



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.3. DIAGRAMES CCT

A causa de la necessitat industrial d'obtenir estructures millorades a un cost el més baix possible, cal destacar la importància dels diagrames CCT (Continuous Cooling Transformation, Transformació per refredament continu). Amb aquesta finalitat s'ha realitzat un estudi dilatomètric, estructural i de propietats d'aquests acers a unes velocitats de refredament compreses entre els 80 i els 0,125°C/s.

III.3.1. ANÀLISI DELS REGISTRES DILATOMÈTRICS

Els assajos s'han realitzat en triple versió, a una velocitat d'escalfament convencional (0,5°C/s) fins a la temperatura d'austenització de 1050°C i 1000°C per a l'acer 16MnNi4 i 16Mn4 respectivament, ambdós mantingudes durant un temps de 5 minuts.

La corba típica obtinguda és la que es mostra en la Figura 1, corresponent a un refredament de 0,125°C/s.

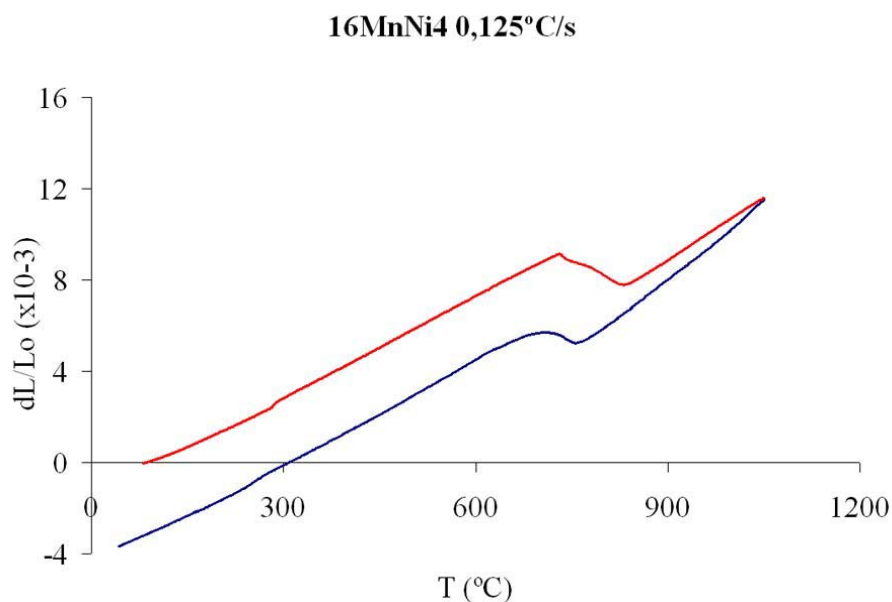


Figura 1. Registre dilatomètric on en vermell s'observa la corba corresponent a l'escalfament i en negre la de refredament.

III.3.1.1. Escalfament Continu

La variació del canvi de longitud relatiu en funció de la temperatura ($DL/L_0 = f(T)$) mostrat a la corba dilatomètrica de la Figura 2 reproduïx la contracció patida pels acers objecte d'estudi durant l'escalfament continu de la seva microestructura original (formada per ferrita i carburs).

