la micro segregación por medio de pruebas de microscopía óptica (OM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) en la palanquilla del acero C1.05-Si0.17-Nb0.037 mediante trabajo en desbaste de muestras en cercanía al núcleo (centro), un medio del núcleo (medio) y adyacente a la capa exterior (cascara) de la palanquilla para ambos análisis, llevándolos a cabo en los laboratorios de la UPTC. Por la zona del corte transversal de la palanquilla, se procedió a cortar ¼ del área total de la muestra con una pulidora de corte refrigerado de Modelo QG-3 (Figura 27) con el fin de dividir en 9 partes el ¼ de la palanquilla y así obtener tres muestras representativas desde la zona centro, zona medio y zona cascara de la palanquilla como se muestra en el esquema de la figura 28.



Figura 27. Pulidora de corte refrigerado modelo QG-3.



Figura 28. Esquema de cortes para obtener el centro, medio y la cascara de la palanquilla.

Las tres muestras de la palanquilla se sombrean con gris claro, de modo que las demás secciones de la palanquilla no intervenidas se encuentran en gris oscuro. Estas muestras fueron procesadas con una serie de lijas de #80 a #2000 en la mesa de desbaste de la figura 29.



Figura 29. Mesa de desbaste.

Una vez desbastadas las muestras hasta lija #2000, las muestras fueron sometidas a trabajo de pulido con paño en la máquina de pulido marca BAINPOL (figura 30) hasta lograr la eliminación de todas las rayas y tener una superficie limpia con brillo tipo espejo para ser atacadas con Picral y observadas en el microscopio óptico de Modelo DVM 2500 y marca Leica de la figura 31 y el microscopio electrónico de barrido (SEM) Modelo EVO MA10, marca ZEISS de la figura 32, con voltaje de 20Kv y señal de electrones SE1 y BSD para distinguir las fases microestructurales observadas y realizar la estimación semi-cuantitativa por EDS respectivamente.



Figura 30. Mesa de pulido.



Figura 32. Microscopio óptico (OM)



Figura 31. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Por cuenta de ACINDAR se obtuvieron resultados de microscopia electrónica de transmisión para las barras de los aceros, donde las barras fueron cortadas con cortadora de diamante, para sacar laminas las cuales serían reducidas a 100 micrones con lijas 320 y 600. Luego se cortaron con un punzón discos de 3 mm que fueron adelgazados químicamente por la técnica de doble chorro, con el equipo TENUPOL 5, utilizando una solución de 10 % acido perclórico en etanol a una temperatura de aproximadamente -10 °C y un voltaje de 20.5 V

El microscopio electrónico de transmisión es JEM JEOL 2100 Plus, operado a 200 kv, utilizando las técnicas de campo claro y difracción de área selecta.

6.2.4 Etapa de Análisis comparativo: Se comparo los resultados de la simulación del modelo de solidificación Scheil-Gulliver sobre la palanquilla de los 5 aceros de alto carbono microaleados designados, frente a los parámetros de

fabricación en el proceso de colada continua, de igual forma, se determinó la segregación con base en los resultados de las pruebas de laboratorio y el modelo termodinámico para definir las condiciones que se ajustan al proceso de solidificación real y el efecto de segregación de fases.

6.3 ETAPA DE EQUILIBRIO

6.3.1 Etapa de proceso de fabricación: Recepción de información pertinente en cuanto a composición química y parámetros de ejecución del proceso de deformación termomécanica de los aceros objeto de estudio; así como, de las muestras necesarias para las respectivas pruebas de laboratorio.

6.3.2 Etapa de simulación termodinámica: Elaboración de diagramas pseudobinarios, fracción de fases y composición de fases por medio del software Thermo-Calc y la base de datos TCFE9 para la barra de los 5 aceros hipereutectoides microaleados designados.

6.3.3 Etapa de Pruebas de laboratorio: Se realizó un análisis microestuctural por medio de pruebas de microscopía óptica (OM) a las 5 composiciones de acero bajo estudio, microscopía electrónica de barrido (SEM) a C0.79-Si0.38-Nb0.035 y C1.05-Si0.17-Nb0.037, finalmente en colaboración con ACINDAR microscopia electrónica de transmisión (TEM) a las barras de los aceros C0.79-Si0.38-Nb0.035, C1.05-Si0.17-Nb0.037 y C0.97-Si0.45-Ti0.008, este último fue llevado a cabo por cuenta de la empresa ACINDAR.

En el caso de las muestras analizadas por OM, se efectuo el ataque quimico con Picral en dos zonas de la barra, zona tranversal y zona longitudinal, en dichas zonas se enfocaron tres regiones de interés con respecto al radio de la barra denominadas región cercana al núcleo (R0), un medio del núcleo (R1/2) y adyacente a la capa exterior (R1) de las muestras de las barras como lo muestra la figura 33, se estima que R1 fue analizada a 5mm del borde de la cascara de la barra.

El corte transversal de la barra laminada fue dividido en tres secciones, una sección media de tono gris que se encuentra almacenada, y dos secciones en tamaños de ¼ del área transversal de la barra, la sección en azul fue desbastada, pulida y atacada bajo la misma secuencia de proceso que la palanquilla para analizar la zona longitudinal de la barra, mientras que la sección en gris claro fue tomada para analizar directamente la zona transversal de la barra. Nuevamente se enfonca los puntos de análisis en tres regiones de interés, la R0, R1/2 y R1.



Figura 33. Esquema de cortes y zonas de análisis en las barras laminadas de los aceros bajo estudio termodinámico.

Finalizado la toma de micrografías en OM, se procedio a medir el tamaño de grano bajo las pautas de la norma ASTM E-112 bajo el procedimiento de intercepción circular.

6.4 Etapa de Análisis comparativo: Se analizará comparativamente los resultados de los cálculos termodinámicos sobre la barra de los 5 aceros de alto carbono microaleados designados, frente a los parámetros del proceso de deformación termomécanica; de la misma manera, se comparará las fases estables de las barras de cada uno de los aceros hipereutectoides microaleados estudiados.

7. METODOLOGÍA

Tabla 4. Diagrama de flujo.



8. DISEÑO EXPERIMENTAL

Tabla 5. Método.

METODOLOGÍA								
CATEGORIA ETAPA	PROCESO DE FABRICACIÓN	SIMUI TERMOI	LACIÓN DINÁMICA	PRU	EBAS DE LA	BOR	ATORIO	ANÁLISIS COMPARATIVO
Cero	Revisión biblio-infográfica.							
 Composición química, elementos microaleantes Parámetros de fabricación colada continua Muestra de la palanquilla de acero hipereutectoide 	 Composición química, elementos microaleantes Parámetros de fabricación colada entieves 	Cálculo Termodinámico	Acero	Análisis de micro segregación		# M	EJEC.	
			• C0.79-Si0.38- Nb0.035 • C0.98-Si0.24- Nb0.022	ОМ	C1.05-Si0.17- Nb0.037	1	UPTC	Análisis de parámetros de colada continúa comparado con la simulación S- G
	Modelo Scheil- Gulliver	 C1.05-Si0.17- Nb0.037 C0.92-Si0.42- Nb0.027 C0.97-Si0.45- Ti0.008 	SEM	C1.05-Si0.17- Nb0.037	1	UPTC	 Estimación del efecto de la segregación 	
 Composición química, elen microaleantes Parámetros proceso deformación caliente. Muestra del hipereutectoio transformado barra. 		 Pseudobinario Fracción de fases Composición de las fases 	 C0.79-Si0.38- Nb0.035 C0.98-Si0.24- Nb0.032 C1.05-Si0.17- Nb0.037 C0.92-Si0.42- Nb0.027 C0.97-Si0.45- Ti0.008 	Análisis Microestructural				
				C0.79-Si0.38- Nb0.035 C0.98-Si0.24- Nb0.032 OM C1.05-Si0.17- Nb0.037 C0.92-Si0.42- Nb0.027 C0.97-Si0.45- Ti0.008	1			
					C0.98-Si0.24- Nb0.032	1	UPTC	
					C1.05-Si0.17- Nb0.037	1		
	 Composición química, elementos microaleantes 				C0.92-Si0.42- Nb0.027	1		 Comparación de las fases estables en los 5 aceros. Análisis de los parámetros del proceso de laminación con los cálculos termodinámicos y el análisis microestructural
	 Parámetros de proceso de deformación en 				C0.97-Si0.45- Ti0.008	1		
	 caliente. Muestra del acero hipereutectoide 			SEM	C0.79-Si0.38- Nb0.035	1	UPTC	
	transformado en barra.				C1.05-Si0.17- Nb0.037	1		
				Análisis de Fases				
					C0.79-Si0.38- Nb0.035	1		
				TEM	C1.05-Si0.17- Nb0.037	1	ACINDAR	
					C0.97-Si0.45- Ti0.008	1		

M: número de muestras requeridas para el análisis.

Palanquilla: Únicamente disponible para C1.05-Si0.17-Nb0.037

EJEC: Ejecutor del análisis.

