EFECTOS DE LA RECRISTALIZACIÓN INCOMPLETA EN ACEROS MICROALEADOS PARA HOJALATA

R. Strubbia[a] *, S. Hereñú[a] and I. Alvarez[a]

[a] Instituto de Física Rosario (IFIR), CONICET, Bv. 27 de Febrero 210 bis, 2000 Rosario, Argentina.
* Autor de Correspondecia: R. Strubbia, E-mail: strubbia@ifir-conicet.gov.ar

Recibido: Octubre 2009. Aprobado: Diciembre 2009.
Publicado: Enero 2010.

RESUMEN
Los aceros para hojalata son aceros microaleados de bajo carbono. Algunas de las aplicaciones para las que la hojalata es potencialmente considerada son la fabricación de diferentes tipos de contenedores para la industria alimentaria y objetos ornamentales. Debido al costo creciente de los elementos aleantes, la búsqueda de procesos para obtener distintas propiedades, incluso en una misma aleación es relevante. El estudio de las propiedades microestructurales y mecánicas permite un control más eficaz del proceso de fabricación del producto laminado final. El objetivo del presente trabajo es investigar la influencia de la temperatura, composición química y microestructura sobre las propiedades mecánicas de un acero de bajo carbono laminado en frío. Es de particular interés en este trabajo analizar los inconvenientes provenientes de la recristalización incompleta.

Palabras claves: Acero microaleado; Recuperación; Recristalización; Propiedades mecánicas.

EFFECTS OF INCOMPLETE RECRYSTALLIZATION IN MICROALLOYED STEELS FOR TINPLATE

ABSTRACT
The steels used for tinplate are microalloyed steels with low carbon content. Some of the applications for which tinplates are potentially considered are the manufacture of different types of containers for the food industries and ornaments. Due to the increasing cost of alloying elements, the search for processes to obtain different properties even in the same alloy is relevant. The study of the microstructural and mechanical properties enables a more effective control of the manufacturing process of the final rolled product. The objective of this work is to investigate the influence of temperature, chemical composition and microstructure on the mechanical properties of a cold rolled low carbon steel. It is of particular interest of this research to analyze the drawbacks resulting from incomplete recrystallization.

Keywords: Microalloyed steel; Recovery; Recrystallization; Mechanical Properties.

INTRODUCCIÓN

Los aceros microaleados o aceros de alta resistencia de baja aleación, HSLA, por sus siglas en inglés, son aquellos que tienen en su composición química pequeñas cantidades de elementos como el Nb, V y Ti, normalmente en porcentajes que varían entre 0,001 a 0,15% en peso, los cuales en combinación con otros elementos aleantes (Mn, Si, Mo, Cr, Ni, etc.), y un tratamiento termomecánico adecuado imponen a los aceros una excelente combinación de resistencia, tenacidad, ductilidad y soldabilidad. Todos los aceros microaleados contienen pequeñas concentraciones de uno o más elementos que forman carburos y nitruros. El vanadio, niobio, y titanio se combinan preferencialmente con carbono y /o con nitrógeno formando precipitados, que se encuentran dispersos en la matriz del acero.

La excelente combinación de propiedades mecánicas hace de estos aceros una elección atractiva para muchas aplicaciones [1,2]. Los aceros microaleados se fabrican en forma de placas, láminas, barras y otros productos, encontrando aplicación en la fabricación de puentes, edificios, barcos, tanques o recipientes de almacenamiento, tuberías, estructuras marítimas y en la industria automotriz.

Los aceros microaleados utilizados para hojalata son usualmente laminados en frío y luego recocidos. Cuando el metal es laminado en frío por deformación plástica, una pequeña porción de energía mecánica usada para deformar el metal es almacenada en el espécimen. Esta energía almacenada reside en el cristal como defectos puntuales, dislocaciones y fallas de apilamiento en varias formas y combinaciones dependiendo del metal. De este modo, un material trabajado en frío, estando en un estado de alta energía, es termodinámicamente inestable. Con la activación térmica, tal como la que provee el recocido, el material trabajado en frío tiende a transformarse a estados de menor energía a través de una secuencia de procesos que involucran cambios microestructurales. Junto con estos cambios microestructurales, cambiaran las correspondientes propiedades mecánicas del espécimen. [3].

