



UNIVERSITAT DE BARCELONA



FACULTAT DE QUÍMICA

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica

Programa de doctorat: Tecnologia de Materials

Bienni: 2003-2005

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

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

Barcelona, Maig 2007

III.6. NANOINDENTACIÓ

Un estudi detallat del fonament de la Nanoindentació, procediment i protocol de treball es detalla en l'annex III.

III.6.1. ESTUDIS DE NANOINDENTACIÓ SOBRE MOSTRES D'ACER BAINÍTIC

Per mitjà de la tècnica de nanoindentació amb punta tipus Berkovich i aplicació de diferents càrregues s'han estudiat la duresa i el mòdul de Young de diferents mostres amb estructura bainítica per als acers 16MnNi4 i 16Mn4.

III.6.1.1. Nanoindentació a càrregues de 5 mN i 500 mN

S'han realitzat assajos a càrregues de 5 mN i 500 mN, per a poder comparar els resultats entre si.

Així s'han assajat cada una de les estructures bainítiques per als acers 16MnNi4 i 16Mn4, estudiades en capítols anteriors. Les Taules 1 i 2 mostren els valors de nanoindentació obtinguts a valors de 500 mN i 5 mN de càrrega aplicada respectivament.

500 mN	16MnNi4		16Mn4	
	H (GPa)	E (GPa)	H (GPa)	E (GPa)
350°C 30 min	2,42 ± 0,13	227 ± 7	2,32 ± 0,14	239 ± 8
350°C 60 min	2,39 ± 0,12	264 ± 8	2,34 ± 0,15	237 ± 6
400°C 30 min	2,53 ± 0,19	224 ± 9	2,46 ± 0,14	226 ± 9
400°C 60 min	2,34 ± 0,09	249 ± 7	2,34 ± 0,12	246 ± 7
450°C 30 min	2,43 ± 0,11	232 ± 7	2,38 ± 0,13	235 ± 6
450°C 60 min	2,44 ± 0,09	227 ± 7	2,26 ± 0,10	240 ± 7
500°C 30 min	2,52 ± 0,09	243 ± 10	2,34 ± 0,08	234 ± 7
500°C 60 min	2,38 ± 0,13	223 ± 8	2,40 ± 0,07	246 ± 5

Taula 1. Valors de duresa (H) i mòdul elàstic (E) obtinguts a partir d'un assaig de nanoindentació a 500 mN.

5 mN	16MnNi4		16Mn4	
	H (GPa)	E (GPa)	H (GPa)	E (GPa)
350°C 30 min	3,71 ± 0,40	231 ± 26	2,74 ± 0,11	234 ± 3
350°C 60 min	3,46 ± 0,37	238 ± 33	2,69 ± 0,14	237 ± 5
400°C 30 min	3,75 ± 0,28	242 ± 36	2,77 ± 0,13	227 ± 6
400°C 60 min	3,58 ± 0,53	241 ± 26	3,11 ± 0,25	251 ± 10
450°C 30 min	3,56 ± 0,36	236 ± 22	2,77 ± 0,15	231 ± 9
450°C 60 min	3,86 ± 0,57	251 ± 31	2,80 ± 0,12	248 ± 10
500°C 30 min	3,84 ± 0,44	244 ± 31	2,65 ± 0,11	233 ± 10
500°C 60 min	3,74 ± 0,42	252 ± 36	2,74 ± 0,08	252 ± 8

Taula 1. Valors de duresa (H) i mòdul elàstic (E) obtinguts a partir d'un assaig de nanoindentació a 5 mN.

Comparant aquests valors a 5 mN amb els resultats de nanoindentació obtinguts a 500 mN, es pot observar que per a l'acer 16MnNi4 el valor de duresa augmenta al disminuir el valor de càrrega aplicada, mentre que per a l'acer 16Mn4 aquest augment és pràcticament nul.