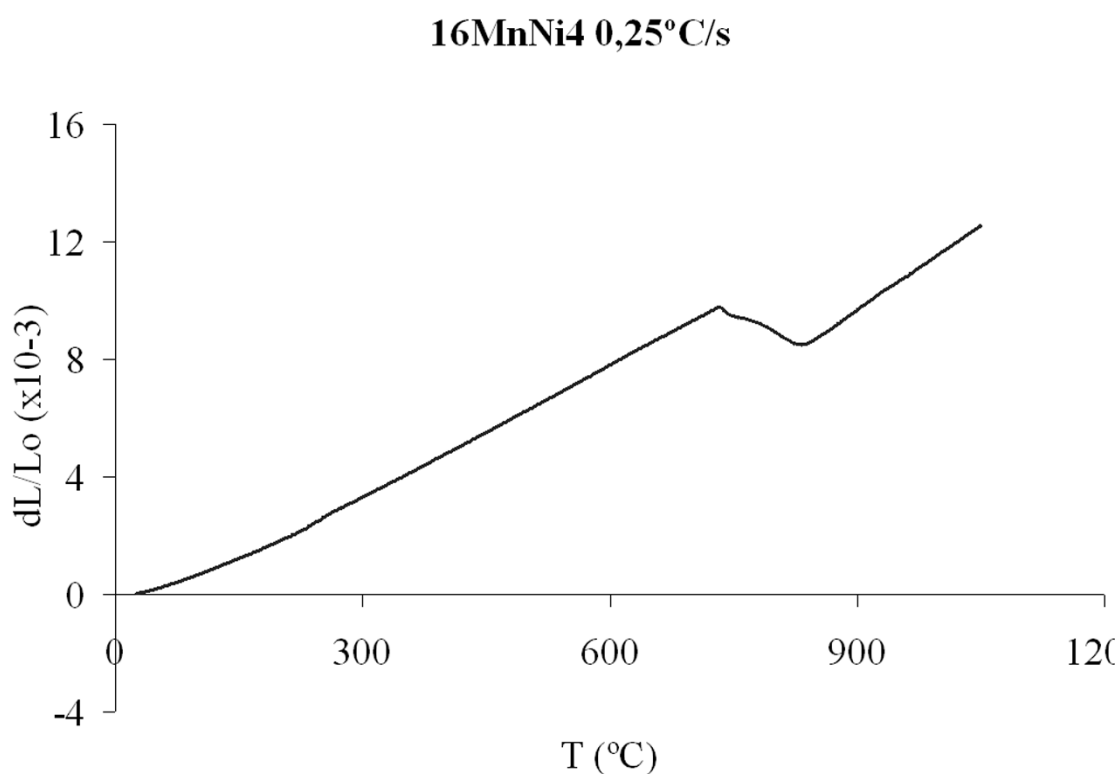


Figura 2. Corba de dilatació de l'acer 16MnNi4 obtinguda a una velocitat d'escalfament de 0,25°C/s.

La formació d'austenita té lloc entre les temperatures Ac_1 i Ac_3 que representen, respectivament, la temperatura a què la ferrita més la cementita comencen i acaben la seva transformació a austenita.

La temperatura d'inici de transformació Ac_1 es defineix com la temperatura a què l'expansió tèrmica lineal, representada gràficament per la funció $DL/L_0 = f(T)$, es desvia de la linealitat. Aquest comportament està causat per la contracció en volum associada a la formació d'austenita, que en primer lloc compensa i més tard inverteix la tendència a expandir-se de l'acer sotmès a increments de temperatura. La localització del punt en què es produeix la desviació s'obté extrapolant la zona lineal de la corba d'expansió. Així mateix, la temperatura de finalització de la transformació, Ac_3 , es determina per extrapolació de la porció lineal de la corba després de la transformació.

En l'observació de la corba de dilatació obtinguda en la Figura 2 s'aprecia que no hi ha diferenciació entre la transformació de ferrita a austenita i la dissolució de les partícules de cementita (per a detectar aquesta seria necessari emprar dilatometria d'alta resolució [1]). Així, els límits de la transformació $\alpha \rightarrow \gamma$ es delimiten perfectament a través del canvi de pendent de les corbes de dilatació.

Per tant, en els registres d'escalfament s'aprecia únicament una transformació, la de la microestructura original (ferrita i cementita) a austenita, de manera que s'ha procedit al càlcul de les temperatures Ac_1 (inici del canvi de fase austenítica durant l'escalfament) i Ac_3 (fi d'aquest). Els resultats en quant a temperatures Ac_1 i Ac_3 obtinguts a partir dels registres dilatomètrics són els que es mostren en la Taula 1.

v (°C/s)	16MnNi4		16Mn4	
	Ac1	Ac3	Ac1	Ac3
80	734	835	734	831
70	722	831	742	829
60	725	828	741	835
50	728	831	736	833
40	731	826	740	829
18	737	827	737	831
6	726	830	735	830
4	729	831	741	831
1	728	823	739	833
0,5	732	829	736	829
0,25	729	823	733	828
0,125	733	814	742	834

Taula 1. Temperatures Ac_1 i Ac_3 calculades a través dels registres dilatomètrics

El tram lineal en què es produeix l'expansió tèrmica de la microestructura inicial permet el càlcul del seu coeficient d'expansió tèrmica lineal. Per tant, a partir d'aquests registres és possible també obtenir el coeficient d'expansió tèrmica de la microestructura original, sent $\alpha = DL/L_0\Delta T$. Així el coeficient d'expansió tèrmica dels acers estudiats es mostra en la Taula 2.