Cuando un metal es trabajado en frío la recuperación, recristalización y crecimiento de grano son las principales etapas del recocido. Durante la etapa de recuperación ocurren aniquilación y reordenamiento de las dislocaciones. Después de la recuperación, los granos aún se encuentran en un estado de alta energía de deformación. La recristalización ocurre por procesos de nucleación y crecimiento de nuevos granos equiaxiales libres de deformación que tienen baja densidad de dislocaciones. Dado que durante la recristalización, se ha disminuido de manera importante la densidad de dislocaciones, las propiedades mecánicas que fueron modificadas durante el proceso de trabajado en frío son restauradas a sus valores previos a la deformación. El comportamiento de recristalización para una determinada aleación se suele especificar mediante la temperatura de recristalización, temperatura a la cual la recristalización ocurre exactamente en una hora. Este proceso es controlado por la activación térmica y su fuerza motriz es la energía almacenada en forma de dislocaciones. Por otro lado, el tipo de material y sus condiciones de procesamiento juegan un rol fundamental en la recristalización.

Algunos investigadores asumen que el N en solución disminuye el proceso de recristalización. Esto puede ser entendido asumiendo que el N disuelto en la matriz puede precipitar durante la etapa inicial de recristalización interactuando con los bordes de grano retrazando la recristalización [4].

Por otro lado, se ha reportado [5] que la presencia de partículas de cementita acelera el proceso de recristalización, debido al aumento de la fuerza motriz para esta transformación**.** Además, se ha encontrado que este efecto es más pronunciado a medida que aumenta el grosor de los carburos en la cementita, debido al exceso de dislocaciones colindantes a los mismos producido durante la deformación.

El acero para hojalata utilizado en este trabajo ha presentado inconvenientes vinculados a problemas de distorsión del material al momento de procesar por soldadura el producto final. Cuando se dobla la pieza de acero para conformar el envase se produce un proceso de recuperación elástica denominado "*spring back*". El objetivo de la presente investigación es estudiar cómo influyen las variables metalúrgicas, temperatura, composición química, microestructura, etc, en las propiedades mecánicas de un acero de bajo carbono laminado en frío. Más específicamente, en el caso de los acero para hojalata, que se aplican en la fabricación de envases y que provocan inconvenientes en el proceso de soldadura por posible problema de recristalización incompleta.

MATERIALES Y MÉTODOS

El material estudiado corresponde a un acero microaleado para hojalata de dos bobinas diferentes, cuyas composiciones químicas se muestran en la Tabla 1. Una

de ellas presentó efectos de 'spring back' durante su utilización la cual denominaremos MA. Por simplicidad, los resultados de las muestras extraídas de la bobina sin comportamiento anómalo la denominaremos MB.

Ambos aceros para hojalata fueron producidos por laminación en frío hasta un espesor final de aproximadamente 0.3mm, mediante una reducción del 40% y sometidos a tratamiento térmico posterior a una temperatura de 630ºC.

Tabla 1. Composición química en por ciento en peso.

Steel	MA	MB
C	0.08	0.07
Mn	0.4	0.4
Si	0.01	0.02
P	0.015	0.013
S	0.014	0.09
Cr	0.08	0.033
Ni	0.013	0.019
Mo	0.005	0.006
V	0.005	0.004
Cu	0.01	0.018
Nb	0.005	0.003
Ti	0.001	0.001
Al	0.032	0.043
N_2 (ppm)	75	61

Con el fin de producir varios grados de recuperación y recristalización, las muestras MA y MB fueron posteriormente, en el laboratorio, sometidas a diferentes tratamientos térmicos en atmósfera de argón a las temperaturas de 400, 500, 550 y 630ºC por el lapso de 1 hora. Las muestras de aceros fueron devastadas mecánicamente hasta pasta de diamante de 1 µm. Se realizó, entonces, un ataque químico por inmersión utilizando una solución de 4% de ácido nítrico en etanol (nital). Las Figuras 1 a) y b) muestran las características microestructurales de los aceros MA y MB en el estado de recepción, respectivamente. En ambos casos se exhibe una estructura de granos elongados en la dirección de laminación, sin mostrar ninguna evidencia de recristalización.