En principi al disminuir el valor de càrrega aplicada en l'assaig de nanoindentació, es deuria observar un augment de la duresa ja que a menor magnitud de càrrega aplicada, major és l'efecte que les dislocacions, límits de gra i altres defectes del material, generen sobre les propietats del material [1].

Així per a l'acer 16MnNi4 a valors de càrrega aplicada de 5 mN ja s'observa l'efecte dels defectes i dislocacions del material sobre els resultats de duresa i mòdul obtinguts, mentre que per al cas de l'acer 16Mn4 es faria necessari anar a menors valors de càrrega aplicada per a observar tal efecte més notòriament.

A més, la presència de precipitats tant de cementita com dels propis elements microaleants, fa que al nanoindentar el material a càrregues baixes, presenti majors valors de duresa.

III.6.1.2. Variació de les propietats de duresa i mòdul amb el valor de càrrega aplicada durant l'assaig de nanoindentació

S'han aplicat càrregues de 5, 10, 20, 50 i 100 mN sobre les estructures bainítiques dels acers estudiats amb la finalitat d'estudiar en detall l'efecte de la càrrega aplicada durant l'assaig de nanoindentació sobre el valor de la duresa i mòdul elàstics obtinguts.

Per a portar aquest estudi d'efecte de càrrega aplicada sobre els valors de duresa i mòdul elàstic del material s'ha seleccionada l'acer 16MnNi4 per al que tal com ja s'havia comentat a valors de 5 mN ja s'observava un efecte de la grandària d'indentació, pel que al disminuir el valor de càrrega aplicada s'obtenia un augment en la duresa del material.

a) Estudi de les gràfiques P-h: Efecte de Pile-up

Abans de dur a terme l'estudi de l'efecte de la càrrega aplicada es du a terme una anàlisi de la corbes P-h registrades durant l'assaig per a comprovar si l'efecte de pile-up és prou important com per a realitzar correccions sobre els valors aportats pel nanoindentador.

Així observant les corbes P-h en tots els casos s'observa una gràfica amb un fort component plàstic, sense a quasi recuperació elàstica, com l'observada en la Figura 1.

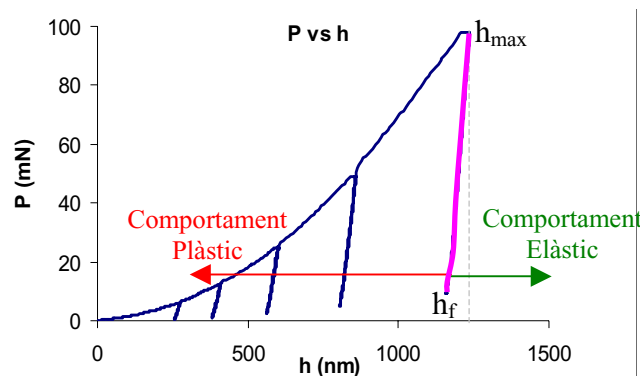


Figura 1. Corba P-h obtinguda per a l'assaig de nanoindentació a 10 gf per a l'acer 16MnNi4 tractat a 450°C durant 60 min.

A partir del valor de penetració màxim (h_{\max}) i el valor de penetració en el moment de finalització de l'assaig (h_f) es pot determinar si el nostre material es pot veure afectat per efectes d'apilament, segons la magnitud de la relació h_f/h_{\max} .

El valor d'aquesta relació de penetracions informa de si l'efecte de pile-up pot arribar o no a ser prou important com perquè els resultats donats pel nanoindentador siguin incorrectes (en el valor de duresa es pot arribar a tindre una sobreestimació de fins a un 50%), de manera que [2]:

- Si $h_f/h_{\max} < 0,7$: el pile-up no és important
- Si $h_f/h_{\max} > 0,7$: el pile-up pot arribar a ser important, i és necessari fer una anàlisi més en detall dels resultats fins a poder arribar a la necessitat d'aplicar mètodes de correcció de resultats com el desenvolupat per Cheng i Cheng [3-6].

