



UNIVERSITAT DE BARCELONA



FACULTAT DE QUÍMICA

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica

Programa de doctorat: Tecnologia de Materials

Bienni: 2003-2005

ESTRUCTURES BAINÍTIQUES EN ACERS HSLA DE BAIX CONTINGUT EN CARBONI: INFLUÈNCIA DEL CONTINGUT EN MICROALEANTS I DEL TRACTAMENT TÈRMIC SOBRE L'ESTRUCTURA I PROPIETATS

Memòria presentada per **Silvia Illescas Fernández**
per a optar al grau de Doctor per la Universitat de
Barcelona sota la direcció del Professor Josep M^a
Guilemany Casadamon i del Professor Javier
Fernández González.

Barcelona, Maig 2007

I. INTRODUCCIÓ

I.1. Acers Microaleats (HSLA)

I.2. Estructures Bainítiques en Acers HSLA

I.3. Objectius i Metodologia

El que nada emprendió, nada terminará
Geoffrey Chaucer

I.1. ACERS MICROALEATS (HSLA)

L'aplicabilitat i utilitat d'un acer estan determinades en molts casos per la seva resistència i la seva tenacitat, ambdós característiques relacionades entre si.

Els acers microaleats, també coneguts com a acers HSLA (High Strength Low Alloy Steels) o d'alta resistència i baixa aleació poden definir-se com aquells que contenen petites quantitats, generalment menors del 0,15%, d'elements d'aleació formador de carburs, nitrurs i carbonitrurs els quines controlen directament o indirectament la resistència i altres propietats dels acers estructurals.

Aquests elements d'aleació són denominats "microaleants", i modifiquen les propietats de l'acer pel fet que formen fases precipitades de carburs i/o nitrurs.

Inicialment el terme "microaleat" va ser encunyat per a acers laminats, però actualment s'ha estès el seu ús a qualsevol altre tipus de perfil comercial, ja sigui rodó, barra...

Els acers d'alta resistència i baixa aliació són un grup d'acers al carboni que arriben a aconseguir límits d'elasticitat per damunt dels 275 MPa tant en la condició de bobinatge com de normalitzat.

Aquests acers tenen millors propietats mecàniques i fins i tot millors resistències a la corrosió que els acers al carboni bobinats. Encara així, i pel fet que l'alta resistència dels acers HSLA s'aconsegueix amb baixos continguts en carboni, tenen característiques de soldabilitat semblants als acers dolços.

Els acers de baixa aleació són usualment bobinats en calent i obtinguts en diverses formes (inclús com a seccions d'estructures). No obstant alguns acers HSLA són sotmesos posteriorment a tractaments tèrmics especials de tremp per a millorar les seves propietats. Els mètodes de processat usualment inclouen:

- a. Laminació controlada:* Obtenció de grans d'austenita que quan es refreden donen lloc a grans fins de ferrita que augmenten la tenacitat i el límit elàstic.
- b. Refredament accelerat:* A fi de transformar l'austenita en grans de ferrita.
- c. Temperat o refredament accelerat en aire o aigua d'acers de baix carboni (menys de 0,08%):* Obtenint estructures bainíiques de baix carboni amb límits d'elasticitat entre 275 i 690 MPa.

d. Normalitzat d'acers HSLA amb Vanadi: Aconsegueixen afinar el tamany de gra augmentant la tenacitat i el límit elàstic.

e. Obtenció de microestructura de doble fase (illes de martensita immerses en una matriu de ferrita): Encara que tenen baixos límits elàstics pel fet que pot endurir-se fàcilment per treball, hi ha una bona combinació de ductilitat i resistència a tracció.

La utilització, avantatges i cost d'aquests mètodes de processat depenen fortament de la forma del producte i de la composició del material.

Una descripció més detallada de l'estat de l'art dels acers HSLA, la seva evolució històrica, aplicacions i selecció, descripció d'elements microaleants, mecanismes d'enduriment, control del tamany de gra, i estudi de la solubilitat dels precipitats d'elements microaleants, es detallen en l'Annex I.