Para poder identificar y seguir la evolución de los precipitados se utilizo picral (solución de 4% de ácido pícrico en etanol), ataque que se realizó por inmersión.
Tanto las muestras en estado de recepción como las tratadas térmicamente fueron sometidas a ensayos de microdureza Vickers. Los mismos fueron realizados con una carga máxima de 980mN y con tiempos de mantenimiento de 10 segundos.

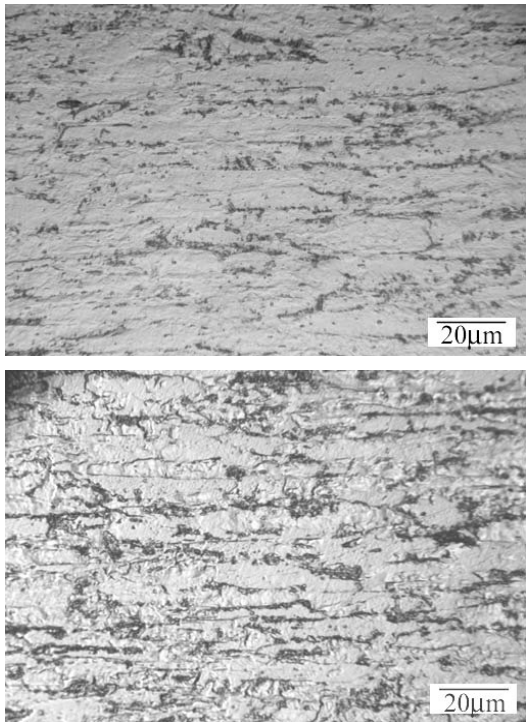


Fig. 1. Metalografía óptica del acero de hojalata en el estado de recepción a) MA y b) MB.

Para la realización de ensayos de tracción las probetas fueron cortadas en forma paralela a la dirección de laminación (RD), tanto de la bobina MA como de la MB. Estas probetas se prepararon con el material en estado de recepción y además el material MA fue ensayado con un tratamiento térmico de 630ºC/1hr. Los ensayos fueron realizados en atmósfera de aire a temperatura ambiente.

Los ensayos de tracción se realizaron hasta la rotura en una máquina de ensayo universal modelo INSTRON 1364.

Las superficies de fractura de las probetas sometidas a ensayos de tracción fueron observadas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca LEITZ modelo AMR1000.

Para el análisis de la microestructura, dislocaciones y precipitados, se prepararon láminas delgadas para la observación en un microscopio electrónica de transmisión (TEM) Philips EM300 operado a 100kV. Las láminas delgadas se prepararon mediante una pulidora electrolítica utilizando una solución de 10 % de ácido perclórico y 90 % de etanol a una temperatura de aproximadamente -20ºC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra la secuencia de los cambios microestructurales para muestras MA recocidas a las diferentes temperaturas. Se encuentra recién a la temperatura de 550ºC, Figura 2 a), un comienzo de recristalización aunque los granos conservan aun la geometría alargada. Una mayor recristalización se hace evidente a la temperatura de 630ºC donde desaparece prácticamente la forma elongada de los granos, Figura 2 b). Una característica importante que se observa a 630ºC, si bien los granos presentan una estructura equiaxiada, existe una distribución de precipitados sobre la matriz.

Las Figuras 3 a) y b) muestran, una estructura de granos recristalizados de la muestra MB obtenidos, a diferencia de la muestra MA, ya a partir de 550ºC. Además, para este material, no se observa estructura de precipitados dispersos en la matriz.

(a)

(b)

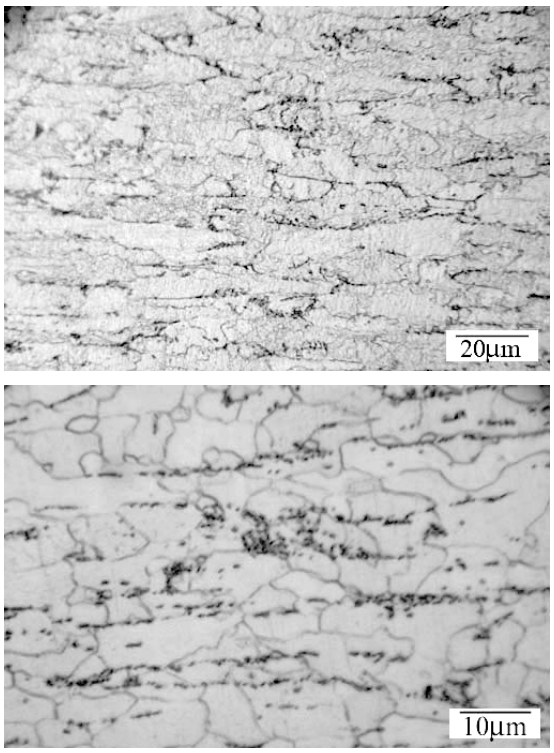


Fig. 2. Micrografías ópticas de muestras del acero MA sometidas a los tratamientos térmicos de: a) MA/TT550^{o}C y b) MA/TT630^{o}C.

