



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<sup>a</sup>  
Guilemany Casadamon i del Professor Javier  
Fernández González.

*Barcelona, Maig 2007*

# ANNEXES

- Annex I: Acers Microaleats (HSLA)*  
*Annex II: Estructures Bainítiques en Acers HSLA*  
*Annex III: Nanoindentació*

*Ni la ignorancia es falta de talento, ni la sabiduría es prueba de genio*  
*Marqués de Vauvenargues*



## **ANNEX I: ACERS MICROALEATS (HSLA)**

### **AI.1. CATEGORIES I ESPECIFICACIONS DELS ACERS HSLA**

Dins d'aquesta categoria d'acers de baixa aleació hi ha moltes especificacions i graus propis dels fabricants, i fan referència al compliment d'unes propietats desitjades com a resistència, resistència a la corrosió, ... Aquest tipus d'acers no es considera com a acers aleats. El seu preu es basa ordinàriament en el preu base dels acers al carboni, i no pel preu base dels acers aleats. Els acers HSLA es venen sobre la base que compleixin unes propietats mínimes sent decisió del productor el contingut de l'aliatge.

Encara que hi ha nombroses normes i graus comercials, els acers HSLA estan dividits en set categories.

#### ***a) Acers per a exposició a l'ambient***

Es tracta d'acers amb petites quantitats d'elements aleants com coure i fòsfor que milloren el comportament enfront de la corrosió.

Els acers d'ús estructural estan recollits en l'ASTM A 242, mentre que els acers per a aplicacions estructurals pesades es recullen en l'ASTM A 588. Aquests dos acers redueixen la corrosió a partir de formar el seu propi òxid com a pel·lícula superficial. Encara que inicialment es corroeixen a la mateixa velocitat que els acers al carboni, aviat aquesta decreix, i després de diversos anys pràcticament no hi ha corrosió. La capa d'òxid és contínua i adherent, sent una barrera per a la humitat i l'oxigen. Aquest tipus d'acers no obstant no són recomanables per a exposicions a condicions industrials severes o a ambients marins, ni tampoc per a aquelles on vagi a ser submergit.

#### ***b) Acers microaleats ferítics - perlítics***

Es tracta d'acers on s'utilitzen elements d'aleació com el niobi i el vanadi per a augmentar la resistència sense augmentar els continguts en carboni o en manganès. D'aquesta manera el contingut en carboni es pot disminuir per a augmentar la soldabilitat i tenacitat ja que l'efecte d'enduriment donat pel niobi i el vanadi compensen la reducció de resistència deguda a la reducció

de carboni. Gràcies a la presència d'aquests aleants, aquest tipus d'acers arriba a tenir continguts en carboni per sota de 0,06% o fins i tot inferiors, desenvolupant límits elàstics de 485 MPa. El límit elàstic es veu incrementat per la combinació d'un tamany de gra petit desenvolupat per una controlada laminació en calent i de l'enduriment per precipitació gràcies a la presència de vanadi, niobi i titani.

També en aquest cas, en moltes especificacions no especifiquen el rang d'aleants a introduir per a aconseguir un determinat nivell de resistència. Normalment aquests acers s'especifiquen en termes d'aconseguir unes propietats mecàniques i es deixa en mans del fabricant la combinació d'elements per a aconseguir-les. Algunes especificacions com la J410 estableixen els màxims d'aleants.

### ***c) Acers perlítics laminats***

Es tracta d'un grup específic d'acers on s'augmenten les propietats mecàniques a partir de l'addició moderada d'un o diversos elements a més del carboni.

Alguns d'aquests acers són els acers al carboni - manganès que es diferencien tan sols dels acers al carboni en la quantitat de manganès.

Aquests acers una vegada laminats tenen límits elàstics de 290 a 345 MPa. No se'ls sol temperar, encara que algunes vegades s'apliquen tractaments de normalitzat, o de relaxació de tensions. Quan aquests acers s'utilitzen en estructures soldades s'ha de tenir molt en compte el procediment de soldadura. Els inconvenients d'aquests acers són sobretot que la microestructura perlítica té una transició dúctil-fràgil i que pel seu alt contingut en carboni no són molt soldables.

### ***d) Acers de ferrita acicular (Bainita de baix carboni)***

Es tracta d'acers HSLA on s'ha aconseguit que la microestructura sigui molt fina de ferrita acicular i d'elevada resistència.

S'aconsegueix a partir de la transformació per refredament d'acers amb molt baixos continguts en carboni (menys de 0,08%) encara que enduribles, per l'addició de manganès, molibdè i/o bor.

S'obtenen per refredament sobretot per aire d'acers convenientment aleats. El principal avantatge d'aquest tipus d'acers és la inusual combinació d'alts límits elàstics (de 415 a 690 MPa), alta tenacitat, i bona soldabilitat. La principal aplicació d'aquests acers és com a oleoductes i canonades en zones àrtiques.

Aquests materials que s'utilitzen per a oleoductes i canonades, tenen continguts de carboni entre 0,01 i 0,05% de carboni. Per sota de 0,01% el material afectat tèrmicament per la soldadura es fragilitza i tendeix a la ruptura induïda per hidrogen i pèrdua de ductilitat. L'addició de bor o de refredaments accelerats en línia, assegura a més d'una bona soldabilitat, elevada resistència i tenacitat.

#### ***e) Acers de doble fase***

Tenen una microestructura amb un 80-90% de ferrita i d'un 10 a un 20% d'illes de martensita disperses en la matriu. Encara que aquests acers tenen baix límit elàstics són susceptibles d'endurir a partir de ser treballats. El límit elàstic d'aquests materials va dels 310 als 345 MPa. Aquest tipus d'acer pot produir-se a partir d'acers de baix carboni per tres processos:

1. Austenització d'acers carboni manganès seguits d'un ràpid refredament.
2. Addició de formadors de ferrita com el silici i de crom, manganès i/o molibdè.
3. Acers al carboni- manganès seguit de recuit i temperat.

#### ***f) Acers lliures intersticials (IF)***

Acers amb molt baix contingut intersticial que exhibeixen excel·lent maquinabilitat, amb baix límit elàstic i alta elongació.

#### ***g) Acers amb inclusions de forma controlada***

Es tracta d'una millora molt substancial d'aquest tipus d'acers. Les inclusions de sulfurs, són plàstiques a la temperatura de laminació, i es transformen a aquestes temperatures en inclusions deformades i elongades que afecten negativament la ductilitat en la direcció perpendicular a l'espessor. L'objectiu de controlar la forma de les inclusions és aconseguir inclusions que no siguin plàstiques sigui quina sigui la temperatura de laminació.

El mètode preferit per al control de la forma és l'addició de calci - silici. També s'aconsegueix amb l'addició de terres rares com a zirconi i titani, modificant la forma de les inclusions, des de les formes elongades als petits, dispersos i quasi esfèrics glòbuls. Aquest canvi en la forma de les inclusions de sulfurs augmenta la resistència a l'impacte lateral i millora la maquinabilitat.

## **AI.2. EVOLUCIÓ HISTÒRICA**

Per a millorar les propietats de soldabilitat, conformabilitat i resistència a la fractura, en la dècada dels 50 es va començar a estudiar l'efecte que ocasionava l'addició de petites quantitats de Niobi en el comportament mecànic dels acers tradicionals. Es va aprofitar el fet que en aquella època el Niobi era un metall econòmic a causa de la gran quantitat de jaciments de tal metall que es van descobrir en aquesta època [1]. Al poc de temps ja es coneixia l'efecte d'afinatge de gra i enduriment de la matriu en l'estructura d'aquests acers a través de la formació de petits precipitats de carbur de niobi [2].

Però en aquesta l'època no sols es va estudiar l'efecte generat per l'addició de petites quantitats de niobi, sinó que en paral·lel també es va estudiar l'efecte que ocasionava l'addició de Vanadi, Titani i Alumini, obtenint-se resultats semblants amb la formació de precipitats de carburs, nitrurs i carbonitrurs.

Els acers microaleats es van generar en Gran Bretanya, en la dècada dels 60, on van aparèixer els primers acers de baix contingut en carboni que presentaven unes bones característiques de soldabilitat i un elevat límit elàstic.

Abans de la seva aparició en la indústria de la construcció s'empraven dos tipus d'acers: els de baixa resistència (límit superior de 250-400 MPa) obtinguts per laminació en calent o normalitzats i els d'alta resistència (límit elàstic superior a 560 MPa) temperats i tremps. Aquests acers presentaven una soldabilitat, conformabilitat i resistència a la fractura fràgil limitades [3].

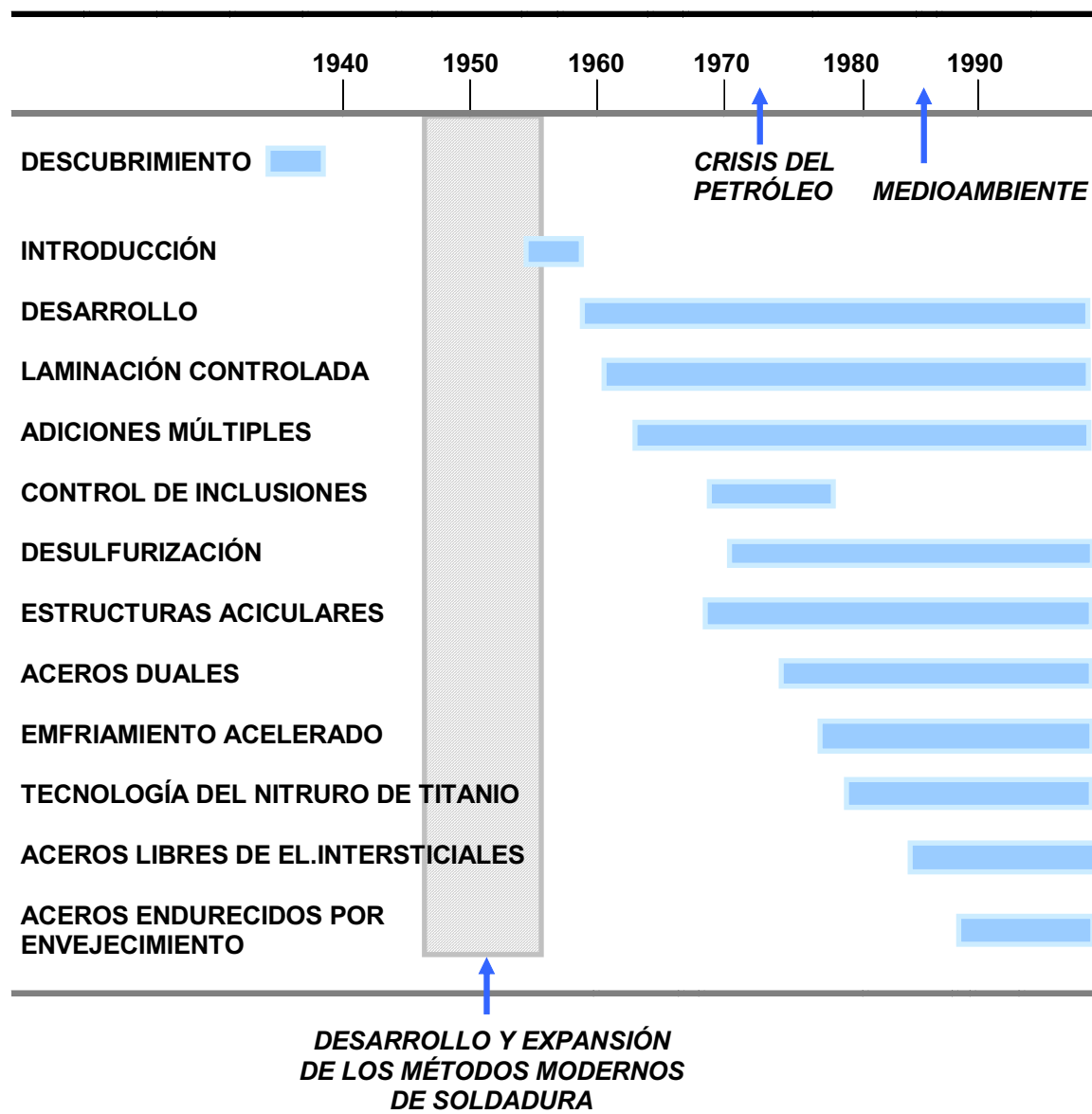
Va ser a partir de 1962 quan va sorgir el terme d'acer microaleat, per a referir-se als acers en què els elements d'aleació s'afegien en una o dos potències de deu menor del que seria en el cas d'un element d'aleació en el sentit convencional de la paraula [4].

L'evolució d'aquests acers en desenvolupament es va veure afavorida per tres esdeveniments:

- *Desenvolupament de mètodes moderns de soldadura*: la soldadura era el principal mètode de fabricació del segle passat, i amb l'aparició dels nous mètodes de soldadura es va fer necessari un augment de la resistència dels acers. Les formes convencionals (augment del contingut en Carboni i d'elements d'aleació) resultaven costoses i poc pràctiques. En canvi el desenvolupament dels acers microaleats, amb baixos continguts en carboni i, elements d'aleació i unes bones propietats, suposaven una alternativa factible i econòmica als acers convencionals.
- *Crisi del petroli, 1973*: amb l'enorme restricció de combustible en el sector industrial, es van buscar vies per a reduir el pes dels automòbils i així generar un menor consum de combustible. Així els acers microaleats, junt amb aliatges lleugers i materials polimèrics, van ser empleats en el disseny de vehicles de transport lleugers.
- *Legislació mediambiental*: al substituir un acer de baixa resistència per un altre de resistència superior es produeix una reducció en la quantitat de material requerida per a complir la mateixa funció, de manera que també es redueix el cost energètic necessari per a l'extracció i afinatge d'aquest acer. La disminució en els tonatges de producció contribueix a la reducció de la contaminació mediambiental i al compliment de la legislació ecològica vigent, cada vegada més restrictiva.

Així, el desenvolupament dels acers microaleats va continuar al llarg de les dècades veient-se influenciat pels canvis en els factors socioeconòmics i tecnològics produïts, tal com es mostra en la Figura 1.





**Figura 1.** Descubrimient i desenvolupament dels acers microaleats amb relació a l'avanç en els processos moderns de soldadura, la crisi del petroli i l'enduriment de les mesures de seguretat i mediambientals.

En l'actualitat, els acers d'alta resistència i baixa aleació continuen en permanent evolució i investigació. Així per exemple, el seu desenvolupament també s'ha vist afavorit per les exigents normatives de seguretat en el sector de l'automòbil, que requereixen unes elevades resistències a l'impacte, que de no haver estat per la lleugeresa que atorguen els acers microaleats, hagueren augmentat considerablement el pes dels vehicles.

### **AI.3. APLICACIONS I SELECCIÓ DELS ACERS HSLA**

Les aplicacions d'aquests acers estan directament relacionades amb la seva elevada resistència i baix contingut en aleants, propietats que el seu propi nom indica.

Així suposen un bon substitut per a acers estructurals emprats en la construcció de ponts i edificis (donen lleugeresa a les estructures aportant una molt bona resistència), i també juguen un paper important en la indústria de l'automòbil.

Cal citar l'estalvi que suposa el seu conformat per laminació en calent respecte a altres acers, ja que a causa del seu afinatge de gra, no necessiten un tremp posterior que en altres acers tindria com a objectiu la millora de propietats mecàniques. El fet que ja de per si presenten bones propietats i no requereixen de tractaments tèrmics addicionals suposa un estalvi respecte als acers tradicionals.

Els avantatges tècnics i econòmiques de la substitució d'acers al Manganès per acers d'alta resistència, es va demostrar en el projecte “Ultra *Light Steel Interlocutòria Body*” ([5]), els objectius del qual eren el disseny d'una carrosseria per a l'automòbil resistent i segura, amb una reducció de pes i al menor cost possible. En tal projecte es va optar per l'elecció dels acers HSLA com a clars candidats al seu ús en la indústria de l'automòbil, ja que compleixen tots els requisits: elevades propietats mecàniques, baix contingut en aleants i baix cost (presenten poca quantitat d'elements d'aleació que són els que encareixen, i a més, comparats amb la resta d'acers, per a una mateixa estructura es requereix menys material a causa de la seva alta resistència).

#### **AI.3.1. Aplicacions dels Acers HSLA**

Els acers de baixa aleació i alt resistència van començar a ser utilitzats al principi dels anys 60 amb usos estructurals, a causa de la seva fàcil soldabilitat.

En els anys 70 van començar a ser utilitzats com a materials per a oleoductes tant per a serveis a altes com baixes temperatures. Més tard amb la crisi energètica dels anys 70, es va pensar en l'ús també dels acers HSLA en el camp dels automòbils i camions en un intent de reducció del pes total. A partir dels anys 80 es van començar a utilitzar com a materials estructurals i de reforç amb formes molt variades.

Els acers de baixa aleació i alta resistència es van utilitzar per a una gran varietat d'usos, ja que les seves propietats poden ser encaminades al compliment d'uns requeriments específics per la combinació de la composició i microestructura obtinguda per tractaments tèrmics. La següent

Taula.1 mostra l'ús d'aquests materials en diversos productes en funció de les potències mundials indicades:

Product form	Proportion made with HSLA steel, %		
	Europe	North America	Japan
Linepipe .....	95	95	95
Shipbuilding .....	40	20	75
Offshore steels			
Plate .....	90	30	70
Sections .....	70	20	10
Pressure vessels .....	30	25	85
Structural			
Sections .....	30	20	10
Sections, automotive .....	70	70	30
Sections, ships .....	15-30	20	10
Sheet piling .....	25	15	100
Rebar .....	100	>50	100
Plate .....	25	20	10-30
Sheet and coil (including galvanized)			
Automotive .....	20	10	20
Building (not rebar) .....	95	80	70

**Taula 1.** Proporcio dels productes fets amb acers HSLA en les diferents potències mundials (1986)

### AI.3.2. Guies per a la selecció

Com a regla es fa necessari justificar l'ús d'acers HSLA per mitjà de comparació en cost amb altres materials. Aquests acers quasi sempre costen més que els acers al carboni i algunes vegades fins i tot que els acers aleats amb què competeixen per a una determinada aplicació.