8.1 INSTALACIONES, EQUIPOS Y SOFTWARE

8.1.1 Simulación:

Thermo-Calc: Es un software de simulación termodinámica que usa las técnicas de cálculo de Calphad para entender las propiedades de los materiales en cualquier etapa de proceso de su respectivo ciclo de vida. Específicamente para aleaciones metálicas ferrosas, Thermo-Calc cuenta con la base de datos TCFE9, con la que es permitido realizar cálculos en cuanto a cantidad, constitución, fracción en volumen o porcentaje, y diagramas de fase entre otros, propiedades tales como entalpia y entropía, calor especifico, calor de formación, energía interfacial, densidad, etc. Con los mencionados cálculos, se simulará los procesos microestructurales para la palanquilla y la barra de los 5 aceros designados en la tabla 4.

8.1.2 Pruebas de laboratorio:

SEM (Scanning Electron Microscopy): es una técnica de barrido superficial de alta resolución con magnificaciones desde 1000 a 60000X, que emplea un microscopio electrónico, el cual, se compone de una columna electrónica, una cámara para la muestra, un sistema de bombeo en vacío y un sistema de imagen y control electrónico, y cuenta con las siguientes características:

- Modelo EVO 510
- Marca ZEISS
- Resolución 1,9 nm, 2 nm, 3 nm a 30 kV SE con HD, LaB6, W.
- Aumentos < 5 1 000 000x.
- Tensión de aceleración 0,2 a 30 kV
- Corriente de sonda 0,5 pA a 5 µA

Las condiciones especificas de operación se encuentran en la sección de diseño metodológico.

OM (Optical Microscopy): Se trata de una técnica elemental para identificación micro y macroestructural de materiales, dicha técnica se realiza utilizando un microscopio óptico, este equipo cuenta con las siguientes especificaciones técnicas:

- Modelo DVM 2500
- Marca Leica.
- Cámara digital para microscopios con software de control.
- Pixeles entre 1600x1200.

- Resolución máxima escalable 2436 × 1854 píxeles.
- Pantalla completa 1600 × 1200.

8.1.3 Materiales: Los materiales de estudio son los aceros hipereutectoides microaleados fabricados en la empresa ACINDAR, especificados en la tabla 6.

9. RESULTADOS

Según el desarrollo del trabajo de grado expuesto en la tabla 3, los resultados que se muestran a continuación con respecto a cálculos de solidificación con el modelo Scheil-Gulliver y diagramas de equilibrio pseudobinarios, corresponden a los aceros hipereutectoides microaleados bajo estudio termodinámico. Dado que se contó únicamente con la palanquilla C1.05-Si0.17-Nb0.037, los cálculos de simulación en fracción molar de fases en solidificación, segregación de elementos, composición de fases en laminación y microconstituyentes hallados en el análisis de microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido, se centran en los resultados obtenidos para el acero C1.05-Si0.17-Nb0.037.

9.1. PARÁMETROS DE FABRICACIÓN

9.1.1. Composición

Tabla 6. Designación según composición de los aceros sujeto de estudio
termodinámico.

Designación	Microaleantes	Objeto de comparación		
C0.79-Si0.38-Nb0.035				
C0.98-Si0.24-Nb0.032	NIL	C y	51	
C1.05-Si0.17-Nb0.037	IND			
C0.92-Si0.42-Nb0.027				
C0.97-Si0.45-Ti0.008	Ti			

Nota: La designación de los aceros se estableció bajo supervisión de ACINDAR, la composición de los aceros se simplifica por términos de confidencialidad.

9.1.2. Temperaturas de colada continua y laminación

Tabla 7. Temperaturas de colada continua y laminación.

Designación	TEMPERATURA (°C)			
Deelginaelen	C.C.	Laminación		
C0.79-Si0.38-Nb0.035				
C0.98-Si0.24-Nb0.032				
C1.05-Si0.17-Nb0.037	1450-1500	1000-1200		
C0.92-Si0.42-Nb0.027				
C0.97-Si0.45-Ti0.008				

Nota: Los parámetros de fabricación en los procesos de colada continua y laminación en caliente para los aceros proporcionados por ACINDAR, no se especifican por términos de confidencialidad.

9.2. SIMULACIÓN TERMODINÁMICA

9.2.1. Diagramas pseudobinarios con variación de C y Nb para los aceros sujeto de estudio.

En la figura 34 se muestran los diagramas pseudobinarios ajustados en condiciones de composición de carbono y temperatura de acuerdo al proceso de fabricación de aceros hipereutectoides microaleados de ACINDAR. Se señalan únicamente las fases de microconstitución relevantes bajo la secuencia de solidificación austenita, MnS MX y cementita procedente de transformaciones en estado sólido; fases que deben estar por el proceso de solidificación son perlita, sulfuro de manganeso y las ferritas para el estudio.

Cada diagrama es enunciado con respecto al tipo de acero, el eje vertical muestra la variación de temperatura, el eje horizontal muestra la variación del contenido de carbono, y el diagrama en si trata de como las fases presentes se comportan durante el proceso de enfriamiento según la temperatura y contenido de carbono.



Figura 34. Diagramas pseudobinarios para los aceros hipereutectoides microaleados con variación de carbono.

En la figura 35 se muestran los diagramas pseudobinarios ajustados en condiciones de composición de niobio y temperatura de acuerdo al proceso de fabricación de aceros hipereutectoides microaleados de ACINDAR. Se señalan únicamente las fases de microconstitución relevantes bajo la secuencia de solidificación austenita, MnS MX y cementita procedente de transformaciones en estado sólido; fases que deben estar por el proceso de solidificación son perlita, sulfuro de manganeso y ferrita.

Cada diagrama es enunciado con respecto al tipo de acero, el eje vertical muestra la variación de temperatura, el eje horizontal muestra la variación del contenido de carbono, y el diagrama en si trata de como las fases presentes se comportan durante el proceso de enfriamiento según la temperatura y contenido de niobio/titanio como corresponda.



Figura 35. Diagramas pseudobinarios para los aceros hipereutectoides microaleados con variación de Niobio/Titanio

9.2.2. Diagramas fracción de fases volumétricas (VPV) para laminación en caliente.



Figura 36. Diagramas de fracción de fases volumétricos para los aceros hipereutectoides microaleados estudiados.

En la figura 36 se muestran los diagramas fracción de fases volumetricos ajustados en condiciones de fracción en volumen y temperatura de acuerdo al proceso de fabricación de aceros hipereutectoides microaleados de ACINDAR. Se señalan únicamente las fases de microconstitución relevantes austenita, MX, cementita y fases que deben estar por el proceso de solidificación son perlita, sulfuro de manganeso y ferrita.

Cada diagrama es enunciado con respecto al tipo de acero, el eje vertical muestra la variación de fracción en volumen en escala logarítmica de cada fase durante el proceso de enfriamiento de los 5 aceros bajo estudio; el eje horizontal muestra la variación de temperatura en °C, y el diagrama en si trata de como las fases presentes durante el proceso de enfriamiento se comportan y cambia la proporción de las fases según la temperatura.

9.2.3 Diagramas composición de fases en C1.05-Si0.17-Nb0.037 y C0.97-Si0.45-Ti0.008 durante la laminación en caliente.

En la figura 37 se exponen los diagramas de composición de elementos en la fase MX de los aceros C0.97-Si0.45-Ti0.008 (a) y C1.05-Si0.17-Nb0.037 (b), donde el eje vertical presenta la fracción molar de cada elemento con respecto al eje horizontal de temperatura en °C.

En el caso de la aleación C0.97-Si0.45-Ti0.008 tiende a formar nitruros de titanio (TiN) y carburos de titanio (TiC), la aleación C1.05-Si0.17-Nb0.037 forma carburos de niobio (NbC).

Las fases expuestas a continuación corresponden aquellas relevantes para el estudio termodinámico. Los diagramas muestran los elementos con mayor contenido dentro de la fase, los demás elementos se encuentran con porcentajes muy bajos para ser señalados.



Figura 37. Composición en fracción molar de a) MX en C0.97-Si0.45-Ti0.008 y b) MX en C1.05-Si0.17-Nb0.037.

9.2.4 Modelo de solidificación Scheil-Gulliver.

En la figura 38 se muestran los modelos de solidificación Scheil-Gulliver para el acero C1.05-Si0.17-Nb0.037, con el eje vertical de temperatura en °C y el eje horizontal en fracción molar de sólido de las fases que aparecen conforme enfría la palanquilla y el líquido solidifica.

Durante el proceso de cálculo termodinámico, Thermo-Calc permite establecer diferentes condiciones de difusión de elementos y habilitar o restringir alguna de las fases que pueden presentarse durante el proceso de solidificación en función de los parámetros de difusión establecidos para la simulación del modelo. La simulación Scheil-Gulliver se realizó permitiendo y restringiendo la difusión rápida de C y N como elementos intersticiales, así mismo, como habilitación y restricción de grafito en los resultados finales.