La Tabla 2 muestra los resultados de microdureza realizadas sobre probetas MA y MB con diferentes tratamientos térmicos. La microdureza para la muestra MA tratada térmicamente a 550ºC muestran poca variación con respecto al material en estado de recepción. Para la muestra MB a dicha temperatura la disminución de la microdureza es más marcada. La microdureza pasa de 280 HV en el estado de recepción a 235 HV a 550ºC. El recocido a 630ºC baja la dureza a valores similares tanto en MA como MB, correspondientes al de recristalización, o sea 150 HV. Este resultado está de acuerdo a los resultados observados en las metalografías ópticas, el cual muestra un retraso del proceso de recristalización en el material MA

(a)

(b)

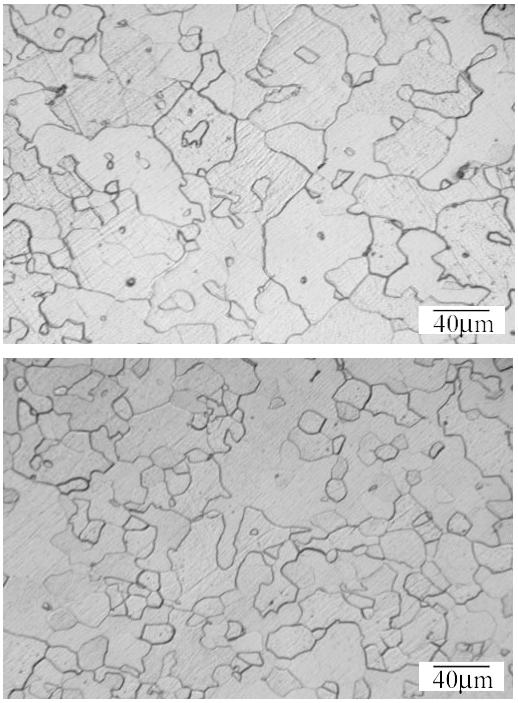


Fig. 3. Micrografías ópticas de muestras del acero MB sometidas a los tratamientos térmicos de: a) 550ºC (MB/TT550ºC) y b) 630ºC (MB/TT630ºC) por el lapso de 1 hora.

Tabla 2. Microdureza Vickers de muestras de acero MA y MB en estados de recepción y con diferentes tratamientos térmicos.

Material	MA	MB
Reception	280 ± 5HV	280 ± 5HV
400ºC/1h	280 ± 5HV	285 ± 5HV
500ºC/1h	265 ± 5HV	285 ± 5HV
550ºC/1h	275 ± 5HV	235 ± 5HV
630ºC/1h	150 ± 5HV	150 ± 5HV

La recristalización se acelera cuando $F_V/R < 0.2\mu m^{-1}$, donde R es el tamaño del precipitado y F_V la fracción de precipitados en volumen [6]. La fracción de precipitados en volumen nunca es demasiada alta en los aceros estudiados en este trabajo (es decir, el espaciado entre dos partículas es suficientemente grande). De este modo, el tamaño de los mismos es el parámetro que fundamentalmente influenciaría la recristalización. Precipitados pequeños y homogéneamente distribuidos en el material, dificultan el movimiento de las fronteras de grano (el crecimiento de grano), lo que conlleva un retraso de la recristalización [7]. Sin embargo, cuando los precipitados tienen diámetros elevados (como pueden llegar a tener los precipitados de cementita), su papel es inverso: provocan una aceleración de la recristalización [8]. Durante la recristalización la cementita es un lugar donde preferentemente nuclean los nuevos granos. Este hecho puede racionalizarse a través del aumento de fuerza motriz local para la recristalización originado por el exceso de dislocaciones, colindantes con estas partículas, producidas por la deformación. En la literatura [5] se ha estudiado en detalle la influencia de la temperatura de bobinado, y se ha observado que influye principalmente en el tiempo de inicio de precipitación de la cementita, y por tanto en el tamaño final de los precipitados. En efecto, se ha visto que la precipitación de carburos acelera el proceso de recristalización siendo este fenómeno más pronunciado a medida que aumenta el grosor de los precipitados [9].