Els acers HSLA tenen avantatges sobre altres materials com ara:

1. *Reduccions de pes.*
2. *Nous o més eficients dissenys amb millores en les seves propietats.*
3. *Una reducció atractiva quant a costos per fabricació o manufactura.*
4. *Reducció de costos de transport a causa de la seva reducció de pes.*

Per exemple en la indústria de l'automòbil, el principal avantatge de substituir l'acer dolç per HSLA és la reducció de pes. Aquesta reducció de pes es deu al fet que la secció de les peces es redueix al ser més fort l'acer HSLA. Aquesta reducció de pes no sols aconseguix l'estalvi de combustible, sinó que també l'alleugeriment d'un component comporta l'alleugeriment d'un bon nombre de peces en el seu entorn. En alguns casos la substitució del material a HSLA pot ser

considerat únicament sobre la base d'un estalvi de material. Fins i tot en alguna ocasió l'estalvi que representa la reducció de pes pot ser prou per a considerar el canvi a HSLA.

Un altre tipus de benefici que representa l'utilitzar aquest tipus de materials és l'eliminació d'operacions de fabricació / manufactura associades al tractament tèrmic dels acers al carboni. Així per exemple l'ús d'un acer HSLA representa l'eliminació dels processos recuit, tremp, enduriment i eliminació de tensions. Així en l'ús d'aquest acer per a l'empresa aeronàutica o per a varetes d'unió pot arribar a representar estalvis de fins a un 10%.

Altres factors que poden inclinar la balança en la selecció dels HSLA són:

1. *Formabilitat*: Qualsevol problema per a obtenir una determinada forma amb acers HSLA pot ser superat per mitjà del redisseny.

2. *Tenacitat*: S'aconsegueixen millors tenacitats després del laminat.

3. *Propietats de fatiga*: Són adequades excepte en el cas d'unions soldades.

4. *Soldabilitat*: Ha deixat de ser un problema.

5. *Maquinabilitat*: Molt bones gràcies a les addicions de calci i niobi.

6. *Resistència a la corrosió*: Fins a 8 vegades superior a les obtingudes pels acers al carboni.

7. *Esquerdes i corrosió per hidrogen*.

### **AI.3.3. Oleoductes i conduccions de gas**

Va ser una de les primeres aplicacions per als acers HSLA, i en particular en regions àrtiques. S'han desenvolupat gràcies a aquests acers, canonades de grans diàmetres capaces de suportar en el seu interior elevades pressions (11 MPa). Es poden utilitzar tipus HSLA de límits elàstics fins de 483MPa i de espessors de 25 mm. Una de les propietats crítiques és la resistència a tracció, encara que hi ha altres no menys importants com la soldabilitat, tenacitat, resistència a fractura, i resistència per atacs àcids. Tots aquests aspectes són coberts perfectament pels acers HSLA.

Un dels majors problemes és la soldadura circumferencial que s'utilitza en les línies, i que es desenvolupa a alta velocitat. Aquest problema es resol utilitzant acers de baix contingut en carboni equivalent possible.

La tenacitat a fractura també és un altre requeriment important. S'intenta evitar la ruptura fràgil a partir d'utilitzar baixos continguts en carboni, microaleant i laminacions termomecàniques. Per un altre costat la forma d'evitar la propagació d'esquerdes dúctils és un oleoducte és assegurar

baixos continguts en sofre (per sota de 0,005%). A més, l'utilitzar baixos continguts en sofre també assegura la no reacció amb gas àcid o amb l'oli que es transporta.

#### **AI.3.4. Aplicacions en el sector de l'automòbil**

Els acers HSLA s'utilitzen àmpliament en la fabricació d'automòbils. En aquest camp són importants els aspectes: tenacitat, comportament antixocs, vida a fatiga, resistència a corrosió, propietats acústiques, formabilitat i soldadura.

La casa Opel va trobar els següents desavantatges en l'ús dels acers HSLA:

1. Possibilitat de ser mecanitzats més limitada.
2. La resistència a fatiga de les zones soldades és no molt superior a la dels acers dolços.
3. En l'ús de perfils primers, hi ha una reducció en rigidesa, susceptibilitat a la corrosió i comportament sorollós.

La funció que hagi de desenvolupar la peça en l'automòbil és també important per a decidir si utilitzar acers HSLA o no. En aplicacions on el més important sigui el límit elàstic, com a portes i zones estructurals, els acers HSLA poden ser molt eficients a l'estalviar entre un 40 i un 60% de pes respecte a acers dolços. No obstant en altres peces on el realment important sigui la tenacitat i que estiguin subjectes a flexió com els panells exteriors, no hi ha justificació econòmica per a canviar els acers dolços pels HSLA.

Hi ha molts altres camps com els camions, locomotores, vagons de tren... on l'ús d'acers HSLA pot repercutir en un important estalvi de pes.

#### **AI.3.5. Aplicacions estructurals exteriors**

Les característiques essencials per a aquest tipus d'aplicació serien:

- a. Límit elàstic entre 350 i 450 MPa.
- b. Bona soldabilitat.
- c. Minimitzar la necessitat pre-escalfament en soldadura.
- d. Alta tenacitat en la zona afectada tèrmicament en la soldadura.
- e. Bona tenacitat a la fractura en les temperatures d'operació.

Moltes d'aquestes característiques s'han aconseguit a partir d'una reducció del contingut en impureses com a sofre, nitrogen i fòsfor. D'altra banda, es deu tenir en compte la reducció del contingut de carboni equivalent per a afavorir la soldabilitat mantenint la resistència. Això s'ha aconseguit per mitjà de l'addició de niobi i tractaments de refredament accelerat.

### **AI.3.6. Làmines formades en fred**

L'atracció fonamental de l'ocupació d'acers HSLA en aquest cas torna a ser la reducció de pes dels components, sobretot en les làmines que s'utilitzen en el sector de l'automòbil. La possibilitat de mecanització és el major problema que es presenta en aquests acers.

### **AI.3.7. Acers estructurals**

Es solen utilitzar addicions de niobi, vanadi i titani com microaleants, mentre que components com el crom i el molibdè són utilitzats en serveis a alta temperatura. El procés utilitzat en aquest tipus d'aplicacions és el de laminar el material, normalitzat, recuit i temperat.

Bigues i columnes d'acer HSLA per a edificis s'espera que siguin competitives fins i tot amb el formigó armat. Els beneficis van des d'un augment de la capacitat de càrrega de les columnes, fins un guany d'espai i reducció de pes. Actualment s'està desenvolupant un material compost on es combina l'ús de formigó amb barres d'acer HSLA de reforç. Aquest tipus de material té gran resistència a compressió en edificis alts, i una bona resistència al foc.

### **AI.3.8. Construcció de vaixells**

Aquesta aplicació està limitada per consideracions de rigidesa. Atès que els acers HSLA i els acers dolços tenen el mateix mòdul elàstic, la reducció de grossària pot comportar la reducció de la rigidesa elàstica.

Un dels principals avanços no obstant dels acers HSLA en aquest tipus d'aplicació va ser la no necessitat aplicar pre-escalfaments en el procés de soldadura. A Japó, s'estan utilitzant acers HSLA amb prou èxit.

### **AI.3.9. Aplicacions per a vehicles i grues**

S'inclou en aquesta aplicació, camions, cisternes, grues mòbils i maquinària pesada. Les propietats més importants inclouen la resistència i tenacitat, resistència a ruptura fràgil, soldabilitat i possible mecanització.

En grues de construcció es necessiten mínims de límit elàstic molt alts per a assegurar una gran capacitat per a l'alçament de pesos morts. Així en grues, els materials amb mínims de límit elàstic de 960 MPa, ofereixen grans avantatges econòmics i tècniques. Bones propietats de resistència a la ruptura fràgil s'aconsegueixen amb acers de ferrita acicular.

La resistència a cicles de càrrega és extremadament important, i en especial la resistència a fatiga de les unions soldades que sempre tenen comportament inferior al de la resta del material al ser afectades tèrmicament.

### AI.3.10. Aplicacions en el transport ferroviari

Hi ha tres tipus d'acers àmpliament utilitzats que són:

- a. *ASTM A 633 D*: Acer de baix contingut en carboni, amb continguts de níquel.
- b. *ASTM A 737 B*: Acer microaleat amb niobi.
- c. *ASTM A 808*: Acer microaleat amb niobi i vanadi.

### AI.3.11. Aplicacions per a bigues, reforços

Es tracta de l'última àrea on s'estan introduint els acers HSLA. Es busca l'augment de resistència, l'eliminació del tractament tèrmic, tenacitat, soldabilitat, facilitat de mecanitzat,...En la Taula 2 següent s'exposen els principals materials utilitzats amb les seves composicions i principals aplicacions.

Steel product	Typical composition, %						Applications
	C	Mn	Si	Nb	V	Other	
<b>Hot-rolled bar</b>							
High carbon	0.58	0.80	0.30	0.04	...	...	Drawn wire having residual-deformation capability
Medium carbon							
Rebar	0.38	1.20	0.20	0.03 (or V)	...	...	Standard reinforcing bar
Structural	0.35	1.00	0.25	0.02-0.10	...	...	Machined automotive parts, or forged vanadium steel
Engineering	0.40	0.80	0.20	...	0.09 (or Nb)	...	Replaces quenched and tempered steel
Machined bar	0.30	1.20	0.30	0.03	...	Al free	Machined bar in automotive and engineering equipment
Low carbon	0.10-0.20	1.65	0.15	0.04	...	...	Weldable reinforcing bar, Arctic concrete structures, cryogenic storage tanks
Very low carbon	0.10	1.70	0	0.08	...	Boron	Cold-headed parts
<b>Heat-treated bar</b>							
Concast billets	0.25	1.30	0.20	0.03	...	...	Heat-treated parts for tractors, and so forth
Engineering	0.60	0.85	0.80	...	0.11	...	High-strength drawn wire
Rebar	0.18	0.60	0.05	...	0.05	...	Concrete structures
High carbon	0.58	0.85	2.10	0.15	0.12	...	
<b>Forgings</b>							
As-forged bar	0.30-0.40	0.80	0.20	...	0.09 (or Nb and 0.50 Cr)	...	Automotive components, universal couplings, stabilizer bars, wheel hubs, knuckle arms, connecting rods
Crankshafts	0.53	0.80	0.40	0.06 (or 0.10V)	...	...	Lightweight German automobiles
Small forgings	0.12	1.45	0.35	0.07	0.07 (or 0.015)	...	Automobile and off-highway equipment
<b>Castings</b>							
Nodes	0.15	1.40	0.30	0.03	0.07	0.48 CE max	Offshore platforms
Fittings	0.18	1.50	0.20	0.03	0.05	...	Pipeline elbows and fittings, and so on
Small castings	0.05	1.60	0.10	0.06	...	0.40 Mo	Small engineering castings, brake parts, compressors, and so on

Taula 2. Productes fabricats amb acers HSLA i les seves aplicacions

#### AI.4. MICROALEANTS MÉS COMUNS

Els elements d'aleació considerat tradicionalment com microaleants són el Niobi, Vanadi i Titani. Dins dels elements microaleants també s'inclou l'Alumini ja que el Nitrur d'Alumini va ser el primer empleat en el control del tamany de gra [6]. La Taula 3 mostra les característiques de cada un d'aquests elements.

	ELEMENT MICROALEANT			
	<i>Vanadi</i>	<i>Niobi</i>	<i>Titani</i>	<i>Alumini</i>
<i>Precipitats</i>	VC, VN, VCN	NbC, NbN, NbCN	TiO <sub>2</sub> , TiS, TiC, TiN	AlN
<i>Coefficient Difusió en Austenita</i>	2,5 x 10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s	5,3 x 10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s	1,5x10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s	18,0x10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s
<i>Energia Activació per a la migració en Austenita</i>	264 KJ/mol	345 KJ/mol	250 KJ/mol	228KJ/mol
<i>Densitat a 20°C</i>	6,16 g/cm <sup>3</sup>	8,57 g/cm <sup>3</sup>	4,507 g/cm <sup>3</sup>	2,7 g/cm <sup>3</sup>

**Taula 3.** Propietats dels elements microaleants

##### AI.4.1. Vanadi

El Vanadi és l'element de microaleació que presenta major solubilitat a les temperatures de tractament termomecànic.

Precipita en forma de carburs, nitrurs o carbonitrurs. Aquests carbonitrurs són de tamany relativament petit i coherent amb la matriu, i a més juguen un paper enduridor de la matriu per precipitació a temperatures més baixes del que ho fan la resta de microaleants [7]. Els nitrurs de Vanadi (VN) i els carburs de Vanadi (VC) tenen estructures cúbiques amb paràmetres de xarxa 4,12 i 4,36 Å respectivament.

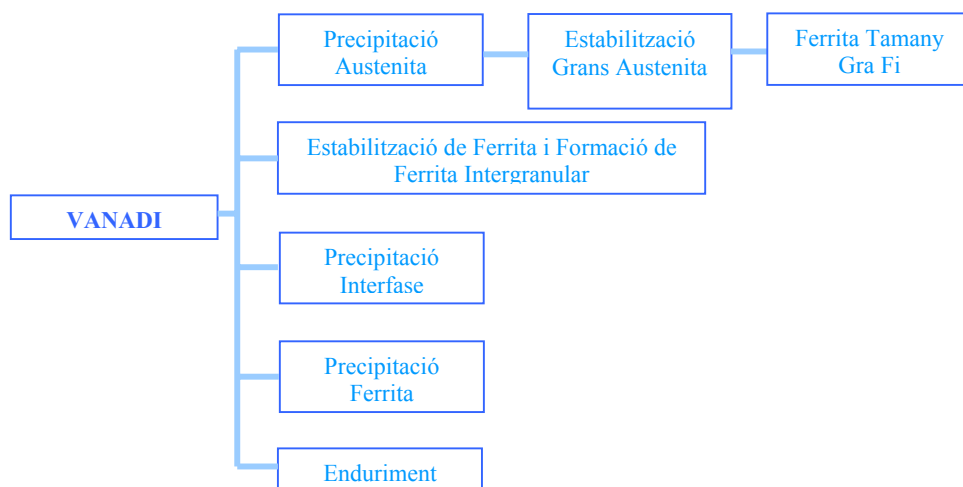
El Vanadi posseeix un coeficient de difusió en austenita de  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  [8].

L'energia d'activació per a la migració d'àtoms de Vanadi en l'austenita és de 264 KJ/mol.

La densitat del Vanadi a 20°C és de 6,16 g/cm<sup>3</sup> [9].

L'efecte del Vanadi sobre l'estructura dels acers HSLA es mostra en la Figura 2 [10].





**Figura 2.** Efecte del Vanadi en la Transformació i Estructura dels Acers HSLA

#### AI.4.2. Niobi

És capaç de formar carbonitrurs que endureixen per precipitació en l'acer.

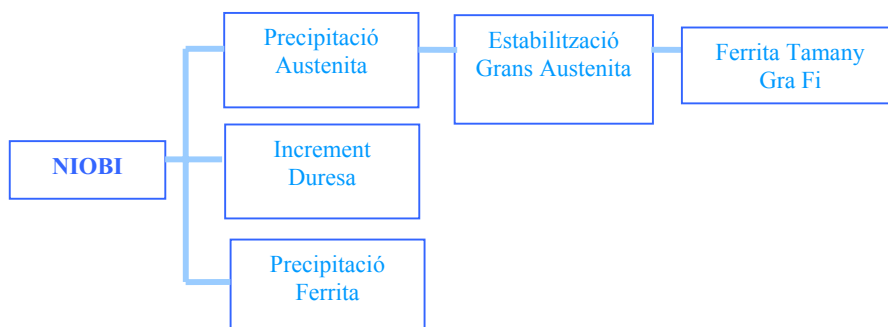
A temperatures de laminació, el Niobi en solució sòlida precipita parcialment en l'austenita en forma de carburs, nitrurs o carbonitrurs. El carbur de Niobi té una estructura cúbica amb paràmetre de xarxa 4,47 Å, mentre que el nitrur és hexagonal amb paràmetres de xarxa a: 2,968Å i c: 5,535Å.

El coeficient de difusió del Niobi en austenita és de  $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ .

L'energia d'activació per a la migració d'àtoms de Niobi en l'austenita és de 345 KJ/mol, sent aquest element junt amb el Vanadi els que presenten la major energia d'activació.

És el microaleant més dens, amb una densitat a 20°C de 8,57 g/cm<sup>3</sup> [9].

L'efecte del Niobi sobre l'estructura dels acers HSLA ve resumida en la Figura 3 [10].



**Figura 3.** Efecte del Niobi en la Transformació i Estructura dels Acers HSLA

### AI.4.3. Titani

Aquest element pot formar òxids, sulfurs, carburs i nitrurs. L'estructura cristal·lina dels seus carburs i nitrurs és cúbica centrada en les cares i els paràmetres de xarxa típics són 4,246 Å per al TiN i 4,313Å per al TiC.

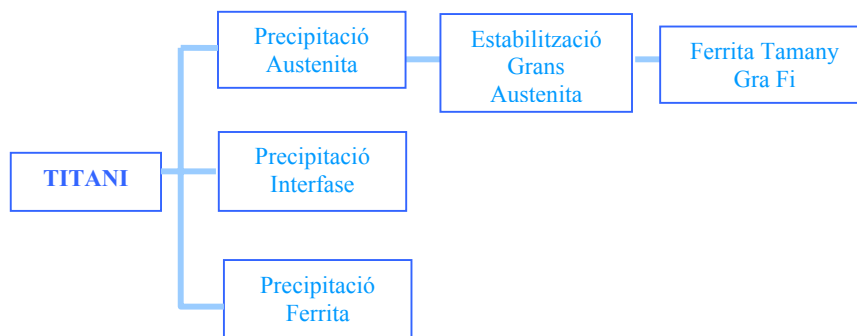
Durant el refredament, els precipitats de nitrur de Titani són els primers que es formen, servint com a centre de nucleació per al carbur de Titani. En aquestes condicions, la difusió entre ambdós precipitats dóna lloc a l'aparició de carbonitrurs de composició química variada. Els nitrurs de Titani són bons afinadors de gra austenític [11].

El Titani té el menor coeficient de difusió en austenita amb un valor és  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ .

L'energia d'activació per a la migració d'àtoms de Titani en l'austenita és de 250 KJ/mol.

La densitat del Titani a 20°C és de  $4,507 \text{ g/cm}^3$  [9].

L'efecte del Titani sobre l'estructura dels acers HSLA es resumeix en la Figura 4 [10].



**Figura 4.** Efecte del Titani en la Transformació i Estructura dels Acers HSLA

### AI.4.4. Alumini

Precipita en forma de nitrurs.

La seva dissolució s'inicia a alta temperatura.

Per raons de costos i per la seva bona propietat de controlador de gra austenític és àmpliament utilitzat.

Els nitrurs d'Alumini són hexagonals amb paràmetres de xarxa a: 3,11Å i c: 4,975Å.

