



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

III.2. ESTUDI DEL CREIXEMENT DE GRA AUSTENÍTIC

S'ha dut a terme l'estudi del creixement de gra austenític per als dos acers objecte d'estudi a fi d'optimitzar les condicions d'austenització per a la realització dels posteriors tractaments tèrmics per a l'obtenció d'estructures bainítiques, així com per a establir l'efecte que els elements microaleants exerceixen sobre aquest control del tamany de gra.

III.2.1. ESTUDI DEL CREIXEMENT DE GRA AUSTENÍTIC DE L'ACER 16MnNi4

Els resultats de creixement de gra determinats per a l'acer 16MnNi4 queden recollits en dues publicacions: una referent a l'efecte dels microaleants sobre el tipus de creixement observat (homogeni o heterogeni, és a dir, creixement normal o anormal) i una altra referent a l'anàlisi cinètica del creixement de gra.

III.2.1.1. Efecte dels elements microaleants sobre el creixement de gra austenític

Els resultats obtinguts per a l'acer 16MnNi4 sobre els valors de tamany de gra i les temperatures de solubilització dels precipitats calculades segons un model de carburs i nitrurs simples i que justifiquen la presència d'anormalitat o no en el creixement de gra vénen recollides en la publicació:

“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 aquest article s'aconsegueix establir un criteri de creixement anormal de gra, corresponent a un valor per a les diferències relatives superior a 0,9. A més s'aconsegueix associar el creixement anormal observat a la solubilització dels diferents precipitats presents en la mostra i les temperatures de solubilització de la qual s'han calculat a partir d'un model de carburs i nitrurs simples. Així es troben temperatures de solubilització de 1381°C, 1045°C, 1130°C, 1168°C, 1682°C, 1338°C i 1073°C, per a l'AlN, VC, VN, TiC, TiN, NbC i NbN respectivament, les quals justifiquen els creixements de gra anormals observats entre 1050°C i 1300°C.



Effect of microalloying elements on the austenitic grain growth in a low carbon HSLA steel

J. Fernández, S. Illescas*, J.M. Guilemany

Dept. Ciència dels Materials i Enginyeria Metallúrgica, Universitat de Barcelona, C/ Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

Received 3 March 2006; accepted 12 September 2006

Abstract

Precipitation of carbonitrides is an important phenomenon influencing the microstructure of HSLA steels and their corresponding mechanical properties. Considerable efforts are expended over the world to understand the precipitation phenomenon in these steels. This is crucial for the successful design of these alloys and the optimum thermomechanical treatments to be adopted in order to achieve the desired mechanical strength.

The purpose of this study is to calculate the solubility of carbides and nitrides in austenite and to exactly determine the normal and abnormal grain growth regions of austenite.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Microalloyed steel; HSLA; Austenite; Grain growth

1. Introduction

The principal advantages of the HSLA steels are good combination of strength and toughness, and also good weldability [1–5].

Considerable efforts are expended over the world to understand the precipitation phenomenon in these steels. This is crucial for the successful design of these alloys and the optimum thermomechanical treatments to be adopted in order to achieve the desired mechanical strength. Ti, Nb, and V are most commonly used as they precipitate as carbonitrides which induce grain refinement in these steels. In addition, Al is present in these steels as a result of the steel making process itself. The presence of these alloying elements makes the precipitation behaviour very complex. A comprehensive understanding of the precipitation behaviour is essential to achieve the desired properties [6]. Usually, depending on the microalloying element, two different routes are considered as the main procedures to get the desired mechanical requirements: austenite grain size conditioning and precipitation strengthening [7,8].

The presence of a second phase produces [9] *grain refinement* when the material is heated at temperatures lower than the

dissolution temperature of the precipitates, *abnormal grain growth* when the material is heated to temperatures first over the dissolution temperature, and *normal grain growth* when the material is heated to well above the dissolution temperature of the precipitates.

2. Experimental procedure

The material used for this experimental work was a low carbon Nb–V microalloyed steel with the chemical composition shown in Table 1. The steel was supplied in the form of hot-rolled plate of 11 mm thickness.

The samples were austenitized at temperatures between 1050 °C and 1300 °C for times from 5 to 180 min and then quenched in water (20 °C).

Etching the sample with picric acid and teepol solution at 60 °C revealed austenite grain boundaries. The average austenite grain size was measured using the Jeffries Planimetric Method (ASTM E-112) [10,11].

The abnormal grain size criterion used here [12] is based on a grain having a size that is bigger than the mean grain size of the assemblage by twice the standard distribution of the assemblage as shown in Eq. (1).

$$GS_{\text{abnormal}} = GS_{\text{normal}} + 2\sigma \quad (1)$$

* Corresponding author. Tel.: +34 93 402 17 76; fax: +34 93 402 16 38.

E-mail address: illescas@ub.edu (S. Illescas).

ARTICLE IN PRESS

2

J. Fernández et al. / Materials Letters xx (2006) xxx–xxx

Table 1

Chemical composition of steel 16MnNi4 (wt.%)

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Nb
0.165	1.11	0.23	0.02	0.34	0.001	0.026	0.0135
Al	Ti	S	P	Cu	Ca	N	O
0.024	0.0014	0.0022	0.0147	0.184	0.0001	0.0056	0.0031

Where GS_{normal} is the mean grain size of the distributions and σ the standard deviation. This assumes a normal distribution of grain sizes. If there are not any grains that fulfil the above criteria, the $GS_{abnormal}$ will be taken as the highest GS.

The grain size distributions could not establish the right abnormal grain growth conditions. It is for this that relative differences (RD) shown in Eq. (2) are used in the present study to establish the abnormal grain size criterion.

$$RD = \frac{(GS_{abnormal} - GS_{normal})}{(GS_{normal})} \quad (2)$$

3. Results and discussion

3.1. Grain growth study

The starting material is a hot-rolled plate steel with a ferritic–perlitic structure. The initial grain size was equivalent for all hot-rolled directions. This grain size value was $16.4 \pm 2.5 \mu m$ (8 ASTM).

Initial heat treatments have been made to establish the grain growth interval.

The results from the thermally treated samples show that it is possible to observe two different behaviours: homogeneous (normal grain growth) and heterogeneous (abnormal grain growth).

It is possible to plot different correlations with the grain size values obtained at each heat treatment temperature and time. The relationships between grain size and temperature and grain size and time for normal and abnormal grains are shown in Figs. 1 and 2 respectively.

The correlation in Fig. 1 shows that during normal grain growth conditions the grain size grows slowly until $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ for short times (up to 30 min) and until $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ at longer times (60 to 180 min). After this

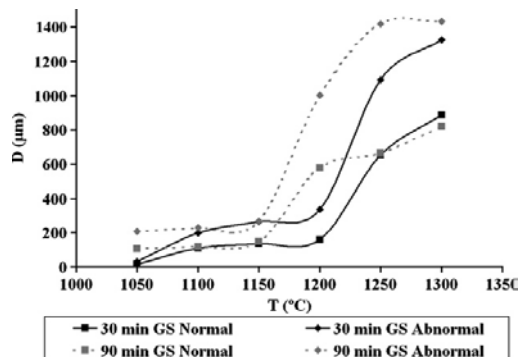


Fig. 1. Correlation between grain size and temperature for normal and abnormal grain sizes at 30 min and 90 min.

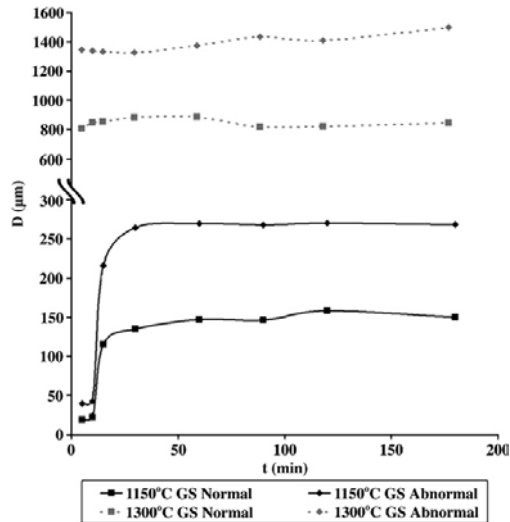


Fig. 2. Correlation between grain size and time for normal and abnormal grain sizes at $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ and $1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

slow growth, there is an abrupt growth until $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ and $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ respectively, followed by a normal growth.

The behaviour is different for the abnormal grain growth conditions. The abnormal curve is parallel to the normal one, but this curve has a strong change at $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ for times lower than 30 min, at $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min, and at $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ for times higher than 60 min.

Fig. 2 shows the relationship between grain size and time at $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ and $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. The other temperatures used in the heat treatments ($1050 \text{ }^\circ\text{C}$, $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ and $1250 \text{ }^\circ\text{C}$) present a similar behaviour as $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ showing how the grain growth presents two different values. There is a time that separate both grain size intervals. This critical time normally is produced at short times (between 10 and 15 min), except at low temperatures ($1050 \text{ }^\circ\text{C}$) when the grain size jump is produced after 60 min.

At $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ the grain size jump does not appear (it has took place before 5 min). Even at low times the grain size presents a high value with a smooth later growth. The high grain size value is a consequence of the few precipitates present at $1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

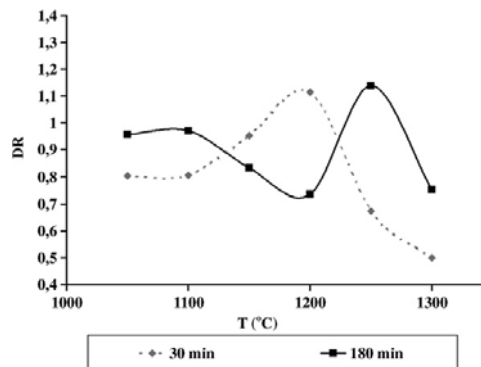


Fig. 3. Correlation between relative differences (RD) and temperature for 30 min and 180 min.

Please cite this article as: J. Fernández et al., Effect of microalloying elements on the austenitic grain growth in a low carbon HSLA steel, Materials Letters (2006), doi:10.1016/j.matlet.2006.09.021

Fig. 3 shows the correlation between relative differences and temperature for each time. This correlation allows the determination of maximum values that correspond to abnormal grain growth and permits the establishment of abnormal growth criterion: the abnormal grain size is produced when the relative differences exceed the value of 0.9.

The grain growth behaviour after the maximum value is due to a matrix without particles that allow a grain growth until a size that is for the other precipitates present in the matrix (the HSLA steel studied has more than one microalloyed element).

Thereby it is important to determine the stability of the different precipitates in the abnormal grain growth. In this way it is necessary to know the solubility of the different carbides and nitrides present in the studied steel and establish a relationship between this solubility and the abnormal grain growth.

3.2. Theoretical analysis of simple carbides and nitrides

In the present study a simple carbides and nitrides model [13] was used to determine the solubility products in austenite for each precipitate that may be present in the matrix.

The solubility products were calculated with Eq. (3) and the temperature of solubility with Eq. (4).

$$K_{MX} = C \times 10^{B-\frac{A}{T}} = \frac{(\text{Fe})^2}{10^4 \times (M) \times (X)} = [M_a] \times [X_a] \quad (3)$$

$$T = \frac{A}{-\log \frac{M\%(\text{Fe})}{100(M)} - \log \frac{X\%(\text{Fe})}{100(X)} + \log \frac{(\text{Fe})^2}{10^4(M)(X)}} + B \quad (4)$$

where A and B are the tabulated parameters for each precipitate [14–17], $X\%$ is the carbon or nitrogen content, and $M\%$ is the microalloying element content.

It is possible to plot the solubility curves with the measured carbon and nitrogen content ($X\%$). The values obtained for each component are shown in Fig. 4 where it is possible to see the different solubility curves for each precipitate. The solubility temperature for each carbide or nitride can now be calculated from the composition of the steel given in Table 1 and Eq. (4).

The solubility temperatures for the precipitates present in the steel are 1381 °C for the AlN, 1045 °C for the VC, 1130 °C for the VN, 1168 °C for the TiC, 1682 °C for the TiN, 1338 °C for the NbC and 1073 °C for the NbN.

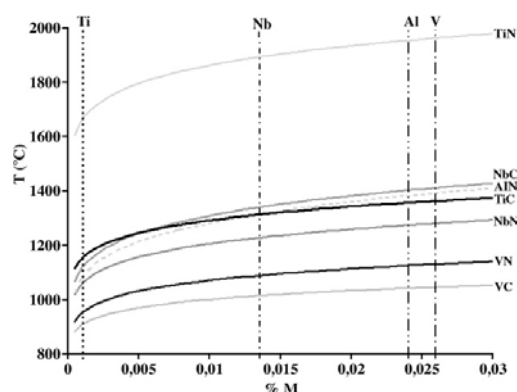


Fig. 4. Correlation between the microalloying content ($M\%$) and the solubility temperatures for the precipitates present in the steel 16MnNi4.

Estimation of the solubility temperature values can establish a relationship between the solubility of the precipitates and the observed grain growth. Abnormal grain growth is produced when a type of precipitate is dissolved. Abnormal grain growth is not seen if the existing precipitates do not dissolve.

Two different grain growth controls are observed for all studied temperatures: kinetic control for short times and thermodynamic control for long times.

Abnormal grain growth produced at short times and low heat treatment temperatures (1050–1150 °C) takes place because the steel was previously hot rolled. The texture of the steel promotes recrystallisation (with a mean grain size of 10 μm) in the zones of the material that have enough deformation in this recrystallised regions. The grain growth starts with a lower grain size than the average grain size of the sample. However in the zones where this condition is not fulfilled, there is normal grain growth starting with a higher grain size compared with the recrystallised ones. Moreover at 1100 °C and 1050 °C and short times, the dissolution of the VC should take place and it produces abnormal grain growth. At 1200 °C and short times the abnormal grain growth is due to the solubility of the precipitates of TiC and VN.

For longer times of heat treatment, at 1050 °C and 1100 °C abnormal grain growth is produced by the dissolution of VC and NbN respectively.

In the heat treatment of 1150 °C and 1200 °C and long times abnormal grain growth is not observed because there is no further dissolution of the precipitates at these temperatures according to the analysis of simple carbides and nitrides model.

4. Conclusions

The following conclusions may be drawn on the present investigation of the grain growth of 16MnNi4 HSLA steel:

- Two behaviours are observed: homogeneous (normal grain growth) and heterogeneous (abnormal grain growth). The study of difference relatives permits to establish the criteria: abnormal grain growth occurs when the heterogeneity parameter value (RD) exceeds 0.9.
- There are two growth intervals with a different grain size for all the heat treatment times. This grain size jump is observed at 1200 °C (at short times, 5–30 min) and 1150 °C (at long times, after 60 min).
- The analysis of simple carbides and nitrides constitutes a good approximation to explain the abnormal grain growth. However it can not justify the abnormal grain growth observed at 1250 °C, and it would be necessary to use an analysis with complex carbonitrides that better show the reality in prolonged austenization heat treatments.

