

Evolución de la precipitación inducida por la deformación en aceros microaleados con Nb y V, e influencia sobre las propiedades mecánicas

A. QUISPE¹, S. F. MEDINA¹, P. VALLES², M. GÓMEZ¹

¹Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid, España.

²Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), Torrejón de Ardoz, Madrid, España.

Mediante ensayos de torsión y haciendo uso del método conocido como "Back Extrapolation" se ha determinado la cinética de recristalización estática de dos aceros microaleados con V y Nb, respectivamente, y a partir de las mismas ha sido posible dibujar los diagramas recristalización-precipitación-tiempo-temperatura (RPTT). Los diagramas RPTT muestran gráficamente la interacción Recristalización-Precipitación y simultáneamente permiten la determinación de la Temperatura Crítica de Recristalización Estática (SRCT). Dicha temperatura crítica representa el límite entre las dos fases, antes y después de la precipitación. También se ha determinado la energía de activación de la recristalización estática de la austenita antes y después de la precipitación. El presente estudio es completado con la determinación de los diagramas de distribución del tamaño de los precipitados a través del análisis por TEM.

Palabras clave: Aceros microaleados; precipitación; diagrama RPTT; distribución de tamaños.

Evolution of strain induced precipitation in Nb and V-microalloyed steels and influence on mechanical properties.

By means of hot torsion tests and applying the "Back Extrapolation" method, the static recrystallization kinetics in V and Nb-microalloyed steels has been determined and the recrystallization-precipitation-time-temperature (RPTT) diagrams have also been plotted. The RPTT diagrams graphically show the Recrystallization-Precipitation interaction and simultaneously the determination of the static recrystallization critical temperature (SRCT). The mentioned temperature represents the limit between the two phases, before and after the precipitation. The activation energy for static recrystallization of the austenite before and after precipitation has also been determined. The present study is completed with the determination of the precipitate size distribution diagrams by means of TEM analysis.

Key words: Microalloyed steels; precipitation; RPTT diagram; size distributions.

1. INTRODUCCIÓN

Las buenas propiedades de los aceros microaleados se deben a los efectos que la precipitación inducida por la deformación produce sobre la microestructura austenítica durante la laminación en caliente y en consecuencia sobre la microestructura final. Por una parte, los precipitados (NbCN, VN) originan un fuerte endurecimiento de la austenita (pancaking) en los últimos pasos de laminación, lo que producirá un grano ferrítico muy pequeño después de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ durante el enfriamiento y contribuirá a aumentar el límite elástico, la resistencia y la tenacidad (1).

La recristalización estática de los aceros microaleados es diferente antes y después de la precipitación inducida por la deformación. En el primer caso, estos aceros se comportan de forma similar a los aceros tipo C-Mn, debido a que todos los elementos están en solución. En el segundo caso, muestran una meseta causada por la formación de precipitados que inhiben la recristalización durante cierto período de tiempo. Esta inhibición momentánea aparece como un "plateau" en las curvas de fracción recristalizada frente al logaritmo del tiempo (2-6). Antes y después de la meseta, la curva de fracción recristalizada obedece a la ley de Avrami. El límite entre las dos fases viene a denominarse la temperatura crítica de recristalización estática (SRCT). La buena definición de la meseta permite trazar el diagrama de recristalización-precipitación-tiempo-temperatura (RPTT) y consecuentemente obtener un mayor conocimiento de la influencia que las condiciones de laminación (temperatura, deformación, velocidad de deformación), ejercen sobre la microestructura de estos aceros (7, 8).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los aceros usados e identificados como A y B fueron fabricados por el proceso de Refusión bajo Electroescoria (ESR) en una unidad a escala de laboratorio capaz de producir lingotes de 30 Kg. La composición química se muestra en la **Tabla I**. Las probetas usadas para torsión tenían 50 mm de longitud útil y 3 mm de radio, donde previamente a la deformación las probetas eran calentadas a 1200°C (acero A), 1250°C (acero B) durante 10 min, respectivamente. A continuación la temperatura era reducida rápidamente hasta la temperatura de ensayo. Durante el ensayo la probeta era protegida por una corriente de argón para evitar la oxidación.

