

Efecto de la precipitación de nitruros de aluminio en la recrystalización de aceros de bajo carbono recocidos convencionalmente^(*)

A. Monsalve*, A. Artigas* y D. Celentano**

Resumen

Los aceros calmados con aluminio presentan como característica importante, la gran influencia que ejercen los nitruros de aluminio en las propiedades mecánicas y características microestructurales finales. Esta influencia está, a su vez, relacionada con cada una de la etapas del proceso de fabricación. En el presente trabajo se ha abordado el estudio del efecto de los nitruros de aluminio sobre la cinética de recrystalización. Para ello, se han llevado a cabo diversos tipos de tratamientos térmicos, con el objeto de disolver todo el AlN y, en el otro caso, de precipitar todo el AlN. A continuación, los aceros estudiados se deformaron en frío y se les realizó un recocido convencional. Se midió la fracción recrystalizada evaluando la energía de activación para la recrystalización. Los resultados mostraron que la precipitación de AlN durante la recrystalización produce un retraso en la cinética de recrystalización, a través del cambio en el valor de la energía de activación.

Palabras clave

Recocido. Recrystalización. Aceros. Nitruro de aluminio. Energía de activación.

Effect of aluminium nitride precipitation on recrystalisation kinetic in low carbon batch annealing steels

Abstract

An important feature of aluminium killed steels is the strong influence that aluminium nitride precipitates produce in both the mechanical properties and the final microstructural characteristics of the steel. This influence is related to the different stages of the fabrication process. This paper deals with a study of the effects of aluminium nitrides on the kinetics of recrystalisation. Different heat treatments were carried out, in one case to dissolve AlN, and in the other in order to precipitate AlN. These steels were subjected to cold rolling, followed by a batch annealing process. The recrystalised fraction was measured, thus obtaining the kinetic curves. The activation energy for recrystalisation was computed in each case. The results showed that AlN precipitation during recrystalisation produces a delay in recrystalisation kinetics through a change in the activation energy value.

Keywords

Annealing. Recrystalisation. Steels. Aluminum nitride. Activation energy.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros calmados con aluminio se caracterizan por su amplia aplicabilidad, dentro de la que es posible destacar la industria de los envases, los usos en arquitectura y las aplicaciones en la industria del automóvil. El proceso de fabricación contempla, tras la colada continua, una etapa de recalentamiento, en la que el material se calienta con el fin de, en lo posible, homogeneizar químicamente el planchón y disolver los nitruros de aluminio pre-

sentes. El tratamiento se realiza a una temperatura cercana a los 1.250 °C por un tiempo de aproximadamente dos horas.

Tras esta operación, normalmente el material se lamina en caliente, en dos etapas: la primera, en la que se reduce el espesor desde el espesor inicial del planchón hasta un espesor intermedio. La segunda etapa, en la que dicho espesor intermedio es reducido hasta el espesor final de laminado en caliente. En esta parte del proceso es importante el porcentaje de reducción en caliente y la temperatura final

(*) Trabajo recibido el día 3 de septiembre de 2004 y aceptado en su forma final el día 2 de septiembre de 2005.

(*) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile.

(**) Departamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile.

de laminación^[1]. Esta temperatura final de laminación tiene gran influencia en las diferentes componentes de texturas que se generan en el acero, una vez enfriado^[2 y 3]. La temperatura a la que el acero se bobina es más baja que la temperatura de término de laminación, debido a la necesidad de evitar la oxidación del material. Esta disminución en la temperatura se logra a través de chorros de agua convenientemente dosificados que inciden sobre la superficie del material. Una vez bobinado, el acero se enfría en el sector de almacenamiento, produciéndose una extracción de calor por convección y radiación, fluyendo el calor por conducción desde los puntos centrales de la bobina, hacia la periferia^[4]. Las curvas de enfriamiento de cada punto de la bobina son características para cada punto, produciéndose simultáneamente la precipitación de nitruros de aluminio, en mayor o menor medida, de acuerdo a las características de la curva de enfriamiento de cada punto. A mayores temperaturas de bobinado, mayor es la cantidad de nitruro de aluminio que precipita, debido al mayor tiempo que el material permanece a altas temperaturas. Debe tenerse presente que una bobina típica, tarda entre 24 y 48 h en enfriarse hasta la temperatura ambiente^[5]. Tras la etapa de bobinado, el acero se lamina en frío, después de lo cual, se somete al tratamiento de recocido, ya sea recocido convencional o recocido continuo^[6]. Las altas temperaturas de bobinado son, en general, recomendadas para aceros destinados a recocido continuo, en tanto que las bajas temperaturas de bobinado son recomendadas para aceros destinados a recocido convencional. La razón de esto se relaciona, precisamente, con la cinética de precipitación de los nitruros de aluminio, ya que se desea que éstos no precipiten durante la etapa de enfriamiento de la bobina en aquellos aceros destinados a recocido convencional y, en cambio, lo hagan durante la etapa de calentamiento, durante del recocido. La precipitación de los nitruros de aluminio durante la etapa de calentamiento en el recocido convencional genera un conjunto de componentes de texturas (fibra *gamma*) que hacen al material apto para los procesos de embutición posterior^[7]. Al parecer, durante el recocido convencional, los precipitados de AlN retardan la nucleación de granos con orientación {001}, no afectando en cambio la nucleación de granos con orientación {111}. Durante el recocido continuo, se trata de obtener una dispersión gruesa de AlN con el fin de permitir el crecimiento de grano, lo que fortalece las orientaciones {111}^[8]. El estudio de las transformaciones

que tienen lugar durante las distintas etapas de la fabricación de productos planos de acero ha sido estudiada^[8 y 9] aunque, obviamente, aún es preciso profundizar en algunos detalles específicos. Así, por ejemplo, la cinética de precipitación de AlN ha sido investigada, tanto en aceros de bajo contenido de carbono^[10] como en aleaciones Fe-Al-N^[11 y 12]. La precipitación de AlN no sólo afecta las componentes de texturas^[8 y 13] que aparecen en el acero tras el recocido, sino que de acuerdo con trabajos previos también afecta la cinética de recrystalización y el crecimiento de grano posterior^[11-15]. En el presente trabajo se realiza un estudio de la influencia que ejerce la precipitación de AlN en la cinética de recrystalización de aceros de bajo contenido en carbono, calmados con aluminio y recocidos convencionalmente.

