

MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA APLICADA A LA CUANTIFICACIÓN DE NANOPRECIPITADOS EN ACEROS MICROALEADOS Al Nb-V-Ti TRATADOS TÉRMICAMENTE

G. Basanta^{a*}, E. Díaz^a, S. Mauco^a, A. Monsalve^b, G. González^b, A. Rivas^c

^aInstituto de Investigaciones Metalúrgica y de Materiales de la Siderúrgica del Orinoco (IIMM-Sidor), Pto Ordaz Edo. Bolívar Venezuela,

^bLab. de Materiales del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas Venezuela,

^cCiencia e Ingeniería de Materiales Universidad Simón Bolívar, Caracas Venezuela y Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción. Escuela Superior Politécnica del Litoral, km 30.5 vía Perimetral. Ecuador.

*Autor de correspondencia, e-mail: gbasanta@sidor.com, Tlf: 04249586266, Fax: 02866005736 CP 8050

Recibido: Noviembre 2015. Aprobado: Octubre 2016.

Publicado: Noviembre 2016

RESUMEN

El presente estudio tiene como propósito examinar la aplicabilidad de la técnica de microscopia de fuerza atómica (MFA) en el análisis del tamaño de precipitados en aceros microaleados, sometidos a distintas condiciones de tratamientos térmicos. Para llevar a cabo el estudio, se utilizaron muestras provenientes de un planchón de acero comercial microaleado con Nb, V y Ti, tanto en estado de colada como austenizadas a 1250 °C a condiciones de calentamiento variables, seguido de temple. Para efectos de comparación, muestras de este acero bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico, fueron además evaluadas mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). El análisis a través de MFA se llevó a cabo sobre muestras preparadas por el método de pulido mecánico convencional de desbaste, pulido y ataque, mientras que el análisis por MET se realizó a partir de precipitados extraídos de las muestras mediante la disolución química de la matriz. En la caracterización de las muestras por MFA se logró la observación de los precipitados y se determinó su distribución de tamaños, siendo en la escala nanométrica, similar a la obtenida por MET. Adicionalmente, a través de MFA se logró distinguir el cambio en tamaños de partículas producto de las variaciones en el tiempo total de mantenimiento durante el austenizado, obteniendo valores en el mismo rango de tamaño que los observados por MET. El estudio evidenció que la MFA representa una técnica apropiada para el análisis del tamaño de precipitados en aceros microaleados, con la ventaja adicional de no requerir para su análisis procesos laboriosos de preparación de muestras, tales como el seguido para preparar discos delgados transparentes al haz de electrones, o extracción de precipitados de la matriz, comúnmente aplicados para el análisis de muestras por MET.

Palabras Claves: Acero Microaleado, Precipitados, Microscopia de Fuerza Atómica.

ABSTRACT

The aim of this study was to examine the applicability of atomic force microscopy (AFM) to the analysis of precipitate sizes in microalloyed steels, heat treated at different heat treatment conditions. To carry out the study, samples of a commercial Nb, V, Ti microalloyed steel slab were used, in both the as-cast condition and after austenitizing at 1250 °C at different heating sequences, followed by quenching. For comparison purposes, the precipitates were also characterized by transmission electron microscopy (TEM). The metallographic technique that includes grinding, polishing and etching was followed to prepare the samples for the AFM analysis, while the transmission electron microscopy was conducted upon precipitates removed from the matrix by chemical dissolution. The characterization by AFM revealed the precipitates in the bulk sample. The statistical analysis of precipitates size showed nanometric particles in similar size ranges to those obtained by TEM. Additionally, the AFM analysis allowed to distinguish the variations of precipitates sizes, depending on heating conditions. The results evidenced that the atomic force microscopy is a suitable technique for the analysis of precipitates sizes in micro-alloyed steels. Additionally, it has the advantage of conducting the analysis on samples prepared through

conventional metallographic techniques, which are easier compared to the preparation of thin films or particle extraction by matrix dissolution required for the characterization by TEM.

Keywords: Microalloyed Precipitated steel, Atomic Force Microscopy.