TABLA I. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEROS ESTUDIADOS EN % PESO; TAMAÑO DE GRANO (D); TEMPERATURA CRÍTICA DE ENFRIAMIENTO (A_{r3} a 0,25 °C/s)

Acero	C	Si	Mn	N	X _i	D, μm	A_{r3} (°C)
A	0,33	0,22	1,24	0,0146	V=0,076	165	716
B	0,21	0,18	1,08	0,0058	Nb=0,024	210	768

Previamente se determinó el tamaño de grano austenítico (**Tabla I**) a las temperaturas de austenización. Las probetas fueron templadas en agua y para la medición del tamaño de grano se aplicó la técnica de intersección lineal, analizando veinte campos para cada probeta. La técnica dilatómétrica fue usada para determinar la temperatura de transformación de fase A_{r3} , cuyos valores se muestran también en la **Tabla I**. Conociendo A_{r3} se eligieron temperaturas de ensayo que

corresponden a la fase austenita. La fracción recrystalizada fue determinada utilizando el método conocido como "Back Extrapolation" a diferentes temperaturas, deformación equivalente de 0,35 y velocidad de deformación constante de 3,63 s⁻¹. Las deformaciones aplicadas fueron programadas y luego calculadas sobre la superficie cilíndrica de la probeta de acuerdo con el criterio de Von Mises (9). El estudio de los precipitados fue realizado por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), usando la técnica de la réplica por extracción con carbono.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Recrystalización estática

La fracción recrystalizada fue determinada a diferentes temperaturas y a una deformación de 0,35. La **Figura 1** muestra la curva de fracción recrystalizada (X_a) frente al tiempo para el acero A, con la formación de un "plateau" que se observa en las curvas correspondientes a 900°C, 850°C y 800°C, respectivamente. Las curvas correspondientes a temperaturas mayores tienen la forma "sigmoideal" de la ley de Avrami. La precipitación no inhibe la recrystalización permanentemente y la recrystalización progresa otra vez hasta que se completa, siguiendo la forma "sigmoideal" registrada antes de la formación del "plateau". Por tanto, antes y después del "plateau", la cinética de recrystalización obedece a la ley de Avrami cuya expresión tiene la siguiente forma:

$$X_a = 1 - \exp \left[-0.693 \left(\frac{t}{t_{0.5}} \right)^n \right] \quad [1]$$

donde t_{0.5} es el tiempo correspondiente al 50% del volumen recrystalizado y depende de la temperatura (T), deformación (ε), velocidad de deformación (ε̇), tamaño de grano (D) y composición química del acero según la expresión:

$$t_{0.5} = A \varepsilon^p \varepsilon^q D^s \exp \frac{Q}{RT} \quad [2]$$

donde Q es la energía de activación, R = 8.3144 Jmol⁻¹ K⁻¹, p, q, s y A son constantes.

3.2 Diagramas RPTT

De las curvas de fracciones recrystalizadas (X_a) se determinaron los diagramas RPTT mediante lectura de las temperaturas y tiempos correspondientes a los puntos de intersección de diferentes fracciones recrystalizadas (0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 y 0,95) y, las curvas (P_s) y (P_f) de inicio y final de precipitación, respectivamente dadas por los puntos de inicio y final de los "plateaus". De este modo se traza los diagramas RPTT como se muestra en la **Figura 2**, correspondiente al acero B. Se observa que la fracción recrystalizada no varía entre las curvas de inicio (P_s) y final (P_f) de la precipitación y que esta es representada por una línea horizontal. Una vez que las líneas de cada fracción recrystalizada han alcanzado la curva P_f continúan descendiendo con menor pendiente. Esto significa que después de la precipitación el tiempo

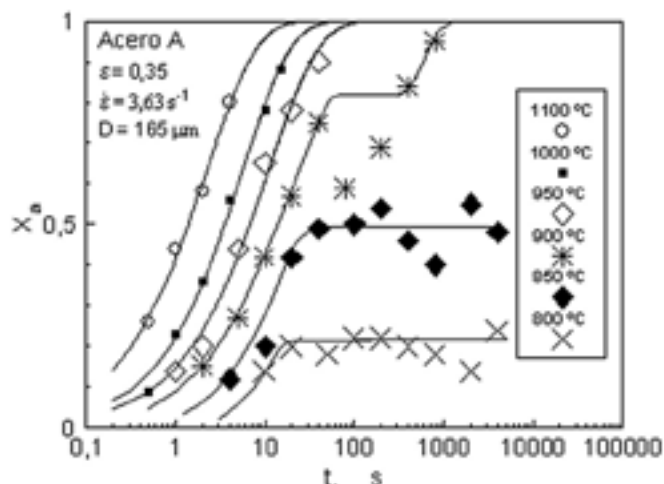


Figura 1. Variación de la fracción recrystalizada (X_a) frente al tiempo (t). Acero A.