I.2. ESTRUCTURES BAINÍIQUES EN ACERS HSLA

Els acers en estat bainític, són famílies d'aliatges Fe-C que permeten obtenir una àmplia gamma de propietats mecàniques. Aquest fet ha incentivat l'estudi de la reacció bainítica i les seves aplicacions dirigides a la substitució d'acers altament aliats per a la fabricació de components de maquinària en què es requereix alta resistència a la tracció i capacitat d'absorbir energia d'impacte [1].

Adicionalment, les microestructures bainíiques han trobat aplicació en sistemes on es requereix resistència al desgast, ja sigui associat a fenòmens de rodament i lliscament, com és el cas del contacte roda-riell [2], o a desgast abrasiu.

Els acers de construcció de maquinària convencionals utilitzats en estat bainític no han tingut èxit a causa de la presència de partícules de cementita en la microestructura. La seva capacitat d'absorbir energia durant l'impacte és inferior a la trobada en els acers temperats i tremps de composició semblant. L'addició de Silici (Si) a aquests aliats va canviar el panorama. Aquest element evita la formació de carburs i enriqueix l'austenita en carboni, produint-se una microestructura formada per làmines de bainita que contenen austenita retinguda entre elles [3-6]. Encara que la tenacitat del material s'incrementa, apareix un problema associat a la inestabilitat de l'austenita retinguda, quan aquesta apareix en blocs (illes) dins de la matriu bainítica. Aquestes regions sotmeses a impacte es transformen en martensita d'alt carboni que fragilitzen el material. Per tot això, l'èxit dels acers al Si està determinat per l'estrict control de la composició química i tractament tèrmic per a evitar la formació d'aquest constituent.

Investigacions recents han mostrat que a través de modificacions de la composició d'aquests acers es pot generar una nova família d'acers bainíics (designats en la literatura com a acers bainíics moderns). Les modificacions consisteixen principalment en la reducció del contingut de Si fins nivells mínims necessaris per a evitar la formació de carburs, la reducció del percentatge de carboni i l'addició d'elements aleants per a millorar la templabilitat.

I.2.1. Aplicacions de les Estructures Bainítiques

Els acers bainítics podrien competir en el mercat d'acers amb una resistència menor de 1000 MPa i amb una concentració d'aleant menor del 2% en pes. No obstant, cal tenir cura a l'hora de dissenyar un aliatge a fi d'obtenir la microestructura adequada. De fet, acers amb una templabilitat inadequada transformen a ferrita alotriomòrfica i a bainita. La formació de ferrita alotriomòrfica pot ser evitada afegint a acers baixos en carboni i poc aleats, petites quantitats de bor, el qual augmenta la templabilitat de la bainita, i molibdè. D'altra banda, en presència del bor, qualsevol altre element aleant ha de ser mantingut en concentracions prou baixes per a evitar la formació de martensita.

Els acers bainítics més moderns són dissenyats amb molt baixes concentracions de carboni i elements aleants. Són processats per mitjà de refredaments accelerats a fi d'obtenir una microestructura bainítica. Els baixos continguts en aleants no sols proporcionen soldabilitat, sinó també aporten una major resistència deguda al refinat de la microestructura bainítica.

La Taula 1 mostra la composició dels acers bainítics més típics.

Aliatge	C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	V	B	Nb	Altres
Primers acers bainítics	0,10	0,25	0,5	-	0,55	-	-	0,003	-	
Ultra baixos en carboni	0,02	0,20	2,0	0,3	0,3	-	-	0,010	0,05	
De molt alta resistència	0,20	2,00	3,00	-	-	-	-	-	-	
De resistència a la deformació plàstica a altes temperatures	0,15	0,25	0,5	-	1,00	2,3	-	-	-	
Acers forjats	0,10	0,25	1,00	0,5	1,00	-	-	-	0,10	
Inoculats	0,08	0,20	1,40	-	-	-	-	-	0,10	0,012 Ti

Taula 1. Composició química en % en pes d'acers bainítics típics.