El modelo fue simulado bajo condiciones de no difusión de elementos y grafito habilitado (a), no difusión de elementos y grafito restringido (c) registrando un intervalo de solidificación de 1450°C a 1100°C y una secuencia de solidificación donde grafito y cementita se forman durante la solidificación

Por lo contrario, se usó difusión rápida de C y N, grafito habilitado para (b) y grafito restringido para (d), donde en el modelo de difusión rápida y restricción de grafito se forma la fase MX (NbC), cuyo resultado se encuentra sustentado por las micrografías por SEM con el fin de determinar cuál modelo se adapta a la solidificación.



Figura 38. Modelos de solidificación Scheil-Gulliver para C1.05-Si0.17-Nb0.037 bajo condiciones de a) grafito y sin difusión de C-N, b) grafito y difusión rápida de C-N, c) sin grafito y sin difusión de C-N, d) sin grafito y difusión rápida de C-N.

La fracción de molar de fases en la solidificación y la segregación de elementos se muestran bajo las condiciones del modelo bajo restricción de grafito y difusión rápida de elementos intersticiales (Carbono, Nitrógeno) habilitada bajo la comparación de la figura 39 la cual es discutida y analizada en la sección 10 Análisis de resultados.



Figura 39. Comparación de modelos de solidificación Scheil-Gulliver de los aceros hipereutectoides microaleados bajo a) restricción de grafito y sin difusión de C-N, b) restricción de grafito y difusión rápida de C-N.

Bajo los anteriores resultados se presenta en la figura 40 los diagramas del modelo Scheil-Gulliver para los 5 aceros en estudio con parámetros de simulación de difusión rápida de C y N y la fase grafito restringida, todos presentan la misma secuencia de solidificación con mínimas diferencias en la temperaturas de formación de fases.


Figura 40. Modelos de solidificación Scheil-Gulliver de los aceros hipereutectoides microaleados bajo estudio termodinámico.

9.2.5 Fracción molar de fases en la aleación durante la solidificación de C1.05-Si0.17-Nb0.037.

En los diagramas se muestra el comportamiento de cada fase involucrada en la solidificación, algunas fases no se muestran en los diagramas, debido a que su comportamiento se encuentra condicionado por las temperaturas en las cuales aparecen dichas fases, es decir, aparecen mediante transformaciones en estado sólido.

Los diagramas de fracción de fases de la figura 41 se encuentran definidos para austenita, MnS y la fase MX, con el eje vertical en fracción molar y el eje horizontal con temperatura en °C.



Figura 41. Fracción molar de fases en el proceso de solidificación para C1.05-Si0.17-Nb0.037 en a) austenita, b) sulfuro de manganeso, c) cementita.

9.2.6 Segregación en fracción molar de elementos de interés dentro de las fases en la aleación durante la solidificación.

La figura 42 muestra el comportamiento de C, Cr, Mn y Nb dentro de la fase austenita en el proceso de solidificación, únicamente se muestra la austenita, puesto que las transformaciones se dan a través de la descomposición de la austenita.

El diagrama se encuentra compuesto por un eje vertical en fracción molar en función de la temperatura en °C.



Figura 42. Segregación en fracción molar en la austenita de a) Carbono, b) Cromo, c) Manganeso, d) Niobio para C1.05-Si0.17-Nb0.037.

9.3. ANALISIS EXPERIMENTAL

9.3.1. OM palanquilla C1.05-Si0.17-Nb0.037.

La figura 43 muestra los resultados del análisis por microscopia óptica para la palanquilla de acero C1.05-Si0.17-Nb0.037, en las zonas centro, media y cascara a 1mm aproximadamente de la superficie.

En la zona centro se encuentran señaladas las fases perlita, cementita secundaria, ferrita Widmanstätten primaria y secundaria; en la zona media se señalan perlita como la matriz; en la zona cascara se señala perlita, cementita y la morfología dendrítica.



Figura 43. Microscopias ópticas de zona centro a) 100x, b) 500x, zona media c) 100x, d) 500x, zona cascara e) 100x, f) 500x atacadas con Picral. P: Perlita matriz/laminar. C: Cementita secundaria/nodular. L: Limite de grano. S: Sobre ataque/picadura/poro. F1/F2: Ferrita Widmanstätten primaria/secundaria. D: Dendrita. B1/B2/B3: Brazos dendriticos primarios/secundarios/terciarios.

La figura 44 muestra a 1000x con más detalle la morfologia de la ferrita Widmanstätten cortando la matriz perlítica.



Figura 44. 1000X, zona centro atacada con Picral durante 5 minutos; donde se observa la matríz perlítica y ferrita Widmanstätten primaria. P: Perlita matriz/laminar. F1: Ferrita Widmanstätten primaria

La figura 46 muestra la cascara de la palanquilla a 1000x, con el fin de evidenciar al detalle los microconstituyentes perlita y cementita



Figura 45. 1000X, zona cascara atacada con Picral durante 5 minutos; donde se observa perlita laminar y nódulos de cementita. P: Perlita matriz/laminar. C: Cementita nodular.

9.3.2. OM barras laminadas en caliente.

La figura 46 enlista las micrografías tomadas como ejemplo de las regiones R0, R1/2 y R1 para calcular mediante el método de intercepción circular el tamaño de grano de las 5 barras laminadas de los aceros analizados.



Figura 46. Ejemplos de microscopias ópticas de zona media (R ½) transversal a 100x de las barras, que fueron usadas para medir el tamaño de grano en a) C0.79-Si0.38-Nb0.035, b) C0.97-Si0.45-Ti0.008, c) C0.92-Si0.42-Nb0.027, d) C0.98-Si0.24-Nb0.032, e) C1.05-Si0.17-Nb0.037 atacadas con Picral.

9.3.3. Tamaño de grano y efecto refinador del elemento microaleante:

		TAMAÑO DE GRANO (μm)								
		ACERO								
	C0.79- Nb0	C0.79-Si0.38- Nb0.035 Nb0.032 C1.05-Si0.17- Nb0.037 Nb0.02					Si0.42-).027	C0.97-Si0.45- Ti0.008		
ZONA REGIÓN	TRV (G:5.5-7.5)	LON (G:5.5-7.0)	TRV (G:5.0-6.5)	LON (G:4.0-6.5)	TRV (G:4.5-6.0)	LON (G:5.5-8.0)	TRV (G:5.5-7.5)	LON (G:5.0-7.5)	TRV (G:5.5-7.0)	LON (G:5.5-7.0)
R0	51.19	53.34	52.53	86.65	75.50	50.34	53.40	52.53	49.83	49.00
R1/2	42.07	44.90	55.67	74.58	52.53	42.03	48.32	63.50	41.48	43.32
R1	28.96	34.56	43.89	44.89	48.13	22.67	29.77	30.38	34.22	37.44

Tabla 8. Tamaño de grano de las barras de los aceros en estudio.

Nota: Las regiones R0, R1/2, R1 hacen referencia a las zonas centro, medio y cascara (5 mm en promedio de la superficie) de las barras laminadas. Las zonas TRV y LON hacen referencia a las zonas transversal y longitudinal respectivamente. G corresponde al intervalo del indice de tamaño de grano de la tabla 4 de la norma ASTM E-112.

La figura 47 muestra en forma comparativa el tamaño de grano calculado de las regiones R0, R1/2 y R1 en las zonas longitudinal y tranversal de las barras laminadas de los aceros hipereutectoides microaleados.



Figura 47. Comparación del efecto refinador sobre el tamaño de grano promedio en zonas transversales (TRV) y longitudinales (LON) de los aceros hipereutectoides microaleados con Nb y Ti bajo estudio.

9.3.4. Microconstituyentes representativos de las barras de acero hipereutectoide microaleado bajo análisis.

La figura 48 expone a 1000x los microconstituyentes de las barras laminadas de acero hipereutectoide microaleado de la empresa ACINDAR, entre los cuales se encuentran la perlita lamelar como matriz, cementita en el borde de grano y adicional, limites de grano perfectamente definidos.



Figura 48. 1000x. Micrografía tomada de la región R0 de la zona longitudinal de C1.05-Si0.17-Nb0.037, atacada con picral durante 3:00 minutos. Se observa matriz perlítica, límite de grano y cementita al borde de grano. P: Perlita matriz/laminar. C: Cementita. L: Limite de grano.

9.3.5. SEM-EDS palanquilla C1.05-Si0.17-Nb0.037 Zona centro

La figura 49 muestra cementitas de 2µm aproximadamente en el centro de la palanquilla estimadas por EDS (recuadro magenta), el resto de la microestructura la compone la perlita.



Figura 49. 2000X, atacada con Picral durante 5 minutos; donde se observa nódulos de cementita (naranja) y matriz perlítica, el recuadro de spectrum representa la zona analizada por EDS.

			SUSTITUCIONALES		
Element	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	
С	7.77	28.11			
Cr	1.56	1.31	1.69	1.80	
Mn	1.41	1.11	1.52	1.54	
Si			0.35	0.69	
Fe	89.26	69.47	96.44	95.96	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	

 Tabla 9. EDS nódulos de cementita figura 49.