	16MnNi4	16Mn4
v (°C/s)	a (x10⁻⁵ °C⁻¹)	a (x10⁻⁵ °C⁻¹)
80	1,42	1,43
70	1,40	1,49
60	1,43	1,42
50	1,36	1,43
40	1,50	1,44
18	1,48	1,40
6	1,58	1,47
4	1,50	1,52
1	1,47	1,42
0,5	1,54	1,45
0,25	1,42	1,42
0,125	1,44	1,43
Mitjana	1,46 ± 0,06	1,44 ± 0,03

Taula 2. Coeficients d'expansió tèrmica (lineals) de les mostres assajades.

Els valors obtinguts són $1,46 \times 10^{-5} \text{ °C}^{-1}$ i $1,44 \times 10^{-5} \text{ °C}^{-1}$ per a l'acer 16MnNi4 i 16Mn4 respectivament. Es troba documentat que tal paràmetre per a un acer completament ferrític és $1,2 \times 10^{-5} \text{ °C}^{-1}$ [2], destacant-se així que el comportament de la microestructura sense tractament d'aquest acer és majoritàriament ferrítica (tal com s'aprecia en la caracterització inicial del material de partida) atribuint-se la desviació del valor experimental a la presència de constituent perlític en l'estructura.

III.3.1.2. Refredament Continu

A velocitats ràpides de refredament (és a dir entre 80°C/s i 40°C/s), la corba de refredament és la que es mostra en la Figura 3. En aquest registre s'aprecia la presència d'una expansió de volum, que en aquest cas pertany a la transformació d'austenita en martensita.

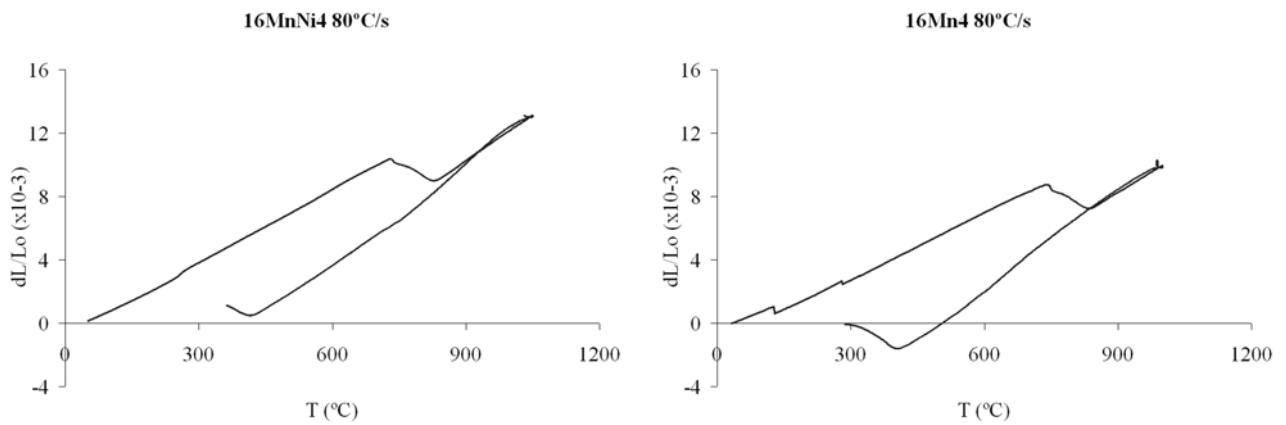


Figura 3. Corba dilatomètrica a 80°C/s.

A velocitats intermèdies (entre 40 i 4°C/s) la corba és la que apareix en la Figura 4. L'expansió volumètrica observada correspon a la transformació de l'austenita en bainita.