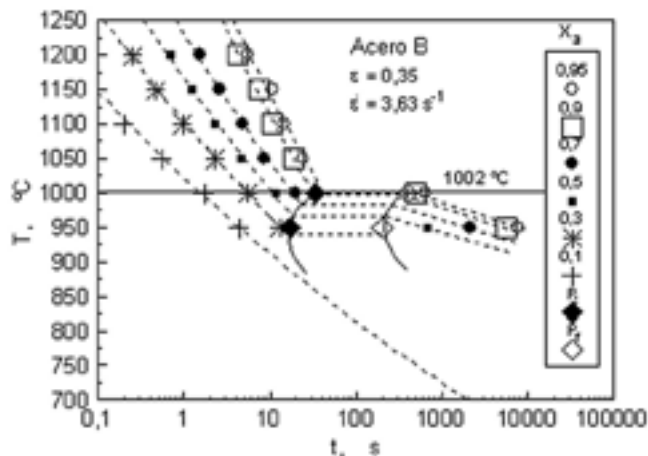


Figura 2. Diagrama RPTT. Acero B.

para alcanzar una cierta fracción recrystalizada es mayor que antes de que la precipitación comenzara a ocurrir.

Los diagramas RPTT proporcionan una valiosa información sobre el inicio de la nucleación (nariz de la curva P_s), es decir cuando el tiempo de incubación de los precipitados (t_N) es mínimo, la fracción de volumen recrystalizado es aproximadamente el 50%. Cuando la fracción de volumen recrystalizado es menor al 20%, la nucleación de los precipitados es prácticamente imposible. En la **Tabla II** se muestran las magnitudes más importantes que se deducen de los diagramas RPTT, como el tiempo mínimo de incubación (t_N), el tiempo mínimo del final de la precipitación (t_f), la temperatura de la nariz de la curva (T_N) y SRCT, que está definida como la temperatura en que la precipitación comienza y finaliza cuando la fracción recrystalizada es 100%. Estos valores de SRCT (**Tabla II**) en la práctica representan la asíntota horizontal de las curvas P_s y P_f.

Tabla II. TIEMPO MÍNIMO DE INCUBACIÓN t_N y t_f PARA LAS CURVAS P_s Y P_f RESPECTIVAMENTE; TEMPERATURA T_N DE LA CURVA DE LA NARIZ P_s; SRCT; ENERGÍA DE ACTIVACIÓN ANTES (Q) Y DESPUÉS (Q') DE LA PRECIPITACIÓN; TAMAÑO MEDIO DE PRECIPITADO (X̄) DE LOS ACEROS ESTUDIADOS.

Acero	t _N (s)	t _f (s)	T _N K (°C)	SRCT K (°C)	Q (J/mol)	Q' (J/mol)	Tiempo (t) y tamaño promedio de precipitado (x̄, nm)	
A	16	110	1113 (840)	1174 (901)	171 000	388 000	t = 50 s x̄ = 11,16'	t = 250 s x̄ = 19,23'
B	15	200	1218 (945)	1275 (1002)	230 000	540 000	t = 30 s x̄ = 51,14''	t = 200 s x̄ = 72,68''

* ε=0,35; ε̇=3,63 s⁻¹; T=900°C. | **ε=0,35; ε̇=3,63 s⁻¹; T=1000°C. | * ε=0,35; ε̇=3,63 s⁻¹; T=900°C. | **ε=0,35; ε̇=3,63 s⁻¹; T=1000°C.

3.3 Energía de Activación

La energía de activación (Q) es un parámetro importante debido a que su valor indica la dificultad relativa con que los diferentes elementos aleantes y los precipitados contribuyen a la autodifusión en los límites de grano (5). Para determinar Q se representa, de acuerdo con la ecuación [2] y las curvas de fracción recrystalizada, el parámetro $t_{0,5}$ frente a la inversa de la temperatura absoluta. En la **Tabla II**, se aprecia claramente los dos estados de precipitación, a las que corresponden diferentes valores de Q . El valor de Q viene dado por la pendiente de cada recta multiplicada por R . Por ejemplo, para el acero B, la primera fase cuando todos los elementos se encuentran en solución, el valor de Q correspondiente fue de 230 000 J/mol. En la segunda fase, después de la precipitación, la energía de activación (Q') fue de 540 000 J/mol. Por tanto, el valor de la energía de activación cambia de una fase a otra y esto ocurre a temperatura constante durante el tiempo en que se produce la precipitación (P_i-P_j). Después de la precipitación, Q crece significativamente, lo que se traduce, obviamente, en una mayor dificultad para que la austenita recrystalice.