La figura 50 presenta la microestructura de la zona centro de la palanquilla del acero C1.05-Si0.17-Nb0.037, sus principales constituyentes son perlita, cementita, MX(NbC), ferrita Widmanstätten que corta la matriz perlítica.



Figura 50. 400X, atacada con Picral durante 5 minutos; donde se observa cementita (magenta), ferrita Widmanstätten (verde), oxido (rojo) y la fase MX(NbC) (amarillo).

		SUSTITUC	CIONALES	
Element	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%
С	10.52	35.27		
Cr	3.14	2.43	3.49	3.74
Mn	2.35	1.73	2.63	2.67
Fe	83.99	60.58	93.83	93.51
Si			0.04	0.09
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

Tabla 10. EDS cementita figura 50.

La figura 51 a 5000 aumentos muestra la fase MX (NbC) con 5,5µm de ancho por 6,7µm de largo cerca del rechupe de la zona centro.



Figura 51. 5000X, atacada con Picral durante 5 minutos; donde se observa la fase rica en Nb dentro de una cementita.

Tabla 11. EDS fase MX (NbC) figura 51.

			SUSTITUCIONALES		
Element	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	
С	13.69	48.89			
0	2.43	6.51			
Ti	0.59	0.53			
V	0.48	0.41			
Cr	1.74	1.44	2.15	3.36	
Mn	0.51	0.40	0.60	0.89	
Fe	15.10	11.60	17.76	25.90	
Nb	65.46	30.23	79.42	69.62	
Si			0.08	0.22	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	

La figura 52 muestra la morfologia de la ferrita Widmanstätten a 2000 aumentos, la cual corta la matriz perlítica y tiene forma de agujas definidas de un borde de grano a otro. Del mismo modo, se encuentra muy cerca del rechupe de la palaquilla



Figura 52. 2000X, atacada con Picral durante 5 minutos; donde se observa la ferrita Widmanstätten primaria con morfología de agujas cortando la perlita (figuras 36 a), b) y 37).

			SUSTITUCIONALES		
Element	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	
С	4.00	16.22			
Cr	0.73	0.68	0.75	0.81	
Mn	1.00	0.89	1.04	1.05	
Fe	94.27	82.22	98.00	97.75	
Si			0.19	0.38	
Nb			0.02	0.01	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	

Tabla 12. EDS ferrita widmanstätten primaria figura 52.

Zona Cascara.

La figura 53 muestra la zona cascara a 1000 aumentos entre los brazos dendríticos a 0,5mm aproximadamente de la superficie de la palanquilla, donde se encuentra principalmente perlita y cementita al borde de grano.



Figura 53. 1000X, atacada con Picral durante 5 minutos; donde se observa la matriz perlítica y límites de grano de cementita, dentro de la zona entre brazos dendríticos.

La figura 54 muestra la zona cascara con el mismo punto de enfoque de la figura 53 a 3000 aumentos, donde se realizo estimación por EDS de una zona clara agrupada en el borde de grano, identificando que es cementita, la matriz es perlita.



Figura 54. 3000X, atacada con Picral durante 5 minutos; donde se observa la matriz perlítica y límites de grano de cementita, dentro de la zona entre brazos dendríticos

			SUSTITUCIONALES		
Element	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	
С	6.47	24.31			
Cr	0.91	0.79	0.96	1.03	
Mn	1.16	0.96	1.24	1.26	
Fe	91.46	73.95	97.57	97.26	
Si			0.22	0.44	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	

9.3.6. SEM-EDS barra C1.05-Si0.17-Nb0.037. Zona transversal.

La figura 55 presenta la región R1/2 de la sección transversal de la barra laminada de acero C1.05-Si0.17-Nb0.037, la microestructura se encuentra compuesta de matriz perlítica con bordes de grano bien definidos donde precipita la cementita en transformación en estado sólido, así mismo, estimada por EDS.



Figura 55. 1000x. Micrografía tomada de la región R1/2. Se observa matriz perlítica y cementita al borde de grano.

			SUSTITUCIONALES		
Element	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	
С	6.47	26.01			
Cr	0.91	0.45	0.57	0.42	
Mn	1.16	0.67	0.89	0.61	
Fe	91.46	72.87	98.30	0.90	
Si			0.21	98.05	
Nb			0.04	0.02	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	

 Tabla 14. EDS cementita al borde de grano figura 55.

Zona longitudinal.

La figura 56 ilustra la microestructura de la sección longitudinal en la región R1 a 2mm aproximadamente de la superficie de la barra laminada, se observa matriz perlítica y cementita de borde de grano.



Figura 56. 2000x. Micrografía tomada de la región R1. Se observa matriz perlítica y borde de grano.

i abia	15.	ED2	Perlita	a figura	56.

..

- -

			SUSTITUCIONALES		
Element	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	
С	7.33	26.89			
Cr	0.63	0.54	0.68	0.73	
Mn	0.81	0.65	0.88	0.89	
Fe	91.22	71.92	98.07	97.96	
Si			0.14	0.27	
Nb			0.24	0.14	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	

9.3.7. TEM barras C1.05-Si0.17-Nb0.037 y C0.97-Si0.45-Ti0.008.

La figura 57 presenta precipitados del orden de 30-20nm los cuales no pudieron ser identificados pero se presume que corresponden a NbC y TiN en sección transversal de las barras laminadas de acero C1.05-Si0.17-Nb0.037 y C0.97-Si0.45-Ti0.008.



C1.05-Si0.17-Nb0.037

C0.97-Si0.45-Ti0.008



Figura 57. Micrografías por TEM de los aceros C1.05-Si0.17-Nb0.037 y C0.97-Si0.45-Ti0.008, se observa matriz perlítica con pequeños carburos que pueden ser la fase MX. Resultados proporcionados por ACINDAR.

10. ANÁLISIS DE RESULTADOS

10.1. COLADA CONTINUA DE LA PALANQUILLA-SOLIDIFICACIÓN.

Los parámetros de fabricación de palanquillas de acero hipereutectoide microaleados concernientes a composición y temperatura de colada continua proporcionados por la empresa ACINDAR, se encuentran enlistados en las tablas 6 y 7 respectivamente. En primera instancia, el contenido de carbono de las diferentes composiciones corresponde a aceros hipereutectoides, puesto que el porcentaje de composición de carbono es igual o mayor a 0.8% [7]; además, los elementos de Nb y Ti se presentan con contenidos entre 0.02 y 0.03% como en el caso del estudio de Indrajit D. et al [25], exponiendo el contenido en composición para el efecto de un elemento microaleante.

El intervalo de temperaturas del proceso de colada continua en la tabla 7 de 1450°C-1500°C establecido por ACINDAR, concuerda con la temperatura del primer solido dentro del intervalo de solidificación de la simulación Scheil-Gulliver, cuya temperatura oscila entre 1450°C y 1460°C para todos los aceros bajo estudio termodinámico. Este rango de temperatura es ideal porque el acero se encuentra en capacidad de adoptar la forma del molde de la máquina de colada continua, lo que favorece el avance de la línea a través de los rodillos guía, que a su vez, la palanquilla va siendo enfriada por el sistema de aspersión [9].

En la figura 38 se evidenció que el intervalo de solidificación más cercano al proceso de ACINDAR es aquel donde el líquido solidifica entre 1450°C-1260°C en el diagrama de solidificación Scheil de la figura 38 d) sin grafito y con difusión rápida de Carbono y Nitrógeno, puesto que este intervalo de solidificación es más cerrado que el intervalo de a) y c) respectivamente, lo que garantiza que durante el proceso haya la cantidad suficiente de acero solidificado para dar la estabilidad necesaria a la palanquilla. En la sección 10.1.2 Modelo de solidificación Scheil-Gulliver se desarrolla la discusión del modelo más adecuado teniendo en cuenta los factores pertinentes.

10.1.1. Diagramas de proceso Diagramas Pseudobinarios

En las figuras 34 y 35 se observa una marcada similitud entre los diagramas de los aceros microaleados con Nb (C0.79-Si0.38-Nb0.035, C0.98-Si0.24-Nb0.032, C0.92-Si0.42-Nb0.027 y C1.05-Si0.17-Nb0.037), por lo cual las fases microestructurales y cálculos termodinámicos en cuanto a solidificación y laminación son equivalentes. A diferencia, se presenta el acero C0.97-Si0.45-Ti0.008, donde se observan unas condiciones distintas en cuanto a temperatura para la zona de formación de la fase rica en el elemento microaleante MX(TiN/TiC), en el caso de las composiciones con Nb la temperatura de formación

de MX(NbC) ronda los 1200°C, en cambio la aleación con Ti presenta una temperatura de formación cercana a los 1300°C donde se observa un desplazamiento de Fe en la estructura FCC por cuenta de Ti como microaleante aun en presencia de austenita.