INTRODUCCIÓN

Los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA) o microaleados, contienen menos de 0,2% de C, más de 2% de Mn y cantidades de Nb, Ti y V en contenidos menores al 0.1%. La adición simple o combinada de estos elementos microaleantes, originan en la matriz del acero partículas dispersas nanométricas de carbonitruros que por mecanismos de endurecimiento por precipitación, producen incrementos en el límite de fluencia y en la tenacidad con adecuada soldabilidad y formabilidad, atributos fundamentales en los productos tubulares para la industria petrolera [1].

La efectividad en el aprovechamiento de las microadiciones es dependiente de las características iniciales de los precipitados formados durante la colada continua de los planchones [2], los cuales pasan por una posterior disolución en el proceso de recalentamiento y una re-precipitación durante la etapa de laminación. Dadas las condiciones de solidificación y enfriamiento relativamente lentas de planchones, es posible encontrar en el planchón en estado de colada, precipitados más estables, con tamaños que pueden estar en el orden de las micras, lo cual dificulta su proceso de disolución durante posteriores etapas de calentamiento. De acuerdo a Gladman [3], los nitruros tienen mayor estabilidad en la austenita en comparación con los carburos, siendo el nitruro de titanio marcadamente más estable que los otros carburos y nitruros, y el carburo de vanadio el de mayor solubilidad [4].

Debido a la marcada influencia del tipo, tamaño, distribución y fracción volumétrica de los precipitados en las propiedades mecánicas de los HSLA [1], la

caracterización de los precipitados ha sido foco de estudio principalmente mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) [4-5]. Sin embargo, esta técnica presenta limitaciones propias debido a las dificultades en la preparación de la muestra [6].

Actualmente, el análisis topográfico superficial de alta resolución que se alcanza mediante la Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), se viene extendiendo a estudios microestructurales complejos en los aceros, con resultados satisfactorios [7-8]. En el presente trabajo se utiliza esta técnica de MFA en la cuantificación de los tamaños de precipitados en muestras de un planchón de acero microaleado al Nb, V y Ti, producido por colada continua; analizándose tanto en estado de colada, como luego de ser expuesto a un tratamiento de austenización y temple. Adicionalmente, para efectos de comparación, el análisis de los precipitados también se llevó a cabo mediante MET.

MATERIALES Y MÉTODOS

A partir de un planchón de acero multimicroaleado al Nb, V y Ti, de producción industrial en la Siderúrgica del Orinoco-Sidor, se extrajeron muestras de la región de segregación central. La composición química del acero estudiado se distingue en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del planchón

Elementos (% en peso)						
C	Mn	S	V	Nb	Ti(ppm)	N(ppm)
0,120	1,357	0,003	0,064	0,053	164	64

Muestras del planchón fueron evaluadas por MFA y MET en estado de colada y otras se sometieron a un

tratamiento de austenización, siguiendo perfiles de calentamiento análogos a los aplicados industrialmente en planchones, que inician con un precalentamiento a 1080°C, seguido de una zona de calentamiento a 1230°C finalizando con una zona de homogenización a 1250°C, variando los tiempos totales de austenizado, conforme se ilustra en la Tabla 2. Estos tiempos se estimaron de datos históricos de procesamiento de los aceros en estudio.

Seguido de la austenización, las muestras se templaron en Salmuera al 10 %, para retener las características propias de los precipitados a altas temperaturas.

Tabla 2. Condiciones del tratamiento térmico de austenización.

Temperatura (°C)			Tiempo de mantenimiento total (min.)
1080	1230	1250	
35	50	45	130
65	30	45	140
65	50	45	160

Para el análisis por MET se extrajeron los precipitados mediante disolución química de la matriz, siguiendo el procedimiento establecido en la norma ASTM E194 [9], utilizando una solución acuosa con ácido clorhídrico en una relación 1:1. Las partículas fueron separadas de la solución por centrifugación [10], luego lavadas repetidas veces y se mantuvieron suspendidas en etanol. Una gota de la suspensión se depositó sobre una rejilla de Cu malla 600, recubierta con una película delgada de carbono. La muestra así preparada, se analizó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, utilizando un microscopio marca Hitachi H-600, operado a 100 kV, seguido del registro fotográfico de las proyecciones de las partículas de sectores representativos de los precipitados nanométricos.