Con el fin de observar la morfología y distribución de la cementita se atacaron las probetas correspondientes a los aceros MA y MB con picral (Figura 4). Aunque no existen diferencias en la distribución de la cementita, si se observan diferencias en su morfología, siendo más gruesa en el acero MB. Esto, probablemente, se deba al hecho de que el acero MA ha sido bobinado a una temperatura menor que el acero MB.

La comparación de las micrografías explicaría la aceleración de la recristalización en el acero MB. Dado que la fuerza motriz adicional para la recristalización, es menor cuando la precipitación es más fina, la cinética de recristalización se encontraría retrazada en el acero MA con respecto a la del acero MB.

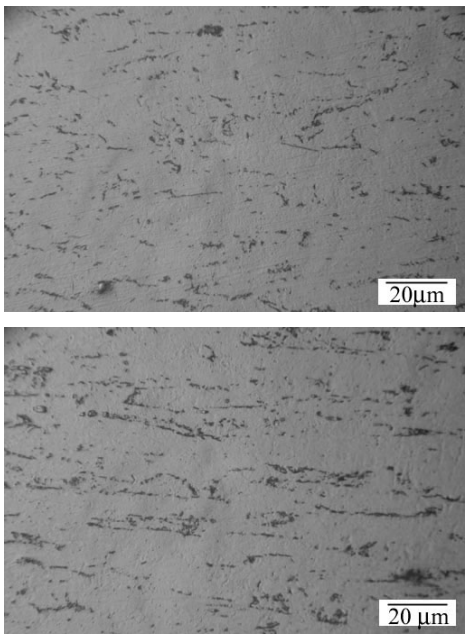


Fig. 4. Micrografía óptica del acero a)MA y b) MB en estado de recepción atacadas con picral 4%.

La Figura 5 muestra el comportamiento mecánico de probetas maquinadas en RD del material MB en estado de recepción y del material MA en el estado de recepción y después de un tratamiento térmico de 630ºC durante 1 hora. Es importante destacar, que el material MA exhibe un mayor endurecimiento respecto al material MB. Este hecho desplaza la rotura hacia deformaciones menores en el material MA. Por el contrario, cuando el material se lo trata térmicamente a 630ºC por 1 hora, estos valores cambian drásticamente, aumenta el porcentaje de elongación a la fractura y disminuye el endurecimiento por deformación.

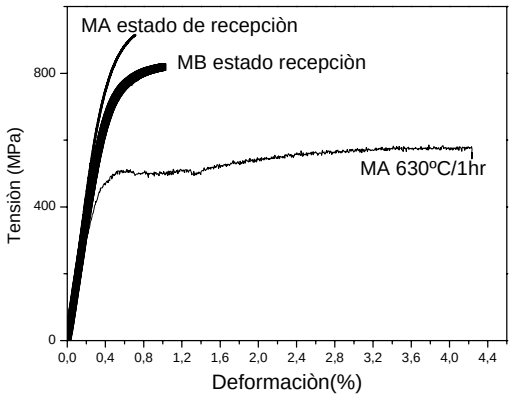
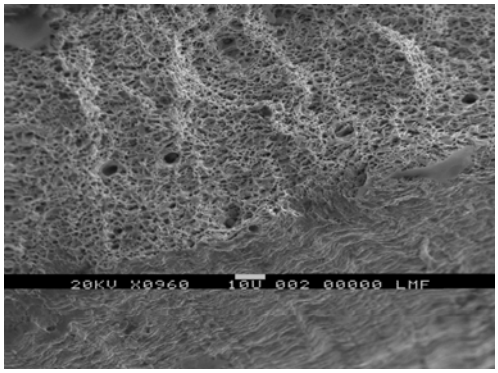


Fig. 5. Comportamiento a la tracción de probetas cortadas en la dirección paralela al dirección de laminación (RD), del material MA en estado de recepción y tratadas térmicamente a una temperatura de 630ºC 1 h y de material MB en el estado de recepción.