Acknowledgments

The authors want to thank Dr. A. P. Brown and Dr. C. Hammond (IMR, University of Leeds, UK) for their help. Also, the authors want to thank the Generalitat de Catalunya for the grant to Silvia Illescas (2003FI00470) and for the Project 2001SGR00145, as well to Dr. J. Asensio of the University of Oviedo for supplying the steel.

ARTICLE IN PRESS

4

J. Fernández et al. / Materials Letters xx (2006) xxx–xxx

References

- [1] Q. Xue, D. Benson, M.A. Meyers, V.F. Nesterenko, E.A. Olevsky, *Materials Science and Engineering A* 354 (1–2) (2003) 166–179.
- [2] A.M. Sage, HSLA steels: processing, properties and applications, *Proceedings of the Second International Conference on HSLA steels*, 1990, pp. 51–60.
- [3] T. Gladman, HSLA steels: processing, properties and applications, *Proceedings of the Second International Conference on HSLA Steels*, 1990, pp. 3–14.
- [4] K. Inoue, S. Nakamura, *Fundamentals and Applications of Microalloying Forging Steels*, 1996, pp. 345–355.
- [5] Z.K. Liu, *Scripta Materialia* 50 (2004) 601.
- [6] S.K. Mishra (Pathak), S. Das, S. Ranganathan, *Materials Science and Engineering A* 323 (1–2) (2002) 285–292.
- [7] D. Hernández, B. López, J.M. Rodríguez-Ibabe, *Microalloyed Steels 2002* (2002) 64–70.
- [8] M.D.C. Sobral, P.R. Mei, H.-J. Kestenbach, *Materials Science and Engineering A* 367 (1–2) (2004) 317–321.
- [9] P. Cotterill, P.R. Mould, *Recrystallization and grain growth in metals*, ed., Surrey University Press (London, 1976) p. 266–325.
- [10] D. Chakrabarti, C. Davis, M. Strangwood, *Materials Characterization* (in press).
- [11] ASTM E 112, Test Method for Determining Average Grain Size. *Annual Book of ASTM Standards: ASTM International*, 2005.
- [12] G.E. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter, *Statistics for Experimenters*, ed., John Wiley and Sons (New York, 1978) p. 15–53.
- [13] T. Gladman, *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, Institute of Materials, Cambridge, 1997.
- [14] W.C. Leslie, R.L. Rickett, C.L. Dotson, C.S. Walton, *Trans ASM*, vol. 46, 1954, p. 1470.
- [15] K. Narita, *Trans Iron and steel Inst. of Japan*, vol. 15, 1975, p. 145.
- [16] K.J. Irvine, F.G. Pickering, T.J. Gladman, *Iron and steel*, ed., John Wiley and Sons (New York, 1967).
- [17] W. Nordberg, B.J. Aronsson, *Iron and Steel Inst.*, vol. 206, 1968, p. 1263.

Please cite this article as: J. Fernández et al., Effect of microalloying elements on the austenitic grain growth in a low carbon HSLA steel, *Materials Letters* (2006), doi:10.1016/j.matlet.2006.09.021

III.2.1.2. Anàlisi cinètica del creixement de gra austenític observat

Els càlculs cinètics realitzats a partir dels valors de tamany de gra obtinguts per a l'acer 16MnNi4 queden recollits en la publicació:

“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.

En aquest article s'estudien els paràmetres cinètics associats al creixement de gra de la fase austenítica de l'acer 16MnNi4, molt especialment el valor de l'exponent cinètic n . Tal exponent es troba relacionat amb el mecanisme de creixement de gra. Per a les menors temperatures de tractament tèrmic, s'han trobat valors elevats de l'exponent n (6-8, valors que indiquen una inhibició del tamany de gra controlat per difusió de C o N en l'austenita) i una energia d'activació del mecanisme de creixement de gra de 121 KJ/mol. Per a les temperatures de tractament tèrmic més elevades, s'han trobat valors d'exponent n de 2, que estan en concordança amb els valors predits per la bibliografia corresponents a un sistema amb precipitats d'elevada solubilitat.

Elsevier Editorial System(tm) for Materials Letters

Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: KINETIC ANALYSIS OF THE AUSTENITIC GRAIN GROWTH IN HSLA STEEL WITH A LOW CARBON CONTENT

Article Type: Other

Section/Category:

Keywords:

Corresponding Author: Miss Silvia Illescas Fernández, PhD

Corresponding Author's Institution: University of Barcelona

First Author: Javier Fernández, professor

Order of Authors: Javier Fernández, professor; Silvia Illescas Fernández, PhD; Josep Maria Guilemany, Professor

Manuscript Region of Origin:

Abstract: The austenitic normal grain growth of the 16MnNi4 HSLA steel has been investigated by means of the simplified kinetic model developed for Burke and Turhull. The equation involve in model allows the setting of a correlation between the kinetic parameters and the microstructure features of the materials. The grain growth exponent (n) has been studied to interpret the mechanism of grain growth in the samples with different heat treatments.

Manuscript: Text only or Including all items

**KINETIC ANALYSIS OF THE AUSTENITIC GRAIN GROWTH IN HSLA STEEL WITH A
LOW CARBON CONTENT**

J. Fernández, S. Illescas, J.M. Guilemany

Dept. Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat de Barcelona, C/ Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain,

Tel+34 93 403 40 24 Fax+34 93 402 16 38

Abstract

The austenitic normal grain growth of the 16MnNi4 HSLA steel has been investigated by means of the simplified kinetic model developed for Burke and Turbull. The equation involve in model allows the setting of a correlation between the kinetic parameters and the microstructure features of the materials. The grain growth exponent (n) has been studied to interpret the mechanism of grain growth in the samples with different heat treatments.

Keywords: microalloyed steel, HSLA, austenite, grain growth, kinetics.

1. Introduction

The HSLA steels are materials that present pinning of grain boundaries by second phase particles such as carbides and nitrides of titanium, vanadium or niobium [1]. Grain size control through microalloying precipitation is of considerable commercial importance.

The microstructure has a large effect on the mechanical properties and, for this reason, it is really important to control grain structures in metals and alloys.

The two important parameters to be controlled when specific mechanical properties are required for steels are the austenite mean grain size and the austenite grain growth distribution. The austenite grain size constitutes one of the structural factors that will govern the phase transformations from austenite (either in isothermal or anisothermal conditions) [2].

It is possible to discern between normal grain growth (when the grain size distribution is homogeneous) and abnormal grain growth (when some grains grow more quickly than others, and the result is a heterogeneous grain size distribution) [3]. The nature of the grain growth affect the properties of the materials: a normal grain growth is interesting to have homogeneous properties.

2. Experimental Procedure.

The material used for this experimental work was a low carbon Nb-V microalloyed steel with the chemical composition: 0.165 wt.% C, 0.23 wt.% Si, 1.11 wt.% Mn, 0.34 wt.% Ni, 0.184 wt.% Cu, 0.026 wt.% V, 0.0135 wt.% Nb, 0.0014 wt.% Ti. The steel was supplied as a hot-rolled plate with a thickness of 11mm.

Chemical composition was determined with optical emission spectroscopy and the exact content of C, S and O was determined with a LECO elemental detector. Microstructure characterisation was done by means of optical and SEM (JEOL 5510) microscopies.

Samples were austenitized at temperatures between 1050°C and 1300°C, during times ranging from 5 to 180 minutes and finally quenched in water at room temperature.

Samples were also etched with picric acid and teepol solution at 60°C in order to reveal austenite grain boundaries. The average grain size was measured using the Jeffries Planimetric Method (ASTM E-112).

The abnormal grain size criterion used in this work [4] is based on the Equation (1).

$$GS_{\text{abnormal}} = GS_{\text{normal}} + 2\sigma \quad (1)$$

where GS_{normal} is the mean grain size of the distributions and σ the standard deviations, always assuming a normal distribution of grain sizes. If there are not any grains that fulfil the previously mentioned criterion, the GS_{abnormal} will be taken as the highest GS (Figure 1).

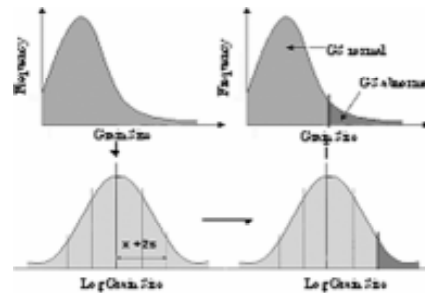


Figure 1. Schematic method used in the normal and abnormal grain size determination.

3. Results and Discussion.

The hot-rolled plate steel (Figure 2), which has a ferritic-perlitic structure, had a homogeneous structure in all directions. The original grain size in each direction is 17 μm .

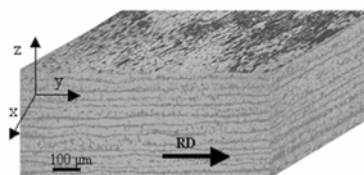


Figure 2. Microstructure of the Hot-Rolled 16MnNi4 steel, p lane XZ.

Previous works [5] showed the normal grain size values (GS) for the different heat treatments obtained after establishing the grain growth interval.

The analysis of the grain size shows that the data fit well in a simplified kinetic model like the Equation (2):

$$D = D_0 + kt^{1/n} \quad (2)$$

Equation (2) was obtained at the beginning of 1950 for Burke and Turhull [6] and it establishes a correlation between the kinetic parameters and the microstructure features of the materials. This model is based on the migration of the atoms athwart to the grain boundaries due to the pressure caused for the curvature of the grain surface [7]. The different parameters are obtained plotting $\log(D - D_0)$ vs. $\log t$ and using a simple algorithm like linear regression (Table 1).

T (°C)	k	n	r ²
1050	20.41	6	0.8734
1100	26.04	6	0.7097
1150	44.31	8	0.828
1200	1.10	2	0.831
1250	6.32	2	0.8118

Table 1. Kinetics parameters for the 16MnNi4 steel ($D_0 = 17 \mu\text{m}$)

The kinetic exponent n depends on the grain growth mechanism. In a pure system the exponent is 2, meaning that the system has no defects or precipitates, but when the system has impurities the value of this exponent is directly related to a different microstructural feature. A n exponent of 2 indicates that there is a high solubility of the different elements in the steel. Originally this value was found for an alloy with a high solubility of impurities. For the value of 3 several phenomena like precipitate phases with

diffusion in the grain, and finally if the exponent is 4 there is an effect of the precipitate phases with diffusion in the grain boundary [7].

The n exponent value increases when the temperature decreases. The high values of the n exponent seem to be related with the presence of small amounts of V or Nb in solid solution as a consequence of the dissolution of carbides and nitrides that is taken place at temperatures below 1200°C, for this alloy composition. The presence of V or Nb in solid solution into the metallic matrix has an effective solute drag effect on the moving boundary once this boundary overcomes the pinning effect of the pre-existing precipitates (TiN or NbC).

The dissolution of most of precipitates (TiC, VC, NbN and VN) is taken place at temperatures lower than 1200°C. Abnormal grain growth is also taken place for these temperatures and times as a consequence of this dissolution process.

However, while there is abnormal grain growth, most of the grains exhibit small grain growth thus giving a high kinetic exponent value. This exponent suddenly decreases to 2 once abnormal grain growth disappears and all the structure evolves homogeneously. Grain boundary plays an important role for the temperatures of 1200 and 1250°C. The presence of NbC and TiN at grain boundaries effectively drag the movement of the boundary.

Equation (2) considers that the constant k depends on the activation energy according to the expression:

$$k = k_0 \exp \frac{-Q}{RT} \quad (2)$$

Then, if the values of $\log(D-D_0)$ are plot versus the inverse of the temperature (Figure 3), the slope of each straight interval keeps a narrow relation with the value of the activation energy, defining itself as $-nQ/R$. Any slope change will imply a change in the Energy of Activation, and therefore a change of stage in the process of growth of grain.

An activation energy of 121 KJ/mol has been found for the samples heated below 1200°C, which exhibit a high value of n exponent. This value is similar to that found by Malow and Koch [8] and it is close to the activation energy of C or N diffusion which seems to indicate that the grain growth inhibition is controlled by the diffusion of C or N, coming from the dissolved TiC, VC, NbN or VN, into the austenite to produce the coarsening of NbC and TiN giving an Ostwald ripening process.

The activation energy decreases until a mean value of 88 KJ/mol when the temperature is equal or higher than 1200°C. The lower activation energy, and the lower of the n exponent as it was found in Tables 1. This n values even reaches the theoretical value of n=2 predicted by Atkinson [7].

Simpson and col. [9], found four stages in the process of grain growth in high purity metals. One of these stages involves irregular growth or secondary recrystallisation. As a result of these four stages a single activation energy can not be obtained. Simpson suggests that the fourth stage has an activation energy comparable to that of grain boundary self-diffusion, while the third and first stages have an activation energy similar to that of volume self-diffusion.

With the results of normal grain size [5] it can be possible to plot the relationship between $\ln(D-D_0)$ and the inverse of Temperature as is showed in Figure 3.

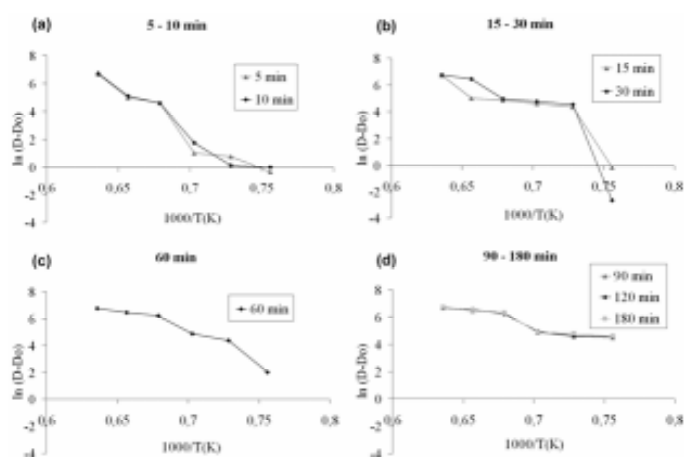


Figure 3. Relationship between $\log(D-D_0)$ and $1000/T$, for different times of heat treatment: (a) 5-10 minutes, (b) 15-30 minutes, (c) 60 minutes and (d) 90-180 minutes.

Different slopes are found from the representation of $\ln(D-D_0)$ vs. the inverse of Temperature. From the results, it is difficult to establish exactly how many stages are producing because they are observed at the same time. However, in the present case, it seems that for shorter times (5-30 minutes) two stages are taken place, while for the higher times (60-180 min) only one stage seems to exist. More work is needed in order to clearly identify the process that are taken place.

4. Conclusions.

According to the previously explained, following conclusions may be drawn:

- (a) The kinetic exponent n value increases when the temperature decreases.