Realitzant l'anàlisi dels valors per a aquesta relació s'obté, que totes les corbes presenten una gran contribució plàstica i que el valor d'aquesta relació és aproximadament de 0,9 per a tots ells. Això indica que s'han d'analitzar més en detall els resultats per a corroborar si realment l'efecte de pile-up és important i es fa necessari el recórrer a mètodes de correcció de resultats.

Així un primer càlcul per a la identificació de presència de pile-up és el càlcul d'àrees de contacte (la deduïda pel nanoindentador i la mesurada sobre imatge de SEM).

Per tant a partir dels valors donats pel nanoindentador s'ha calculat el valor de la profunditat de penetració h_c , donada per l'equació 1.

$$h_c = h - \varepsilon \cdot \frac{P}{S} \quad (\text{ec. 1})$$

Posteriorment, es calcula el valor de l'àrea de contacte per mitjà de l'equació 2.

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

Finalment, es compara l'àrea calculada per mitjà de l'expressió anterior amb la mesurada a partir de les micrografies de SEM registrades (considerant que la indentació Berkovich presenta geometria triangular, la seva àrea es pren com la d'un triangle).

Els resultats obtinguts per a les diferents indentacions registrades, mostren com les àrees calculades a partir del nanoindentador i les calculades per mitjà de micrografia SEM es corresponen acceptablement amb un error comprès entre el 1-3%.

La Taula 3 mostra alguns d'aquests resultats, a mode de resum per a les diferents mostres estudiades.

			E (GPa)	H (GPa)	S (N/m)	hmax (nm)	Pmax (mN)	hc (nm)	A nano (µm ²)	A SEM (µm ²)	Error
16MnNi4 450°C 60 min	100 mN	a1	250,71	2,80	1,45·10 ⁶	1264,35	97,55	1214,06	36,11	35,91	0,56
		a2	273,64	2,50	1,64·10 ⁶	1324,54	96,77	1280,47	40,17	39,28	2,22
		a3	272,04	2,65	1,59·10 ⁶	1288,39	96,68	1242,82	37,84	36,73	2,94
		a4	248,85	2,85	1,43·10 ⁶	1253,50	97,43	1202,48	35,43	35,20	0,64
	50 mN	b1	250,45	2,94	1,00·10 ⁶	871,40	48,41	835,11	17,09	16,71	2,20
		b2	256,37	3,07	1,00·10 ⁶	855,77	48,69	819,27	16,44	16,12	1,97
		b3	258,11	2,43	1,13·10 ⁶	953,39	48,76	921,04	20,78	20,63	0,74
		b4	320,12	2,55	1,31·10 ⁶	928,81	48,93	900,84	19,88	19,74	0,71
	20 mN	c1	245,70	2,79	6,38·10 ⁵	563,73	19,36	540,99	7,17	7,10	0,98
		c2	181,61	2,87	4,91·10 ⁵	566,86	19,58	536,99	7,06	6,95	1,62
		c3	291,52	3,46	6,61·10 ⁵	510,41	19,54	488,26	5,84	5,80	0,70
		c4	252,54	3,12	6,20·10 ⁵	537,53	19,49	513,97	6,47	6,39	1,27
	10 mN	d1	374,38	3,33	5,78·10 ⁵	364,30	9,77	351,63	3,03	2,98	1,63
		d2	330,22	3,21	5,33·10 ⁵	370,21	9,69	356,59	3,12	3,08	1,13
		d3	302,16	3,89	4,53·10 ⁵	341,03	9,76	324,88	2,59	2,51	2,94
		d4	217,33	3,26	3,79·10 ⁵	374,37	9,76	355,06	3,09	3,03	1,90

Taula 3. Comparativa entre els valors d'àrea donada pel nanoindentador i àrea obtinguda a partir de micrografies SEM per a alguns dels assajos realitzats, observant-se els paràmetres que participen en el càlcul.

La Figura 2 mostra les micrografies obtingudes per mitjà de SEM corresponents a les indentacions els resultats de les quals es mostren en la Taula 3.