La Figura 6 muestra la superficie de fractura de las probetas MA y MB en el estado de recepción después de ser sometido a un ensayo de tracción hasta la rotura. La Figura 6 a) muestra una estructura de hoyuelos equiaxiados aunque no se observó la fractura de copa y cono. La Figura 6 b) muestra la fractura de copa y cono, típica de una rotura por tracción en un material dúctil.

La Figura 7 muestra la superficie de fractura tanto del material MA como MB a mayor magnificación. Puede observarse que ambos aceros son dúctiles debido a que muestran superficies de fractura caracterizadas por cavidades (dimples). Sin embargo, la profundidad y tamaño de los dimples es mayor en el material MB (Fig. 7 b) que en el material MA (Fig. 7 a), lo que sugiere una ductilidad mayor en el primer material. Podemos, entonces, decir que estas fractografías evidencian una disminución en la ductilidad del material MA, este fenómeno se manifiesta, principalmente por la ausencia de 'necking' durante el ensayo de tracción. Más aún, el menor tamaño de los dimples en el material MA en relación con el MB es consistente con la menor ductilidad del primer material.

(a)



(b)

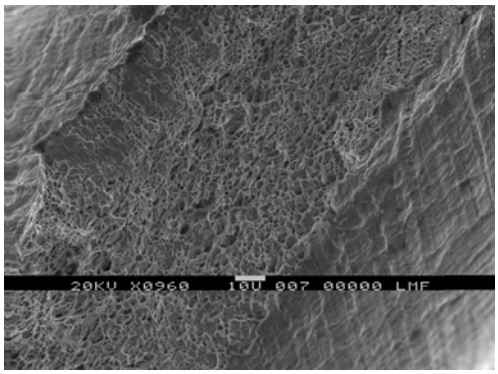
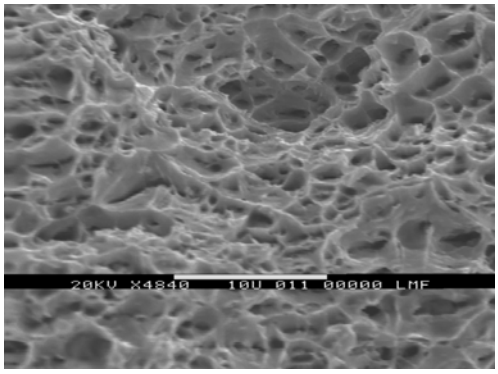


Fig. 6. Superficie de fractura de los aceros a) MA y b) MB.

(a)



(b)

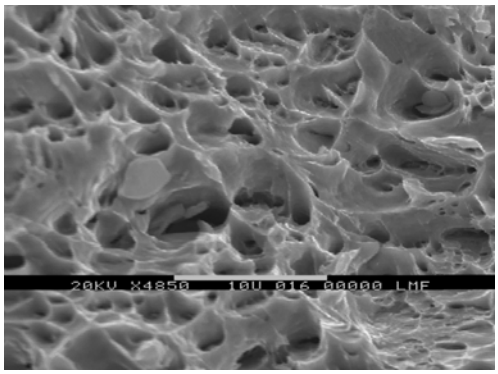
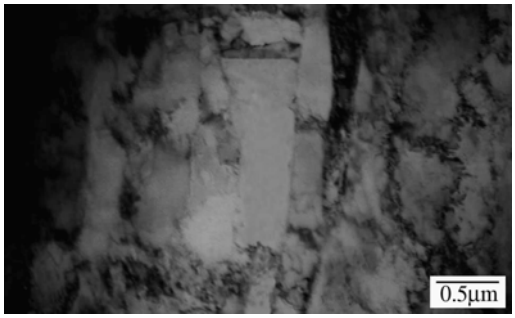


Fig. 7. Superficie de fractura observada mediante SEM de las probetas cortadas paralelo al RD sometidas a ensayos de tracción: a) MA y b) MB.

Un análisis más detallado de la recristalización, en estos aceros microaleados, se obtuvo mediante microscopía electrónica de transmisión. Las Figuras 8 a) y b) muestran, respectivamente, la estructura de dislocaciones correspondiente a muestras MA y MB en estado de recepción. En ambos casos se observa una estructura de microbandas de dislocaciones en la dirección de laminación, RD. Es importante remarcar que, en ninguno de los dos materiales se observaron evidencias de recristalización.