- (b) Different kinetic exponents are obtained. For the low temperatures, n is between 6 and 8 with an activation energy of 121 KJ/mol, that indicates an inhibition of grain growth controlled by the diffusion of C or N into the austenitic phase to produce an Ostwald ripening process. At 1200°C and 1250°C the kinetic exponent is 2, according with the predicted exponent for Atkinson.

- (c) Each step of the grain growth process is characterized by an activation energy value. Several processes are taken place simultaneously (grain growth, abnormal grain growth, recrystallisation, secondary recrystallisation).

Acknowledgments.

The authors want to thank the Generalitat de Catalunya for the grant to Silvia Illescas (2003F100470) and for the Project 2001SGR00145, as well to Dr. J. Asensio of the University of Oviedo for the supply of the steel.

References.

- [1] T.Gladman, HSLA Steels: Processing, Properties and Applications, Proceedings of the second International Conference on HSLA steels (1990) p.3-14.
- [2] A. Danon, C. Servant, A. Alamo, J.C. Brachet, Materials Science and Engineering, A348 (2003), pp 122-132
- [3] I. Andersen, O. Grong, Acta metall mater (1995) No. 7, pp 2673-2688.
- [4] G.E. Box, W.G. Hunter and J.S. Hunter, Statistics for Experimenters, ed John Wiley & Sons (New York, 1978) p. 15-53.
- [5] Fernández, J.; Illescas, S. ; Guilemany J.M., Mat Let xx (2006) xxx-xxx, In Press
- [6] Burke, J.E.; Turnbull, D. Prog. Met. Phys. (1952) Vol.3, pp.220.
- [6] Atkinson, H.V. Acta Metall. (1988) Vol.36 n°3. pp.469-491.
- [8] Malow, T.R.; Koch, C.C. Acta Mater (1997) Vol. 45 n°5, pp. 2177-2186.
- [9] Simpson, C.J., Aust, K.T and Winegard, W.C. Met. Trans A (1971), Vol.2A, pp.987-991.

III.2.2. ESTUDI DEL CREIXEMENT DE GRA AUSTENÍTIC DE L'ACER 16Mn4

Els resultats de creixement de gra determinats per a l'acer 16Mn4 queden recollits en una publicacions referent a l'efecte dels elements microaleants sobre el tipus de creixement observat (homogeni o heterogeni, és a dir, creixement normal o anormal). A part s'ha realitzat l'anàlisi cinètica del creixement de gra.

III.2.2.1. Efecte dels elements microaleants sobre el creixement de gra austenític

Els resultats obtinguts per a l'acer 16Mn4 sobre els valors de tamany de gra i les temperatures de solubilització dels precipitats calculades segons un model de carburs i nitrurs simples i que justifiquen la presència d'anormalitat o no en el creixement de gra vénen recollides en la publicació:

“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, xxxxxxx.

En aquest article s'aconsegueix establir un criteri de creixement anormal de gra, corresponent a un valor per a les diferències relatives superior a 0,9 (coincident amb l'acer 16MnNi4). A més s'aconsegueix associar el creixement anormal observat a la solubilització dels diferents precipitats presents en la mostra i les temperatures de solubilització de la qual s'han calculat a partir d'un model de carburs i nitrurs simples. Així es troben temperatures de solubilització de 1134°C, 1341°C i 1081°C, per al VN, AlN, i VC respectivament, les quals justifiquen els creixements anormals observats entre 1000°C i 1200°C.

**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

Dept. Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat de Barcelona, C/ Martí i Franquès 1,
08028 Barcelona, Spain, Tel +34 93 402 17 76 Fax +34 93 402 16 38

AUSTENITIC GRAIN GROWTH STUDY IN A LOW CARBON HSLA STEEL

J. Fernández, S. Illescas, J.M. Guilemany

Dept. Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat de Barcelona, C/ Martí i Franquès 1,
08028 Barcelona, Spain, Tel +34 93 402 17 76 Fax +34 93 402 16 38

Abstract

En el presente estudio se ha analizado el efecto que tiene los elementos microaleantes sobre el crecimiento de la fase austenítica en un acero HSLA de bajo contenido en carbono mediante un modelo teórico de carburos y nitruros simples. Además se ha establecido un criterio cuantitativo que permite discernir acerca de cuando se produce el crecimiento anormal y se han hallado las condiciones óptimas de austenización para el acero objeto de estudio, es decir, aquellas condiciones que generan el menor tamaño de grano homogéneo. La optimización de los parámetros (Temperatura y tiempo) de austenización para conseguir un tamaño de grano homogéneo mínimo, es importante puesto que el tamaño de grano austenítico al inicio de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ determina tanto el desarrollo de ésta como el tamaño de grano de la microestructura final, originando unas determinadas propiedades de resistencia y tenacidad.

Keywords: Acero HSLA, tamaño de grano, crecimiento de grano anormal, microaleantes, microaleado.

Abstract

The austenitic grain growth has been studied in a low carbon HSLA steel using a model of simple carbides and nitrides. A quantitative criterion for abnormal grain growth has been established and the optimal conditions of heat treatment has also been found. These optimal conditions are the time and the temperature that provides the minimum homogeneous grain size. This optimisation is important because the grain growth at the beginning of the $\gamma \rightarrow \alpha$ determines the development of this, and the final properties of the structure.

Keywords: *HSLA steel, grain size, abnormal grain growth, microalloying element, microalloyed.*

1. Introducció

Los aceros microaleados, también conocidos como aceros HSLA o de alta resistencia y baja aleación pueden definirse como aquellos que contienen pequeñas cantidades, generalmente menores del 0.15%, de elementos de aleación formadores de carburos, nitruros y carbonitruros los cuáles controlan directa o indirectamente la resistencia y otras propiedades de los aceros estructurales. Uno de los mecanismos de mejora de propiedades es precisamente por control del tamaño de grano. Numerosos autores han estudiado el efecto de los precipitados y la microestructura inicial sobre el tamaño de grano ^[1-2], y también han hecho estudios acerca de la anomalía observada en el crecimiento ^[3-4].

La obtención de un acero con propiedades mejoradas pasa por la realización de un tratamiento de austenización óptimo ya que si la temperatura o el tiempo son insuficientes, la transformación de fase será incompleta. Por el contrario, si la temperatura o el tiempo son excesivos se produce un encarecimiento del producto final y, en el caso de los aceros microaleados, este exceso de tratamiento puede ir en detrimento de algunas de las propiedades del material.

Así pues, en los aceros microaleados la presencia de Vanadio, Niobio, Titanio y Aluminio provoca la aparición de precipitados en austenita capaces de producir el afino del grano, obteniéndose a su vez aumentos en los valores de algunas de sus propiedades mecánicas (dureza, límite elástico...).

Es, por tanto, primordial conocer el efecto que cada condición de austenización provoca sobre el tamaño de grano del acero estudiado, puesto que como ya se ha mencionado, variaciones en el estado de la fase de alta temperatura conducen a fluctuaciones en los valores de propiedades mecánicas.

Además es importante el estudio de la anormalidad del crecimiento de grano. Si bien el problema de medir el tamaño de grano es, en sí, independiente de la normalidad o anormalidad del mismo, lo que tiene un verdadero interés práctico es poder dilucidar cuantitativamente cuando un grano es normal o anormal, es decir, distinguir las dos familias de grano cuando éstos son medidos.

Teóricamente, cuando se produce crecimiento anormal del grano, debe esperarse una distribución de tipo bi-modal. Sin embargo, esto se produce para toda la población estudiada y, en la práctica, se dispone de una muestra dónde los valores de tamaño de grano anormal son poco frecuentes, es decir, que quedan prácticamente integrados en la cola derecha de la distribución global.

Por lo tanto, parece claro que, para efectuar una caracterización del tamaño de grano anormal, se debe proceder a efectuar un estudio detallado de las colas de distribución de los tamaños de grano de toda la muestra.

Un método adecuado de caracterizar la cola derecha de las distribuciones consiste en dividir la distribución global en dos (Fig. 1).

Aquellos granos cuyo logaritmo de tamaño de grano sea mayor que la media de la distribución más dos veces la desviación estándar de la distribución logarítmica global son considerados inicialmente como candidatos a ser granos anormales. Si fuera cierto que la media y la desviación estándar de la

muestra fueran las de la población, los últimos granos no pertenecerían a la población normal con una confianza del 97.7% [5].

Cada distribución, por tanto, queda caracterizada por:

- TGNormal: es el valor del tamaño de grano medio de la distribución.
- TGANormal: es la media de la cola derecha de la distribución formada por el conjunto de valores que supera el valor de TGNormal más dos veces su desviación estándar. En el caso de que no se encuentren granos mayores que la media más dos desviaciones estándar, TGANormal se asociará con el tamaño de grano máximo de la distribución global.

No obstante, estas representaciones gráficas no permiten determinar de forma inequívoca en qué situaciones se produce crecimiento anormal. Las diferencias absolutas dependen del propio tamaño de grano y por eso no son útiles [6]. Un análisis más apropiado consiste en una representación de las diferencias relativas (ecuación (1)) entre ambas familias de grano.

$$DR = \left[\frac{(TG_{anormal} - TG_{normal})}{(TG_{normal})} \right] \quad (1)$$

2. Método Experimental

Para la realización de este trabajo de investigación se ha utilizado un acero microaleado laminado en caliente, designado como 16Mn4 y cuya composición se muestra en la Tabla I. Se trata de un acero cuyo porcentaje en carbono es del 0.166 %, englobándose dentro del grupo de aceros microaleados de bajo contenido en carbono.

Se han obtenido piezas de $1 \times 1 \times 2 \text{ cm}^3$ que fueron austenizadas a diferentes tiempos y temperaturas en un horno HOBERSAL-CR32 de resistencias de SiC y posteriormente fueron enfriadas en agua a temperatura ambiente por medio de temple.

Las muestras han sido observadas por medio de microscopía óptica, tras revelar los límites de grano mediante el ataque con reactivo a base de una solución sobresaturada de ácido pícrico en agua destilada a 60°C y con adición de un agente tensioactivo.

El método empleado para la determinación del tamaño de grano es el planimétrico de Jeffries detallado en la norma ASTM E-112. Los diferentes parámetros determinados en cada caso son:

- Número de granos por mm²:
$$N_A = f \left(n_1 + \frac{n_2}{2} \right) \quad (2)$$

donde:
$$f = \frac{(\text{magnificación})^2}{5000} \quad (3)$$

n_1 = número de granos dentro del círculo

n_2 = número de granos intersectados por el círculo.

- Diámetro medio en mm:
$$d = \frac{1}{(N_A)^{1/2}} \quad (4)$$

- Tamaño de grano ASTM:
$$G = 3.322 \times \log N_A - 2.95 \quad (5)$$

Se ha utilizado una media de 200 granos para caracterizar cada muestra.

Una vez realizado el recuento de granos, se ha proseguido con la determinación de la anomalía de grano. Está documentado que el logaritmo de los tamaños de grano se ajusta a una ley normal, es decir, las distribuciones experimentales de tamaño de grano cuando se produce crecimiento normal siguen una distribución de tipo log-normal [7].

Por último, se han realizado también indentaciones Vickers con un microdurómetro MATSUZAWA MXT bajo una carga de 300g aplicada durante 15 segundos, sobre superficie pulida.

3. Resultados y Discusión de Resultados

3.1. Determinación del Tamaño de Grano Inicial

El material de partida es un acero laminado en caliente por lo que presenta texturización y resulta interesante estudiar los tres planos de laminación. Para cada uno de los tres planos se ha determinado el tamaño de grano. Los resultados de tamaño de grano inicial se muestran en la Tabla II.

3.2. Establecimiento de las Condiciones de Estudio

Antes de llevar a cabo los tratamientos térmicos que permitirán evaluar la influencia de los elementos de microaleación sobre los cambios que tienen lugar en el tamaño de grano de la fase austenítica, se ha realizado un barrido de temperaturas entre 850°C y 1300°C a tiempo constante de 30 min. Así se puede establecer el rango de Temperaturas sobre el que es interesante realizar el estudio del crecimiento de grano en la fase austenítica.

Debido a las posibles diferencias entre los tres planos de laminación se han estudiado los tamaños de grano para cada uno de estos planos. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 2, donde se representa los tamaños de grano frente a la temperatura para cada uno de los planos.

A partir de la Fig. 2 se observa como el tamaño de grano para cada uno de los planos presenta los mismos valores y el mismo comportamiento en función de la temperatura a la que se lleva a cabo el tratamiento. Por ello en el estudio posterior sólo se trabajará con uno de los tres planos.

Otro hecho observable es que el Tamaño de Grano inicial (17 para los 3 planos) es superior al tamaño de grano obtenido mediante el primer tratamiento térmico, hecho que implica que la estructura del acero inicial no estaba suficientemente recristalizada y que presentaba una considerable densidad de dislocaciones suficiente como para que el proceso de recristalización tuviera lugar.

A partir de los valores obtenidos y con ayuda de la Fig. 2, se observa que entre 850°C y 1000°C no se produce crecimiento de grano (el valor del Tamaño de Grano permanece prácticamente

constante). Cuando alcanzamos la temperatura de 1000°C, empieza a producirse el crecimiento, hasta el punto que a 1300°C el grano austenítico ya ha crecido considerablemente.

Debido a que el crecimiento no se produce hasta los 1000°C, el rango escogido para realizar el estudio exhaustivo sobre el crecimiento de grano austenítico será de 1000°C a 1300°C.

3.3. Análisis del Crecimiento de Grano

Se han realizado tratamientos térmicos a temperaturas entre 1000-1300°C y tiempos entre 5-180 minutos. El plano observado en todas las medidas ha sido el plano YZ. Sólo se ha observado uno puesto que en el rastreo de temperaturas se observó que los tres planos tenían un comportamiento similar frente al crecimiento de grano.

3.3.1. Observación Microscópica

A continuación se describe la evolución del Tamaño de Grano en función del tiempo, a partir de la observación por microscopia óptica realizada:

- 1000°C: A tiempos cortos (5-60 min) el tamaño de grano se mantiene prácticamente constante siendo heterogéneo para los primeros tiempos y homogéneo a tiempos algo más largos. Cuando el tiempo es suficientemente grande (a partir de los 60 min) se produce un crecimiento de grano, dando un mayor tamaño con morfología homogénea alcanzándose un estado estacionario para tiempos más largos, permaneciendo prácticamente constante, pero siempre manteniéndose la morfología homogénea. Por lo tanto se puede concluir que el tiempo de 60 min supone la frontera entre un tamaño de grano menor que con el tiempo de tratamiento tiende a homogeneizarse, y otro tamaño de grano superior que pasa a ser de tipo heterogéneo.
- 1050°C: A tiempos cortos de 5 min el tamaño de grano es heterogéneo y para tiempos más largos su va aumentando de forma homogénea, hasta los 90 minutos a partir del cual se mantiene

prácticamente constante. Por lo tanto se puede concluir que el tiempo de 90 minutos supone la frontera a partir de la cual el crecimiento de grano tiende a estabilizarse.