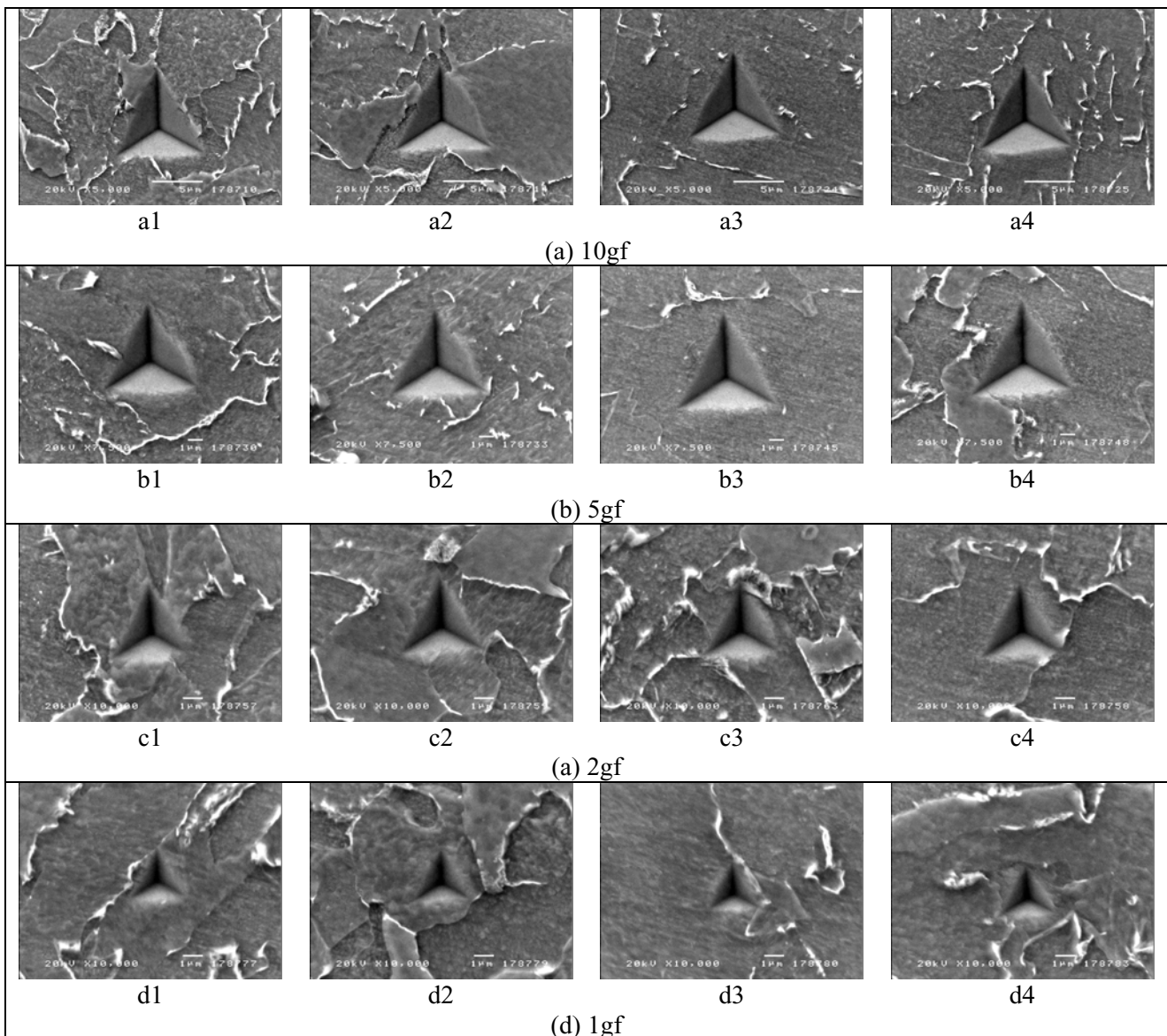


Figura 2. Micrografies SEM per a l'acer 16MnNi4 tractat a 450°C durant 60 minuts de les nanoindentacions els resultats d'àrees del qual es mostren en la Taula 3, i per a càrregues aplicades durant l'assaig de (a) 10gf, (b) 5gf, (c) 2gf i (d) 1gf.