2. EL MODELO DE RECRISTALIZACIÓN NO ISO-TÉRMICA

La última finalidad de la modelación matemática de los procesos relacionados con la fabricación de productos planos de acero es la de lograr predecir propiedades mecánicas y parámetros microestructurales en el producto final^[6]. Una parte importante del trabajo previo de los autores ha consistido en la modelación del problema térmico asociado al enfriamiento de las bobinas y al acople de estos resultados con el modelo de precipitación de AlN^[16]. Otro aspecto relevante del trabajo previo correspondió a la modelación de las curvas de calentamiento y enfriamiento de cada punto de la bobina durante el recocido convencional^[17].

Durante la etapa de recocido continuo, el acero es calentado a gran velocidad, razón por la cual, los nitruros de aluminio no pueden formarse durante la etapa de calentamiento. En esta etapa, el acero sólo experimenta recrystalización, lo que, luego, puede ir acompañado de un crecimiento de grano. Por esta razón, la interacción entre la precipitación de nitruros de aluminio y la recrystalización tiene sentido durante el recocido convencional, ya que durante el calentamiento lento puede producirse primero la precipitación, lo que en principio podría retrasar la recrystalización, (Fig. 1). A altas velocidades de calentamiento, ocurre primero la recrystalización, por lo que existe una velocidad crítica de calentamiento, a la cual se producen simultáneamente ambos procesos: recrystalización y precipitación. Esta velocidad crítica (v_{cr}) es un parámetro importante al tratar de estudiar la interrelación entre ambos fenómenos^[18].

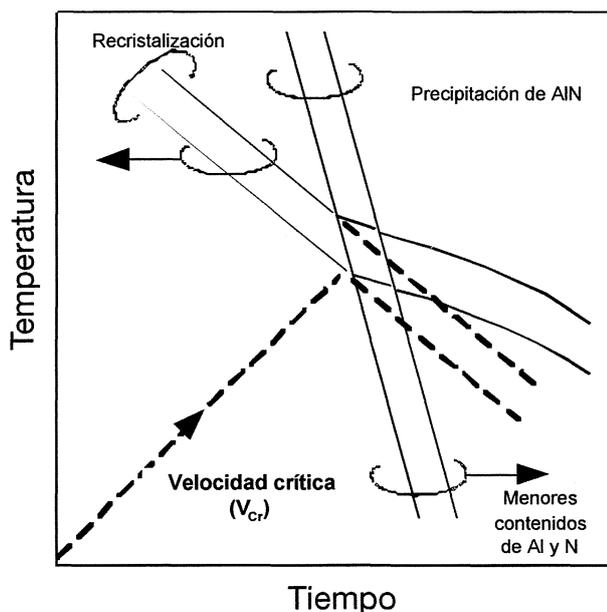


Figura 1. Interacción entre precipitación de AlN y recrystalización.

Figure 1. Interaction between AlN precipitation and recrystalisation.

En este trabajo se estudia la cinética de recrystalización de aceros de bajo contenido en carbono, con el fin de correlacionarla con la precipitación de AlN. Para ello se evalúan los parámetros de la ecuación de Avrami (ecuación (1)), propuesta para describir dicha cinética, de la cual, es posible calcular a su vez, a partir de la ecuación (3), la energía de activación para la recrystalización, en cada uno de los casos, lo que permite conocer el efecto producido, por una mayor o menor cantidad de AlN precipitado, sobre la recrystalización.

La fracción recrystalizada durante un recocido isotérmico está dada por la ecuación siguiente:

$$X = 1 - \exp(-B_r t^{k_r}) \quad (1)$$

donde, k_r es el exponente de Avrami, mientras que B_r depende fuertemente de la temperatura de recocido, del material, de su composición química, de la historia termomecánica previa y del porcentaje de deformación antes de iniciarse la recrystalización.

La ecuación (1) ^[19 y 20] se puede transformar en:

$$\ln(-\ln(1 - X)) = \ln B_r + k_r \ln t \quad (2)$$

La representación gráfica de la ecuación (2) debe corresponder a una recta de pendiente k_r , que

corte al eje vertical en $\ln B_r$. Al realizarse experiencias de recocido isotérmico a varias temperaturas puede escribirse B_r en función de la temperatura a través de:

$$B_r = B_0 \exp\left(\frac{Q_r}{RT}\right) \quad (3)$$

donde, Q_r es la energía de activación para la recrystalización y B_0 es una constante. Se pueden conocer los valores de B_0 y Q_r linealizando la ecuación anterior, de manera que:

$$\ln B_r = \ln B_0 - \frac{Q_r}{RT} \quad (4)$$

Al graficar $\ln B_r$ v/s $1/T$, se puede obtener la energía de activación a través de la pendiente de la recta obtenida y B_0 puede relacionarse con el intercepto en el origen.

Una vez obtenidos los parámetros de recocido isotérmico, se puede establecer una ley cinética válida para recocido no-isotérmico consistente en una superposición diferencial de tratamientos isotérmicos, quedando la fracción recrystalizada representada por:

$$X_r = 1 - \exp\left[-\left(\int_{t_0}^t \frac{1}{A_R} \exp\left(-\frac{Q_R}{RT(t)}\right) dt\right)^{k_r}\right] \quad (5)$$

Esta última ecuación permite calcular la fracción recrystalizada durante, por ejemplo, el recocido convencional a partir de datos correspondientes a la cinética de recocido isotérmico, de por sí, más sencilla de evaluar. En este caso, Q_R se refiere a la energía de activación para la recrystalización no isotérmica y, en principio, es de esperar que su valor se vea influenciado por la fracción de nitruro de aluminio precipitado.