És l'element microaleant que presenta un major coeficient de difusió en l'austenita ( $18,0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

La seva energia d'activació per a la migració d'àtoms d'Alumini en l'austenita és la menor (228KJ/mol).

És l'element microaleant menys dens amb una densitat de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ .

#### AI.4.5. Altres elements Microaleantes

El Ceri i les terres rares afegits en quantitats molt petites tenen un gran efecte en el control de les inclusions de sulfur i en la ductilitat, però la seva influència en la microestructura final no resulta fonamental, raó per la qual no es consideraran en el present treball experimental.

#### AI.4.6. Efecte dels diferents Elements de Microaleació

En la Taula 4 es resumeixen els efectes d'aquests elements (enduriment per precipitació, afinatge de gra, fixació de Nitrogen i modificació estructural).

<b>Element</b>	<b>Enduriment per precipitació</b>	<b>Afinatge de gra</b>	<b>Fixació de Nitrogen</b>	<b>Modificació estructural</b>
<b>Vanadi</b>	<i>Elevat</i>	<i>Baix</i>	<i>Elevat</i>	<i>Moderat</i>
<b>Niobi</b>	<i>Moderat</i>	<i>Elevat</i>	<i>Baix</i>	<i>Nul</i>
<b>Titani</b>	<i>Nul (&lt;0,02%) Elevat (&gt;0,05%)</i>	<i>Elevat</i>	<i>Elevat</i>	<i>Nul</i>
<b>Alumini</b>	<i>Nul</i>	<i>Elevat</i>	<i>Elevat</i>	<i>Nul</i>

**Taula 4.** Efectes dels elements d'aleació en les propietats dels acers microaleats.

#### AI.4.7. Efecte combinat

Actualment la major part dels acers presenten més d'un element de microaleació. Aquests elements interaccionen uns amb altres pel que el seu efecte (majoritàriament additius) ha de tenir-se en compte a l'hora de dissenyar un determinat tipus d'acer.

Així en el cas de l'existència de més d'un element de microaleació, aquell que tindrà la major influència serà el que generi un carbur o nitrur que precipiti a una temperatura major. Aquest fet ve justificat per les següents raons [12]:

- El compost que es forma primer és el que abans influeix en la modificació microestructural quan l'acer es refreda.
- La formació de carburs i nitrurs d'un determinat element modifica la influència dels altres elements microaleants ja que disminueix l'oportunitat o rebaixa la temperatura a què els carburs i nitrurs d'aquests altres microaleants es formen.
- Els microaleants que poden formar carburs o nitrurs a temperatura baixa poden formar carburs o nitrurs complexos amb un aleant que formi carbonitrurs a temperatura elevada. D'aquesta manera es disminueix la quantitat d'elements formadors de compostos a baixa temperatura i, per tant, el seu efecte es veu disminuït.
- La formació de nitrurs reduirà el Nitrogen en solució i amb això també es veurà disminuït l'efecte del Nitrogen en la templabilitat o en la fragilització.

## AI.5. MECANISMES D'ENDURIMENT

És important conèixer els diferents mecanismes d'enduriment que té lloc en els acers, ja que si es fa un ús convenient d'ells, es pot arribar a aconseguir una relació entre les diverses propietats mecàniques convenientes per a l'aplicació en què es vagi a emprar.

La resistència d'un acer pot considerar-se com la suma de les distintes aportacions realitzades per diferents mecanismes d'enduriment:

$$\sigma_y = \sigma_i + \sigma_s + \sigma_p + \sigma_d + \sigma_{ss} + K_y d^{-1/2}$$

sent :  $\sigma_i$  la tensió de fricció que s'oposa al moviment de les dislocacions

$\sigma_s$  és l'enduriment per solució sòlida

$\sigma_p$  és l'enduriment per precipitació

$\sigma_d$  és l'enduriment per densitat de dislocacions

$\sigma_{ss}$  és l'enduriment a causa de la presència d'una subestructura

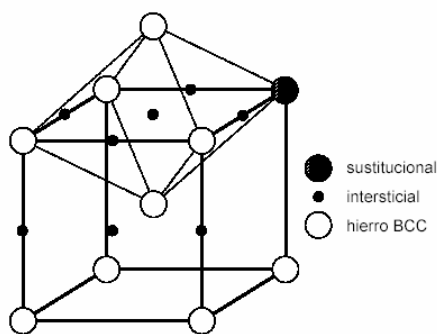
$K_y$  és una constant per a cada material

$d$  el tamany de gra de la matriu

Els mecanismes d'increment del límit elàstic són bàsicament: enduriment per solució sòlida, afinatge de gra, fases precipitades, transformacions al·lotròpiques, i enduriment per deformació.

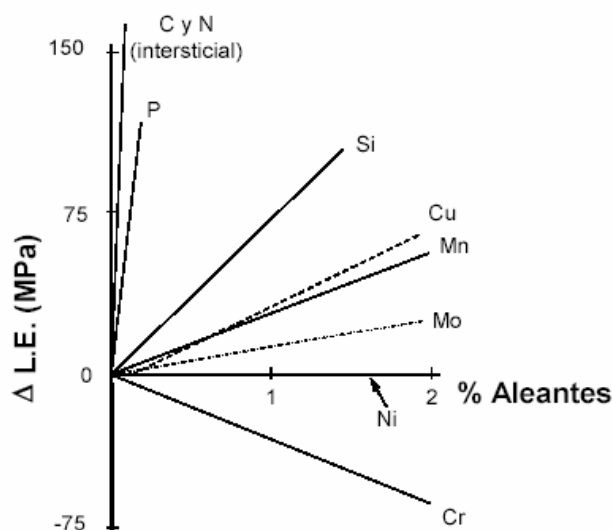
### AI.5.1. Enduriment per solució sòlida

Els elements en solució sòlida poden estar en forma substitucional (ocupant llocs d'àtoms de ferro en la xarxa) o intersticial (en posicions intermèdies de la xarxa). En la Figura 5 es pot veure un esquema d'aquests llocs. La presència d'àtoms intersticials en la xarxa crea una distorsió que actua sobre les dislocacions. És precisament aquest fet el que crea la discontinuïtat del límit elàstic. Els dos elements intersticials per excel·lència en els acers són el carboni i el nitrogen que poden ocupar aquests llocs a causa de la petita grandària dels seus àtoms (amb radis atòmics de 0,914 i 0,92 Å, per al Carboni i el Nitrogen respectivament).



**Figura 5.** Esquema d'una cel·la de ferro BCC amb els possibles llocs que ocuparan els elements en solució sòlida.

Els elements presents per substitució produeixen una distorsió simètrica de la xarxa que té un cert efecte enduridor però no excessiu. En la Figura 6 s'aprecia com es requereixen d'importants quantitats d'aquests elements per a produir un increment en el Límit Elàstic. D'altra banda, la ferrita admet quantitats molt petites en solució d'aquest tipus d'elements.



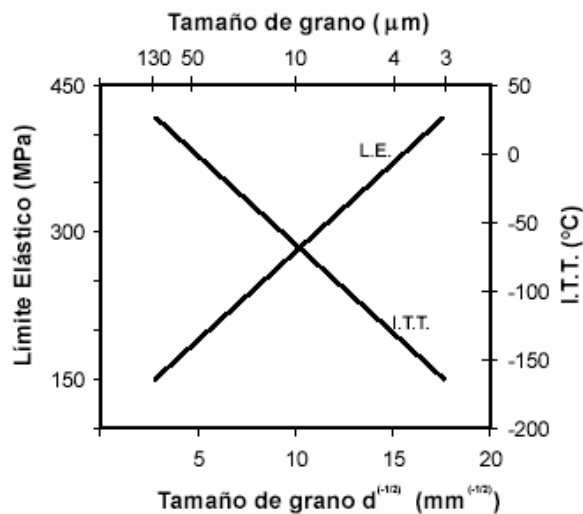
**Figura 6.** Enduriment per solució sòlida en la ferrita d'alguns elements.

No obstant els elements presents en forma intersticial generen una distorsió asimètrica que és molt més efectiva en la seva acció sobre les dislocacions, de l'ordre de 10 a 100 vegades major que els substitucionals. Igualment en la Figura 6 s'aprecia que elements com el carboni i el nitrogen tenen una major influència en el Límit Elàstic per a menors quantitats dels mateixos. En general, la presència d'elements en solució sòlida intersticial produeix una disminució en la ductilitat de l'acer [13].

### AI.5.2. Afnatge de gra

L'afinatge del tamany de gra és l'únic mecanisme que permet millorar al mateix temps les propietats de tenacitat i resistència [14], i és per tant un factor de vital importància en l'obtenció d'elevats graus d'enduriment.

En la Figura 7 es pot veure com afecta el tamany de gra de la matriu tant a la Temperatura de Transició dúctil-fràgil com al Límit Elàstic d'un acer, disminuint la primera i augmentant el segon al disminuir el tamany de gra.



**Figura 7.** Influència del tamany de gra de ferrita en el Límit Elàstic i en la Temperatura de transició d'un acer al carboni.

Aquest mecanisme d'enduriment per mitjà d'afinatge de gra és el fonamental i més àmpliament utilitzat en acers d'alta resistència i baixa aleació (HSLA).

### AI.5.3. Fases Precipitades

Les fases precipitades es troben disperses en la ferrita i el seu efecte enduridor depèn que es tracte d'agregats massius o partícules disperses i, en aquest últim cas, del seu deformabilitat. L'enduriment per partícules de segona fase (precipitats de Nb, Ti i V) és un altre dels mecanismes àmpliament utilitzats per a acers microaleats. L'utilització de la microaleació per a millorar la resistència pot tenir altres efectes, com produir un important afinatge del tamany de gra i disminuir la tenacitat de l'acer.

La precipitació és un dels mecanismes més efectius en l'enduriment de l'acer. La presència de partícules fines i disperses per precipitació pot actuar de distinta forma, millorant substancialment la resistència de l'acer en funció de la grandària dels precipitats. Les més petites actuen com a fre per al moviment de les dislocacions mentre que les més gran ancoraran les juntes de gra impedit el creixement de gra. A fi d'entendre aquests efectes, és necessari comprendre els factors que controlen la dissolució dels carburs i nitrurs que poden formar els diferents elements d'aleació presents en el material, així com la seva cinètica de precipitació.

#### ***a) Mecanismes de Precipitació***

La dissolució de carburs/nitrurs a temperatures elevades, en el rang austenític, ofereix una sèrie d'opcions per a la consegüent reprecipitació a temperatures més baixes. Aquestes són:

- Precipitació en austenita seguida d'una reducció de temperatura, ja sigui durant un refredament lent, o durant un manteniment isoterm en el rang austenític.
- Precipitació durant la transformació austenita-ferrita, on la solubilitat disminueix de forma discontinua en la frontera entre ambdues fases.
- Precipitació en ferrita com a conseqüència d'un refredament accelerat.

#### ***b) Precipitació en Austenita***

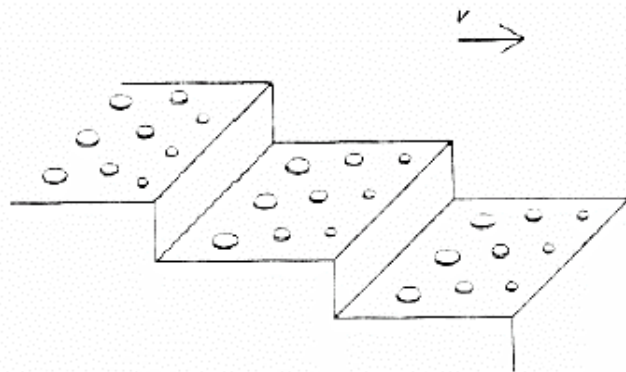
La precipitació de carburs/nitrurs dels diferents elements microaleants és lenta en l'austenita recristal·litzada o no-deformada, encara que es pot veure incrementada per efecte de la deformació. La intensitat dels precipitats està controlada per la quantitat de deformació acumulada, que determina la densitat de dislocacions i la seva distribució, i pel grau de sobresaturació determinat per les relacions de solubilitat-temperatura. Les dislocacions, cel·les de dislocacions i fronteres de subgra de gran angle generen gran quantitat de llocs per a la precipitació, tant més ràpida serà quant major sigui la deformació. La presència de precipitats no dissolts conseqüència d'una dissolució parcial, accelerarà la precipitació ja que aquestes partícules actuen com a nuclis per a la reprecipitació posterior.

Els efectes més importants de la precipitació en austenita són:

- Retardar la recristal·lització per la interacció amb les dislocacions i amb les juntes de gra.
- Inhibir el creixement de gra per anclatge de les juntes.

### **c) Precipitació durant la Descomposició de l'Austenita**

S'ha comprovat que aquesta precipitació té lloc de forma periòdica en la intercara i/o durant la transformació. Les partícules es formen en bandes paral·leles a la intercara, seguint la direcció de la intercara fins i tot quan aquesta canvia abruptament de direcció. Per tant s'observaran distribucions de precipitats en línies tal com es mostra en l'esquema de la Figura 8.



**Figura 8.** Esquema de la precipitació en la intercara durant la descomposició de l'austenita.

Les diferents morfologies de carbonitrurs que poden tenir lloc dependran essencialment de la temperatura de transformació. En general els refredaments accelerats i la presència de microaleants redueixen la temperatura de transformació, la qual cosa porta a una distribució fina de precipitats amb un espaiat petit entre les línies.

### **d) Precipitació en Ferrita**

Si es baixa progressivament la temperatura de transformació, ja sigui per augment del contingut d'aleants presents en l'acer o per refredaments accelerats, s'arribarà a una temperatura límit en què la difusivitat dels microaleants és insuficient perquè la precipitació tingui lloc. Sota aquestes circumstàncies el microaleant roman en solució sòlida. Mantenint la temperatura en el rang ferrític, s'observa una reacció d'enduriment per precipitació, amb els carburs i nitrurs precipitant tant en la matriu com en les dislocacions.



#### **AI.5.4. Transformacions al·lotròpiques**

En els acers, la influència de la transformació al·lotròpica de l'austenita durant el refredament, depèn de la temperatura a la qual es produeixi i en general com més baixa sigui la temperatura de transformació major serà l'enduriment de l'acer. Això es deu al fet que aquesta temperatura afecta tots els mecanismes d'enduriment i com més baixa sigui aquesta:

- a) Més fi és el tamany de gra, la qual cosa afecta acers ferrític-perlítics, bainítics i HSLA.
- b) Major és la densitat de dislocacions, a més d'augmentar la quantitat de solut retingut en solució sobresaturada.
- c) Més fina és la dispersió de carburs precipitats, la qual cosa augmenta la resistència del material.

La introducció dels diferents efectes provocats per aquests mecanismes en la tenacitat, obliga que l'evolució d'aquesta amb la temperatura de transformació no mostra una llei progressiva, observant-se en algunes transformacions màxims i mínims de tenacitat per a determinades temperatures de transformació [15].

Tant la temperatura de transformació (per a una determinada condició de refredament) com fins i tot els productes de transformació són críticament dependents de l'estat previ a la transformació de fase. Així, una austenita recristal·litzada i una austenita deformada no transformaran a la mateixa temperatura i no donaran els mateixos tamany de gra de ferrita. La precipitació en l'austenita de carbonitrurs de V, Nb o Ti en forma massa grollera (encara que pot influir en la recristal·lització de l'austenita) porta a l'eliminació de la potencialitat d'aquests elements per a produir durant o després de la transformació un enduriment important per precipitació de fines partícules. El punt de partida ha de ser per tant l'estudi de l'austenita prèvia a la transformació i de la influència dels diversos paràmetres de composició i deformació en l'estructura de la mateixa.

### AI.5.5. Enduriment per deformació

La introducció en l'acer, per mitjà de deformació, d'una alta densitat de dislocacions afavoreix l'augment del límit elàstic. La influència de les dislocacions obeeix a una expressió del tipus:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k\sqrt{\rho}$$

Sent:  $\sigma_0$  la tensió de fricció,  $k$  una constant del material relacionada amb les tensions de tall de les dislocacions i el vector de Burgers,  $\rho$  la densitat de dislocacions.

La tensió de fluència augmenta conforme la densitat de dislocacions ho fa, i la velocitat a què té lloc l'enduriment per deformació depèn de la velocitat a què la densitat de dislocacions,  $\rho$ , augmenta amb la deformació. Això significa que la velocitat d'enduriment per deformació és dependent de la forma en què les dislocacions es distribueixen i interactuen entre si.

Alguns factors que afecten són:

- a) Tamany de gra, grans petits donen lloc a velocitats d'enduriment majors.
- b) La interacció de les dislocacions amb altres factors microestructurals com soluts o precipitats que poden ancorar les dislocacions impedit el seu moviment.

Les formes més habituals d'introduir dislocacions són la deformació en fred i els refredaments accelerats que a més produeixen un descens en la temperatura de transformació de l'austenita a ferrita amb el consegüent afinatge microestructural.

## AI.6. MILLORA DE LES PROPIETATS MECÀNIQUES

Per a millorar les propietats mecàniques dels acers (tant la resistència com la tenacitat) es pot optar per les opcions següents:

- Per a augmentar la resistència:
  1. Augmentar la proporció de perlita per mitjà de majors continguts en carboni.
  2. Que aquestes siguin el més fines possibles, per exemple per mitjà de refredaments accelerats que disminueixen la temperatura de transformació.
  3. Desenvolupar tamanys de gra i de colònies perlítiques el més petites possibles.
  4. Afegir elements que precipitin en la ferrita en forma de carbur o nitrur.
  
- Per a millorar la tenacitat es proposa:
  1. Disminuir la proporció de perlita en favor de la ferrita, disminuir el contingut de carboni.
  2. Aconseguir estructures el més fines possibles.
  3. Buscar l'òptim entre l'espaiat laminar de la perlita i la grossària de la cementita.
  4. Eliminar, de l'acer, el Nitrogen en solució sòlida per mitjà d'aleació amb elements que precipiten en forma de nitrur.

De tots aquests camins l'únic que millora tant la tenacitat com la resistència de l'acer és l'afinatge del gra de ferrita o de bainita. Aquest s'aconsegueix a través de l'afinatge del gra d'austenita. Hi ha tres camins habituals per a aconseguir l'afinatge:

- El primer consisteix a optimitzar la temperatura a què es produeix la deformació en calent i les últimes deformacions aplicades, de manera que hi hagi el nombre més gran possible de punts de nucleació de ferrita.

- Un segon camí és l'addició d'elements microaleants, Nb, Ti, V que ancorin les juntes de gra i actuïn com a barreres per a les dislocacions per mitjà d'una precipitació fina i dispersa.