Així, dels resultats d'àrees i errors corresponents s'arriba a la conclusió que l'efecte de pile-up no afecta de forma significant als resultats obtinguts directament del nanoindentador.

Per a major seguretat de la veracitat dels resultats obtinguts i que realment l'efecte pile-up és negligible, es prossegueix amb el càlcul del mòdul efectiu (E_{eff}) a partir dels resultats donats pel nanoindentador i per mitjà d'aquest E_{eff} es calcula una duresa que serà comparada amb l'experimental.

Per tant per al càlcul d'aquests paràmetres s'usa l'equació 3:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (\text{ec. 3})$$

i l'equació de Cheng i Cheng (ec. 4) [3].

$$H = E_{eff} \frac{4}{\pi} \frac{P}{S^2} \quad (\text{ec. 4})$$

La Taula 4 arreplega els valors d' E_{eff} i duresa recalculada amb l'error corresponent per a les mateixes indentacions arreplegues en la Taula 3 i Figura 2.

			E (GPa)	S (N/m)	Pmax (mN)	Eeff (GPa)	Hrec (GPa)	H (GPa)	Error
16MnNi4 450°C 60 min	100 mN	a1	250,71	$1,45 \cdot 10^6$	97,55	218,82	2,81	2,80	0,28
		a2	273,64	$1,64 \cdot 10^6$	96,77	234,73	2,50	2,50	0,15
		a3	272,04	$1,59 \cdot 10^6$	96,68	233,64	2,65	2,65	0,17
		a4	248,85	$1,43 \cdot 10^6$	97,43	217,50	2,86	2,85	0,27
	50 mN	b1	250,45	$1,00 \cdot 10^6$	48,41	218,63	2,94	2,94	0,27
		b2	256,37	$1,00 \cdot 10^6$	48,69	222,79	3,08	3,07	0,24
		b3	258,11	$1,13 \cdot 10^6$	48,76	224,01	2,44	2,43	0,23
		b4	320,12	$1,31 \cdot 10^6$	48,93	265,38	2,55	2,55	0,07
	20 mN	c1	245,70	$6,38 \cdot 10^5$	19,36	215,27	2,80	2,79	0,30
		c2	181,61	$4,91 \cdot 10^5$	19,58	167,31	2,89	2,87	0,64
		c3	291,52	$6,61 \cdot 10^5$	19,54	246,77	3,46	3,46	0,06
		c4	252,54	$6,20 \cdot 10^5$	19,49	220,11	3,12	3,12	0,26
	10 mN	d1	374,38	$5,78 \cdot 10^5$	9,77	298,64	3,32	3,33	0,32
		d2	330,22	$5,33 \cdot 10^5$	9,69	271,76	3,20	3,21	0,13
		d3	302,16	$4,53 \cdot 10^5$	9,76	253,78	3,89	3,89	0,01
		d4	217,33	$3,79 \cdot 10^5$	9,76	194,63	3,28	3,26	0,45

Taula 4. Comparativa dels valors de duresa recalculada a partir d' E_{eff} i els valors obtinguts directament de l'assaig de nanoindentació.

S'observa com els valors d'error referent a la duresa donada pel nanoindentador i la recalculada amb el valor de E efectiva determinada, són tots ells menors a l'1 % el que indica que els resultats obtinguts directament a partir del nanoindentador són vàlids i l'efecte de pile-up no és significatiu ni font d'error.