Los parámetros de la cinética no isotérmica se relacionan con los correspondientes a la cinética isotérmica a través de ^[19 y 20]:

$$A_R = B_0^{-1/k_r} \quad Q_R = \frac{Q_r}{k_r} \quad (6)$$

La cantidad de nitrógeno que precipita durante un tratamiento de recocido no isotérmico, se puede evaluar a través del modelo propuesto por Duit ^[21]. Este modelo se basa en la utilización de

una ecuación similar a la (5), que considera la energía de activación para la precipitación Q_p y que se expresa como:

$$X_N = 1 - \exp \left[- \left(\int_{t_2}^{t_1} \frac{1}{A_p} \exp \left(- \frac{Q_p}{RT} \right) dt \right)^{k_p} \right] \quad (7)$$

donde, A_p y k_p son coeficientes propios del modelo cinético.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la tabla I se muestra la composición química de los aceros utilizados en el presente trabajo. Ambos, corresponden a la categoría de aceros de bajo contenido en carbono y, tal como se aprecia en la tabla, los contenidos de nitrógeno son diferentes de acuerdo a lo que se pretende estudiar.

Se realizaron ciclos de recocido isotérmico a los aceros estudiados, en un horno de sales, utilizándose la sal AS-140. La temperatura se controló con una termocupla de cromel-alumel. El acero LC-1 fue recocido a 550, 571 y 581 °C. El acero LC-2 fue recocido a 550, 572 y 583 °C. Al término de cada ciclo, se midió la dureza (Rockwell 30T), se obtuvo la fracción recristalizada a partir de dichas medidas de dureza, obteniéndose los parámetros cinéticos a partir de estos valores de fracción recristalizada^[19]. El nitrógeno se encontraba, en ambos casos, parcialmente precipitado. La máxima velocidad de precipitación de AlN se produce, aproximadamente, a 800 °C^[8], por lo que los tratamientos isotérmicos realizados con el fin de determinar la cinética de recristalización no se ven afectados por la precipitación de AlN.

Se realizaron diversos tratamientos térmicos sobre los aceros con el fin de estudiar casos extremos relativos a la precipitación de AlN^[20]. Estos tratamientos se dividieron en tres grupos, tal y como se resume en la tabla II.

Tabla I. Composición química de los aceros estudiados

Table I. Chemical composition of studied steels

Acero	%C	%Mn	%Si	%Al	ppm N
LC-1	0,083	0,516	0,022	0,024	74,00
LC-2	0,059	0,280	0,023	0,030	47,00

Tabla II. Resumen de los tratamientos efectuados a los aceros

Table II. Treatments carried out to the steels

Identificación	Reducción (%)	Condición Nitrógeno
LC-1L84	84	Libre
LC-1L53	53	Libre
LC-2L82	82	Libre
LC-2L60	60	Libre
LC-1P84	84	Precipitado
LC-1P53	53	Precipitado
LC-2P82	82	Precipitado
LC-2P60	60	Precipitado
LC-1N84	84	Industrial
LC-1N53	53	Industrial
LC-2N82	82	Industrial
LC-2N60	60	Industrial

3.1. Grupo L

Estos aceros fueron calentados durante 3 h a una temperatura de 1.220 °C, con el fin de disolver todos los AlN presentes. El tamaño y la forma de las muestras aseguraban que no se produjera la precipitación de AlN al enfriar al aire, por lo cual las muestras se enfriaron al aire hasta temperatura ambiente. La letra L permite recordar que en estos aceros, el nitrógeno se encuentra libre.

3.2. Grupo P

Estos aceros fueron calentados a 800 °C por 8 h, tras lo cual, se enfriaron las muestras en el horno, asegurando de esta forma la precipitación de todo el nitrógeno como AlN. La letra P recuerda que el nitrógeno se encuentra precipitado.

3.3. Grupo N

Corresponde al acero en su estado natural de suministro, con una parte del nitrógeno precipitada durante el enfriamiento en el bobinado y, la otra parte, disuelta en la matriz.

Dado que el porcentaje de reducción en frío tiene importancia en el proceso de recristalización^[18], tras los tratamientos térmicos descritos, se aplicaron dos cantidades diferentes de deformación en frío: en torno a 50 % y en torno a 80 %.

Después de realizar los tratamientos térmicos especificados en la tabla II, se procedió a realizar un tratamiento de recocido convencional, similar a los efectuados en planta. Se extrajeron muestras

con el fin de estudiar la cinética de recrystalización y la interacción de esta recrystalización con la precipitación de AlN. En la tabla III se muestra la secuencia de toma de muestras.

La medida de la fracción recrystalizada se realizó indirectamente, a partir de mediciones de dureza. A su vez, estos valores de fracción recrystalizada permitieron el cálculo de los parámetros cinéticos, de acuerdo a lo planteado anteriormente.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 2 se muestra la microestructura ferrito-perlítica, típicamente obtenida tras someter al material a recocido convencional industrial y de laboratorio a las mismas condiciones. En este caso, el tiempo de calentamiento fue de 19 h, el tiempo de recocido a 675 °C fue de 12 h y el tiempo de enfriamiento de 34 h. Dado que el grano que aparece tras el proceso de recocido es del tipo panqueque, el tamaño de grano en la dirección de laminación es de, aproximadamente 14,7 μm, en tanto que en la dirección perpendicular a la de laminación es de 7,7 μm, resultando un tamaño de grano promedio de 11,2 μm [22].

A través de la experiencia de recocido isotérmico descrita, se encontraron los parámetros cinéticos del modelo de recrystalización, resultando para ambos aceros, aproximadamente los mismos valores, detallados en la tabla IV.