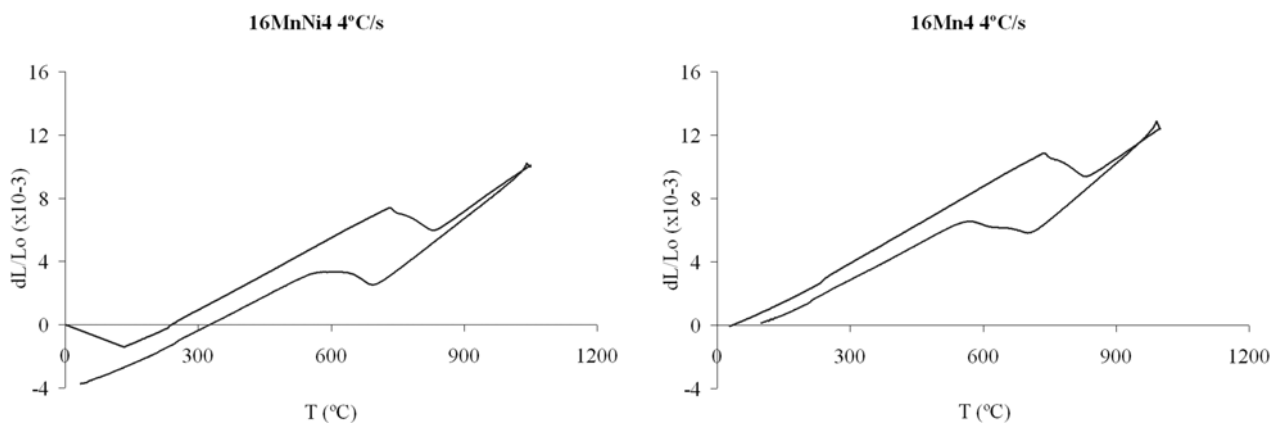


Figura 4. Corba dilatomètrica a 4°C/s.

Quan es produeix un refredament lent de les peces (inferior a 1°C/s), el registre obtingut és el que es mostra en la Figura 5. L'expansió observada es deu a la transformació ferrítico-perlítica.

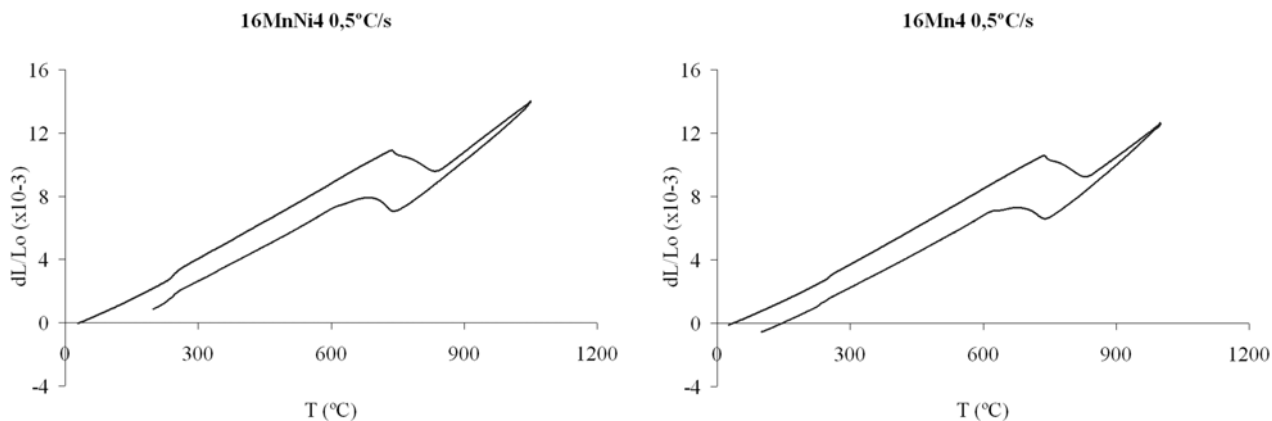


Figura 5. Corba dilatomètrica a 0,5°C/s.

Les temperatures d'inici de transformació bainítica, martensítica i ferrítico-perlítica són, respectivament, les temperatures a què la contracció tèrmica mostrada per la corba dilatomètrica es desvia de la linealitat a causa de l'expansió volumètrica associada a la transformació martensítica primer, la bainítica després i, finalment, la ferrítico-perlítica. Les temperatures calculades, d'aquesta manera, són les que es mostren en la Taula 3.

v (°C/s)	16MnNi4						16Mn4					
	Ms	Mf	Bs	Bf	F+Ps	F+Pf	Ms	Mf	Bs	Bf	F+Ps	F+Pf
80	406	273					415	293				
70	410	314					420	302				
60	408	318					423	327				
50	400	329					400	321				
40	398	350	570	461			405	347	538	463		
18			630	506					626	483		
6			698	605					700	556		
4			700	609					711	622		
1					731	660					741	649
0,5					744	673					745	664
0,25					759	681					756	679
0,125					762	698					765	698

Taula 3. Temperatures de transformació avaluades a partir dels registres dilatomètrics.

Respecte a les temperatures de transformació avaluades a partir dels registres dilatòmètrics, s'observa que augments en la velocitat de refredament provoquen desplaçaments en les temperatures de transformació cap a valors més baixos. A excepció dels valors per a Ms en els que no s'observa aquesta disminució, sinó que tendeix a ser més constant.