Para el análisis mediante MFA las muestras se prepararon metalográficamente mediante desbaste y pulido progresivo, hasta alcanzar secciones pulidas tipo espejo, seguido de ataque con Nital al 0.5 % por un tiempo de 25

segundos, a fin de garantizar una topografía donde las partículas precipitadas sobresalgan de la matriz. El análisis mediante MFA se realizó en un microscopio marca Agilent Technologies 5500, en Modo Tapping a una frecuencia de 156 KHz, con una amplitud de 6 V y barridos de (90, 80, 40, 20, 10, 5, 2 y 1) μm , acompañado de registro fotográfico de sectores representativos de la muestra., analizándose tres campos de 90X90 μm , y realizando detalles con barridos de 40, 20, 10 y 5 μm para conteo y medición de partículas con mayor precisión.

El análisis de las imágenes obtenidas por MET se realizó mediante el programa Image Pro Plus obteniendo el conteo y medida de los tamaños de las partículas observadas.

Para MFA el análisis de las imágenes se realizó con el programa PicoScan y con la aplicación Picoimagen se analizaron los perfiles de altura de los precipitados de las muestras preparadas metalográficamente, determinándose los tamaños de las partículas observadas en la topografía. Mediante el software Stat Graphics Centurion se analizaron y compararon los tamaños de partículas precipitadas obtenidas por MET y MFA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se observan imágenes representativas de campo claro obtenidas por MET y de MFA, correspondientes al planchón en estado de colada; por ambas técnicas se aprecian los precipitados de tamaños nanométricos y distribución variable, de morfología esférica. Por otro lado, en las imágenes de MFA se observan además precipitados ovalados ubicados preferencialmente en los bordes de granos. Basados en estas imágenes, es posible indicar que en la muestra en estado de colada, se pueden distinguir partículas esféricas, con una distribución de tamaño que pudiera

indicar un arreglo de tipo bimodal caracterizado por dos rangos de tamaños de partículas bien diferenciados. Un primer set de partículas se encuentra en un intervalo de tamaños inferior a los 30 nm, mientras que un segundo conjunto se ubica en tamaños promedios cercanos a los 100 nm. Este último, puede ser interpretado como resultado de fenómenos de engrosamiento. Esta distribución bimodal de los tamaños de precipitados revelado por MFA y TEM es coincidente con resultados de otros autores [7].

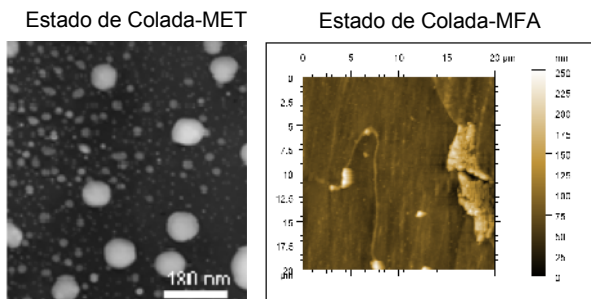


Fig.1. Imagen de campo claro de MET e imágenes de MFA modo tapping de las muestras del acero microaleado en Estado de Colada.

La figura 2, muestra las imágenes comparativas de MFA de Imagen topográfica e Imagen de fase, las cuales permiten corroborar la presencia de fases secundarias diferentes a la matriz, permitiendo la detección de precipitados.

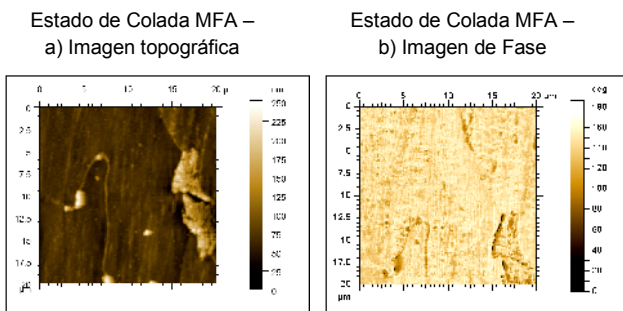


Fig.2. Imágenes de MFA, a.-Topográfica b.- Imagen de Fase, modo tapping de las muestras del acero microaleado en Estado de Colada.

