



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y
MATERIALES**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y
CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**“DETECCIÓN DE LA SEGREGACIÓN QUÍMICA EN EL ACERO
ALTO CARBONO MEDIANTE TÉCNICAS NO DESTRUCTIVAS”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA:

M.C. LUIS ALBERTO HERNÁNDEZ RAMÓN

ASESOR:

Dr. HÉCTOR GUILLERMO CARREÓN GARCIDUEÑAS

CO- ASESOR:

Dr. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE

MORELIA, MICHOACÁN JULIO DEL 2024





Morelia Mich., 04 de julio de 2024

M. C. LUIS ALBERTO HERNÁNDEZ RAMÓN

Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Doctor en Ciencias Metalurgia y Ciencias de los Materiales con la tesis titulada "*Detección de la segregación química en el acero alto carbono mediante técnicas no destructivas.*", le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

03003795	Dr. Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas	Presidente
01003062	Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde	Co-Presidente
19000243	Dr. Francisco Vapeani Guerra López	Vocal
01000489	Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez	Vocal
15010073	Dra. Noemí Lara Ortiz Lara	Vocal
01001531	Dr. José Lemus Ruiz	Suplente

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

UMSNH




Dr. Ariosto Medina Flores
Director

Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales
DIRECCIÓN

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Hipótesis.....	3
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Justificación.....	4
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Marco teórico.....	5
2.1.1 Las aleaciones ferrosas.....	5
2.1.2 Metalurgia física de los aceros al carbono.....	7
2.1.3 El fenómeno de la segregación durante el proceso de solidificación del acero.....	13
2.1.4 Coeficiente de partición de equilibrio.....	17
2.1.5 Metodologías para la evaluación de la segregación.....	19
2.2 Evaluación no destructiva.....	21
2.2.1 Clasificación y terminología de la evaluación no destructiva.....	22
2.2.2 Evaluación por ultrasonido.....	23
2.2.3 Evaluación por corrientes de eddy.....	28
2.2.4 Conductividad eléctrica de las aleaciones.....	33
2.2.5 Evaluación por potencial termoeléctrico.....	35
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	40
3.1 Manufactura del acero por fundición.....	41
3.2 Sectorización de análisis de muestras.....	42
3.3 Evaluación no destructiva por ultrasonido.....	42
3.4 Evaluación no destructiva por corrientes de eddy.....	44

3.5 Evaluación no destructiva por potencial termoeléctrico.....	45
3.6 Análisis por microscopía óptica, electrónica de barrido y cuantificación de fases.	46
3.7 Ensayo de dureza	47
3.8 Análisis químico por espectrometría óptica	47
3.9 Tratamiento estadístico de los datos	47
3.10 Diseño de experimentos factorial 2^k	48
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1 Análisis químico	51
4.2 Coeficiente de partición y distribución de elementos químicos	54
4.3 Predicción de fases y efecto de la segregación.....	57
4.4 Análisis microestructural	60
4.5 Cuantificación de fases y análisis de dureza	62
4.6 Evaluación por ultrasonido.....	65
4.7 Evaluación por corrientes inducidas.....	73
4.7.1 Ángulo de fase	73
4.7.2 Conductividad eléctrica del acero segregado	75
4.8 Evaluación por potencial termoeléctrico	83
4.9 Análisis estadístico	87
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	96
CAPÍTULO VI. REFERENCIAS	98

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPITULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Figura 2.1 Diagrama hierro carbono.....	8
Figura 2.2 Diferentes morfologías de la ferrita.	11
Figura 2.3 Mecanismo de nucleación y crecimiento de la perlita a partir de la austenita.	11
Figura 2.4 a) Perlita por microscopía óptica. b) Perlita bajo MEB. c) EBSD-MEB ferrita. d) EBSD-MEB cementita.	12
Figura 2.5 a) Patrón de segregación en lingotes: a) Aleación solidificada. b) Aleación parcialmente solidificada.....	14
Figura 2.6 a) Esquema simple de la máquina de colada continua. b) Desarrollo microestructural durante la solidificación. c) Formación de los patrones de segregación.	15
Figura 2.7 Estructura de solidificación en lingotes y palanquillas.	17
Figura 2.8 a) Solidificación bajo condición de equilibrio. b) Distinción entre líneas liquidus y solidus ideales respecto a reales.	18
Figura 2.9 Macoataque	19
Figura 2.10 Criterio de clasificación del grado de segregación por Mannesmann.....	20
Figura 2.11 Transductor piezoeléctrico para inspección por ultrasonido.....	24
Figura 2.12 Tipos de onda ultrasónica más utilizadas: a) Onda longitudinal. b) Onda de corte...	25
Figura 2.13 a) Efecto de la anisotropía del cobre en la velocidad de onda ultrasónica. b) a) Efecto de la anisotropía de la circonia cúbica en la velocidad de onda ultrasónica.	26
Figura 2.14 Proceso de inducción electromagnética para corrientes de eddy.	28
Figura 2.15 a) Corrientes de eddy en un material de prueba. b) Representación de inspección por corrientes inducidas.	29
Figura 2.16 Histéresis de saturación en materiales ferromagnéticos.....	31
Figura 2.17 a) Plano de impedancia para corrientes de eddy. b) Plano de impedancia variando el contenido de carbono en el acero.	32

Figura 2.18 Mecanismos de dispersión de electrones y conductividad eléctrica.	34
Figura 2.19 a) Gradiente térmico en un circuito cerrado. b) Circuito abierto entre dos metales de diferente naturaleza y gradiente térmico.	35
Figura 2.20 Potencial de Seebeck para diferentes metales puros.	37
Figura 2.21 Circuito abierto en serio entre dos metales con diferente potencial de Seebeck y conductividad térmica.....	37
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Figura 3.1 Diagrama de flujo de procedimiento experimental de laboratorio y análisis de datos.	40
Figura 3.2 Lingote y seccionamiento de muestras.	41
Figura 3.3 Sectorización de muestras para su análisis.....	42
Figura 3.4 Diagrama esquemático de la medición de onda longitudinal y de corte utilizando la técnica de ultrasonido convencional pulso - eco.	43
Figura 3.5 Diagrama esquemático medición mediante corrientes de eddy.	44
Figura 3.6 Diagrama esquemático medición mediante potencial termoeléctrico.....	45
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Figura 4.1 Diagramas de cajas y bigotes del análisis químico del lingote: a) C, b) Ni, c) Cr, d) Al, e) Si, f) Mn, g) P, h) Cu.	52
Figura 4.2 Gráficas de contornos de los elementos químicos segregantes.....	53
Figura 4.3 Coeficiente de partición de equilibrio de cada elemento en el acero alto carbono de composición nominal.....	55
Figura 4.4 Diagrama de fases para el acero alto carbono segregado.....	57
Figura 4.5 Efecto de la segregación en la reacción eutectoide.	59
Figura 4.6 Análisis de por microscopía óptica de las diferentes zonas en el acero alto carbono..	61
Figura 4.7 Análisis por microscopía electrónica de barrido.	62
Figura 4.8 Cuantificación de fases en el acero alto carbono.	63
Figura 4.9 Valores de dureza Vickers en las distintas zonas de análisis.	64

Figura 4.10 Valores de velocidad de onda ultrasónica longitudinal y de corte.....	66
Figura 4.11 Valores de la impedancia acústica para un acero ferrítico y un acero eutectoide.....	67
Figura 4.12 Valores módulo de Young y módulo de corte en las distintas zonas de análisis.....	68
Figura 4.14 Plano de impedancia eléctrica de la técnica de corrientes inducidas.....	74
Figura 4.15 Conductividad eléctrica de las distintas fases del acero alto carbono.....	76
Figura 4.16 Conductividad eléctrica del acero utilizando corrientes de eddy.....	77
Figura 4.17 Validación de la conductividad eléctrica por corrientes de eddy.....	78
Figura 4.18 Efecto de los elementos químicos por pares en la conductividad eléctrica.	81
Figura 4.19 Potencial termoeléctrico del acero alto carbono segregado.	84
Figura 4.20 Matriz de correlación de Pearson entre los ensayos no destructivos y elementos segregantes.....	88
Figura 4.21 Matriz de correlación de Pearson entre los ensayos no destructivos y propiedades. .	91
Figura 4.22 Raíz cuadrada del cuadrado medio del error para la detección de carbono mediante potencial termoeléctrico.	94
Figura 4.22 Programa de computadora para evaluar la segregación química a partir del potencial termoeléctrico y corrientes de eddy.....	95

ÍNDICE DE TABLAS

CAPITULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Tabla 2.1 Clasificación de elementos químicos en un acero al carbono.	7
Tabla 2.2 Velocidades promedio de onda longitudinal y de corte para la ferrita y perlita isotrópica y anisotrópica.....	27

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 3.1 Composición del acero carbono AISI 1080.....	41
Tabla 3.2 Parámetros ultrasonido convencional.....	43
Tabla 3.3 Valores de calibración para medición de conductividad eléctrica	45
Tabla 3.4 ANOVA para el diseño de experimentos factorial 2^4	49

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.1 Comparación de los coeficientes de partición de equilibrio.....	56
Tabla 4.2 Valores máximo y mínimo de los elementos segregantes y no segregantes.	57
Tabla 4.3 Comparación de la relación de fases.	64
Tabla 4.4 Diseño factorial 2^k para módulo de Young y de corte con datos de JMatPro™.	70
Tabla 4.5 Análisis de la varianza (ANOVA) para diseño 2^k del módulo de Young.	71
Tabla 4.6 Diseño factorial 2^k para conductividad eléctrica con datos de JMatPro™.....	79
Tabla 4.7 Análisis de la varianza (ANOVA) para diseño 2^k de la conductividad eléctrica.	80
Tabla 4.8 Valores de potencial termoelectrico absoluto ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) para validación de la técnica. ...	92
Tabla 4.9 Mediciones de potencial termoelectrico a diferentes gradientes de temperatura para la evaluación.....	93

LISTADO DE SÍMBOLOS

α_p	Ferrita Proeutectoide	ϕ	Ángulo de Fase
Fe_3C	Cementita	ρ_i	Resistividad Eléctrica
γ	Austenita	σ_i	Conductividad Eléctrica
k	Coefficiente de Partición de Equilibrio	k_i	Conductividad Térmica
V_L	Velocidad de Onda Longitudinal	S_i	Coefficiente de Seebeck
V_S	Velocidad de Onda de Corte	ΔS	Cambio de Potencial de Seebeck
E	Módulo de Young	X_i	Concentración de soluto
ρ	Densidad de la Aleación	\bar{X}	Concentración Promedio
ν	Relación de Poisson	\bar{x}	Media Aritmética
Z_Ω	Impedancia Eléctrica	σ	Desviación Estándar Muestral
Φ_p	Campo Magnético Primario	σ^2	Varianza Muestral
Φ_s	Campo Magnético Secundario	x_i	Variable Aleatoria
I_s	Corriente Secundaria o de eddy	N	Número Total de Datos
I_p	Corriente Primaria	t	Estadístico de Prueba t-Student
\bar{B}	Densidad de Flujo Magnético	$\alpha_{95\%}$	Significancia Estadística al 95%
ΔT	Gradiente de Temperatura	R^2	Coefficiente de Determinación
ΔV	Diferencia de Potencial	R	Coefficiente de Pearson
\bar{H}	Intensidad de Campo Magnético	C_i	Coefficiente de Nordheim
μ_r	Permeabilidad Magnética Relativa	X_R	Reactancia Resistiva
X_L	Reactancia Inductiva	f	Frecuencia

PREFACIO

Previo al ingreso al programa de doctorado, así como durante el mismo, he tenido la oportunidad de participar en la industria siderúrgica de la República Mexicana, indistintamente de cuál compañía privada; muchas de ellas presentan problemáticas semejantes y ya vetustas que el personal profesional interno no les es posible resolver. En tales factorías, para llegar a la causa raíz y resolver problemáticas en los procesos y productos, se suelen utilizar metodologías prácticas tales como el A3, el ciclo de Deming o PDCA, el análisis del modo y efecto de falla (AMEF), las 8 disciplinas (8 D's), el diagrama de causa y efecto o de Ishikawa, los 5 porqués, entre otras muchas más.

Los esquemas resolutivos anteriores, resultan ser bastante útiles ya que permiten converger al origen del problema de manera ágil y económica, facilitando así, la continuidad del proceso de manufactura, sin embargo, estos métodos se encuentran limitados a resolver desperfectos cuando son de rutina, o por lo menos, con cierto nivel de simplicidad. En ocasiones, los problemas tienden a escalar en cuanto a su complejidad, es decir, incrementa el número de variables, no se cuenta con la cantidad ni calidad en los datos recolectados, se tiene un limitado conocimiento respecto a los principios teóricos que gobiernan al proceso, o bien, la fenomenología implícita *per se* tiene muchas aristas.

Sin lugar a dudas, el método científico resulta ser la mejor opción al momento de abordar alguna problemática de mayor complejidad, ya que a través de él es posible determinar los fenómenos en base a sus principios, además de ser preferido por investigadores y científicos, obteniéndose de este modo, resultados fiables y reproducibles. Pese a lo anterior, actualmente el método científico es poco utilizado por la mayoría de las industrias del sector metalúrgico ya que aplicarla resulta ser tardada y muy costosa. Día con día, el sector industrial metalúrgico presenta un sinnúmero de problemáticas que compromete la calidad de sus productos, y con ello, la competitividad entre las compañías del mismo ramo a nivel nacional e internacional. Por ello, es preciso desarrollar otras metodologías e incluso nuevos perfiles profesionales que coadyuven a satisfacer las necesidades de dicho campo productivo.

Como ingeniero de materiales y/o metalúrgico, se me ha capacitado para resolver problemáticas de la industria utilizando los principios aprendidos referentes a mi profesión:

metalurgia física, transformaciones de fase, termodinámica, fenómenos de transporte, caracterización microestructural, por mencionar algunas. La caracterización microestructural con todas sus variantes, resulta ser la metodología de control de calidad metalúrgica más utilizada en la industria, debido a que esta provee de la información precisa respecto a la naturaleza y cambios del material en función de su procesamiento. Desafortunadamente, el análisis por muestra es un proceso tardado ya que es necesario poseer una considerable experiencia tanto para su preparación, así como la interpretación. Por definición, la palabra caracterización significa determinar o identificar los rasgos peculiares de algo que claramente se diferencian de los demás, con ello, se tienen entonces distintas formas para la caracterización de materiales: mecánica, química, óptica, térmica, eléctrica, no destructiva, entre otras.

Dado lo anterior, para incrementar el espectro resolutivo de problemáticas multivariable que hoy en día la industria metalúrgica enfrenta, es mandatorio que el especialista en materiales, adaptado a las nuevas necesidades, opte por una actitud divergente, es decir, abierto a aprender y aplicar metodologías científicas que van más allá incluso de la formación clásica del metalurgista tradicional.

De manera específica, la estadística paramétrica y no paramétrica, el diseño de experimentos factorial, así como la emergente ciencia de datos e inteligencia artificial representan un conjunto muy prometedor de herramientas y habilidades que resultan ser de gran ayuda para el científico de materiales ya que posibilitan el procesamiento de grandes volúmenes de información de forma ágil, con ello, se proyecta una perspectiva del comportamiento de los materiales desde un punto de vista diferente aunque alineada a las técnicas convencionales de análisis metalúrgico.

Finalmente, quiero destacar que la presente tesis de investigación científica es producto del interés personal por desarrollar una nueva metodología de control de calidad y al mismo tiempo, intentar resolver una problemática real que se describe a detalle en los capítulos posteriores. Del mismo modo, mi estancia en el programa de doctorado en metalurgia, las materias académicas, así como la realización de este proyecto, me han servido como *catalizadores* para la adquisición de esos conocimientos no típicos en un metalurgista, algunos de ellos aprendidos de forma autogestionada. Con la esperanza que el lector o lectora de esta tesis le sirva como guía, también encuentre la motivación por aprender y aplicar ciencia más allá de lo que el plan de estudios y/o línea de investigación lo exige, y si es necesario, corrija o mejore lo aquí presentado.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se realiza la propuesta del uso de diferentes ensayos no destructivos como una alternativa para evaluar la segregación química en el acero colado alto carbono en sustitución del análisis por macroataque acorde a la norma ASTM E381. Los resultados de análisis químico por espectrometría óptica indicaron que, de los nueve elementos detectados por la técnica instrumental, sólo el carbono, fósforo, silicio y manganeso tienden a segregar hacia el centro del lingote denominado Z5. La primera técnica no destructiva utilizada fue ultrasonido convencional arreglo pulso-eco (UT), en donde se detectaron las velocidades de onda longitudinal y de corte promedio máximas con valores de 5125 ± 1.7 y 2723 ± 1.3 m/s respectivamente en la región de mayor segregación. Por otro lado, en las zonas de menor segregación definidas como Z1-Z9, se determinaron de igual modo las velocidades de onda longitudinal y de corte: 5265 ± 1.5 y 2884 ± 1.3 m/s, mostrando así valores numéricos inferiores respecto al centro del lingote.

La segunda metodología no destructiva utilizada fue corrientes de eddy (EC), de la cual, se obtuvieron valores de conductividad eléctrica en las diferentes zonas de análisis de las muestras del lingote. El centro del lingote o última región en solidificar mostró un valor promedio de conductividad de 9.8 ± 0.8 % IACS, el cual, es menor respecto a las periferias Z1-Z9 exhibiendo un valor promedio de 10.7 ± 0.7 %IACS. Tales cambios en la conductividad eléctrica están directamente asociados con la fenomenología de la segregación química. Los datos de conductividad eléctrica recabados mostraron coherencia con la regla teórica de Matthiessen-Nordheim. El tercer procedimiento no destructivo aplicado fue el de potencial termoeléctrico (PTE) mediante el arreglo de punta caliente y punta fría, variando la temperatura en la punta caliente. Los resultados de las mediciones indicaron que el potencial de Seebeck es menor en la región de mayor segregación respecto a las periferias. Los datos numéricos del coeficiente de Seebeck mostraron concordancia con la regla de Gorter-Nordheim. Finalmente, a través del uso de algunas herramientas estadísticas, se determinó que la técnica de potencial termoeléctrico, así como corrientes de eddy, son las más sensibles para la detección de la segregación química.

Palabras clave: *Acero alto carbono, Segregación, END, Potencial termoeléctrico, Corrientes de eddy, Ultrasonido.*

ABSTRACT

In the present work, the propose of different non-destructive tests (NDT) is made as an alternative to evaluate chemical segregation in cast high carbon steel and thus replace the macro-etching methology according to the standard ASTM E38. The results of chemical analysis by optical spectrometry indicated that of the nine elements detected by the instrumental technique, only carbon, nickel, chromium, and aluminum tend to segregate towards the center of the Z5 ingot. The first non-destructive technique used was the conventional pulse-echo ultrasound (UT) array, where the maximum average longitudinal and shear wave velocities were detected with values of 5225.4 m/s and 2823.51 m/s, respectively, in the region of greatest segregation Z5. On the other hand, in the zones of lower segregation Z1-Z9, the longitudinal and shear wave velocities were determined in the same way: 5164.9 m/s and 2783.5 m/s respectively, thus showing lower numerical values with respect to the center of the Z5 ingot.

The second non-destructive methodology used was eddy current (EC), through which electrical conductivity values were obtained in the different analysis areas of the ingot samples. The ingot center or last region to solidify showed lower average conductivity value of 9.8 ± 0.8 %IACS, on the other hand the peripheries Z1-Z9 showed 10.7 ± 0.7 %IACS. Such changes in electrical conductivity are directly associated with the chemical segregation phenomenon. The electrical conductivity collected data showed consistency with the theoretical Matthiessen-Nordheim rule.

The third non-destructive procedure was the thermoelectric power technique (TEP) by the hot and cold tip array, varying the temperature in the hot tip. The TEP measurement results indicated that the Seebeck potential is lower in the region where the segregation is greater than the peripheries. The numerical data of the Seebeck coefficient showed agreement with the Gorter-Nordheim rule. Finally, using some statistical tools, it was determined that the thermoelectric power technique, as well as eddy current, are the most sensitive for detecting chemical segregation.

Keywords: *High carbon steel, Segregation, NDT, Thermoelectric Power, Eddy current, Ultrasound.*

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

El acero, es un material estructural de gran versatilidad por su amplia gama de aplicación en diversos sectores, pero también; por su facilidad de manufactura a bajo costo frente a otras aleaciones y materiales de diferente naturaleza. Por ello, en la actualidad; el acero resulta ser el material de mayor consumo per cápita a pesar de ya considerarse como un material tradicional [1]. Debido a la creciente demanda, diversos investigadores se han enfocado en desarrollar aceros con mejores propiedades; incrementando su resistencia mecánica, facilitando su maquinabilidad, disminuyendo su densidad para aplicaciones de automoción, etc [2]. Sin embargo, pese a dichos avances tecnológicos; la industria siderúrgica continúa fabricando aceros al carbono tradicionales de manera mayoritaria.

A pesar de ser vasto el conocimiento relacionado a la manufactura del acero, hoy en día prevalece una serie de problemáticas en la industria del ramo que compromete la calidad de sus productos. De manera puntual, las especificaciones técnicas en el control de temperaturas de sobrecalentamiento y en los fenómenos de solidificación son variables del proceso en fundidoras y acerías que definen la formación de la microestructura y con ello las propiedades mecánicas preestablecidas por diseño.

Durante el proceso de solidificación en la máquina de colada continua, o bien, a través de lingoteras; el carbono, y otros elementos presentes en la composición química del acero, tienden a concentrarse en la última región en solidificar, formando heterogeneidades en los productos colados [3-9]. A tales heterogeneidades, se les conoce como segregación, la cual; conlleva a la formación desigual de fases metalúrgicas, que; a su vez, ocasionan propiedades mecánicas heterogéneas en la aleación y con ello a un desempeño inadecuado [10-14].

La forma tradicional para evaluar la segregación química es a través del análisis por macroataque establecido por la norma ASTM E385 [15]. La cual, brinda información de carácter cualitativa sobre el grado de segregación en el acero. Sin embargo, esta metodología además de ser peligrosa por el manejo de ácidos fuertes, los resultados son poco comparables, repetibles y dependiente de la expertiz subjetiva de quien lo realice y analice, por lo que resulta complicado tener un dictamen certero con este tipo de información.

Los ensayos no destructivos comúnmente son conocidos como técnicas de control de calidad que no modifican y/o alteran la función, dimensión, composición química ni metalúrgica de los elementos analizados. Tales métodos, a nivel industrial, suelen ser ampliamente aceptados y utilizados para la evaluación de defectos superficiales, sub-superficiales y volumétricos, contando con el respaldo de múltiples estándares y normatividades a nivel internacional (ISO, ANSI/ASNT, ASME, AWS, SAE, API, ASTM, NAS).

Sin embargo, se ha demostrado que las técnicas no destructivas también son efectivas como técnicas de caracterización de materiales [16]. Por ejemplo, el ultrasonido ha sido aplicado para la evaluación del tamaño de grano, de las propiedades mecánicas como el módulo de Young y de corte, precipitación de fases secundarias y transformaciones de fases [17]. Por su parte, la técnica de corrientes de eddy, ha sido utilizada para la clasificación de aleaciones tratadas térmicamente y detección de cambios microestructurales [18-20]. El cambio del potencial termoeléctrico es una metodología no destructiva sensible a la modificación de la composición química y de fases metalúrgicas [21-23]. Cabe resaltar que el uso de ensayos no destructivos para la caracterización de aleaciones y materiales en general pertenece aún al campo de la investigación científica y no aún al campo aplicativo/ingenieril regido por estándares.

La segregación química del acero es considerada como un defecto que rompe con la continuidad química, microestructural y mecánica en aleación ferrosa. Dichas alteraciones inducen modificaciones en la conductividad eléctrica, térmica y en la velocidad de onda ultrasónica, así como la razón de atenuación de esta. Los ensayos no destructivos por sí mismos, representan una buena alternativa para la evaluación y control de la segregación química en el acero en sustitución de la metodología tradicional por macroataque, ofreciendo así métodos de análisis que pueden ser estadísticamente verificables, comparables, adaptables, pero sobretodo, continuamente perfectibles.

1.1 Hipótesis

Diferentes técnicas de evaluación no destructiva tales como ultrasonido (UT), corrientes de eddy (EC) y potencial termoeléctrico (PTE) previamente han mostrado ser sensibles a cambios microestructurales y de composición en aleaciones ferrosas, *ergo*, alguno de estos métodos será sensible a las variaciones de constitución química debido al fenómeno de la segregación en el acero.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo es determinar la relación entre la segregación de elementos químicos y sus cambios microestructurales con los datos numéricos obtenidos mediante diferentes ensayos no destructivos (UT, EC y PTE) y establecer así la técnica que mejor describa la fenomenología de la segregación química en el acero colado.

1.2.2 Objetivos específicos

- 1) Conocer cuáles elementos químicos en el acero alto carbono, tienden a segregar y cuáles permanecen homogéneos luego del proceso de solidificación.
- 2) A través de ultrasonido convencional, determinar la influencia de las variaciones en la velocidad de onda ultrasónica con los cambios en la microestructura y de composición química.
- 3) Mediante corrientes de eddy, obtener la relación entre la modificación en la conductividad eléctrica y ángulo de fase con los cambios de composición química y microestructural producidos por segregación.
- 4) Obtener información respecto a la influencia individual de cada elemento segregante en la alteración del potencial de Seebeck por potencial termoeléctrico, así como en la conductividad eléctrica.
- 5) Con ayuda de algunas herramientas estadísticas, determinar cuál técnica no destructiva posee mejor correlación y sensibilidad para explicar y predecir la segregación de elementos químicos en el acero colado.

1.3 Justificación

Como es bien sabido, existen diferentes rutas para la fabricación del acero, ya sea por primera fusión, como es el caso de las acerías, o por refusión en fundidoras. Sin importar de cual vía de manufactura provenga dicho material ferroso, el proceso de solidificación se lleva a cabo. Desde el punto de vista del control térmico, la etapa de solidificación y toda su fenomenología, es una sección del proceso que resulta difícil de controlar. El enfriamiento del acero se efectúa por convección natural, es decir, por la exposición al medio ambiente, o por convección forzada, o sea, cuando las nieblas de agua en la máquina de colada continua se encargan de extraer el calor, siendo estas últimas limitadas por el diseño y capacidad inherente del proceso, así como por cuestiones económicas.

Así, el limitado control térmico en las palanquillas y lingotes de acero, como también, un incorrecto diseño del grado químico de la aleación, por difusión, da lugar al fenómeno de la segregación química. La segregación del acero es definida como una estratificación de elementos soluto que prevalece en estado sólido. Es bien sabido que a través del tratamiento térmico de homogeneización es posible disminuir los efectos de la segregación. Sin embargo, esto se torna poco factible en piezas de escala industrial ya que, para disminuir los gradientes de concentración, son necesarios periodos de permanencia muy largos lo que resulta costoso además de disminuir la productividad. Los efectos de la segregación remanente en el acero se hacen notorios en los procesos de manufactura posteriores, tales como: trefilado, forja, soldadura, embutido, por mencionar algunos. Esto se debe a que la falta de homogeneidad química induce a la formación desigual de fases metalúrgicas y con ello a la fractura prematura del material. El grado de segregación en el acero al carbono suele evaluarse mediante la prueba de macroataque acorde a la norma ASTM E385, sin embargo, esta resulta ser subjetiva e imprecisa ya que depende plenamente de la expertiz de quien la realiza. Por lo tanto, el control de calidad de la segregación se torna una tarea muy complicada.

En esta tesis orientada a la investigación científica, se realiza la propuesta del uso de diferentes técnicas no destructivas en conjunto del uso de algunas herramientas estadísticas para la evaluación de la segregación química de manera cuantitativa, y de este modo, establecer una alternativa diferente de control de calidad metalúrgico que resulte más ágil, repetible y confiable.

CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Marco teórico

En esta sección se abordan los diferentes conceptos fundamentales que proporcionan el soporte teórico del presente proyecto de investigación científica, constituida de tres partes: metalurgia del acero, estadística y evaluación no destructiva. En la subsección de metalurgia, se detallan los principios relacionados a la manufactura, solidificación, segregación, transformaciones de fase y naturaleza microestructural del acero alto carbono. Por otro lado, en la subsección de estadística, se detallan las bases matemáticas para el análisis de datos, tales como las medidas de tendencia central, de dispersión, algunas distribuciones de probabilidad, ANOVA, el coeficiente de correlación (R) y determinación (R^2). Finalmente, en la subsección dedicada al estudio de los ensayos no destructivos, se detallan las diferentes aplicaciones, alcances y limitaciones, así como la física de cada uno de ellos.