III.3.1.3. Càlcul de l'Energia d'Activació a partir dels registres dilatòmètrics

S'ha determinat l'energia d'activació (Q) a partir dels registres dilatòmètrics aplicant el Mètode de Kissinger.

El mètode de Kissinger [3] és el més utilitzat per a la determinació de l'energia d'activació que es troba a partir de la dependència existent entre la temperatura de transformació T_m i la velocitat del procés θ , segons l'equació 2.

$$\ln\left(\frac{\theta}{T_m^2}\right) = -\frac{(1-M)Q}{RT_m} - N + \ln\left(\frac{k_0 Q}{R}\right) \quad (\text{ec.2})$$

on M i N són constants tabulades a partir de regressió computacional en la bibliografia [4] segons rangs de valors per a la relació Q/RT_m . Encara que el negligir el valor de M dins de l'equació 2 només genera errors menors al 3%.

Per tant per mitjà de la representació gràfica entre els valors de $\ln(\theta/T_m^2)$ i $1/T_m$, i a partir del pendent de la recta obtinguda, és possible la determinació de l'energia d'activació de la transformació considerada.

Així a partir dels valors de velocitats i temperatures de transformació obtingudes a partir dels registres dilatòmètrics i mostrades en la Taula 3, es poden determinar les energies d'activació per a la transformació martensítica i bainítica, tal com s'indiquen en la Taula 4. En canvi, per a la transformació ferrítico-perlítica i pel fet que coexisteixen dos fases en l'estructura, no s'han fet càlculs d'energia d'activació perquè hi ha contribució de les dos fases.

<i>Mètode de Kissinger</i>	Q (KJ/mol)	
	<u>Mf</u>	<u>Bf</u>
<i>Acer 16MnNi4</i>	16,1	17,4
<i>Acer 16Mn4</i>	14,9	15,9

Taula 4. Valors d'Energia d'activació (Q) calculats pel mètode de Kissinger a partir dels registres dilatomètrics per a la transformació Mf i Bf.

S'observen similituds entre els valors d'energia d'activació per als dos acers ja que ambdós presenten el mateix contingut en carboni, i tampoc s'observen grans diferències entre els valors per a la transformació Mf i Bf. Això pot tenir el seu origen en què l'inici d'ambdós transformacions sigui a causa d'un mateix procés de cisalla.

Sobre la influència del contingut en carboni de l'acer estudiat sobre el valor de l'energia d'activació de la transformació bainítica, s'observa com els valors obtinguts i comparats amb els trobats en la bibliografia per a majors continguts en carboni, presenten una tendència lineal en què el valor de l'energia d'activació augmenta a l'incrementar-se el contingut en Carboni. Així, un procés tan simple com la difusió del Carboni en la matriu pot ser associat amb l'energia d'activació de la transformació bainítica. Cal destacar que aquesta tendència es compleix per a un elevat rang de composicions, de manera que acers de contingut baix i mig en Carboni (hipoeutectoides), eutectoides, i de contingut elevat (hipereutectoides) presenten una mateixa dependència de l'energia d'activació, indicant que el mecanisme de transformació és idèntic, independentment del contingut en Carboni.

La Figura 6 mostra aquesta dependència lineal entre el contingut en carboni i l'energia d'activació de la transformació bainítica.