- 1100°C: Igual que para la temperatura anterior aparecen dos comportamientos diferentes. A tiempos cortos de 5 minutos vuelve a observarse crecimiento heterogéneo, y para tiempos superiores se observa como el grano va aumentando de tamaño de forma homogénea.
- 1150°C: A esta temperatura no se observa crecimiento heterogéneo hasta tiempos largos (a partir de los 90 minutos). Además, a partir de los 60 minutos se da un crecimiento brusco del tamaño de grano.
- 1200°C: A esta temperatura, a diferencia de las anteriores, a los 5 minutos ya se observa un tamaño de grano que ha crecido de forma homogénea. A lo largo de los diferentes tiempos se produce un crecimiento de grano, observándose que a partir de los 90 min se produce un mayor crecimiento de grano.
- 1250°C: El comportamiento observado es exactamente igual al anterior con la diferencia de que el grano es algo mayor y que el salto brusco se da a tiempos menores (30 min). El crecimiento es homogéneo en todos los tiempos de tratamiento.
- 1300°C: A esta temperatura a los 5 minutos ya se observa un gran crecimiento de los granos, obteniéndose un valor prácticamente constante a lo largo del tiempo. El crecimiento observado es homogéneo.

3.3.2. Cálculos Estadísticos

Tal y como se ha señalado y se muestra en la Fig. 3, la observación microscópica permite diferenciar entre dos tipos de distribuciones:

- Homogénea: Donde el tamaño de grano es uniforme a lo largo de toda la muestra, situación que debe corresponder al fenómeno de crecimiento normal.

- Heterogènea: Donde el tamaño de grano no es uniforme y aparecen unidades muy grandes junto a otras muy pequeñas, situación que debe corresponder al fenómeno de crecimiento anormal.

Sin embargo, la observación microscópica, aunque imprescindible, no proporciona más que un criterio cualitativo de separación entre ambos mecanismos, el de crecimiento normal y anormal. Se hace necesario pues, un análisis más riguroso, que involucre la estadística, para llegar a establecer un criterio cuantitativo que permita asegurar de forma inequívoca cuando se produce el crecimiento anormal.

A partir de las micrografías obtenidas por microscopia óptica de cada tratamiento realizado, se lleva a cabo la medida del tamaño de grano con la ayuda de un programa informático tal y como se describe en el método experimental.

Con los tamaños de grano obtenidos se realiza un estudio estadístico, determinando los valores de:

- TGNormal: media de la distribución de los valores de log D.
- TGANormal: media del conjunto de valores que superan el valor de la media de la distribución normal más dos veces su desviación estándar. En caso de que ningún valor lo supere se cogerá como TGANormal el valor máximo de tamaño de grano.

Para cada tratamiento se han realizado las distribuciones logarítmicas.

En las distribuciones se muestra que tanto aquellas distribuciones catalogadas como heterogéneas en la observación microscópica, como las homogéneas se ajustan a una curva log-normal y por tanto las diferencias deberán buscarse mediante el estudio de la cola derecha de las distribuciones obtenidas.

El análisis de las curvas de frecuencia permite obtener los valores de tamaño de grano normal y anormal, a través de los cuales se puede realizar el cálculo de las diferencias relativas DR (ecuación (1)).

Se observa la presencia de un tamaño de grano normal y anormal para todas las condiciones ensayadas, aunque esto no implica que se produzca crecimiento anormal en todos los casos, si no que es una herramienta de cálculo que posteriormente permitirá establecer un criterio de crecimiento anormal a través de la combinación de la observación microestructural con el cálculo del valor de las diferencias relativas.

El conjunto de los resultados obtenidos aparece resumido en la Tabla III, destacando los valores de las diferencias relativas para los que se ha observado la presencia de crecimiento heterogéneo mediante microscopía óptica y, por lo tanto, la presencia de crecimiento anormal.

Un hecho a destacar es que los valores obtenidos a 30 minutos para cualquier temperatura se corresponden bien a los que ya se habían determinado en el rastreo de temperaturas, hecho que marca una fiabilidad de los resultados y el método usado para su determinación.

3.4. Condición de Crecimiento Anormal

A partir de los resultados obtenidos, y para facilitar la interpretación de los resultados se han realizado diferentes tipos de representaciones.

3.4.1. Representación del Tamaño de Grano frente a la temperatura para los diferentes tiempos.

La Fig. 4 muestra las tendencias más significativas de la relación entre el tamaño de grano frente a la temperatura para alguno de los tiempos de tratamiento térmico.

Mediante este tipo de representaciones se observa que las curvas para crecimiento normal presentan una tendencia sigmoideal, es decir, el tamaño de grano crece lentamente hasta los 1150°C a tiempos cortos (hasta los 10 minutos), hasta 1100°C a tiempos medios (de 15 a 60 minutos) y hasta los 1050°C a tiempos mayores (de 90 a 180 minutos), temperaturas a partir de las cuales se produce un crecimiento abrupto, seguido de un crecimiento lento.

Las curvas para crecimiento anormal, sin embargo, muestran un comportamiento distinto. Inicialmente éstas y las de crecimiento normal se mantienen prácticamente paralelas hasta el punto en que $TG_{anormal}$ se separa de TG_{normal} , a partir de los 1150°C para tiempos cortos (5-15 min) y de los 1100°C para tiempos mayores.

3.4.2. Representación del valor de los Tamaños de Grano en frente al tiempo para cada temperatura.

En la Fig. 5 se representado el valor de los tamaños en función de los diferentes tiempos para algunas de las temperaturas de tratamiento estudiadas (mostrando las principales tendencias observadas) donde se puede observar que a tiempos largos la temperatura a la que tiene lugar el crecimiento de grano disminuye, hecho relacionado con la cinética de disolución de los precipitados.

Con este tipo de representaciones se puede observar que para todos los tratamientos realizados, exceptuando el correspondiente a una temperatura de 1300°C, el tamaño de grano presenta dos magnitudes diferenciadas. Así nos encontramos con un tiempo a partir del cual se produce un crecimiento brusco que marca la separación entre dos intervalos claramente diferenciados por el valor que adopta el tamaño de grano de la fase austenítica. En cada uno de estos intervalos apenas tiene lugar un crecimiento del grano. El tiempo de tratamiento para el cual se produce este salto brusco en la morfología del grano, es diferente para cada temperatura, pero suele producirse a tiempos cortos (entre 10 y 15 minutos), exceptuando la temperatura menor en la que no tiene lugar hasta los 30 minutos.

A 1300°C este crecimiento en dos rangos no se produce, sino que incluso para los tiempos más cortos, el grano ya presenta un valor elevado con un crecimiento posterior muy suave. Así pues el crecimiento de grano se origina a tiempos de tratamiento mucho menores a los estudiados. El hecho

de que incluso a tiempos cortos se alcance un valor elevado en el tamaño de grano, es debido a que a esa temperatura deben quedar pocos precipitados, y la razón de que el crecimiento de grano sea apenas apreciable se debe a que al tener un tamaño de grano elevado, la velocidad de crecimiento es pequeña.

Otro hecho destacable es que para todas las temperaturas estudiadas, las curvas para TG_{anormal} y TG_{normal} , exceptuando algún punto, permanecen prácticamente paralelas, aunque eso sí, a partir del tiempo en el que observamos el salto brusco en el valor de TG, ambas curvas están más separadas que para tiempos menores. Además la interpretación de las gráficas obtenidas a partir del cálculo estadístico está en concordancia con los comentarios efectuados a partir de la observación microscópica.

3.4.3. Representación del valor de los Diferencias Relativas en frente de la temperatura para cada uno de los tiempos.

Con la finalidad de obtener un criterio cuantitativo, se han representado los valores de las diferencias relativas en función de la temperatura para cada uno de los tiempos de tratamiento. Algunas de las representaciones más significativas de las diferentes tendencias se muestran en la Fig. 6.

En estas representaciones se observa como aparece un máximo con un valor semejante de DR, situado a 1200°C para los tratamientos de menor tiempo (de 5 a 60 minutos) y a 1150°C para tiempos mayores (a partir de 90 minutos).

Estos picos observados se corresponden con zonas de crecimiento anormal, es decir, zonas en las que se ha producido la disolución de los precipitados causantes del efecto del afino de grano. Cuando a una determinada temperatura se sobrepasan los picos, el valor de estas diferencias decrece hasta alcanzar un valor constante.

Por lo tanto, combinando la observación metalográfica que indicaba cuando se producía crecimiento homogéneo y heterogéneo, se puede establecer el criterio de crecimiento anormal: la condición de crecimiento anormal de grano es aquella que cumple $DR > 0.9$, puesto que se encuentra que es el valor límite por debajo del cuál no se aprecia crecimiento anormal.

Es interesante comentar que si se tuviera una aleación ideal con un único tipo de precipitado, en el momento de finalizarse el proceso de disolución de dicho precipitado, cabría esperar un aumento en el tamaño de grano de la matriz, produciéndose un crecimiento libre de ésta, de manera que la heterogeneidad de la matriz desaparecería y el crecimiento anormal pararía.

En el caso del presente estudio, la matriz no puede crecer de forma libre debido a la presencia de otras fases adicionales, puesto que en este caso no hay un único precipitado presente debido a la existencia de diferentes elementos de aleación (Vanadio y Aluminio) capaces de formar diversos nitruros, carburos y carbonitruros (causantes del endurecimiento y afino de grano de este tipo de aceros).

Así pues, el comportamiento del grano después del máximo (a una misma temperatura) puede ser asimilado al de una matriz libre de partículas de forma que los granos podrán crecer, aunque dicho crecimiento sólo puede progresar hasta el tamaño de grano determinado por los precipitados todavía presentes tras el fenómeno de crecimiento anormal.

En el razonamiento anterior se ha destacado la importancia que tiene la estabilidad de los precipitados en el fenómeno de crecimiento anormal, por tanto, se hace necesario conocer cuál es la solubilidad de los carburos y nitruros de los microaleantes de este acero con el fin de establecer relaciones entre la solubilidad de éstos y la aparición de crecimiento de grano anormal.

3.5. Análisis según Modelo de Carburos y Nitruros Simples.

La aparición del crecimiento anormal guarda estrecha relación con la disolución de los precipitados presentes en la matriz del acero estudiado y se ve limitado si existe la presencia de otro tipo de precipitados, puesto que éstos siguen actuando como controladores del tamaño de grano. Por este efecto de la estabilidad de los diferentes precipitados sobre el tipo de crecimiento observado, es conveniente realizar un estudio detallado del producto de solubilidad de carburos y nitruros simples en austenita. Dicho estudio teórico se ha realizado a partir del Modelo de Carburos y Nitruros Simples, calculando los productos de solubilidad para los diferentes precipitados existentes en la matriz del acero a estudiar a través de los parámetros que se listan en la Tabla IV.

La fórmula del producto de solubilidad empleado es:

$$K_{MX} = C \times 10^{\frac{B-A}{T}} = \frac{(Fe)^2}{10^4 \times (M) \times (X)} = [M_a] \times [X_a] \quad (6)$$

A partir de la cual se puede determinar que:

$$T = \frac{A}{-\log \frac{M\%(Fe)}{100(M)} - \log \frac{X\%(Fe)}{100(X)} + \log \frac{(Fe)^2}{10^4 (M)(X)} + B} \quad (7)$$

Conociendo A y B (dados por la Tabla IV) y la concentración de carbono y nitrógeno presentes (X%), se pueden elaborar tablas en las que variando la concentración de elementos de microaleación (M%) se obtenga la temperatura de solubilidad por sustitución en la ecuación (7). La representación de estos valores se muestra en la Fig. 7 dónde se reproducen las curvas de solubilidad de los compuestos formados por los microaleantes en este acero. Así para la composición particular del acero objeto de estudio se hallan las temperaturas de solubilización que se resumen en la Tabla V.

El anàlisis conjunt de los valores de DR ya analizados y de las temperaturas de solubilización de los distintos precipitados presentes, permite apreciar la presencia de crecimiento anormal en los siguientes casos:

- 1000°C y 1050°C: A estas temperaturas se produce crecimiento anormal de grano para los menores tiempos de tratamiento estudiados (5-10 minutos en el caso de los 1000°C, y 5 minutos para 1050°C). Por lo tanto existen dos tipos de comportamiento: a *tiempos largos* no se observa crecimiento anormal debido a la ausencia de precipitados dentro de la muestra que solubilicen a esta temperatura según el modelo utilizado, mientras que a *tiempos cortos* el crecimiento anormal se atribuye a la texturización del material de partida, produciéndose una recristalización en aquellas zonas del material en las que se da un 20% de deformación. Esta recristalización en determinadas zonas provoca que aparezca una anomalía en el crecimiento de grano, con un valor de tamaño de grano similar al de la estructura laminada inicial (combinación del tamaño de grano recristalizado de 10 micras y el tamaño de grano no recristalizado de magnitud superior).
- 1100°C: El crecimiento anormal aparece para tiempos cortos (5 minutos) y para tiempos largos (a partir de los 120 minutos) de tratamiento. Así pues se puede diferenciar entre dos comportamientos: a *tiempos largos* la presencia de crecimiento anormal se halla condicionada a la disolución de los precipitados de nitruro de Vanadio (VN), puesto que según el modelo termodinámico de Irvine^[10] su temperatura de disolución es 1134°C, mientras que a *tiempos cortos* aparece un tamaño de grano heterogéneo con origen en la cinética del proceso (al llevarse a cabo el cálculo de la temperatura de disolución de los precipitados mediante un modelo termodinámico, no se contemplan los aspectos cinéticos debidos a la inercia térmica, fenómeno ocasionado por la naturaleza del propio método experimental, puesto que las probetas se introdujeron en el horno directamente a la temperatura de austenización estando, por lo tanto, sometidas a elevadas velocidades de calentamiento. Así pues, debido a que la solubilización de precipitados es un

proceso que lleva asociada una determinada cinética, cabe atribuir el crecimiento anormal a un compuesto con una temperatura de disolución inferior a la de tratamiento (aunque próxima a ésta). Así, en este caso se asigna este comportamiento al carburo de Vanadio (VC), con una temperatura de solubilización de 1080°C ^[9], de manera que a 1100°C éstos deberían estar completamente disueltos. Este fenómeno es debido a la sobresaturación transitoria de dichos precipitados en la matriz producido por la inercia térmica del proceso).

- 1150°C: a tiempos cortos no se observa un crecimiento anormal por lo que se ha perdido el efecto de la texturización inicial del material. El crecimiento anormal aparece sólo para tiempos largos (a partir de los 90 minutos), de manera que en este caso se asigna este comportamiento al nitruro de Vanadio, con una temperatura de solubilización de 1134°C ^[10].
- 1200°C, 1250°C y 1300°C: para estas temperaturas de tratamiento no se observa crecimiento anormal puesto que no existen precipitados con una temperatura de solubilización en este rango.