En general, las cinco composiciones se rigen por una misma secuencia en cuanto al orden de formación microestructural donde el líquido se descompone en austenita por encima de los 1460°C, por debajo de los 1400°C aparece la fase MnS, a los 1300°C aproximadamente el ultimo liquido se transforma y el proceso continua con transformaciones en estado sólido, a los 1230°C se forma la fase MX a causa de la sustitución de Fe por Nb/Ti en la estructura reticular cubica centrada en las caras, que a su vez tiene ciertos átomos de otros elementos como Mn, Cr, y demás elementos en forma de trazas que dan como resultado un carburo complejo a esa temperatura, con el paso del enfriamiento su estructura se ajusta a la formula química base NbC, TiC y TiN.

Cada diagrama se encuentra señalado con su respectiva isopleta con base en el contenido de su elemento microaleante y carbono, en el caso de la fase MX (Nb-Ti), se denota de esta manera por los elementos sustitucionales que acompañan al Nb-Ti como elementos de menor concentración en la fase, tales como Mn, Cr, Fe, etc. Así mismo, para la cementita su denotación es M₃C, puesto que este compuesto también viene acompañado por Mn y Cr como lo muestran las tablas de EDS. La fase MX#2 rica en Cu es irrelevante para el estudio, debido al bajo contenido en Cu que tiene cada composición.

Diagramas de fracción de fases

Con base en los resultados de la simulación de la fracción volumétrica, es evidente la similitud del volumen de las fases presentes entre las aleaciones microaleadas con Nb (figura 36) al igual que en los diagramas pseudobinarios (figura 35), la fase MX y austenita presentan el mismo comportamiento durante el enfriamiento, la austenita permanece estable hasta su descomposición por debajo de los 750°C, transformándose en perlita y cementita. La MX muestra un aumento de fracción en volumen hasta $0.002(2_{x}10^{-3})$ al final del enfriamiento para aceros microaleados con Nb, lo cual representa la única diferencia significativa con C0.97-Si0.45-Ti0.008, puesto que en dicho caso esta fase permanece estable con menos fracción volumétrica $0.00015 (1.5_{x}10^{-4})$.

Diagramas de composición de fases

El objeto de estos diagramas es describir el comportamiento de los elementos que componen la fase MX para las aleaciones C0.97-Si0.45-Ti0.008 y C1.05-Si0.17-Nb0.037, se observa una tendencia de estabilidad para MX con titanio, por debajo de 1200°C se forman nitruros de titanio (TiN) y pasado 800°C hay formación de

carburos de titanio (TiC), donde el Titanio predomina como elemento principal en la fase MX (figura 37 a). Por otra parte, la MX de Nb presenta formación de carburos de niobio (NbC) al descender la temperatura desde 1200°C, sin embargo a 800°C ocurre una sustitución dentro de MX, donde el niobio es sustituido por átomos de cromo (figura 37 b).

10.1.2. Modelo de solidificación Scheil-Gulliver.

EL modelo de solidificación Scheil fue realizado bajo esquemas de variación de condiciones tales como, difusión rápida y no difusión de elementos intersticiales, restricción y no restricción de la fase grafito en los cálculos termodinámicos del modelo. De forma que, al comparar los resultados calculados con los microconstituyentes en las micrografías obtenidas mediante técnicas SEM y OM de la palanquilla de acero C1.05-Si0.17-Nb0.037, los parámetros de fabricación y enfriamiento, se determinó que el modelo adecuado para explicar el proceso de solidificación se encuentra bajo las condiciones de restricción de grafito y difusión rápida de elementos intersticiales (figura 38 d). Bajo dicho modelo las temperaturas de solidificación son adecuadas y van de acuerdo a los parámetros de proceso de ACINDAR, las fases encontradas en las micrografías del acero C1.05-Si0.17-Nb0.037 en las figuras 43, 44 y 45, son principalmente perlita procedente de transformación en estado sólido, cementita secundaria y nodular, esta última también puede ser observada en la figura 49 de la zona centro. Lo que favorece la formación de cementita en cambio del grafito se debe a que los clusters de cementita necesitan una energía de nucleación menor que el grafito, por eso zonas ricas en C, tendrán una tendencia a formar clusters de cementita y no de grafito [26] lo que lleva a descartar el modelo de difusión rápida y formación de grafito (figura 38 b). El modelo de difusión rápida aplica para piezas donde la tasa de enfriamiento es lo suficientemente baja para permitir el movimiento atómico [27] y enriquecimiento de algún determinado elemento en ciertas zonas de la pieza, por ejemplo el carbono residual de la zona dendrítica tiende a dirigirse hacia el centro de la palanquilla y por cuenta de los procesos de difusión y enriquecimiento de carbono, se hallan carburos de hierro de tamaños cercanos a las 10 μ m (figura 50).

Para el caso del modelo bajo restricción de grafito y sin difusión de elementos (figura 38 c), el intervalo de solidificación es más abierto de 1450°C a 1100°C y las fases resultantes bajo dicho modelo son austenita, MnS y cementita (figura 39 a), lo que implica que la formación de cementita ocurre durante la solidificación, a diferencia del modelo con difusión rápida, donde las fases resultantes son austenita, MnS y MX (figura 39 b), las cuales se encontraron como resultado de los análisis por OM y SEM en las figuras 43 a), b) y f) con perlita, cementita secundaria y nodular, las figuras 50 y 51 con la fase MX en el centro de la

palanquilla y las figuras 53 y 54 con cementita en borde de grano en la zona cascara de la palanquilla.

El modelo de no difusión y restricción de grafito puede ser aplicado en condiciones de altas tasas de enfriamiento, no dejando suficiente tiempo para la difusión de elementos, condiciones que aplican únicamente para la cascara de la palanquilla que es enfriada rápidamente por la aspersión de agua en la máquina de colada continua [27]. Lo anterior se cumple parcialmente al no encontrar cementita primaria entre los brazos dendríticos de la palanquilla mediante observación por OM y SEM en las figuras 45, 53 y 54.

Las composiciones C0.79-Si0.38-Nb0.035, C0.98-Si0.24-Nb0.032, C0.92-Si0.42-Nb0.027 y C1.05-Si0.17-Nb0.037, presentan el mismo comportamiento bajo la simulación termodinámica Scheil, donde el primer solido por encima de 1450°C es austenita, que conforme va avanzando el proceso de solidificación, aumenta su contenido en fracción molar frente a las otras fases (figura 41 a), con una fracción de 0.97 al finalizar la solidificación. Alrededor de 1345°C, y con una fracción de líquido de apenas menos de 0.13, se forma el compuesto sulfuro de manganeso (MnS), que aparece en forma de inclusiones debido al enriquecimiento de S por parte del Mn, pero como se puede observar en la figura 41 b), la fracción molar de este compuesto es muy baja durante la solidificación, del orden de 0.0004, por lo cual dificulta encontrar inclusiones de este tipo en las muestras de acero y por ende no se señalan en las micrografías tomadas por microscopía óptica. Alrededor de 1310°C con una fracción solida de 0.96 se localiza el compuesto MX (NbC) que presenta una fracción molar al fin de la solidificación de 0.00024 (figura 41 c), dicho compuesto fue localizado en la zona centro de la palanquilla mediante técnica SEM en la figura 50.

Con la composición C0.97-Si0.45-Ti0.008, los resultados del modelo de solidificación son bastantes similares con respecto a las aleaciones microaleadas con Nb, a diferencia que en el acero hipereutectoide microaleado con Ti, a 1340°C y con una fracción solida de 0.91, aparece la fase MX rica en Ti (figura 40).

10.1.3 Estimación de la segregación

El efecto de segregación expuesto sobre las fases de solidificación en la aleación C1.05-Si0.17-Nb0.037, detalla el comportamiento de los elementos relevantes sobre la formación de la austenita que es la fase relevante para los resultados del proceso de solidificación.

En la figura 42 a) se aprecia el enriquecimiento de C por parte de la austenita de 0.048 fracción molar al llegar a una temperatura de 1280°C, temperatura en la cual el líquido restante enriquecido en carbono se ha distribuido en la austenita y la MX.

La fase MX es rica en Nb que compone el carburo de niobio (NbC) de carácter primario expuesto en la figura 50, el cual tiene porcentajes atómicos de 48.89% C y 30.23% Nb (tabla 9). Al realizar un sesgo y tomar en cuenta únicamente los elementos sustitucionales, se obtiene un porcentaje atómico de 69.62% de Nb lo que concuerda con la disminución de la fracción molar de Nb en austenita de 0.00042 fracción molar a 0.00025 fracción molar por el enriquecimiento de Nb en la fase MX (figura 42 d).