Tabla III. Toma de muestras durante el ciclo de recocido a 675°C

Table III. Sampling during the annealing cycle at 675°C

Ciclos	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
MO	0,00	20
M1	5,33	480
M2	7,09	544
M3	9,00	553
M4	11,09	575
M5	13,10	581
M6	15,09	585
M7	17,00	613
M8	19,00	660
M9	21,15	670
M10	23,00	675
M11	31,15	703
M12	41,33	706
M13	53,75	693
M14	85,00	250

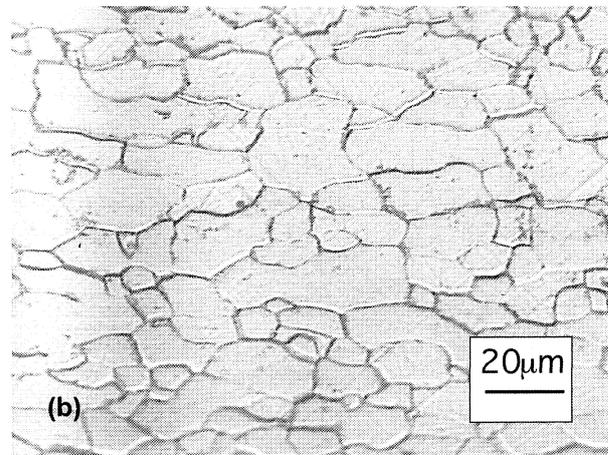
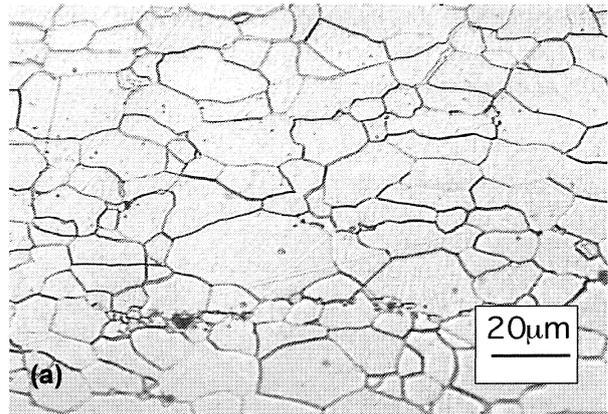


Figura 2. Microestructura del acero LC-2 (a) recocido en planta y (b) recocido en laboratorio.

Figure 2. Microstructure of steel LC-2 (a) industrial annealing and (b) laboratory annealing.

Tabla IV. Resumen de los parámetros cinéticos del modelo de recrystalización isotérmico

Table IV. Kinetics parameters of the isothermic recrystalisation model

k_r	$B_0 (s^{0,66})$	$Q_r (kJ/mol)$
0,66	$2,18 \times 10^{18}$	323

En la figura 3 se muestra el ciclo de recocido seguido por las probetas. Es de notar que no existe una zona de temperatura constante sino que, por el contrario, el ciclo consta de dos rampas de calentamiento. A la vez, se muestran las curvas de fracción recrystalizada para las diferentes experiencias realizadas. Para determinar estas curvas, se procedió a extraer del horno probetas cada cierto tiempo, enfriándolas rápidamente, tras lo que se midió dureza y, a partir de este parámetro, se obtuvo la fracción recrystalizada. Algunos de los valores de

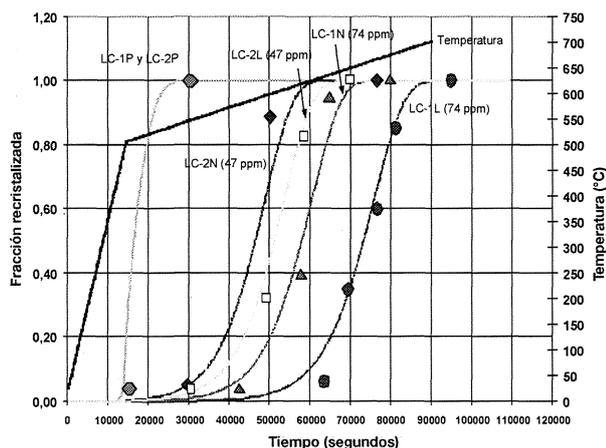


Figura 3. Resultados de los ciclos de recocido interrumpidos.

Figure 3. Results of cycles corresponding to interrupted cycles.

fracción recristalizada fueron medidos, además, por metalografía cuantitativa. En la figura 4 se muestra un ejemplo de un acero parcialmente recristalizado (muestra LC-1L retirada tras 17 h de recocido). Las curvas de fracción recristalizada correspondiente a los aceros LC-1P y LC-2P coinciden completamente, tal como se muestra en la figura 3. El resto de las curvas corresponden a las curvas de fracción recristalizada del resto de los aceros estudiados, observándose el desplazamiento hacia la derecha de dichas curvas, en aquellos casos en que aumenta la cantidad de nitrógeno en solución. En todos los casos, las curvas de fracción recristalizada obtenida coincidieron, para los dos valores de la deformación en frío estudiada, lo que justifica la

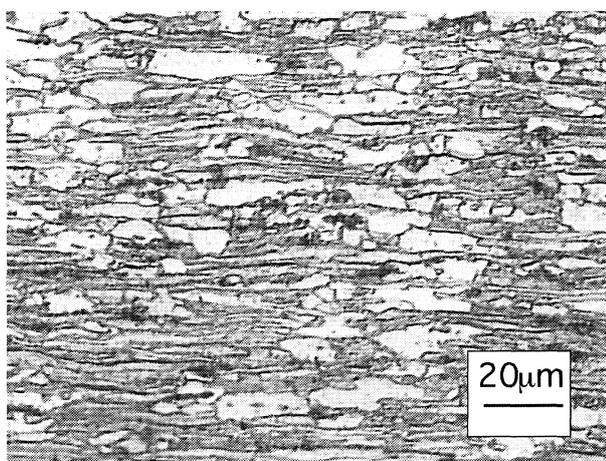


Figura 4. Acero LC-1L, donde se puede observar que el proceso de recristalización aún no ha finalizado (tiempo de recocido 17 h).