Merece mención, una vez más que no se ha tenido en cuenta la posibilidad de formación de carbonitruros mixtos de los elementos de microaleación y es por ello que algunos de los comportamientos observados no se han podido justificar correctamente (en el caso del crecimiento anormal a 1250°C que indica la solubilización de algún tipo de precipitado, aunque no se corresponde con ningún compuesto simple).

3.6. Estudio de la Dureza para cada tratamiento térmico realizado.

En los apartados anteriores se ha observado que tras los tratamientos térmicos realizados se obtienen variaciones en el tamaño de grano austenítico. Ahora cabe plantearse si estos cambios afectan de algún modo a alguna propiedad tecnológica del material.

Puesto que la dureza es la propiedad más fácilmente caracterizable, se ha procedido a la evaluación de la microdureza de todas las piezas obtenidas tras los diversos procesos de austenización realizados. Los resultados obtenidos por ensayos de microdureza Vickers a 300g, son los que aparecen listados en la Tabla VI.

Estos resultados muestran que el valor de la microdureza oscila entre 550 HVN_{300g} para los tratamientos a menor temperatura y tiempos más cortos, y 400 HVN_{300g} para aquellos tratamientos sometidos a condiciones más agresivas.

Para relacionar de forma más precisa los valores de microdureza obtenidos con el tamaño de grano, se representan los valores del tamaño de grano en función de la microdureza (Fig. 8).

En la representación mostrada en la Fig. 8 se observa que cuando el tamaño de grano austenítico disminuye, los valores de dureza aumentan, siguiendo dicha relación un comportamiento lineal, tal y como muestra la ecuación presentada en el gráfico, de acuerdo con la relación de Hall-Petch. La representación de los valores de microdureza obtenidos para cada tratamiento realizado con respecto al tamaño de grano muestra una ley lineal, donde al aumentar el tamaño de grano disminuye la dureza.

La ecuación obtenida para el acero estudiado es:

$$\text{HVN}_{300g} = -0.1314D + 529.89$$

En esta ecuación, la ordenada en el origen corresponde al valor de la microdureza de las muestras con tratamientos de austenización a baja temperatura y tiempos cortos. La pendiente negativa (indicio de que como ya es de suponer la dureza aumenta al disminuir el tamaño de grano) presenta un valor pequeño, hecho que hace pensar en la presencia de algún precipitado endurecedor de la matriz.

6. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados y la discusión realizada se concluye acerca de la caracterización del proceso de crecimiento del grano austenítico que:

1. En función de la temperatura se han identificado dos tipos de crecimiento de grano, homogéneo (asociado a un crecimiento de grano normal) y heterogéneo (asociado al crecimiento anormal o recristalización secundaria. Se ha caracterizado la condición de crecimiento anormal para un valor del parámetro de heterogeneidad superior a 0.9.
2. Para todos los tiempos de tratamiento se cumplen dos intervalos de crecimiento con diferente magnitud en el valor del tamaño de grano, produciéndose un salto brusco a una temperatura de 1150°C para tiempos cortos (5-10 minutos), de 1100°C para tiempos medios (15-60 minutos) y de 1050°C para tiempos largos (a partir de 60 minutos).
3. El tratamiento térmico óptimo mediante el cual se consigue un menor tamaño de grano homogéneo es el realizado a 1000°C durante 15 minutos.
4. A tiempos de tratamiento cortos y temperaturas menores (1000-1050°C) se observa anomalía en el tamaño de grano que viene originada por la texturización del material de partida que provoca una recristalización (tamaño de grano de 10 micras) en determinadas zonas del material (aquellas con un 20% de deformación), mientras que en otras se produce crecimiento de grano.
5. Para la temperatura de 1100°C y tiempos cortos (control cinético) el crecimiento anormal es debido a la disolución de precipitados de VN (1134°C) por efecto cinético. Durante tratamientos prolongados (control termodinámico) y temperaturas de 1100°C y 1150°C, la aparición de crecimiento anormal se asigna a la disolución de los precipitados de VC (1080°C) y de VN (1134°C), respectivamente. A las temperaturas de 1200, 1250°C y 1300°C no se produce crecimiento anormal para ninguno de los tiempos, puesto que no existe ningún precipitado que solubilice a esta temperatura según el modelo de carburos y nitruros simples.

6. El anàlisis de carburos y nitruros simples constituye una buena aproximación para dar explicación al proceso de crecimiento anormal.

Agradecimientos.

Los autores quieren agradecer al Prof Asensio de la Universidad de Oviedo por el suministro del materials de partida, así como a la Generalitat de Catalunya por la Beca FI otorgada a Silvia Illescas (2003FI00470).

Referencias.

- [1] A. Al Omar, A. Chenaoui, R. Dkiouak, J.M Cabrera y J.M. Prado, Rev. Metal. Madrid 42 (2006) 103-113.
- [2] D. San Martín, F. G. Caballero, C. Capdevila y C. García-de-Andrés, Rev. Metal. Madrid 42 (2006) 128-137.
- [3] T. Katajarinne, M. Somani, P. Karjalainen and D. Porter, Rev. Metal. Madrid 40 (2004) 329-334.
- [4] S.F. Medina, M. Chapa, M. Gómez, A. Quispe, V. López y B. Fernández, Rev. Metal. Madrid 39 (2003) 408-417.
- [5] G.E. Box, W.G Hunter, J.S. HUNTER, Statistics for Experimenters, Ed John Wiley & Sons (New York), 1978.
- [6] J.M. Cabrera, A. Al Omar, J.M. Prado, Rev. Metal. Madrid. 31 (1995) 3-13.
- [7] C.J. Tweed, N. Hansen, B. Ralph, Metallography 18 (1985) 115-127.
- [8] W.C. Leslie, R.L. Rickett, C.L. Dotson, C.S. Walton, Trans ASM 46 (1954) 1470.
- [9] K. Narita, Trans Iron and Steel Inst. of Japan 15 (1975), 145.
- [10] K.J. Irvine, F.B. Pickering, T. J. Gladman, Iron and Steel Inst. 205 (1967) 165.

Tabla I. Composición nominal del acero 16Mn4 (% peso).

Table I. Chemical composition of the 16Mn4 steel (%wt).

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Al	Cu	P	S	N
0.166	1.24	0.16	0.02	0.02	0.001	0.051	0.0309	0.186	0.015	0.0151	0.0027

Tabla II. Valores de tamaño de grano para los diferentes planos de la estructura inicial.

Table II. Grain size values for the different planes in the initial material.

<i>Plano XY</i>		<i>Plano YZ</i>		<i>Plano XZ</i>	
<i>D (μm)</i>	<i>TG (ASTM)</i>	<i>D (μm)</i>	<i>TG (ASTM)</i>	<i>D (μm)</i>	<i>TG (ASTM)</i>
17.14 ± 1.86	8.78	16.77 ± 1.25	8.84	16.86 ± 0.61	8.83

Tabla III. Valores de TG_{normal} y $TG_{anormal}$ obtenidos por ajuste log-normal de las curvas de distribución y de las Diferencia Relativas definidas éstas como $(TG_{anormal}-TG_{normal})/TG_{normal}$. Se muestran resaltados los valores para los que tiene lugar crecimiento anormal.

Table III. TG_{normal} y $TG_{anormal}$ values obtained from the log-normal distribution and the Relative Differences ($DR = (TG_{anormal}-TG_{normal})/TG_{normal}$). There are highlighted the values for abnormal grain growth.

TG (μm) y DR		Tiempo (min)								
		5	10	15	30	60	90	120	180	
Temperatura (°C)	1000°C	TGNormal	20	23	27	38	106	107	118	124
		TGAnormal	41	46	47	61	191	204	205	220
		DR	1.000	0.946	0.744	0.626	0.801	0.777	0.738	0.773
	1050°C	TGNormal	27	92	97	114	148	172	176	186
		TGAnormal	54	129	131	172	184	216	227	241
		DR	0.984	0.396	0.354	0.508	0.243	0.253	0.290	0.300
	1100°C	TGNormal	115	179	189	197	318	405	415	422
		TGAnormal	220	236	238	241	359	546	795	805
		DR	0.911	0.316	0.260	0.219	0.127	0.347	0.915	0.909
	1150°C	TGNormal	200	216	237	246	437	516	608	634
		TGAnormal	246	269	387	441	542	986	1175	1221
		DR	0.231	0.247	0.633	0.791	0.241	0.910	0.932	0.926
	1200°C	TGNormal	298	359	456	499	560	732	798	834
		TGAnormal	563	630	809	947	1007	1118	1261	1300
		DR	0.888	0.756	0.774	0.897	0.798	0.527	0.581	0.558
	1250°C	TGNormal	532	631	860	863	895	900	940	968
		TGAnormal	797	1096	1103	1157	1184	1280	1457	1550
		DR	0.498	0.737	0.283	0.341	0.293	0.423	0.550	0.601
1300°C	TGNormal	808	821	853	874	898	903	934	971	
	TGAnormal	1039	1147	1169	1326	1419	1521	1565	1687	
	DR	0.286	0.397	0.370	0.517	0.580	0.685	0.676	0.738	

Tabla IV. Parámetros A y B empleados para el cálculo de la solubilidad de carburos y nitruros en austenita.

Table IV. A and B parameters to determine the solubility of carbides and nitrides in austenite.

COMPUESTO	A	B	
AIN	6770	1.03	[8]
VC	9500	6.72	[9]
VN	8330	3.4 + 0.12(%Mn)	[10]

Tabla V. Temperaturas de Solubilización para cada uno de los precipitados formados en el acero 16Mn4.

Table V. Temperature of solubilitation for the precipitates present in the 16Mn4 steel.

COMPUESTO	VN	AIN	VC
T _{solub} (°C)	1134	1341	1081

Tabla VI. Microdurezas HVN_{300g} obtenidas para cada uno de los tratamientos de austenización realizados.

Table VI. Microhardness HVN_{300g} values for the different heat treatments.

HVN _{300g}		Tiempo (min)							
		5	10	15	30	60	90	120	180
Temperatura (°C)	1000	545 ± 4	550 ± 11	553 ± 9	547 ± 6	539 ± 5	529 ± 9	532 ± 10	529 ± 5
	1050	523 ± 6	515 ± 6	519 ± 11	505 ± 10	502 ± 5	506 ± 3	495 ± 9	484 ± 6
	1100	502 ± 5	515 ± 3	506 ± 8	485 ± 4.5	481 ± 6	475 ± 10	472 ± 8	468 ± 13
	1150	489 ± 5	492 ± 10	479 ± 9	481 ± 6	465 ± 7	459 ± 10	455 ± 14	444 ± 10
	1200	488 ± 15	467 ± 11	455 ± 9	458 ± 12	441 ± 7	438 ± 5	436 ± 13	440 ± 5
	1250	443 ± 5	438 ± 2	429 ± 5	425 ± 7	419 ± 8	420 ± 11	411 ± 12	416 ± 15
	1300	409 ± 15	417 ± 10	402 ± 9	413 ± 5	406 ± 9	419 ± 7	413 ± 10	399 ± 14

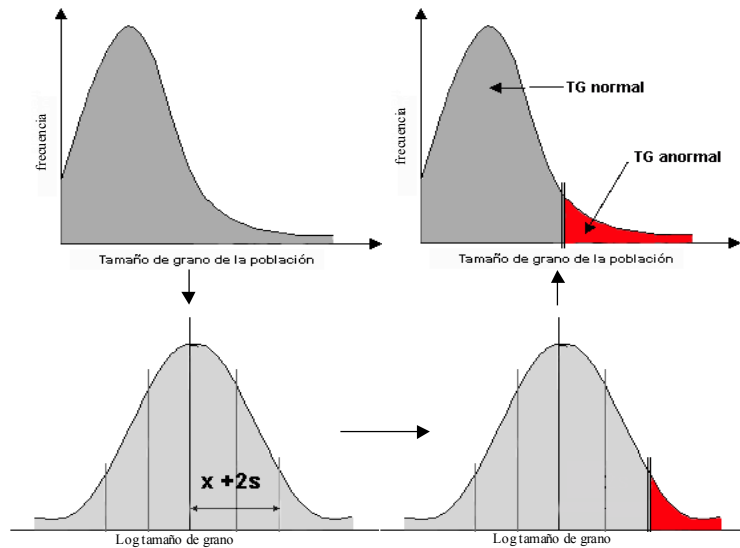


Figura 1. Esquema del método empleado en este estudio para la determinación del crecimiento anormal de grano.

Figure 1. Illustration of the method used to can determine the abnormal grain growth.

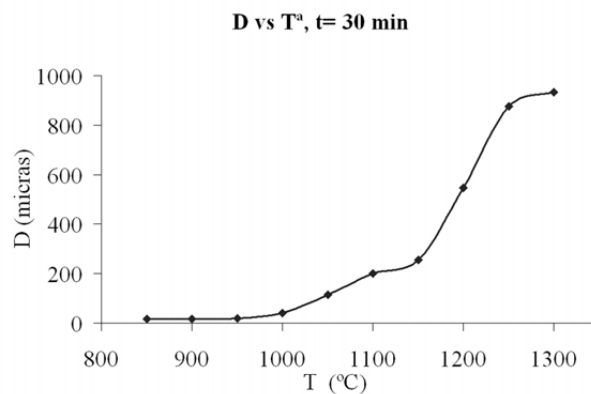


Figura 2. Representación del Tamaño de Grano (D) en función de la temperatura y a tiempo de tratamiento 30 min, siendo la misma para los tres planos del acero laminado.

Figure 2. Evolution of the grain size (D) with the temperature for heat treatments during 30 minutes. The same behavior is observed for the tree planes of the as-rolled steel.

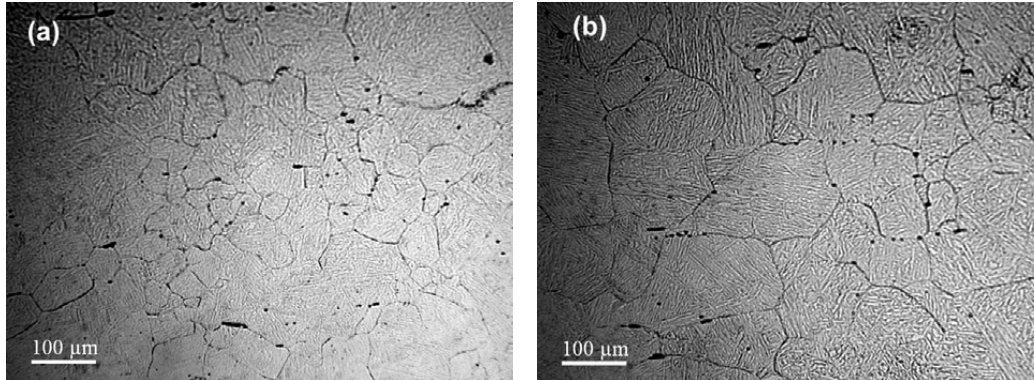


Figura 3. Micrografias que mostren els dos tipus de creixement: (a) Creixement heterogèneo (1000°C, 5 min), y (b) Creixement homogèneo (1050°C, 60 min).