2.1.1 Las aleaciones ferrosas

A menudo, los términos hierro y acero suelen confundirse y utilizarse de forma indiscriminada por el público en general. El hierro es un elemento químico (con número atómico 26 en la tabla periódica) cuyo término en inglés *iron* proviene del escandinavo *iarn*. El símbolo químico *Fe* proviene del vocablo latín *ferrum* [24]. En la mayoría de las aleaciones ferrosas (aceros y fundiciones) y no ferrosas, poseen un elemento base o solvente, es decir, un componente químico mayoritario en el material y además elementos de aleación minoritarios que actúan como solutos. Particularmente, las aleaciones ferrosas se caracterizan por poseer al hierro como elemento base. Con lo anterior, el acero puede ser definido como “una aleación base hierro con carbono menor a 2.11%, elementos de aleación y elementos residuales” [25].

Como es bien sabido, la adición de elementos de aleación se lleva a cabo para mejorar alguna propiedad específica, ya sea mecánica, química o ambas, por ejemplo: incrementar la dureza, resistencia al desgaste, a la cedencia, a la corrosión generalizada, a la picadura, a la corrosión por esfuerzos etc. En la composición química de las aleaciones, generalmente existe un elemento soluto o de aleación (en ocasiones varios), que funge como el principal promotor de la mejoría de las propiedades, o bien, es el que posee mayor impacto en la formación y estabilización

de las fases. En caso de los aceros, suelen denominarse acero “al elemento”, refiriéndose así a la presencia del elemento de aleación principal. Por ejemplo, el acero al manganeso con 10-14% de este elemento, también conocido como Hadfield, el cual, posee una microestructura austenítica y es empleado en aplicaciones que requieren alta resistencia al desgaste, por otro lado, el acero al silicio con un contenido mayor de 0.6%, son clasificados como acero grado eléctrico debido a sus excelentes propiedades magnéticas, así pues, del mismo modo se tiene también el acero al carbono.

Antes de abordar el acero al carbono, es preciso desglosar las diferentes categorías del conjunto de elementos químicos que posee el acero y cualquier aleación en general. Al momento de realizar análisis químico en un acero o cualquier aleación comercial, es común encontrar al menos 5 elementos constitutivos, los cuales, poseen diferente función y procedencia, se detallan a continuación:

Elemento base: Es el elemento químico mayoritario en la aleación, al cual, se le puede atribuir la mayoría de las propiedades en la aleación. Para el caso de algunas súperaleaciones el elemento base es el níquel o el cobalto, en los bronce el cobre y en los aceros, es el hierro [26].

Elementos de aleación: Son aquellos que son añadidos de forma premeditada con la finalidad de mejorar las propiedades del elemento base. En los aceros, el carbono es el elemento de aleación principal, sin embargo; se suelen añadir otros elementos tales como: manganeso, molibdeno, tungsteno, niobio, vanadio, entre otros, para obtener propiedades mecánicas específicas [26]. En la composición nominal o comercial de cualquier acero, estos elementos suelen aparecer a manera de rangos o especificaciones.

Elementos residuales: También conocidos como elementos de efecto secundario, son aquellos cuya adición no es intencional, es decir, se agregan por contaminaciones en las materias primas de fusión, principalmente desde la chatarra. Estos elementos, al igual que los de aleación ya mencionados; poseen también impacto en las propiedades mecánicas y microestructura del acero, sin embargo, generalmente producen efectos indeseables en la aleación [27]. En la composición química nominal o comercial de cualquier acero, especificaciones establecen un límite máximo a la presencia de elementos residuales, por ende, entre menor cantidad se tenga de ellos es beneficioso para la aleación. Los elementos residuales comúnmente encontrados en el acero al carbono son: cobre, plomo, estaño, níquel y cromo.

2.1.2 Metalurgia física de los aceros al carbono

El acero al carbono es el producto metálico ferroso más simple y económico disponible en el mercado. Sus propiedades mecánicas y transformaciones microestructurales se le atribuyen mayoritariamente al carbono en solución en el hierro como elemento base. Típicamente, la composición química de cualquiera de este tipo de materiales se constituye por la cantidad de carbono como elemento principal, algunos elementos aleantes secundarios y los elementos químicos residuales. En la **Tabla 2.1**, se muestra la composición química típica comercial de un acero al carbono, en donde los elementos marcados con verde representan a los elementos aleantes o de efecto principal, mientras que los elementos marcados con rojo son los elementos residuales o de efecto secundario.

Tabla 2.1 Clasificación de elementos químicos en un acero al carbono.

Rango	% C	% Mn	% Si	% P	% S	% Cr	% Ni	% Pb	% Sn	% Cu	% Nb
Mínimo	0.78	0.6	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-
Máximo	0.81	0.9	0.35	0.02	0.015	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01
Objetivo	0.80	0.75	0.25	<0.0015	<0.015	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

Generalmente los aceros al carbono, así como algunos aceros aleados; suelen clasificarse bajo la nomenclatura establecida por la AISI (*American Institute of Iron and Steel*) y SAE (*Society of Automotive Engineers*), la cual establece que para un acero al carbono sin elementos aleantes adicionales los primeros dos dígitos de la nomenclatura es 10, mientras que los segundos dos dígitos con un factor de 100 representa el contenido de carbono [27]. De este modo 1080 representa un acero con 0.8% en peso de carbono. De igual modo, esta familia de aceros se clasifica por su contenido de carbono: desde 0.08 a 0.25 % C son aceros bajo carbono, de 0.25 a 0.6 % C son categorizados medio carbono y desde 0.6 hasta 2.11 % C se consideran como alto carbono [27].

Como se mencionó previamente, el carbono es el principal propotor de las propiedades mecánicas y de los cambios microestructurales en esta categoría de aceros. Este tipo de materiales ferrosos suelen también ser clasificados según a su microestructura, por lo cual, el diagrama de equilibrio y meta-equilibrio respectivamente, hierro carbono y hierro cementita describe las posibilidades microestructurales que puede presentar el acero en función de la temperatura de calentamiento (isoterma) y cantidad de carbono (isopleta), **Figura 2.1**.

Como es bien sabido, el acero comprende un contenido de carbono desde 0.008% hasta 2.11%. Cuando el acero posee una saturación de carbono menor o igual a 0.8% su microestructura se compone únicamente de ferrita (α_p), la cual, a temperatura ambiente es una solución sólida de carbono en hierro con estructura cristalina BCC. A esta fase con tan bajo contenido de carbono en ocasiones se le nombra hierro dulce, y es considerada como hierro puro [28]. Por otro lado, cuando la cantidad de carbono en la aleación se encuentra entre 0.008% y 0.8% se dice que el acero es hipo-eutectoide, donde su microestructura se compone de una mezcla de la fase ferrita y el microconstituyente perlita. Cuando la composición del acero es exactamente 0.8% de carbono, se tiene entonces una microestructura completamente perlítica, por lo que a estos aceros se les llama perlíticos o eutectoides, se explicará a detalle cada fase más adelante. Los aceros con un contenido de carbono superior a 0.8% pero inferior a 2.11% se les considera como hiper-eutectoides, los cuales, poseen una microestructura conformada por perlita y cementita (Fe_3C), ver **Figura 2.1**.

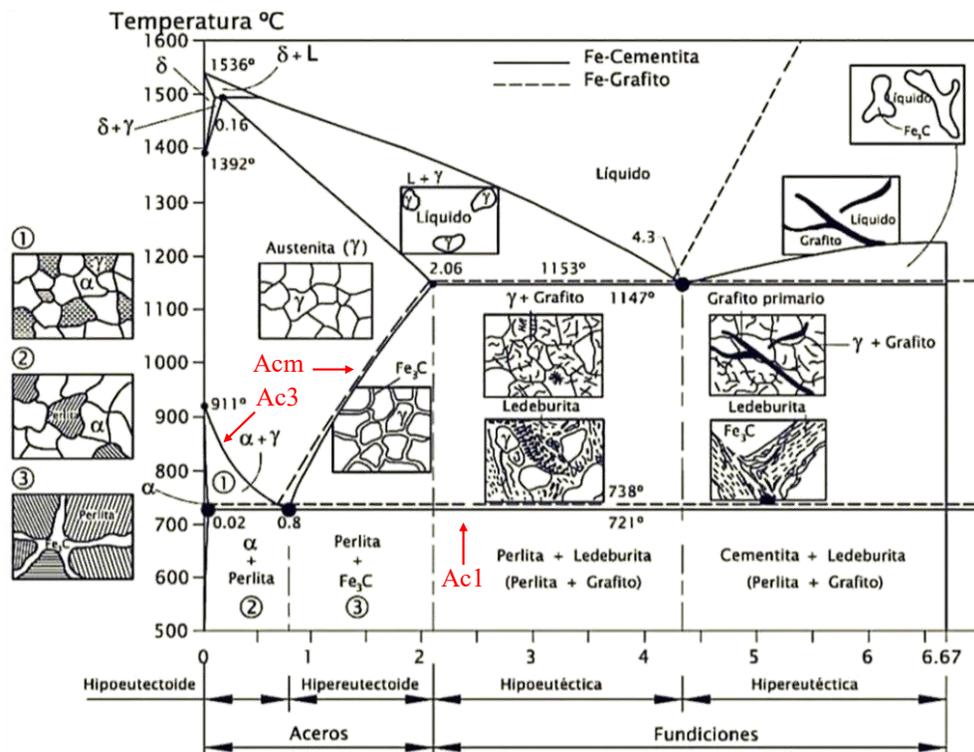


Figura 2.1 Diagrama hierro carbono [29].

El diagrama metaestable hierro – cementita se distingue del diagrama de equilibrio hierro – carbono en que el primero el carbono aparece combinado en forma de carburo o cementita, mientras que, en segundo; el carbono está disponible libremente en forma de grafito. El diagrama de equilibrio

es comúnmente utilizado en aleaciones ferrosas de composición superior a 2.11 %C, es decir, en hierros colados o fundiciones. Por otro lado, el diagrama metaestable es utilizado mayormente en aceros al carbono [30].

A continuación, se describen las diferentes fases que suelen formarse en los aceros al carbono bajo condiciones de equilibrio:

Austenita (γ): Es una solución sólida intersticial de carbono en hierro que posee una solubilidad máxima de 2.11 a la temperatura de la reacción eutéctica, es decir, a 1130 °C. Esta fase posee una estructura cristalina FCC que sólo es estable a temperaturas superiores a 723°C, o bien, a través de la adición de elementos aleantes además adicionales al carbono. Esta fase es altamente conformable, por lo cual, el acero suele laminarse a temperaturas de austenización [31]. A temperatura ambiente, la austenita posee un esfuerzo último tensil promedio de 1034 MPa.

Ferrita (α): Es una solución sólida intersticial que admite hasta 0.008 % de carbono a 25°C. Dicha fase presenta una solubilidad máxima de carbono en hierro de 0.025% a 723°C, es decir, a la temperatura a la que ocurre la reacción eutectoide, la cual, se detallará más adelante. La ferrita posee una estructura cristalina BCC, y esta es relativamente suave y maleable frente a otras fases del acero, presentando un esfuerzo último tensil promedio de 275 MPa [31]. A pesar de lo anterior, la ferrita puede presentar una gran variedad de propiedades mecánicas, esto es debido a que existen distintas morfologías de ferrita, en donde, cada morfología está asociada con el historial de enfriamiento y química de la aleación ferrosa, a continuación, se desglosan los distintos tipos de ferrita en los aceros:

a) Ferrita alotrópica (α_{Al}): Es una morfología también denominada ferrita primaria, que suele precipitar en el límite de grano austenítico cuando el acero es enfriado lentamente por debajo de la temperatura de transformación de equilibrio Ac3 en los aceros hipoeutectoides. Presenta una morfología irregular que actúa como envoltura de los granos de perlita, donde, tal irregularidad morfológica se atribuye a la difusión variable de carbono en los límites de grano [31]. Este tipo de morfología de ferrita es la más común en aceros al carbono hipoeutectoides sometidos a regímenes de enfriamiento moderado, como por ejemplo en aceros recocidos, normalizados y laminados en caliente. En la **Figura 2.2 a)** se muestra la microestructura de este tipo de ferrita.

b) Ferrita widmanstatten (α_w): Esta morfología de ferrita nuclea a partir de la ferrita alotromórfica o primaria en el límite de grano austenítico y se caracteriza por su crecimiento hacia en centro del grano de manera lenticular. Este tipo de ferrita, también nombrada secundaria; suele formarse en aceros al carbono hipoeutectoides que fueron sometidos a un sobrecalentamiento de la austenita y posteriormente enfriados al aire libre sin llegar al temple [31]. Algunos autores establecen que esta estructura es tan solo una variante de bainita, nombrándola ferrita bainítica [32]. Este tipo de estructura es visible en aceros cuyo contenido de carbono es inferior a 0.4%, frecuentemente presente en soldaduras, regiones altas de lingotes y en los extremos de las palanquillas de colada continua. Cabe resaltar que la ferrita widmanstatten, en general, posee mejores propiedades mecánicas que la ferrita primaria o alotromórfica. En la **Figura 2.2 b)** se muestra su microestructura.

c) Ferrita idiomórfica (α_i): Este tipo de ferrita suele formarse en el interior del grano austenítico por nucleación heterogénea en estado sólido a partir de inclusiones no metálicas o límites de grano de ángulo bajo, optando una morfología facetada. La presencia de este tipo de ferrita mejora las propiedades mecánicas, pero en menor medida que los demás tipos de ferritas [31]. En la **Figura 2.2 c)** se ilustra la microestructura correspondiente a la morfología de esta fase.

d) Ferrita acicular (α_{ac}): Esta clase de ferrita se caracteriza por nuclear intragranularmente a partir de inclusiones no metálicas como agentes de nucleación heterogénea, formándose de manera caótica con espigas de longitud entre 5 a 15 μm y un ancho de 1 a 3 μm . Se sabe que este tipo de ferrita mejora las propiedades mecánicas del hacer, sobretodo la tenacidad [31]. A continuación, en la **Figura 2.2 c)** se muestra la microestructura correspondiente a esta morfología.

Cementita (Fe_3C): El cementita es un carburo de hierro que contiene 6.67% de carbono. Este carburo es la fase más dura y frágil del sistema hierro – carbono, con una resistencia tensil promedio de hasta 34 MPa, pero de elevada resistencia a la compresión. Posee una estructura cristalina ortorrómbica y ésta presenta un cambio magnético a los 210°C [28]. La cementita es observable en los límites de grado de los aceros hipereutectoides como se muestra en la **Figura 2.2 c)**, aunque también se encuentra presente en los hierros blancos y embebida en el microconstituyente perlita que se detalla a continuación.

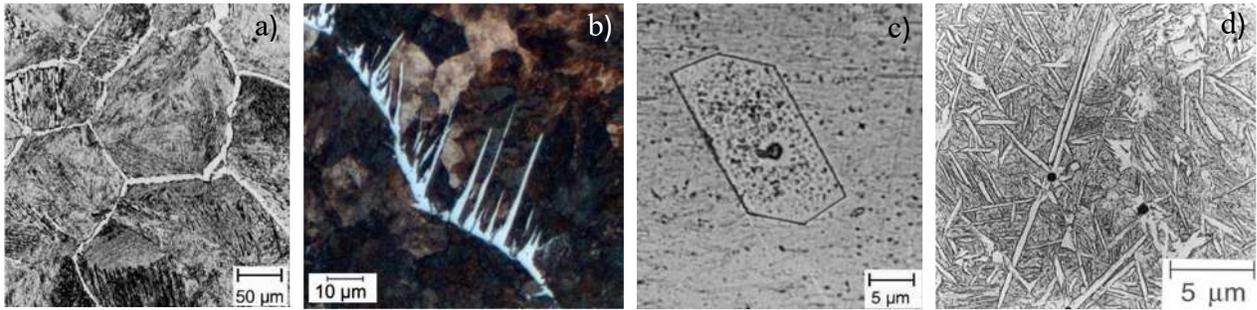


Figura 2.2 Diferentes morfologías de la ferrita: a) Alotromórfica en los límites de grano. b) Widmanstatten, c) Idiocrómica, Acicular [31].

Perlita: Es un microconstituyente laminar formado por ferrita (α) y cementita (Fe_3C), la cual es el producto de la reacción eutectocida. Esta última, es una reacción en estado sólido en donde un sólido inicial se descompone en dos sólidos diferentes, específicamente para el caso del acero al carbono; durante la reacción eutectoide la austenita (γ) con estructura cristalina FCC se descompone en ferrita (α) BCC y cementita (Fe_3C) ortorrómbica, tal y como se expresa en la reacción 1. Cabe destacar que la reacción eutectoide ocurre a la temperatura de $723^\circ C$ durante el calentamiento del acero, o bien, durante el enfriamiento suficientemente lento, cercano al equilibrio. La estructura perlítica se obtiene cuando la aleación posee una composición entre 0.77 y 0.8 % C, por lo tanto, a este material se le denomina acero eutectoide [24]. La nucleación y crecimiento de la perlita ocurre en el límite de grano de la austenita por segregación de carbono, donde primeramente precipita la cementita y posterior la ferrita, y juntas, crecen de manera cooperativa de forma laminar dando lugar a la morfología característica de este microconstituyente [33], **Figura 2.3**.

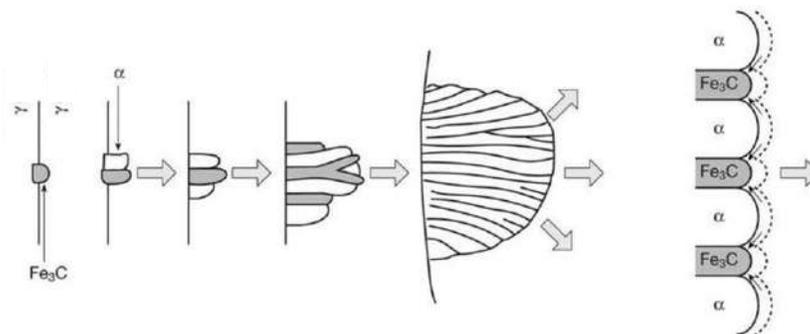


Figura 2.3 Mecanismo de nucleación y crecimiento de la perlita a partir de la austenita [33].

El nombre perlita es una adaptación del hecho de que las perlas poseen el efecto óptico de iridiscencia, es decir, por posee la capacidad de reflejar la luz visible en diferentes colores o longitudes de onda. El microconstituyente perlita al ser observado bajo el microscopio óptico, muestra diferencia en tonalidades de color al ser atacada la aleación con el reactivo nital al 2%, **Figura 2.4 a)**. Dicha variación de colorimetría en la perlita es atribuida directamente al distanciamiento de las laminillas de cementita en la ferrita, también como se muestra en la imagen de microscopía electrónica de barrido, **Figura 2.4 b)**.

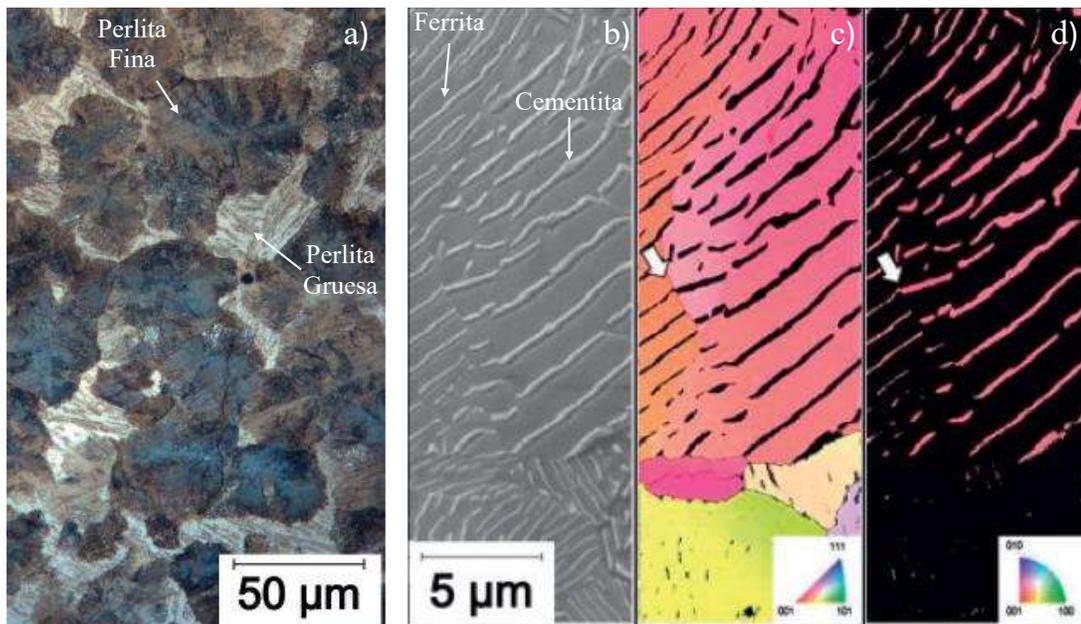


Figura 2.4 a) Perlita por microscopía óptica. b) Perlita bajo MEB. c) EBSD-MEB ferrita. d) EBSD-MEB cementita [31].

Este microconstituyente suele encontrarse distribuido a manera de “nódulos” o “colonias de perlita”, en donde este último término se refiere a la porción a la cual la ferrita y la cementita poseen la misma dirección cristalográfica de crecimiento. En la **Figura 2.4 c)** se muestra el análisis de orientación y textura cristalográfica EBSD-MEB para la ferrita y en la **Figura 2.4 d)** para el caso de la cementita, en donde la variación de color demuestra los cambios de orientación cristalográfica, y por ende, coexistencia de distintas colonias de perlita.

Cabe destacar que la perlita puede exhibir propiedades mecánicas muy variables, debido a que el distanciamiento de la cementita, así como su morfología y espesor suelen ser irregulares. Trabajos de investigación previos han demostrado que la perlita fina propina mejores propiedades

mecánicas al acero respecto a la perlita gruesa [34-36]. También, se ha demostrado que el distanciamiento de las laminillas de cementita en la perlita depende del nivel de subenfriamiento desde la temperatura eutectoide, así como también, de la velocidad con la que se enfría el acero durante su manufactura [37-39]. Un acero al carbono de composición comercial rara vez se constituye de un solo tipo de perlita, y esta variación en su tipología también depende de la presencia de elementos químicos de aleación además del carbono, que modifican la cinética de la transformación eutectoide.

2.1.3 El fenómeno de la segregación durante el proceso de solidificación del acero

De manera general, existen sólo tres familias de procesos industriales para transformar el acero desde el estado líquido al sólido para producir diferentes formas y dimensiones, los cuales son: por fundición y colada en moldes, colada en lingoteras y por colada continua [40]. Como se mencionó previamente, el acero una aleación base hierro que posee diferentes elementos de aleación o solutos además del carbono, y estos presentan diferencia de solubilidad en el baño metálico, produciéndose así la redistribución de estos de manera desigual o heterogénea durante el proceso de solidificación.

Por lo tanto, la segregación es la heterogeneidad química de los elementos solutos o aleantes en el acero que ocurre por difusión durante el proceso de solidificación. Cabe destacar que la segregación de los aceros colados suele clasificarse según su alcance: micro-segregación a aquella que únicamente es perceptible mediante microscopía, la cual, se encuentra en el orden de los micrómetros o inferior y macro-segregación, que es detectable a simple vista ya que se encuentra en el orden de milímetros o superior. Cabe destacar que la formación de micro-segregaciones en el acero o cualquier otra aleación son inevitables, sin embargo, estas poseen poca afectación en las propiedades mecánicas del material [41]. No así con las macro-segregaciones, ya que estas sí deterioran notablemente la vida útil del acero, esto se aborda con más detalle posteriormente.

La segregación química se torna visible cuando se lleva a cabo un corte de sección longitudinal en el acero ya solidificado. Sin embargo, el patrón morfológico de las heterogeneidades químicas varía para cada tipo de proceso industrial y sus parámetros de solidificación, es decir, hay diferencias entre lingotes y palanquillas y/o planchones colados desde

la máquina de colada continua. Como se ha mencionado, la segregación consiste en la saturación desigual de elementos soluto en el acero durante el proceso de solidificación, específicamente, cuando los elementos tienden a migrar por difusión desde la región ya solidificada en contacto con el molde hacia el líquido o centro del lingote se le denomina segregación normal o positiva, cuando ocurre lo contrario se le nombra segregación negativa [42-43].

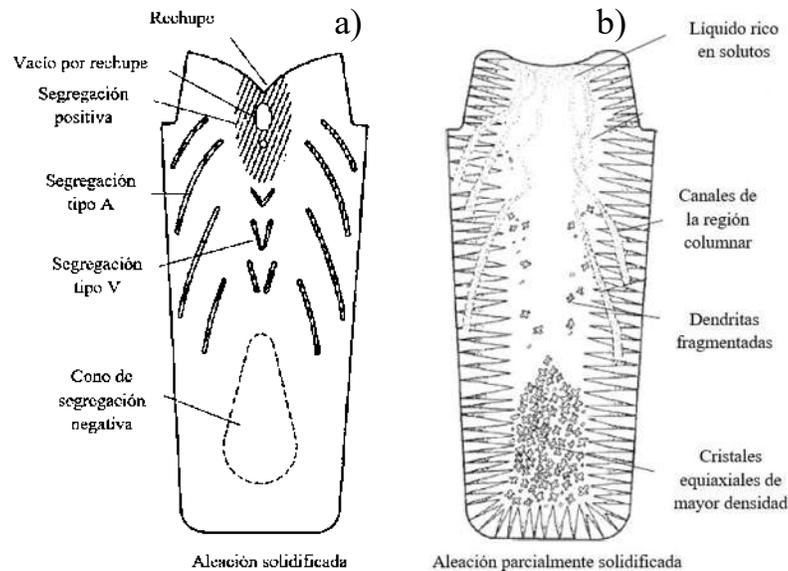


Figura 2.5 a) Patrón de segregación en lingotes: a) Aleación solidificada. b) Aleación parcialmente solidificada [41].

En la **Figura 2.5 a)**, se muestra el patrón típico de segregación para un lingote de corte longitudinal cuando esta ya ha solidificado, o bajo condición de macroataque, en donde la saturación de elementos ocurre en el centro de la región media y alta del producto colado, es decir, en dicha zona la segregación ocurre de forma normal o positiva [44]. Por otro lado, la parte baja se suele presentar una disminución en la concentración de elementos de aleación, o bien, segregación negativa. En la **Figura 2.5 b)**, se muestra el lingote bajo condición de solidificación parcial, formándose dendritas columnares que crecen desde las paredes del molde hacia el centro aún líquido. En la altura media del lingote se forman canales entre las dendritas columnares por donde fluye metal líquido altamente saturado de elementos segregantes, también en la misma zona, se desarrolla la fragmentación de algunos brazos dendríticos debido a la convección natural del metal líquido. En el fondo, precipitan cristales de morfología equiaxial de mayor densidad [44]. Todas

estas variaciones químicas y morfológicas en la microestructura producen heterogeneidades en las propiedades mecánicas del acero.

De manera simplificada, la máquina de colada continua es un proceso industrial metalúrgico diseñado para la solidificación del acero, en donde a través de ella es posible la manufactura de grandes volúmenes de productos metálicos, siendo este proceso mucho más productivo que el de colada por lingoteras, **Figura 2.6 a)**. Las geometrías que suelen fabricarse mediante esta metodología son planchones gruesos y delgados, rectangulares o cuadrados mayores a 36 in² llamados blooms y cuadrados menores a 36 in² denominados palanquilla. Durante el proceso de colada continua el acero es vertido en un molde de cobre electrofórico oscilante, también llamado enfriamiento primario, para ser pasado a través de una serie de rodillos guía, en donde la aleación ferrosa es enfriada gradualmente con agua mediante espreas y nieblas o zona de enfriamiento secundario hasta quedar el acero plenamente en estado sólido.

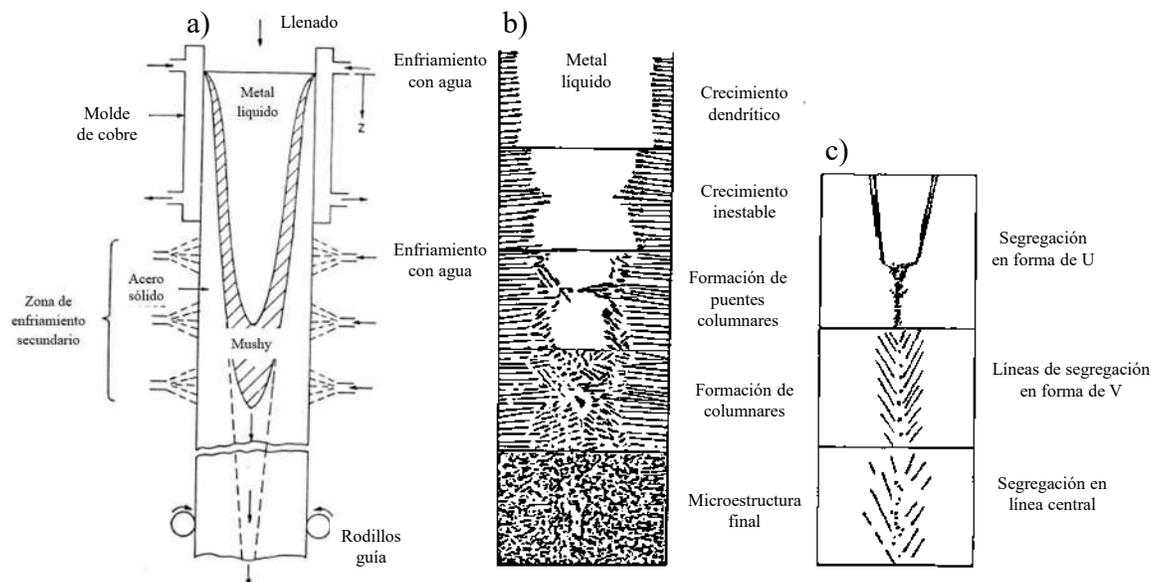


Figura 2.6 a) Esquema simple de la máquina de colada continua. b) Desarrollo microestructural durante la solidificación. c) Formación de los patrones de segregación [44].