Las imágenes correspondientes a las muestras austenizadas por distintos tiempos, presentan también un volumen representativo de partículas esféricas, con una

aparente minoría de los precipitados más pequeños, probablemente producto de un proceso de disolución. No obstante, es preciso resaltar que luego de 160 min de calentamiento entre 1080 y 1250°C, el proceso de disolución de precipitados no ocurre completamente. Este resultado es indicativo de la estabilidad térmica de las partículas aun a una escala de tamaño nanométrica, tal como ha sido reportado por otros autores [12]. En adición, como es de esperarse, durante la austenización se mantienen precipitados de tamaños micrométricos, reportados por los autores en trabajos previos [11], los cuales no se disuelven y se le asocian a la coprecipitación del Nb-V-Ti [10, 13]. En la Figura 3 se observan imágenes representativas de campo claro de MET y de MFA, correspondientes al acero tratado térmicamente con la rampa de 130 minutos, en las que se puede observar precipitados de menor tamaño que los mostrados en estado de Colada.

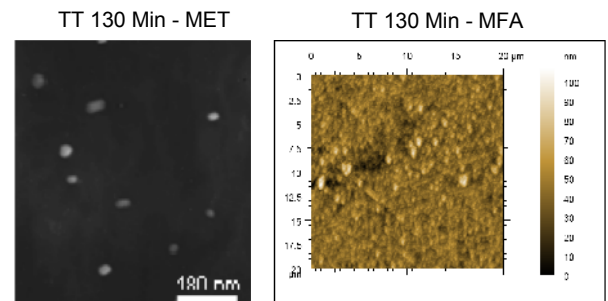


Fig.3. Imagen de campo claro de MET e imágenes de MFA modo tapping de las muestras del acero microaleado tratadas térmicamente a 130 minutos.

De manera análoga, en la Figura 4 se muestran las imágenes comparativas de MFA de imagen topográfica e imagen de fase, que permiten distinguir los precipitados presentes en la matriz del acero microaleado.

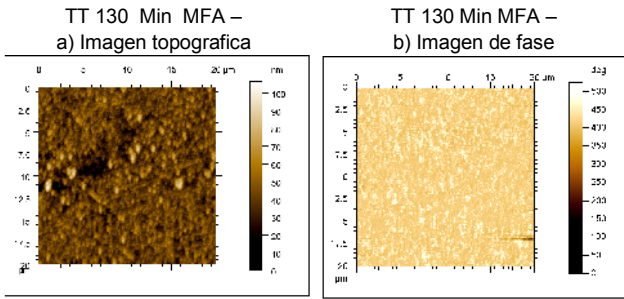


Fig.4. Imágenes de MFA, a) topográfica y b) de fase, modo tapping de las muestras del acero microaleado en Estado de Colada.

La cuantificación de los tamaños de las nanopartículas de los precipitados de los aceros microaleados se muestra en la Figura 5, donde se representa el análisis estadístico de los tamaños de las nanopartículas, observadas tanto por los perfiles topográficos obtenidos por MFA como los tamaños determinados a partir de las imágenes de campo claro de MET. La cantidad de partículas medidas mediante MFA son inferiores a las obtenidas por MET dado que el volumen de partículas que es posible extraer mediante disolución química es significativamente superior a la densidad de partículas medible en el área de barrido por MFA. Sin embargo contrario a lo observado, la cantidad de partículas medidas por TEM es inferior cuando se analizan a partir de réplicas de extracción [7].

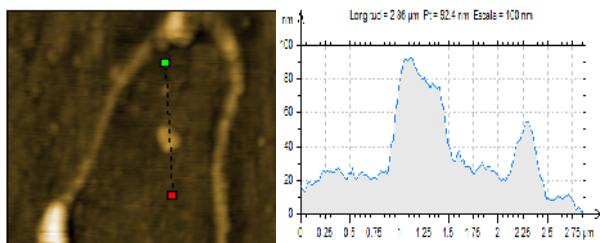


Fig. 5. Perfil Topográfico sobre dos nanopartícula de la muestra de estado de colada.

La técnica de MFA, aporta además la visualización de imagen topográfica 3D de las muestras analizadas, tal como se observa en la Figura 6. Los precipitados en esta figura corresponden a los picos de mayor altura y de

tonalidad más brillante, permitiendo esta técnica la comparación de imágenes topográficas y de fases, además del perfil tridimensional para la validación de la observación de las partículas precipitadas presentes en la matriz del acero microaleado estudiado.