La Figura 9 muestra la evolución microestructural del material MA después de someterlo a tratamientos térmicos a temperaturas de 550 y 630ºC. A 550ºC pueden evidenciarse signos de recuperación, por la presencia de

(a)



(b)

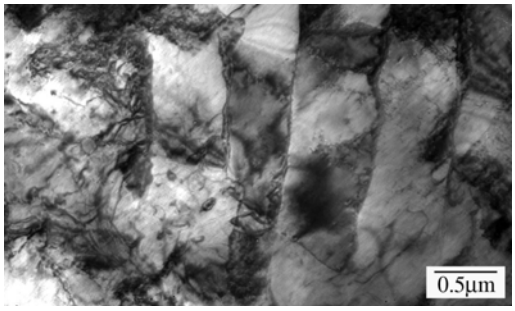


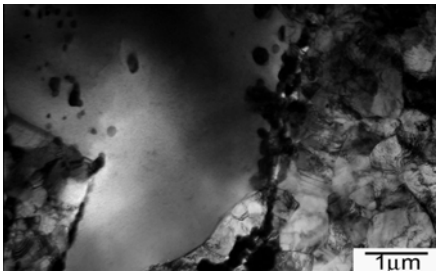
Fig. 8. Estructura de dislocaciones en el estado de recepción correspondiente a muestras a) MA y b) MB.

áreas con reducida densidad de dislocaciones, Figura 9 a). A esta temperatura la microestructura está parcialmente recristalizada, Figura 9 a), con zonas prácticamente libres de dislocaciones. El crecimiento de grano se realiza a expensas de los granos vecinos deformados. Una característica importante, se muestra

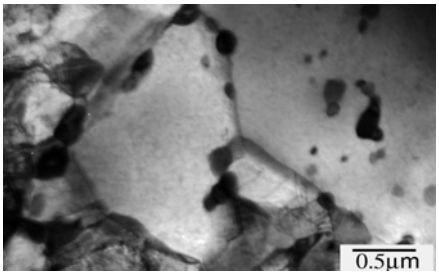
en la Figura 9 b) en que se observa una precipitación importante en borde de grano. Temperaturas de recocido mayores llevan a una recristalización completa, como puede advertirse en la Figura 9 c), sin embargo, la precipitación permanece. La característica de la Figura 9 c) es que muestra la alineación de los precipitados siguiendo la dirección de las microbandas de dislocaciones halladas en el material de recepción.

De acuerdo a Panigrahi [10], precipitados del tipo AlN, VC, VN, Nb(CN), TiN, necesitan temperaturas y tiempos elevados para poder ser disueltos (>1250ºC). De este modo, es posible la presencia de los mismos ya en el material de recepción. El Ti, Nb y V, elementos que forman carburos y nitruros con muchísima facilidad, aún en bajas concentraciones, refuerzan al metal, pero a la vez producen un retraso del proceso de recristalización [11-13].

(a)



(b)



(c)

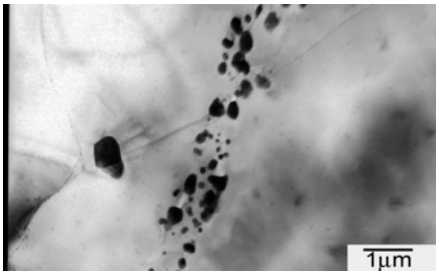


Fig. 9. Microestructuras características desarrolladas en muestras MA tratadas térmicamente a: a) y b) 550ºC, c) 630ºC durante 1 hora.

Por otro lado, es de esperar que una mayor cantidad de N libre antes del recocido, genere un retraso de la recristalización en aceros de bajo carbono calmados al Al, dicho retraso se debería a la precipitación del N como AlN [4,14]. Los precipitados de AlN juegan un papel pasivo en la eliminación de N en solución sólida y un papel activo en el proceso de anclado de bordes de grano durante la recristalización [4]. La menor temperatura de bobinado del material MA en relación al MB, deducida a través de la morfología de la cementita, llevaría a una menor precipitación de AlN en el material MA durante la etapa de bobinado. De este modo, mayor cantidad de N libre estaría presente durante el proceso de recocido, el cual precipitaría durante la recristalización. Este hecho se ve incrementado por la mayor proporción de N en el material MA en comparación al MB. La mayor precipitación de AlN en los bordes de granos que se generan durante el proceso de recristalizacion en el material MA, restaría movilidad a dichos bordes, siendo una de las posibles causantes del retraso de la recristalización en este material [14-15].