Durante el proceso de solidificación del acero en la máquina de colada continua se desarrolla el fenómeno de la segregación, sin embargo, el patrón de segregación no ocurre del mismo modo que en el caso de colada en lingoteras. En la **Figura 2.6 b)** muestra la evolución de la microestructura a medida que el acero solidifica en la máquina de colada continua, en donde el líquido subenfriado interdendrítico que fluye a través de la estructura columnar se encuentra

saturado de elementos químicos segregantes. Las dendritas columnares crecen hacia el centro de la palanquilla o planchón ocasionando el empuje o segregación positiva de elementos hacia el centro del material. La **Figura 2.6 c)** muestra de manera esquemática el resultado de un análisis por macroataque de sección longitudinal, como es evidente, el crecimiento de columnar en el acero provoca la aparición de segregaciones y porosidades en la línea central del producto metálico.

A pesar de que el patrón morfológico de la segregación es desigual para lingotes y aceros fabricados a través de la máquina de colada continua, existe similitud en el modo de saturación tipo V en la altura media-alta del lingote respecto al de la línea central de las palanquillas de colada continua, por ende, los análisis de la segregación realizados en dicha zona del lingote son comparables a los obtenidos mediante colada continua.

Al analizar ya sea un lingote o una palanquilla mediante un corte de sección transversal, es posible encontrar morfologías macroestructurales muy semejantes entre ambos procesos de manufactura. La región del lingote en contacto directo con el molde se le denomina *chill*, y esta se compone de granos de morfología equiaxial. Conforme solidifica la aleación, se encuentra la zona formada por granos de morfología columnar, cuyos cristales crecen preferencialmente en la dirección cristalográfica $\langle 100 \rangle$, particularmente, el subenfriamiento constitucional promueve la forma elongada de estos granos columnares [45]. El centro del lingote consiste en granos equiaxiales, los cuales, surgen del rompimiento de los brazos dendríticos que actúan como puntos de nucleación cuyo rompimiento proviene de la convección del metal fundido. Cabe mencionar que en ocasiones el centro del lingote se suelen desarrollar dendritas de corto alcance también conocidas como dendritas equiaxiales, la cuales, posteriormente evolucionan a granos equiaxiales al finalizar la solidificación, **Figura 2.7**.

Por otro lado, desde el punto de vista microestructural, la segregación en el acero produce la formación de dendritas columnares, donde la máxima saturación de elementos soluto se encuentra en las regiones interdendríticas. Anteriormente, se ha reportado que el grado de segregación en lingote y productos de colada continua está asociado directamente con el distanciamiento de los brazos dendríticos secundarios (*SDAS*, *Secondary Dendrite Arm Spacing*), en donde a mayor segregación de carbono implica un distanciamiento inferior, siempre y cuando parámetros como la velocidad de enfriamiento y subenfriamiento permanezcan constantes [46-47].

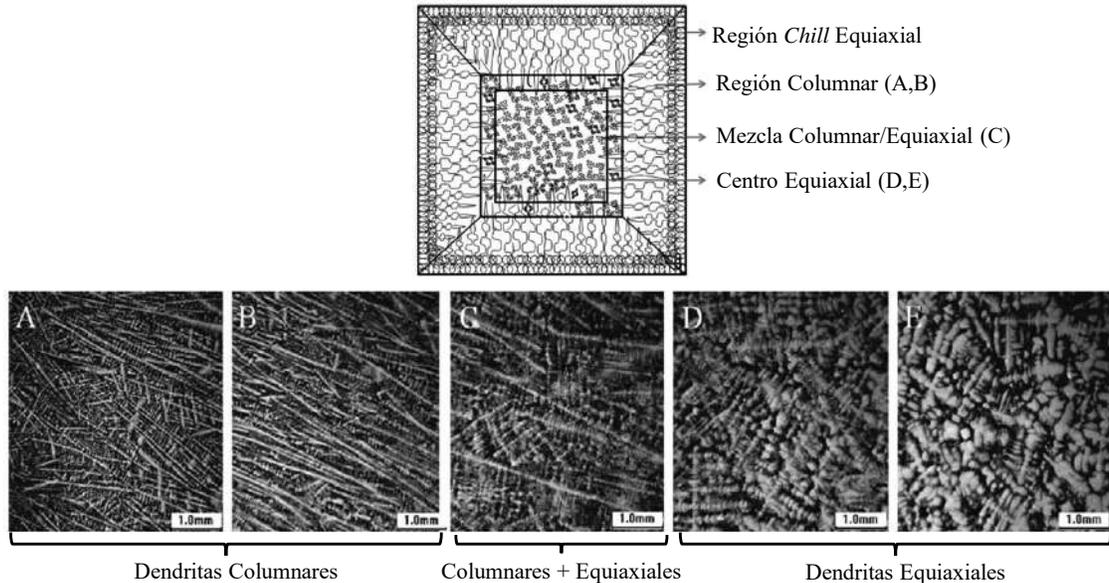


Figura 2.7 Estructura de solidificación en lingotes y palanquillas [47].

2.1.4 Coeficiente de partición de equilibrio

Durante el proceso de solidificación de las aleaciones, la distribución de los elementos soluto o de aleación es definida mediante el particionamiento, el cual, también explica de manera termodinámica el fenómeno de la segregación. El particionamiento ocurre cuando se tienen más de dos de elementos en solución con el elemento base o mayoritario, que para el caso de los aceros es el hierro. Lo ideal, es que el metal líquido se mezcle bien con el resto de sus componentes para obtener un material con propiedades mecánicas, químicas y físicas homogéneas, sin embargo, el particionamiento de elementos químicos dificulta dicha homogeneidad durante la solidificación.

Bajo condición de equilibrio termodinámico, el frente de solidificación en la interfase sólido-líquido ocurre idealmente de forma planar y a velocidad constante, sin embargo, en realidad los frentes de solidificación son no planares y de composición irregular como es el caso del crecimiento celular y dendrítico, a pesar de ello, esta asunción resulta bastante útil para simplificar la explicación del particionamiento también denominado segregación. Siendo entonces planar el frente de solidificación, es posible trazar un diagrama de fases cuyas líneas *liquidus* y *solidus* son idealmente líneas rectas. Al considerar cualquier aleación de composición (C_0) el proceso de solidificación comienza a la temperatura (T_L) justo en la línea *liquidus*, posteriormente, al descender hasta (T) la aleación se encuentra 50% solidificada cuya composición del sólido y

líquido son (C_S) y (C_L) respectivamente. Finalmente, la solidificación termina a la temperatura sólidos (T_S), **Figura 2.8 a**).

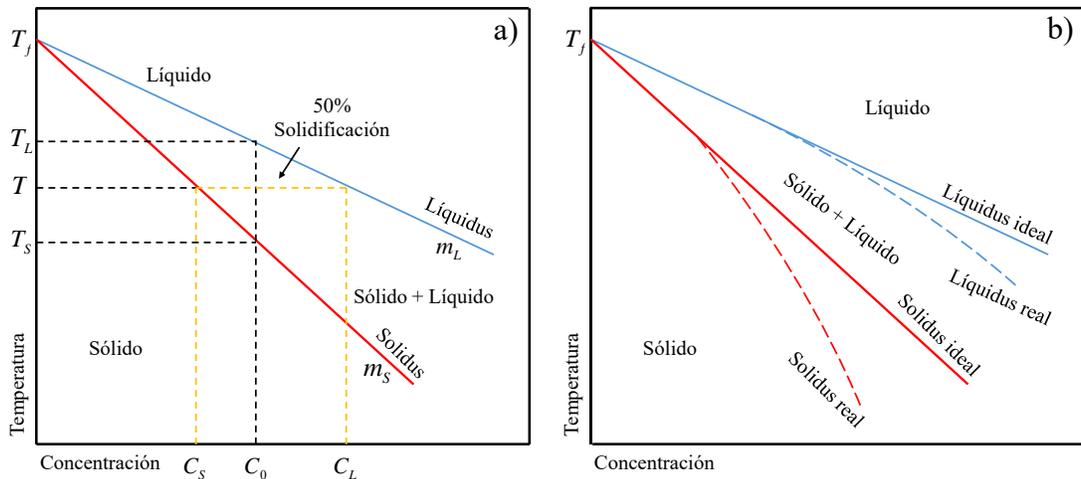


Figura 2.8 a) Solidificación bajo condición de equilibrio. b) Distinción entre líneas líquidas y sólidas ideales respecto a reales.

Una medida para determinar la tendencia a la segregación de los elementos soluto en el metal base es mediante del coeficiente de partición o de distribución de equilibrio (k), el cual, se obtiene a través del cociente de la concentración del sólido (C_S) y la saturación de soluto en el líquido (C_L), tal y como se muestra en la ecuación 2. Cuando el coeficiente de partición de equilibrio (k) presenta un valor menor a uno, indica que el elemento tiende a moverse desde el sólido en la interfase hacia el líquido, es decir, segrega de forma normal o positiva. Por otro lado, cuando el valor (k) es mayor que uno, se dice que el soluto difunde desde el líquido hacia el sólido a través de la interfase, dicho de otro modo, segrega de manera negativa. Finalmente, cuando (k) es igual a uno, el elemento soluto se encuentra en equilibrio con la interfase sólido líquido, o bien, este no segrega.

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (2)$$

Por otro lado, al variar la temperatura el coeficiente de partición opta por ser constante ya que las líneas *líquidus* y *sólidus* son consideradas idealmente como líneas rectas, sin embargo, dichas líneas en un diagrama de fases real no son lineales, **Figura 2.8 b**). Esto tiene impacto en el

coeficiente de partición al hacerlo variable en función de la temperatura, a pesar de ello, algunos autores expresan valores promedio en el rango de temperatura de interés con variaciones numéricas despreciables [48], [49], [50], [51].

2.1.5 Metodologías para la evaluación de la segregación

En los laboratorios metalúrgicos de la industria, la segregación tradicionalmente es evaluada mediante la prueba de macroataque, la cual, está respaldada por la norma ASTM E381 - 01 (*Standard Method for Macroetch Testing Steel Bars, Billets, Blooms and Forgings*) [52]. Esta prueba consiste en realizar un ataque químico a un corte transversal de acero utilizando como reactivos ácido clorhídrico (HCl) concentrado y agua en una relación 1:1 en un rango de temperatura entre 70 a 80°C. El ácido clorhídrico a utilizar no debe ser estrictamente grado reactivo, es decir, es posible utilizar ácido muriático comercial. Una vez finalizada la prueba, el reactivo es reutilizable siempre y cuando se logre revelar la macroestructura.

A través de la prueba de macroataque se pueden observar estructuras de de solidificación específicas, tales como la región *chill*, dendritas columnares y dendritas equiaxiales, sin la necesidad de utilizar microscopio. También, se pueden detectar porosidades, inclusiones no metálicas, rechupe entre otras discontinuidades. Sin embargo, el defecto más importa que que esta metodología puede revelar es la presencia de segregaciones producidas durante la solidificación del acero.

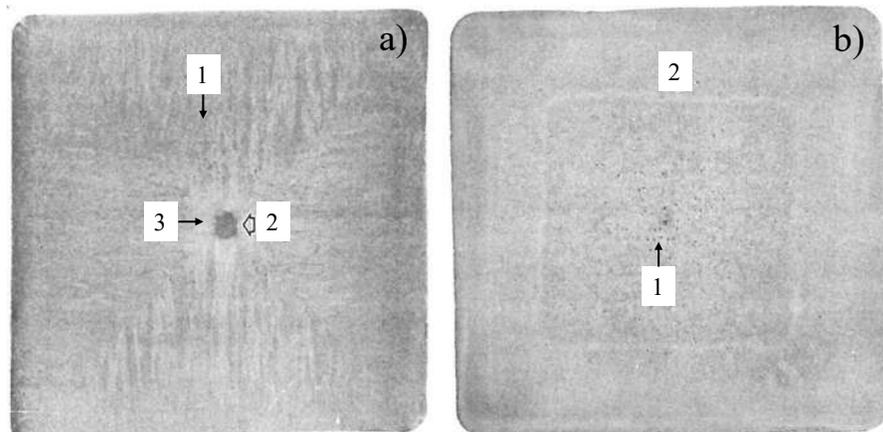


Figura 2.9 Macoataque a): 1. Estructura columnar, 2. Segregación.

3. Estructura equiaxial. Macroataque b): 1. Porosidades. 2. Línea de segregación [52].

La técnica de análisis de la segregación por macroataque a pesar de ser aceptada y ampliamente utilizada por la industria, esta se limita a ser una metodología meramente cualitativa por lo que los criterios de aceptación y rechazo son subjetivos y dependen de la experiencia de quien lo reluce, dando lugar a cometer errores. Por otro lado, la compañía *Mannesmann* desarrolló su propia metodología para evaluar la segregación en la línea central en planchones de acero [53]. Esta técnica consiste en obtener muestras de sección longitudinal respecto a la dirección de colada continua para ser atacadas como establece ASTM E-381, posteriormente, se obtienen imágenes digitales de los macroataques para ser clasificados según el grado de segregación dentro de 4 categorías, **Figura 2.10**, donde 1 represente el grado mínimo de segregación y 4 el máximo. Las imágenes son procesadas y clasificadas mediante un algoritmo de computadora desarrollado por ellos mismos, en donde se cuantifican los pixeles oscuros que son considerados como segregación. Esta técnica de evaluación es mejor que la anterior por ASTM E381 ya que es cuantitativa y automatizada, sin embargo, al aún realizar macroataque, un mal control de los tiempos de ataque puede oscurecer excesiva o insuficientemente por lo que daría lugar a clasificaciones incorrectas.

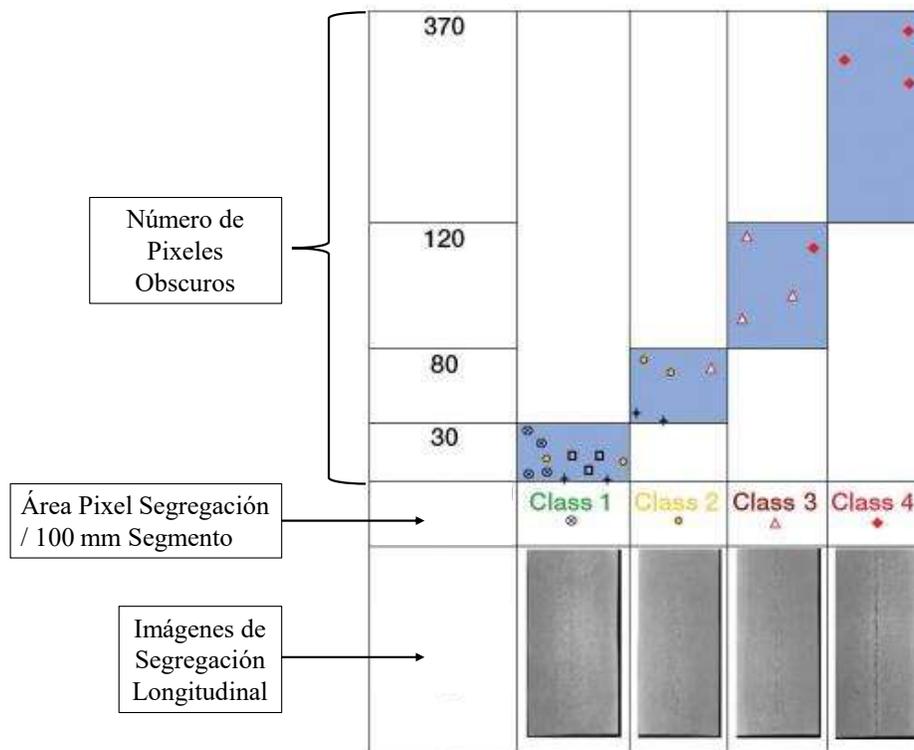


Figura 2.10 Criterio de clasificación del grado de segregación por Mannesmann [53].

2.2 Evaluación no destructiva

De manera general la evaluación no destructiva (END o *NDE, Non Destructive Evaluation*) puede definirse como un conjunto de técnicas de caracterización y de control de calidad que permiten obtener información del material sin alterar su geometría, composición o funcionalidad. Otra definición acorde a la norma ASTM E-1316 es el uso de las propiedades físicas y químicas de los materiales para su evaluación sin dañar su utilidad [54]. Como se verá más adelante, la evaluación no destructiva también es utilizada para determinar otras características en los materiales, tales como: tamaño, configuración, estructura, contenido de elementos de aleación, dureza, tamaño de grano, entre otras.

Cabe destacar que las diferentes técnicas no destructivas son utilizadas para dos propósitos principales: la detección de defectos y la caracterización de materiales. La caracterización de defectos o defectología es el campo de acción ingenieril de los ensayos no destructivos más activo y utilizado en por parte de la industria como herramientas de control de calidad teniendo el soporte de diversas normas y códigos locales e internacionales. Por otro lado, las pruebas no destructivas para la caracterización de materiales pertenecen al campo de la investigación científica y desarrollo tecnológico que cada vez más industrias optan por sus metodologías para utilizarlas en el terreno aplicado.

La evaluación no destructiva también conocida como ensayos no destructivos, al igual que cualquier otra técnica de caracterización de materiales, presentan alcances y limitaciones en función de las características del material, así como de la información que se quiera obtener de él. Por ello, resulta imprescindible conocer los principios fisicoquímicos que gobiernan a la metodología de evaluación para que de este modo hacer una correcta selección, y así, obtener datos correctos. A pesar de que estas técnicas existen desde principios del siglo pasado, en la actualidad se siguen desarrollando nuevas tecnologías, así como diferentes alternativas de aplicación de los métodos ya existentes. A continuación, se detallan las diferentes técnicas no destructivas utilizadas para esta tesis de investigación científica, analizando sus principios, aplicaciones e investigaciones relacionadas al fenómeno de la segregación en el acero.

2.2.1 Clasificación y terminología de la evaluación no destructiva

Indistintamente de si las técnicas no destructivas son utilizadas para defectología o para caracterización de materiales, estas se clasifican según su alcance físico, es decir, estas pueden ser superficiales, subsuperficiales o volumétricas. Como su nombre lo indica, las técnicas no destructivas superficiales brindan información de la condición del material únicamente en su superficie, quedando no resuelto lo que ocurre a mayor profundidad, las metodologías que entran en esta categoría son: la inspección visual (VT), los líquidos penetrantes (PT) y las partículas magnéticas por vía seca y húmeda (MT) y análisis térmico infrarrojo (TIR). Por otra parte, las técnicas subsuperficiales son aquellas que tienen la capacidad de detectar grietas u otras discontinuidades a pocos milímetros por debajo de la superficie, como por ejemplo corrientes de eddy (ET) y potencial termoeléctrico (PTE). Finalmente se tienen las técnicas volumétricas que son sensibles a la presencia de discontinuidades en el interior del material siendo imperceptibles en la superficie, dichas metodologías son: ultrasonido industrial (UT), radiografía industrial (RT), emisión acústica (AE) [55].

A continuación, se desglosan algunos términos comúnmente utilizados en el campo de la evaluación no destructiva:

- a) Discontinuidad: Se refiere a todo aquello que perturbe la continuidad u homogeneidad del material. Algunos ejemplos son: porosidades, rechupes, grietas, corrosión, laminaciones, escoria atrapada, cambios abruptos en la química y/o microestructura [56].
- b) Discontinuidades no significativas: Son aquellas que por su localización, morfología, distribución y tamaño no compromete el desempeño, funcionalidad y vida útil del elemento en servicio, estas se limitan o permiten únicamente bajo norma [56].
- c) Discontinuidades significativas: Son aquellas que sí tienen impacto en el desempeño, funcionalidad y vida útil del elemento en servicio, sin embargo, no son lo suficientemente dañinas para ser rechazado el elemento o producto. Nuevamente, esto debe ser estipulado bajo norma [56].
- d) Defecto: Representa a aquella discontinuidad significativa que por su morfología, distribución y tamaño sí compromete el desempeño del elemento y se encuentra penalizado por norma [56].

e) Indicación: Representa una alteración de la regularidad o normalidad de la señal instrumental en el método de evaluación no destructiva [56].

f) Indicación no significativa: Es aquella alteración de la señal instrumental que no está asociada con el tipo de defecto que se está evaluando [56].

g) Indicación significativa: Es aquella perturbación de la señal instrumental que sí está asociada con el tipo de defecto que se está evaluando [56].

2.2.2 Evaluación por ultrasonido

El ultrasonido es aquel tipo de energía sonora o acústica que posee la propiedad de hacer vibrar a los átomos, moléculas y estructura cristalina del medio material por el que propaga. En ocasiones se dice que el ultrasonido es radiación mecánica, la cual, es imperceptible para el oído humano. El sonido como señal acústica, es categorizada según su frecuencia en hertz (Hz), en donde esta unidad se define como un ciclo de vibración por segundo. Frecuencias cercanas a los 16 Hz se encuentran por debajo del límite audible por el ser humano por lo que se le denominan frecuencias subsónicas o infrasónicas, por otro lado, las frecuencias superiores a los 20 KHz que tampoco son audibles se les nombran frecuencias ultrasónicas. Por lo tanto, las frecuencias que se encuentran dentro de 16 Hz a 20 KHz representan el espectro audible para el ser humano [57].

La técnica no destructiva mediante ultrasonido es ampliamente utilizada para la detección de discontinuidades que se localizan en el interior del material y que no son visibles en la superficie, por lo que al ultrasonido se le considera como una metodología de evaluación volumétrica. En la práctica, las inspecciones por ultrasonido consisten en colocar un sensor acústico denominado transductor en contacto con la muestra o aleación que se desea evaluar, cabe destacar que para visualizar las señales ultrasónicas es necesario colocar un medio acoplante entre el transductor y la muestra, de lo contrario las señales no serán visibles.

Por sí mismo, el ultrasonido puede ser generado de varias formas, sin embargo; de manera instrumental se realiza a través de un dispositivo llamado transductor. Por definición, un transductor es aquel dispositivo capaz de transformar de una energía a otra [58], para este caso el transductor ultrasónico convierte la energía eléctrica en vibracional mecánica ultrasónica. En el mercado, existen muchos tipos de transductores ultrasónicos, cuyas diferencias se encuentran en

sus características geométricas, frecuencia, tipo de onda, ángulo de incidencia y sensibilidad, la elección del tipo de transductor dependerá del tipo de muestra y defecto se desee inspeccionar. Indistintamente del modelo, marca y aplicación específica, los transductores ultrasónicos poseen el mismo funcionamiento. Los transductores están hechos de cristal de cuarzo en su mayoría, el cual, es un material piezoeléctrico que transforma la corriente eléctrica en ultrasonido, **Figura 2.11**.

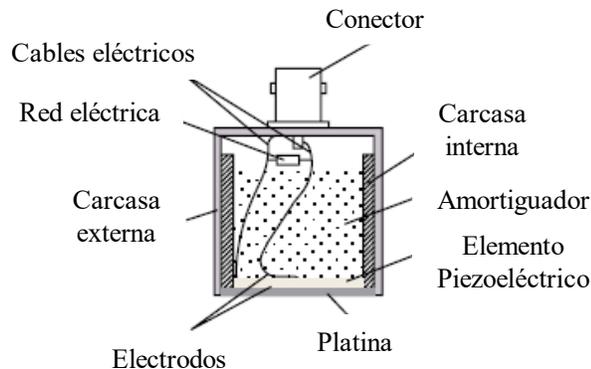


Figura 2.11 Transductor piezoeléctrico para inspección por ultrasonido [59].

Cuando la onda ultrasónica emitida por el transductor propaga a través del medio material, los átomos en su estructura cristalina experimentan vibraciones o desplazamientos. Dichos movimientos atómicos o de partículas son de diferente tipo, lo que da lugar a la generación de distintos modos de onda. Así, existen cuatro tipos o modos de onda ultrasónica: longitudinales o de compresión, transversales o de corte, superficiales o de Rayleigh y de placa o de Lamb. De todas ellas, las longitudinales y de corte son las más ampliamente utilizadas para la evaluación no destructiva de elementos. En materiales idealmente isotrópicos, es decir cuyas propiedades físicas son iguales en cualquier dirección, se desarrollan modos de propagación de onda puros. La onda longitudinal pura es aquella que provoca que los átomos del material vibren o se polaricen de manera paralela a la dirección a la que el ultrasonido propaga, **Figura 2.12 a**). Por otro lado, la onda de corte se caracteriza por hacer vibrar o polarizar a los átomos de forma perpendicular respecto a la dirección de propagación de la onda, **Figura 2.12 b**). En la práctica, todos los materiales de ingeniería son anisotrópicos, es decir, sus propiedades físicas son heterogéneas para cada dirección, con ello, la onda longitudinal es tratada como cuasi longitudinal y la onda de corte como cuasi corte.

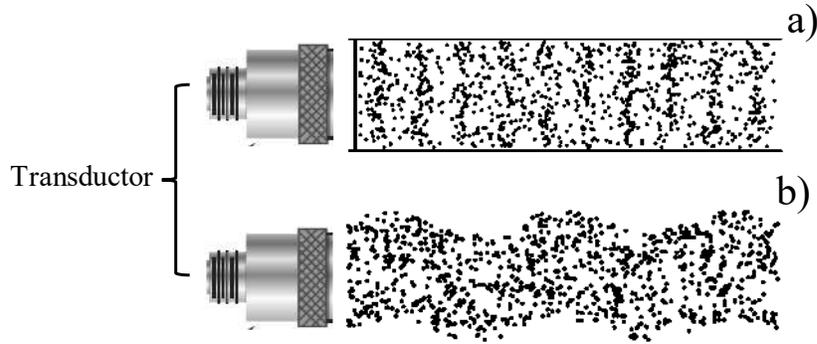


Figura 2.12 Tipos de onda ultrasónica más utilizadas: a) Onda longitudinal. b) Onda de corte [60].

Las velocidades de onda ultrasónica son parámetros muy utilizados para evaluar aleaciones. Utilizando el modelo de la varilla delgada elástica, la velocidad de onda ultrasónica longitudinal y de corte puras son determinadas, expresiones 3 y 4 respectivamente. La demostración de estos modelos se encuentra disponible en la bibliografía [61][62]. Cabe destacar que estas expresiones de velocidad de onda únicamente aplican para materiales isotrópicos.

$$V_L = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (3)$$

$$V_s = V_L \sqrt{\frac{1}{2(1+\nu)}} \quad (4)$$

Como es evidente, la velocidad de onda longitudinal (V_L) depende directamente del módulo de Young (E) y densidad del material (ρ). Por otro lado, la velocidad de corte (V_s) es igual a la velocidad longitudinal considerando un factor que considera la relación de Poisson (ν), en donde esta última para el acero posee valores desde 0.27 a 0.3. Como se sabe, los materiales reales son no isotrópicos, por lo que las expresiones anteriores no pueden utilizarse para obtener sus velocidades de onda, en su lugar, para materiales anisotrópicos se utiliza la ecuación de Christoffel [63] mostrada a continuación:

$$(C_{ijkl} \cdot d_j \cdot d_l - V^2 \cdot \rho \cdot \delta_{ik}) \cdot p_k = 0 \quad (5)$$

$$\begin{bmatrix} \lambda_{11} - \rho \cdot V^2 & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{12} & \lambda_{22} - \rho \cdot V^2 & \lambda_{23} \\ \lambda_{13} & \lambda_{23} & \lambda_{33} - \rho \cdot V^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6)$$

Donde el término (C_{ijkl}) representa el tensor de rigidez, (d_j) y (d_l) son las direcciones de propagación de onda, (V) es la velocidad de onda ultrasónica, (ρ) es la densidad del acero, (δ_{ik}) es la función delta Kroenecker y (p_k) es la dirección del desplazamiento de la vibración de las partículas o átomos. La ecuación de Christoffel puede representarse en forma de matriz como se muestra en la expresión 6, en donde (λ_{ij}) son funciones de las constantes de rigidez (C_{ij}) . La matriz anterior puede resolverse para sistemas cristalinos cúbicos, así como hexagonales, cuyas soluciones son expresiones las expresiones de velocidad ultrasónica longitudinal y de corte, la cuales, varían en función de la dirección cristalográfica. En la **Figura 2.13** se muestra la variación de la velocidad de onda ultrasónica en el cobre y la circonia cúbica al variar la dirección cristalográfica, con ello se demuestra el efecto de la anisotropía cristalográfica de los materiales.