Es pot concloure que el gran comportament plàstic que el material presenta i que es tradueix en la forma de la corba P-h, fa pensar en un efecte de pile-up que realment no arriba a produir-se, o almenys de forma significativa com per a ser font d'error en els resultats experimentals. Així no es fa necessari el recórrer a mètodes de correcció com el proposat per Cheng i Cheng [3].

b) Efecte de la càrrega aplicada durant l'assaig de nanoindentació sobre el valor de duresa i el mòdul de Young

S'han realitzat assajos de nanoindentació a 5 càrregues diferents amb l'objectiu d'observar l'efecte que la càrrega aplicada durant l'assaig té sobre el valor de les propietats mecàniques estudiades (duresa H i mòdul d'elasticitat E).

En la Taula 5 es mostren els valors obtinguts per a les mostres estudiades de l'acer 16MnNi4.

P (mN)	H (GPa)			E (GPa)		
	350°C 30min	450°C 60min	500°C 60min	350°C 30min	450°C 60min	500°C 60min
100	2,34 ± 0,10	2,44 ± 0,10	2,36 ± 0,10	224 ± 6	238 ± 8	226 ± 7
50	2,60 ± 0,11	2,48 ± 0,11	2,14 ± 0,12	223 ± 9	230 ± 8	212 ± 6
20	2,53 ± 0,10	2,55 ± 0,14	2,11 ± 0,21	216 ± 6	238 ± 11	214 ± 10
10	2,63 ± 0,16	2,70 ± 0,22	2,14 ± 0,22	218 ± 10	247 ± 17	226 ± 10
5	3,71 ± 0,14	3,86 ± 0,19	3,74 ± 0,19	231 ± 11	251 ± 10	252 ± 12

Taula 5. Valors de duresa (H) i mòdul elàstic (E) obtinguts per a les diferents mostres bainítics de l'acer 16MnNi4, i per a assajos de nanoindentació a 5, 10, 20, 50 i 100 mN.

La Figura 3 recull la variació de les esmentades propietats amb el valor de càrrega aplicada durant l'assaig.

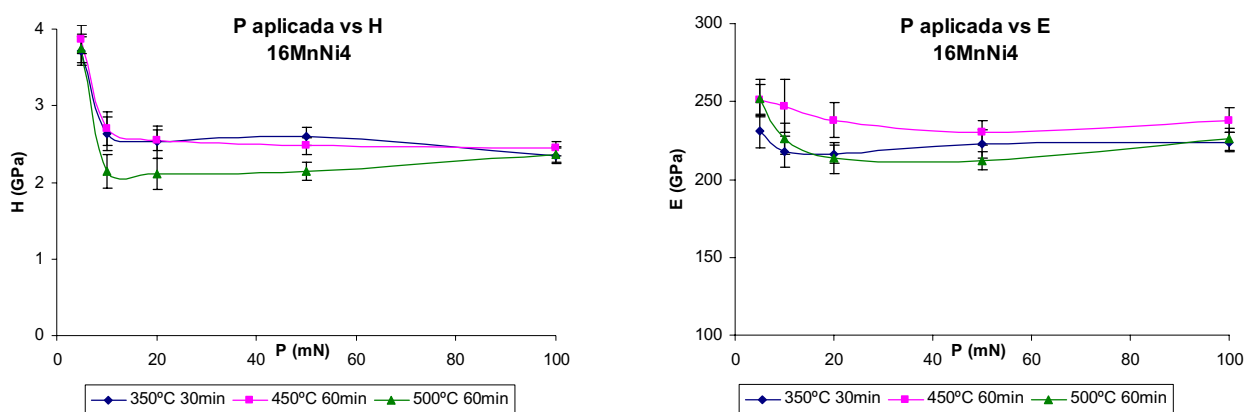


Figura 3. Variació dels valors de duresa (H) i mòdul elàstic (E) amb el valor de càrrega aplicada durant l'assaig de nanoindentació.

En totes aquestes gràfiques s'observa com tant el valor de duresa com de mòdul de Young obtinguts presenten una disminució de valor a mesura que el valor de càrrega aplicada augmenta. S'observa com hi ha una disminució més brusca a valors de 10 mN, càrrega a partir de la qual el valor de H i E tendeixen a estabilitzar-se cap a un valor amb poques variacions a mesura que el valor de càrrega aplicada augmenta.