Finalment, l'ocupació de refredaments accelerats que al disminuir la temperatura de transformació, afinin el gra ferrític.

Així el segon camí descrit suposa la base dels acers microaleats en els que es produeix una millora de les propietats mecàniques a través d'un afinatge de gra.

## AI.7. CONTROL DEL TAMANY DE GRA

Una de les formes més importants de controlar el tamany de gra en un aliatge és per mitjà de l'addició d'una dispersió de partícules de segona fase, que és un dels papers reservats als elements microaleants dels acers objecte d'aquest estudi.

Usualment la presència de partícules de segona fase comporta una sèrie de fenòmens com són [16]:

- ***Afinatge de gra:*** Té lloc quan el material s'escalfa per sota de la temperatura de dissolució de precipitats. El gra creix fins a un valor màxim a partir del qual es manté controlat de manera constant. Aquest tamany de gra màxim augmenta amb la temperatura d'escalfament i/o amb quantitats decreixents de fase dispersa. Els grans obtinguts en tals condicions són més petits que els del material sense precipitats.

- ***Creixement anormal de gra:*** Té lloc quan el material s'escalfa a temperatures just per sota de la temperatura de dissolució dels precipitats, on part d'ells estan dissolts i part d'ells coalesceixen. La seva característica fonamental és l'heterogeneïtat de la seva topologia, ja que es desenvolupen distribucions no uniformes de formes i/o tamanys de gra, de manera que alguns d'ells creixen més ràpidament que la resta de la matriu en què s'engloben.

- ***Creixement normal de gra:*** Té lloc quan el material s'escalfa a temperatures tals que la fase dispersa es dissol totalment o bé quan el tamany de gra és inferior a l'obtingut a través del control dels precipitats. Es caracteritza pel manteniment d'una estructura de gra uniforme, la distribució de formes i/o tamanys roman constant en tot el material, mentre el tamany de gra mitjà augmenta.

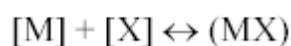
Ha d'apuntar-se que la inhibició del creixement de gra per partícules pot ocórrer en aliatges que continguin més d'un tipus de precipitats, sent aquest cas el que ens ocupa.

## AI.8. SOLUBILITAT I PRODUCTE DE SOLUBILITAT EN EL SISTEMA TERNARI FE-M-X

Com es deriva de tot allò que s'ha mencionat fins ara, establir el tamany de gra austenític més petit possible i homogeni és el primer pas cap a l'obtenció d'un acer tenaç i resistent, per a això és de vital importància conèixer la solubilitat de les partícules de carburs i nitrurs de microaleació en l'austenita al mateix temps que delimitar perfectament les zones de creixement anormal.

A continuació es va a tractar la solubilitat dels elements d'aleació en austenita.

Els compostos que formen aquestes partícules són microaleants M (Vanadi, Niobi, Titani, Alumini), i elements intersticials X (C, N). Ambdós formaran el compost MX a la temperatura T, donant-se l'equilibri [17]:



On [M] i [X] són les concentracions de l'element metàl·lic i l'intersticial dissolts en austenita, respectivament.

Es defineix el producte de solubilitat com:  $k_s = [M] \cdot [X]^n$

On n representa la quantitat de mols necessaris per a la formació d'un mol de compost MX (per exemple  $V_4C_3$ ,  $VC_{0.75}$ ,  $n = 0,75$ ). Estrictament [M] i [X] representen les fraccions molars, però quan es tracta de petites concentracions es poden aproximar al percentatge en pes. El producte de solubilitat és constant a una temperatura donada.

La dependència que aquest mostra amb la temperatura ve donada per expressions del tipus Arrhenius, sent la seva forma general:

$$\log k_s = A - \frac{B}{T}$$

On A i B representen constants per a un compost determinat i estan relacionades amb l'entalpia i entropia de formació i T és la temperatura absoluta (en K).

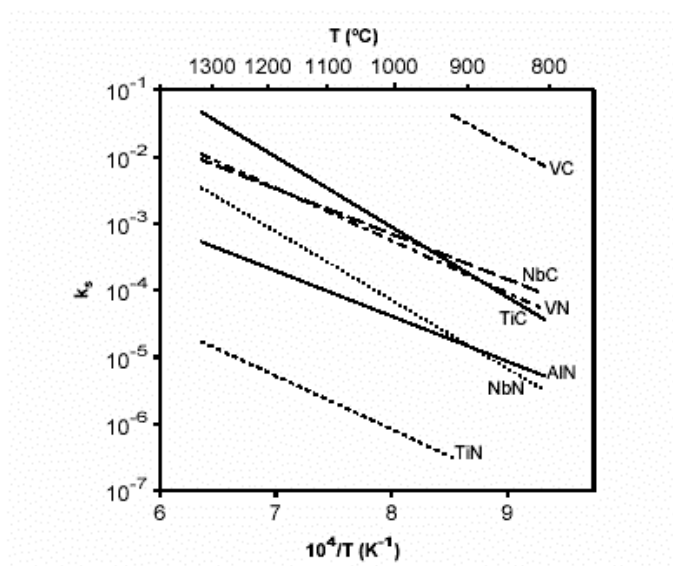
En la Taula 5 es mostren alguns dels productes de solubilitat registrats en la bibliografia.

Del contingut de la Taula 5 es desprèn que els productes de solubilitat poden diferir sensiblement. Això es deu a les dificultats experimentals, i sobretot, a la magnitud de les interaccions degudes a la composició química de l'aliatge usat i que es negligeixen en el càlcul de la solubilitat anteriorment definit.

Tipus	Estat líquid	Austenita	Ferrita
<b>Nitrur</b>			
<b>Ti</b>	-16440/T+6,19	-15790/T+5,40	-
	-16586/T+5,90	-15188/T+3,93	18420/T+6,40
	-19800/T+7,78	<b>-15020/T+3,82 [18]</b>	-
	-17040/T+6,40	-8000/T+0,32	16586/T+5,90
	-17964/T+6,77	-3000/T-2,20	-
		-7000/T+1,51	17611/T+5,18
<b>Nb</b>		<b>-8500/T+2,80 [18]</b>	-
	-12136/T+5,88	-10150/T+3,79	12170/T+4,91
		-9029/T+3,394	
<b>V</b>		<b>-8330/T+3,40+0,12(%Mn) [19]</b>	
		-8700/T+3,63	
<b>Al</b>		<b>-6770/T+1,03 [20]</b>	
<b>Carbur</b>			
<b>Ti</b>		<b>-10475/T+5,33 [18]</b>	-
		-10580/T+4,38	12400/T+4,76
		-7000/T+2,75	
		-6880/T+2,53	
		-10500/T+5,02	
<b>Nb</b>		<b>-7510/T+2,96 [21]</b>	
		-7900/T+3,42	-9830/T+4,33
		-10337/T+4,967	
<b>V</b>		<b>-9500/T+6,72 [18]</b>	-7050/T+4,24
		6560/T+4,45	

**Taula 5.** Productes de solubilitat del Titani, Niobi, Vanadi i Alumini en l'estat líquid, i sòlid ( $\alpha$  i  $\gamma$ ) (En el present estudi s'han emprat les equacions marcades).

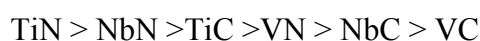
En la Figura 9 es mostra la variació amb la temperatura dels productes de solubilitat dels precipitats proposats.



**Figura 9.** Variació del producte de solubilitat de diferents precipitats amb la temperatura.

En la Figura 9 pot observar-se que els productes de solubilitat més baixos corresponen al TiN i els més alts al VC. Això implica que per a tenir un percentatge important de Ti dissolt en austenita fan falta temperatures elevades. Com a conseqüència, a temperatures més baixes és el precipitat més estable. Una altra característica important a ressaltar de la gràfica anterior és que els productes de solubilitat del nitrur d'un element són menors que els del corresponent carbur, la qual cosa ve a dir que els nitrurs són molt més estables i precisen de temperatures de dissolució majors que els carburs.

Així es pot concloure que en general, el producte de solubilitat en l'austenita és menor per a la formació de nitrurs que per a la de carburs, sigui quin sigui l'element microaleant. Generalment, la solubilitat d'aquests carburs i nitrurs augmenta en l'ordre següent:



En la ferrita es troba la mateixa tendència encara que la seva solubilitat és aproximadament dos ordres de magnitud menor que en l'austenita.

## Referències

- [1] GRANGE, R.A. et al. "B,Ca,Nb and Zr in Iron and Steel". Ed. John Wiley and Sons, New York, 1957
- [2] LESLIE, W.C. "The Relation Between Structure and Mechanical Properties of Metals" NPL Conference, HMSO (1963) 333-344
- [3] DEARDO, A.J. "HSLA Steels: Processing, Properties and Applications". Ed. Minerals, Metals & Materials Society (1992) 21-31
- [4] NOREN, T.M. "Special Report on Niobium as a Micro-Alloying Element in Steels and its Effect on Welding Technology". Ship Structure Committee. Washington D.C. 1963
- [5] KORCHYNSKY, M., Microalloyed Steels 2002, Proceedings from Materials Solutions Conference (2002) 2
- [6] WEISTER, H.J. and ULMER, M. Stahl u. Eisen, 79 (1959) 1120
- [7] KORCHYNSKY, M. and STUART, H., Proceedings of Symposium on Low Alloy High Strength Steels. Nuremberg (1970) 17
- [8] V.V.A.A. "Smithells Metals Reference Book" 6th Ed. Ed. E.A.Brandes, Butterworths, London 1983
- [9] V.V.A.A. "Metals Handbook" ASM International. Desk Edition. 2nd Ed. (1998) 7
- [10] SAGE, A.M., HSLA Steels: Processing, Properties and Applications. Ed. by The Minerals, Metals & Materials Society. Beijing (China) (1990) 53-60
- [11] MEYER, L., HEISTERKAMP, F. and MUESCHENBON, W., Microalloying'75. Union Carbide. New York (1976) 153-167
- [12] SAGE, A.M., HSLA Steels: Processing, Properties and Applications. Ed. by The Minerals, Metals & Materials Society (1992) 51-60
- [13] PICKERING, F.B. "Towards Improved Toughness and Ductility". Ed. Climax Molybdenum Company. Symp., Kyoto, (1973) 9
- [14] PICKERING, F.B. and GLADMAN, T., Iron and Steels Inst. Spec. Rep N°81 (1963) 10
- [15] PICKERING, F.B. "Physical Metallurgy and the desing of Steels". Applied Science Publishers Ltd., 1978
- [16] COTTERILL, P. and MOULD, P.R., Recrystallization and Grain growth in metals. Ed. Surrey University Press. Londres (1976) 266-325



- [17] GLADMAN, T. “The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels” Institute of Materials, Cambridge 1997
- [18] NARITA, K. , Trans Iron and Steel Inst. of Japan, 15 (1975) 145
- [19] IRVINE, K.J., PICKERING, F.B. and GLADMAN, T. J., Iron and Steel Inst., 205 (1967) 165
- [20] LESLIE, W.C., RICKETT, R.L., DOTSON, C.L. and WALTON, C.S., Trans ASM, 46 (1954) 1470
- [21] NORDBERG, W. and ARONSSON, B. J., Iron and Steel Inst. , 206 (1968) 1263

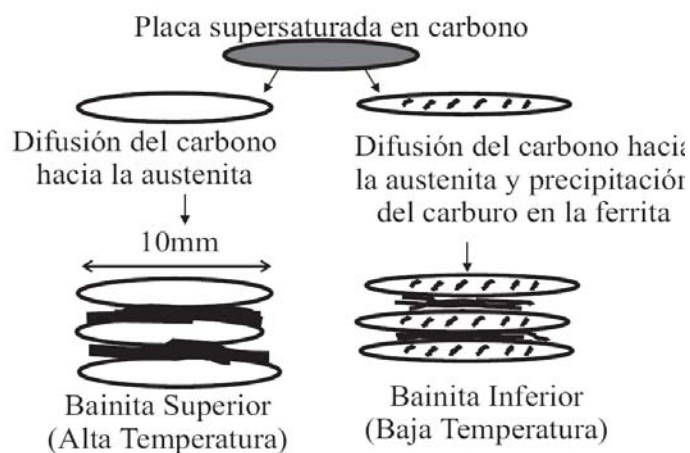
## ANNEX II: ESTRUCTURES BAINÍTIQUES EN ACERS HSLA

### AII.1 Transformació bainítica

En l'estudi de les transformacions de fase que presenten els aliatges Fe-C, s'ha trobat que a temperatures intermèdies entre les corresponents a la formació de perlita i martensita, l'austenita es descomposa en un producte microestructuralment diferent a les prèviament mencionades. Aquest va ser anomenat de diferents formes fins que finalment es va generalitzar amb el nom de bainita, en honor a Bain [1], qui la va descobrir desenvolupant els seus treballs en la construcció de diagrames TTT.

Cal assenyalar que per mitjà del disseny en la composició química de l'acer, Caballero et al. [2] van obtenir una microestructura bainítica per mitjà d'un refredament a l'aire. No obstant, aquesta va ser acompanyada per altres fases en menor proporció. Aquest aspecte és de gran utilitat ja que es podria evitar el tractament isotèrmic, la qual cosa estalviaria grans beneficis en termes econòmics.

La microestructura bainítica es caracteritza per la formació de plaques o llistons de ferrita sobresaturada en carboni. Aquest element, depenent de la temperatura de transformació, es difon cap a l'austenita residual promovent la precipitació de carburs (bainita superior) o precipita com a carburs dins de la placa de ferrita (bainita inferior). Això es pot observar esquemàticament a la Figura 1.



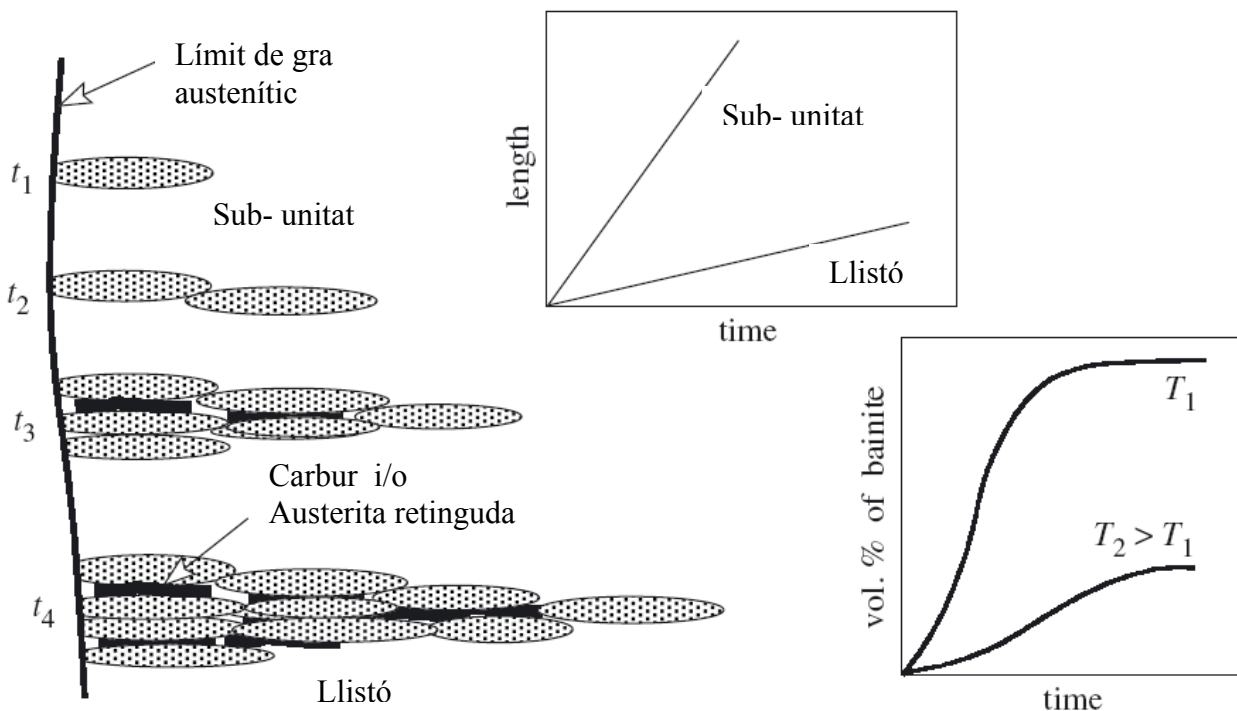
**Figura 1.** Il·lustració esquemàtica de la microestructura de la bainita superior i inferior [3]

Hi ha una diferenciació entre bainita superior i inferior. La temperatura de transició entre la bainita superior i inferior en els acers va ser investigada per Pickering [4], qui va plantejar que variava amb el percentatge de carboni.

D'altra banda, alguns autors [5] van definir un valor fix per a aquesta temperatura de 350°C, segons el tipus de carbur precipitat per damunt i per sota d'aquesta temperatura. En la bainita superior l'únic carbur observat és la cementita, mentre que en la inferior, prèvia a la formació d'aquesta, s'ha trobat el carbur  $\epsilon$ , semblant al procés de tremp de la martensita.

### AII.2. Microestructura

La microestructura de la bainita consisteix en blocs (unitats microestructurals) de llistons o plaques nucleades en els límits de gra austenític, igual que en les transformacions de fase per difusió. El bloc bainític està conformat per llistons o plaques (subunitats microestructurals) paral·lels com es pot observar en la Figura 2. La forma dels llistons o les plaques està donada per la variació de les taxes de creixement de les seves intercares amb la temperatura de transformació [6]. D'altra banda, la menor temperatura de reacció porta a una disminució en la difusió del carboni, resultant en subunitats més petites.



**Figura 2.** Evolució d'una placa o llistó bainítica en funció del temps [7]

L'estudi de la transformació bainítica s'ha vist limitat algunes vegades a causa del tamany de les unitats microestructurals. Aquest tamant reduït es deu principalment a les temperatures de transformació, que afecten la difusió del carboni, i a la precipitació de la cementita en els límits entre les subunitats, que impedeixen el seu creixement [4]. Per exemple, alguns autors [8] van obtenir una bainita de baixa temperatura en un acer de mitjana aleació, on l'espessor de placa va ser de 32 nm a una temperatura de transformació de 200°C. En la Figura 3 es mostra una micrografia d'aquesta microestructura, obtinguda per mitjà de microscopia electrònica de transmissió (TEM).



**Figura 3.** Bainita inferior transformada a 250°C durant 25 dies [8]

Durant la transformació bainítica dels aliatges Fe-C, si es preveu la precipitació de carburs és possible establir l'austenita fins a temperatura ambient si és prou enriquida en carboni durant la formació de la bainita. Aquesta austenita estabilitzada es presenta en forma de blocs o de pel·lícules entre les plaques o llistons de la ferrita bainítica, depenent de la seva fracció volumètrica [2].