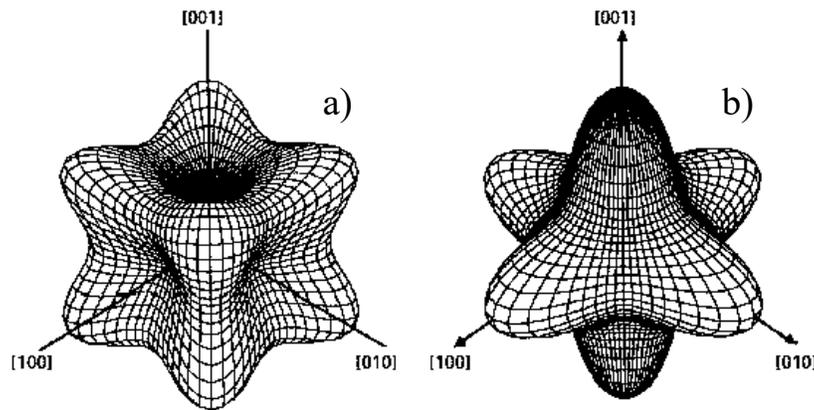


Figura 2.13 a) Efecto de la anisotropía del cobre en la velocidad de onda ultrasónica. b) a) Efecto de la anisotropía de la circonia cúbica en la velocidad de onda ultrasónica [64].

Por otro lado, se sabe que la velocidad de onda longitudinal que propaga a través del acero tiene un valor promedio de 5900 m/s y una velocidad de corte promedio de 3230 m/s. En la práctica, los profesionistas del ultrasonido consideran a estos valores como constantes para realizar sus inspecciones, sin embargo, se sabe no son así, y su variación depende de los cambios microestructurales en el acero debido al historial de manufactura.

En el campo de la investigación científica, numerosos investigadores han reportado cambios en la velocidad de onda ultrasónica longitudinal y de corte en función de la modificación microestructural producida por la aplicación de tratamientos térmicos [65], [66], procesos de soldadura [67][68], tamaño de grano [69] y deformación plástica [70]. Dichas variaciones en la

velocidad de onda pueden ser aprovechadas para monitorear la microestructura de la aleación sin requerir realizar caracterización metalúrgica tradicional. Con ello, los fenómenos de transformación y precipitación de fases secundarias por efecto del envejecido de las aleaciones pueden ser igualmente determinadas mediante el monitoreo de la velocidad de onda ultrasónica.

Se ha reportado que la técnica de ultrasonido por inmersión es una buena alternativa para evaluar la segregación en palanquillas de colada continua, sin embargo, esta metodología no brinda información del grado o cantidad de elementos que han segregado [71]. Por otro lado, trabajos de investigación ajenos a fenomenología de la segregación han demostrado que el incremento en el contenido de carbono en el acero produce un aumento en las velocidades de onda longitudinal y de corte, sin embargo, los mecanismos por lo que ocurre aún son controversiales [67][72-73]. Por otra parte, se sabe que en los aceros al aumentar su contenido de carbono incrementa el porcentaje de perlita y disminuye la ferrita, por lo que estudios de ultrasonido en este tipo de sistemas metálicos ha revelado que las velocidades de onda longitudinal y de corte en la ferrita presentan valores de velocidad mayores respecto a la perlita. En la **Tabla 2.2**, se muestran las velocidades de onda de la ferrita y perlita cuando son idealmente isotrópicas y para las direcciones específicas [100], [110], y [111] cuando las fases son anisotrópicas, nótese que en todos los casos la onda propaga más rápido en la ferrita que en la perlita [74]. La razón por la cual la perlita presenta velocidades de onda más lentas que la ferrita, es que la primera es un microconstituyente compuesto por laminillas de cementita, las cuales, dispersan la propagación de la señal ultrasónica. Dado que la microestructura y el contenido de carbono ejercen influencia en la velocidad de onda, esta puede aprovecharse para evaluar la segregación.

Tabla 2.2 Velocidades promedio de onda longitudinal y de corte para la ferrita y perlita isotrópica y anisotrópica [74].

Condición	Ferrita		Perlita	
Isotrópico	(m/s)		(m/s)	
V_{L-Iso}	5939		5915	
V_{C-Iso}	3235		3228	
Anisotrópico	$V_{L-Aniso}$	$V_{C-Aniso}$	$V_{L-Aniso}$	$V_{C-Aniso}$
[100]	5936	3844	5910	3238
[110]	6177	3844	5914	3238
[111]	6405	3028	5915	3234

2.2.3 Evaluación por corrientes de eddy

La técnica no destructiva por corrientes de eddy es a menudo también conocida como corrientes inducidas, corrientes parásitas o corrientes de Foucault. A nivel industrial, esta metodología de inspección es utilizada para determinar la presencia de discontinuidades que se localizan en la superficie y/o a pocos milímetros por debajo de esta, siendo de este modo, una técnica de evaluación del tipo superficial y subsuperficial. Una de las ventajas más notorias de esta técnica frente la de ultrasonido, es que no es necesario el uso de medio acoplante entre la sonda de análisis y la muestra ya que es método de no contacto, sin embargo, algunas de las desventajas son que la técnica se limita a la evaluación única de materiales conductores de la electricidad, además, no es posible determinar la presencia de discontinuidades en el volumen del material, específicamente, la penetración de inspección es inversamente proporcional a la frecuencia de la inducción electromagnética de la sonda. La formación de las corrientes parásitas o de eddy consiste generar una corriente alterna que circule a través de un circuito en forma de bobina, **Figura 2.14 a)**, para que de este modo se produzca un voltaje (V_R), al cual se le denomina voltaje resistivo que posee un comportamiento sinusoidal, **Figura 2.14 b)**, que se define como la fuerza necesaria para mover a la corriente (I_p) a través del embobinado. El término (I_p) se lo conoce como corriente primaria, y esta fluye de forma alternada produciendo un campo magnético primario también alternado (Φ_p), **Figura 2.14 c)**, el cual se encuentra en fase con (V_R) y (I_p) **Figura 2.14 d)**.

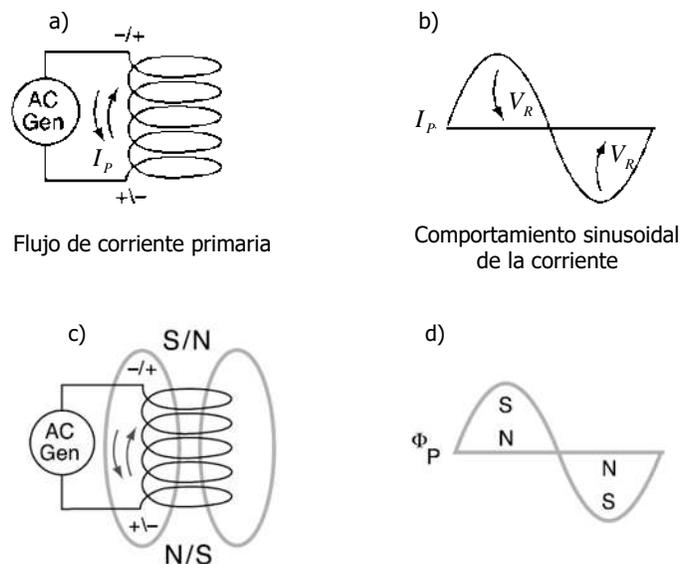


Figura 2.14 Proceso de inducción electromagnética para corrientes de eddy [55].

Al aproximar la bobina con su campo magnético primario (Φ_p) a un material conductor, por inducción electromagnética, se producen corrientes circulares o de eddy que cuya trayectoria es perpendicular a dicho campo magnético, estas corrientes también se nombran secundarias (I_s), **Figura 2.15 a)**. Acorde con la ley de Lenz, las corrientes parásitas generadas (I_s) se mueven en sentido opuesto a la corriente primaria (I_p) que fluye a través de la bobina [75]. La trayectoria de las corrientes de eddy son paralelas a la superficie de la muestra de inspección. Dichas corrientes parásitas circulares a su vez generan la formación de un campo magnético secundario (Φ_s) cuya trayectoria ocurre de forma opuesta al campo magnético primario (Φ_p), en donde ambos campos magnéticos reaccionan entre sí, **Figura 2.15 a)**.

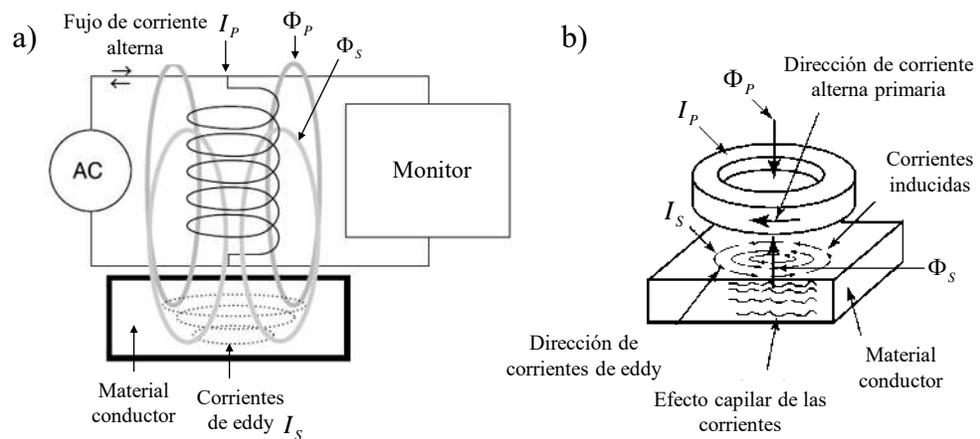


Figura 2.15 a) Corrientes de eddy en un material de prueba. b) Representación de inspección por corrientes inducidas [76].

Como se sabe, la densidad de flujo magnético (\vec{B}) que fluye por una bobina es el número de líneas de fuerza que pasan de manera ortogonal a través de un área de sección transversal (s). Por otro lado, el flujo magnético (Φ) se define como la sumatoria de la densidad de flujo magnético (\vec{B}) por la superficie que atraviesa (s), como se muestra en la expresión 7. Existe un flujo magnético primario (Φ_p) correspondiente a la bobina y un flujo magnético secundario (Φ_s) generado por las corrientes de eddy, en ambos casos, dicho flujo depende de la permeabilidad magnética (μ), el número de espiras en la bobina (N_E), su densidad de corriente (I) y parámetros geométricos determinados por la forma, tamaño, distancia y penetración de la inducción (Λ), en

las ecuaciones 8 y 9 se expresa el flujo magnético primario y secundario para la bobina y muestra respectivamente [77].

$$\Phi = \int_s \vec{B} \cdot ds \quad (7)$$

$$\Phi_P = \mu N_E I_P \Lambda_P \quad (8)$$

$$\Phi_S = \mu I_S \Lambda_S \quad (9)$$

Por lo tanto, el flujo magnético (Φ) se expresa matemáticamente a manera de un vector, cuya interacción entre el flujo primario y el secundario permanecen en equilibrio, siendo entonces vectores en sentido opuesto, **Figura 2.15 b**). El equilibrio vectorial es modificado al perturbar el flujo de las corrientes parásitas o de eddy, en su mayoría, por la presencia de discontinuidades o grietas que se localizan en la superficie o a la cercanía de esta. Sin embargo, dicho equilibrio también puede ser alterado por cambios en la conductividad eléctrica y permeabilidad magnética del material de análisis. La permeabilidad magnética es una propiedad de los materiales que se define como la susceptibilidad a imantarse o reaccionar ante un campo magnético. La permeabilidad relativa (μ_r) es la relación entre la permeabilidad absoluta (μ) del material y la permeabilidad del aire o vacío (μ_0), esta cantidad de adimensional, ecuación 10. Para materiales lineales, isótropos y homogéneos, la permeabilidad relativa (μ_r) es constante [78].

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (10)$$

Dado esto, los materiales magnéticos se clasifican según su permeabilidad: diamagnéticos son aquellos cuya permeabilidad relativa es menor o cercanamente a la unidad, paramagnéticos los que poseen una permeabilidad relativa mayor a la unidad, y ferromagnéticos con permeabilidad relativa muy superior a la unidad. Materiales magnéticos típicos son el hierro, el níquel y cobalto con valores de permeabilidad relativa entre 50 y 10^6 . El acero al ser una aleación base hierro es un material ferromagnético, por lo que la técnica de corrientes de eddy suele presentar problemas con materiales de naturaleza ferrosa ya que su permeabilidad relativa varía durante el ensayo, presentando de este modo ruido a las señales y lecturas. En la mayoría de los materiales diamagnéticos y paramagnéticos, existe una relación lineal entre de densidad de campo magnético

(\vec{B}) así como la intensidad (\vec{H}) de campo magnético, permaneciendo la permeabilidad magnética (μ_r) como un valor constante entre ellas (pendiente de la recta), tal y como se muestra en la expresión 11. Sin embargo, dicha expresión no puede ser utilizada para los materiales ferromagnéticos, ya que la permeabilidad relativa no permanece constante, obedeciendo un ciclo de histéresis tal y como se muestra en la **Figura 2.16**. A pesar de lo anterior, los materiales ferromagnéticos el interactuar suficientemente con un campo magnético alcanzan su saturación, entonces en este punto la permeabilidad magnética se torna constante, y con ello, las lecturas mediante corrientes de eddy confiables. Desde el punto de vista instrumental, la saturación magnética varía con la frecuencia seleccionada en la sonda de inspección, por lo que es preciso realizar una calibración por cada frecuencia aplicada.

$$\vec{B} = \mu_r \cdot \vec{H} \quad (10)$$

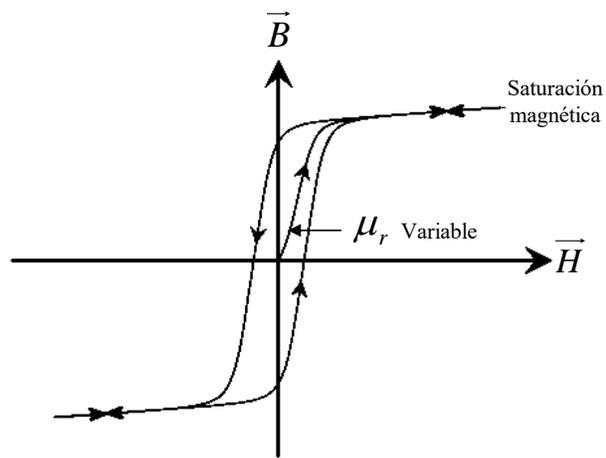


Figura 2.16 Histéresis de saturación en materiales ferromagnéticos [79].

Como se mencionó previamente, la presencia de variaciones en el material tales como como discontinuidades, cambios microestructurales y de constitución química, produce la anteración del flujo de las corrientes de eddy. Dicha perturbación en las corrientes inducidas se refleja en al plano de impedancia del instrumento, el cual, consta de una componente resistiva (X_R), que es numéricamente real, ver expresión 11. También, se tiene una componente numéricamente imaginaria denominada reactancia inductiva (X_L), que depende de la frecuencia seleccionada en la sonda de análisis (f) y de la inductancia (L_i), ver expresión 12, siendo la inductancia la medida de oposición al cambio de sentido en la corriente alterna por la presencia de un campo magnético,

la cual depende del flujo magnético (Φ) y del número de espiras en el solenoide (N_E). Tanto la componente resistiva como la componente reactiva se miden en ohms [79].

$$X_R = \frac{V_R}{I} \quad (11)$$

$$X_L = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot L_i \quad (12)$$

En la **Figura 17 a)**, se muestra el plano de impedancia que suele utilizarse para evaluación no destructiva por corrientes de eddy, en donde en el eje de las ordenadas representa la reactancia inductiva (X_L) y en el eje de las abscisas la resistividad óhmica (X_R). La resultante vectorial pitagórica entre la reactancia inductiva y la resistividad se le conoce como módulo de impedancia eléctrica (Z_Ω). El ángulo formado entre el vector de impedancia eléctrica y la resistividad se le denomina ángulo de fase (ϕ). Existe una relación directa entre el cambio en el ángulo de fase (ϕ) y la modificación en la conductividad eléctrica del material de análisis, sin embargo, la razón de cambio y proporcionalidad matemática varía en función de la frecuencia (f) seleccionada en la bobina de análisis. Aunque de manera cualitativa, se han reportado trabajos de investigación científica en donde se demuestra la modificación del ángulo de fase en función del contenido de carbono y cambios microestructurales en el acero [80-84], **Figura 17 b)**.

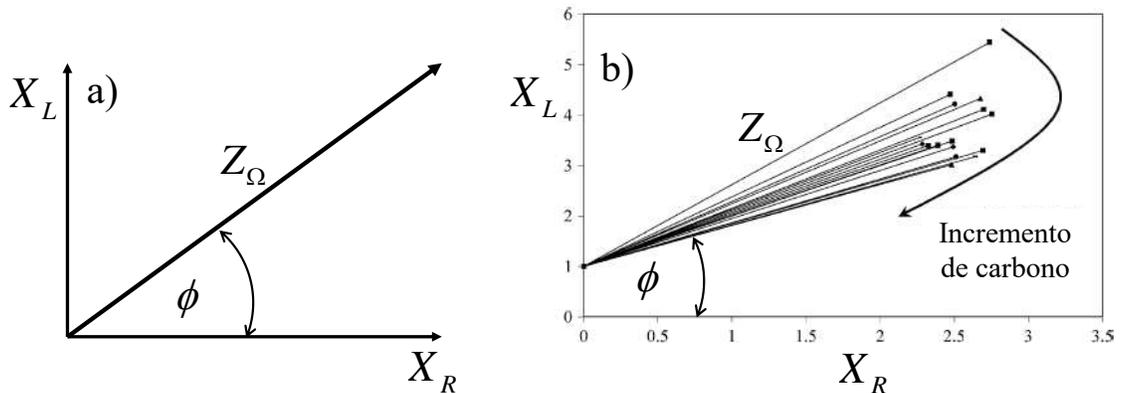


Figura 2.17 a) Plano de impedancia para corrientes de eddy. b) Plano de impedancia variando el contenido de carbono en el acero [82].

2.2.4 Conductividad eléctrica de las aleaciones

La conductividad eléctrica de las aleaciones suele expresarse bajo las unidades de Siemens por unidad de longitud (S/m), sin embargo, es común encontrar en los reportes de evaluación no destructiva por corrientes de eddy a la conductividad eléctrica reportada en %IACS, en donde dicha unidad por tiene como significado el de estándar internacional del cobre recocido (*International Annealed Copper Standard*). Esta norma fue publicada en 1913 por la *International Electrochemical Commission*. La conductividad eléctrica de las aleaciones y metales puros expresada en %IACS consiste en que el cobre representa la máxima conductividad o 100% IACS, mientras que las demás aleaciones se ubican en escala descendente hasta materiales como la aleación Ti6Al4V con una conductividad de 1%IACS.

En los metales puros, la pérdida de conductividad eléctrica ocurre por dispersión energética de los electrones al momento de colisionar con los átomos en su red cristalina, produciendo de este modo vibraciones [85]. En los metales puros y aleaciones, la conductividad eléctrica suele disminuir al incrementar su temperatura, esto es debido a que al aportar calor al material se producen nuevos defectos cristalinos de manera aleatoria, tales como vacancias y espacios intersticiales, los cuales obstaculizan la corriente eléctrica o flujo de electrones a través del material conductor. Por otro lado, las aleaciones a diferencia de los metales puros pueden perder su capacidad para conducir la electricidad por dos mecanismos: dispersión por efecto de los mismos átomos del metal base y dispersión por la presencia de elementos exógenos o de aleación. Los átomos que actúan como impurezas en la aleación y poseen un tamaño significativamente diferente respecto al metal base producen distorsiones locales en la red cristalina, como consecuencia se genera una dispersión en el flujo de electrones, **Figura 2.18**.

La resistividad eléctrica (ρ_i) se define como la oposición al flujo de electrones o de la electricidad a través del material conductor, se sabe que la resistividad es inversamente proporcional a la conductividad eléctrica (σ_i). La resistividad total (ρ_T) de una aleación es igual a la sumatoria de todos los mecanismos de dispersión, es decir por vibración e impurezas, esto puede ser igualmente expresado en términos de conductividad eléctrica, a esto de le conoce como regla de Matthiessen, ecuación 13, [85].

$$\rho_T = \rho_{\text{vibración}} + \rho_{\text{impurezas}} \quad (13)$$

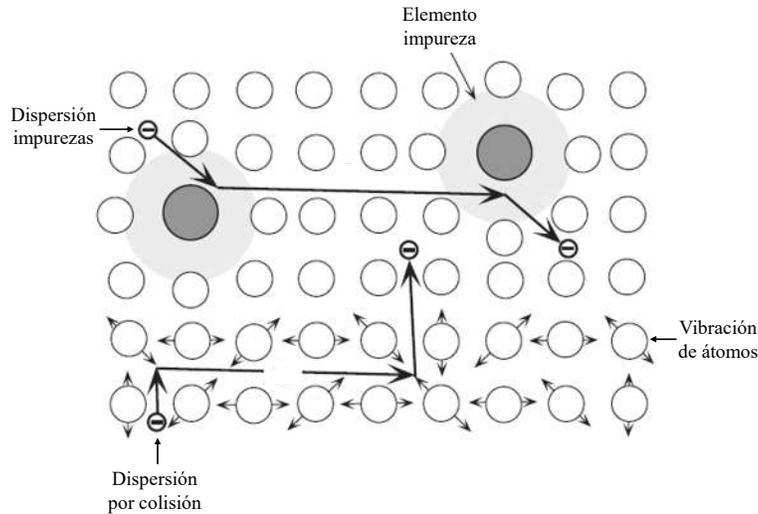


Figura 2.18 Mecanismos de dispersión de electrones y conductividad eléctrica de las aleaciones [85].

El físico alemán Lothar Nordheim, estableció una relación semiempírica donde la resistividad eléctrica (o análogamente su conductividad) de un elemento de aleación o impureza en solución sólida depende de su concentración en ella (X_i), así como de el coeficiente de Nordheim (C_i) es cual establece la efectividad del elemento soluto para incrementar la resistividad, o bien, disminuir la conductividad eléctrica, ecuación 14.

$$\rho_{Impurezas} = C_i X_i (1 - X_i) \quad (14)$$

Combinando las expresiones 13 y 14, se establece la regla de Matthiessen – Nordheim mostrada en la expresión 15, la cual, muestra la dependencia de la resistividad global de la aleación ($\rho_{Aleación}$) en función de la resistividad del elemento base o mayoritario (ρ_{Base}) y la presencia de sus impurezas o elementos de aleación considerando la cantidad de ellas en solución sólida. Por simple inspección de la ecuación 15, es evidente que a mayor cantidad de elementos de aleación en el metal base, la resistividad aumente, de igual modo, un incremento de elementos soluto promueve la disminución de la conductividad eléctrica global de la aleación. En la sección de resultados, se plantean estas expresiones matemáticas en términos de los elementos segregantes.

$$\rho_{Aleación} = \rho_{Base} + \sum_{i=1}^n C_i X_i (1 - X_i) \quad (15)$$

2.2.5 Evaluación por potencial termoeléctrico

Existen distintas maneras de determinar las propiedades eléctricas de los metales puros y aleaciones, ya sea aplicando un campo eléctrico, un gradiente de temperatura o ambos. Cuando se aplica un campo eléctrico, entonces la corriente eléctrica fluye a través del material, así al medir la relación entre la densidad de corriente y el campo aplicado se obtiene la conductividad eléctrica específica para dicho material. Por otro lado, cuando se introduce un gradiente de temperatura y es medido el flujo de calor por unidad de área se obtiene la conductividad térmica propia del material bajo análisis. Ambos conceptos físicos son análogos entre sí a pesar de que la fenomenología eléctrica y de transferencia de calor sean diferentes.

Existe un tercer fenómeno denominado termoelectricidad, el cual se desarrolla cuando se aplica un gradiente de temperatura (ΔT) a una conexión entre dos metales se produce un campo eléctrico. A al flujo de corriente producido por la diferencia de temperatura entre los metales se le nombra formalmente campo termoeléctrico. De manera experimental, cuando se constuye un circuito simétrico cerrado entre dos metales idénticos, aunque uno a mayor temperatura respecto a otro ($T + \Delta T$), ocurre un cancelamiento entre sí, siendo imposible detectar el efecto termoeléctrico, **Figura 2.19 a)**. Por otro lado, al conectar dos metales de diferente naturaleza, es decir, distinta composición química, o bien, misma aleación, pero una bajo condición de recocido y la otra deformada plásticamente a diferente temperatura, es posible detectar el efecto termoeléctrico a través de una diferencia de potencial (ΔV_{12}), **Figura 2019 b)**. Por lo tanto, el efecto termoeléctrico es un fenómeno acoplado que involucra de manera simultánea las propiedades eléctricas y térmica de los metales y aleaciones.

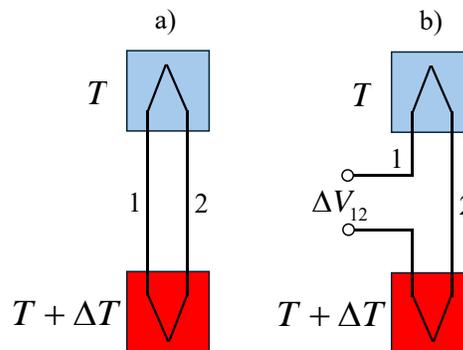


Figura 2.19 a) Gradiente térmico en un circuito cerrado. b) Circuito abierto entre dos metales de diferente naturaleza y gradiente térmico.

La fenomenología de la termoelectricidad fue descubierta en conjunto por Jean Charles Athanase Peltier y Thomas Johann Seebeck [86]. El físico y relojero francés Peltier descubrió que, al aplicar un campo eléctrico a través de un cable compuesto por dos metales de diferente naturaleza química o tipo de aleación, se producía una emisión de calor o una absorción del mismo justo en la unión entre los dos metales. Con ello, determinó que la generación – absorción de calor en la unión depende de la dirección del campo eléctrico aplicado, siendo entonces un efecto reversible [86]. A este principio físico se le conoce como calor de Peltier que se genera entre dos metales y se distingue del calor producido por efecto Joule ya que este último es causado por la resistividad eléctrica al flujo de la electricidad y este es el mismo indistintamente de la dirección del campo eléctrico aplicado, además de ser irreversible.

Por otro lado, el médico y físico experimental alemán Johann Seebeck, realizó un experimento simple que consistió en unir un alambre de cobre con uno de bismuto a posteriormente calentar uno de ellos, descubrió accidentalmente que se generaba un campo magnético producido por el gradiente de temperatura entre ambos metales [87]. Originalmente a este fenómeno le denominó *termomagnetismo*. A partir de esto se estableció el efecto Seebeck o potencial termoeléctrico, en donde el gradiente de temperatura (ΔT) entre el metal caliente y frío en la junta está asociado con la generación de una diferencia de potencial (ΔV), con ello, el cociente entre el gradiente de temperatura y el voltaje generado produce el coeficiente de Seebeck (S), que es característico de cada material y varía en función de la temperatura utilizando las unidades V/K, V/°C, o bien, $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, expresión 16.

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (16)$$

El efecto Seebeck establece que existe una relación entre el gradiente de temperatura entre dos metales unidos y la diferencia de potencial generada, dicho principio es ampliamente utilizado para distintas aplicaciones electrónicas e instrumentales, específicamente, para la construcción de sensores de temperatura también llamados termopares. El cambio de temperatura no posee una relación lineal con la diferencia de potencial para la mayoría de los metales. De ser así el potencial de Seebeck sería una constante, sin embargo, en ciertos rangos de temperatura sí existe dicha linealidad, la cual, es el rango de trabajo del termopar en donde la temperatura sensada es proporcional a una tensión eléctrica que actúa como señal analógica del instrumento.

En la **Figura 2.20** se muestra cómo el potencial de Seebeck varía con temperatura, sin embargo, nótese cómo los metales con elevada conductividad térmica y eléctrica como la plata, cobre y oro sus potenciales termoeléctricos incrementan de manera lineal respecto a la temperatura, además que en el rango de 100 a 400 °K el potencial de Seebeck cambia muy poco respecto al resto de los elementos mostrados, por lo que éstos suelen ser utilizados como electrodos de referencia para diferentes instrumentos.

