



UNIVERSITAT DE BARCELONA



FACULTAT DE QUÍMICA

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica

Programa de doctorat: Tecnologia de Materials

Bienni: 2003-2005

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

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

Barcelona, Maig 2007

Josep Maria Guilemany Casadamon i Javier Fernández González, Professors Catedràtics del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Universitat de Barcelona, CERTIFIQUEN que:

El present treball titulat “Estructures Bainítics en Acers HSLA de Baix Contingut en Carboni: Influència del contingut en microaleants i del tractament tèrmic sobre l’estructura i propietats” ha estat realitzat en el Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Universitat de Barcelona per Silvia Illescas Fernández, i constitueix la seva Memòria de Tesi Doctoral.

Prof. J.M. Guilemany

Prof. J. Fernández

A la meva Mare

A la meva Gemma

A Jero

Al meu Pare

La vida es aquello que te va sacudiendo mientras tú te empeñas en hacer otros planes

Jonh Lennon

Cada lágrima enseña a los mortales una verdad

Ugo Foscolo

Agraïments

En primer lugar, mi mayor agradecimiento a mi familia, tanto para las que siguen a mi lado como para los que no están, aunque espero que puedan estar viéndome y poco o mucho sentirse orgullosos.

Gracias Mama y Gemma por soportar mis nervios en los últimos tiempos y todo el estrés acumulado. Todo mi amor para vosotras y que sepáis que si hoy he llegado hasta aquí, ha sido en gran parte gracias a vosotras, por apoyarme, animarme y no dejarme caer en los peores momentos de mi vida.

Y un grito a mi Padre, que estés donde estés quiero que sepas: *Papa te quiero*. Has sido mi gran pérdida y siempre, absolutamente siempre, te llevaré en mi corazón.

Gracias Jero por ser mi compañero de camino durante tantos años y haber aguantado algunas *ralladuras sobre barna*. Merci por haberme sabido escuchar, tranquilizar y cuidar cuando lo he necesitado, y por todos los momentos que hemos pasado juntos durante todos estos años.

Un gran agraïment al Prof J.M. Guilemany per la direcció de la present tesis doctoral, i per la paciència demostrada quan l'he necessitat en els nombrosos moments difícils d'aquests anys.

Gracias al Prof. J. Fernández por sus buenas correcciones y las agradables charlas que hemos mantenido.

A Joan Ramon per saber aguantar a les meves reunions de tesis.

Mención más que especial a mis amigos cpter@s. Ellos se han convertido en mis grandes amigos, mejor dicho, mi gran familia científica, y no quiero acabar esta tesis sin que sepan lo mucho que agradezco lo bien que se han portado conmigo, sabiendo apoyarme en los tantos momentos difíciles de los últimos años, aguantando todas mis charlas y sobretodo siendo mis amigos. Nunca tendré palabras suficientes para demostraros lo mucho que me habéis ayudado. Ahí van mis agradecimientos personalizados y, como manda la tradición, ordenados por veteranía y/o cronológicamente (para que no se enfade nadie ;P).

A los más veteranos Chema, Sonia, Chus, Bea, Belén, Carlos, Jorge..., que me ayudaron en mis inicios. Sobretodo gracias a Chema por iniciarme en el CPT con su gran simpatía, y a Sonia por transferirme su legado sobre aceros y resolver cualquier duda planteada con total paciencia.

Al Luis, el meu gran company de quarto i de madrugones. Gracies per saber aguantar-me durant tants anys, i per totes les xerrades i consells rebuts.

Al Jaume per convertir-se en un bon amic.

A Dani por aguantarme tantas veces que acudía a su despacho a explicarle mis penas o cualquier otra tontería.

A Mireia por ser una buena amiga, ayudarme siempre que lo he necesitado y compartir momentos críticos (como bien ha sido esta recta final hacia la presentación de tesis).

A Nuria por ser una amiga que me ha animado en todo momento y siempre ha estado dispuesta a echarme un cable. Aprovecho también para agradecerle a Sergio su sonrisa siempre puesta y el haberme tenido que conocer como la pesada de los hornos.

Al Xavi per ser el meu company de tesis en els inicis, i encara que fa molt que no sé de tu, que sàpigues que me'n recordo.