Figure 3. Micrographs showing the two types of grain growth: (a) Heterogeneous grain growth (1000°C, 5 min), and (b) Homogeneous grain growth (1050°C, 60 min).

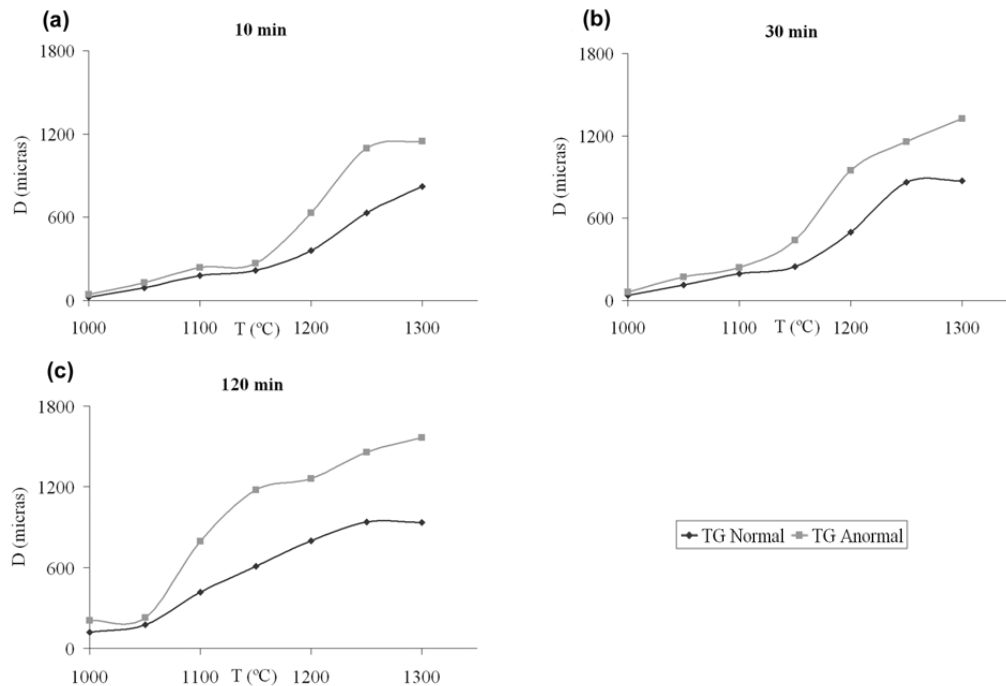


Figura 4. Representación del TGNormal y TGANormal en función de la Temperatura para los diferentes tiempos de tratamiento térmico mostrando las tendencias básicas: (a) 10 minutos, (b) 30 minutos, y (c) 120 minutos.

Figure 4. Relationship between the grain size (TGNormal and TGANormal) and the Temperature for the different times of heat treatment showing the principal tendencies: (a) 10 minutes, (b) 30 minutes, and (c) 120 minutes.

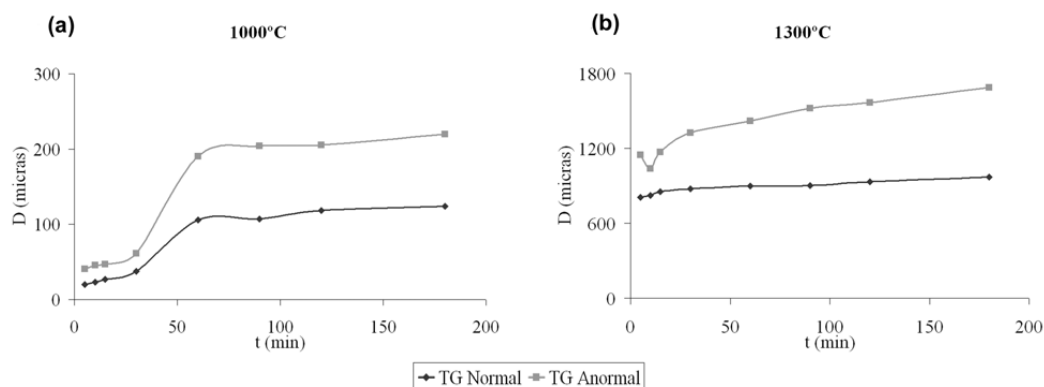


Figura 5. Representación del TGNormal y TGANormal en función del tiempo para diferentes temperaturas de tratamiento térmico mostrando las tendencias básicas: (a) 1000°C, y (b) 1300°C.

Figure 5. Relationship between the grain size (TGNormal and TGANormal) and the time for different temperatures of heat treatment showing the principal tendencies: (a) 1000°C, and (b) 1300°C.

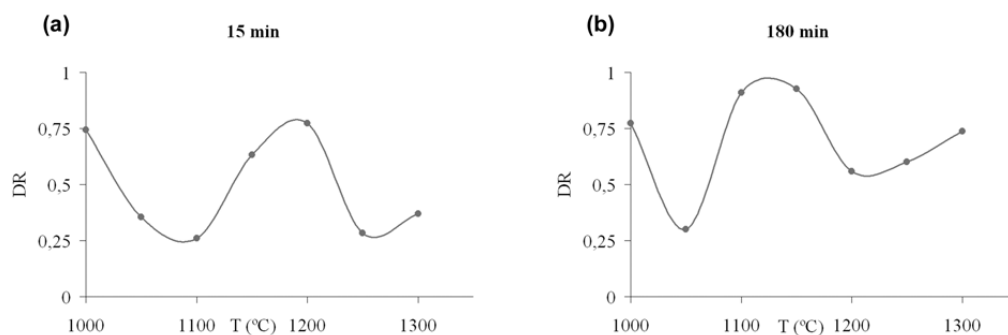


Figura 6. Representación de DR en función de la Temperatura para diferentes tiempos de tratamiento térmico mostrando las tendencias básicas: (a) 15 minutos, y (b) 180 minutos.

Figure 6. Relationship between the Relative Differences (DR) and the Temperature for different times of heat treatment showing the principal tendencies: (a) 15 minutes, and (b) 180 minutes.

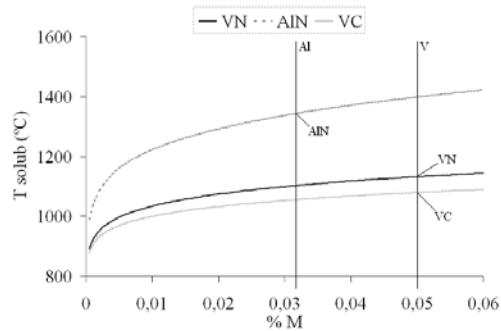


Figura 7. Curvas de solubilitat de los carburos y nitruros microaleados para el acero 16Mn4.
Figure 7. Solubility curves of the carbides and nitrides of the microalloying elements for the 16Mn4 steel.

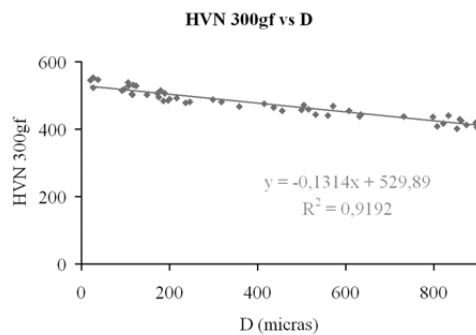


Figura 8. Valores del tamaño de grano austenítico en función de la microdureza para los diferentes tratamientos térmicos realizados.
Figure 8. Relationship between the austenitic grain size and the HVN_{300g} for the different heat treatments.

III.2.2.2. Anàlisi cinètica del creixement de gra austenític observat

Un model simplificat del comportament cinètic dels materials estudiats, l'ofereix l'ajust dels resultats a una corba parabòlica del tipus:

$$D = D_0 + kt^{1/n} \quad (\text{ec.1})$$

Aquesta corba va ser obtinguda a principis dels 50 per Burke i Turnbull [1] i modelitza la migració dels límits de gra per mitjà del transport d'àtoms a través d'aquests, sota una determinada pressió deguda a la curvatura de la superfície del gra [2]. Des que es va deduir aquesta llei cinètica, els esforços es van concentrar a obtenir valors de l'exponent n per a diversos casos, amb l'objectiu d'establir una correlació entre aquests i els trets microestructurals dels diferents materials estudiats.

A partir de l'equació proposada, si es prenen logaritmes i es representa el valor del $\ln(D-D_0)$ enfront de $\ln t$, podem trobar fàcilment els valors dels paràmetres cinètics per mitjà d'una regressió lineal en què el pendent és el valor del paràmetre n , i l'ordenada en l'origen equival a $\ln K$.

Els resultats obtinguts, a partir de les dites representacions, per a l'acer caracteritzat es mostren en la Taula 1.

<i>T (°C)</i>	<i>D₀ (micres)</i>	<i>k</i>	<i>1/n</i>	<i>n</i>	<i>r²</i>
1000	16,86	0,01	1,059	1	0,9566
1050	16,86	0,80	0,6115	2	0,7177
1100	16,86	6,88	0,4795	2	0,9303
1150	16,86	12,10	0,4394	2	0,9076
1200	16,86	51,83	0,2998	3	0,9739
1250	16,86	247,35	0,1516	7	0,7813

Taula 1. Paràmetres cinètics obtinguts per a l'acer 16Mn4

S'observa que els valors de l'exponent creixen a l'augmentar la temperatura a què es du a terme el creixement de gra.

En la Taula 2 es mostren els valors per al paràmetre de creixement de gra n [2]. En aquesta taula s'observa com el valor de n varia de 4 a 1, segons el tipus de sistema que es tingui.

		<i>Valor n</i>
Sistema Pur	Sense defectes ni precipitats	2
Sistema impur	Efecte de fases precipitades amb difusió en el gra	3
	Efecte de fases precipitades amb difusió en el límit de gra	4
	Fases precipitades sòlides	1
	Difusió a través de fases precipitades	3
	Impureses de baixa solubilitat	3
	Impureses d'elevada solubilitat	2

Taula 2. Valors de l'exponent n en funció dels diferents sistemes

Els valors obtinguts per a l'acer estudiat estan compresos entre 1 i 7. El valor del paràmetre n ideal per a un sistema pur (sense defectes ni precipitats) és de 2.

Per a les temperatures estudiades, excepte per als 1250°C, s'obtenen valors entre 1 i 3, predits per Atkinson.

El valor corresponent a 2, obtingut per a les temperatures de 1050-1150 °C, també es pot deure a la presència de precipitats amb elevada solubilitat, tal com s'observa en la Taula 2. El valor inferior a 2 indica un efecte de fases precipitades. Aquest valor s'obté a 1000°C, una temperatura en què a temps llargs no hi ha creixement anormal, ja que inclús no s'ha arribat a la temperatura de solubilització de cap dels precipitats (al no precipitar tindran un efecte sobre la matriu). El valor de 3 obtingut a 1200°C ens indica un efecte de fases precipitades amb difusió en el gra.

El valor 7 obtingut a temperatures de 1250°C no es correspon amb cap dels caracteritzats per Atkinson. Aquest valor elevat per a l'exponent n s'explica per la presència de V en solució sòlida dins de la matriu metàl·lica com a conseqüència de la dissolució dels carburs i/o nitrurs que solubilitzen per sota dels 1250°C. Aquesta presència de V en solució sòlida genera un creixement dels precipitats de TiN preexistents (no solubilitzen a aquests T^a de tractament) generant un major efecte de fricció en el límit de gra (drag effect).

Amb relació a les etapes del creixement de gra, si en l'equació 1 es considera que la constant k depèn de l'energia d'activació segons l'expressió:

$$k = k_0 \exp \frac{Q}{RT} \quad (\text{ec. } 2)$$

Llavors si es representen els valors del logaritme de la diferència de grandàries de gra ($D - D_0$) enfront de la inversa de la temperatura, el pendent de cada interval recte manté estreta relació amb el valor de l'energia d'activació, definint-se com $-nQ/R$.

Això implica que en les corbes en què es representa el logaritme de la diferència de tamanys de gra ($D-D_0$) enfront de la inversa de la temperatura, qualsevol canvi de pendent, implicarà un canvi en l'Energia d'Activació, i per tant un canvi d'etapa en el procés de creixement de gra.

Segons Simpson [3], hi ha quatre etapes en el procés de creixement de gra (sent la recristal·lització secundària, la segona etapa).

Les corbes obtingudes per a l'acer objecte d'estudi es mostren en la Figura 1.

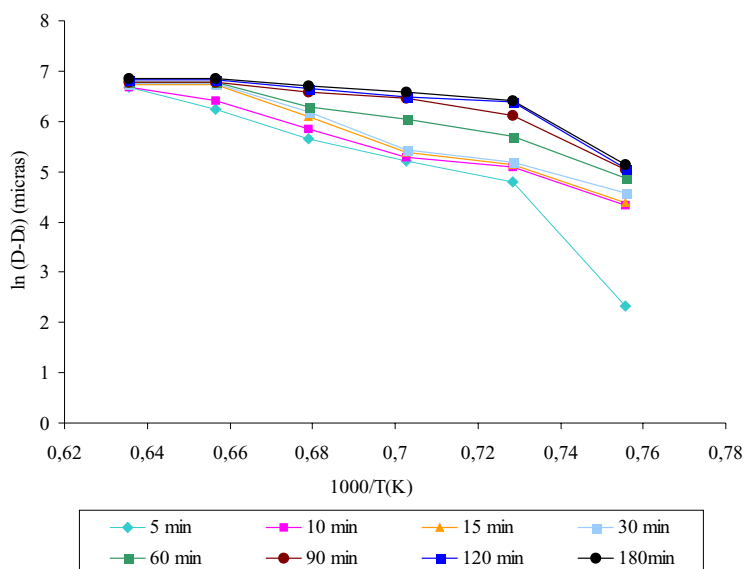


Figura 1. Representació de $\ln D-D_0$ enfront de $1000/T$ (K)

En aquests corbes s'aprecien zones de diferent pendent. Així s'intueix que per als temps menors (entre 5 i 30 minuts) hi ha tres etapes, mentre que per a temps superiors als 30 minuts de tractament isotèrmic tan sols s'aprecien dos.

La segona etapa correspon a l'etapa de recristal·lització secundària, mentre que les altres etapes de diferent pendent vénen governades per processos difusius de distinta naturalesa, sent aquests controlats per la presència de les diverses partícules precipitades que ja s'han descrit en apartats anteriors.

Com a conseqüència d'aquest comportament, s'obté que cada una d'aquests etapes de creixement presenta una energia d'activació característica, i això genera que no tingui sentit realitzar una sola representació dels valors de k calculats en la Taula 1, ja que pertanyen a etapes diferents de creixement, una controlada per difusió i la segona en què es produeix recristal·lització secundària.