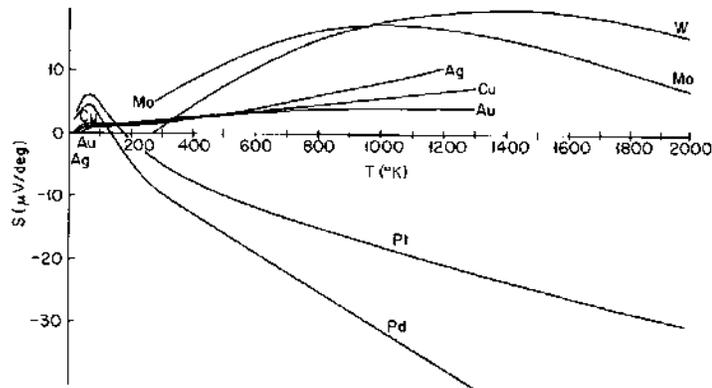


Figura 2.20 Potencial de Seebeck para diferentes metales puros [88].

Para explicar el cambio en el potencial termoeléctrico es preciso considerar la unión en serie del circuito abierto entre dos metales a diferente temperatura y distinta composición química entre sí. Cada metal posee su potencial de Seebeck individual (S_1) y (S_2), así como también distinta conductividad térmica, (k_1) y (k_2), **Figura 2.21**. Entre ambos metales, se desarrolla un gradiente de temperatura global (ΔT), sin embargo, simultáneamente existe diferencial térmico para cada metal involucrado, definido como (ΔT_1) y (ΔT_2), los cuales dependen directamente de la resistividad térmica de cada metal, tal y como se expresa en la ecuación 17 y 18.

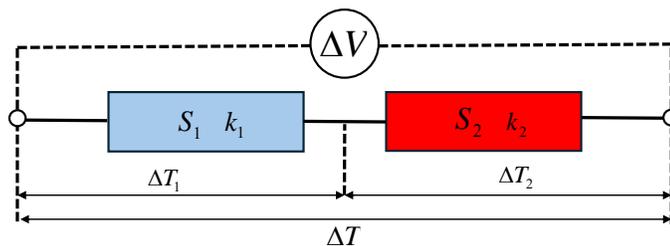


Figura 2.21 Circuito abierto en serie entre dos metales con diferente potencial de Seebeck y conductividad térmica.

$$\Delta T_1 = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot \Delta T \quad (17)$$

$$\Delta T_2 = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot \Delta T \quad (18)$$

Para cada metal conductor en el circuito eléctrico mostrado en la **Figura 2.21**, se desarrolla una diferencia de potencial individual, así como también un potencial de Seebeck por cada uno de ellos, es preferible que estos metales tengan poca variación en su potencial de Seebeck en relación con el incremento de la temperatura ya que actúan como electrodos de referencia. El oro, la plata y el cobre resultan ser materiales idóneos para dicho fin. En la expresión 19, se muestra la dependencia de la diferencia de potencial global del circuito (ΔV) con la resistividad y potencial de Seebeck de cada material.

$$\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 = S_1 \cdot \Delta T_1 + S_2 \cdot \Delta T_2 = S_1 \cdot \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot \Delta T + S_2 \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot \Delta T \quad (19)$$

Ahora considerando la expresión 16 que define al potencial de Seebeck absoluto en combinación con la ecuación 19 se obtiene el potencial termoeléctrico (S) en función de las resistividades térmicas y potenciales termoeléctricos de los metales en el circuito abierto, ecuación 20. De manera general, el potencial del Seebeck puede expresarse acorde a la ecuación 21 para el *iésimo* elemento conecado en serie. Puede reescribirse la expresión 21 en términos de la conductividad eléctrica del *iésimo* elemento (σ_i) ya que dicha propiedad es análoga a la conductividad térmica (k_i).

$$S = \frac{S_1 \cdot k_1}{k_1 + k_2} + \frac{S_2 \cdot k_2}{k_1 + k_2} \quad (20)$$

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n k_i S_i}{\sum_{i=1}^n k_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_i S_i}{\sum_{i=1}^n \sigma_i} \quad (21)$$

El principio de la termoelectricidad y efecto Seebeck se ha utilizado como técnica no destructiva que es capaz de detectar discontinuidades en las aleaciones a nivel subsuperficial, en donde el alcance de penetración depende directamente de la conductividad térmica y eléctrica del material a inspeccionar. Respecto a esta metodología de evaluación, numerosos trabajos de investigación se han publicado demostrando que la termoelectricidad es sensible a la detección de cambios microestructurales producidos por la aplicación de diferentes tratamientos térmicos y transformaciones de fase [89-91], también a procesos de deformación plástica [92-94], modificación en propiedades mecánicas [95], [96], a la alteración de propiedades químicas en recubrimientos metálicos [97-99], y por supuesto, a cambios de composición química en la aleación [100-103].

Las impurezas, o elementos de aleación en el metal base, al igual que el caso anterior con la conductividad eléctrica, afectan al fenómeno de la termoelectricidad. En 1935, los físicos teóricos Gorter y Nordheim establecieron una relación matemática semiempírica que relaciona el cambio en el potencial de Seebeck en la aleación ($\Delta S_{Aleación}$) en función de las resistividades eléctricas (ρ_i), potencial termoeléctrico (S_i) y concentración (X_i) de cada elemento soluto en solución sólida con el metal base, ecuación 22.

$$\Delta S_{Aleación} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i \cdot S_i \cdot X_i}{\rho_{Base} + \sum_{i=1}^n \rho_i \cdot X_i} \quad (22)$$

La regla de Gorter – Nordheim de la ecuación 22, expresa que al incrementar la cantidad de elementos soluto o impurezas, o bien elementos químicos con mayor resistividad eléctrica, el potencial de Seebeck en la aleación tiende a incrementar. Puesto que la conductividad eléctrica de cada elemento de aleación añadido (σ_i) es inverso a su resistividad (ρ_i), el aumento en la saturación de elementos químicos tiende a disminuir el potencial termoeléctrico global de la aleación. El cambio en el potencial de Seebeck ocurre por vibración atómica y dispersión de los electrones debido a la coalición de esto con elementos químicos exógenos o impurezas, es decir, es el mismo mecanismo ocurrido con la conductividad térmica. Con ello, aunque de de formar teórica, es posible predecir el efecto de la segregación de elementos en el cambio del potencial de Seebeck.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, a través del diagrama de flujo mostrado en la **Figura 3.1** se muestra la secuencia experimental de laboratorio metalúrgico, instrumentación para la adquisición de información, así como la metodología estadística y de análisis de datos para la presente tesis de investigación científica.

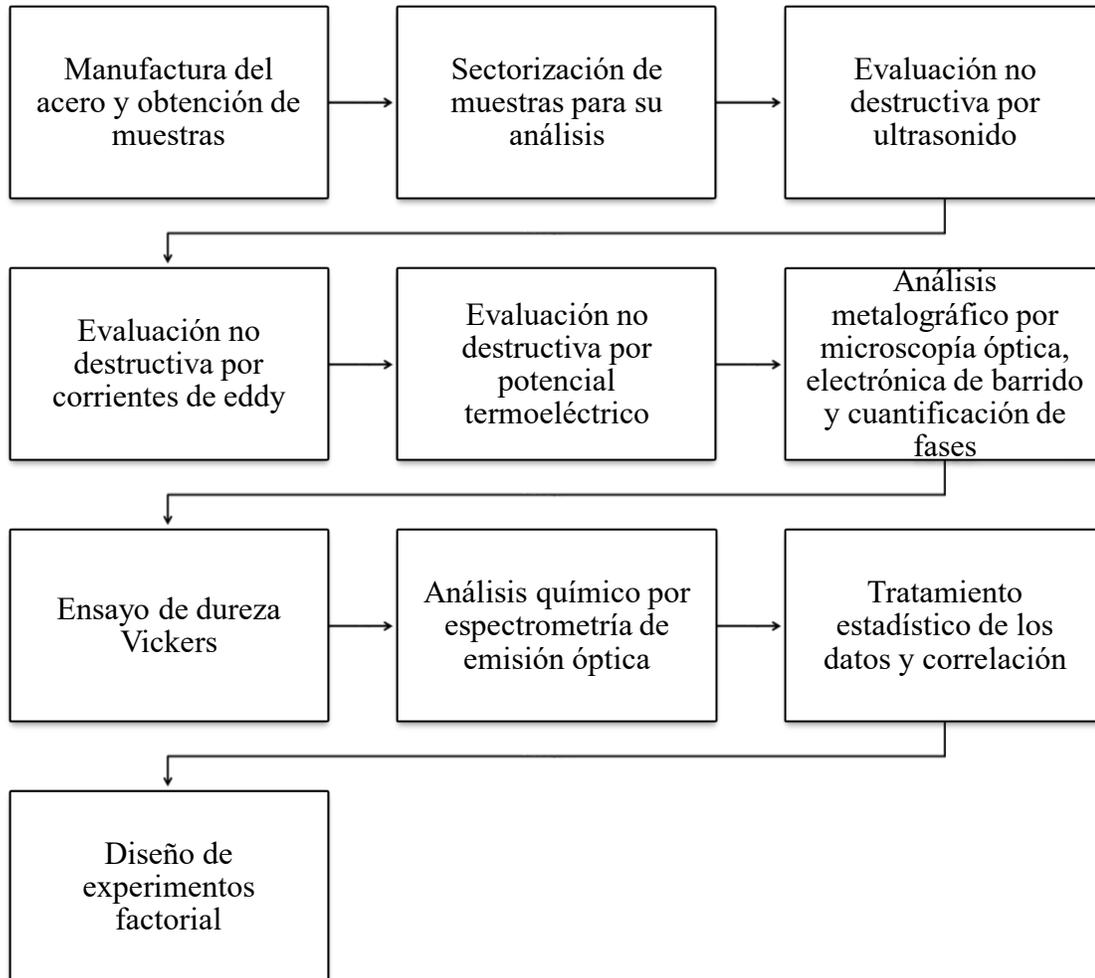


Figura 3.1 Diagrama de flujo de procedimiento experimental de laboratorio y análisis de datos.

3.1 Manufactura del acero por fundición.

Para la manufactura del acero, se llevó a cabo la fusión de las materias primas ferrosas constitutivas en un horno de inducción electromagnética a atmósfera abierta, obteniéndose una masa metálica de 10 Kg. La composición del acero mostrada en la **Tabla 3.1**, pertenece al grado comercial AISI 1080, el cual, se le conoce también como acero eutectoide.

Tabla 3.1 Composición del acero carbono AISI 1080 [104].

Rango	% C	% Mn	% Si	% P	% S	% Cr	% Ni	% Pb	% Sn	% Cu	% Nb
Mínimo	0.78	0.6	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-
Máximo	0.81	0.9	0.35	0.02	0.015	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01
Objetivo	0.80	0.75	0.25	<0.0015	<0.015	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

El acero una vez fundido el acero, se coló en un molde de arena para obtener un lingote con dimensiones de 5 x 5 x 30 cm, **Figura 3.2**. La arena actuó como aislante térmico para que el proceso de solidificación se lleve a cabo de forma lenta, de este modo se indujo de manera artificial la segregación química en el lingote de la aleación. El objetivo principal de esta metodología fue promover el fenómeno de la segregación sin control alguno y ser posteriormente detectado mediante las diferentes técnicas no destructivas, con ello, y por la naturaleza del proyecto, no se consideró al tipo de arena y técnica de moldeo utilizada como variables de análisis.

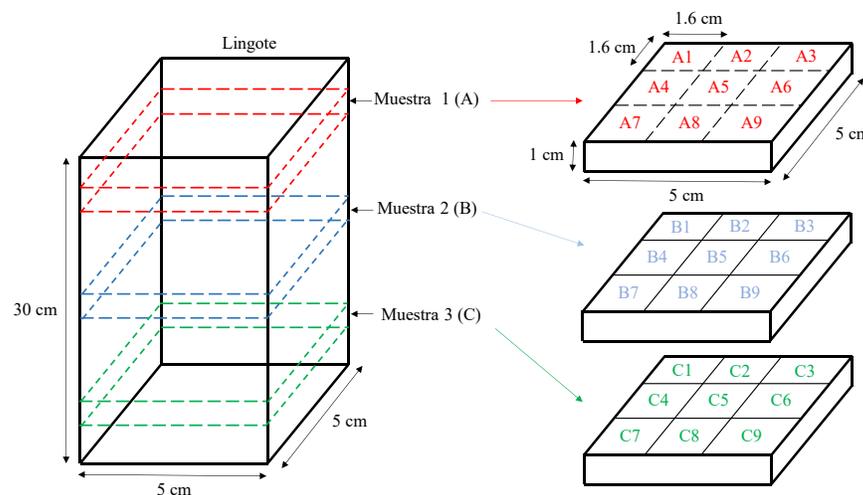


Figura 3.2 Lingote y seccionamiento de muestras.

Con la finalidad de evaluar el fenómeno de la segregación a distintas alturas del lingote se obtuvieron tres muestras equidistantes respecto al eje axial de colada cuyas dimensiones fueron 5 x 5 x 1 cm. La muestra más cercana a la superficie se le denominó A, a la ubicada en la región media como B y a la correspondiente al fondo C, **Figura 3.2**. Cada muestra fue sectorizada en nueve regiones para los correspondientes análisis metalúrgicos, no destructivos, de dureza y químicos.

3.2 Sectorización de análisis de muestras.

A continuación, en la **Figura 3.3**, se muestra la sectorización en nueve zonas por cada uno de los tres cortes (A, B y C) efectuados en el lingote tal y como se mencionó previamente. El objetivo de esta metodología fue considerar la variación de las propiedades respecto a la altura del lingote y de este modo disminuir el sesgo. Los análisis cuantitativos de carácter metalúrgico, no destructivo, de dureza y químico se realizaron según el esquema mostrado en la **Figura 3.3**, es decir, que las determinaciones efectuadas para la zona A1, B1 y C1 para cara corte respectivo fue promediado para obtener el valor Z1 con su respectiva desviación estándar (σ).

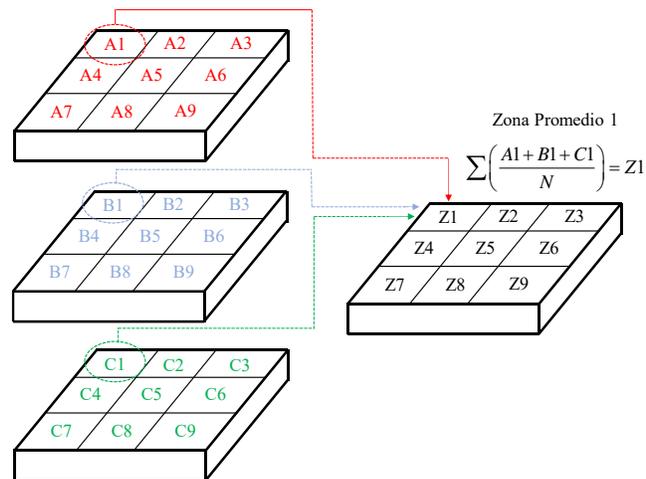


Figura 3.3 Sectorización de muestras para su análisis.

3.3 Evaluación no destructiva por ultrasonido

Para la medición de las velocidades de onda longitudinal y de corte, se utilizó la técnica no destructiva de ultrasonido de arreglo convencional de un solo transductor también conocido como pulso – eco, tal y como se muestra en el esquema de la **Figura 3.4**. Para la lectura de las velocidades a través del dominio del tiempo se utilizó un osciloscopio marca y modelo LeCroy

WaveSurfer™ 432. Se obtuvieron 10 lecturas de velocidad de onda en cada una de las regiones de análisis acorde a la metodología anteriormente explicada, en donde. Para la obtención de datos de las velocidades de onda longitudinal y de corte, se utilizaron parámetros de frecuencia, medio acoplante y ganancia acorde a la **Tabla 3.2**. La información de velocidad ultrasónica fue recabada girando de manera aleatoria el transductor, esto con la finalidad de reducir el sesgo producido por la anisotropía o textura grunaular de la aleación. Los valores de propiedades las propiedades elásticas del acero son calculadas mediante espresiones matemáticas preestablecidas y dependientes de las velocidades de onda, las cuales se detallan en la sección posterior de resultados.

Tabla 3.2 Parámetros ultrasonido convencional.

Transductor	PANAMETRICS NDT V153	PANAMETRICS NDT V103
Tamaño (in)	1	1
Frecuencia (MHz)	1	1
Tipo de onda	Longitudinal	De corte
Medio Acoplante	Glicerina	De corte
Ganancia (dB)	45	53

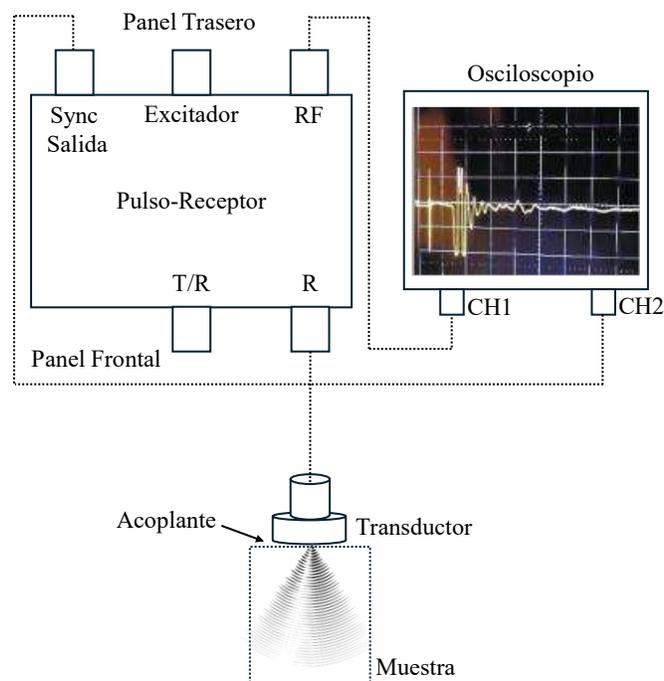


Figura 3.4 Diagrama esquemático de la medición de onda longitudinal y de corte utilizando la técnica de ultrasonido convencional pulso - eco.

3.4 Evaluación no destructiva por corrientes de eddy

A continuación, en la **Figura 3.5** se muestra a manera de diagrama el funcionamiento de la técnica no destructiva de corrientes de eddy, en donde la corriente alterna fluye a través un circuito denominado puente Wheatstone, el cual, consiste de un circuito cerrado de tres impedancias eléctricas ($Z_{\Omega}^1, Z_{\Omega}^2, Z_{\Omega}^3$) que se encuentran en equilibrio con al impedancia generada por la bobina de la sonda o probeta, al existir cualquier perturbación en las corrientes inducidas o de eddy debido a la presencia de discontinuidades o cambios de conductividad eléctrica la estabilidad entre las impedancias dentro del puente es modificada, mostrándose como una diferencia de potencial en el detector para posteriormente ser mostrada en el monitor a través del plano de impedancia, o bien, mediante la conductividad en %IACS.

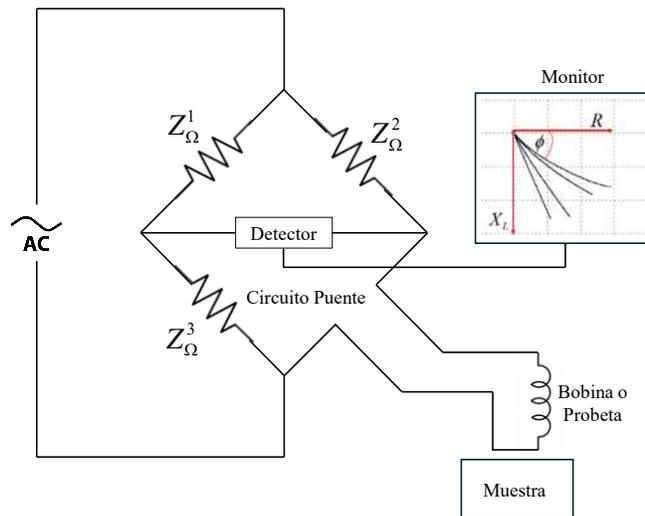


Figura 3.5 Diagrama esquemático medición mediante corrientes de eddy.

El equipo de corrientes de eddy utilizado fue un OLYMPUS NORTEC 500D. Para la medición el ángulo de fase en el plano de impedancia, se utilizó una sonda o probeta tipo lápiz con una frecuencia fija de 1.7 MHz, un ángulo de posición en el instrumento de 169° y una ganancia vertical y horizontal de 53.4 dB. Cabe mencionar que la selección de estos parámetros se realiza por conveniencia de la inspección no destructiva, es decir, la que permite distinguir entre los diferentes tipos de aceros en función de su contenido de carbono. Por otra parte, las mediciones de conductividad eléctrica en la escala %IACS se realizó a través de una sonda tipo panqué con una frecuencia fija de 60 kHz. Para calibrar el instrumento se utilizaron 4 aceros al carbono no aleados cuyo contenido de carbono se encuentra por debajo y encima del acero 1080, en la **Tabla 3.3** se

muestran los grados de aceros utilizados, así como su correspondiente conductividad eléctrica. Cabe mencionar que las mediciones de conductividad eléctrica se llevaron a cabo acorde a la metodología expresada en la **Figura 3.3**, en donde cada lectura se realizó rotando de forma aleatoria la sonda para evitar el efecto de la anisotropía o textura cristalográfica de la aleación y este se presente a manera de sesgo en los datos. De igual modo, se determinaron estadísticos muestrales tales como media, desviación estándar y error de medición de la información recolectada.

Tabla 3.3 Valores de calibración para medición de conductividad eléctrica por corrientes de eddy.

Grado de Acero	% IACS
1010	13.64
1020	13.00
1070	10.36
1090	9.45

3.5 Evaluación no destructiva por potencial termoelectrico

Las mediciones de potencial termoelectrico se llevaron a cabo a través del instrumento Walker Scientific, utilizando una punta caliente de oro y una punta fría a temperatura ambiente de cobre. Diez mediciones por corte y zona se realizaron y promediaron acorde a la metodología previamente expuesta. Las lecturas del potencial de Seebeck se realizaron variando la temperatura en la punta caliente de oro a 40, 50, 60 y 70°C utilizando la configuración instrumental mostrada en la **Figura 3.6**. La adquisición de datos se realizó mediante una tarjeta de programación Arduino® UNO y el software comercial LabView™ 2018.

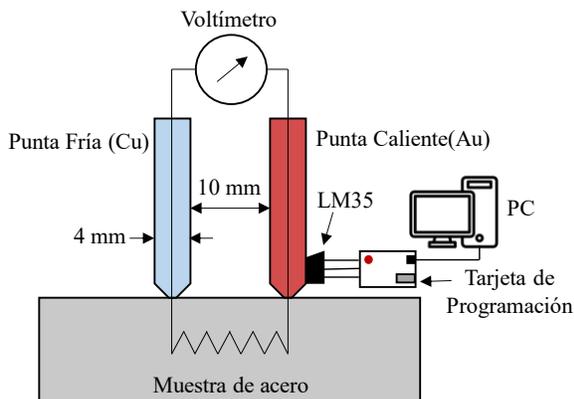


Figura 3.6 Diagrama esquemático medición mediante potencial termoelectrico.

Para el control de la temperatura en la punta caliente se utilizó un sensor LM35 con una precisión de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, en donde el dispositivo electrónico arroja señales analógicas en el rango de 4 a 30V, es decir, posee un espectro de detección térmico entre -55 a 150°C . Para convertir las lecturas en mV del LM35 a grados Celsius se utilizó la expresión 23. En la **Figura 3.7** se muestra el diagrama de bloques de programación en LabView™ para la adquisición de datos de temperatura.

$$T_{LM35} = 100 \cdot V_{LM35} \quad (23)$$

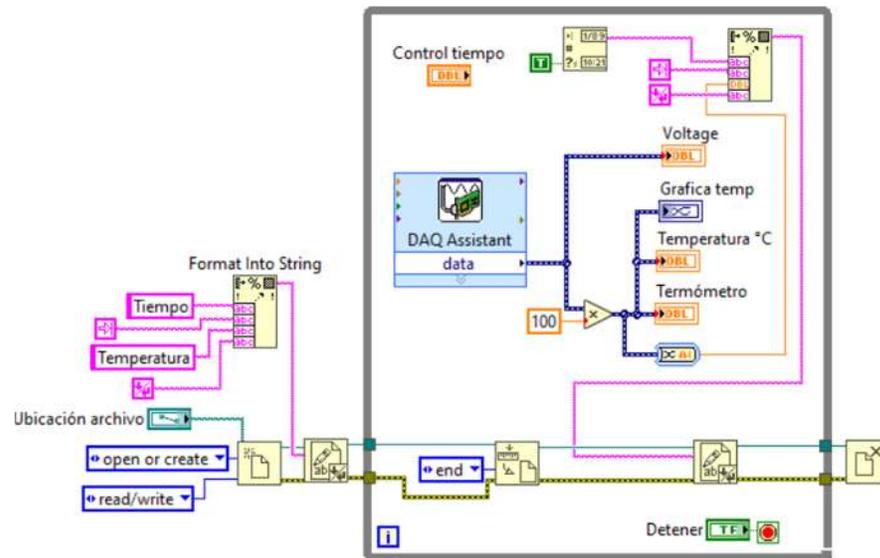


Figura 3.7 Diagrama de bloques en LabView para la medición de la temperatura con el sensor LM35.

3.6 Análisis por microscopía óptica, electrónica de barrido y cuantificación de fases.

Para el análisis de las muestras metalúrgicas en las 9 zonas de muestreo (Z1 – Z9) por cada uno de los cortes, se prepararon de forma tradicional para determinar su microestructura, es decir, mediante desbaste con papel abasivo de carburo de silicio y ataque químico utilizando nital al 2%. Las muestras fueron observadas primero mediante el microscopio óptico de platina invertida ZEISS® Axio Observer y después igualmente visualizadas mediante el microscopio electrónico de barrido JEOL® JSM-6400. Se obtuvieron 5 imágenes por cada región de análisis (15 imágenes por zona desde Z1 a Z5) para cada uno de los cortes realizados. Utilizando las 15 imágenes por zona de microscopía óptica obtenidas mediante el lente ocular de 100X, se realizó la cuantificación de fases por diferencia de contraste y conteo de píxeles utilizando el software comercial SigmaScan®

Pro-versión 5, de cuyos resultados numéricos se obtuvieron valores estadísticos como media, desviación estándar y error.

3.7 Ensayo de dureza

Se llevó a cabo el ensayo de dureza en escala Vickers acorde a la norma ASTM E92-82 [105], en donde se ejecutaron diez indentaciones por cada zona Z1 a Z9 en cada uno de los cortes del lingote. Para dicho análisis, se utilizó el durómetro NANOVI[®] con un indentador de diamante de base cuadrada y un ángulo en su punta de 136°. La indentación se efectuó bajo una carga constante de 20 kgf por un tiempo de 10 segundos. La superficie de las muestras para cada una de las mediciones fue el de acabado espejo. La distancia entre huella y huella fue dos veces y media mayor respecto a la longitud de la diagonal del indentador, tal y como lo establece la norma.

3.8 Análisis químico por espectrometría óptica

Para determinar el efecto de la segregación en el acero colado, se determinó el contenido de elementos químicos mediante el análisis instrumental de espectrometría de emisión óptica acorde a la norma ASTM E415-14 [106] (*Standard Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry*), la cual, es ampliamente utilizada para el análisis químico de aceros, fundiciones y otras aleaciones no ferrosas. La norma, se establece que el rango de detección de carbono en el acero es desde 0.008% a 1.1% en masa. El equipo de espectrometría óptica utilizado fue el BRUKER[®] Q4 TASMAN, en donde se efectuaron 5 lecturas lectura por cada corte en cada zona, es decir, 15 mediciones en total por zona de análisis. Cabe mencionar que por cada análisis o quema por chispa, se desbastó con abrasivo del número 320 luego de cada medición, esto con la finalidad de evitar lecturas incorrectas por los productos de combustión generados al final de cada estudio.