### ***a) Bainita Superior***

La bainita superior es forma en el rang de temperatures entre 400 i 550 °C, quan la difusivitat del carboni és prou perquè hi hagi distribució entre la ferrita i l'austenita.

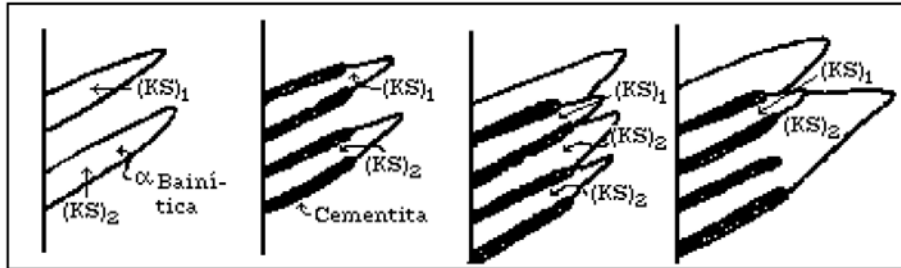
La microestructura de la bainita superior està formada per llistons o plaquetes fines de ferrita de 0,2 microns d'espessor i 10 microns de longitud, aproximadament. Les plaquetes creixen en grups denominats plomes. En cada ploma les plaques de ferrita són paral·leles i d'igual orientació cristal·logràfica, i cada una presenta un pla d'hàbit ben definit. Les plaquetes individuals en una ploma són generalment denominades 'subunitats' de bainita, i apareixen separades per límits lleugerament desorientades o partícules de cementita.

La bainita superior es desenvolupa en distintes etapes. El procés s'inicia amb la nucleació de les plaquetes de ferrita en les fronteres de gra austenític. El creixement de cada plaqueta ve acompanyat per un canvi en la forma de la regió transformada, el qual pot ser descrit exactament com una deformació del pla invariant amb una gran component de cisalla, molt semblant a l'observada durant la transformació martensítica. No obstant, la bainita creix a temperatures relativament altes, comparades amb les de formació de martensita, per la qual cosa l'austenita, la resistència de la qual decreix quan la temperatura de formació augmenta, no pot suportar les grans deformacions associades al canvi de forma. Aquestes deformacions són relaxades per la deformació plàstica de l'austenita adjacent. El local increment en la densitat de dislocacions causat per la deformació plàstica de l'austenita bloqueja el moviment de la intercara de transformació i deté, per tant, el creixement de les plaquetes de ferrita, de tal forma que el tamany aconseguit per cada subunitat és menor que el del gra austenític.

Com ja s'ha mencionat anteriorment, la bainita superior es forma en dues etapes. La primera suposa la formació de ferrita bainítica, i aquesta presenta una molt baixa solubilitat de carboni en la ferrita (<0,02 % en pes) pel que el creixement de ferrita enriqueix en carboni l'austenita residual. Finalment, la cementita precipita des de les làmines d'austenita entre les plaquetes de ferrita. La quantitat de cementita precipitada depèn de la concentració de carboni de l'aliatge. Altes concentracions de carboni donen lloc a una microestructura en la qual les plaquetes de ferrita apareixen separades per làmines contínues de cementita. Quan la concentració en carboni és baixa en l'acer, petites i discretes partícules de cementita es formen entre les plaquetes de ferrita.

Hi ha una relació d'orientació tipus Kurdjumov-Sachs (KS) entre la ferrita i l'austenita (Figura 4). Estes relacions d'orientació tipus KS que presenten les plaquetes o llistons de ferrita

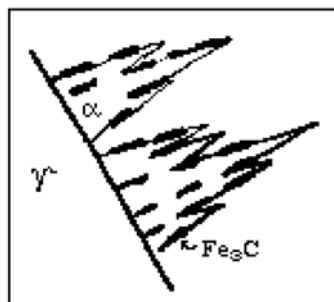
bainítica, són menys precises a mesura que la temperatura de transformació descendeix. En la Figura 4, els llistons s'han designat com  $(KS)_1$  i  $(KS)_2$  i s'observa com l'austenita ( $\gamma$ ) remanent entre les regions de plaquetes o llistons- $\alpha$  se sobresatura per a nuclear carbur. La morfologia de la cementita formada en els límits dels llistons depèn del contingut de carboni en l'acer.



**Figura 4.** Esquema de la nucleació de  $Fe_3C$  en l'estructura de bainita superior.

Quan es completa la transformació la microestructura consisteix d'una matriu ferrítica amb carburs en la intercara del que va ser ferrita/austenita. A temperatures menors de transformació o a majors continguts de carboni, són més estrets els llistons de ferrita on la densitat de dislocacions dels llistons augmenta al disminuir la temperatura de transformació. No obstant, per a temperatures de transformació, la densitat de dislocacions és major que per a la ferrita Widmanstätten. Els llistons de bainita tenen una grossària d'aproximadament  $0,2 \mu m$  i estan lleugerament desorientats uns respecte als altres. A l'augmentar el contingut de carboni, els carburs formen làmines més contínues en les intercares.

Per a un contingut de carboni mitjà i alt ( $> 0,4 \%$ ), el mecanisme de creixement varia lleugerament. L'increment en carboni facilita la nucleació de  $Fe_3C$  i ara la seqüència és alterna entre nucleació de ferrita i làmines de carbur com es mostra en la Figura 5. Les partícules de  $Fe_3C$  es nucleen en la interfície  $\alpha$ - $\gamma$ . A aquest tipus d'estructura se l'anomena bainita en plomes (feathery).



**Figura 5.** Nucleació alternada entre ferrita i làmines de carbur.

La cristal·lografia de la transformació austenita a bainita superior estableix relacions d'orientació del tipus (K-S) entre  $\gamma$  i  $\alpha$ :  
 $\{111\}_{\gamma} // \{101\}_{\alpha}$  and  $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$   
i entre la  $\text{Fe}_3\text{C}$  i  $\gamma$  es del tipus Pitsch:  
 $(010)_{\text{Fe}_3\text{C}} // (110)_{\gamma}$  and  $[100]_{\text{Fe}_3\text{C}} // \langle 111 \rangle_{\gamma}$

Si l'acer presenta una quantitat suficient d'elements aleants retardants de la formació de cementita (com silici o alumini), llavors la precipitació de carburs es pot evitar per complet, de tal forma que s'obtidria una microestructura de bainita superior composta exclusivament de ferrita bainítica i austenita retinguda i enriquida en carboni. Aquesta microestructura també pot contenir martensita, si l'austenita residual transformés a martensita durant un refredament a temperatura ambient.

### ***b) Bainita Inferior***

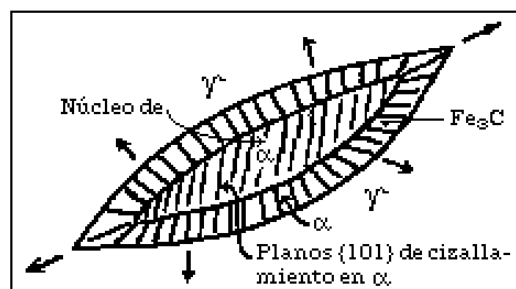
La microestructura i característiques cristal·logràfiques de la bainita inferior són molt semblants a les de la bainita superior. El que les diferencia, principalment, és que en la bainita inferior les làmines de cementita també precipiten dins de les plaques de ferrita. Per tant, es poden distingir dos classes de precipitats de cementita: els que creixen a partir de l'austenita enriquida en carboni i separen les plaques de ferrita, i els que semblen precipitar a partir de ferrita sobresaturada. Aquestes últimes partícules presenten una relació d'orientació del tipus "trempe", anàloga a l'exhibida pels carburs precipitats durant el tremp de la martensita, generalment descrit com a relació d'orientació de Bagaryatski:

$$\begin{aligned} [001]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [-101]_{\alpha} \\ [100]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [111]_{\alpha} \\ [010]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [-12-1]_{\alpha} \end{aligned}$$

La Bainita Inferior, es forma entre els 250 i 400 °C, on els blocs de ferrita bainítica són d'aproximadament 0,5 mm d'ample, desorientades unes respecte a les altres i que posseeixen una major densitat de dislocacions que la bainita superior, però menys denses que la martensita. El carbur precipitat dins de les plaques de la ferrita bainítica, creix en forma lenticular i pot ser cementita o carbur- $\epsilon$ , la qual cosa depèn de la temperatura de transformació i de la composició de l'acer.

Per a la Bainita Inferior el mecanisme de formació i la morfologia són relativament independents del contingut de carboni i la temperatura a la qual canvia la transformació de bainita superior a bainita inferior és funció del contingut de carboni. Fins a un 0,5 %C, la temperatura on la bainita superior és reemplaçada per la bainita inferior augmenta a l'augmentar el contingut en carboni, i és a partir del 0,5% C quan es produeix un brusc descens fins que a partir de 0,7 %C el valor d'aquesta temperatura es fa quasi constant. Per descomptat, l'extrapolació d' $A_{cm}$  sustenta que es deu a sobresaturació de a respecte a  $Fe_3C$  pel fet que la velocitat de difusió de carboni és tan baixa que no es pot allunyar del front bainític que va creixent, això implica que ha de precipitar tant a sobresaturada com  $Fe_3C$  perquè el creixement continuï.

La primera etapa en la formació de bainita inferior és la nucleació d'una placa de ferrita ( $\alpha$ ) en austenita ( $\gamma$ ). A causa de la disminució en la difusivitat del carboni en el rang de temperatures on es forma la bainita inferior, les plaques de  $\alpha$  són molt primes i per acumulació de carboni davant de la intercara  $\alpha$ - $\gamma$ , precipita com  $Fe_3C$ , com s'indica en la Figura 6.



**Figura 6.** Precipitació de  $Fe_3C$  en la intercara  $\alpha$ - $\gamma$ .

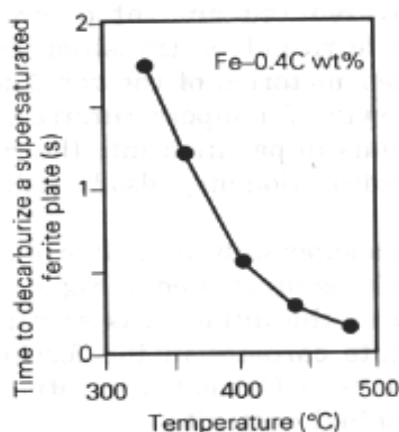
Els carburs en la bainita inferior són extremadament fins, uns pocs nanòmetres d'espessor i 500 nanòmetres de longitud. A causa de la seva precipitació en la ferrita, una menor quantitat de carboni és rebutjada en l'austenita residual des de la ferrita. Això, en altres paraules, significa que menys partícules de cementita i més fines precipiten entre les plaques de ferrita bainítica inferior, si les comparem amb les de la bainita superior. Com a conseqüència d'això, la bainita inferior tendeix a ser més tenaç que la bainita superior, a pesar de ser més resistent. Les partícules grolleres de cementita de la bainita superior actuen com a punts de nucleació d'esquerdes de clivatge i associació de vacants.



### *c) Transició de bainita superior a bainita inferior*

La bainita inferior s'obté generalment a temperatures de transformació isotèrmiques relativament baixes. Els carburs precipiten en la ferrita reduint-se així la quantitat de carboni disponible per a precipitar entre l'austenita i la ferrita. La transició entre bainita superior i inferior pot explicar-se com un procés de tremp ràpid que té lloc en una placa de ferrita sobresaturada en carboni després del seu creixement. Aquest excés de carboni en la ferrita tendeix a reduir-se per mitjà de la difusió del carboni cap a l'austenita residual i per precipitació en la mateixa ferrita.

El temps necessari per a descarburar una placa de ferrita sobresaturada per mitjà de la difusió del carboni en l'austenita es mostra en la Figura 7 per al cas d'un acer típic. A temperatures elevades, la difusió és tan ràpida que no hi ha possibilitat de precipitar carburs en la ferrita, obtenint-se així una microestructura de bainita superior. Finalment, la cementita precipita des de l'austenita residual enriquida en carboni.



**Figura 7.** Temps requerit per a la descarburació d'una placa de bainita sobresaturada.

Temps petits donen lloc a una microestructura de bainita superior, perquè no hi ha oportunitat per a la precipitació de carburs en la ferrita. [9]

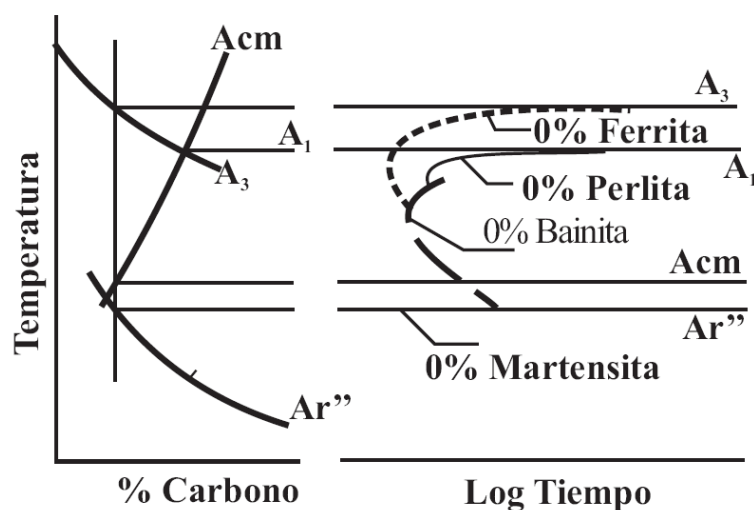
Quan la temperatura de transformació es redueix i el temps necessari per a la descarburació s'incrementa, part del carboni pot precipitar com a carburs fins en la ferrita, mentre que la resta difon a l'austenita per a precipitar finalment entre les plaques. Aquesta és la microestructura de bainita inferior. Pel fet que només una fracció del carboni ha difós a l'austenita, els carburs precipitats entre plaques són molt més petits que els associats a la bainita superior. Aquesta és la causa per la qual, la bainita inferior presenta una estructura tan fina i és sempre més tenaç que la bainita superior, a pesar de presentar generalment una major resistència.

Una conseqüència del mecanisme de transició entre bainita superior i inferior és el fet que acers amb una alta concentració en carboni només transformen a bainita inferior. La gran quantitat de carboni atrapat en la ferrita durant la transformació, no pot difondre prou ràpid a l'austenita, per la qual cosa precipita inevitablement en la ferrita. Al contrari, en acers molt baixos en carboni, el temps necessari per a la descarburació és tan petit que només és possible obtenir per transformació, bainita superior a qualsevol temperatura entre el final de la transformació perlítica i l'inici de la transformació martensítica.

També és possible obtenir una mescla de bainita superior i inferior per mitjà de transformació isotèrmica. A mesura que es forma bainita superior, l'austenita residual s'enriqueix en carboni de tal forma, que la tendència a formar bainita inferior augmenta quan la transformació progressa.

### AII.3. Cinètica

La cinètica de formació de la bainita té una corba en forma de C, en un diagrama TTT (temperatura-transformació-temps) semblant a la corba típica dels processos de transformació que tenen lloc per nucleació i creixement, amb un període d'incubació ben definit abans de l'inici de la formació de la bainita. En els acers al carboni té lloc una superposició significativa entre la part inferior de la reacció perlítica i la superior de la reacció bainítica, com s'il·lustra en el diagrama TTT de la Figura 8.

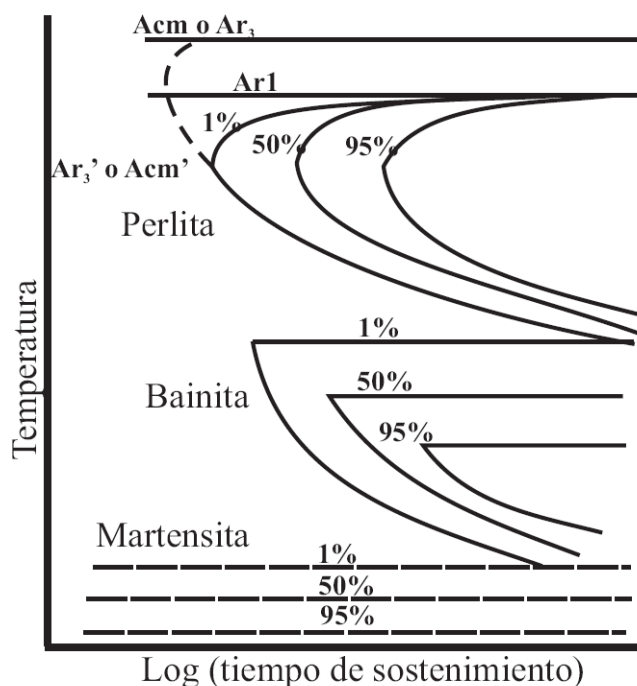


**Figura 8.** Diagrama TTT per a acers simple al carboni hipoeutectoides [10]

L'addició d'alguns elements d'aleació, que afecten de manera diferent de la velocitat de transformació perlítica i bainítica [11], modifiquen la forma d'aquestes corbes i pot arribar-se a donar una separació d'elles depenent de la quantitat i del tipus d'element d'aliatge.

En la Figura 9 s'il·lustra un aspecte molt important de la transformació bainítica: el fenomen de reacció incompleta, detectat en alguns acers aleats, que consisteix en la variació del volum de bainita formada amb la temperatura de transformació, fenomen reportat per diversos autors [12]. Així mateix, la fracció volumètrica d'austenita retinguda varia amb la temperatura de reacció, i això determina la seva forma en blocs o làmines entre les plaques de bainita [2].

Una altra característica important de la reacció bainítica amb relació al seu fenomen de reacció incompleta, és l'existència d'una temperatura ben definida per damunt de la qual l'austenita no es transforma en bainita, semblant a la temperatura MS (Martensite start) de la martensita. Tal temperatura, denominada BS (Bainite start), és determinada per la composició química de l'austenita. Això implica que la fracció volumètrica de bainita formada augmenta amb la disminució de la temperatura de tractament isotèrmic. En la temperatura de finalització de formació de bainita, denominada BF (Bainite finish), la microestructura de l'acer és totalment bainítica. No obstant, s'han reportat excepcions a causa de les condicions adverses de creixement a baixes temperatures que produeixen una disminució de la quantitat de bainita formada [13].