3.4. Precipitados: Tamaño y Distribución

Dos probetas fueron ensayadas a 900°C, deformación de 0,35 y tiempos de recrystalización de 50 y 250 s para el acero A. En la **Figura 1** se aprecia que los tiempos seleccionados correspondían al inicio y durante la inhibición de la recrystalización. El estudio de la distribución de tamaños (**Figura 3a**), muestra una distribución lognormal clásica con un diámetro promedio de 11,16 nm. El análisis de difracción de electrones dieron un parámetro de red de $a = 4,137 \text{ \AA}$, que corresponde a VN (10). En el caso del tiempo de recrystalización de 250 s, muestra una distribución con un diámetro promedio de 19,23 nm. Para el acero B, en la **Tabla II** se muestran los valores de distribución de tamaño promedio a los tiempos de recrystalización de 30 y 200 s (**Figura 3b**) ensayadas a 1000°C. El parámetro de red determinado por difracción de electrones revela una estructura f.c.c. con un valor de $a = 4,39-4,44 \text{ \AA}$, que es identificado de acuerdo al tipo de valor referencial en la literatura como un carbonitrúro de niobio (10). Los precipitados en general tienen una morfología rectangular, alargada y redondeada, como se observa en la **Figura 4** (tiempo 50 s) para el acero A. Los resultados del estudio realizado muestran que al principio de la precipitación la distribución de precipitados es log-normal y a medida que avanza se observa una distribución bimodal. Por tanto, se demuestra que el engrosamiento de los precipitados ocurre de forma rápida y tiene lugar especialmente por nucleación heterogénea durante la precipitación y por maduración (ripening) de Oswald (10) una vez que la precipitación ha terminado.

3.5. Influencia del Estado de Precipitación sobre las Propiedades Mecánicas

La precipitación inducida por la deformación contribuye a mejorar las propiedades mecánicas (límite elástico, resistencia, etc.), aunque en la práctica industrial será difícil evitar el crecimiento de los precipitados como se demuestra en los resultados anteriores. El incremento de las propiedades mecánicas en particular el límite elástico ($\Delta\sigma_y$) es recogida por la ecuación de Ashby-Orowan (10-12):

$$\Delta\sigma_y = \left(\frac{10,8 f^{1/2}}{X} \right) \ln \left(\frac{X}{6,125 \times 10^{-4}} \right) \quad [3]$$

donde f es la fracción volumétrica de las partículas, X es el diámetro

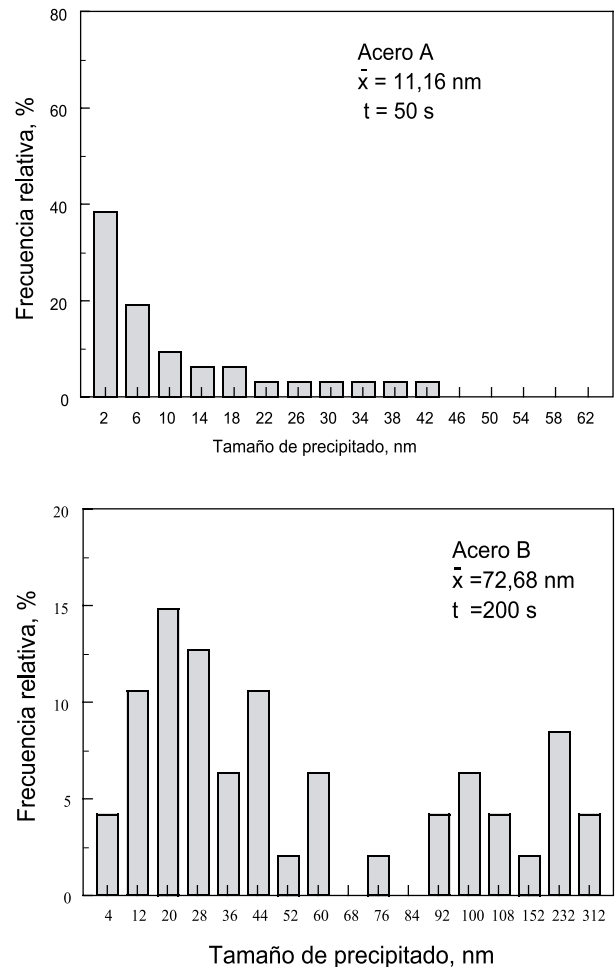


Figura 3. Frecuencia relativa de tamaño de precipitado. $\epsilon = 0,35$; $\dot{\epsilon} = 3,63 \text{ s}^{-1}$. Acero: (a) A; $T = 900^\circ\text{C}$; $t = 50 \text{ s}$ y (b) B; $T = 1000^\circ\text{C}$; $t = 200 \text{ s}$.