3.9 Tratamiento estadístico de los datos

Toda la información numérica generada por las diferentes técnicas no destructivas, cuantificación de fases, dureza y análisis químico fue promediada acorde a la metodología mostrada en la **Figura 3.3**. La variabilidad en cada región de análisis en el lingote desde Z1 hasta Z9 fue determinada mediante su desviación estándar muestral (σ), expresión 24, donde (x_i) representa a la variable aleatoria o cada dato experimental, (\bar{x}) la media aritmética de los datos u

observaciones, (N) el número total de datos y ($N - 1$) sus grados de libertad. Por sí misma, la desviación estándar expresa el grado de variación promedio de los datos respecto a su media, por lo tanto, es una forma de evaluar el error, sin embargo, cuando los datos se ajustan a una curva de distribución de probabilidad normal, sólo se considera el 68.27% de la información cuando $\bar{x} \pm \sigma$, el 95.45% cuando $\bar{x} \pm 2\sigma$ y 99.73% cuando $\bar{x} \pm 3\sigma$. Para determinar la variación de las mediciones tomando en cuenta el número de datos asociado a una distribución de probabilidad sea normal o no, se utilizó el error estándar de medición mostrado en la expresión 25. Donde (t) representa el estadístico asociado a la distribución t-Student, ($N - 1$) son sus grados de libertad y ($\alpha_{95\%} / 2$) es el nivel de significancia que al realizarse el análisis con un 95% de nivel de confianza este término toma un valor de 0.025. A partir del número de datos y de los grados de libertad el valor de (t) es de 2.262, el cual fue obtenido de las tablas correspondientes a la distribución t-Student. Cabe mencionar que este error estándar de medición es el que se utiliza en todas las gráficas posteriores en lugar de sólo la desviación estándar.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (24)$$

$$\bar{x} \pm t_{(N-1, \alpha/2)} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (25)$$

3.10 Diseño de experimentos factorial 2^k

Los diseños de experimentos factoriales son metodologías estadísticas que tienen gran utilidad tanto en el campo industrial como en la investigación. La finalidad del diseño de experimentos factorial es evaluar cuales variables del experimento o proceso también llamados factores poseen impacto en la variable de salida o respuesta. La ventaja de utilizar esta metodología es que es posible determinar el efecto individual y combinado de cada factor en una o varias variables de respuesta. Para este proyecto de investigación científica se utilizó el arreglo factorial 2^k , en donde 2 representa la cantidad de niveles por factor, es decir, mínimo y máximo, k expresa la cantidad de factores a analizar.

Tabla 3.4 ANOVA para el diseño de experimentos factorial 2⁴.

FV	GL	SC	CM	F ₀	Valor-P
A	a-1	SC _A	CM _A	CM_A/CM_E	$P(F > F_0^A)$
B	b-1	SC _B	CM _B	CM_B/CM_E	$P(F > F_0^B)$
C	c-1	SC _C	CM _C	CM_C/CM_E	$P(F > F_0^C)$
D	d-1	SC _D	CM _D	CM_D/CM_E	$P(F > F_0^D)$
AB	(a-1)(b-1)	SC _{AB}	CM _{AB}	CM_{AB}/CM_E	$P(F > F_0^{AB})$
AC	(a-1)(c-1)	SC _{AC}	CM _{AC}	CM_{AC}/CM_E	$P(F > F_0^{AC})$
AD	(a-1)(d-1)	SC _{AD}	CM _{AD}	CM_{AD}/CM_E	$P(F > F_0^{AD})$
BC	(b-1)(c-1)	SC _{BC}	CM _{BC}	CM_{BC}/CM_E	$P(F > F_0^{BC})$
BD	(b-1)(d-1)	SC _{BD}	CM _{BD}	CM_{BD}/CM_E	$P(F > F_0^{BD})$
CD	(c-1)(d-1)	SC _{CD}	CM _{CD}	CM_{CD}/CM_E	$P(F > F_0^{CD})$
ABC	(a-1)(b-1)(c-1)	SC _{ABC}	CM _{ABC}	CM_{ABC}/CM_E	$P(F > F_0^{ABC})$
ABD	(a-1)(b-1)(d-1)	SC _{ABD}	CM _{ABD}	CM_{ABD}/CM_E	$P(F > F_0^{ABD})$
ACD	(a-1)(c-1)(d-1)	SC _{ACD}	CM _{ACD}	CM_{ACD}/CM_E	$P(F > F_0^{ACD})$
BCD	(a-1)(c-1)(d-1)	SC _{BCD}	CM _{BCD}	CM_{BCD}/CM_E	$P(F > F_0^{BCD})$
ABCD	(a-1)(b-1)(c-1)(d-1)	SC _{ABCD}	CM _{ABCD}	CM_{ABCD}/CM_E	$P(F > F_0^{ABCD})$
Error	abcd(n-1)	SC _E	CM _E		
Total	abcd(n-1)	SC _T			

El diseño de experimentos se realizó considerando al carbono, fósforo, silicio y manganeso como factores que pudieran influir en las variables de respuesta como los son el módulo de Young y la conductividad eléctrica. Con ello, se estableció el diseño factorial 2⁴, del cual se obtuvieron las propiedades de la variable de salida con el software JMatPro™ para las 16 combinaciones o aleaciones virtuales a probar. Para evaluar el efecto de cada factor fue preciso

realizar una serie de cálculos que son resumidos en el análisis de la varianza o ANOVA mostrada en la **Tabla 3.4**. Donde (FV) representa la fuente de variabilidad, factor individual o combinado, (GL) son sus grados de libertad, (SC_A) es la suma de cuadrados como se expresa en la ecuación 26 específicamente para el factor A, que depende de la media total del nivel A ($Y_{i\dots}^2$), la media total de datos u observaciones (Y_{\dots}^2), el número de datos o réplicas correspondiente a A (n) y en número global de datos (N). La suma de cuadrados de los demás factores y sus interacciones se obtiene de manera semejante. La suma de cuadrados total (SC_T) se obtiene mediante la expresión 27 en donde se involucran las sumatorias de los valores numéricos de cada uno de los cuatro factores, el término (Y_{ijklm}^2) expresa la media global de todos los factores considerando su número de réplicas o repeticiones por experimento (n), (Y_{\dots}^2) representa la media aritmética global de los datos sin tomar en cuenta las réplicas, mismo caso que en la suma de cuadrados para el factor A. La suma de cuadrados del error se obtuvo mediante la expresión 28. El cuadrado medio (CM) se obtiene a través del cociente entre la suma de cuadrados y sus grados de libertad, en la expresión 29 se muestra el cuadrado medio correspondiente al factor A, se realiza del mismo modo para el resto de los factores. El Valor-P se obtiene al comparar el valor (F_0) calculado con el valor (F) obtenido de la distribución F de tablas para evaluar la varianza. A través de la diferencia entre el valor (F_0) calculado y (F) de tablas se obtiene el Valor-P, en donde si este es inferior a la significancia estadística ($\alpha_{95\%}$) se dice que el efecto está activo o tiene efecto sobre la variable de salida, cuando es mayor entonces ocurre lo contrario.

$$SC_A = \sum_{i=1}^a \frac{Y_{i\dots}^2}{n} - \frac{Y_{\dots}^2}{N} \quad (26)$$

$$SC_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^d \sum_{m=1}^n Y_{ijklm}^2 - \frac{Y_{\dots}^2}{N} \quad (27)$$

$$SC_E = SC_T - SC_A - SC_B - SC_C - SC_D - SC_{AB} - \dots - SC_{ABCD} \quad (28)$$

$$CM_A = \frac{SC_A}{a-1} \quad (29)$$

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis químico

A continuación, se muestran los resultados del análisis químico por espectrometría óptica, los cuales, se obtuvieron en los tres cortes para sus nueve regiones desde Z1 hasta Z9. La técnica de análisis químico detectó ocho elementos en la aleación: C, Ni, Cr, Al, Si, Mn, P y Cu. Se realizaron 5 lecturas por zona de análisis de cada corte, es decir, se obtuvieron 15 datos de cada región Z, por ende, una totalidad de 135 datos de todo el lingote. Por lo tanto, de los 8 elementos químicos detectados, se recabó una totalidad de 1080 datos, en donde toda la información numérica recolectada se muestra de manera descriptiva a través del diagrama de caja en la **Figura 4.1**. El diagrama de caja es una herramienta visual útil para describir el comportamiento de los datos, así como realizar comparaciones entre los resultados de análisis químico. Dicho diagrama se basa en dividir la totalidad de los datos en cuatro cuartiles con 25% en cada uno de ellos de la totalidad de la información. Cabe resaltar que la línea marcada al interior de la caja representa el 50% o la mediana.

Al analizar el diagrama de caja de cada uno de los elementos químicos detectados, se determinó que sólo el carbono, fósforo, manganeso y silicio tienden a segregarse. Esto se hizo notable al observar que en la región Z5 o centro de los tres cortes del lingote, hubo una mayor concentración de estos elementos químicos, tal y como se muestra en la **Figura 4.1 a), b), c) y d)**. La saturación de elementos químicos en el centro del lingote se debió a que la región Z5 fue la última zona en solidificarse, y por difusión, algunos elementos migraron a dicha zona, provocando así heterogeneidades químicas o segregación.

Por otra parte, analizando los datos numéricos del análisis químico del níquel, cobre, cromo y aluminio; estos se distribuyeron homogéneamente desde Z1 hasta Z9, lo cual, indicó que estos elementos no se segregaron; no al menos de forma notoria, tal y como se detalla en la **Figura 4.1 e), f), g) y h)**. El hecho de que algunos elementos segreguen y otros no, repercute directamente en la formación y desarrollo de la microestructura, y consecuentemente, en la homogeneidad de las propiedades mecánicas de la aleación. Cabe destacar, que algunos elementos químicos tienden a disolverse y/o estabilizar algunas fases metalúrgicas, favoreciendo la precipitación de algunas de ellas y obstaculizando e incluso inhibiendo otras, esto se demostrará en las secciones posteriores.

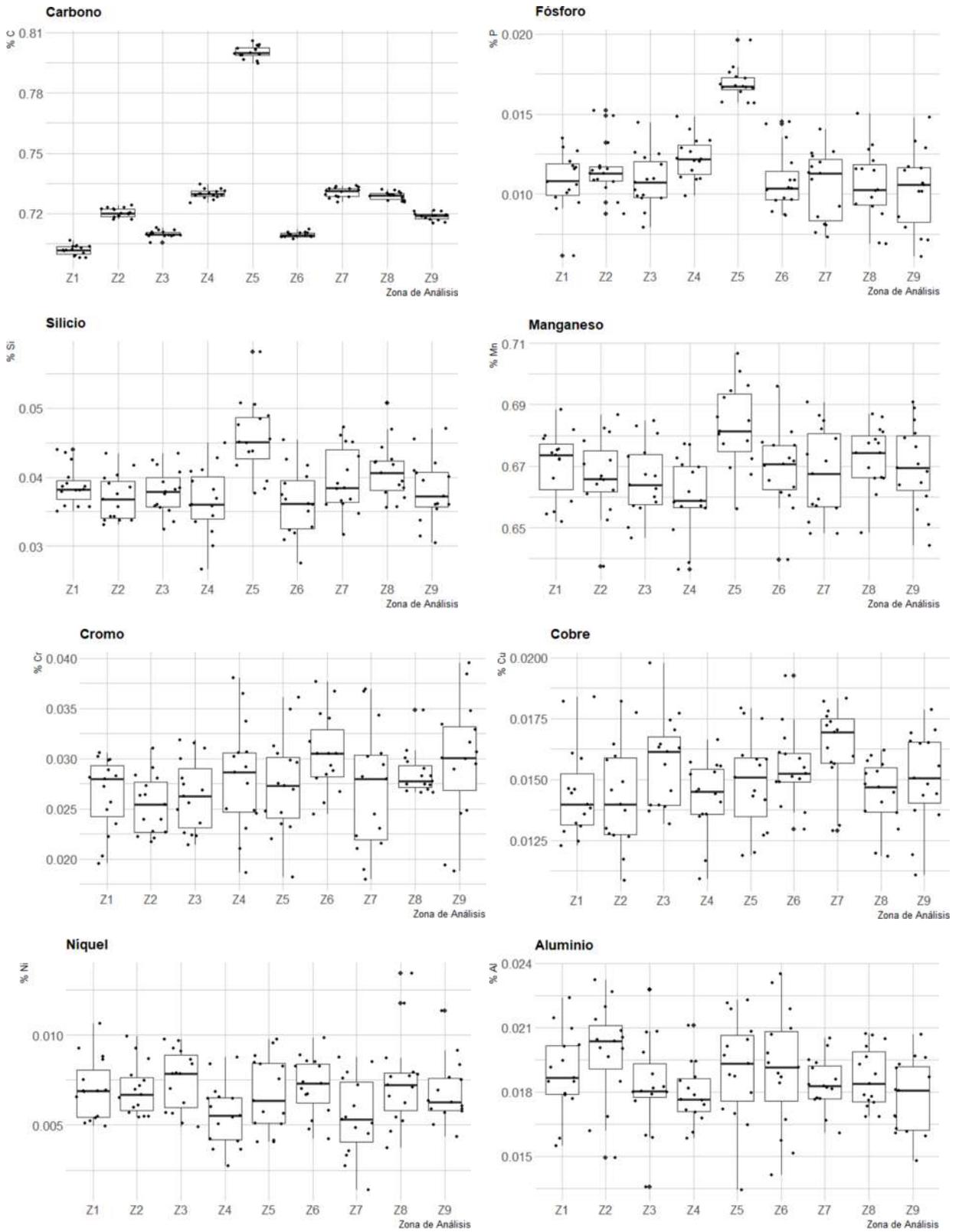


Figura 4.1 Diagramas de cajas y bigotes del análisis químico del lingote: **a)** C, **b)** Ni, **c)** Cr, **d)** Al, **e)** Si, **f)** Mn, **g)** P, **h)** Cu.

Nuevamente al analizando los elementos que segregaron en el acero colado, los datos de análisis químico del carbono y fósforo, **Figura 4.1 a)** y **b)**, mostraron ser los elementos más segregantes con una menor dispersión y mayor homogeneidad numérica en la región de análisis Z5, es decir, una menor varianza (σ^2) y desviación estándar (σ). Por otro lado, los datos del silicio y manganeso, **Figura 4.1 c)** y **d)**, indicaron menor homogeneidad numérica o mayor variabilidad. Por otro lado, los elementos no segregantes, **Figura 4.1 e)**, **f)**, **g)** y **h)**, se comportaron de forma mas dispersa respecto a los elementos segregantes. La información estadística del grado de dispersión y/o variabilidad numérica sugirió que el mecanismo de la segegación es más dominante en el carbono y fósforo en comparación al silicio y manganeso, y con ello, el impacto en la microestructura y propiedades mecánicas es asociable a tales elementos químicos.

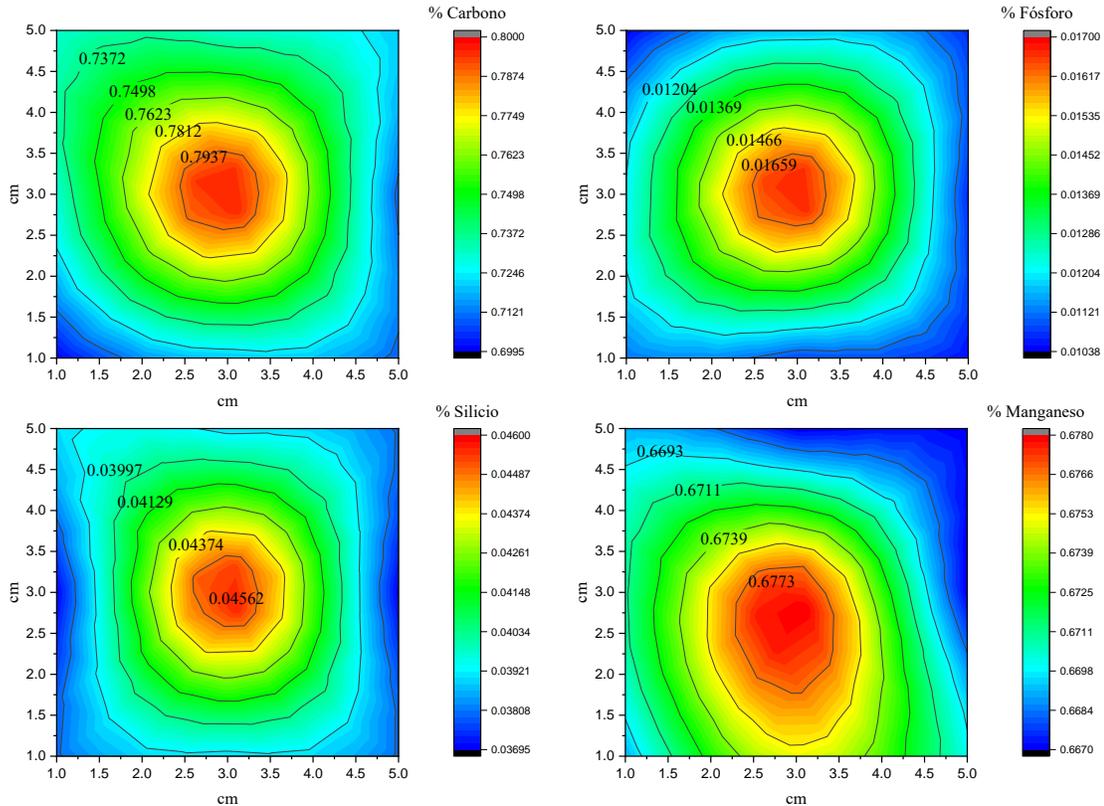


Figura 4.2 Gráficas de contornos de los elementos químicos segregantes: **a)** C, **b)** P, **c)** Si, **d)** Mn.

En la **Figura 4.2** se ilustra la distribución promedio de los elementos químicos segregantes en la geometría de la muestra de sección transversal del lingote. Como es notable, los cuatro elementos tienden a dejar una marca de saturación química en el centro de la muestra o lingote, ya

que, como se mencionó previamente, es la última región en solidificar. Sin embargo, nótese como dichos elementos mostraron la tendencia a segregarse de forma positiva, es decir, en el frente de solidificación los elementos migraron desde la región sólida hacia la líquida, siendo esta última el centro del lingote. Por otro lado, el manganeso a pesar de ser un elemento segregante, este se distribuyó de forma diferente respecto al carbono, fósforo y silicio.

4.2 Coeficiente de partición y distribución de elementos químicos

Como se ha mencionado previamente, la segregación química es un defecto muy común en aleaciones bajo condición de colada. La segregación también puede definirse como la redistribución de elementos que interactúan en el frente de solidificación o interfase sólido-líquido [107], [108]. El coeficiente de partición de equilibrio k es un parámetro termodinámico útil para predecir cuán segregante es un elemento soluto, así como también si el modo de segregación es positiva o negativa. Dicho coeficiente se obtiene mediante el cociente entre la concentración de soluto en la aleación en estado líquido y sólido, tal y como se expresó en la ecuación 2. Cabe destacar, que cuando el valor de k es menor a la unidad, la segregación ocurre de forma positiva, es decir, los elementos segregan en el frente de solidificación desde el sólido hacia el líquido, también denominado *segregación normal*, contrariamente, cuando k es mayor a la unidad, el fenómeno de la segregación ocurre de forma negativa, es decir, los elementos difunden desde el metal líquido hacia la región ya solidificada. Finalmente, cuando el coeficiente de partición k es igual a la unidad, se dice entonces que la segregación es nula.

El coeficiente de partición de equilibrio k posee valores constantes cuando se asume la línea liquidus y solidus del diagrama de fases idealmente como rectas. A través de estudios experimentales, así como análisis termodinámicos, se ha determinado el coeficiente de partición k de diferentes elementos de aleación en el acero, la mayoría de ellos, considerados como constantes ya que su variación respecto a la temperatura es mínima [107], [108]. Sin embargo, dicha variación en el coeficiente de partición no es homogénea para cada elemento de aleación, se sugiere que este parámetro se mantenga variable en función de la temperatura [109]. A continuación, en la **Figura 4.3**, se muestra el coeficiente de partición k de cada uno de los elementos de aleación en la composición química nominal del acero. Dichos resultados fueron obtenidos a través del software termodinámico JMatPro.

En la **Figura 4.3** se muestra el coeficiente de partición de equilibrio k obtenido en la región sólido - líquido en el rango de temperatura 1378 – 1480 °C. Los valores del coeficiente de partición de equilibrio k para el fósforo y carbono, demostró que son los elementos con mayor tendencia a segregarse, por su parte el silicio y manganeso exhibieron valores que sugiere un comportamiento a la segregación moderada, finalmente, los valores de k para el cromo, cobre y níquel, fueron cercanos a la unidad, por lo que su tendencia a la segregación es baja, siendo el níquel prácticamente nula la posibilidad a que segregue. Nótese como el coeficiente de partición k de los elementos mencionados permanecen aproximadamente constantes al variar la temperatura. Sin embargo, el coeficiente de partición de equilibrio del aluminio mostró ser variable respecto a la temperatura con un valor mínimo de 1.41 a 1378 °C y un máximo de 2.33 a 1480 °C. Los resultados indicaron que el aluminio segrega de forma negativa, es decir, el soluto difunde desde el baño metálico hacia la interfase sólido líquido.

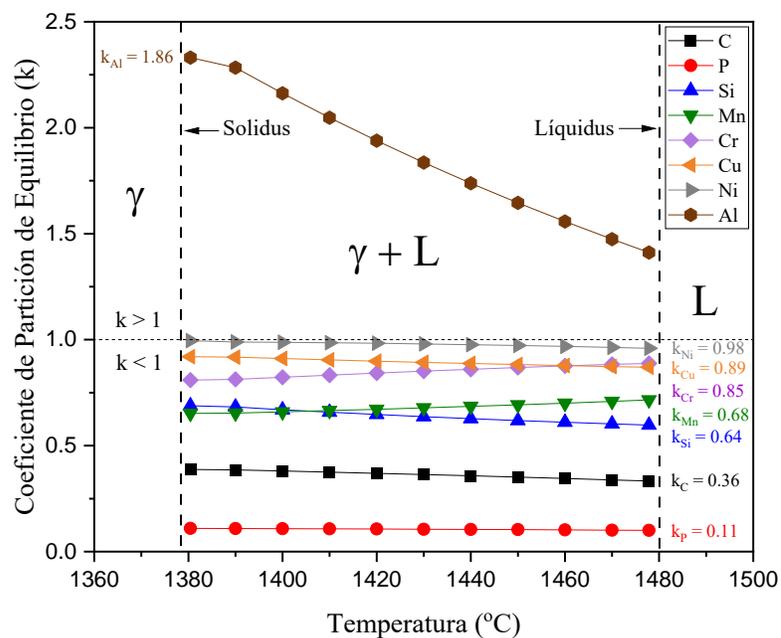


Figura 4.3 Coeficiente de partición de equilibrio de cada elemento en el acero alto carbono de composición nominal.

Al contrastar los resultados del coeficiente de partición de equilibrio de los diferentes elementos respecto a los resultados experimentales del análisis químico, se determinó que existe coherencia con el carbono y silicio, ya que ambos elementos mostraron mayor tendencia a segregarse tal y como lo sugieren sus coeficientes k , de igual modo, los resultados experimentales del silicio

y manganeso mostraron segregarse de forma moderada tal y como lo expresan sus coeficientes de partición. Los elementos cromo, cobre y níquel, se distribuyeron homogéneamente en el lingote colado, es decir, su segregación fue prácticamente nula, lo cual, coincidió con sus valores k . Como se mencionó previamente, el valor k del aluminio expresa que este elemento segrega de forma negativa, sin embargo, los resultados de análisis químico mostraron un comportamiento no segregante. Por lo anterior, algunos autores han demostrado que los valores del coeficiente de partición puede variar e incluso discrepar de los resultados experimentales, esto es atribuible a que el valor k es un parámetro termodinámico sujeto estrictamente bajo a condiciones de equilibrio, por ende, la información originaria del laboratorio o experimental se encuentra en ocasiones fuera del equilibrio, además de realizarse con aleaciones de múltiples componentes, dando así lugar a variaciones significativas respecto a lo establecido por los modelos termodinámicos [109].

Con la finalidad de determinar si los coeficientes de partición de equilibrio determinados con JMatPro son correctos, estos se compararon con algunos valores de k de la literatura, cuyo origen es de análisis termodinámico y resultados experimentales. A continuación, en la **Tabla 4.1**; se muestran los valores de k promedio de JMatPro, así como de diferentes autores. Como es notable, los datos numéricos de k del presente estudio presentaron coherencia con lo establecido previamente por diferentes autores. Dado lo anterior, los resultados obtenidos del análisis químico por espectrometría óptica, así como el coeficiente de partición por JMatPro, mostraron coherencia con los coeficientes k establecidos por distintos autores en la literatura.

Tabla 4.1 Comparación de los coeficientes de partición de equilibrio.

Segregantes								
Elemento	C	Fuente	P	Fuente	Si	Fuente	Mn	Fuente
Valor de k	0.31	[42]	0.14	[42]	0.6	[42]	0.71	[42]
	0.34	[49]	0.21	[49]	0.63	[49]	0.71	[49]
	0.36	[109]	0.13	[23 - 42]	0.64	[39]	0.7	[39]
	0.36	JMatPro™	0.11	JMatPro™	0.64	JMatPro™	0.68	JMatPro
No Segregantes								
Elemento	Cr	Fuente	Cu	Fuente	Ni	Fuente	Al	Fuente
Valor de k	0.33	[42]	0.65	[50]	0.83	[42]	1.02	[49]
	0.7	[51]			0.84	[49]		
	0.85	[48]	0.89	JMatPro	0.83	[48]	1.86	JMatPro™
	0.85	JMatPro™			0.98	JMatPro™		

4.3 Predicción de fases y efecto de la segregación

Previamente, mediante el análisis químico del acero se determinó cuáles elementos tienden a segregar, así como también, los elementos que se mantuvieron homogéneos en la extensión del lingote, es decir, los elementos no segregantes. A continuación, en la **Tabla 4.2** se muestran los valores promedio máximo \bar{X}_{Max} y mínimo \bar{X}_{Min} de los elementos segregantes, así como los valores promedio del resto de elementos químicos \bar{X} .

Tabla 4.2 Valores máximo y mínimo de los elementos segregantes y no segregantes.

Elemento	\bar{X}_{Max}	\bar{X}_{Min}	σ	Elemento	\bar{X}	σ
C	0.8	0.72	0.028	Cr	0.0275	0.0007
P	0.017	0.011	0.002	Cu	0.0151	0.0002
Si	0.046	0.039	0.0027	Ni	0.0065	0.0004
Mn	0.684	0.667	0.0037	Al	0.018	0.0004

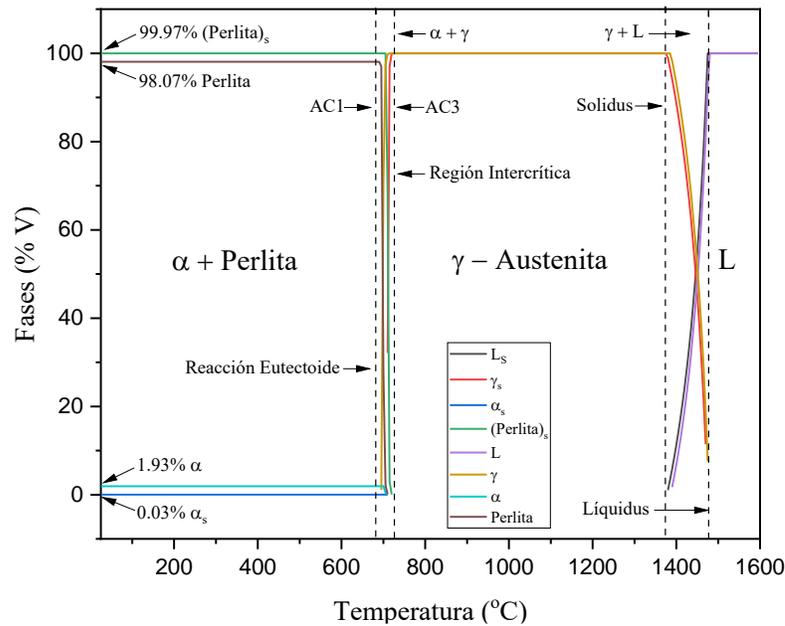


Figura 4.4 Diagrama de fases para el acero alto carbono segregado. El subíndice (s) representa a las fases bajo condición de segregación.

Para evaluar la influencia de la segregación en la solidificación del acero, así como en la formación y desarrollo de las fases, se utilizaron los valores de composición química máximo y mínimo en el software JMatPro. En la **Figura 4.4** se muestra el diagrama de fases correspondiente

al acero con mayor y menor nivel de segregación. Como es notable, la segregación de elementos soluto tiene una significativa influencia el proceso de solidificación y formación de fases metalúrgicas, específicamente, los cambios de constitución química ejercieron variaciones en la temperatura de fusión en la región de composición nominal respecto a la zona segregada con un ΔT de 5°C. Por otro lado, a través del diagrama de fases mostrado en la **Figura 4.4**, se determinó que hay variación en el rango de temperatura de la región mushy ($S + L$, o bien; $S + \gamma$), la cual, es obtenida por medio de la diferencia entre la temperatura *liquidus* y *solidus* ($\Delta T_{S+\gamma} = T_L - T_S$), la composición química asociada con la segregación mostró rango de temperatura de $\Delta T_{S+\gamma} = 95^\circ\text{C}$, mientras que la composición de menor saturación de solutos fue de $\Delta T_{S+\gamma} = 85^\circ\text{C}$. Estas diferencias en de composición química repercute en el modo de solidificación, por ende, en la microestructura y propiedades mecánicas del acero. Nuevamente visualizando el diagrama de la **Figura 4.4**, se obtuvo un predictivo de la microestructura, es decir, la variación de perlita y ferrita a efecto de la segregación. La microestructura asociada con la saturación de elementos químicos está compuesta de 99.97% perlita y 0.03% ferrita (α), por otro lado, la microestructura perteneciente a la región de menor grado de segregación se compone de 98.07% perlita y 1.93% ferrita (α).