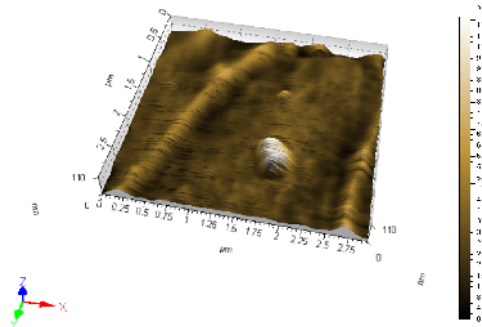


Fig. 6. Imagen Topográfica Tridimensional de MFA en el modo tapping de la muestra del acero microaleado Tratada Térmicamente a 130 minutos.

La Figura 7, exhibe un diagrama de caja y bigotes que muestra la distribución de tamaños de partículas de las muestras analizadas por ambas técnicas. En la muestra en estado de colada, la mayoría de las partículas se encuentran ubicadas en rangos de tamaños comprendidos entre 20 y 50 nm, con una mediana cercana a 40 nm, valores mínimos de 10 nm y máximos de 110 nm, aproximadamente. Adicionalmente, se observan valores anómalos, ubicados fuera de estos intervalos, que corresponden a las partículas de mayor tamaño, presentes en la muestra en menor cantidad.

Una de las consecuencias inmediatas derivadas del tratamiento térmico de disolución, es la disminución de la dispersión en los tamaños de partículas. La mediana se va desplazando a menores valores en la medida que se aumenta el tiempo a la temperatura de austenización, excepto para la muestra calentada por 160 min. La disminución en el tamaño de partícula en las muestras austenizadas, se relaciona con los procesos de disolución [15], observándose que la condición de 140 min presenta la menor variabilidad y los menores tamaños de

partículas. Este resultado pudiera estar asociado a la máxima disolución de partículas, quedando un remanente de partículas estables, que tienden a crecer con tiempos más prolongados de calentamiento. La tendencia de tamaños encontrada con las mediciones de MFA difiere ligeramente de la observada por MET. Sin embargo, se evidencian tamaños que apuntan hacia rangos intercuartiles similares en las distintas condiciones, con diferencias de valores de mediana no mayor a 10 nm entre las condiciones comparadas lo que valida que la técnica de MFA se ajusta con poco margen de error (10 nm aproximadamente) a las mediciones de precipitados en aceros microaleados. Es importante destacar que con la técnica de disolución química y observación por MET hay un mayor nivel de precisión debido a que las partículas son extraídas, mientras que para visualización por MFA las partículas quedan embebidas, apuntando generalmente a tamaños más pequeños.

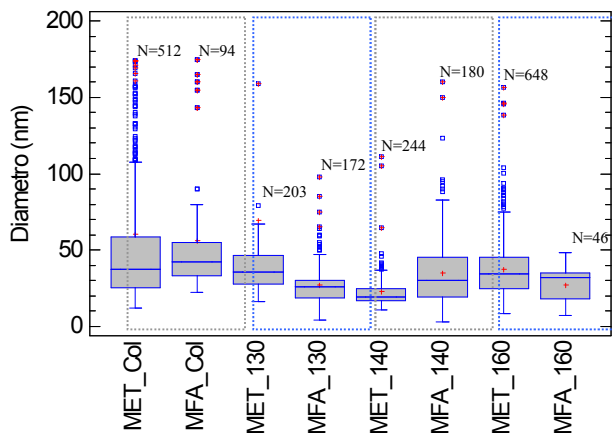


Fig. 7. Gráfica comparativa de medias de los tamaños de las nanopartículas de acero microaleado por MET y MFA en estado de colada y Autenizadas a 1250 °C a diferentes rampas de calentamiento (130, 140 y 160) minutos.

CONCLUSIONES

Podemos concluir que la MFA constituye una técnica apropiada para el análisis de nanoprecipitados en aceros microaleados. El análisis de las partículas se puede realizar en muestras preparadas por el método pulido mecánico convencional, con lo cual se pueden analizar las

características de los precipitados formados en las distintas zonas de la matriz del acero. Este método de preparación de muestras es mucho más sencillo que el requerido para el análisis por MET. La técnica de MFA pudiera emplearse como alternativa para el análisis de precipitados en el desarrollo de aceros microaleados a nivel industrial.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan el agradecimiento a los Laboratorios de Microscopia Electrónica de IBCAUDO de la Universidad de Oriente de Venezuela (UDO) y de Microscopia Electrónica de la Gerencia de Química Analítica de PDVSA-INTEVEP por el uso de TEM y al Laboratorio de Materiales del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por su disposición al trabajo en equipo con el grupo de Investigación IIMM de la Industria Siderúrgica Sidor.