Al Sergi pels bons moments al CPT i la seva simpatia.

Al Marc per ser una gran persona disposada a ajudar sempre que calgui, haver estat el meu amic en tot moment, i per afavorir el bon rotllo en el cpt.

A la Núria per suportar-me com a companya de despatx durant tants anys, i per escoltar-me tantes vegades que ho he necessitat.

A Carlos, por todo el cariño que mostró durante su estancia en Barcelona.

A mi gran amiga Marina (y extensivo a Vladi), por haber pasado con ella algunos de mis mejores momentos cpter@s y por ser tan buena persona. Espero volverte a ver pronto.

A Assis, por todos los ánimos que me dio y su amabilidad siempre que nos ha visitado.

A Irene por su amabilidad y buen humor.

A la Montse, una gran amiga, per tots els cafès al bar, i totes les xerrades sobre la vida. Merci per ajudar-me a desconnectar quan ho he necessitat i per tots els bons consells que m'has donat.

A David, mi *técnico* favorito, por su buen humor y sus frecuentes visitas para oírme hablar de problemillas *chungos*.

A Héctor, un tío genial, por todos los cafés y más recientemente por las charlas vía messenger sobre curro e inspiración.

A Regina por su buen humor y tener paciencia conmigo como profesora de nano.

A l'Àngela per la seva simpatia.

A todos aquellos alumnos internos, masters y visitantes que han pasado por el CPT: Georgina, Patricia, Maria, Marta(s), Oscar, Cris, Nuria(s), Eli, Esther, Josep... Uf, y los que me dejo! Y también a nuestro profesor visitante, el Prof. Zhang.

Al Sr J.M. Demestre per la seva amabilitat i els seus grans coneixements sobre acers que vaig tenir el plaer d'adquirir amb el curs d'acers inoxidables.

También quiero mostrar mi agradecimiento a mi compañero de nano. Merci Joan Josep pels ànims en els últims mesos per a arribar a acabar aquesta tesis i ajudar-me a posar-me les piles per a superar la recta final.

A l'Esther per voltar pel CPT, escoltar-me i donar-me bons consells al llarg d'aquests anys.

A todo el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, especialmente a las secretarias Anna y Esther por todas las molestias ocasionadas en estos años, al Dr Climent por su gran amabilidad e interés mostrados cada vez que nos hemos cruzado y a todo aquel que me ha animado a acabar tesis.

A mis compañeros de la ingeniería, muy especialmente a mi gran amiga Sandra que siempre ha sabido escucharme y ser una muy buena amiga.

A la gente de la Universidad de Leeds (UK) por abrir sus puertas con gran cariño a una pobre española. Muchas gracias Andy, Rik, Chris, KJ, Tim, Geoff, Andy W., Andrew, John, Joy, Prof. Edmonds,... y muchos más. Ellos han hecho posible que me sepa defender en TEM, le dieron un gran giro a mi perspectiva de tesis, y me enseñaron lo que es sentirse realmente acogida.

Sorry! I make a short translation: thanks a lot for all your help, to accept my poor English and to help me to understand the secrets of my steels and TEM. My best regards to Andy, Rik, Chris, KJ, Tim and Geoff. Thanks for replying all my emails, for solving all my doubts, and for the meals and walks during my stays. When will you visit Barcelona? I hope to see you soon.

Al Prof Juan Asensio por todas las dudas resueltas, y por estar siempre dispuesto a echarme un cable. Agradecerle también el que me suministrara los aceros estudiados, puesto que sin ellos hoy no habría llegado a donde estoy ahora.

A los Serveis Científico Tècnics de la Universitat de Barcelona, muy especialmente a la Unidad de TEM. Gràcies Quim, Fèlix, Jordi, Joan i Aranza, per tota la paciència que heu demostrat en els moments més empipadors, per la vostra confiança, pels coneixements transmesos, i per tots els cops de mà rebuts quan els he necessitat especialment per carregar-me de valor davant les meves meravelloses mostres magnètiques.

A la Empresa Metalogenia, muy especialmente a Jordi Brufau por permitir la realización de los ensayos Charpy.

A los del taller mecánico por tantas veces que he acudido con mis planchas pidiendo lo *imposible*, y recibiendo su trato cordial.