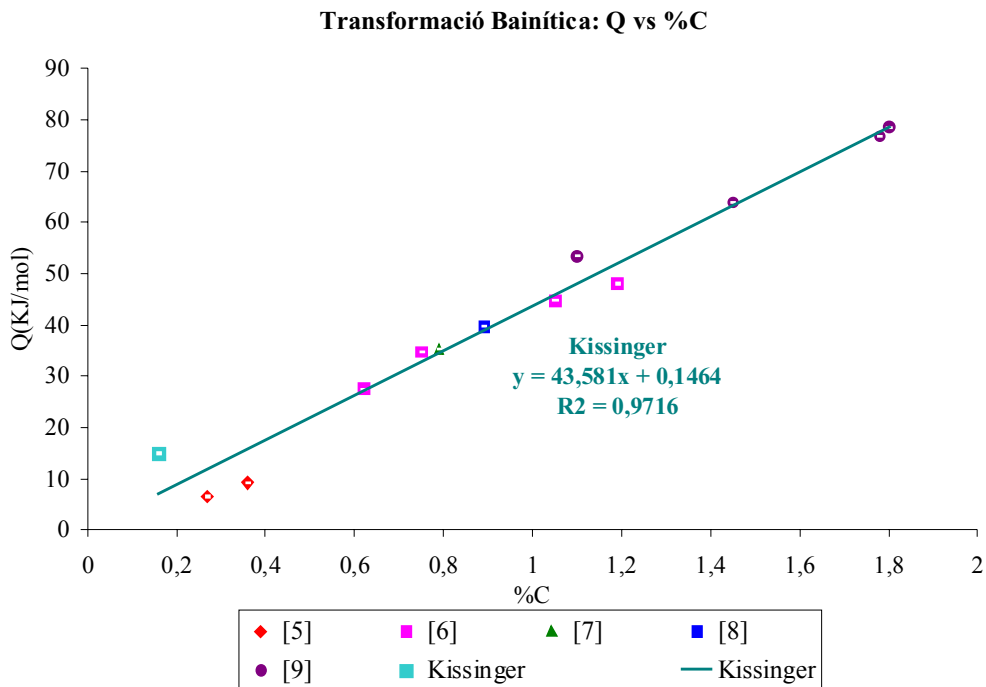


Figura 6. Representació de l'energia d'activació en funció del contingut en Carboni per a la transformació bainítica [5-9]

III.3.1.4. Diagrama de refredament continu (CCT) experimental

Aquests diagrames són una representació gràfica de les dades de temps i temperatura corresponents a les diverses transformacions que tenen lloc en un acer a causa de l'aplicació de cicles tèrmics. Els diagrames CCT serveixen pel propòsit de representar les característiques de transformació d'acers tractats no isotèrmicament i de revelar el paper dels elements d'aleació influenciant les microestructures dels acers. Respecte a la descomposició de l'austenita, aquests diagrames poden dividir-se, almenys, en dos corbes C separades, una que representa les transformacions amb difusió (ferrita i perlita) i l'altra, les reaccions sense difusió.

En aquests diagrames, és important definir el tamany de gra austenític inicial, ja que aquest té un efecte significatiu sobre les cinètiques de transformació de les diferents fases. En aquest cas el tamany de gra inicial és de 16 i 17 μm per a l'acer 16MnNi4 i 16Mn4 respectivament.

Els diagrames CCT experimentals obtinguts per anàlisi dels registres dilatomètrics es mostren en la Figura 7.