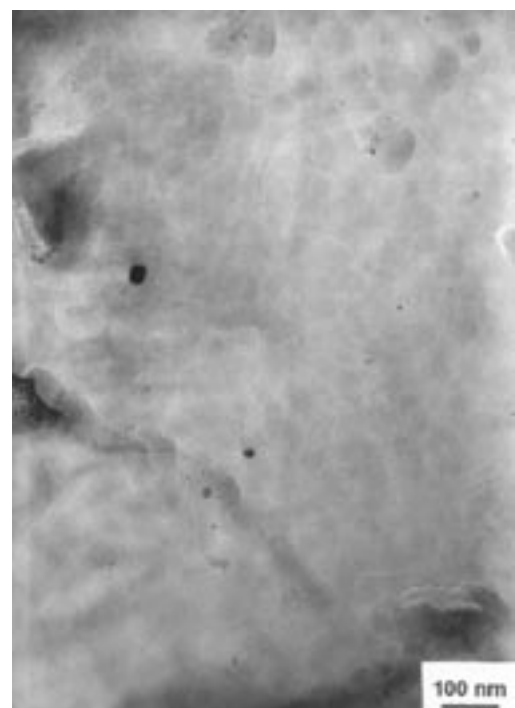


Figura 4. Imagen por TEM. $\epsilon=0,35$; $\dot{\epsilon}=3,63 \text{ s}^{-1}$. Acero A; $T = 900^\circ\text{C}$; $t = 50 \text{ s}$.

real de la partícula en μm , siendo $X = (3/2)^{1/2}d$ y d es el diámetro medio de la partícula medido por el método de la intersección plana.

En el caso del acero A con diámetro medio de partícula de 11,16 nm , el porcentaje de fracción de volumen precipitado es aproximadamente 0,06% y de acuerdo con la ec. [3] el valor del $\Delta\sigma_y$ sería de 60 MPa (20% más que un acero C-Mn). En la Figura 5 se muestran los valores obtenidos para los aceros A y B a los tiempos de recrystalización y valores de tamaño medio de los precipitados expresado en 3.4.

La Temperatura de Transición al Impacto (TI) mejora con la adición del microaleante debido al afino del grano ferrítico y a la reducción del espaciado interlaminar, que además produce una disminución del espesor de las laminillas de carburo de hierro, dando lugar a un espaciado interlaminar óptimo para la tenacidad, y se logra cuando se obtiene un espaciado interlaminar muy fino y laminillas de carburo muy delgadas de acuerdo con la ecuación (10-12):

$$TI = (1 - f)(-355 + 5,6S^{-1/2} - 13,3p^{-1/2} + 3,48 \times 10^6 t) + f(-46 - 11,5D^{-1/2}) + 49[\%Si] + 762[\%N_f]^{1/2} \quad [4]$$

donde S es el espaciado interlaminar en mm ; f es la fracción volumétrica de la ferrita; D es el tamaño de grano medio en mm ; N_f es el contenido de nitrógeno "libre"; p es el tamaño de la colonia de perlita por intersección lineal promedio en mm ; y t el espesor en mm de la laminilla de carburo.

4. CONCLUSIONES

1. El método desarrollado permite determinar los diagramas RPTT, la temperatura de recrystalización estática (SRCT) y la interacción recrystalización-precipitación.
2. Los aceros A y B presentan un "plateau" a 900°C y 1000°C, respectivamente y a temperaturas inferiores a ellas.
3. Al tiempo mínimo de incubación, correspondiente a la nariz de la curva P_s , le corresponde una fracción recrystalizada (X_a) de aproximadamente 0,5. Cuando X_a es menor que 0,5 el período de incubación se incrementa grandemente y cuando X_a alcanza valores menores que 0,2 la nucleación de los precipitados es prácticamente imposible.
4. La energía de activación crece significativamente después de la precipitación, lo que se traduce en una mayor dificultad para que la austenita recrystalice.
5. Al principio de la precipitación la distribución de precipitados es del tipo lognormal clásica y a medida que avanza se va obteniendo una distribución bimodal.
6. El control del tamaño de precipitado es importante debido a su influencia sobre las propiedades mecánicas.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Secretaría de Estado de Educación, y Universidades por financiar la estancia en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) del Dr. A. Quispe y al Programa I3P del CSIC del Fondo Social Europeo por financiar la beca predoctoral de D. M. Gómez.