A la Generalitat de Catalunya por la beca de formación de personal concedida (2003FIO0470) sin la que no habría podido realizar esta tesis.

Y si me dejo a alguien, por favor no lo tengáis en cuenta, pues no son más que los nervios del momento. Así pues, gracias de todo corazón a todo aquel que se ha cruzado en mi camino.

ÍNDIX

I. <u>INTRODUCCIÓ</u>	<i>1</i>
I.1. ACERS MICROALEATS (HSLA)	<i>1</i>
I.2. ESTRUCTURES BAINÍTIQUES EN ACERS HSLA	<i>3</i>
I.2.1. APLICACIONS DE LES ESTRUCTURES BAINÍTIQUES	<i>4</i>
I.3. OBJECTIUS I METODOLOGIA	<i>7</i>
I.3.1. OBJECTIUS	<i>7</i>
I.3.2. METODOLOGIA	<i>8</i>
II. <u>MÈTODE EXPERIMENTAL</u>	<i>11</i>
II.1. MATÈRIES PRIMERES	<i>11</i>
II.1.1. ANÀLISI COMPOSICIONAL	<i>11</i>
II.2. CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL	<i>13</i>
II.2.1. CARACTERITZACIÓ PER MITJÀ DE MICROSCOPIA ÒPTICA	<i>13</i>
II.2.2. CARACTERITZACIÓ PER MITJÀ DE MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE SCANNING	<i>14</i>
II.2.3. CARACTERITZACIÓ PER MITJÀ DE MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE TRANSMISSIÓ	<i>15</i>
II.2.4. CARACTERITZACIÓ PER MITJÀ D'ELECTRONBACKSCATTERED DIFFRACTION (EBSD)	<i>16</i>
II.2.5. CARACTERITZACIÓ PER MITJÀ DE DIFRACCIÓ DE RAIGS X	<i>18</i>
II.2.6. ANÀLISI DILATOMÈTRIC	<i>18</i>

II.3. DETERMINACIÓ DEL TAMANY DE GRA AUSTENÍTIC	20
II.3.1. PREPARACIÓ DE MOSTRA	20
II.3.2. TRACTAMENTS TÈRMICS REALITZATS	20
II.3.3. PROCESSAT DE LES IMATGES	20
II.3.4. DETERMINACIÓ DE LA ANORMALITAT DE GRA	21
II.4. CARACTERITZACIÓ DE PROPIETATS MECÀNIQUES	23
II.4.1. DURESA I MICRODURESA	23
II.4.2. NANOINDENTACIÓ	23
II.4.3. TENACITAT. ASSAIG CHARPY	23
II.4.4. LÍMIT ELÀSTIC I RESISTÈNCIA MÀXIMA	25
III. <u>RESULTATS I DISCUSSIÓ</u>	27
III.1. CARACTERITZACIÓ DEL MATERIAL DE PARTIDA	27
III.1.1. ANÀLISI COMPOSICIONAL	27
III.1.2. DIFRACCIÓ DE RAIGS X	28
III.1.3. MICROSCOPIA ÒPTICA	29
III.1.4. MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE SCANNING (SEM)	35
III.1.5. ELECTRÓ BACKSCATTERED DIFFRACTION (EBSD)	37
III.1.6. MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE TRANSMISSIÓ (TEM)	39
III.1.7. DURESES	41
III.1.8. CONCLUSIONS PARCIALS	42

III.2. ESTUDI DEL CREIXEMENT DE GRA AUSTENÍTIC	45
III.2.1. ESTUDI DEL CREIXEMENT DE GRA AUSTENÍTIC DE L'ACER 16MnNi4	45
III.2.1.1. Efecte dels elements microaleants sobre el creixement de gra austenític	45
III.2.1.2. Anàlisi cinètica del creixement de gra austenític observat	50
III.2.2. ESTUDI DEL CREIXEMENT DE GRA AUSTENÍTIC DE L'ACER 16Mn4	58
III.2.2.1. Efecte dels elements microaleants sobre el creixement de gra austenític	58
III.2.2.2. Anàlisi cinètica del creixement de gra austenític observat	84
III.2.3. ESTUDI DELS PRECIPITATS PER MITJA DE TEM	87
III.2.4. CONCLUSIONS PARCIALS	93
III.3. DIAGRAMES CCT	97
III.3.1. ANÀLISI DELS REGISTRES DILATOMÈTRICS	97
III.3.1.1. Escalfament Continu	98
III.3.1.2. Refredament Continu	101
III.3.1.3. Càlcul de l'Energia d'Activació a partir dels registres dilatòmètrics	103
III.3.1.4. Diagrama de refredament continu (CCT) experimental	105
III.3.2. DETERMINACIÓ DE LES TEMPERATURES TEÒRIQUES DE TRANSFORMACIÓ	107
III.3.3. CONCLUSIONS PARCIALS	109