Hi ha gran varietat d'acers bainítics [1]: d'alt carboni, amb alta soldabilitat, acers d'alta resistència (que competeixen amb els temperats i tremps), acers resistents a altes temperatures (usats en les centrals nuclears), acers inoculats (en els quals la bainita nuclea en l'interior dels grans d'austenita produint-se una microestructura resistent a la propagació d'esquerdes), La microestructura dels acers d'alta resistència està composta de ferrita bainítica, martensita i austenita retinguda. El seu templabilitat pot ser millorada afegint a la seva composició manganès, crom i níquel. Generalment presenten una gran concentració en silici que evita la formació de cementita. Els acers d'alta resistència són produïts amb una molt baixa concentració d'impureses i inclusions,

per la qual cosa són molt susceptibles a la formació de partícules de cementita, les quals han de ser evitades o reduïdes en grandària.

Acers de resistència mitjana amb la mateixa microestructura, però amb reducció del contingut en aleants, són utilitzats en la indústria de l'automòbil com a barres de protecció lateral. Un altre avanç important en l'esmentada indústria ha estat l'aplicació d'acers bainítics forjats en la fabricació de components, com ara els eixos de direcció. Aquests eren fabricats fins ara amb acers martensítics forjats, endurits, trempats i finalment bonificats. Tots aquests processos són ara substituïts per un refredament controlat des de la temperatura final de forjat per a generar la microestructura bainítica, estalviant així grans costos, els quals a vegades marquen la diferència entre guanys i pèrdues per a la unitat completa de producció.

Acers bainítics resistents a altes temperatures són utilitzats amb gran èxit i han estat emprats en centrals nuclears des dels anys quaranta. El seu templabilitat ha de ser tal, que per mitjà de refredament continu ha de poder generar-se bainita en tota la secció d'un component d'1 m de diàmetre. Aquests acers presenten crom i molibdè, els quals faciliten la templabilitat i donen lloc per precipitació a carburs que augmenten la resistència a la deformació plàstica a altes temperatures.

La bainita pot ser induïda a nuclear intragranularment en inclusions, en compte de en el bord de gra austenític, per mitjà de la inoculació d'acers bainítics en estat fos amb addicions controlades de partícules no metàl·liques. La bainita que nuclea intragranularment es denomina "ferrita acicular". És una microestructura molt més desorganitzada amb una gran habilitat per a evitar la propagació d'esquerdes. Acers inoculats estan ara disponibles en el mercat i són usats en aplicacions estructurals, com la construcció de torres de perforació petrolíferes en mitjans hostils.

Els últims avanços en la tecnologia del laminat permeten el refredament ràpid de plaques d'acer sense causar distorsions indesitjades. Això ha donat lloc al desenvolupament de "acers de refredament accelerat", els quals presenten una microestructura bainítica, elevada conformabilitat i competeixen amb els acers laminats convencionals.

Una descripció en detall de la transformació bainítica, la microestructura, la cinètica i les propietats mecàniques de la bainita es recull en l'Annex II.

Referències

- [1] BHADESHIA, H.K.D.H., Bainite in Steels: Transformations, Microstructure and Properties, The Institute of Materials (1992) 16-199
- [2] VIÁFARA, C.C., CASTRO, M.I., VÉLEZ, J.M. and TORO, A., Unlubricated Sliding Wear of Pearlitic and Bainitic Steels, *Wear*, 259 (2005) 411-416
- [3] BHADESHIA H.K.D.H. and EDMONDS, D.V. *Metal Science*, Vol. 17 (1983) 411-419
- [4] BHADESHIA H.K.D.H. and EDMONDS, D.V. *Metal Science*, Vol. 17 (1983) 420-425
- [5] BHADESHIA H.K.D.H. and EDMONDS, D.V., *Metallurgical Transactions A*, Vol. 10A (1979) 895-907
- [6] BHADESHIA H.K.D.H. and CABALLERO, F.G., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Volume 8, Issues 3-4 (2004) 251-257

I.3. OBJECTIUS I METODOLOGIA

I.3.1. OBJECTIUS

El principal objectiu de la present tesi doctoral ha estat l'*estudi d'estructures bainíiques i les seves propietats* en dos acers HSLA de baix contingut en carboni de composicions molt semblants a excepció del contingut en elements de microaleants (Vanadi, Niobi i Titani), de manera que s'ha pretès establir la influència de cada un d'estos elements sobre les estructures i propietats mecàniques observades.