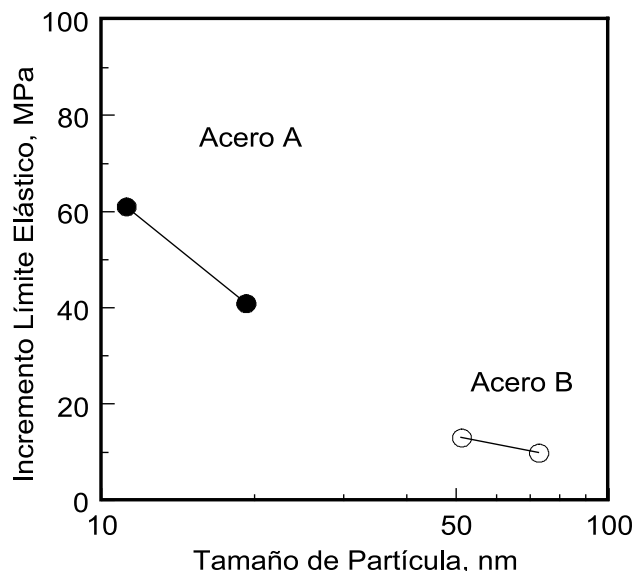


Figura 5. Incremento del límite elástico ($\Delta\sigma_y$) frente al tamaño de partícula (nm) para los aceros estudiados.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. F. H. Samuel; S. Yue; J.J. Jonas and B. A. Zbinden. «Modeling of Flow Stress and Rolling Load of a Hot Strip Mill by Torsion Testing». *ISIJ Int.*, **29** [10], 878-886 (1989).
2. M. J. Luton, R. Dorvel, R. A. Petkovic. «Interaction Between Deformation, Recrystallization and Precipitation in Niobium Steels». *Metall. Trans.*, **11A**, 411-420 (1980).
3. S. F. Medina. «Determination of Precipitation-Time-Temperature (PTT) Diagrams for Nb, Ti, V Microalloyed Steels». *J. Mater. Sci.*, **32**, 1487-1492 (1997).
4. H.L. Andrade, M.G. Akben and J.J. Jonas. «Effect of Molybdenum, Niobium and Vanadium on Static Recovery and Recrystallization and Solute Strengthening in Microalloyed Steels». *Metall. Trans. A.*, **14A** [10], 1967-1977 (1983).
5. S.F. Medina and J.E. Mancilla. «Influence of Alloying Elements in Solution on Static Recrystallization Kinetics of Hot Deformed Steels». *ISIJ Int.*, **36** [8], 1063-1069 (1996).
6. S. F. Medina, A. Quispe. «Improved Model for Static Recrystallization Kinetics of Hot Deformed Austenite in Low Alloy and Nb/V Microalloyed Steels» *ISIJ Int.*, **37** [7], 783-788 (2001).
7. A. Quispe, S. F. Medina, P. Valles. «Recrystallization-Induced Precipitation Interaction in a Medium Carbon Vanadium Microalloyed Steel». *ISIJ Int.*, **37** [8], 783-788 (1997).
8. R. Lagneborg, T. Siwecki, S. Zajac and B. Hutchinson. «The Role of Vanadium in Microalloyed Steels». *Inst. För Metallforskning, Scand. J. Metall.* **28** [5], 186-241 (1999).
9. A. Faessel. «La Simulation du Laminage par l'essai de Torsión». *Rev. Metall. CIT*, **33** [4], 875-892 (1976).
10. T. Gladman. «The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels», pp. 19-211. *Inst. of Mater.*, London (Inglaterra) 1997.
11. T. Gladman. «The Physical Metallurgy of Microalloyed Medium Carbon Engineering Steels», *Ironmaking and Steelmaking*, **16**, [4], 241-245 (1989).
12. F. B. Pickering. «Physical Metallurgy and the Design of Steels», pp. 10-100. *Applied Science Publishers LTD.*, London (Inglaterra) 1978.

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03