III.4. CARACTERITZACIÓ D'ESTRUCTURES BAINÍTIQUES	111
III.4.1. ESTRUCTURES BAINÍTIQUES EN L'ACER 16MnNi4	113
III.4.2. ESTRUCTURES BAINÍTIQUES EN L'ACER 16Mn4	124
III.4.2.1. Microscopia Òptica	124
III.4.2.2. Microscopia Electrònica de Scanning (SEM)	127
III.4.2.3. Microscopia Electrònica de Transmissió (TEM)	129
III.4.3. ESTUDI DELS PRECIPITATS DE MICROALEANTS	133
III.4.4. CONCLUSIONS PARCIALS	135
III.5. PROPIETATS MECÀNIQUES DE LES ESTRUCTURES BAINÍTIQUES-FERRITA ACICULAR	137
III.5.1. ESTUDI DE LES PROPIETATS MECÀNIQUES	137
III.5.2. CONCLUSIONS PARCIALS	154
III.6. NANOINDENTACIÓ	157
III.6.1. ESTUDIS DE NANOINDENTACIÓ SOBRE MOSTRES D'ACER BAINÍTIIC	157
III.6.1.1. Nanoindentació a càrregues de 5 mN i 500 mN	157
III.6.1.2. Variació de les propietats de duresa i mòdul amb el valor de càrrega aplicada durant l'assaig de nanoindentació	158
a) <i>Estudi de les gràfiques P-h: Efecte de Pile-up</i>	158
b) <i>Efecte de la càrrega aplicada durant l'assaig de nanoindentació sobre el valor de duresa i el mòdul de Young</i>	163
III.6.2. CONCLUSIONS PARCIALS	165
IV. <u>CONCLUSIONS GENERALS</u>	167

ANNEX I: ACERS MICROALEATS (HSLA)

AI.1. DEFINICIÓ D'ACER MICROALEAT O HSLA	I-1
AI.2. EVOLUCIÓ HISTÒRICA	I-4
AI.3. APLICACIONS I SELECCIÓ DELS ACERS HSLA	I-7
AI.4. MICROALEANTS MÉS COMUNS.	I-13
AI.5. MECANISMES D'ENDURIMENT	I-17
AI.6. MILLORA DE LES PROPIETATS MECÀNIQUES	I-24
AI.7. CONTROL DE LA GRANDÀRIA DE GRA	I-25
AI.8. SOLUBILITAT I PRODUCTE DE SOLUBILITAT EN EL SISTEMA TERNARI FE-M-X	I-26

ANNEX II: ESTRUCTURES BAINÍTIQUES EN ACERS HSLA

AII.1 TRANSFORMACIÓ BAINÍTICA	II-1
AII.2. MICROESTRUCTURA	II-2
AII.3. CINÈTICA	II-9
AII.4. PROPIETATS MECÀNIQUES	II-12

ANNEX III: NANOINDENTACIÓ

AIII.1. FONAMENT	III-1
AIII.2. APLICACIONS DE LA NANOINDENTACIÓ	III-2
AIII.3. ASSAIG D'INDENTACIÓ INSTRUMENTADA: CARACTERÍSTIQUES DE L'EQUIP	III-3
AIII.4. PROCEDIMENT D'ASSAIG	III-7
AIII.5. MÈTODE DE DETERMINACIÓ DE RESULTATS	III-9
AIII.6. PARÀMETRES IMPORTANTS DURANT L'ASSAIG I ERRORS ASSOCIATS A LES MESURES DE NANOINDENTACIÓ	III-15