**Figura 9.** Il·lustració del fenomen de la reacció incompleta [14]

En les temperatures intermèdies, entre BS i BF, sempre existirà austenita residual la qual transformarà amb menor velocitat després d'un període de temps donat, el qual generalment és massa gran en els acers. Per exemple, alguns autors [8] han calculat temps per a finalitzar la reacció que, per a un acer amb 1% de carboni, 2% de silici i 3% de manganès, aconseguen els 10 anys.

D'altra banda, si l'austenita no és prou estabilitzada (o enriquida en carboni), aquesta transforma durant el seu refredament fins a temperatura ambient. L'estabilització s'explica per la disminució en la temperatura MS de l'austenita amb l'increment en el contingut de carboni [15]. No obstant, el contingut de carboni en els acers, menys per exemple que respecte a les foses, porta a què en aquests l'enriquiment en carboni de l'austenita no sigui prou per a estabilitzar-la fins a la temperatura ambient.

A més, l'acer ha de contenir un aleant com el silici per a prevenir la formació de carburs a partir de l'austenita. La transformació bainítica ha estat estudiada intensament en els aliatges Fe-C-Si, com els acers d'alt silici i les foses nodulars, on es preveu inicialment la precipitació dels carburs. Allí, la baixa difusió dels àtoms aleants sustitucionals impedeix la transformació de l'austenita en carburs, pel fet que aquests no aconseguen la seva composició química d'equilibri, donada la insolubilitat del silici en la fase carbur. Així, el carboni difon cap a l'austenita augmentant la seva concentració en aquella fase. D'aquesta manera la cinètica de la reacció pot ser dividida en dues etapes: nucleació i creixement de la ferrita bainítica (quan es forma la primera fracció d'austenita estabilitzada, es donen les condicions per a l'inici de la precipitació de carburs. Són processos simultanis i que es desenvolupen amb velocitats molt diferents), i descomposició de l'austenita enriquida en carboni.

L'enriquiment en carboni genera estabilitat en l'austenita respecte a la transformació austenita-ferrita, produint una interrupció temporal de la reacció. No obstant, l'austenita d'alt carboni no és estable indefinidament: si el material roman per llarg temps a la temperatura de tractament, té lloc la descomposició de l'austenita d'alt carboni en ferrita i carburs.

#### **AII.4. Propietats Mecàniques**

En general, en termes de resistència a la fluència, la bainita presenta un millor comportament que la perlita i la ferrita proeutectoide i és superada per la martensita. No obstant, pel fet que la martensita generalment s'utilitza en estat tremp, aquestes dues microestructures poden ser semblants respecte a la resistència a la fluència. Encara més, quan s'obté bainita de baixa temperatura, de 120°C a 200°C, l'espessor de les plaques arriba a ser tan petit, que la mescla d'aquesta bainita amb l'austenita retinguda pot proporcionar dureses de 600 HV, com va ser mostrat per alguns autors [8].

Respecte a la ductilitat i a l'energia a l'impacte, la bainita presenta un millor comportament respecte a la perlita i a la martensita revinguda, gràcies al tamany de les plaques bainítiques i al menor tamany dels carburs que presenta respecte a la martensita revinguda [16].

En la bainita cal destacar que la inferior (baixa temperatura) presenta una major tenacitat que la bainita superior (alta temperatura), a pesar que també té una major resistència a la fluència. Això pot ser atribuït al menor tamany dels blocs i de les plaques, els quals tenen un canvi major en l'orientació entre els seus límits, incrementant l'obstacle tant al moviment de les dislocacions com a la propagació de les esquerdes [4]. Altres factors que produeixen un major límit elàstic i una millor tenacitat de la bainita inferior són l'alta densitat de dislocacions, el major percentatge de carboni en solució sòlida de la ferrita bainítica i els petits carburs precipitats a l'interior de la placa. No obstant, els carburs precipitats entre els límits podrien exercir un efecte desfavorable en la tenacitat.

D'altra banda, amb un adequat control del tamany de gra austenític i de l'espessor dels blocs ferrítics, fins i tot la bainita superior podria presentar una major tenacitat que la martensita revinguda del mateix nivell de resistència [17].

Quan s'obté una mescla de bainita amb austenita retinguda, cal assenyalar que alguns canvis es produeixen en les propietats de la bainita. Per començar, la transformació de l'austenita retinguda a martensita per l'aplicació de deformació plàstica (transformació induïda per deformació) podria incrementar la resistència a la fluència, encara que succeiria el contrari amb la tenacitat i l'energia a l'impacte. Al contrari, si no hi ha transformació de l'austenita, la seva sola presència augmenta la capacitat d'enduriment per deformació de l'acer [2].

D'altra banda, s'ha de tenir en compte si l'austenita està en forma de pel·lícules o blocs. L'austenita en blocs afecta desfavorablement la resistència a la fluència i la tenacitat, mentre que en forma de pel·lícules millora el comportament en aquestes mateixes propietats [18].

Respecte a la resistència al desgast, la microestructura bainítica sorgeix com una alternativa gràcies a la seva combinació d'alta resistència i tenacitat, les quals són de gran rellevància per a evitar la pèrdua de massa de les superfícies de les peces.

## Referències

- [1] DAVENPORT, E.C. and BAIN, E.S., Trans. TSM-AIME, 90 (1930) 115-154
- [2] CABALLERO, F.G., BHADSHIA, H.K.D.H., MAWELLA, K.J.A., JONES, D.G and BROWN, P., Mat. Sci. Technol. 17 (2001) 512-522
- [3] BHADSHIA, H.K.D.H., Bainite in Steels: Transformations, Microstructure and Properties, The Institute of Materials (1992) 16-199
- [4] PICKERING, F.B., The Structure and Properties of Bainite in Steels, Symposium: Transformation and Hardenability in Steels, 1967
- [5] KLIER, E.P. and LYMAN, T., The Bainite Reaction in Hypoeutecoid Steels, Trans. AIMME, 158 (1944) 394-419
- [6] SPEICH, G.R., ZACKAY, V.F. and AARONSON, H.I., Growth Kinetics of Bainite in a 3%Cr Steel, Decomposition of Austenite by Diffusional Process (1962) 353-367
- [7] MATSUDA, H. and BHADSHIA, H. K. D. H., Kinetics of the bainite transformation, The Royal Society, Proc. R. Soc. Lond. A, (2004) 1709-1722
- [8] GARCÍA-MATEO, C., CABALLERO, F.G. and BHADSHIA, H.K.D.H., Low Temperature Bainite, International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT '02), Helsinki, Finland, 2002
- [9] TAKAHASHI and BHADSHIA, Materials Science and Technology, volumen 6 (1990) 592-603
- [10] HULTGREN, A., Isothermal Transformation of Austenite, Trans. ASM, 39 (1946) 913-989
- [11] AARONSON, H.I., In the Problems of Definition and Mechanism of Bainite Reaction, The Mechanism Of Phase Transformations In Crystalline Solids, The Institute Of Metals, London, (1969) 270-281
- [12] HEHEMANN, R.F., and TROIANO, A.R., Stabilization of the Bainite Reaction, Trans. AIME, The Journal of Metals, (1954) 1272-1280

[13] SHIPWAY, P.H., WOOD, S.J. and DENT, A.H., The Hardness and Sliding Wear Behavior of Bainitic Steel, *Wear*, 203-204 (1997) 196-205

[14] ZENER, C., Kinetics of the Decomposition of Austenite, *Trans. AIME*, 167 (1946) 550-595

[15] HEHEMANN R.F., *Phase Transformations*, Metals Park, OH, (1970) 397-432

[16] SIERRA, H., *Aceros de Construcción Mecánica, de Herramientas e Inoxidables and Pautas para su Selección*, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, (2000) 110-125

[17] NAYLOR, J.P. and KRAHE, P.R., The effect Of the Bainite Packet Size on Toughness, *Met. Trans.* 5, (1974) 1699-1701

[18] SANDVIK, B.J.P. and NEVALAINEN, H.P., Structure-Property Relationships In Commercial Low Alloy Bainitic-Austenitic Steel With High Strength, *Met. Tech.* June, (1981) 213-520

## ANNEX III: NANOINDENTACIÓ

### AIII.1. Fonament

Les diferents tècniques d'indentació permeten calcular la duresa d'un material en funció de la càrrega aplicada per un indentador. Segons la magnitud d'aquesta càrrega es pot parlar de: Macroindentació ( $P > 10 \text{ N}$ ), Microindentació ( $10 \text{ N} > P > 10 \text{ mN}$ ), i Nanoindentació ( $P < 10 \text{ mN}$ ).

En els assajos de microduresa tradicional la duresa s'obté a partir de la mesura de la diagonal de l'empremta residual després de la descàrrega. Al contrari en els assajos de Nanoindentació no es du a terme cap mesura òptica de la indentació, arribant a no ser crític l'observar les empremtes residuals, encara que en segons que materials és aconsellable observar les empremtes residuals per a determinar si ha existit *pile-up* o *sinking-in* ja que l'error associat pot ser superior al 50%.

A més considerant la definició de duresa:  $H = P/A$ , s'ha de tindre present que per als assajos convencionals de microindentació l'àrea  $A$  considerada és aquella en descàrrega, mentre que per a la nanoindentació l'àrea considerada és la de contacte baix càrrega. Això implica possibles diferències a l'estudiar materials elàstics ja que la recuperació elàstica genera diferents valors entre l'àrea baix càrrega i l'àrea a descàrrega (així la duresa donada pel nanoindentador serà menor que la microduresa,  $H_n \ll H$ , donat que l'àrea considerada en nanoindentació es superior a la considerada en microduresa,  $A_n \gg A$ ).

L'assaig de Nanoindentació du a terme un registre de la profunditat de penetració de la punta en funció de la càrrega aplicada. Les propietats mecàniques (duresa i mòdul d'elasticitat) s'avaluen a partir de la corba càrrega-desplaçament, sense necessitat de visualitzar l'empremta residual produïda. A més es du a terme un control molt precís en la càrrega aplicada i en la profunditat de penetració el que permet avaluar les propietats mecàniques a escala submicromètrica.



### **AIII.2. Aplicacions de la nanoindentació**

Les aplicacions de la tècnica de nanoindentació vénen donades per les propietats que la tècnica aporta, així com la gran varietat de materials a estudiar.

Propietats: Els resultats que aquest equip permet determinar són:

- Duresa
- Mòdul elàstic
- Adherència
- Coeficient de Fricció (*Scratch Test*)
- Tenacitat a la Fractura

Materials: Les aplicacions comprenen gran varietat de materials:

- Capes ultrafines i nanomètriques
- Capes primes
- Recobriments
- Nanomaterials
- Metalls
- Materials multifàsics
- Compostos intermetàl·lics
- Ceràmiques
- Materials sotmesos a implantació iònica
- Barreres Tèrmiques
- Polímers
- Materials Compostos
- Fustes

Entre aquestes aplicacions s'ha de ressaltar l'estudi de capes fines, ja que en les mesures de duresa d'aquestes capes és necessari usar càrregues molt baixes (desenes de mN) per a evitar la influència de substrat. Generalment, s'accepta el criteri que l'indentador no ha de penetrar més d'un 10% en l'espessor de la capa per a evitar la influència del substrat en el valor de duresa de la pròpia capa. Així, resulta crític l'ús de la nanoindentació per a l'obtenció de resultats fiables i reals, pel fet que els defectes superficials (porositat, límits de gra,...), afecten els valors de duresa i mòdul d'elasticitat tant per a capes primes com per a materials en forma de bulk.

### **AIII.3. Assaig d'indentació instrumentada: característiques de l'equip**

#### ***AIII.3.1. Descripció de l'Equip***

S'ha utilitzat un Nanoindentador XP (M) [1] mostrat en la Figura 1, les característiques tècniques més importants de la qual són:

- 500 mN càrrega màxima
- 0,5 mN càrrega mínima (0,05 gf)
- 50 nN resolució de càrrega
- 0.02 nm resolució de desplaçament
- $\pm 0,5 \mu\text{m}$  precisió d'indentació en el pla XY

Durant l'assaig de nanoindentació, es du a terme un registre de:

- Profunditat de penetració punta de l'indentador en funció de la càrrega aplicada (corbes P-h).
- Avaluació de les propietats mecàniques (duresa i mòdul d'elasticitat) a partir de la corba càrrega-desplaçament, sense necessitat visualitzar l'empremta residual produïda.
- Control molt precís de la càrrega aplicada i profunditat de penetració el que permet avaluar les propietats mecàniques a escala submicromètrica.



#### SYSTEM SPECIFICATIONS

##### Indentation Head Assembly

Displacement resolution	<0.01 nm
Total Indenter travel	2 mm
Maximum indentation depth	>500 $\mu\text{m}$
Load application	Coil / magnet assembly
Displacement measurement	Capacitance gauge
Loading capability	
Maximum load	500 mN (50.8 gm)
Maximum load with high-load option	1 kg
Load resolution	50 nN (5.1 $\mu\text{gm}$ )
Load resolution with high-load option	50 nN (5.1 $\mu\text{gm}$ )
Contact force	<1.0 $\mu\text{N}$
Load frame stiffness	$\approx 1 \times 10^7 \text{ N/m}$
Indentation placement	
Useable surface area	90 x 100 mm
Position control	remote with mouse
Positioning accuracy (within field of view)	1.5 $\mu\text{m}$
with high performance tables	0.5 $\mu\text{m}$
Microscope	
Video screen	25X (x objective mag)
Objective	10X & 40X

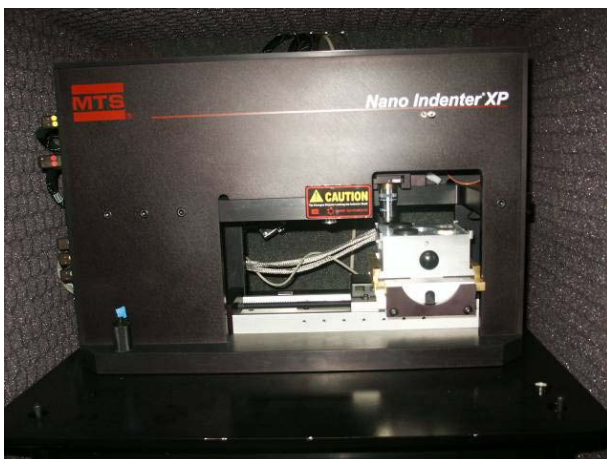


Figura 1. Nanoindenter XP i especificacions de l'equip

### ***AIII.3.2. Instrumentació***

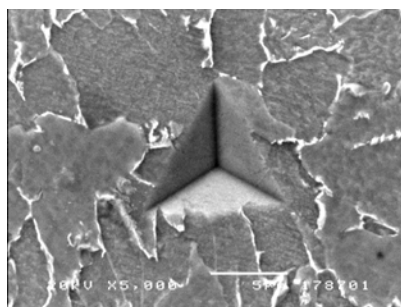
Mesurar distàncies de l'ordre dels nanòmetres o forces de l'ordre de microneutons requereix l'ús d'instruments d'alta precisió. La mesura de desplaçaments de l'ordre de nanòmetres està influenciada per les pròpies estructures que suporten el sistema de mesura. Aquestes estructures responen a forces de diferent origen i a canvis de temperatura amb desplaçaments insignificants si treballem en el rang del micro o dels mil·límetres. No obstant, quan els desplaçaments a mesurar són de l'ordre dels nanòmetres, les deflexions de l'estructura són del mateix ordre de magnitud que allò que volem mesurar. La solució de tots aquests problemes no és fàcil i requereix un equip molt específic [2].

El nanoindentador consta fonamentalment de tres elements principals: l'indentador, un microscopi òptic i un posicionador de precisió que mou les mostres a mesurar entre el microscopi i l'indentador.

El nanoindentador és bàsicament un sistema de càrrega controlada, encara que variant els paràmetres de la indentació també es poden realitzar experiments de desplaçament controlat. En qualsevol dels dos modes de mesura, es fa una mesura contínua dels valors de càrrega i desplaçament de manera que es poden obtenir els valors de la rigidesa, la duresa i el mòdul d'elasticitat de la mostra a partir de les dades de descàrrega. Aquestes dades s'obtenen sense necessitat d'acudir a mitjans òptics per a mesurar el tamany de l'empremta deixada per la indentació.

El nanoindentador consta d'una barra subjecta al centre de la placa intermèdia d'un condensador de tres plaques especial que és sensible al desplaçament. El moviment de la placa intermèdia del condensador s'usa per a mesurar el desplaçament de l'indentador.

En la part més baixa de la barra es troba la punta de l'indentador (diamant). Normalment s'usa una punta Berkovich amb la forma d'una piràmide de tres cares amb els costats de la piràmide formant un angle de 65,3 graus respecte a la normal a la base. D'aquesta manera les indentacions apareixen com a triangles equilàters com el presentat en la Figura 2.



**Figura 2.** Indentació amb punta Berkovich sobre una mostra d'acer amb estructura bainítica.

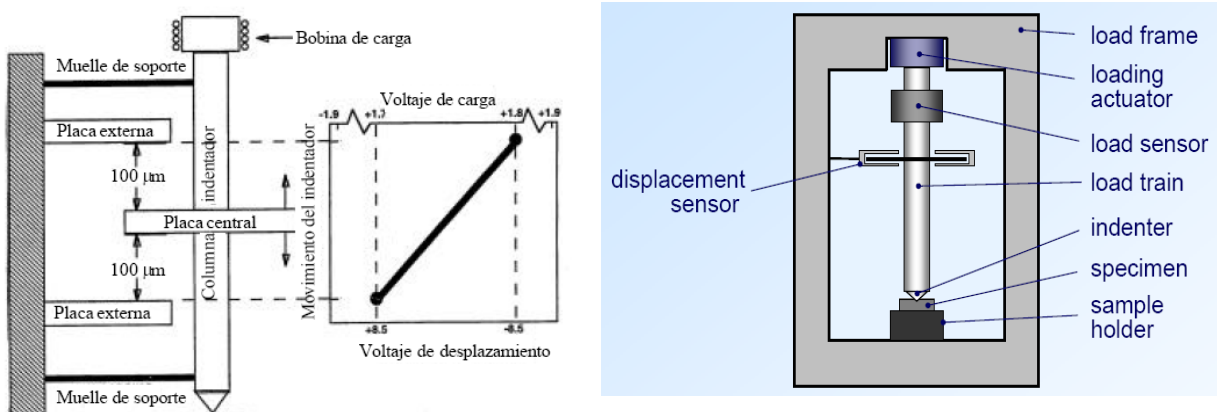
La forma d'aplicar la càrrega necessària per a realitzar una indentació es basa en el pas d'un corrent per una bobina immersa en un camp magnètic i ubicada en la part superior de la columna que suporta l'indentador. Al passar el corrent per la bobina es crea una força que és l'empleada per a realitzar el moviment de l'indentador i per a fer les indentacions. Amb aquest sistema s'obté una resolució màxima de càrrega d'aproximadament  $\pm 50$  nN ( $\pm 5$  mg).