En principi és lògic que a mesura que el valor de càrrega aplicada disminueix, s'obtinguin majors valors de duresa ja que en la indentació a molt baixes càrregues intervenen de forma significativa els defectes i dislocacions del material.

Les dislocacions generades en el material poden venir de dos fonts diferents, unes originades estadísticament, i altres generades per efecte de la geometria de l'indentador al penetrar en el material. La presència de dislocacions serveix per a augmentar el mòdul d'elasticitat efectiu el que comporta un augment en el valor de duresa. Hi ha un valor crític de càrrega aplicat a partir del qual l'efecte d'aquestes dislocacions per geometria de l'indentador no generen un efecte significat sobre els valors de H i E obtinguts. Així per al cas estudiat, i independentment del tractament tèrmic a què s'ha sotmès el material, el valor de càrrega crític és de 10mN, per sota del qual l'efecte de dislocacions es tradueix en un important efecte en el valor de H i E.

A més com ja es va comentar amb anterioritat, tenint en compte que l'estructura bainítica presenta una estructura de matriu ferrítica amb precipitats de cementita de major duresa que aquesta, cal esperar que l'aplicació de moltes menors càrregues, influeixi sobre la probabilitat d'indentar sobre precipitats sense tindre tant d'efecte de la matriu.

III.6.3. CONCLUSIONS PARCIALES

A partir dels resultats obtinguts per mitjà d'assajos de nanoindentació de diferents mostres amb estructura bainítica s'arriba a les conclusions parcials següents:

1. Per a l'acer 16MnNi4 s'observa un efecte de càrrega aplicada a valors d'entre 5 mN i 500 mN, mentre que per a l'acer 16Mn4 aquest efecte encara no és significatiu en aquest rang de càrregues pel que seria necessari realitzar assajos a menors càrregues.

1. A partir de les corbes P-h per a cada assaig realitzat, i fruit del fort comportament plàstic del material, es dedueix un possible efecte de pile-up en el material que podria arribar a ser font d'errors de mesurament. S'ha dut a terme una doble comprovació: la comparativa entre àrees donades pel nanoindentador, i de les mesures a partir de micrografies de SEM, i la de comparativa de dureses donades pel nanoindentador i la d'aquelles obtingudes per càlcul del mòdul efectiu. Ambdós comprovacions determinen errors raonables, no superiors al 3%, per la qual cosa s'estableix que l'efecte de pile-up no és significatiu i, per tant, no es recorre a mètodes de correcció de resultats com el proposat per Cheng i Cheng.

2. Estudiant més en detall l'efecte de càrrega aplicada per a l'acer 16MnNi4, s'han realitzat assajos de nanoindentació a valors de càrrega aplicada de 5, 10, 20, 50 i 100 mN, observant-se una càrrega crítica de 10mN per sota de la qual l'efecte de les dislocacions presents en el material i de les generades per geometria de l'indentador passen a influenciar significativament en els valors obtinguts, traduint-se en un augment del 8-15% mòdul efectiu i, per tant, un augment del 15-20% en la duresa determinada.

3. Sobre aquest efecte de càrrega aplicada a més s'ha de considerar el tipus d'estructura composta per una matriu i precipitats. Així, a valors menors de càrrega aplicada, la probabilitat d'indentar només sobre precipitat augmenta, traduint-se en un augment del valor de duresa observada.

Referències

- [1] FISCHER-CRIPPS, A.C. “Nanoindentation” (2002), Ed. Springer-Verlag (*New York*)
- [2] PHARR, G.M., *Mat. Sci. Eng. A.*, 253 (1998) 151-159
- [3] OLIVER, W.C. and PHARR, G.M., *J. Mater. Cap.*, 19 (2004) 3-20
- [4] CHENG, I-T. and CHENG, CM., *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 1284
- [5] CHENG, I-T. and CHENG, CM., *Int. J. Solids Structures*, 36 (1999) 1231
- [6] CHENG, I-T. and CHENG, CM., *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 614