Los análisis por SEM muestran principalmente una matriz perlítica rodeada de cementita secundaria, cuya cementita fue objeto de estimación semicuantitativa por EDS, presentando valores de 35.27% C, 2.43% Cr, 1.73% Mn, y el restante Fe en base atómica (tabla 8), similares a los valores cuantificados en la tabla 7, el porcentaje atómico de carbono es una de las causas para el tamaño encontrado en la cementita por cuenta de microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido (figuras 43 a y 50). Lo anterior, demuestra la autenticidad de los resultados de la simulación del modelo de solidificación Scheil-Gulliver por Thermo-Calc, puesto que el modelo indica la no formación de cementita secundaria de acuerdo con los diagramas pseudobinarios, tanto en la zona cáscara (figuras 52 y 53), como en la zona centro (figuras 49 y 50) de la palanquilla, mostrando cementita distribuida a lo largo del borde de grano, en la cáscara tiene un tamaño promedio de 3 μ m y en el centro tiene valores por encima de las 10 μ m por cuenta del proceso de difusión que enriquece esa zona con más carbono.

El Cr muestra un aumento en concentración dentro de la austenita (figura 42 b) de 0.0145 fracción molar al final de la solidificación; dado por su naturaleza de alfageno lo lleva irse a la perlita (ferrita-cementita) y cierta parte depositarse en la cementita secundaria. De tal forma, que se halló Cr en valores por encima de 2% en porcentaje atómico en las tablas de EDS en las zonas de centro y cascara de palanquilla, en la tabla 8 de la cementita de la figura 50, se estimó un valor de Cr bajo régimen sustitucional de 3.74% en porcentaje atómico, que coincide con los valores de baja fracción molar en la figura 42 b).

Mn presenta aumento constante en la austenita (figura 42 c) con una fracción molar de 0.02 a 1280°C, una pequeña parte de este se encuentra en la cementita de borde de grano cuyo contenido también fue registrado por EDS en la palanquilla (Tabla 8), arrojando un porcentaje atómico bajo régimen sustitucional de 2.67%, el cual es bajo y supone una distribución entre la cementita secundaria y las inclusiones de MnS no halladas por los análisis experimentales.

El Si es un elemento añadido por parámetros de proceso para eliminar el O del metal líquido durante el calmado, este se dirige en pequeños contenidos hacia la cementita (tabla 9) y a la ferrita Widmanstätten (tabla 12).

10.1.4 Microconstituyentes de solidificación. Dendrita

Bajo las condiciones de enfriamiento de la palanquilla, la primer zona en solidificar es la cáscara, donde inicia la formación de dendritas que luego por un enfriamiento lento, pasarán a constituir los granos definidos; el fenómeno del crecimiento dendrítico inicia por la nucleación de partículas sólidas aglomeradas por la fuerza motriz el "sub-enfriamiento" [9], durante este proceso, hay elementos que presentan movimientos específicos en segregación química [7], debido a las diferencias en el movimiento atómico por el coeficiente de difusión a diferentes velocidades de enfriamiento, como es el caso del C, que muestra un enriquecimiento en los primeros núcleos solidificados y una menor concentración de C en el último liquido en solidificar dentro de la dendrita en la secuencia de enfriamiento dendrítico que muestra la figura 58.[28]



Figura 58. Esquema de segregación dendrítica de C en la solidificación de la palanquilla C1.05-Si0.17-Nb0.037 adaptado de [13] y [28].

El crecimiento dendrítico evidenciado fue de forma irregular (figura 43 e) por cuenta del enfriamiento rápido en la máquina de colada continua, así mismo la diferencia de temperaturas de la cáscara al centro de la palanquilla, permitió que el carbono por medio del lento enfriamiento se traslade a la zona centro de la palanquilla (figura 50).

Perlita

La perlita es el microconstituyente que compone la matriz dentro de la microestructura de los aceros bajo estudio termodinámico, su morfología corresponde a perlita laminar (figuras 43-35 y 49-55), esta proviene de la descomposición de la austenita en estado sólido constituida por cementita y ferrita alfa.

Cementita

Por medio de los análisis SEM y OM, se determinó que la cementita hallada, corresponde a cementita secundaria, a pesar que la cementita presenta tamaños promedio de 3 μ m en la cáscara (figura 50 y 55) hasta alrededor de las 10 μ m (figuras 43a y 50) en el centro de la palanquilla de acero C1.05-Si0.17-Nb0.037, la condición que permite estos tamaños corresponde a la difusión rápida de elementos intersticiales a causa del lento enfriamiento. Por otro lado, también se reveló mediante el ataque químico cementita nodular (figura 43 f) estable por transformación en estado sólido.

MX-NbC

La fase MX hace referencia a carburos de niobio (NbC). Esta fase rica en Nb posee una estructura FCC y tiende a albergar otros elementos Fe, Cr, Mn y O entre otros, su estatus se sitúa en un carburo complejo que a temperatura ambiente queda definido bajo su fórmula química elemental. Este carburo posee en longitud y ancho un tamaño de 6.70 μ m y 5.56 μ m (figura 51) y proviene de la solidificación del metal líquido.

Ferrita Widmanstätten

La ferrita Widmanstätten es un caso especial, se presenta en aceros hipereutectoides o perlíticos, donde el contenido de silicio disminuye la solubilidad de posibles partículas de carburos entre la austenita y la ferrita causado por el incremento en la actividad del carbono en zonas donde el carbono tiene suficiente capacidad de difusión [29] lo que causa la formación de un único plano compuesto de dos variantes cristalográficas simultáneamente dentro de los granos austeníticos, de manera que se produce la ferrita Widmanstätten en forma primaria (figuras 58) procedente del grano austenítico en forma de agujas definidas que atraviesan el grano austenítico y en este caso corta la matriz perlítica desde un borde de grano a otro y ferrita Widmanstätten secundaria (figura 58), que se acumula en los bordes de grano y presenta una morfología gruesa alotriomorfa hacia el centro del grano, lo que corta la continuidad de la formación de cementita en el borde de grano [29], dicha ferrita Widmanstätten no tiene una orientación de carbono [30].



Figura 59. Morfologia de ferrita Widmanstätten primaria y secundaria tomado de [30].

Los factores que justifican la identificación de la fase en forma de aguja como ferrita Widmanstätten son la ubicación de la fase dentro de la palanquilla de acero C1.05-Si0.17-Nb0.037, puesto que la fase aparece en el centro de la palanquilla, la última zona en solidificar donde se puede generar mayor concentración de C, Nb y Si que están involucrados en el proceso de formación de partículas de carburos que junto a la actividad del C y el contenido de Si incentivan la formación de la ferrita Widmanstätten, en la figura 43 a y b se observan agujas que atraviesan la perlita de un límite de grano a otro, del mismo modo hay formaciones gruesas de agujas que de forma agrupada surgen a partir de un costado del grano (figura 43 b) catalogadas como ferrita Widmanstätten primaria y secundaria al tener la morfología antes comentada.

La ferrita Widmanstätten estimada por EDS en la tabla 10, contiene un porcentaje atómico bajo régimen sustitucional de 0.38% de Si en el centro de la palanquilla, lo que respalda la acción del Si para la formación de esta ferrita, sumado a las condiciones de baja tasa de enfriamiento que propicio la difusión de elementos.

10.2 LAMINACIÓN EN CALIENTE-RECRISTALIZACIÓN

La temperatura usada para el proceso de laminación en caliente de los aceros hipereutectoides microaleados de la empresa ACINDAR se halla entre 1000°C a 1200°C, este intervalo de trabajo es ideal al estar dentro de la zona de precipitación de la fase MX (figuras 34 y 25) y no sobrepasar el límite térmico de la zona solidus que conlleva a obtener de nuevo metal líquido que es perjudicial para el proceso al no poder controlar la distribución de elementos en la matriz. Con base en los diagramas pseudobinarios calculados por medio de Thermo-Calc y la investigación de Graux, A et. al, se determinó que por encima de 1250°C se logra la disolución de carburos y nitruros de Nb y Ti.

10.2.1 Fases predominantes en el proceso de laminación en caliente. Perlita

La perlita es el principal microconstituyente de las barras de acero hipereutectoide microaleado dentro del estudio termodinámico, es visible en la figura 41 de microscopia óptica con su característica morfología laminar, asi mismo fue hallada mediante SEM en las figuras 55 y 56 donde se observa que es la matriz de la barra laminada y estimada por EDS en la tabla 13 registrando 26.89% C, 0.54% Cr, 0.65% Mn y Fe de balance en porcentaje atómico.

Cementita

La cementita es el segundo y último microconstituyente identificado en las 5 composiciones de acero por medio de OM y SEM en las figuras 48, 55 y 56 respectivamente. Su morfología es característica de cementita secundaria en borde de grano, su cadena de formación es continua a lo largo del límite de grano y fue estimada en la tabla 12 con valores atómicos de 26.01% C, 0.45% Cr, 0.67% Mn y Fe en balance.

10.2.2 Tamaño de grano Aceros microaleados con Nb

Las mediciones del tamaño de grano se realizaron usando micrografías OM (Figura 46) para las 5 composiciones, para el caso de las aleaciones con Nb como microaleante arrojaron resultados similares en el promedio del tamaño de grano medido a tres distancias con respecto a la distancia radial desde el centro de la barra (R0) hasta la cascara de la barra (R1) en las zonas longitudinal (LON) y transversal (TRV) de la barra; en R0 la diferencia fue de 3 µm con 58.16 µm en TRV y 60.72 µm en LON. Diferencias más abiertas están en la región R1/2 y R0 con 5 µm de diferencia entre las zonas TRV y LON, los valores correspondientes son 49.65 µm TRV y 56.25 µm LON para R1/2, 37.69 µm TRV y 33.13 µm LON para la región R0.