Figure 4. Steel LC-1L, showing the interrupted recrystallisation process (annealing time: 17 h).

suposición de que, en este rango de deformación en frío, la cinética de recristalización no se ve afectada por la cantidad de deformación en frío previa al recocido. Esta observación puede sustentarse teniendo presente que un material con 60 u 80 % de deformación en frío posee, en ambos casos, la energía de deformación necesaria para dar inicio a los procesos de recristalización estática durante la etapa de recocido. Por estas razones, a pesar que en la tabla II existen doce condiciones de trabajo, en la figura 3 sólo se observan seis curvas (las curvas LC-1P y LC-2P coinciden).

Es posible que se produzca la precipitación de AlN en cualquier momento del ciclo de recocido convencional y, por tanto, debe estimarse o medirse esta cantidad precipitada. En este caso, se ha supuesto que la precipitación de nitruro de aluminio puede ser descrita a través del modelo propuesto por Duit^[21]. En la modelación de la cinética de recristalización se han hecho una serie de supuestos que se detallan a continuación:

- Se ha determinado experimentalmente que las diferencias en las tasas de reducción no interfieren en la cinética de recristalización, por lo que este factor no fue considerado como influyente sobre los parámetros cinéticos. Experimentalmente, se observa que durante el recocido convencional, las curvas de fracción recristalizada coinciden para cada uno de los porcentajes de reducción introducidos en cada acero, tal como se muestra en la figura 3.
- El valor de B_0 de la ecuación 3 depende del historial termomecánico del acero antes de la recristalización y, fuertemente, de la reducción en frío. Este valor se ha considerado constante, debido a que en este caso los porcentajes de reducción (entre el 53 y 80 %, aproximadamente) no se consideran suficientemente distintos y, de hecho, no alteran el comienzo y final de la recristalización. La diferencia en los tratamientos térmicos previos al recocido, afectan a la cantidad de nitrógeno disuelto. Esto, a su vez, afecta la cinética de recristalización y, por ende, a los parámetros cinéticos. En este trabajo se ha supuesto que los cambios debidos a los tratamientos térmicos previos al recocido, se manifiestan en el valor de la energía de activación para la recristalización, idea que se ha adoptado de Brahma y Borrelly^[12] quienes plantean que, en el caso de precipitación de AlN, la diferencia en las diversas condiciones de calentamiento sólo se manifiestan en la energía de

activación para la precipitación, no afectando al resto de los parámetros cinéticos. Las diferencias en el tamaño de grano generadas durante los distintos tratamientos térmicos queda, evidentemente, anulada debido al proceso de laminación en frío posterior a cada uno de los tratamientos. Por esta razón, no se considera la influencia del tamaño de grano en los parámetros cinéticos.

- El valor de k_r , de la ecuación (1), que se obtiene del tratamiento isotérmico, se ha supuesto independiente de la cantidad de nitrógeno precipitado. Esto, debido a que, en general, se encuentra que su valor es relativamente constante entre distintos tipos de aceros.
- El valor de la energía de activación para la ecuación de recristalización anisotérmica (Ec. (5)) corresponde al cociente entre la energía de activación del recocido isotérmico y el valor de k_r . La influencia que la precipitación de nitruro de aluminio pudiera ejercer sobre la cinética de recristalización debiera quedar de manifiesto en el valor de este parámetro. Un retraso en dicha cinética debiera estar asociado a un aumento en la energía de activación.

El resumen de los parámetros de la cinética no isotérmica empleados en el presente trabajo es el que se muestra en la tabla V. Como ya se ha mencionado, estos valores han sido obtenidos a partir de los parámetros cinéticos correspondientes a recocidos isotérmicos. A partir de los parámetros y de los valores experimentales de fracción recristalizada se evaluó la energía de activación para la recristalización no isotérmica, obteniéndose, para cada tratamiento, los valores que se muestran en la tabla VI.

A través de la aplicación del modelo y valores propuestos por Duit^[21], $Q_p = 260$ kJ/mol, $A_p = 4,3 \times 10^{-10}$ (s) y $k_p = 0,44$, se estimó que la cantidad de nitrógeno libre antes de la etapa de recocido es de 68 ppm para el acero LC-1N y de 44 ppm para el acero LC-2N. Para esto se tomó en consi-

Tabla V. Resumen de los parámetros cinéticos del modelo de recristalización no isotérmico

Table V. Kinetics parameters for the non-isothermal recrystallisation model

k_r	A_R (s)
0,66	$1,64 \times 10^{-28}$

Tabla VI. Energía de activación calculada (proceso no-isotérmico)

Table VI. Computed activation energy (non isothermic process)

Muestras*	Condición Nitrógeno	Energía de activación Q_R (kJ/mol)
LC-1P y LC-2P	Totalmente precipitado	469
LC-1L	Nitrógeno libre	565
LC-1N	Condición Industrial	541
LC-2L	Nitrógeno libre	530
LC-2N	Condición Industrial	522

* No se observaron diferencias en la cinética de recristalización en las muestras con distintos grados de deformación, por tanto, la notación de la tabla II se simplificó, omitiendo la cantidad de deformación.

deración la historia térmica de cada uno de los aceros (temperaturas de homogeneizado y de bobinado y las condiciones de enfriamiento). El resumen de las cantidades de nitrógeno libre en cada uno de los casos estudiados, se resume en la tabla VII, donde también se incluyen las velocidades críticas de calentamiento para los dos porcentajes de deformación investigados. Los tratamientos realizados a altas temperaturas (L) hacen que la cantidad de nitrógeno libre antes del recocido corresponda al nominal. En el caso de los tratamientos de precipitación (P), la cantidad de nitrógeno libre, en ambos aceros antes del recocido, es cero.

Tabla VII. Contenidos de nitrógeno para cada uno de los tratamientos estudiados

Table VII. Nitrogen content for each of the studied treatments

Acero y condición	Contenido de nitrógeno libre antes del recocido (ppm)	Velocidad crítica (K/h)
LC-1P y LC-2P	0	0
LC-1L	74	553 / 159
LC-1N	68*	439 / 127
LC-2L	47	40,7 / 16,4
LC-2N	44*	34 / 15

* Valores después de bobinado, predichos por el modelo de Duit.