III.2.3. ESTUDI DELS PRECIPITATS PER MITJÀ DE TEM

Per mitjà de Microscòpia Electrònica de Transmissió i amb ajuda de microanàlisi EDX i indexació de patrons s'han analitzat els precipitats presents en les mostres sotmeses a diferents tractaments tèrmics a fi de corroborar els resultats obtinguts de l'anàlisi pel mètode de carburs i nitrurs simples.

A les menors temperatures d'austenització, és a dir, per sota dels 1150°C s'observa la presència de Carburs i Nitrurs de Vanadi (VC i VN) (Figura 2). Això es correspon amb allò que s'ha comentat arran d'aplicar el mètode de carburs i nitrurs simples, perquè tal com es va veure aquests precipitats solubilitzen en aquest rang de temperatures.

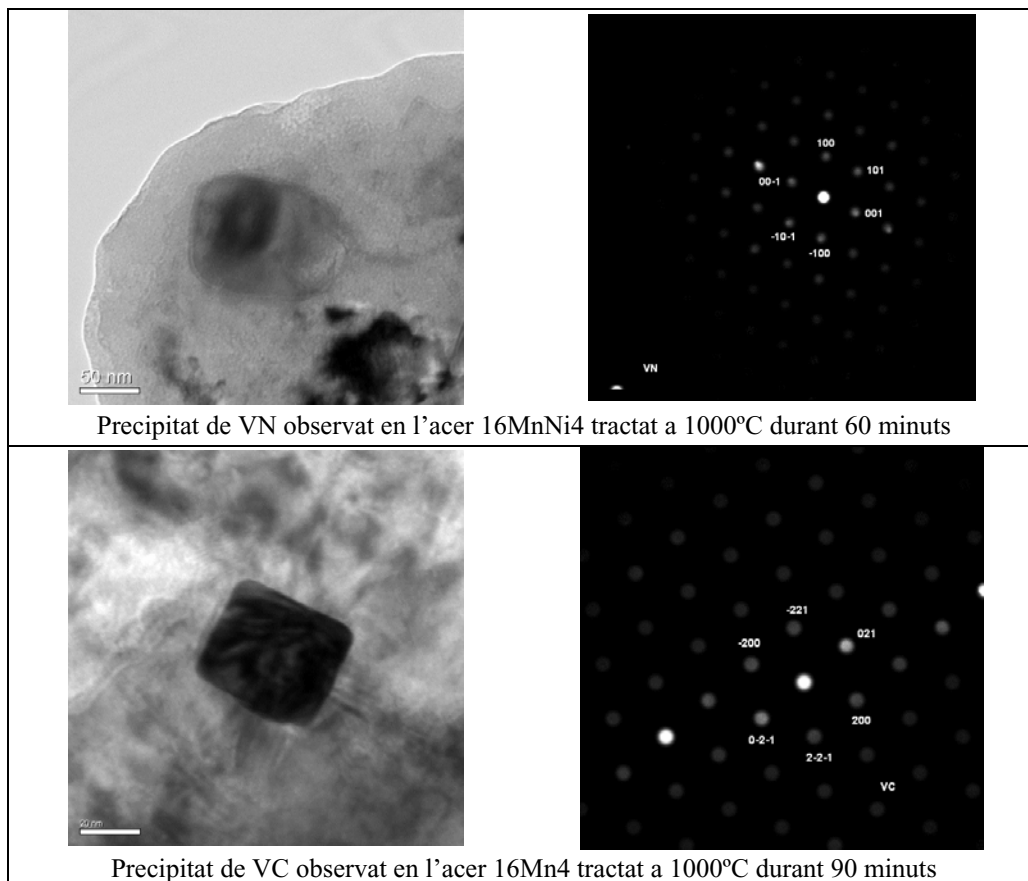
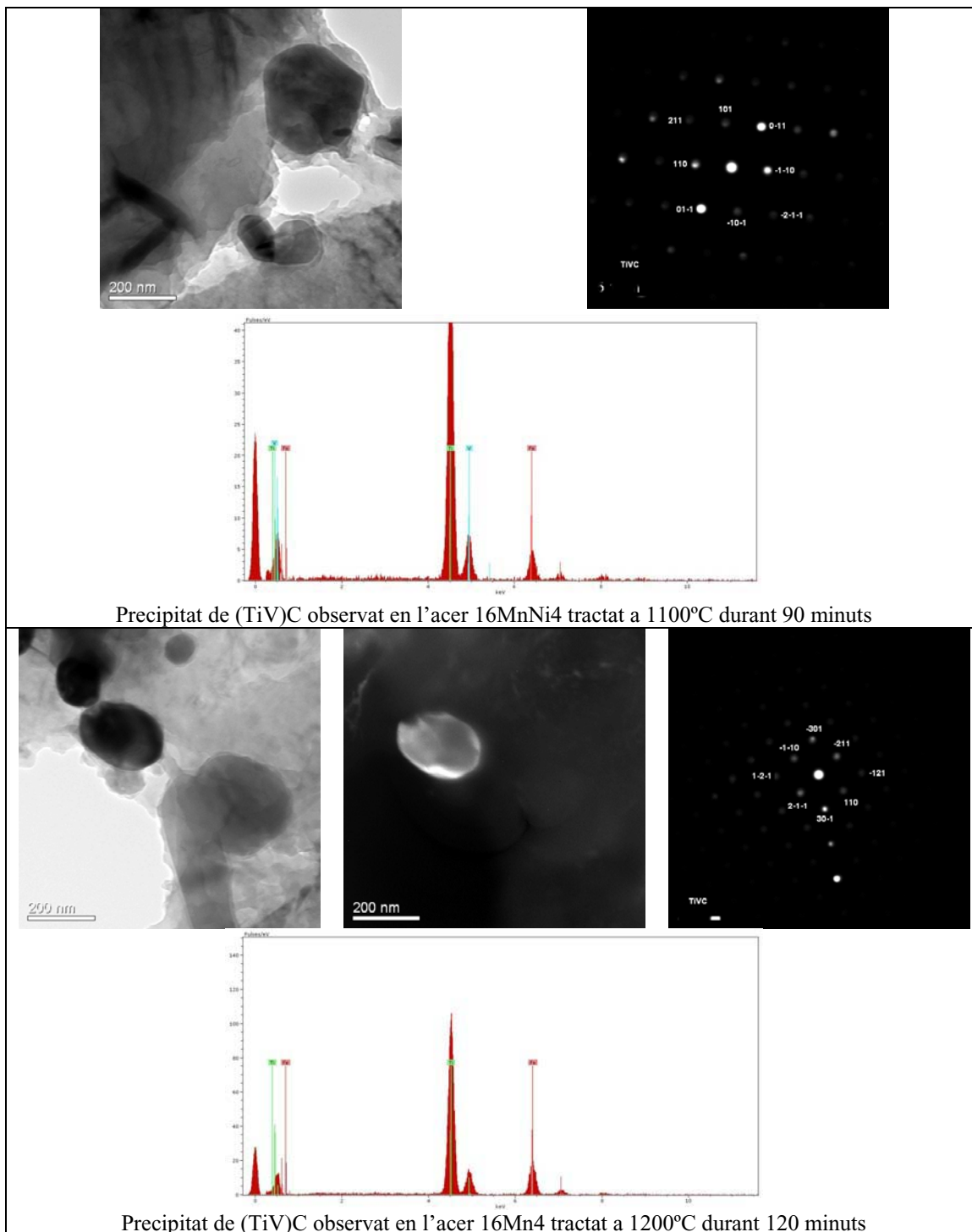


Figura 2. Precipitats de Vanadi observats a temperatures inferiors a 1050°C d'austenització.

Però els precipitats de VC i VN simples són poc freqüents en les diferents mostres. Més comunament el Vanadi s'ha trobat combinat amb el Titani, formant-se precipitats de (TiV)C (Figura 3).



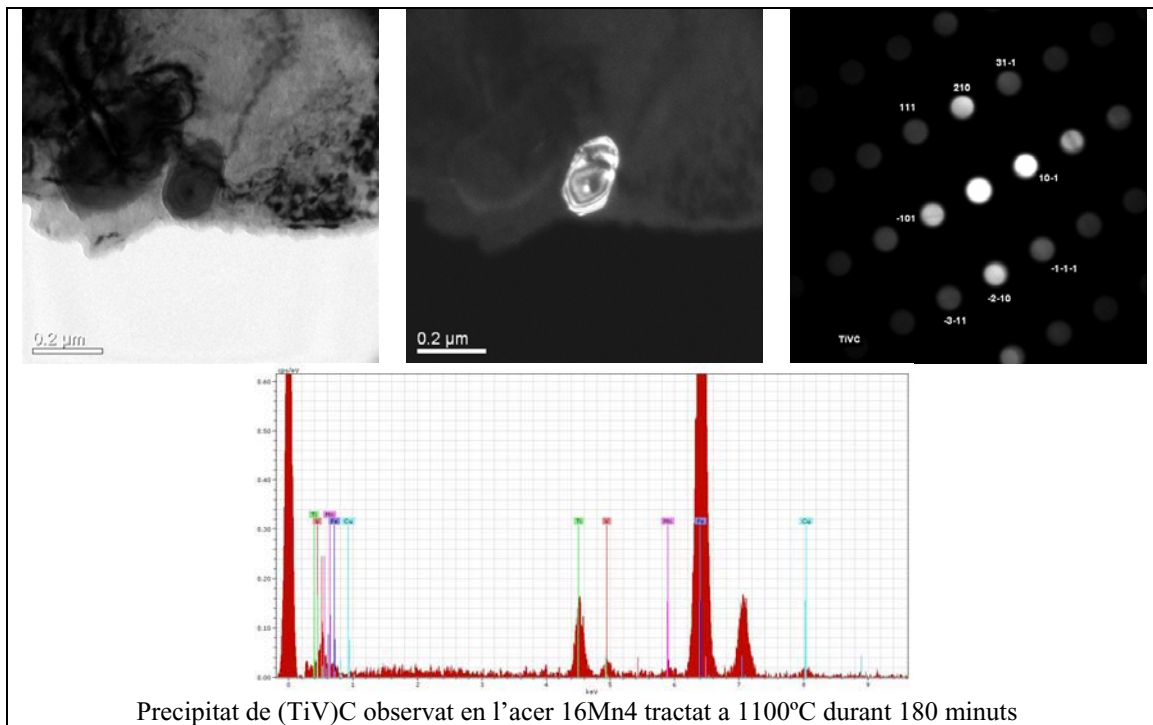
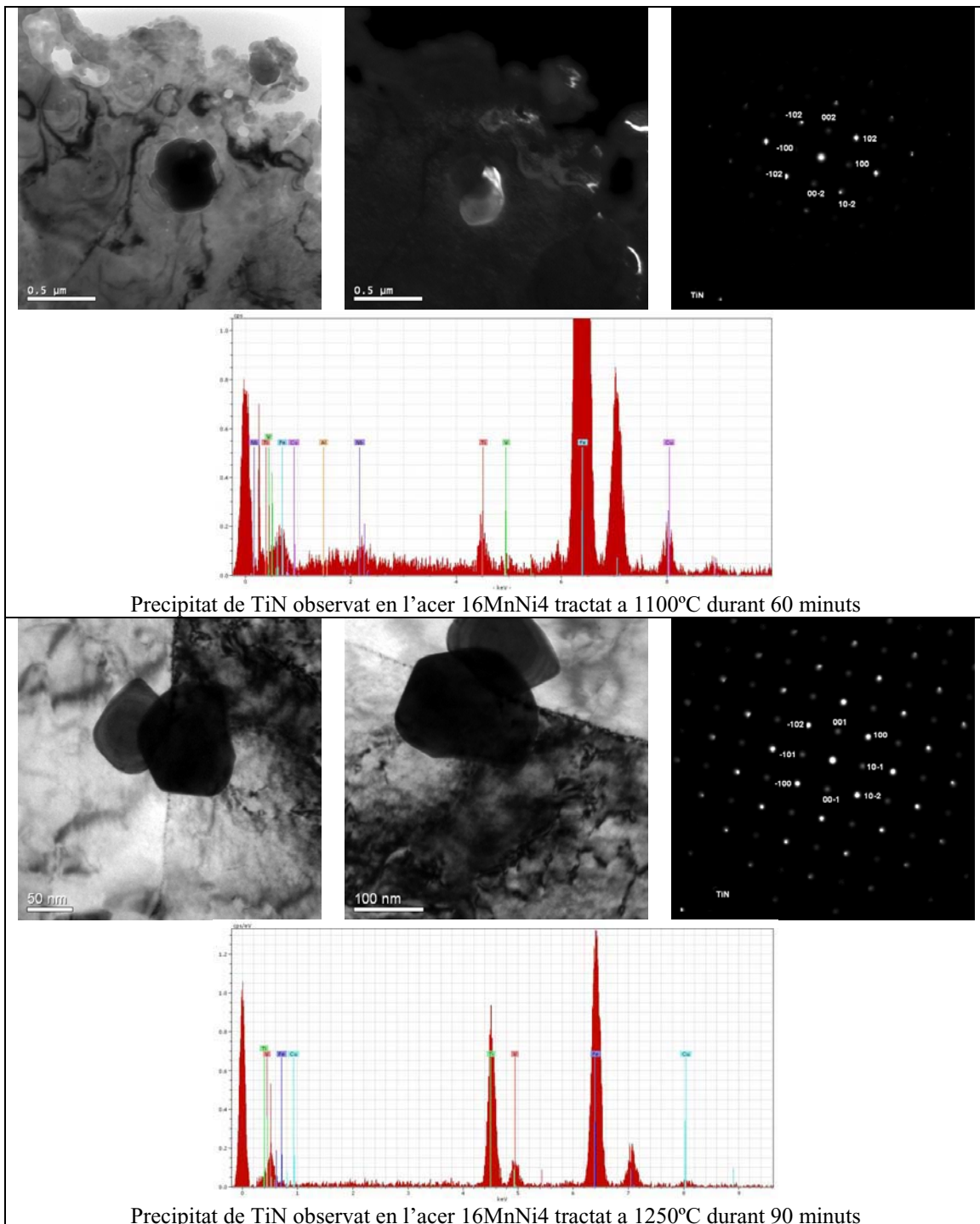


Figura 3. Precipitats de (TiV)C observats en els acers estudiats després d'austenització i tremp en aigua.

S'observa com per mitjà de microanàlisi es fa difícil el discernir la presència de Vanadi en els precipitats observats i per això resulta crítica la indexació de patrons per a identificar el precipitat en qüestió.

Majoritàriament per a totes les mostres i per als dos acers s'han trobat precipitats de Nitrur de Titani (TiN) (Figura 4). La presència d'aquests precipitats era d'esperar ja que el TiN és un dels precipitats que presenta una major temperatura de solubilització, superior a les temperatures de tractament utilitzades.