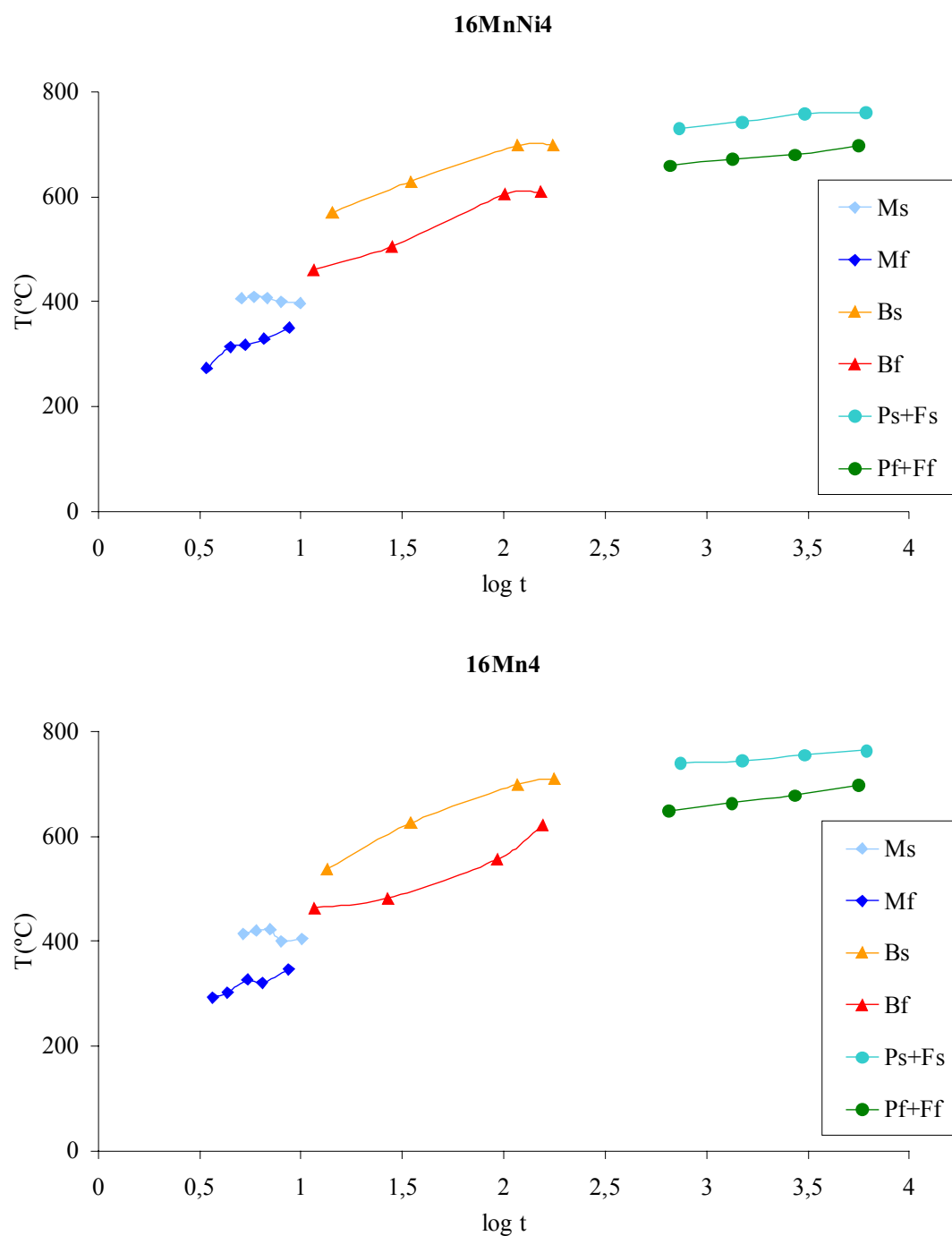


Figura 7. Diagrames CCT per als acers estudiats.

III.3.2. DETERMINACIÓ DE LES TEMPERATURES TEÒRIQUES DE TRANSFORMACIÓ

S'ha dut a terme una determinació de les temperatures de transformació teòriques segons les equacions:

- Temperatura crítica superior Ac_3 [10] (temperatura final de transformació de la ferrita en austenita ($\alpha \rightarrow \gamma$). Es calcula tenint en compte el caràcter alfa i gamma dels elements aleants i impureses residuals).

$$Ac_3(^{\circ}C) = 910 - 203\sqrt{(\%C)} - 15,2(\%Ni) + 44,7(\%Si) + 104(\%V) + 31,5(\%Mo) + 13,1(\%W) \quad (\text{ec.1})$$

- Temperatura eutectoide A_e [11]

$$A_e(^{\circ}C) = 723 - 10,7(\%Mn) - 16,9(\%Ni) + 29,1(\%Si) + 16,9(\%Cr) + 6,4(\%W) \quad (\text{ec.4})$$

- Temperatura martensítica inicial M_s (temperatura a què s'ha produït ja la transformació de l'1% de la martensita).

$$M_s(^{\circ}C) = 539 - 423(\%C) - 30,4(\%Mn) - 17,7(\%Ni) - 12,1(\%Cr) - 7,5(\%Mo) \quad (\text{ec.5})$$

- Temperatura martensítica final M_f (temperatura a què s'aconsegueix un 100% de la transformació martensítica, es calcula a partir de la temperatura M_s).

$$M_f(^{\circ}C) = M_s - 215 \quad (\text{ec.6})$$

- Temperatura d'inici de transformació de bainita B_s (temperatura a què s'inicia la transformació bainítica) [12].

$$B_s(^{\circ}C) = 830 - 270(\%C) - 90(\%Mn) - 37(\%Ni) - 70(\%Cr) - 83(\%Mo) \quad (\text{ec.7})$$

- Temperatura bainítica final B_f (temperatura a què s'aconsegueix el fi de la transformació bainítica) [13].

$$B_f(^{\circ}C) = B_s - 120 \quad (\text{ec.8})$$

$$B_{50} (^{\circ}C) = B_s - 50 \quad (\text{ec.9})$$

- Temperatura del nas perlítica en la transformació isotèrmica (també es veu influenciada per la composició de l'acer) [13].

$$T(^{\circ}C) = 650 - 11(\%Mn) - 17(\%Ni) + 17(\%Cr) \quad (\text{ec.10})$$

Les temperatures així calculades per als dos acers estudiats es mostren en la Taula 5.

	T(°C)							
	Ae	Ac3	Ms	Mf	Bs	Bf	B50	T
16MnNi4	714	835	429	304	671	551	621	636
16Mn4	712	839	430	305	671	551	621	632

Taula 5. Temperatures teòriques de transformació determinades per als dos acers estudiats.