De acuerdo a los datos mostrados en la tabla VII, se dispone de aceros de dos composiciones químicas diferentes, con contenidos de nitrógeno libre distintos. Se realiza, sobre estos aceros, el tratamiento de recocido convencional especificado en la figura 3, obteniéndose las curvas de recristalización mostradas en esta figura. Tal como ya se ha descrito, a partir de estas curvas de fracción recristalizada y de los supuestos utilizados para los valores de los parámetros cinéticos, se obtuvieron los valores de las energías de activación para la recristalización, sobre cada material, según se resume en la tabla VIII.

Del conjunto de experiencias realizadas, una de las más claras es la relacionada con aquellos aceros que presentaban todo el nitrógeno precipitado (LC-1P y LC-2P). En efecto, estos aceros son los que presentan los menores tiempos de recristalización de todos los estudiados, lo que permite concluir que el nitrógeno al estar precipitado, no retrasa la recristalización. Más aún, en ambos aceros, al margen de la diferente composición química, las curvas de fracción recristalizada coinciden completamente. Las energías de activación fueron calculadas de acuerdo a lo expuesto anteriormente, es decir, suponiendo que el efecto del nitrógeno precipitado solamente se manifestaba en la energía de activación para la recristalización. De esta forma, se encuentra que estos aceros que presentan el nitrógeno precipitado, tienen las menores energías de activación (469 kJ/mol), tal como se muestra en la tabla VIII.

A su vez, el valor de energía de activación para la recristalización obtenido para esta condición coincide, razonablemente bien, con el valor de la

energía de activación calculada en recocido isotérmico, 489 kJ/mol (=323/0,66). Esta observación está de acuerdo con el hecho que, durante el recocido isotérmico, no hay tiempo suficiente para que se produzca la precipitación de AlN, independientemente de la cantidad de nitrógeno y de aluminio disponibles en el acero.

Al lado opuesto de las curvas de recristalización halladas, la que presenta el mayor desplazamiento hacia tiempos altos es la que, a su vez, presenta la mayor energía de activación (565 kJ/mol). Este caso corresponde a aquel acero (LC-1L) en el que el nitrógeno se encuentra libre en su totalidad y que, a la vez, contiene la mayor cantidad de nitrógeno disuelto (74 ppm). A su vez, el mismo acero con alto contenido de nitrógeno en la condición de tratamiento industrial (LC-1N) es el que presenta la segunda más alta energía de activación (541 kJ/mol), lo cual es coherente con lo esperado para un acero que tenga alto contenido de nitrógeno libre. En este caso, dicho contenido de nitrógeno libre es de 68 ppm. Este hecho supone que durante la recristalización, la precipitación de AlN, efectivamente, retrasa la recristalización.

El acero que presenta el tercer lugar en términos de energía de activación para la recristalización (530 kJ/mol) es el acero LC-2L que presenta, a su vez, el tercer lugar en el contenido de nitrógeno libre, esto es, 47 ppm. Esto muestra que efectivamente el contenido de nitrógeno libre retrasa la recristalización del material. Finalmente, el acero que presenta el cuarto valor en la energía de activación para la recristalización corresponde, justamente, al acero que posee la menor cantidad de nitrógeno libre (44 ppm para el acero LC-2N).

El compromiso entre recristalización y precipitación, se ha explicado con ayuda de la figura 1. Tal como se muestra en este esquema, es posible definir una velocidad crítica de calentamiento, v_{cr} , por sobre la cual, se produce primero la recristalización y por debajo de la cual se produce primero la precipitación. Esta velocidad crítica puede obtenerse, según Hutchinson^[2], a través de la ecuación:

$$\log v_{cr} = 18,3 + 2,7 \log \frac{[Al][N][Mn]}{R_L} \quad (8)$$

en que, v_{cr} se expresa en K/h; [Al], [N], [Mn], representan los contenidos de aluminio, nitrógeno y manganeso, en porcentaje en peso; y R_L corresponde al porcentaje de reducción en frío. Tal

Tabla VIII. Energía de activación para la recristalización

Table VIII. Activation energy for recrystallisation

Muestras	Condición Nitrógeno	Energía de activación* Q _R (kJ/mol)	Energía de activación** Q _R (kJ/mol)
LC-1P y LC-2P	Totalmente precipitado	469	469
LC-1L	Nitrógeno libre	565	551
LC-1N	Condición Industrial	541	553
LC-2L	Nitrógeno libre	530	528
LC-2N	Condición Industrial	522	529

* Valores determinados experimentalmente

** Valores obtenidos a partir del modelo

como puede deducirse a partir de esta ecuación, el aumento en la cantidad de elementos disueltos en la matriz aumenta la velocidad crítica, por debajo de la cual, la precipitación ocurre antes que la recrystalización. Por tanto, el aumento de la cantidad de elementos disueltos tiene el efecto directo de retrasar la recrystalización^[7]. La aplicación de esta ecuación a los aceros estudiados en el presente trabajo, ofrece los valores de velocidad crítica que se muestran en la tabla VI. Los dos valores que se muestran corresponden, para cada material, a los dos porcentajes de deformación en frío estudiados.

El efecto ejercido por la precipitación de AlN, en el sentido de retrasar la recrystalización ha sido planteado y discutido por Ray y Jonas^[8], Hutchinson^[2], Gladman^[23], Ototani^[24], Sabbi^[10] y Llewellyn^[25], entre otros. Leslie^[26] sostiene que el efecto de los elementos intersticiales en el retraso de la recrystalización está relacionado con la interacción entre estos átomos y las dislocaciones, sin afectar mayormente a la velocidad de movimiento de las juntas de grano. Esto, reduciría el número de núcleos para la recrystalización, promoviendo la aparición de la textura {111} y un crecimiento de grano, factores que inducen un alto valor del índice de anisotropía normal^[25]. Es posible que, cuando los precipitados de AlN sean finos actúen impidiendo la recrystalización y cuando dichos precipitados aumenten de tamaño, la recrystalización se active nuevamente. De esta forma, debería pensarse, más bien, en un proceso de recrystalización escalonado, más que en un retraso del proceso de recrystalización. Aún siendo así, el efecto neto en las curvas de recrystalización debiera ser un desplazamiento hacia tiempos mayores, tal como el encontrado en este trabajo.