Mediante microscopía electrónica se corroboró la diferencia en la morfología de la cementita. El menor grosor de la cementita en acero el MA con respecto al MB es otra posible explicación al retraso de la recristalización en el acero MA.

CONCLUSIONES

- Ambos materiales MA y MB en estado de recepción muestran una estructura similar de granos alongados a lo largo de la RD, sin evidencias de recristalización.
- En MB la recristalización completa aparece antes que en MA.
- La más gruesa cementita en el acero MB que en MA, racionalizado a través de una menor temperatura de bobinado en el material MA, sería una posible explicación al retraso en la recristalizacion en el material MA.

♦ La mayor precipitación de AlN en los bordes de granos que se generarian durante la de recristalización en el material MA, restaría movilidad a dichos bordes, siendo otra de las posibles causas del retraso de la recristalización en este material.

AGRADECIMIENTOS

Agencia Nacional para la Promoción de la Ciencia y Técnica (ANPCyT).
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas (CONICET).
Al Sr. Fernando Ugo en la realización de los ensayos mecánicos.

REFERENCIAS

[1] T. Gladman, D. Dulieu, I. D. McIvor (1975) "Structure-Property Relationships in High-Strength Microalloyed Steels". *Proceedings of Microalloying '75. Union Carbide. EUA. pp.* 32-54.

[2] Z. Xiu-Mu, K. Guo-Qing, X. Dien-Pei (1985) "Microstructure and Mechanical Properties of HSLA Mn, Mo, V, N" *Steel. Proceedings of HSLA '85. Beijing, China. ASM-International,* pp. 551-556.

[3] ASM Handbook (2004) "Metallography and microstructures" United States of America, Metals Handbook, pp.692.

[4] A. Artigas, A. Ramos, Y. Houbaert, R. Colás and A. Monsalve (2007) "Influencia del nitrógeno en la cinética de recristalización de aceros de bajo carbono" *Congreso SAM-CONAMET 2007.*

[5] Tommy De Cock (2008) "Estudio y modelización de la recristalización estática en aceros ferríticos laminados en frío" *Tesis doctoral. Madrid.*

[6] F.J.Humphreys (1979) "Local Lattice Rotations at Second Phase Particles in Deformed Metals," *Acta Metall.* 27:1801-1814.

[7] F.J. Humphreys y M. Hatherly (1995) "Recrystallization and related Annealing Phenomena", UK, *Elsevier Science Ltd*, pp. 256-276.

[8] F.J. Humphreys (1977) "The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium" *Acta Metall.* 25: 1323.

[9] S.K. Chang and J.H. Kwak (1997) "Effect of Manganese on Aging in Low Carbon Sheet Steels" *ISIJ International 37:74-79.*

[10] B.K. Panigrahi (2001) "Processing of low carbon steel plate and hot strip-an overview" *Bull Mater Sci* 24 (4): 361–371.

[11] L.Meyer, F. Heisterkamp and W. Mueschenborn (1976) "Sheet metal forming and energy conservation" *Proc. 9th Congress of IDDRG*. pp.13-38.

[12] G.A. Wilber, J.R. Bell, J.H. Bucher and W.J. Childs (1968) "The Determination of Rapid Recrystallization Rates of Austenite at the Temperatures of Hot Deformation" *Trans. Met. Soc. AIME* 242: 2305.

[13] J.N. Cordea and R.E. Hook (1970) "Recrystallization behavior in deformed austenite

of high strength alloy (HSLA) steels" *Met. Trans.* 1: 111.

[14] Alberto Monsalve, Alfredo Artigas, Diego Celentano (2004) "Estudio del efecto de la precipitación de AlN en la recristalización de aceros recocidos convencionalmente". *2nd IAS Conference on Uses of Steel*

[15] C.W. Siyasiya,W.E. Stumpf (2008) "The influence of sulphur content on the static recrystallisation of cold worked low carbon aluminium-killed strip steels" *Materials Science and Engineering A* 494: 188–195.