REFERENCIAS

- [1] Lu J., Omotoso O., Wiskel J, Ivey D., and Henein H., (2012). "Strengthening Mechanisms and Their Relative Contributions to the Yield Strength of Microalloyed Steels". Metallurgical and Materials Transactions A. pp 3043-3061. DOI: 10.1007/s11661-012-1135-3.
- [2] Roy, S., Patra, S., Neogy, S., Laik, A., Choudhary, S.K. y Chakrabartt, D. (2012). Prediction of inhomogeneous Distribution of Microalloy Precipitates in Continuous-Cast High-Strength, Low-Alloy Steel Slab. Metallurgical and Materials Transactions A volume 43 A, pp.1845-1860. doi: 10.1007/s11661-011-1045-9.
- [3] Gladman, T., (2002). The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels. London; Maney for Institute of Materials.

- [4] Xu, K., (2012). Multiphase Particle-Size-Grouping Model of Precipitation and Its Application to Thermal Processing of Microalloyed Steel by. Dissertation. Trabajo de grado de Doctorado. University of Illinois At Urbana-Champaign.
- [5] Gutierrez, Z. N., Luppo, M.I., Danòn, C.A., (2007). “Evolución de los precipitados de niobio y de vanadio y precipitados complejos Nb-V durante el revenido a 780°C del acero martensítico ferrítico T91 (9%Cr-1%Mo-V-Nb)”. Congreso SAM/CONAMET.
- [6] Sha, Q. Y., Huang, G.J., Guan J., MA, X. J., Li, D. H., (2011). “A New Route for Identification of Precipitates on Austenite Grain Boundary in an Nb-V-Ti Microalloyed Steel” *Journal of Iron and Steel Research, International* 18(8): 53-57.
- [7] Borja L., Delgado E., González P., López, I., García A., (2012). “Atomic force microscopy applied to the quantification of nano-precipitates in thermo-mechanically treated microalloyed steels”. *Materials Characterization* 69, pp. 9-15.
- [8] Nöhrer M., Zamberger S., Leitner, H. , (2013). “Strain-Induced Precipitation Behavior of an Nb-Ti-V Steel in the Austenite Phase Field”. *Steel Research Int.* 84 No. 9999, pp 1-10. DOI: 10.1002/srin.201200257.
- [9] ASTM E194 – 10, Standard Test Method for Acid-Insoluble Content of Copper and Iron Powders.
- [10] Lu, J., Wisely, J., “Omotoso, O., Henein, H., & Ivey, D.G., (2011). Matrix Dissolution Techniques Applied to Extract and Quantify Precipitates from a Microalloyed”. *Mat Trans A* (2011) 42: 1767. doi:10.1007/s11661-010-0579-6.
- [11] Yuan, S.Q., Liang, G.L., (2009). “Dissolving Behavior of Second Phase Particles in Nb-Ti Microalloyed Steel”. *Materials Letters* 63 2324-2326.
- [12] Basanta, G., Rivas, A. L., Ruiz, A. (2011). “SEM Characterization of Complex Precipitates in an as-cast Nb-V- Ti-Microalloyed Steel”, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*; 31 (2): pp.138-144.
- [13] Inoue, K., Ishikawa, N., Ohnuma, I., Ohtani and Ishida. K., (2001). “Calculation of Phase Equilibria between Austenite and (Nb, Ti, V) (C, N) in Microalloyed Steels”. *ISIJ International*, Vol 41, N°2, pp.175-182.
- [14] Jun J-G, Park J-S, Kim J and Lee Y-K (2011). “Carbide precipitation kinetics in austenite of a Nb-V-Ti microalloyed steel. *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 5529-5535.
- [15] Lee H, Park K-S, Lee J., Heo Y-U, Suh D-W and Kumar H (2014). “Dissolution Behavior of NbC during Slab Reheating”. *ISIJ International*, Vol. 54 (2014), No. 7, pp. 1677-1681.