Un objectiu previ a l'obtenció d'estructures bainíiques ha estat *determinar les condicions òptimes d'austenització* dels acers HSLA a estudiar. Aquestes condicions són aquelles que produeixen un menor tamany de gra sense que es produeixi creixement anormal. L'optimització dels paràmetres (Temperatura i temps) d'austenització per a aconseguir un tamany de gra homogeni mínim, és important ja que el tamany de gra austenític a l'inici de la transformació $\gamma \rightarrow \alpha$ determina tant el desenvolupament d'aquesta com el tamany de gra de la microestructura final, originant unes determinades propietats de resistència i tenacitat. A més d'aquesta optimització del tamany de gra austenític, s'ha analitzat en detall quin és l'*efecte dels elements de microaleació* presents en l'acer *en el tipus de creixement* dels grans i en el seu tamany final, a través de l'estudi del seu producte de solubilitat. Així, per mitjà d'un model teòric, s'ha intentat associar el creixement anormal observat, a la solubilització de determinats precipitats. S'ha establert un *criteri* no sols qualitatiu, sinó també *quantitatiu* que permet discernir sobre quan es produeix el *creixement anormal*.

Un altre objectiu de la tesi doctoral ha estat la *interpretació dels paràmetres cinètics del creixement de gra austenític* que s'han calculat, intentant justificar el seu valor amb els diferents mecanismes que generen el procés de creixement de gra.

Tornant a l'objectiu principal de la tesi, una vegada realitzat l'estudi a fons del creixement de gra austenític, i després de l'optimització de les condicions d'austenització, s'ha procedit a la selecció d'un número definit de *tractaments tèrmics* amb l'objectiu d'*establir* quin és el que presenta la *millor combinació de propietats*. Per a això ha estat necessari l'*estudi exhaustiu de les propietats mecàniques* del material (a través d'assajos de duresa i microduresa, resiliència i tracció), comparant-se els valors obtinguts entre si, i *relacionant-los amb l'estructura i composició* de l'acer en cada cas.

I.3.2. METODOLOGIA

Al llarg de la realització experimental del treball s'han dut a terme estudis microestructurals i de propietats de diferents mostres sotmeses a diferents tractaments tèrmics ja sigui per a l'estudi del tamany de gra austenític o per a l'obtenció de l'estructures de tipus bainític, sense perdre mai de vista el diferent contingut en microaleants entre els dos acers de baix contingut en carboni estudiats, les composicions dels quals són molt semblants.

La present tesi es defensa com a compendi de publicacions i ve recolzada per un total de cinc publicacions en revistes internacionals amb índex d'impacte.

La memòria de la tesi s'estructura en quatre capítols: introducció, mètode experimental, resultats experimentals i discussió, i conclusions generals, a part d'uns annexes referents a aspectes teòrics sobre acers HSLA, bainites i nanoindentació . L'apartat de resultats i discussió, es divideix al mateix temps en subapartats, cada un referent a un objectiu diferent de la tesi, i dins dels quals s'incorporen les publicacions referents a cada un d'ells.