El acero C0.79-Si0.38-Nb0.035 arrojo los valores más uniformes en tamaño de grano con respecto a las demás aleaciones microaleadas con Nb, los demás resultados pueden verse en la tabla 6.

Acero microaleado con Ti

La aleación C0.97-Si0.45-Ti0.008 presento tamaños de grano más estrechos entre las zonas TRV y LON con una máxima diferencia de 3 μ m en R1 con 34.22 μ m en TRV y 37.44 μ m en LON (tabla 6), demostrando que el Ti es más eficaz en el control del tamaño de grano que el Nb.

10.2.3 Efecto refinador del elemento microaleante sobre el crecimiento de grano.

Recristalización dinámica y efecto Zener Pinning en la comparación de los microaleantes Nb y Ti.

Se debe mencionar que la recristalización dinámica es aquella condición donde se forman nuevos granos a partir de la deformación en caliente de la barra, en contraposición para controlar dicha recristalización dinámica se usan elementos microaleantes como Nb y Ti que formen partículas de carburos que se rijan por el efecto Zener pinning, en el cual las partículas precipitadas en las dislocaciones provocadas por la deformación y sobre-saturación de la austenita forman anclajes que ejercen una fuerza que se opone al crecimiento de grano, la magnitud del efecto depende de la interfaz, forma, tamaño, espaciamiento, y fracción en volumen de las partículas [17].

La temperatura de trabajo para el proceso de laminación en caliente se encuentra dentro de la zona donde la recristalización dinámica puede ser controlada mediante la precipitación de partículas de la fase MX (figura 36), que en el caso del microaleante Nb, dicha fase precipita como NbC aprovechando una parte de este elemento, ya que durante la fase de enfriamiento lento a la cual es sometida la barra, esta fase tiende a sufrir una sustitución en su estructura FCC de Nb por Cr (figura 37 b) y parte de esta fase se disuelve al descender la temperatura por debajo de los 700°C. Dicho esto, la proporción de NbC estables se ve reducida lo que hace que su control por el efecto Zener pinning se vea reducido.

En este caso, al no contar con suficientes partículas de NbC en el borde de grano como puede observarse en la figura 50 para del acero C1.05-Si0.17-Nb0.037, donde se estima que aquellos precipitados corresponden a la fase MX, la resistencia ejercida al crecimiento del grano austenítico es menor, a pesar de la mencionada circunstancia, el NbC alcanza a ejercer control sobre el crecimiento de grano por cuenta de que las partículas del carburo estabilizadas tienen una mayor fracción en volumen (figura 29) con respecto a otros carburos o nitruros como lo son TiC y TiN [31].

Por otro lado, la fase MX con Ti como elemento microaleante muestra estabilidad por debajo de los 700°C, esta fase al igual que la MX de Nb se mantiene con el descenso de la temperatura (figura 36), a diferencia que la fase MX de Ti no sufre sustituciones o entra en etapa de solubilidad con respecto avanza el tiempo y ocurre el enfriamiento, bajo los cálculos realizados con Thermo-Calc, el diagrama de composición de fase MX de la figura 37 a), muestra una tendencia a la formación de nitruros de Ti (TiN) con la posible existencia de carbonitruros de titanio, que además pueden ser de carácter primario o ser inducidos por deformación[31], los cuales tienen un menor radio de partícula pero serían más numerosos como puede observarse en la figura 57, donde los precipitados estimados como posible fase MX de Ti son más numerosos que los MX de Nb, haciendo más eficaz el efecto Zener entre las partículas para controlar más eficientemente la recristalización de los granos austeníticos, dando así un grano más refinado en comparación con la recristalización usando Nb como refinador (figura 47).

Estos precipitados se encuentran en el orden de tamaño menor a los 30 nm, este valor aumenta en función del tiempo de permanencia de la barra a 1200°C hasta rondan los 100 nm [31]. Por tal razón no fue posible identificar las partículas de precipitados mediante SEM, OM y TEM.

10.3 ESTIMACIÓN SOBRE EL DESEMPEÑO DE LAS BOLAS

Con base en el estudio termodinámico y experimental de los procesos de colada continua y laminación en caliente, se descarta una influencia de la composición y los parámetros de proceso sobre el desempeño de las bolas para molienda. Como se ha visto, la secuencia de solidificación dada por el modelo Scheil-Gulliver arrojo que las 4 aleaciones microaleadas con Nb presentan el mismo comportamiento, solidificando austenita, MnS y MX en ese orden; lo mismo para los diagramas pseudobinarios y fracciones volumétricas, donde las fases son las mismas, la austenita se descompone en perlita y cementita, y la fase MX, estas fases se encuentran en igual proporción para los 4 casos.

La diferencia con la aleación C0.97-Si0.45-Ti0.008 se ve representada por mayor proporción con la que cuenta la fase MX después de 800°C en el proceso de laminación que la hace ser más efectiva en la refinación de grano frente a la MX de Nb.

En el caso de las barras laminadas, todas comparten los mismos microconstituyentes (figura 48) perlita y cementita al borde de grano con algunas diferencias en el tamaño de grano como lo muestra la tabla 8, lo anterior tampoco es predominante a la hora de evaluar el desempeño de las bolas. En la tabla 1 se expone el desempeño por impacto en las bolas de cada aleación bajo la norma IRAM/IAS U 500-274:2021 y dado las notables diferencias en el desempeño de las aleaciones frente a las múltiples similitudes en cuanto microestructura y cálculos

termodinámicos, se determina que dichos factores no dan explicación al desempeño de las aleaciones en la bola para molienda.

10.3.1 Objeto de comparación

Con base en la discusión planteada en el punto 10.3 y el orden planteado por ACINDAR en la tabla 6, no se consideran diferencias en términos de simulación termodinámica entre las aleaciones a comparar.

C y Si

Para dicho objeto de comparación se toman las aleaciones C0.79-Si0.38-Nb0.035 y C0.98-Si0.24-Nb0.032 donde se evidencio un tamaño de grano más fino en las secciones transversal y longitudinal de la barra laminada del acero C0.79-Si0.38-Nb0.035 con un índice G de 5.5-7.5 y 5.5-7.0 para transversal y longitudinal. Cabe la posibilidad que en C0.79-Si0.38-Nb0.035 se formaran una proporción mayor de nanocarburos que controlaron de forma más efectiva la recristalización.

Nb y Si

Al comparar la aleación C1.05-Si0.17-Nb0.037 frente a C0.92-Si0.42-Nb0.027, en la sección longitudinal C1.05-Si0.17-Nb0.037 tiene mayor refinamiento con 5.5-8.0 y la sección transversal C0.92-Si0.42-Nb0.027 presenta grano más fino con 5.5-7.5, lo que plantea un caso donde existe un pseudo-equilibrio entre ambas aleaciones en cuanto a la formación de carburos refinadores de grano.

Nb y Ti.

Se compara C0.92-Si0.42-Nb0.027 y C0.97-Si0.45-Ti0.008, en el tamaño de grano la aleación C0.97-Si0.45-Ti0.008 obtuvo mayor refinamiento de grano en las secciones longitudinal y transversal con índice G de 5.5-7.5 en ambos casos, a sumado los resultados de TEM, cabe la posibilidad de que la alecaión C0.97-Si0.45-Ti0.008 presente mayot formación de carburos y nitrurps de Titanio (figura 57 a).

11.CONCLUSIONES

Mediante el software de simulación termodinámica Thermo-Calc se desarrolló el estudio de las fases microestructurales de los procesos de colada continua y laminación en caliente, confrontando con los parámetros de fabricación y análisis experimentales SEM y OM de muestras de palanquilla del acero C1.05-Si0.17-Nb0.037, concluyendo lo siguiente:

Los resultados del estudio termodinámico y microestructural de los procesos de colada continua y laminación en caliente no influyen sobre el desempeño de las bolas de molino, ya que las aleaciones presentan una similitud generalizada en cuanto a microconstituyentes y fases presentes en la solidificación y el proceso de laminación en caliente, mediante la simulación con el software Thermo-Calc se determinó que las 5 composiciones de acero hipereutectoide microaleado presentan una misma secuencia de solidificación y un patrón de solidificación parecido entre uno y otro acero, de manera que no existentes diferencias radicales en los resultados del estudio de cada uno de los aceros. Lo que con lleva a analizar los procesos posteriores a colada continua y laminación en caliente de las barras.