Dado que la velocidad de calentamiento en el recocido estudiado es de 127 K/h, aproximadamente, el acero LC-1L presenta una velocidad crítica superior a la velocidad de calentamiento empleada en el ciclo de recocido, por lo que debe producirse la precipitación antes o al mismo tiempo que la recrystalización. En este caso, la energía de activación corresponde a la más alta hallada. En el caso de los aceros en que el nitrógeno estaba totalmente precipitado antes del recocido, las velocidades críticas de acuerdo a la ecuación (8) son cero, razón por la que siempre se producirá la recrystalización antes que la precipitación. Estos aceros son los que presentan, a su vez, la energía de activación más baja (469 kJ/mol), sin mostrar retraso alguno debido a la precipitación de nitruros

de aluminio. La cantidad de deformación en frío, en el rango estudiado en el presente trabajo, tampoco ejercerá influencia en la competencia entre recrystalización y precipitación.

En el caso del acero con el tratamiento LC-1N, es decir, el bobinado industrialmente, el contenido de nitrógeno libre antes del recocido es de 68 ppm, con lo que se obtiene un rango de velocidades críticas (para los porcentajes de reducción empleados) entre 127 y 439 K/h. Dado que la velocidad de calentamiento durante el recocido de laboratorio fue de 127 K/h, la precipitación se producirá antes o durante la recrystalización, generándose, por tanto, un retraso en la recrystalización, tal como queda de manifiesto al examinar la figura 3. En efecto, en este caso, la curva de recrystalización corresponde a la que ocupa el segundo lugar en retraso, después del tratamiento LC-1L.

En el caso del tratamiento LC-2L, las velocidades críticas se encuentran entre 16,4 y 40,7 K/h, menores que la velocidad de calentamiento durante el recocido. Esto significa que la recrystalización se producirá antes que la precipitación, por lo que no es esperable un retraso en la recrystalización como producto de la precipitación de AlN. Lo mismo, también queda claro al examinar la figura 3, ya que la curva que describe este caso se encuentra situada en tercer lugar a la izquierda de la que presenta el mayor retraso (LC-1L). Es interesante notar que, pese a que el tratamiento realizado sobre este material deja la mayor cantidad de nitrógeno libre, en este acero, dicha cantidad de nitrógeno es lo suficientemente baja como para no afectar de manera importante la cinética de recrystalización.

Finalmente, la condición LC-2N presenta velocidades críticas entre 15 y 34 K/h, lo que hace que la recrystalización ocurra antes que la precipitación, tal como se muestra en la figura 3, desapareciendo el efecto de retraso, para este caso.

A partir de los distintos valores de energías de activación obtenidas, es posible correlacionar dichos valores con el contenido de nitrógeno libre a través de la siguiente ecuación:

$$aN_{\text{libre}}^2 + bN_{\text{libre}} + c = Q_r \quad (J / \text{mol}) \quad (9)$$

en que, a, b y c son parámetros de ajuste, N_{libre} corresponde al contenido de nitrógeno libre y Q_r es la energía de activación para la recrystalización. Una vez más, dada la dificultad que presenta la medición del contenido de nitrógeno libre, se

ha utilizado el modelo propuesto por Duit para calcular las cantidades de nitrógeno libre en cada caso.

Los valores encontrados en el presente trabajo para los parámetros de la ecuación (9) son: $a = -6,009$; $b = 1639$; $c = 469,552$. A partir de estos valores, es posible predecir los valores de la energía de activación para la recrystalización para cada uno de los casos, mostrándose los resultados obtenidos de esta manera en la tabla VII. Tal como se puede apreciar, los valores predichos por el ajuste de la ecuación (9), son suficientemente aproximados, en relación a los obtenidos a través del análisis directo de las curvas de fracción recrystalizada.

La importancia de realizar este tipo de ajustes radica en la trascendencia que tiene la precipitación de AlN en la cinética de recrystalización ya que, a partir de ella, es posible calcular el momento en que la fracción recrystalizada es del 100 %. Por otra parte, el cálculo del momento en que se completa la recrystalización permite evaluar la cinética de crecimiento de grano, factor de especial importancia en relación a la predicción de propiedades mecánicas finales (a través de, por ejemplo, la ecuación de Hall-Petch), objetivo de especial interés como aplicación industrial^[17]. Se han realizado publicaciones previas que apuntan a la predicción de propiedades mecánicas a partir de las variables de proceso^[27-29], sin embargo, muchos aspectos relacionados con la predicción de propiedades mecánicas deben aún ser profundizados, debido a la complejidad de los procesos y a la cantidad de variables involucradas. La primera parte de la metodología utilizada en la predicción de propiedades mecánicas consiste en la solución de los problemas de transferencia de calor asociados a la determinación de las velocidades de enfriamiento de cada una de las etapas del proceso de fabricación. En este sentido destaca el trabajo realizado por Colás *et al.*^[4]. A su vez, estas soluciones deben ser acopladas a leyes cinéticas que permitan predecir las variaciones en las composiciones químicas en cada punto de las geometrías estudiadas. Finalmente, el acoplamiento con leyes cinéticas relativas a precipitación, recrystalización y crecimiento de grano debiera permitir la predicción de propiedades mecánicas y características microestructurales que hagan posible la integración de estos resultados en una línea de producción, a través de un software apropiado, que permitan no sólo un mejor control de los procesos de fabricación sino que además dé la posibilidad de realizar un análisis de sensibilidad de las variables de proceso.

5. CONCLUSIONES

A través de una serie de experimentos simples, se estudió la influencia que ejerce la precipitación de nitruro de aluminio en la cinética de recrystalización de aceros de bajo contenido en carbono.