Així, els aspectes experimentals desenvolupats al llarg dels anys d'investigació, així com les publicacions realitzades queden estructurats com:

1. *Caracterització del material de partida*

2. *Estudi del creixement de gra austenític*, en el que es du a terme un estudi del creixement de gra austenític, així com s'estableixen els paràmetres òptims d'austenització, s'estudia l'efecte de cada un dels elements microaleants presents en l'acer sobre el tipus de creixement (normal o anormal), i s'estableix un criteri de creixement. Aquest apartat ve abonat per tres publicacions:

- “Effect of microalloying elements on the austenitic grain growth *in* HSLA steels with a low carbon content”, J. Fernández, S. Illescas, J.M. Guilemany, *Materials Letters* xx (2006) xxx–xxx, *In Press*. En aquesta publicació, per a l'acer 16MnNi4, s'estableix el criteri de creixement anormal de gra, s'optimitzen les condicions d'austenització per a l'obtenció del menor tamany de gra austenític homogeni, i s'estudia l'efecte de cada un dels elements de microaleació sobre el creixement de gra basant-se en les seves temperatures de solubilització determinades a partir d'un model de carburs i nitrurs simples.

- “Estudio del crecimiento de grano de la fase austenítica en un acero HSLA de bajo contenido en carbono“ J. Fernández, S. Illescas, J.M. Guilemany, Revista de Metalurgia, publicació acceptada en la que es du a terme un estudi del creixement de gra amb la mateixa metodologia que en la publicació anterior, però per a l'acer 16Mn4.
- “Kinetic analysis of the austenitic grain growth *in* HSLA steel with a low carbon content“ J. Fernández, S. Illescas, J.M. Guilemany, Materials Letters, enviada al Novembre del 2006 i pendent d'acceptació, en la que es realitza l'estudi cinètic del creixement de gra per a l'acer 16MnNi4.

3. *Desenvolupament de diagrames CCT*, basant-se en assajos dilatòmètrics realitzats, comparativa de les temperatures de transformació teòriques amb les obtingudes experimentalment, i determinació de les energies d'activació per a la transformació bainítica.

4. *Caracterització Estructural de Bainites*, apartat en el que per mitjà de TEM i els patrons de difracció s'estableix una metodologia de diferenciació entre bainita superior i inferior basant-se en les diferents relacions d'orientació partícula-matriu existents en estos dos tipus de bainites. En aquest context s'ha realitzat una publicació: “TEM study of bainitic low carbon HSLA steel: orientation relationship between cementite and ferrite“ J. Fernández, S. Illescas, J. Asensio, J.M. Guilemany, Practical Metallography, acceptat i en la que es descriuen les estructures bainítics obtingudes per a l'acer 16MnNi4.

5. *Estudi de les propietats mecàniques d'Estructures de Bainita-Ferrita acicular*, en el que s'han realitzat assajos de microdureza, tenacitat a impacte i resistència a la tracció, amb l'objectiu de relacionar els valors obtinguts amb els tractaments tèrmics realitzats i amb el contingut en elements de microaleació de cada un dels acers. Aquest apartat ve recolzat per la publicació: “Influence on the vanadium content *in* the mechanical properties of low carbon content HSLA steels“ J. Fernández, S. Illescas, J. Asensio, J.M. Guilemany, Materials Science and Engineering A, enviada al Febrer del 2007 i pendent d'acceptació, en la que es descriuen les propietats de les estructures bainítics obtingudes per als dos acers estudiats.

6. *Assajos de nanoindentació*, apartat en el que s'han realitzat els assajos de nanoindentació per a diferents estructures bainítics.

7. *Conclusions*, on s'exposen les conclusions generals.

Ressaltar també les estades realitzades en l'IMR (Institute for Materials Research) en la Universitat de Leeds (UK) que han facilitat la utilització del microscopi de TEM, així com la correcta interpretació d'estructures, determinació de les relacions d'orientació, i introducció a la tècnica d'Electron Backscattered Diffraction (EBSD). Les esmentades estades s'han estructurat en temps segons s'indica a continuació:

- Novembre 2004-Març 2005: introducció al TEM i determinació de relacions d'orientació en estructures bainítics.
- Juliol 2005: introducció a l'EBSD
- Agost 2005: participació en el congrés EMAG-Nano 2005, amb contribució com a pòster del treball "TEM study of the orientation relationship between cementite and ferrite in bainitic low carbon HSLA steels", S. Illescas, A.P. Brown, K. He, J. Fernández, J.M. Guilemany.
- Novembre 2006: Microanàlisi EDX de precipitats per TEM.