La formación de la perlita ($\alpha + Fe_3C$) se debe a la reacción eutectoide, la cual, consiste en que un sólido con arreglo cristalino específico transforma a dos sólidos diferentes con estructuras cristalinas independientes respecto a la fase madre. Para el caso puntual de las aleaciones base hierro, es decir, los aceros; la reacción eutectoide consiste en la descomposición de la austenita (γ) en el microconstituyente perlita, formada por ferrita proeutectoide y cementita ($\alpha + Fe_3C$). El fenómeno de la segregación química del acero produce variaciones en el contenido de carbono y de sus elementos químicos equivalentes a este, con ello, es posible obtener solidificación eutectoide, hipo e hipereutectoide según sea el caso. En la **Figura 4.5**, se muestra una ampliación de la reacción eutectoide referente a la comparación realizada previamente en la **Figura 4.4**. Observando nuevamente la **Figura 4.5**, el acero segregado, es decir; el que posee una composición química con 0.8%C, mostró que la reacción eutectoide inició a los 720°C y concluyó 710°C, es decir, en un $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ la fase austenita (γ) transformó al microconstituyente perlita completamente. Por otro lado, el acero cuya composición química corresponde al de menor grado de segregación con 0.72%C, exhibió un comportamiento hipoeutectoide, es decir, la transformación

de fase de austenita (γ) a perlita no ocurrió sin alguna transformación intermediaria. Específicamente, la austenita (γ) sufrió el inicio de la reacción eutectoide a 710°C (10°C menos respecto a la región segregada) formándose a partir de esta temperatura la perlita y la ferrita proeutectoide (α_p). En donde dicha transformación se llevó a cabo a través de la región intercrítica (entre AC_3 Y AC_1) trifásica compuesta por perlita, ferrita proeutectoide (α_p) y austenita (γ) como materia de transformación, finalizando a 695°C.

Es importante resaltar que los resultados aquí mostrados discrepan de lo que usualmente se encuentra en la literatura metalúrgica, por ejemplo, la reacción eutectoide es reportada a 723°C en lugar de 720°C, también, la región intercrítica para los aceros hipoeutectoides se presenta como bifásica ($\alpha_p + \gamma$) en lugar de trifásica ($\alpha_p + \gamma + P$). Esto es atribuido primordialmente a que la literatura se basa exclusivamente en el sistema hierro-carbono, es decir, se desprecia la presencia y efecto del resto de los elementos de aleación que todo acero posee, con ello, el contenido de solutos estabilizadores de la austenita o gamágenos tienen la virtud de modificar las temperaturas de transformación, así como también, estabilizar fases y formar regiones trifásicas donde originalmente no las hay [110].

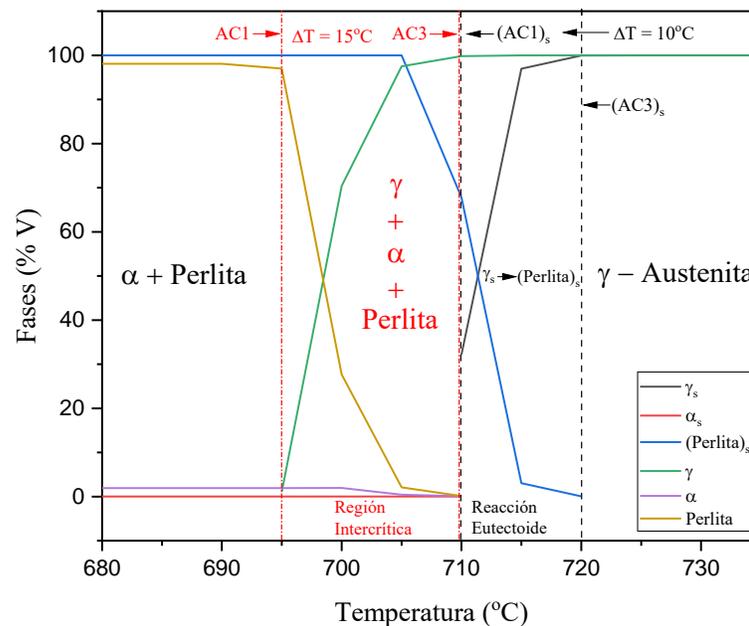


Figura 4.5 Efecto de la segregación en la reacción eutectoide. El subíndice (s) representa a las fases bajo condición de segregación.

4.4 Análisis microestructural

A continuación, se muestran los resultados del análisis microestructural efectuado mediante microscopía óptica. Se llevó a cabo metalografía para cada región de análisis en los tres cortes del lingote (A, B y C). No se encontraron diferencias significativas al comparar la microestructura de los cortes realizados, de este modo, se asumió su igualdad. El término Z representa la región de la microestructura elegida de forma aleatoria entre los tres cortes respetando la a zona de análisis de la muestra que corresponde, es decir: la metalografía representativa a la región Z1 fue elegida de al azar entre los cortes A, B y C; esto con la finalidad de que la microestructura Z1 haya haya sido tomada con la misma probabilidad de cualquier corte A1, B1 o C1.

En la **Figura 4.6** se muestran las metalografías obtenidas para las diferentes regiones de análisis en el lingote. Como es notable, la microestructura de las periferias, es decir, la zona de análisis Z1 a Z9 dejando excento Z5; la microestructura se compone mayoritariamente de perlita (fase verde/café) y ferrita proeutectoide en los límites de grano (fase blanca), aunque de esta última en menor medida. Por otro lado, en la región Z5; la microestructura fue plenamente perlítica. Tales cambios microestructurales están íntimamente asociados con el fenómeno de la segregación durante el proceso de solidificación. Acorde con el diagrama de equilibrio hierro-carbono, a medida que el contenido de carbono desminuye la cantidad de ferrita aumenta, y simultáneamente, el microconstituyente perlita es menor. Por otro lado, a mayores valores de carbono en el acero, ocurre el efecto contrario.

La diferencia microestructural entre la periferia y el centro del lingote es un fenómeno común en aceros colados que se presenta en grados de alto contenido de carbono comerciales fabricados ya sea en lingoteras o mediante la máquina de colada continua. Tales diferencias microestructurales, pueden ser perfectamente eliminadas mediante un proceso intermedio a la colada-laminación de tratamiento térmico por homogeneizado, sin embargo, en función del volumen de acero a tratar térmicamente, son necesarias elevadas temperaturas de austenización y periodos de permanencia considerables, los cuales, incrementa los costes de producción. Por cuestiones económicas y de productividad, el acero alto carbono comercial suele tener este tipo de variación microestructural por lo que es considerado como un defecto que compromete la resistencia y vida útil en ente tipo de materiales [111-114].

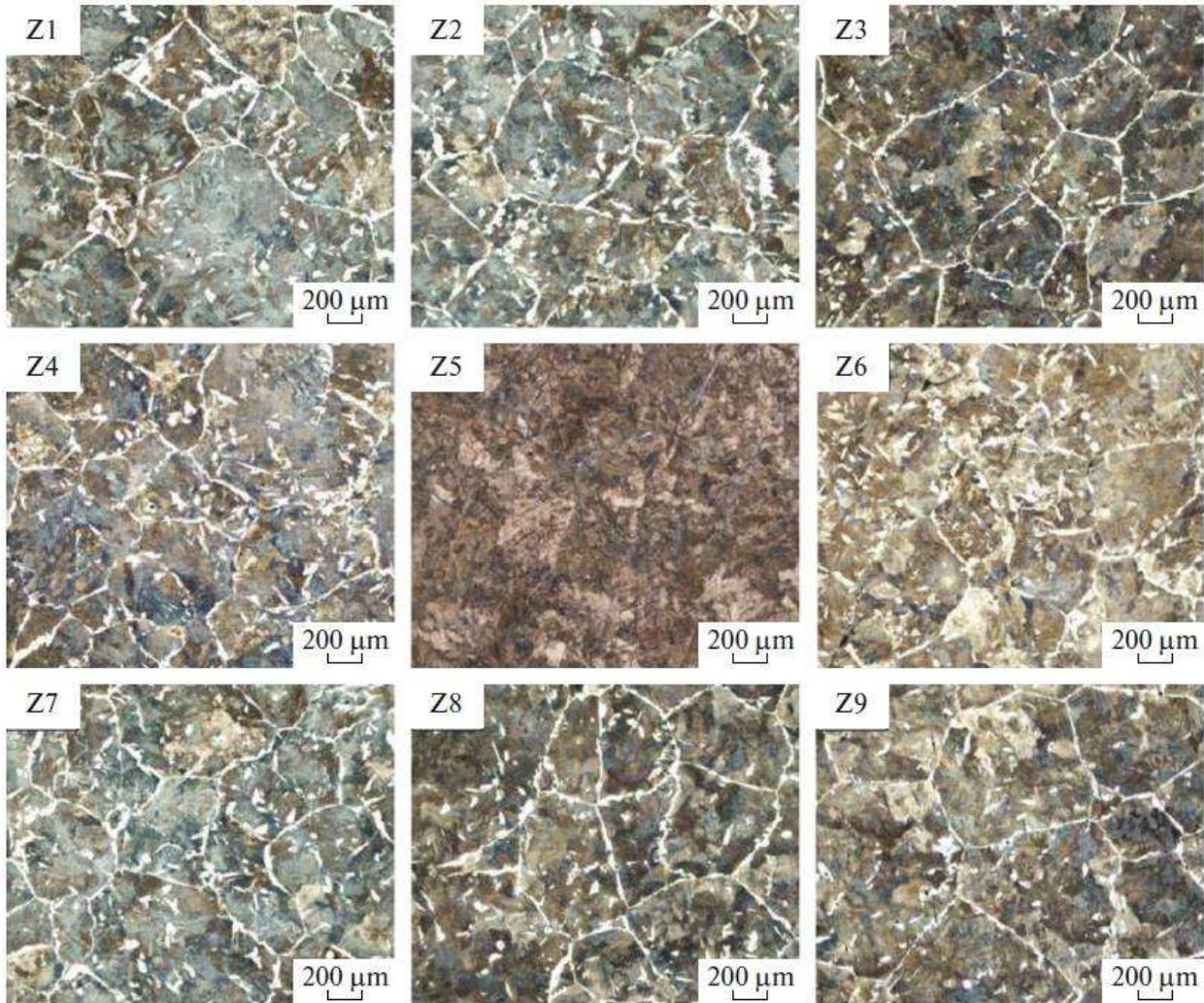


Figura 4.6 Análisis de por microscopía óptica de las diferentes zonas en el acero alto carbono. La fase verde/café es perlita. La fase blanca en los límites de grano es ferrita proeutectoide.

En análisis microestructural presentado en la **Figura 4.6** es posible identificar el tipo de fases por comparación con metalografías de artículos, atlas metalográficos, o bien, mediante la experiencia. Sin embargo, con la finalidad de determinar con mayor precisión si las fases observadas mediante microscopía óptica realmente corresponden a su nomenclatura, se llevó a cabo microscopía electrónica de barrido (MEB). En la **Figura 4.7** se muestran los resultados del análisis por MEB en distintas zonas de las muestras del acero colado. Como se puede observar, las imágenes correspondientes a Z1 y Z8 la microestructura se compone del microconstituyente perlita y la fase ferrita proeutectoide, lo cual representa a la aleación en estado de menor grado de segregación. Cabe destacar que, con la finalidad de simplificar, las imágenes que corresponden a

Z2 hasta Z9 fueron omitidas ya que son microestructuralmente iguales a Z1 y Z8. Sin embargo, la región de análisis Z5 exhibió una microestructura perlítica. Por lo tanto, mediante la técnica MEB fue posible visualizar la microestructura del acero con más detalle, y con ello, asegurar que la interpretación previa por microscopía óptica es la adecuada.

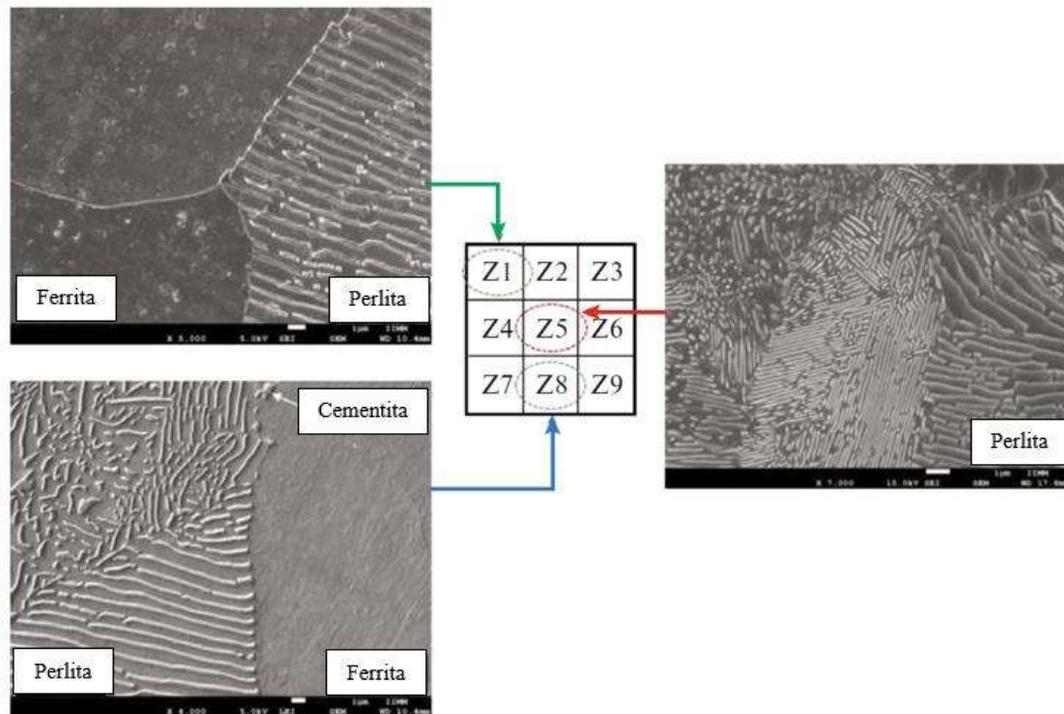


Figura 4.7 Análisis por microscopía electrónica de barrido de las diferentes zonas de análisis del lingote.

4.5 Cuantificación de fases y análisis de dureza

Una vez realizado el análisis microestructural cualitativo mostrado previamente, con la ayuda del software comercial SigmaScan se realizó la cuantificación de fases para poder obtener información cuantitativa a partir de la microestructura. Para dicho propósito, se tomaron 5 micrografías de cada zona de análisis para cada uno de los cortes del lingote, es decir, 15 metalografías por cada zona de muestreo Z. En la **Figura 4.8** se muestra de manera gráfica los resultados del conteo de fases, en donde las regiones de análisis Z1 a Z9 mostraron una mayor cantidad de perlita que de la fase proeutectoide (α_p). Por otro lado, en el centro del lingote de los tres cortes Z5, la cantidad promedio de perlita fue aún mayor que en las periferias anteriormente analizadas. Al llevar a cabo el cálculo de la proporción de fases utilizando puramente el diagrama

hierro – carbono teniendo en cuenta que la ferrita posee 0.008%C y la perlita 0.8%C; se determinó que el acero de composición eutectoide posee 100% perlita y la composición que corresponde a la de menor grado de segregación con 0.72%C, presentó 90% perlita y 10% ferrita proeutectoide. Dado lo anterior, cabe destacar que los cálculos de fases realizados mediante el software termodinámico JMatPro (ver **Figura 4.4**) fueron obtenidos mediante la regla de la palanca, sin embargo, estos resultados disciernen del diagrama puro hierro – cementita debido al efecto de los elementos de aleación y elementos residuales que tienden a modificar la posición del diagrama, incluyendo la cinética de las transformaciones de estado sólido y consecuentemente en la relación de fases.

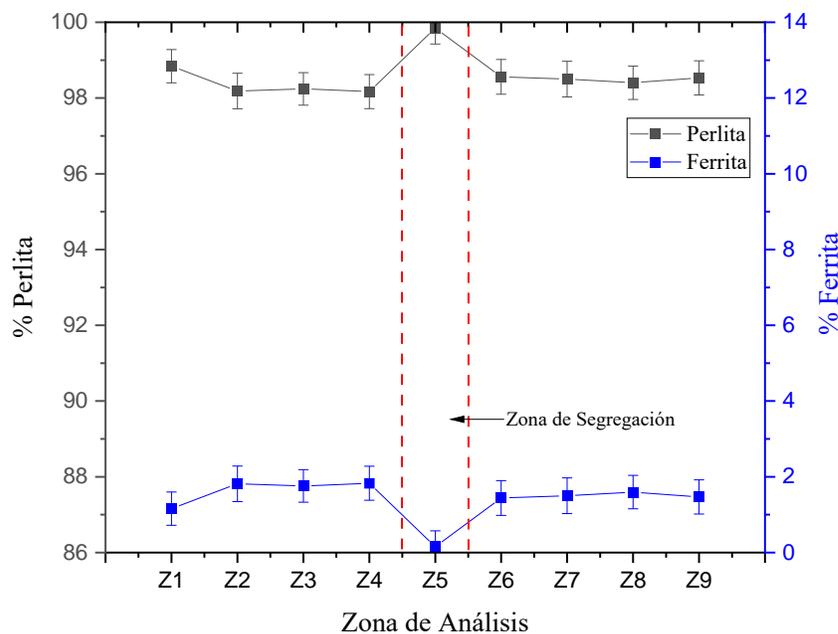


Figura 4.8 Cuantificación de fases en el acero alto carbono.

Por otro lado, en la **Tabla 4.3** se muestra la comparación entre la relación de fases obtenida mediante JMatPro y los datos recabados de forma experimental mediante cuantificación de fases. Los resultados indicaron que en análisis realizado mediante el software termodinámico logró predecir de manera correcta la relación de fases ya que coincidieron con la información de carácter experimental. Para evaluar el nivel de concordancia entre la información experimental y teórica se determinó el error entre dicha información. Dado el nivel de coherencia entre los datos experimentales y por análisis termodinámico, se determinó que el software comercial JMatPro es una herramienta eficaz para la predicción de fases en aleaciones ferrosas.

Tabla 4.3 Comparación de la relación de fases.

Cuantificación de fases (%)		JMatPro (%)		Error (%)
Perlita	98.43	Perlita	98.07	
Ferrita	1.57	Ferrita	1.93	
(Perlita) _s	99.85	(Perlita) _s	99.97	0.12%
(Ferrita) _s	0.15	(Ferrita) _s	0.03	

Por otra parte, en la **Figura 4.9** se muestran los valores de dureza obtenidos en las distintas regiones de análisis del lingote. Los resultados revelaron que en la zona Z5 la dureza resultó significativamente diferente y mayor respecto a la periferia Z1–Z9. Dichos cambios son directamente atribuibles a la segregación de elementos soluto y su impacto en la microestructura, es decir, una microestructura con mayor contenido de carbono y elementos químicos equivalentes promueven una microestructura mayoritariamente perlítica (Z5) proporcionando valores de dureza mayores, por otra parte, una microestructura compuesta por perlita y ferrita proeutectoide promueve una dureza menor. Previamente ha sido ampliamente reportado el efecto de la dureza en el incremento de la dureza y contenido de la perlita específicamente para los aceros al carbono comerciales, por lo cual, los resultados presentes son coherente los trabajos de investigación previamente realizados [115-116].

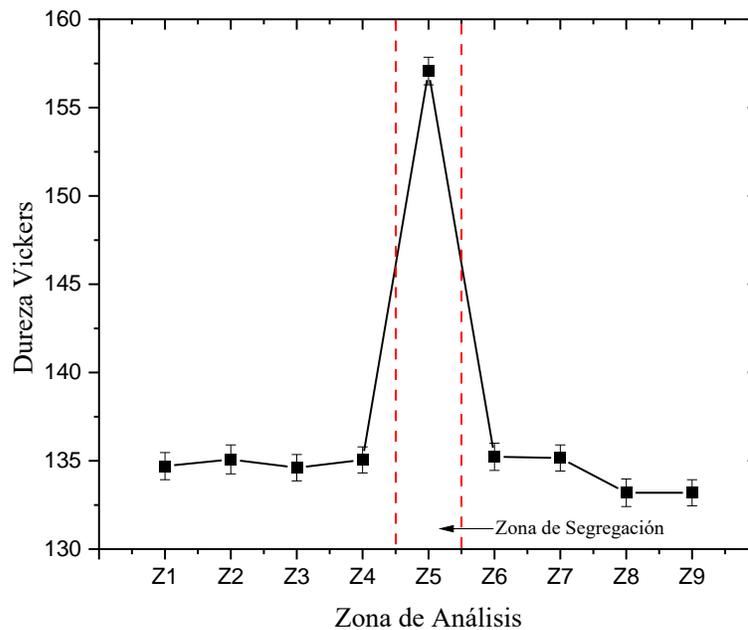


Figura 4.9 Valores de dureza Vickers en las distintas zonas de análisis.

4.6 Evaluación por ultrasonido

La técnica de evaluación no destructiva por ultrasonido es una técnica de caracterización de defectos altamente sensible a la presencia de defectos y/o discontinuidades de carácter volumétrica. Dicha metodología instrumental, es ampliamente utilizada en el escenario ingenieril e industrial como medio de control de calidad para la detección de grietas, porosidades, rechupes, escoria atrapada, laminaciones entre otros tipos de defectos que se localizan dentro del volumen del material a inspeccionar, todo bajo el respaldo de diferentes estándares internacionales. Sin embargo, en el campo de la investigación científica; diversos estudios han demostrado que cuando el material es monolítico, es decir, libre de defectos volumétricos, el ultrasonido es una herramienta útil de caracterización sensible a los cambios de dureza, tamaño de grano y relación de fases metalúrgicas.

De manera nominal, la velocidad de onda ultrasónica que propaga a través del acero es considerada como un valor constante de 5800 m/s cuando esta es longitudinal y 2900 m/s cuando es de corte. Sin embargo, estudios más minuciosos han demostrado que las velocidades de onda ultrasónica pueden variar incluso en la misma aleación al ser modificadas algunas propiedades intrínsecas del material como su relación de fases y tamaño de grano [117]. A continuación, en la **Figura 4.10**, se detallan de manera descriptiva los resultados de las mediciones efectuadas mediante ultrasonido, específicamente, los valores de velocidad longitudinal y de corte. Los datos numéricos de velocidad de onda demostraron que la propagación de la señal acústica a través del material no fue homogénea para las diferentes regiones de análisis en el lingote. En el centro de la muestra (Z5) la velocidad de onda longitudinal promedio fue de 5125 ± 1.7 m/s mientras que la velocidad de corte promedio fue de 2723 ± 1.3 m/s. Por otro lado, en las las periferias de la muestra (Z1-Z9), la velocidad longitudinal fue de 5265 ± 1.5 m/s y 2884 ± 1.4 m/s para la onda de corte. Como es evidente, la velocidad longitudinal y de corte fueron menores en el centro del lingote respecto a las periferias, esto atribuido al fenómeno de la segregación que al modificar la microestructura el modo de propogagación de las radiaciones mecánicas también se ve afectado. Anteriormente, se ha reportado que el incremento de la cantidad de perlita y en los valores de dureza está asociado con el cambio en la velocidad de onda ultrasónica [67], [72]. Dado lo anterior, es posible decir que la técnica no destructiva por ultrasonido convencional es sensible para a la

segregación química, sin embargo, esto se formalizará más adelante en la sección de análisis estadístico.

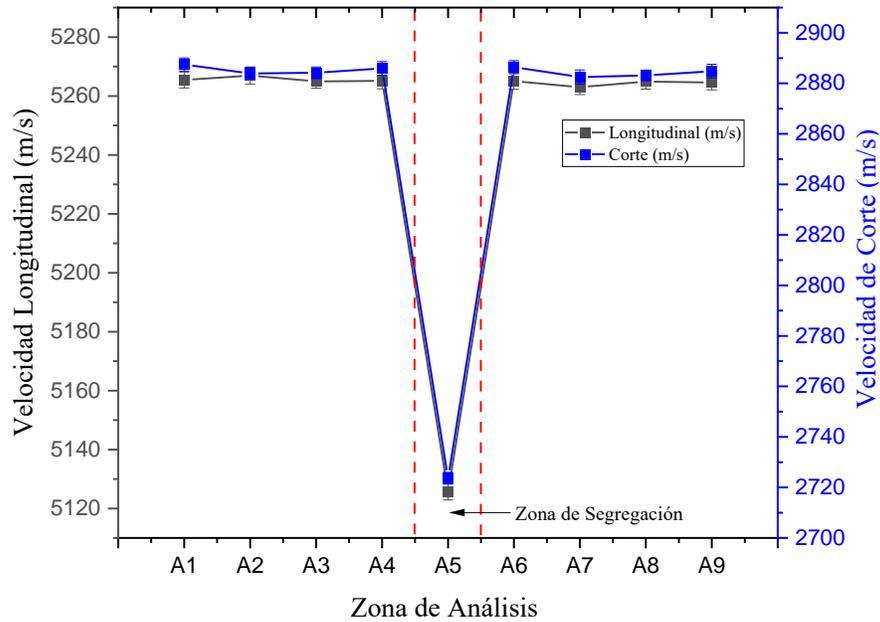


Figura 4.10 Valores de velocidad de onda ultrasónica longitudinal y de corte en las distintas zonas de análisis.

Como es evidente, el cambio de los valores de velocidad de onda longitudinal y de corte, está directamente asociado con la modificación microestructural producido por la segregación química. Sin embargo, este fenómeno es explicado a través de la impedancia acústica del acero (Z_i), el cual, puede definirse como la oposición a la propagación de la señal ultrasónica por parte del material por donde propaga. La impedancia acústica matemáticamente se expresa mediante el producto entre la velocidad de onda longitudinal y la densidad del material. Para fines prácticos y/o ingenieriles, tanto la densidad, así como la impedancia son considerados como valores constantes.

A pesar de lo anterior, la impedancia acústica (Z_i), así como la densidad del acero tienden a variar al modificar la relación de constituyentes microestructurales en el acero. Se ha reportado que la ferrita posee una densidad ligeramente mayor que la perlita [118]. En la **Figura 4.11** se muestra de manera gráfica la variación de la impedancia acústica para un acero completamente ferrítico ($\%C < 0.008$) y otro de composición eutécticoide (0.8% C), en donde el material ferroso con una microestructura plenamente de perlita permite con mayor facilidad la propagación del

ultrasonido, mientras que el acero ferrítico ocurre lo contrario. Por ende, toda variación de la relación microestructural perlita/ferrita impacta en la impedancia acústica y la velocidad de propagación del ultrasonido a través del acero. Observando nuevamente la **Figura 4.11**, se determinó también que la impedancia acústica no es valor fijo, y esta tiende a incrementar a medida que disminuye la temperatura en el acero.

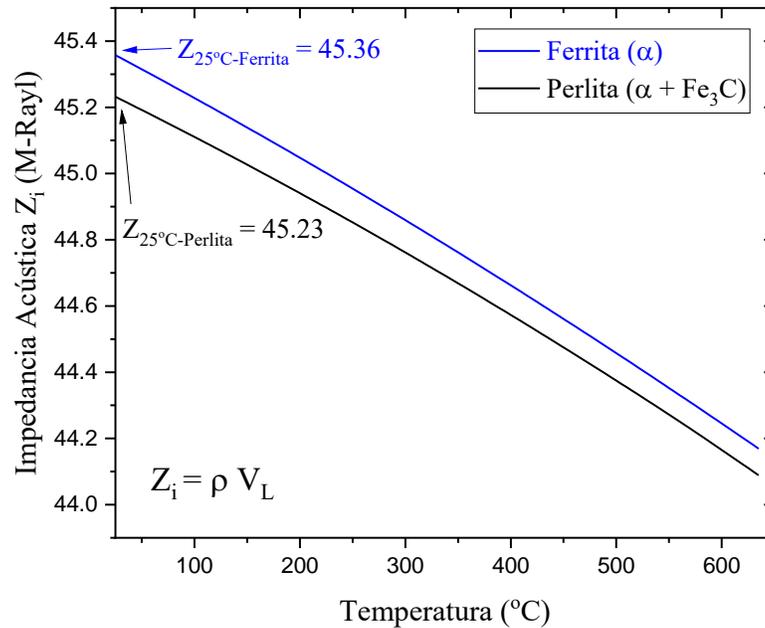


Figura 4.11 Valores de la impedancia acústica para un acero ferrítico y un acero eutectoide.