El posicionador desplaça les mostres entre el microscopi i l'indentador i controla la posició justa en què s'han de realitzar les indentacions. El seu moviment en el pla XY té una resolució espacial de  $\pm 50$  nm. El posicionador no veu limitat el seu moviment al pla XY. També és capaç de desplaçar les mostres en l'eix Z per a focalitzar el microscopi i per a fer un acostament en l'etapa de busca de la superfície prèvia a la realització d'una indentació. El desplaçament màxim que pot realitzar el posicionador en l'eix Z és d'un centímetre.

A continuació, es pot observar l'explicació de cada una d'elles:

El sistema per a aplicar una càrrega determinada a l'indentador està compost per un imant, una bobina i una font de corrent d'alta precisió.

El corrent generat per la font es fa passar per la bobina immersa en un camp magnètic el que produeix la força necessària per a fer una indentació o desplaçar la columna de l'indentador. El corrent subministrat per la font, després de passar per la bobina, passa per una resistència de precisió en què es mesura el voltatge. Aquest voltatge, adequadament calibrat, és el que ens va a donar la càrrega aplicada a l'indentador.



**Figura 3.** Esquema del sistema de desplaçament del nanoindentador.

La part fonamental del nanoindentador és el sistema sensible al desplaçament.

En la Figura 3 es mostra la seva configuració en què es pot veure el condensador de tres plaques de què es va parlar anteriorment. Aquestes tres plaques són discos circulars d'aproximadament 1,5 mm d'espessor. Les plaques externes tenen un diàmetre de 50 mm i la interna, mòbil, té la meitat de tamany. Les tres plaques tenen un forat central on s'emplaça la columna de l'indentador que es troba fixa a la placa mòbil. Aquesta unió està suportada per dos molls de molt baixa rigidesa vertical i una elevada rigidesa horitzontal.

El nanoindentador s'encarrega de mesurar el voltatge, tant en el desplaçament de l'indentador com en la càrrega aplicada. Posteriorment, aquest voltatge mesurat és transformat a valors de càrrega i desplaçament, en mN i nm respectivament, necessaris per a l'obtenció de les propietats mecàniques que es volen determinar.

#### **AIII.4. Procediment d'assaig**

Primer de tot es trien els llocs de la indentació. Per a això ens ajudem del microscopi que ens permet veure amb detall la superfície de la mostra (amb un màxim de 1000x). Inicialment es realitzen cinc indentacions de calibratge a càrrega màxima per a alinear la posició òptico-indentador i assegurar-nos que indentem en el punt desitjat.

Hi ha dues maneres per a poder realitzar les indentacions: matrius de punts o bé indentacions específiques, depenent fonamentalment de la qualitat superficial de la mostra i del tipus de mesura que es desitgi realitzar.

Una vegada definides les posicions de les indentacions es començarà amb el procés d'indentació. El posicionador mou la mostra des del microscopi fins a situar-la sota la punta de l'indentador. Amb la mostra en posició s'inicia el primer segment que és un segment d'aproximació a la superfície. Durant aquest, el nanoindentador localitza la superfície de la mostra i defineix un origen per a les posteriors mesures de desplaçament de la punta. Aquest segment és important en el procés de mesura, ja que un error en la localització correcta de la superfície donaria com resultades dades errònies i sense validesa. Durant l'aproximació tenen lloc les següents accions. La mostra es situa sota la punta de l'indentador en un punt separat unes 50 microns de la posició triada per a la indentació inicial. Amb la placa central del condensador al punt més baix, el posicionador puja la mostra cap a la punta a un ritme de velocitat relativament alt fins que l'indentador entra en contacte amb la superfície. D'aquesta manera, s'aconsegueix una primera aproximació a la localització de la superfície. Quan es produeix el contacte, l'indentador és empès cap amunt i el posicionador es para

per a, a continuació, abaixar-ho lentament de manera que l'indentador perdi el contacte amb la superfície de la mostra. Posteriorment s'eleva l'indentador fins just sota del punt de desplaçament zero. En aquest moment, el posicionador situa la mostra en un punt a meitat de camí entre la posició que tenia i la seleccionada per a la primera indentació i puja novament, però ara lentament, fins a contactar amb la punta. Amb aquest segon contacte s'obté una millor estimació de la posició de la superfície de la mostra.

Una vegada realitzat aquest segon contacte per a buscar la superfície, l'indentador es manté en contacte amb la superfície sota una càrrega molt petita amb la placa central del condensador sensible al desplaçament prop del centre del seu recorregut. En aquest punt, el sistema mesura canvis en el desplaçament ( $h$ ) de l'indentador sotmès a una càrrega constant, i calcula les variacions presents ( $dh/dt$ ). Quan el valor d'aquestes variacions és menor que una quantitat predeterminada, usualment  $0,05 \text{ nm/s}$ , es grava el desplaçament de l'indentador establint així una estimació inicial de l'elevació de la superfície de la mostra.

Després del procés anterior, s'eleva l'indentador fins a prop del punt més alt del seu recorregut utilitzant el sistema de bobina i imant comentat anteriorment. L'alçada de la mostra es manté fixa mentre se la desplaça fins a deixar la punta sobre la posició de la primera indentació. Després d'això, es baixa l'indentador feia la superfície fins a quedar-se a una distància d'entre 1000 al 2000 nm per damunt de la posició gravada en el pas anterior. A partir d'aquest punt s'inicia una aproximació feia la mostra a un ritme predeterminat.

Durant aquest recorregut, es graven els valors de càrrega/desplaçament per a calcular la rigidesa del sistema, que inicialment es correspon amb la dels molls que suporten l'indentador. En el moment en què l'indentador aconsegueix la superfície, s'aprecia un gran augment en la rigidesa i en aquest moment, es dona per completat el segment d'aproximació. El punt en què es produeix aquest canvi sobtat de la rigidesa és l'utilitzat com a referència per a prendre el zero de la càrrega i el desplaçament de l'indentador.

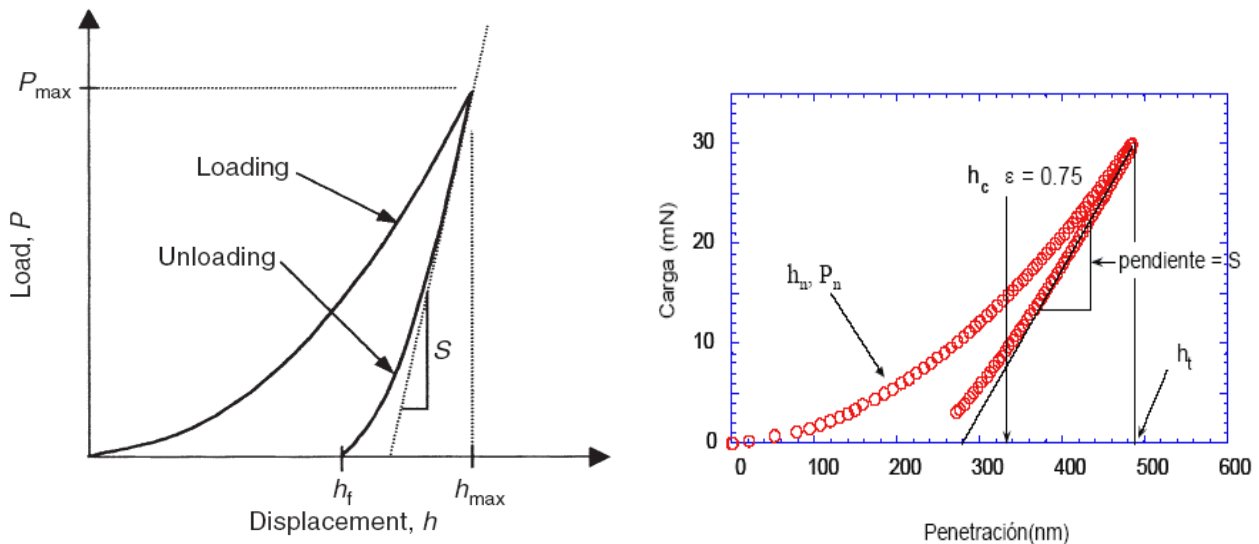
Una vegada localitzada la superfície s'inicia el procés de mesura en què entren en joc una sèrie de segments prèviament programats. Després del segment d'aproximació es sol realitzar un segment de càrrega en què es pot controlar la càrrega o el desplaçament de l'indentador. Es pot realitzar una càrrega amb un ritme constant de desplaçament fins a aconseguir una profunditat determinada, o amb un ritme de càrrega constant fins a aconseguir una determinada càrrega màxima. Al final del segment de càrrega se sol incorporar un segment curt de pausa o espera per a permetre que el sistema s'equilibri abans d'iniciar el segment de descàrrega, cal destacar que cada

indentació per a materials massics consta de 5 processos de precàrrega abans d'obtenir la màxima càrrega i per a recobriment és recomanable realitzar 20 processos de precàrrega. Si es van a fer més segments de càrrega, l'indentador es descarregarà fins al 80 o el 90% de la càrrega màxima aconseguida, per a realitzar a continuació la nova càrrega. Si després d'aquesta descàrrega prèvia se situa un altre segment de pausa, l'indentador pot detectar qualsevol desplaçament causat per les vibracions tèrmiques o altres causes i d'aquesta manera corregir en la mesura que es pugui el seu efecte. L'últim segment d'una indentació ha de ser sempre una descàrrega total de l'indentador.

### AIII.5.Mètode de determinació de resultats

#### AIII.5.1. Corbes de càrrega enfront de desplaçament

Un experiment de nanoindentació està compost bàsicament per càrregues i descàrregues successives de l'indentador. Aquestes càrregues i descàrregues donen lloc al que es denominen corbes característiques de càrrega enfront de desplaçament (P-h).

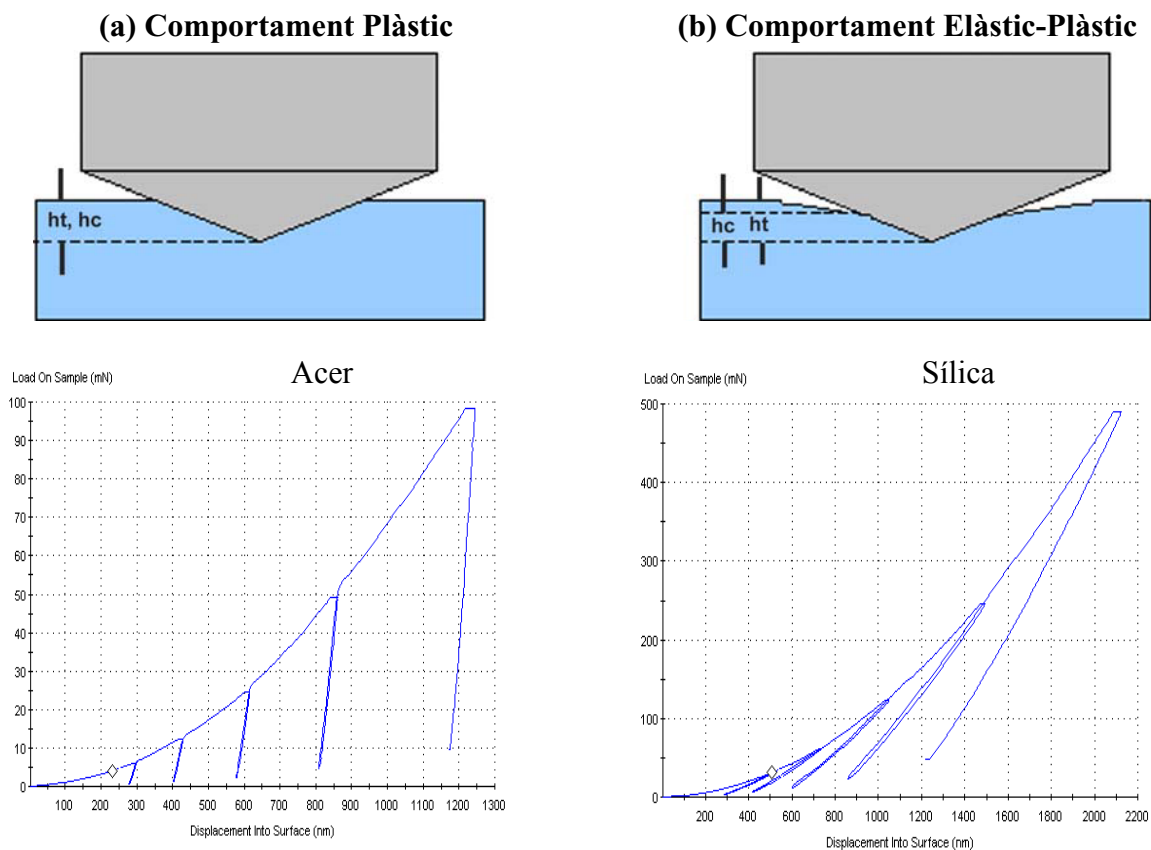


**Figura 4.** Corba característica de càrrega-desplaçament en un experiment de nanoindentació.



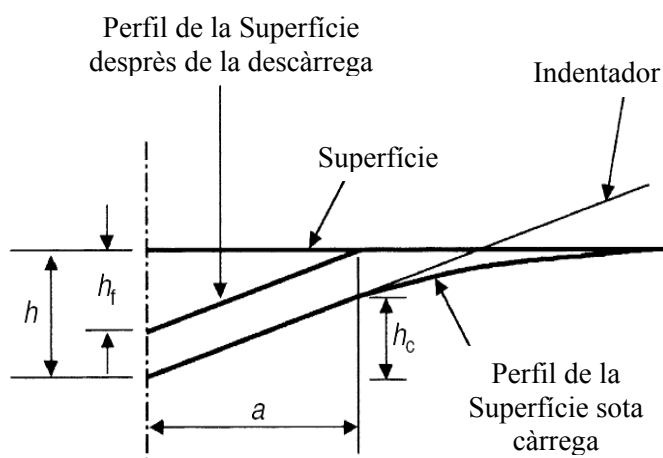
En la Figura 4 es mostra una d'aquestes corbes en què s'assenyala quina part de la mateixa pertany al segment de càrrega i quina al de descàrrega. En aquesta figura també s'indica la rigidesa ( $S$ ), que ve donada pel pendent de la primera part de la corba de descàrrega ( $S=dP/dh$ ), així com la càrrega màxima aplicada en la indentació ( $P_{\max}$ ), el desplaçament màxim ( $h_{\max}$ ) i el desplaçament residual que queda després de la descàrrega de l'indentador ( $h_f$ ). A partir de les dades contingudes en la corba càrrega-desplaçament, també es poden obtenir altres valors relatius a les propietats mecàniques del material com ara la duresa ( $H$ ), el mòdul d'elasticitat ( $E$ , calculat a partir de la corba de descàrrega en la corba P-h), els treballs elàstic, plàstic i total d'indentació ( $W_e$ ,  $W_p$  i  $W_t$ ), la rigidesa del contacte ( $S$ ) i el percentatge de recuperació elàstica (%R).

Investigant la forma de les corbes càrrega-desplaçament es pot extraure prou informació. A simple vista es pot veure que després de la descàrrega, l'indentador no es queda en el punt de màxim desplaçament, sinó que el material ha recuperat part del desplaçament màxim quedant-se en el que s'anomena desplaçament residual ( $h_f$ ). Segons sigui el valor d'aquest desplaçament residual es pot determinar el grau d'elasticitat del material a estudiar. Un material amb un comportament preferentment elàstic recuperarà gran part del desplaçament màxim, mentre que un material amb un comportament plàstic tindrà una recuperació molt petita (cas del Cu, Alumini,...). Serveixi com a exemple de l'anterior les corbes de la Figura 5. La gràfica (a) representa el comportament fonamentalment plàstic típic d'un metall amb una recuperació elàstica pràcticament nul·la. Per la seva banda, la gràfica (b) representa el comportament d'un material amb una gran recuperació elàstica més propi dels materials ceràmics [3-5]. La capacitat de l'indentador per a produir deformació plàstica, i per tant la forma de les corbes càrrega-desplaçament, depèn del radi efectiu de la punta emprada. Com més punxeguda sigui aquesta, menys càrrega serà necessària per a deformar el material plàsticament. Una punta perfecta que acabés en només un àtom seria capaç de produir deformació des de l'inici.



**Figura 5.** Corbes de nanoindentació per a: (a) comportament fonamentalment plàstic típic d'un metall amb una recuperació elàstica pràcticament nul·la (exemple d'acer), (b) representen el comportament d'un material amb una gran recuperació elàstica més propi dels materials ceràmics (exemple de sílica).

Per a veure d'una forma més clara que significa la recuperació elàstica del material, en la Figura 6 es representen els efectes que tenen lloc en la superfície de la mostra a l'interaccionar amb la punta de l'indentador. Amb la càrrega aplicada, la superfície està deformada fins una profunditat total  $h$ . Aquesta profunditat  $h$  és el resultat de la suma de la distància vertical al llarg de què es realitza el contacte amb la punta, profunditat de contacte  $h_c$ , i del desplaçament de la superfície al llarg del perímetre de contacte,  $h_s$ . Després de la descàrrega, part de la deformació es recupera elàsticament, i quan l'indentador es separa totalment de la superfície, queda una profunditat final residual,  $h_f$ . El valor d'aquesta  $h_f$  depèn de la naturalesa del material. Com a regla general, els metalls presenten un comportament preferentment plàstic amb la qual cosa el valor de  $h_f$  és prou gran. No obstant, un altre tipus de materials com les ceràmiques presenten grans recuperacions elàstiques que fan que el valor de  $h_f$  sigui molt petit [6,7].



**Figura 6.** Representació de la secció d'una indentació en la que s'indiquen les magnituds emprades en l'anàlisi de les propietats mecàniques del material.

### ***AIII.5.2. Càlcul de la duresa (H) i del mòdul de Young (E)***

Els càlculs de la duresa i del mòdul de Young s'han realitzat per mitjà del mètode d'Oliver i Pharr [8-11].

La duresa és equivalent a la pressió mitjana sota la punta de l'inductor, i es calcula com la càrrega aplicada dividida per la secció de contacte entre l'inductor i la mostra.

En la nanoindentació es fa ús de la seva capacitat per a mesurar amb precisió els desplaçaments de la punta. Es realitza un càlcul de l'àrea en funció de la geometria de l'inductor i la profunditat de contacte.