Por medio del modelo de solidificación Scheil-Gulliver se determinó que el proceso de solidificación se rige bajo condiciones de restricción de grafito y difusión rápida de elementos intersticiales dando como resultado una secuencia de enfriamiento y descomposición de fases que conlleva a la formación de las fases provenientes de transformaciones en estado sólido. Las fases microestructurales halladas por las técnicas de caracterización SEM y OM son la perlita que actúa como principal microconstituyente junto a la cementita secundaria, ferrita Widmanstätten en el centro de la palanquilla, un MX identificado como carburo de niobio (NbC) de carácter primario embebido en una cementita de borde de grano y dendritas con orientación irregular en la cascara de la palanquilla de acero C1.05-Si0.17-Nb0.037 en representación de los aceros hipereutectoides microaleados con Nb. A su vez las temperaturas de proceso de ACINDAR coinciden con las temperaturas de fusión y solidificación calculadas por Thermo-Calc.

El software Thermo-Calc se usó para describir la segregación química dentro de la palanquilla, cada valor atómico estimado semicuantitativamente por EDS se comparó de manera proporcional con el comportamiento mostrado por los cálculos de segregación obtenidos en la simulación, con lo cual se halló concordancia en bajo régimen sustitucional en la distribución de Mn, Cr, Nb y de forma general el C para la formación de las fases durante la solidificación y en las transformaciones de estado sólido.
Mediante los resultados de los diagramas pseudobinarios, fracción de fases volumétricos y composición de fases en el equilibrio se concluyó que los principales constituyentes en el proceso de laminación en caliente corresponden a perlita y cementita. Con base en la composición de fases, se determinó la estabilidad de la fase MX (TiN) por debajo de los 700°C en comparación con la fase MX (NbC) que sufre una descomposición y enriquecimiento de Cr por debajo de los 700°C.

En el efecto refinador para controlar la recristalización y el tamaño de grano resultante del proceso de laminación en caliente, se halló que el nitruro MX (TiN) tiene mayor eficacia sobre el acero que la fase MX (NbC) sobre los aceros microaleados con Nb, ya que el acero C0.97-Si0.45-Ti0.008 obtuvo tamaño de grano inferiores en las regiones R0, R1/2 y R1 en las zonas transversal y longitudinal en comparación con el tamaño de grano medido para los aceros microaleados con Nb.

12. RECOMENDACIONES

Realizar el estudio comparativo en cuanto el efecto refinador del elemento microaleante sobre el crecimiento de grano usando una cantidad equivalente de aleaciones de Ti frente a aleaciones de Nb.

Elaborar un estudio detallado de los fenómenos de transferencia de calor para el proceso de enfriamiento de las barras que han sido laminadas por el proceso de conformado en caliente.

Usar técnicas con mayor potencia de visualización con el fin de identificar las partículas de carburos precipitados en la barra laminada.

13. REFERENCIAS

[1] P. A Giraudo., & S. A, Comotech. Desarrollo de Aleaciones Aceros para Bolas Forjadas y Revestimientos de Molinos. Salinas Lúcar, F. D. M. (2019). Estudio de prefactibilidad de una planta de producción de bolas para molienda de molienda de minerales.

[2] O., Maujo Arce. (2016). Selección del material para la fundición de bolas empleadas en la molienda del clinker (Disertación doctoral), Departamento de Mecánica).

[3] Y, Ramos Cancañón. (2017). *Fabricación de bolas para molinos, por fundición de hierro aleado, Ni-Hard* (Doctoral dissertation, Departamento Metalurgia-Química).

[4] R. R, Olivera Garay. (1999). Fabricación de bolas para molienda en la industria del cemento.

- [5] V. I. Zurnadzhy et al., "Quenching and Partitioning–Based Heat Treatment for Rolled Grinding Steel Balls," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 6, pp. 3042–3053, 2020, doi: 10.1007/s11661-020-05737-w.
- [6] U. Martínez Sandoval, "Aplicaciones del programa Thermo-Calc para el análisis de aleaciones," p. 77, 2014, [Online]. Available: <u>http://itzamna.bnct.ipn.mx/handle/123456789/17078%5Cnhttps://drive.google.c</u> <u>om/open?id=0B0fTxDBXtHZMczZvRnpWRmZpb1k</u>.
- [7] S. H. AVNER, Introducción a la Metalúrgia Física, Segunda ed. CIUDAD DE MEXICO, 1998.
- [8] M. MARTIN, "Acindar Overview Facilities," ROSARIO. ARGENTINA.
- [9] S. Louhenkilpi, Continuous Casting of Steel, vol. 3. Elsevier Ltd., 2014.
- [10] J. L. Enríquez Berciano, E. Tremps Guerra, S. De Elío de Bengy, and D. Fernández Segovia, "COLADA DEL ACERO," 2009.
- [11] ASM, ASM HANDBOOK VOL. 9. Metallography and Microstructures. 2004.
- [12] M. Schaffnit, P., Stallybrass, C., Konrad, J., Stein, F., Weinberg, "A Scheil– Gulliver model dedicated to the solidification of steel," *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 48, pp. 184–188, 2015, doi: 10.1016/j.calphad.2015.01.002.

- [13] A. Nicholas Grundy, S. Münch, S. Feldhaus, and J. Bratberg, "Continuous Casting of High Carbon Steel: How Does Hard Cooling Influence Solidification, Micro - And Macro Segregation?," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 529, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/529/1/012069.
- [14] S. K. Mandal, "Steelmaking and Rolling for Quality Steel Production," New York: McGraw-Hill Education, 2015.
- [15] B. LÓPEZ and J. M. RODRIGUEZ-IBABe, "Recrystallisation and grain growth in hot working of steels," in *Microstructure evolution in metal forming processes*, J. LIN, D. BALINT, and M. PIETRZYK, Eds. Spain: Copyright © 2012 Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 68–70.
- [16] J. Humphreys, G. S. Rohrer, and A. Rollett, "The Structure and Energy of Grain Boundaries," in *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Elsevier, 2017, pp. 109–143.
- [17] D. Raabe, "Recovery and Recrystallization: Phenomena, Physics, Models, Simulation," in *Physical Metallurgy*, D. Raabe, Ed. Düsseldorf, Germany: Elsevier B.V., 2014, pp. 2291–2397.
- [18] J. Humphreys, G. S. Rohrer, and D. A. Porter, "Recovery After Deformation," in *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 3rd ed., Elsevier, 2017, pp. 199–244.
- [19] H. BHADESHIA and R. HONEYCOMBE, "Thermomechanical Treatment of Steels," in Steels: Microstructure and Properties, 4th ed., H. BHADESHIA and R. HONEYCOMBE, Eds. CAMBRIGE: Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 271– 301.
- [20] H. L. Lukas, S. Fries, and B. Sundman, Computational Thermodynamics: The Calphad Method, First edit. CAMBRIGE: CAMBRIGE UNIVERSITY PRESS, 2007.
- [21] X. Gao, S. Yang, and J. Li, "Effects of micro-alloying elements and continuous casting parameters on reducing segregation in continuously cast slab," Mater. Des., vol. 110, pp. 284–295, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.08.005.
- [22] H. Rastegari *et al.*, "Determination of processing maps for the warm working of vanadium microalloyed eutectoid steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 658, pp. 167– 175, 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.01.088.
- [23] I. Dey, S. K. Ghosh, and R. Saha, "Effects of cooling rate and strain rate on phase transformation, microstructure and mechanical behaviour of thermomechanically processed pearlitic steel," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 3, pp. 2685–2698, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.04.006.

[24] F. Zhao, H. Hu, L. Xinhua, Z. Zhihao, and X. Jianxin, "Effect of billet microstructure and deformation on austenite grain growth in forging heating of a medium-carbon microalloyed steel," *J. Alloys Compd.*, vol. 869, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159326.

[25] A. Timoshenkov *et al.*, "Modelling the dynamic recrystallization in C–Mn microalloyed steel during thermo-mechanical treatment using cellular automata," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 94, pp. 85–94, 2014, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.02.017.

[26] ASM, ASM HANDBOOK VOL. 15. Casting. 1998.

[27] P. Schaffnit *et al.*, "A Scheil–Gulliver model dedicated to the solidification of steel," *CALPHAD*, vol. 48, pp. 184–188, 2015, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2015.01.002

[28] R.E. SMALLMAN and A. H. W. NGAN, "Solidification," in: Modern Physical Metallurgy, 8th ed., R.E. SMALLMAN and A. H. W. NGAN, Eds. Butterworth-Heinemann, 2014, pp. 93–95.

[29] Z. Sixin *et al.*, "Formation of Widmanstätten Ferrite and Grain Boundary Ferrite in a Hypereutectoid Pearlitic Steel," *METALS*, vol. 12, pp. 493, 2022, doi: https://doi.org/10.3390/met12030493

[30] H. BHADESHIA, "Physical Metallurgy of Steels," in: Physical Metallurgy, 5th ed., H. BHADESHIA, Eds. ELSEVIER, 2015, pp. 2181.

[31] A. Graux *et al.*, "Precipitation and grain growth modelling in Ti-Nb microalloyed steels," *MATERIALIA*, vol. 5, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100233