Al producirse la precipitación de nitruro de aluminio durante la recrystalización del acero, se observa un retraso en la cinética de recrystalización del material. Este retraso provoca un mayor valor de la energía de activación para la recrystalización, lo que, a su vez, se manifiesta en un desplazamiento hacia la derecha de las curvas de fracción recrystalizada.

El retraso en la cinética de recrystalización observado, en los distintos casos estudiados, aumenta a medida que aumenta la cantidad de nitrógeno libre antes del recocido, lo que demuestra que el retraso está asociado a la precipitación de nitruro de aluminio.

Se calculó la velocidad crítica de calentamiento, por debajo de la cual, la precipitación de nitruro de aluminio ocurre antes o durante la recrystalización y, por sobre la cual, la recrystalización ocurre antes que la precipitación de AlN.

Se comprobó que el retraso producido por la precipitación de AlN se correlaciona de manera aceptable con las distintas velocidades críticas calculadas a través de los datos de composición química y porcentaje de reducción en frío.

Se ha planteado un modelo capaz de describir la cinética de recrystalización, basado en la obtención de parámetros de recocido isotérmico, los cuales son modificados para aplicarlos a recocidos no-isotérmicos.

Es posible correlacionar, a nivel empírico, el valor de la energía de activación con el contenido de nitrógeno libre a través de un ajuste polinómico. Dicho ajuste, a su vez, permite la estimación de la energía de activación para la recrystalización a partir del contenido de nitrógeno libre, lo cual es importante desde el punto de vista de la capacidad de modelar y predecir cinéticas de recrystalización.

Los aceros que presentaban el nitrógeno completamente precipitado, son los que presentaron, a su vez, las menores energías de activación y, por ende, presentaron las curvas de fracción recrystalizada más desplazadas a la izquierda.

La modelación de la energía de activación para la recrystalización, a partir de la cantidad de nitrógeno disuelto, permite completar los modelos predictivos que apuntan hacia la predicción de

propiedades mecánicas y de características microestructurales en productos planos de acero.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Proyecto FONDECYT N° 1030002 por el apoyo brindado al presente trabajo. También, se agradecen los apoyos brindados por la DICYT (USACH) y a la Compañía Siderúrgica Huachipato.

REFERENCIAS

- [1] X.C. SHA, D.Z. LI, Y.T. ZHANG, X.G. ZHANG Y Y. LI, *Ironmaking Steelmaking* 31, (2004) 169-175.
- [2] B. HUTCHINSON, *Int. Metall. Rev.* 29 (1984) 25-42.
- [3] B. HUTCHINSON Y K. USHIODA, *Scand. J. Metall* 13 (1984) 269-275.
- [4] R. COLÁS, H. MENCHACA Y L. LEDUC, *Int. Symp.*, Hamilton, Canadá, 1990, pp. 200-210.
- [5] US Steel, *The making shaping and treating of steel*, 10th Ed., 1985.
- [6] J.J. SAURA, A. CÁRCCEL, J. CEMBRERO Y J. VILLENA, *Rev. Metal. Madrid* 30 (6) (1994) 335-345.
- [7] E. NOVILLO, M.M. PETITE, J.L. BOCOS E I. GUTIÉRREZ, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 352-358
- [8] R.K. RAY, J.J. JONAS Y R.E. HOOK, *Int. Mater. Rev.* 39 (1994) 129-172.
- [9] M. PETITE, Tesis Doctoral, Universidad de Navarra, España, 1999.
- [10] B. SABBI Y G. SCHANNE, *Rev. Metall.* (1992) 17-26
- [11] M. BIGLARI, C. BRACKMAN, E. MITTERMEIJER Y S. VAN DER ZWAAG, *Metall. Mater. Trans. A* 26 (1995) 765-776
- [12] A. BRAHMI Y R. BORRELY, *Acta Mater.* (1997) 1.889-1.897.
- [13] M. TAKAHASHI, A. OKAMOTO, *Trans. ISIJ*, 19 (1979) 391-400.
- [14] M. PETITE, I. GUTIÉRREZ Y M. FUENTES, *Proc. Int. Conf. REX 96*, 1996, pp. 189-396.
- [15] J. CABRERA, A.A. LOMAR Y J. PRADO, *Rev. Metal. Madrid* 31 (1995) 3-13.
- [16] A. MONSALVE Y D. CELENTANO, *Ironmaking Steelmaking* 26 (1999) 449-456.
- [17] A. MONSALVE Y D. CELENTANO, *Métodos Numéricos en Ingeniería*, SEMNI, Sevilla, España, 1999, pp. 125-129.
- [18] F. WILSON F. Y T. GLADMAN, *Int. Mater. Rev.* 33 (1999) 221-286.
- [19] F. MELÉNDEZ, Tesis Ingeniero de Ejecución en Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, 2003.
- [20] A. ARTIGAS, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, 2004.
- [21] G. DUIT, A. HURKMANS, J. SHEFFER Y TH. HOOGENDORN, *Proc. Int. Conf. THERMEC '88*, Tokyo, Japón, 1988, pp. 114-121.
- [22] C. SOTO, Tesis Ingeniero Civil en Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, 2002.
- [23] T. GLADMAN, I.D. MCIVOR Y F.B. PICKERING, *J. Iron Steel Inst.* 209 (1971) 380-390.
- [24] T. OTOTANI, Y. KATAURA Y T. FUKUDA, *Trans. ISIJ* 11 (1971) 307-313.
- [25] D.T. LLEWELLYN, *Ironmaking Steelmaking* 20 (1993) 35-40.
- [26] W. LESLIE, *The Physical Metallurgy of Steels*, Mc Graw-Hill Book, 1981.
- [27] A. ARTIGAS, M. PÁEZ, Y. HOUBAERT, D. CELENTANO Y A. MONSALVE, *Rev. Metal. Madrid*, 38 (2002) 339-347.
- [28] A. ARTIGAS, A. MONSALVE Y D. CELENTANO, *IBEROMET VI, Vol 1*, Barcelona, España, 2000, pp. 229-232.
- [29] A. MONSALVE, A. ARTIGAS, D. CELENTANO Y F. MELÉNDEZ, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 193-199.