El càlcul de l'àrea de contacte, es basa en la possibilitat de descriure la geometria de l'inductor amb una funció d'àrea  $F(h)$  que relaciona l'àrea de la secció de l'inductor amb la distància de penetració des del vèrtex de la punta. Suposant que l'inductor no pateix deformació apreciable, l'àrea de contacte en càrrega màxima es pot calcular a partir d'una relació del tipus:

$$A = f(h_c) \tag{ec. 1}$$

on  $h_c$  fa referència a la profunditat plàstica o profunditat de contacte [12-14].

La forma concreta de la funció d'àrea ( $F(h_c)$ ) s'ha de determinar de forma experimental. Per a un indentador Berkovich perfecte la relació entre  $h_c$  i  $A$ , tenint en compte les desviacions d'una forma perfecta a causa del desgast de la punta i a altres factors, ve representada per mitjà de l'expressió següent:

$$A = 24,494 \cdot h_c^2 \sum_{i=0}^7 C_i h_c^{\frac{1}{2^i}} \quad (\text{ec. 2})$$

on, les constants  $C_i$  han de ser determinades experimentalment per a la punta de treball [8].

El principal problema d'aquest mètode és determinar la profunditat de contacte ( $h_c$ ) a partir de les corbes càrrega-desplaçament. Inicialment, aquesta profunditat s'obtenia a partir d'una línia tangent en els primers punts de la corba de descàrrega [12]. Es pressuposa que l'àrea de contacte roman constant al principi de la descàrrega i que el comportament de la corba és lineal. El valor de  $h_c$  s'extrapola del tall de la línia amb l'eix X.

No obstant, en la majoria dels casos les corbes de descàrrega no es poden descriure bé per mitjà d'una relació lineal. En conseqüència cal emprar relacions no lineals [13]. Segons aquests estudis, les corbes de descàrrega estan millor descrites per mitjà de la llei següent:

$$P = B(h - h_f)^m \quad (\text{ec. 3})$$

on  $P$  és la càrrega aplicada,  $h$  el desplaçament de l'indentador,  $h_f$  el desplaçament final al finalitzar el procés de descàrrega,  $B$  i  $m$  són paràmetres que es determinen per mitjà d'una anàlisi de regressió per mínims quadrats de les dades experimentals. Per a diversos materials estudiats, el valor de  $m$  oscil·la entre 1,25 i 1,6 el que corrobora un comportament no lineal.

Oliver i Pharr [8], basant-se en càlculs previs de Sneddon [14], van proposar un mètode per a la determinació de la profunditat de contacte,  $h_c$ , com:

$$h_c = h - \varepsilon \cdot \frac{P}{S} \quad (\text{ec. 4})$$

Sent  $\varepsilon$  un paràmetre de l'indentador basat en el comportament elàstic, encara que treballa molt bé per al comportament elastoplàstic. Per a l'Indentador Berkovich:  $\varepsilon = 0,75$

Una vegada obtingut  $h_c$ , es calcula l'àrea de contacte de l'indentador amb l'ajuda de la funció d'àrea. Finalment, es pot calcular el valor de duresa per mitjà de l'expressió següent:

$$H = \frac{P}{A} \quad (\text{ec. 5})$$

Unes altres de les dades que es pot extraure de les corbes càrrega-desplaçament, concretament de la corba de descàrrega és el mòdul d'elasticitat o mòdul de Young. Aquest paràmetre informa dóna la capacitat de deformació del material d'estudi. El mòdul de Young es calcula a partir de la corba de descàrrega, perquè és on es presenta el comportament elàstic del material.

Tenint en compte que l'indentador no és perfectament rígid, és a dir, que també es deforma elàsticament, s'han de tenir en compte les propietats elàstiques de l'indentador, i això es fa a través del mòdul d'elasticitat reduït.

Així el Mòdul d'Elasticitat  $E$  es calcula com [8,15-18]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (\text{ec. 6})$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (\text{ec. 7})$$

on  $E_i$  i  $\nu_i$  són el coeficient de Poisson i el mòdul d'elasticitat per a l'indentador (per al diamant  $E_i = 1141$  GPa i  $\nu_i = 0,07$ ),  $\nu$  és el Coeficient de Poisson del material a estudiar (generalment si es considera  $\nu = 0,25 \pm 0,1$  per a qualsevol material, es produeix al voltant d'un error del 5 % sobre li valor del mòdul d'elasticitat  $E$ ), i  $\beta$  és una constant de la geometria de l'indentador (per a l'Indentador Berkovich:  $\beta = 1,034$ ).

El valor de la rigidesa ( $S$ ) es calcula a partir del pendent de l'ajust per mínims quadrats de l'inici de la corba de descàrrega a la funció donada en l'equació següent:

$$S = \left( \frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{\max}} = B_m (h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (\text{ec. 8})$$

A partir de les equacions anteriors i dels valors del mòdul d'elasticitat i de Poisson de l'indentador, es pot extraure el mòdul d'elasticitat del material d'estudi

### AIII.6. Paràmetres importants durant l'assaig i errors associats a les mesures de nanoindentació

En qualsevol tipus de mesura hi ha errors. Poden ser accidentals o sistemàtics, causats pel sistema de mesura, el mètode d'avaluació o la mostra sota estudi. La nanoindentació no és una excepció i està sotmesa a diverses fonts d'error. A més de les fonts trivials, associades amb els sensors de càrrega i desplaçament, hi ha altres errors que no són tan obvis a simple vista i poden donar lloc a resultats falsos. Els resultats poden ser confusos, especialment si s'estan estudiant les propietats a càrregues baixes, ja que els valors de duresa i mòdul d'elasticitat es troben sobreestimats.

Els paràmetres a controlar durant l'assaig i els possibles errors associats són:

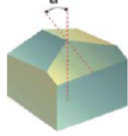
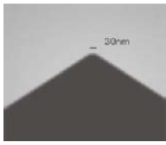
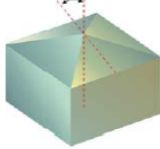
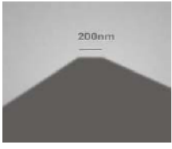
- Elecció de l'indentador i Forma de la punta de l'Indentador: Error generat a causa que la punta de l'indentador no és una punta perfecta. Com més s'allunya el radi de curvatura de la idealitat, més efecte té respecte a l'anàlisi teòrica de l'àrea de la punta enfront del desplaçament. Aquest efecte és molt més acusat en indentacions a molt poca càrrega on les desviacions respecte d'una forma ideal són més importants.

Es treballa amb un indentador de tipus Berkovich, que ofereix una sèrie d'avantatges com ara: plasticitat a baixes càrregues, bona qualitat de manufactura, minimitza la influència de la fricció, i menor radi de curvatura respecte a altres indentadors (tres cares coincideixen en 1 punt).

Tal com es mostra en la Taula 1 l'indentador Berkovich presenta moltes similituds respecte a l'indentador Vickers usat en microindentació, amb el gran avantatge del menor radi de curvatura de la punta (Taula 2) el que afavoreix la realització d'assajos de nanoindentació i la fiabilitat dels resultats.

Paràmetre	Vickers	Berkovich	Cube-corner	Cònic (angle ?)	Esfera (radi R)
<i>Angle entre cares, <math>\alpha</math></i>	68°	65,3°	35,2644°	-	-
<i>Àrea projectada, <math>A(d)</math></i>	24,504 d <sup>2</sup>	24,56 d <sup>2</sup>	2,5981 d <sup>2</sup>	$\pi a^2$	$\pi a^2$
<i>Relació volum-profunditat, <math>V(d)</math></i>	8,1681 d <sup>3</sup>	8,1873 d <sup>3</sup>	0,8657 d <sup>3</sup>	-	-
<i>Àrea projectada/ Àrea cara, <math>A/A_f</math></i>	0,927	0,908	0,5774	-	-
<i>Angle cònic equivalent, <math>\psi</math></i>	70,2996°	70,32°	42,28°	$\psi$	-
<i>Radi de contacte, <math>a</math></i>	-	-	-	$D \tan \psi$	$(2Rd - d^2)^{1/2}$

**Taula 1.** Comparació entre els paràmetres geomètrics entre els diferents indentadors, ressaltant les similituds entre l'indentador Vickers i Berkovich.

Indentador	Geometria: valor de $\alpha$	Radi de curvatura	Imatge
<b>Berkovich</b>	65.3°	Punt de conjunció entre tres cares: punt amb un radi de curvatura de < 50 nm.	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p><b>BERKOVICH</b> TB</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p><b>SHARPNESS</b> TEM micrograph</p>  </div> </div>
<b>Vickers</b>	68°	Punt de conjunció entre les cares: línia de 400 nm.	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p><b>VICKERS</b> FV</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p><b>END LINE</b> TEM micrograph</p>  </div> </div>

**Taula 2.** Comparació entre els radis de curvatura de la punta de l'indentador Berkovich i Vickers.

- Constants elàstiques de l'indentador: Per a determinar el Mòdul reduït es deu conèixer les constants elàstiques de l'indentador. Per al material més empleat que és el diamant, el mòdul d'elasticitat oscil·la entre 800 i 1200 GPa pel que se sol usar un valor de 1000 GPa.

- Control de l'Ambient del Laboratori:

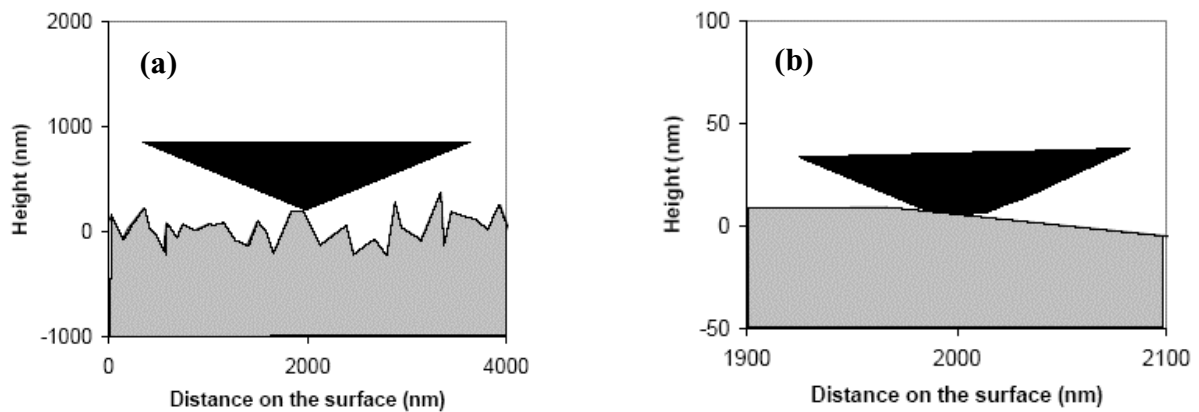
Important per la gran resolució disponible en les mesures:

- Vibracions: taula antivibratòria.
- Temperatura i Variacions tèrmiques: Els canvis de temperatura per part de la mostra o de l'equip de mesura durant una mesura poden donar lloc a errors en la mesura de la duresa i del mòdul d'elasticitat. Això és a causa de contraccions i dilatacions no sols de la mostra sinó també de l'indentador, la qual cosa genera que les profunditats mesures poden no ser correctes. Per a evitar aquest problema es deu controlar la temperatura en el recinte on es realitzi la mesura, de manera que el control deu oscil·lar  $\pm 1^\circ\text{C}$  en el laboratori.

- Preparació de la Superfície (ASTM E3-80): Les rugositats de la superfície suposen un factor important a tenir en compte ja que la diferència d'altura d'unes desenes de nanòmetres o més entre diferents punts de la superfície, condueix a l'obtenció de diferències en les mesures realitzades en punts pròxims. Aquest efecte és molt més acusat en mesures realitzades a poca càrrega. Així, en funció de la magnitud dels desplaçaments a mesurar, s'ha de portar un control més o menys

exhaustiu de la rugositat i planaritat de la superfície, encara que sempre tenint atenció de no introduir tensions residuals (Cal destacar que aquest efecte es pot observar en les corbes de P-h).

En la Figura 7 es pot observar l'efecte de la rugositat i no planaritat de la mostra sobre les mesures de nanoindentació.



**Figura 7.** Efecte de la (a) rugositat i (b) no planaritat, durant l'assaig de nanoindentació.

- Dispersió de les propietats mecàniques del material: El tractament estadístic de les dades és necessàries no sols pel soroll associat a les mesures, sinó també perquè les propietats del material poden canviar prou en àrees molt petites a causa de canvis en l'espessor o a la força d'adhesió al substrat en el cas de làmines primes.

- Procediment d'Assaig: Amb un indentador de tipus Berkovich les indentacions s'han de trobar separades 20-30 vegades la màxima profunditat de penetració.

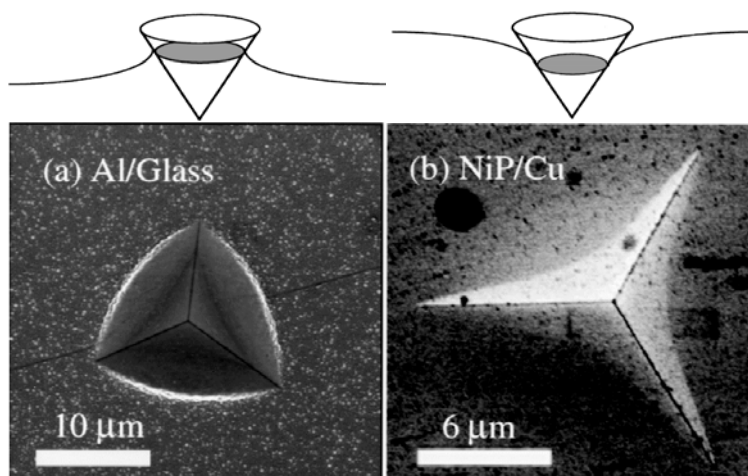
- Efecte de la Grandària d'Indentació: Quan hi ha fricció indentador-mostra, efecte dislocacions i errors en la funció d'àrea de l'indentador.

- Forma de la empremta deixada per l'indentador: Hi ha vegades en què el material s'apila al voltant de l'indentador, i això dóna lloc a què l'àrea de contacte és major i la profunditat de contacte mesura és menor que la que es tindria sense apilament. Tot això porta a valors de la duresa i el mòdul d'elasticitat majors del que realment són.

Es poden generar efectes de Pile-up i Sinking-In, relacionat amb la relació mòdul-límit elàstic, de manera que el Pile-up es dóna per a valors elevats del coeficient E/Y (comportament Elastoplàstic), i el Sinking-In per a valors baixos de la relació E/Y (comportament Elàstic). La



Figura 8 mostra aquests efectes i com s'observen en el microscopi després de la realització de l'assaig de nanoindentació.



**Figura 8.** Observació dels efectes de (a) Pile-Up i (b) Sinking-In [19, 20]

Per a evitar aquest efecte sobre la forma d'indentació, es du a terme una Simulació Elements Finitis, de manera que es calcula el valor d'un  $h_f/h_{max}$  crític per al que no es produeix cap d'aquests efectes. Si s'observa per mitjà de SEM que les indentacions tenen efecte d'apilament o enfonsament, es deu corregir el valor de duresa per mitjà de les equacions de Cheng & Cheng.

- Localització inicial de la superfície: Aquesta font d'error està directament associada amb la primera acció que es du a terme en tota mesura. Si es comet un error en aquesta primera fase tindrem mal calibrat l'equip quant als orígens de les mesures i, per tant, les mesures no seran correctes.

- Deformació de l'equip de mesura: Cal tenir en compte les possibles deformacions que es donen en l'equip ja que per molt petites que siguin poden fer-se notar en les mesures. La influència d'aquesta font d'error és major en materials amb alt valor de E i H baixa. Aquesta deformació ja es té en compte en la calibratge de l'equip.

- Error en la mesura de la càrrega i el desplaçament: Són deguts als errors existents en qualsevol aparell de mesura, no són molt importants i poden ser estimats. Aquesta és una de les raons per què en una mesura es realitzen diverses indentacions per a després promitjar els resultats obtinguts.

## Referències

- [1] Manual Nanoindenter XP (MTS)
- [2] BISWAS, S.K., VENKATESH, K., BOBJI, M.S. and SEBASTIAN, K.S., *Trans. Indian Inst. Met.* 49 (1996) 725
- [3] HAINSWORTH, S.V., CHANDLER, H.W. and PAGE, T.F., *J. Mater. Res.* 11 (1996) 1987
- [4] PETHICA, J.B., HUTCHINGS, R. and OLIVER, W.C., *Phil. Mag. A.* 48 (1983) 593
- [5] ZENG, K. and ROWCLIFFE, D., *Phil. Mag. A.* 74 (1996) 1107
- [6] PAGE, T.F., OLIVER, W.C. and MCHARGUE, C.J., *J. Mater. Res.* 7 (1992) 450
- [7] OLIVER, W.C., *Materials Research Society Bulletin*, Vol: XI nº 5 (1986) 15
- [8] OLIVER, W.C. and PHARR, G.M., *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564
- [9] FISCHER-CRIPPS, A.C., *Vacuum*, 58 (2000) 569-585
- [10] VANLANDINGHAM, J., *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.*, 108 (2003), 249-265
- [11] FISCHER-CRIPPS, A.C. "Nanoindentation" (2002), Ed. Springer-Verlag (New York)
- [12] DOERNER, M.F. and NIX, W.D., *J. Mater. Res.* 1 (1986) 601
- [13] PHARR, G.M., OLIVER, W.C. and BROTZEN, F.R., *J. Mater. Res.* 7 (1992) 613
- [14] SNEDDON, I.N., *Int. J. Eng. Sci.*, 3 (1965) 47
- [15] OLIVER, W.C. and PHARR, G.M., *Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having ultra-fine Microstructures* (1993) 417
- [16] BROTZEN, P.R., *International Materials Reviews*, 39 (1994) 24
- [17] MENCIK, J., MUNZ, D., QUANDT, E., WEPPELMANN, E.R. and SWAIN, M.V., *J. Mater. Res.*, 12 (1997) 2475
- [18] MENCIK, J. and SWAIN, M.V., *J. Mater. Res.* 10 (1995) 1491
- [19] TSUI, T. AND PHARR, G.M., *J. Mater. Res.*, Vol 14 (1999) 292-301
- [20] HAY, J.C. and PHARR, G.M., *Critical Issues in Measuring the Mechanical Properties of Hard Films on Soft Substrates by Nanoindentation Techniques, in Thin Films—Stresses and Mechanical Properties VII, MRS Symposium Proc.*, Vol 505 (1998) 65-70