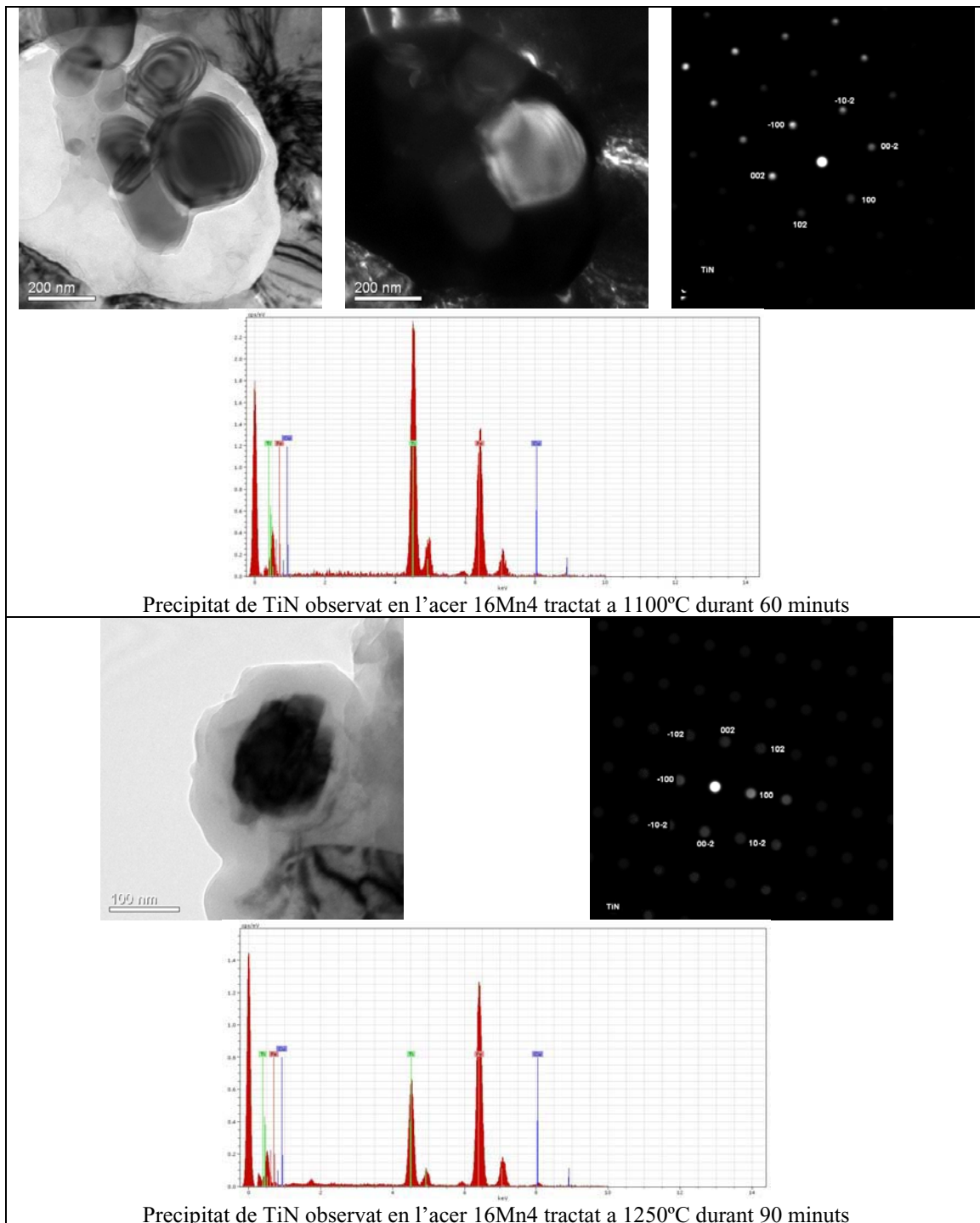
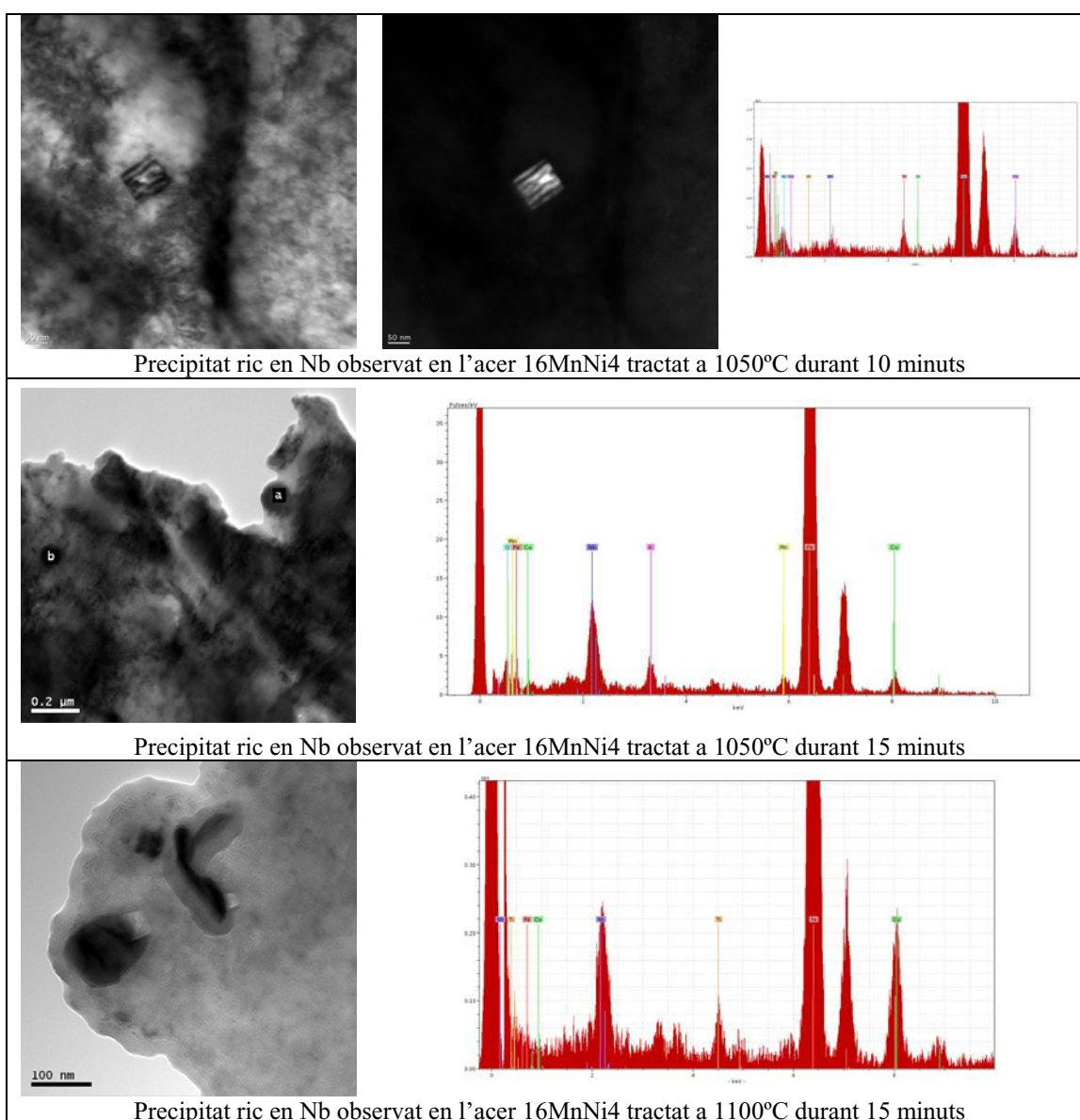
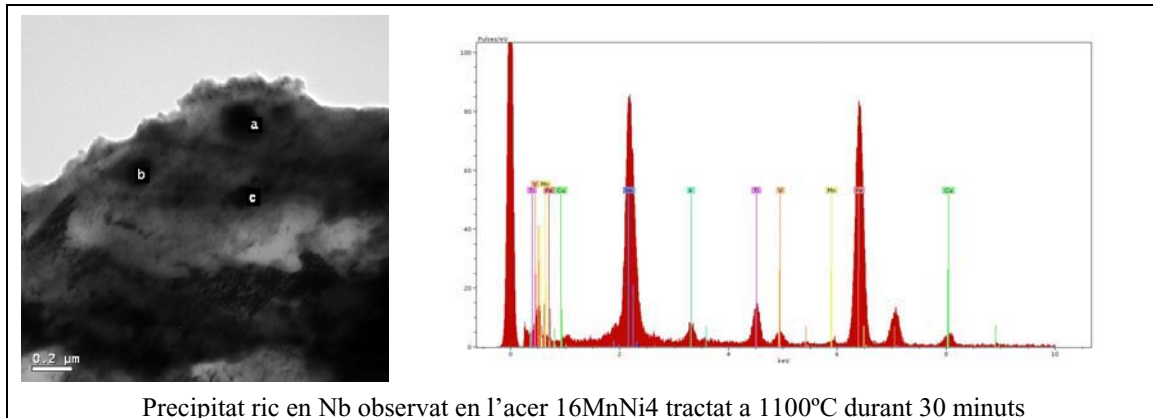


Figura 4. Precipitats de TiN observats en els acers estudiats després d'austenització i tremp en aigua.

A més en el cas de l'acer 16MnNi4 que és l'únic dels dos acers estudiats que conté Niobi, s'han trobat precipitats d'aquest aleant. Aquests precipitats s'han trobat en les mostres tractades per sota dels 1100°C i han estat poc freqüents. A més no s'ha fet possible el registrar cap patró de difracció indexable, per la qual cosa per a la identificació només es disposa de la microanàlisi EDX (Figura 5). El fet que a temperatures superiors als 1100°C no s'observi la seva presència fa pensar que es tracte de Nitrurs de Niobi (NbN) que segons el model de carburs i nitrurs simples solubilitzava a 1073°C.





Precipitat ric en Nb observat en l'acer 16MnNi4 tractat a 1100°C durant 30 minuts
Figura 5. Precipitats rics en Niobi observats en els acers estudiats després d'austenització i tremp en aigua.

III.2.4. CONCLUSIONS PARCIALES

D'acord amb els resultats i la discussió realitzada es conclou sobre la caracterització del procés de creixement del gra austenític que:

1. En funció de la temperatura s'han identificat dos tipus de creixement de gra, homogeni (associat a un creixement de gra normal) i heterogeni (associat al creixement anormal o recristal·lització secundària). S'ha caracteritzat la condició de creixement anormal per a un valor del paràmetre d'heterogeneïtat superior a 0,9 per als dos acers estudiats.
2. Per a tots els temps de tractament es compleixen dos intervals de creixement amb diferent magnitud en el valor del tamany de gra, produint-se un salt bruscat a una temperatura de 1200°C per a temps curts (5-30 minuts) i de 1150°C per a temps llargs (a partir de 60 minuts) per a l'acer 16MnNi4, i a una temperatura de 1150°C per a temps curts (5-10 minuts), de 1100°C per a temps mitjans (15-60 minuts) i de 1050°C per a temps llargs (a partir de 60 minuts) per a l'acer 16Mn4.

3. El tractament tèrmic òptim per mitjà del qual s'aconsegueix un menor tamany de gra homogeni és el realitzat a 1050°C durant 30 minuts per a l'acer 16MnNi4, i a 1000°C i 15 minuts per a l'acer 16Mn4.

4. Per a ambdós acers, a temps de tractament curts i temperatures menors (1050-1150°C) la anormalitat en el tamany de gra ve originada per la texturització del material de partida que provoca una recristal·lització (tamany de gra de 10 micres) en determinades zones del material (aquelles amb un 20% de deformació), mentre que en altres es produeix creixement de gra. En el cas de l'acer 16MnNi4, a més de la recristal·lització, per a les temperatures de 1100°C i 1050°C a temps curts es produeix la solubilització de VC (1100°C) i VN (1150°C) per efecte cinètic, factor que també desencadena creixement anormal de gra.

5. En el cas de l'acer 16MnNi4, a 1200°C i temps de tractament curts (control cinètic) el creixement anormal és a causa de la dissolució de precipitats de TiC i VN. Durant tractaments prolongats (control termodinàmic) i temperatures de 1050°C i 1100°C, l'aparició de creixement anormal s'assigna a la dissolució dels precipitats de VN (1050°C) i de NbN (1100°C). A temps llargs i temperatures de 1150°C i 1200°C no es produeix creixement anormal ja que no hi ha cap precipitat que solubilitza a aquesta temperatura segons el model de carburs i nitrurs simples.

6. En el cas de l'acer 16Mn4, per a la temperatura de 1100°C i temps curts (control cinètic) el creixement anormal és a causa de la dissolució de precipitats de VN (1134°C) per efecte cinètic. Durant tractaments prolongats (control termodinàmic) i temperatures de 1100°C i 1150°C, l'aparició de creixement anormal s'assigna a la dissolució dels precipitats de VC (1080°C) i de VN (1134°C), respectivament. A les temperatures de 1200°C, 1250°C i 1300°C no es produeix creixement anormal per a cap dels temps, ja que no hi ha cap precipitat que solubilitza a aquesta temperatura segons el model de carburs i nitrurs simples.

7. L'anàlisi de carburs i nitrurs simples constitueix una bona aproximació per a donar explicació al procés de creixement anormal. No obstant, no justifica, per exemple, per a l'acer 16MnNi4 el creixement anormal produït a 1250°C pel que seria necessari el tractament de carbonitrurs complexos que reflexa de forma més fidedigna la realitat del que succeeix en el material sotmès a austenitzacions prolongades.

8. S'han obtingut exponents cinètics amb valors diversos. Els valors superiors als predits per Atkinson (6-8) han estat associats a efecte d'inhibició de creixement de gra.

9. Cada una de les etapes involucrades en el procés de creixement de gra es caracteritza per presentar un diferent valor en l'energia d'activació, fenomen que s'observa per mitjà de les variacions en el pendent de les gràfiques $\ln(D-D_0)$ enfront de $1000/T$, ja que aquest pendent està relacionat amb el valor de l'energia d'activació. És per això que cada tram de la representació diferenciat pel seu pendent, correspon a una etapa diferent en tal procés.

10. Per mitjà de TEM es corrobora la presència dels precipitats predits pel model de carburs i nitrurs simples, de manera que per a ambdós acers a temperatures d'austenització inferiors a 1050°C s'han trobat precipitats de VC i VN, encara que majoritàriament el V s'ha trobat combinat amb el Ti formant compostos de (TiV)C. També en els dos acers per a totes les mostres sotmeses a diferents temperatures d'austenització s'han trobat TiN. A més per a l'acer 16MnNi4 s'han trobat precipitats rics en Niobi a temperatures inferiors a 1100°C el que fa pensar que es tracti de NbN.

Referències

- [1] BURKE, J.E. and TURNBULL, D., Prog. Met. Phys., Vol.3 (1952) 220
- [2] ATKINSON, H.V., Acta Metall., Vol.36 n.31 (1988) 469-491
- [3] SIMPSON, C.J ,AUST, K.T and WINEGARD,W.C., Met. Trans A, vol.2A (1971) 987-991