Si comparem els valors calculats (Taula 5) amb els determinats experimentalment (Taula 3) s'observa com l'error comès és petit per a tots els casos, la qual cosa indica que en les condicions aplicades, les equacions mostren una bona aproximació als valors experimentals.

L'única diferència existent entre els valors experimentals i els teòrics és que en les equacions emprades per al càlcul teòric de les temperatures de transformació, els elements que es consideren com influents en el comportament de les corbes són majoritàriament els que influeixen en la templabilitat. Així no s'ha tingut en compte la influència dels elements de microaleació com a Titani, Niobi, Vanadi o Alumini per considerar-se minoritaris, la qual cosa pot portar a les diferències observades entre els valors experimentals i els teòrics.

III.3.3. CONCLUSIONS PARCIAIS

A partir dels resultats obtinguts en aquest capítol s'estableixen les següents conclusions parcials:

1. A partir de les corbes d'escalfament és possible trobar el valor del coeficient d'expansió tèrmica, trobant-se valors d' $1,46 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ i $1,44 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ per a l'acer 16MnNi4 i 16Mn4 respectivament, valors corresponents a una microestructura majoritàriament ferrítica amb presència de constituent perlític.

2. A partir de les corbes de refredament s'observa com a velocitats ràpides de refredament (entre 80°C/s i 40°C/s) es produeix la transformació d'austenita en martensita, a velocitats intermèdies (entre 40 i 4°C/s) la transformació de l'austenita en bainita, i a velocitats de refredament lent (inferior a 1°C/s) la transformació ferrítico-perlítica.

3. Per mitjà del Mètode de Kissinger s'han trobat els valors d'energia d'activació de la transformació martensítica i bainítica, trobant-se valors molt semblants per als dos tipus de transformació sent indicatiu d'un inici comú que involucra un procés de cizalladura. Els valors obtinguts han sigut de 16 i 17 KJ/mol en el cas de l'acer 16MnNi4, i de 15 i 16 KJ/mol en el cas de l'acer 16Mn4, per a la transformació martensítica i bainítica respectivament. A més si correlacionem els valors obtinguts d'energia d'activació per a la transformació bainítica amb altres amb continguts mitjans i alts en carboni, s'observa un molt bon ajust a una dependència lineal entre contingut en carboni i energia d'activació de la transformació.

4. Els valors de temperatura de transformació experimentals i els obtinguts per mitjà d'aplicació de les equacions teòriques s'ajusten correctament. Les diferències observades se deuen al fet que estes equacions tan sols consideren els elements que afecten la templeabilitat de l'acer, sense considerar el possible efecte que els elements de microaleació poden tenir en el valor d'estes temperatures.

Referències

- [1] GARCÍA DE ANDRÉS, C et al. *Mat. Characterization*, 48 (2002), 101-111
- [2] CHILD, H.C, *Heat Treat. Met.*, Vol.4 (1981) 89-94
- [3] KISSINGER, H.E., *Analyt. Chem*, 29 (1957) 1702
- [4] EON-SIK LEE and YOUNG G. Kim, *Acta metall mater*, Vol 38 No 9 (1990) 1677-1686
- [5] VIZCAÍNO, S., *Caracterización estructural y de propiedades mecánicas de aceros microaleados de contenido medio en carbono con estructura bainítica*, Tesis Doctoral 2003
- [6] RADCLIFFE, S.V and ROLLASON, E.C. *J. Iron & Steel Inst.*, Vol.191 (1959) 56-65
- [7] WHITE, J.S and OWEN, W.S. *J. Iron & Steel Inst.*, Vol.195 (1960) 79-82
- [8] HAWKINS, H.J and BARFORD, J. J. *J. Iron & Steel Inst.*, Vol.210 (1972) 97-105
- [9] OKAMOTO, H and OKA, M. *Met. Trans A*, vol.17A (1986) 1113-1120
- [10] ANDREW, K.W. *Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures*. *J. Iron Steel Inst.* (1965) 721-727
- [11] MURRY, G. *Consequences a prendre en compte a la suite de substitutions d'elements d'alliage*. *Revue de Metallurgie CIT*, (1980)
- [12] HONEYCOMBE, R.W.K. "Steels, Microstructure and Properties" Ed. Edward Arnold. 1981
- [13] HAYNES, A.G. *Interrelazioni dei trattamenti isothermici e con raffreddamento continuo degli acciai a basso tenore di lega e loro significato pratico*. *Il Nickel* (1967) 125-126