A través de las velocidades de onda longitudinal (V_L) y de corte (V_S) es posible obtener algunas propiedades elásticas de los materiales como el módulo de Young (E) y el módulo de corte (S), esto a través de algunas expresiones matemáticas ya establecidas, disponibles en la literatura de evaluación no destructiva por ultrasonido [57], [63]. A continuación, en las ecuaciones 30 y 31 se expresa el módulo de Young y de corte respectivamente en función de las velocidades de onda ultrasónica en GPa. Para el cálculo, la densidad del acero (ρ) se consideró constante con un valor de 7.8 g/cm^3 .

$$E = \frac{\rho V_S^2 (3V_L^2 - 4V_S^2)}{V_L^2 - V_S^2} \quad (30)$$

$$S = \rho V_S^2 \quad (31)$$

En la **Figura 4.12** se muestran los resultados del módulo de Young y de corte en GPa para las diferentes zonas de análisis en el acero alto carbono bajo condición de colada. En el centro del lingote (Z5) o región de máxima segregación, se determinaron valores de módulo de Young y de corte de 159 ± 0.07 GPa y 62 ± 0.03 GPa respectivamente, los cuales, fueron sustancialmente menores a las periferias promedio con valores de 163 ± 0.05 GPa en el módulo de Young y 60 ± 0.08 GPa en el módulo de corte. Dichas variaciones en las propiedades elásticas son atribuidas al cambio constitucional en la química del acero.

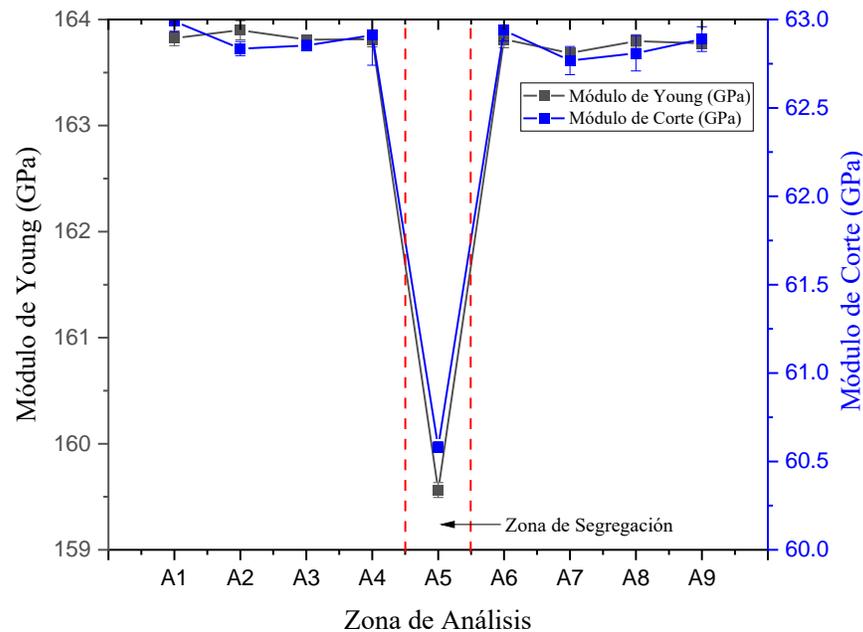


Figura 4.12 Valores módulo de Young y módulo de corte en las distintas zonas de análisis.

El módulo de Young y de corte, son propiedades elásticas del acero y de los materiales en general que no pueden ser modificadas mediante cambios microestructurales, es decir, al aplicar tratamientos térmicos o promover alguna transformación de fase, las propiedades elásticas permanecen aproximadamente constantes. Las propiedades elásticas como el módulo de Young en las aleaciones están directamente asociadas con la fuerza de enlace químico de los elementos constitutivos del acero, dicha fuerza de enlace, o de atracción-repulsión atómica es determinado mediante las curvas de Condon-Morse. Puntualmente, las propiedades elásticas son el resultado de un cambio en el espacio interatómico en la red cristalina, definido por la pendiente de la curva de Condon-Morse en la distancia de equilibrio, un valor mayor en la pendiente promueve un

incremento en el módulo de Young, los esfuerzos elásticos son mayores, así como la fuerza de enlace químico [119].

A medida que la distancia interatómica incrementa, el módulo de Young disminuye y viceversa [119]. Para demostrarlo, se realizó la diferencia absoluta del radio atómico del hierro como elemento base del acero (1.26 Å) con los elementos segregantes en cuestión: C (0.914 Å), P (1.28 Å), Si (1.32 Å) y Mn (1.35 Å). La aleación puramente Fe-C mostró una distancia interatómica de 0.346 Å, la cual, es mayor al resto de aleaciones binarias: Fe-P con 0.02 Å, Fe-Si con 0.06 Å y Fe-Mn con 0.09 Å. Por lo tanto, el carbono, por su pequeño radio atómico en relación con el hierro, ejerce mayor influencia en el módulo de Young del acero. Sin embargo, se sabe que el acero no es una aleación binaria simple, por lo que la presencia de los diferentes elementos de aleación, así como la variación en cantidad en su composición química, puede impactar en las propiedades elásticas del acero, haciendo el problema más complejo de analizar.

Para ello, se realizó un diseño de experimentos estadístico factorial (*DOE, Design of Experiments*) con arreglo 2^k no replicado. Como se ha explicado previamente, esta metodología es útil para determinar el efecto individual y combinado de cada elemento químico segregante denominados como factores o variables de entrada (x_i) sobre el módulo de Young nombrada respuesta o variable de salida (y_i). Para ello, 2 representa la cantidad de niveles, es decir; máximo y mínimo de cada elemento utilizando los valores de la **Tabla 4.2**. Para simplificar, el término máximo de cada factor es representado como 1 y el mínimo como -1. Por otro lado, k expresa la cantidad de factores, que para este caso son 4: C, P, Si y Mn. Por lo tanto, es diseño experimental factorial del tipo $2^4=16$, es decir, se realizan 16 combinaciones posibles de los elementos químicos segregantes. Dichas 16 combinaciones, corridas o puntos experimentales, son aleaciones virtuales, las cuales fueron probadas a través del software JMatPro para obtener valores de módulo de Young y de corte en función de la combinación de elementos químicos presentes en el acero.

A continuación, en la **Tabla 4.4**, se muestran las 16 combinaciones posibles o aleaciones virtuales modificando los valores máximo y mínimo de los elementos de aleación segregantes en el acero, obteniéndose así distintos valores en el módulo de Young y de corte. Nótese que los datos numéricos de las propiedades elásticas únicamente variaron en décimas. La información obtenida mediante JMatPro fue procesada mediante los lenguajes de programación R y Python. Cabe

destacar que el diseño experimental se llevó a cabo sin réplicas, es decir, los valores numéricos de módulo de Young y de corte se analizaron con un solo dao por corrida o aleación virtual, es se debió a que JMatPro sólo ofrece un único valor numérico ya que es simulación termodinámica.

Tabla 4.4 Diseño factorial 2^k para módulo de Young y de corte con datos de JMatPro™.

Aleaciones virtuales	C	P	Si	Mn	Módulo de Young (GPa)	Módulo de Corte (GPa)
1	-1	-1	-1	-1	210.630	81.690
2	1	-1	-1	-1	210.527	81.646
3	-1	1	-1	-1	210.607	81.683
4	1	1	-1	-1	210.504	81.640
5	-1	-1	1	-1	210.599	81.677
6	1	-1	1	-1	210.493	81.633
7	-1	1	1	-1	210.576	81.670
8	1	1	1	-1	210.470	81.626
9	-1	-1	-1	1	210.628	81.688
10	1	-1	-1	1	210.521	81.643
11	-1	1	-1	1	210.606	81.681
12	1	1	-1	1	210.497	81.636
13	-1	-1	1	1	210.596	81.675
14	1	-1	1	1	210.486	81.630
15	-1	1	1	1	210.571	81.667
16	1	1	1	1	210.462	81.623

A continuación, en la **Tabla 4.5**, se muestra el análisis de la varianza (ANOVA o ANDEVA) para el diseño factorial 2^4 del módulo de Young simulado mediante JMatPro. La columna nombrada como fuente de variabilidad, representa a cada uno de los factores o elementos químicos involucrados, así como sus combinaciones dobles y triples. Cabe destacar que los grados de libertad (GL) para cada uno de los factores y sus respectivas combinaciones es 1 debido a que el análisis se llevó a cabo sin réplicas. La columna correspondiente a la suma de cuadrados (SC) se llevó a cabo a través de la expresión matemática anteriormente mostrada en la ecuación 26, así como la suma de cuadrados del error (SC_E) mediante la ecuación 28. El cuadrado medio (CM) fue determinado por medio del cociente entre la suma de cuadrados (SC) y sus grados de libertad (GL), al ser un diseño factorial no replicado, el cuadrado medio es igual a la suma de cuadrados. La columna con el término F_0 , representa el estadístico de Fisher que se utiliza para probar la hipótesis nula de que todos los efectos principales son iguales a cero. El valor estadístico $F(159742.6)$ correspondiente al carbono se obtuvo del cociente entre su correspondiente cuadrado medio

(0.045509) y el cuadrado medio del error (0.00000028), el mismo procedimiento se efectuó para el resto de los factores o elementos químicos segregantes. La columna con el término Valor-P, representa la comparación en el estadístico F_0 obtenido del cociente del cuadrado medio y sus grados de libertad con el estadístico F obtenido de las tablas de la distribución de Fisher. Es preciso tener en cuenta que el análisis de la varianza se realiza bajo supuesto de que los datos se ajustan a la distribución normal y que las desviaciones estándar o varianzas son iguales con un nivel de confianza específico, de lo contrario, los resultados del ANOVA son inválidos.

Tabla 4.5 Análisis de la varianza (ANOVA) para diseño 2^k del módulo de Young.

Fuente de Variabilidad	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	F_0	Valor-P
C	1	0.04550892	0.04550892	159742.6	0.002
P	1	0.00220784	0.00220784	7749.84	0.007
Si	1	0.00444408	0.00444408	15587.83	0.005
Mn	1	0.0000944	0.0000944	331.37	0.035
Interacciones de 2 términos	6	0.00002366	0.00000394	13.84	0.203
C*P	1	0.00000002	0.00000002	0.07	0.84
C*Si	1	0.00000509	0.00000509	17.86	0.148
C*Mn	1	0.00001706	0.00001706	59.88	0.082
P*Si	1	0.0000001	0.0000001	0.35	0.661
P*Mn	1	0.00000002	0.00000002	0.05	0.854
Si*Mn	1	0.00000138	0.00000138	4.85	0.271
Interacciones de 3 términos	4	0.00000158	0.00000039	1.38	0.557
C*P*Si	1	0.00000037	0.00000037	1.29	0.46
C*P*Mn	1	0.00000001	0.00000001	0.05	0.857
C*Si*Mn	1	0.00000084	0.00000084	2.96	0.335
P*Si*Mn	1	0.00000035	0.00000035	1.24	0.466
Error	1	0.00000028	0.00000028		
Total	15	0.05227749			

Una vez validados los supuestos estadísticos anteriores, cuando se cumple la desigualdad $F_0 > F$ entonces el Valor-P es menor o igual a la significancia ($\alpha_{95\%}$), es decir, inferior a 0.05, por lo cual la fuente de variabilidad tiene impacto en la variable de salida. Cabe hacer mencionar que todo el análisis estadístico se llevó a cabo bajo el supuesto de que los datos obedecen la distribución Gaussiana utilizando un nivel de confianza del 95%, por lo tanto, al área bajo la curva remanente de ambos lados es del 5%, es decir, la significancia es igual a 0.05. Por otro lado, cuando $F_0 < F$,

entonces el Valor-P es mayor a 0.05, lo cual indica que los factores o fuente de variabilidad no ejercen influencia en la variable de salida.

Nuevamente visualizando la **Tabla 4.5**, a través de la columna del Valor-P se determinó que los cuatro elementos químicos segregantes (C, Si, P y Mn) poseen influencia en el módulo de Young (valores marcados de verde), sin embargo, las interacciones de dos términos; es decir, la combinación entre dos elementos, así como la interacción triple de los mismos no tienen ningún efecto en la modificación del módulo de Young. De manera ceterófica, el carbono es el elemento que mayoritariamente influye en el módulo elástico, seguido del silicio, fósforo y manganeso. Los resultados del análisis estadístico por diseño factorial fueron coherentes con el análisis previo de distancias interatómicas y las curvas de Condon-Morse, sí como lo que se reporta en la literatura [119]. A través del diseño de experimentos factorial 2^k , se determinó la influencia de los elementos segregantes sobre el módulo de Young asociados por pares, donde en la **Figura 4.13** se muestran diferentes gráficas de contorno para todas las combinaciones posibles. Los resultados indicaron que el carbono posee influencia en el módulo elástico, indistintamente si este se combina con otro elemento químico dentro de la aleación. El aspecto más relevante del análisis fue determinar que sin importar el elemento químico en solución con el elemento hierro dentro del acero, el aumento en el módulo de Young es inversamente proporcional a la saturación de elementos químicos y viceversa, aplicable también para elementos químicos no segregantes. Fueron omitidos los resultados referentes al módulo de corte debido a que fueron iguales a los del módulo elástico.

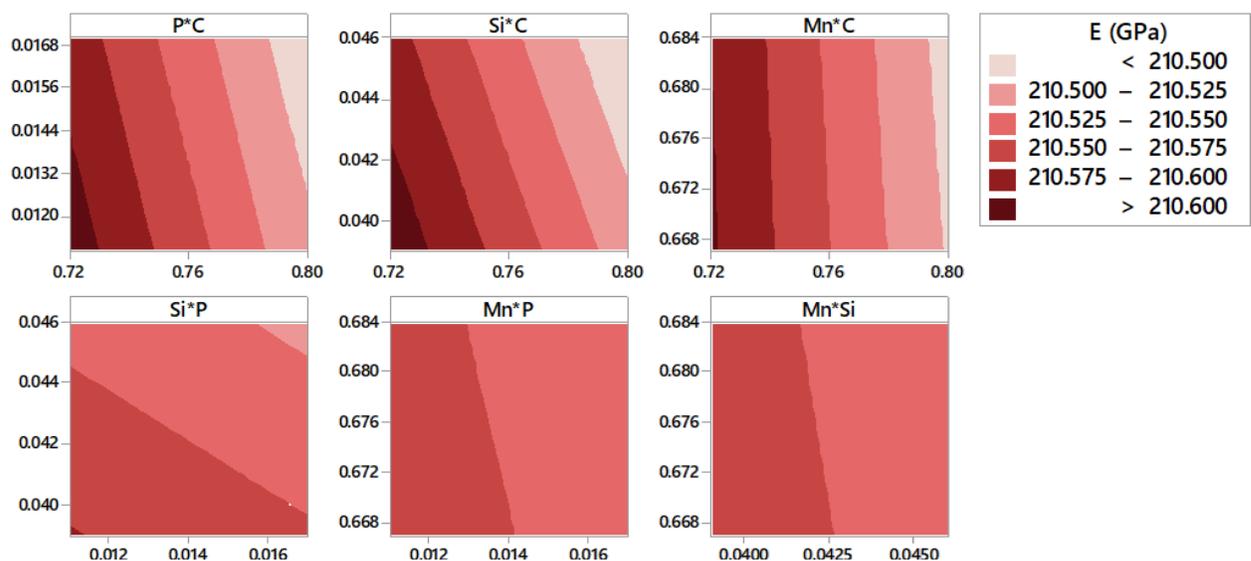


Figura 4.13 Efecto de los elementos químicos por pares en el módulo de Young.

4.7 Evaluación por corrientes inducidas

La técnica no destructiva por corrientes inducidas, también conocida como corrientes de Foucault o de eddy, es una metodología ámpliamente utilizada en el sector industrial para la detección de cualquier tipo de discontinuidad que se localiza en la superficie o a unos cuantos milímetros por debajo de la misma de la pieza a inspeccionar, por lo tanto, esta técnica de evaluación no destructiva es categorizada por su alcance como sub-superficial no volumétrica. Por otro lado, cuando el material es monolítico, es decir, libre de discontinuidades; la técnica es útil para evaluar cambios microestructurales provenientes del proceso de manufactura a través de la modificación en la conductividad eléctrica de la aleación.

Una de las ventajas de corrientes de eddy es que no es necesario el uso de algún fluido acoplante intermediario, como en el caso de la técnica anterior por ultrasonido. Sin embargo, la desventaja es que los resultados de las mediciones si pueden verse afectados por la rugosidad y limpieza superficial de las muestras a inspeccionar. La distancia de penetración ocurre por efecto capilar, la cual, está limitada por la conductividad eléctrica y permeabilidad magnética del acero a evaluar. A pesar de ello, la técnica no destructiva por corrientes inducidas es una metodología muy sensible a los cambios de composición química por efecto de la segregación, tal y como se dará detalle a continuación.

4.7.1 Ángulo de fase

Una manera de realizar inspección por corrientes inducidas es a través del pano de impedancia, el cual establece la diferencia ortogonal entre la resistividad óhmica (R) y la reactancia inductiva (X_L), siendo esta última un valor matemáticamente imaginario. La resultante vectorial pitagórica entre la resistividad y la reactancia inductiva se le denomina impedancia eléctrica (Z_Ω). El ángulo de fase (ϕ) es determinado a través de la expresión 32. El cambio en el ángulo de fase está relacionado a la variación de la conductividad eléctrica, por lo tanto, actúa como una herramienta cualitativa para la evaluación de la conductividad eléctrica.

$$\phi = \arctan \left(\frac{X_L}{X_R} \right) \quad (32)$$

A continuación, en la **Figura 4.14**, se muestra el cambio del ángulo de fase para la muestra de acero alto carbono colado. Como se observa en la figura, las regiones de menor segregación (Z1-Z9) exhibieron un ángulo de fase notablemente diferente e inferior respecto a la región de máxima saturación de elementos químicos (Z5). De este modo, la técnica de corrientes de eddy en su modalidad de inspección a través del plano de impedancia y la sonda tipo lápiz, es una herramienta sensible a los cambios de composición química y microestructural del acero. En la misma figura, se observa que el ángulo de fase tiende a modificarse a medida que incrementa el contenido de carbono, los aceros comerciales 1010 y 1020 fueron utilizados como referencias. Anteriormente, se ha reportado que la técnica de corrientes de eddy es sensible a los cambios de conductividad por efecto de la variación en el contenido de carbono [81-83]. Los parámetros utilizados para el análisis presentado, se utilizó una frecuencia fija de 1.7 MHz, es ángulo de referencia del plano de impedancia fue de 169° y una ganancia vertical y horizontal de 53.4 dB. La frecuencia fue elegida acorde a la capacidad del instrumento para detectar a los diferentes materiales con diferente ángulo de fase.

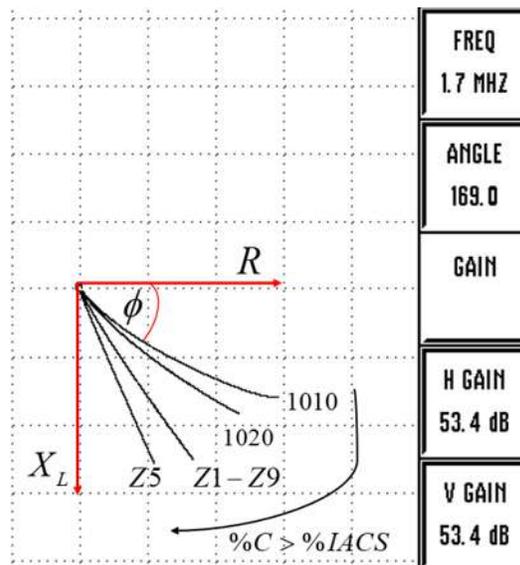


Figura 4.14 Plano de impedancia eléctrica de la técnica de corrientes inducidas para el acero alto carbono.

Como se sabe, el principio físico de la técnica de corrientes de eddy consiste en la generación de un campo magnético primario producido por el flujo de un campo eléctrico de corriente alterna a través de una bobina, en donde dicho campo magnético induce la formación de corrientes eléctricas circulares (de eddy) en la pieza a inspeccionar. La perturbación en la magnitud

de las corrientes inducidas está asociada directamente con la presencia de alguna discontinuidad, o bien, el cambio en la conductividad eléctrica en el material. La permeabilidad magnética (μ_r), se define cuantitativamente como la densidad de flujo de fuerza magnetizante, o, en otros términos; la capacidad que posee el material para imantarse [120]. En la mayoría de las aleaciones no ferrosas, la permeabilidad magnética (μ_r) es un valor constante, sin embargo, en los materiales ferromagnéticos como el acero, la permeabilidad magnética suele variar obedeciendo un ciclo de histéresis, generando así la introducción de señales de ruido por anulamiento de las corrientes inducidas, de este modo, las mediciones de conductividad eléctrica pueden verse afectadas. Del mismo modo, se ha reportado que el valor de la permeabilidad magnética varía con la frecuencia del instrumento [60], [76]. A pesar de las limitaciones presentadas, la variación en la permeabilidad magnética puede anularse cuando el material a inspeccionar ha alcanzado su saturación magnética. Por lo tanto, la irregularidad en la permeabilidad magnética y su impacto en las lecturas de la conductividad eléctrica sólo son perceptibles cuando se varía la frecuencia de inspección, por lo cual, al realizar la calibración del instrumento a una frecuencia fija, los resultados de las mediciones son verificables y reproducibles.

4.7.2 Conductividad eléctrica del acero segregado

La conductividad eléctrica de los materiales en general posee las unidades de siemens por unidad de longitud (S/m) acorde al sistema internacional de unidades. Sin embargo, en evaluación no destructiva la conductividad eléctrica es comúnmente reportada en %IACS, el cual es el acrónimo anglosajón de *International Annealed Copper Standard*). Esta medida consiste en que el cobre bajo condición de recocido a 25°C posee la máxima conductividad eléctrica, es decir, 100% de la escala %IACS, lo cual es equivalente a $5.8001E7 S/m$.

Utilizando el software JMatPro™ y la composición nominal del acero alto carbono, se determinó su conductividad eléctrica global de la aleación, así como el de cada una de las fases, expresada en %IACS. En la **Figura 4.15**, se muestra que la aleación y sus fases constituyentes, la conductividad eléctrica va incrementando a medida que la aleación solidifica, siendo notoria la temperatura de Curie o de cambio ferromagnético a diamagnético a la temperatura de 760°C. Se determinó que la fase ferrita (α) posee una conductividad eléctrica de 11.1 %IACS, la cual, es superior a la del microconstituyente perlita con una conductividad de 8.6 %IACS. Esto dio como indicativo que una microestructura hipoeutectoide con mayor cantidad de ferrita que de perlita se espera una mayor conductividad eléctrica respecto a una microestructura

con mayor saturación en colonias de perlita, y viceversa. Fue determinada también la conductividad eléctrica global del acero, la cual fue de 8.6 %IACS.

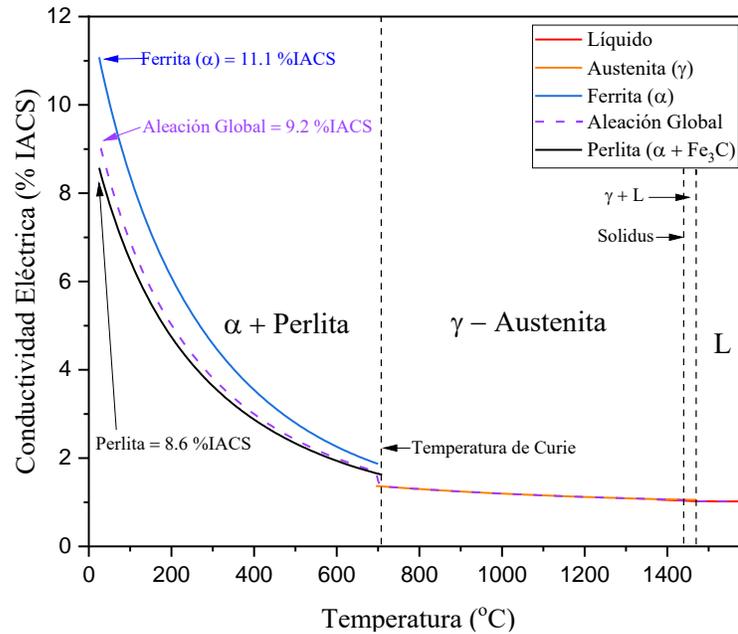


Figura 4.15 Conductividad eléctrica de las distintas fases del acero alto carbono de composición nominal.

Utilizando la técnica no destructiva de corrientes inducidas con la probeta tipo panqué a una frecuencia fija de 60 kHz, se determinó la conductividad eléctrica de las distintas zonas de análisis Z1 a Z9. En la **Figura 4.16**, se muestran los resultados de las mediciones de conductividad eléctrica en la escala %IACS y M-S/m. Los resultados experimentales indicaron que en la región Z5 de mayor segregación, la conductividad eléctrica promedio fue de 9.8 ± 0.8 %IACS mientras que en la periferia de la muestra Z1-Z9 la conductividad promedio fue de 10.7 ± 0.7 %IACS. A través de los resultados numéricos, se constató que la segregación produce una disminución en la conductividad eléctrica del acero, por lo que la diferencia de dichos valores, es decir, el valor $\Delta\%$ IACS puede ser aprovechado como una métrica para determinar el grado de segregación en el material ferroso. Dado lo anterior, es posible decir que la técnica por corrientes de eddy es sensible para la detección de la segregación.

Al realizar la comparación de los datos de conductividad mostrado en la **Figura 4.16** con respecto a la conductividad eléctrica de cada fase ilustrado en la **Figura 4.15**, se dictaminó que, al incrementar el contenido de carbono promovido por el fenómeno de la segregación, aumenta la

cantidad del microconstituyente perlita, disminuyendo así la conductividad eléctrica del acero, lo cual, ocurrió en la región Z5. Por otro lado, en las regiones empobrecidas de carbono Z1-Z9; la cantidad de ferrita fue mayor, de este modo, la conductividad eléctrica de la aleación incrementó. Cabe mencionar, que la relación %carbono – microestructura - conductividad eléctrica, ya ha sido reportado en aceros al carbono sometidos a diferentes procesos de manufactura siguiendo la misma tendencia, como lo son: en tratamientos térmicos de cementación y cianuración, recubrimientos mediante plasma, *thermal spray coating* y en soldadura [121-122].

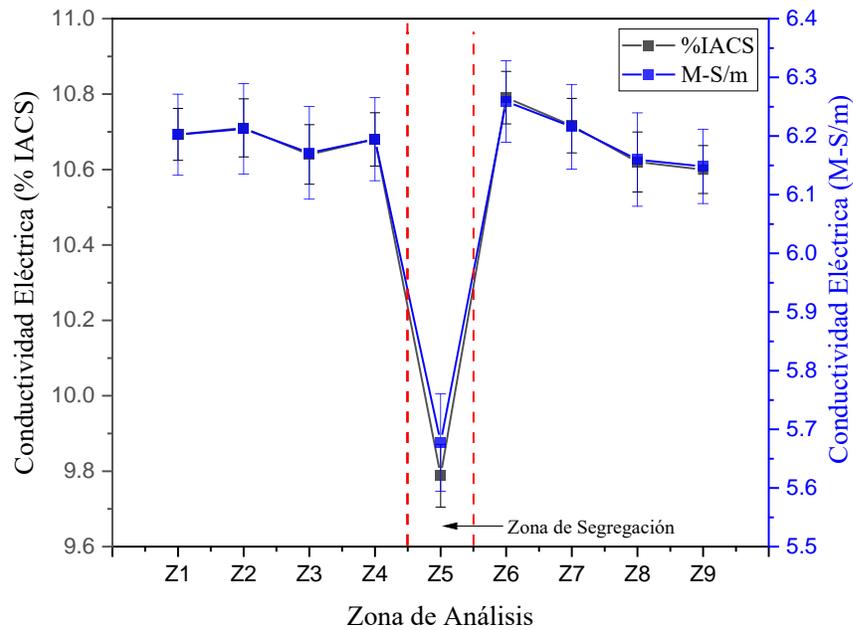


Figura 4.16 Conductividad eléctrica del acero utilizando corrientes de eddy y la probeta de 60 kHz.

A través del software JMatPro™, se evaluó el efecto del contenido de carbono en la conductividad eléctrica para la aleación binaria hierro - carbono, es decir, despreciando la presencia de los elementos de aleación y residuales restantes. De igual modo fue obtenida la relación de fases utilizando la regla de la palanca. Los datos experimentales del presente trabajo de investigación fueron comparados con lo correspondiente a la simulación termodinámica de JMatPro™, así como también con los valores experimentales de conductividad eléctrica establecidos por el Centro de Evaluación No Destructiva de la *Iowa State University* [123], **Figura 4.17**. Los resultados obtenidos mediante software mostraron que el incremento en el contenido de carbono produce una disminución en la conductividad eléctrica del acero y viceversa, lo cual, el mismo comportamiento

fue determinado de los datos experimentales de la universidad de Iowa. Los resultados de conductividad obtenidos por corrientes inducidas siguieron el mismo patrón respecto a JMatPro™ y a la literatura consultada, de este modo los datos determinados por corrientes de eddy fueron validados.

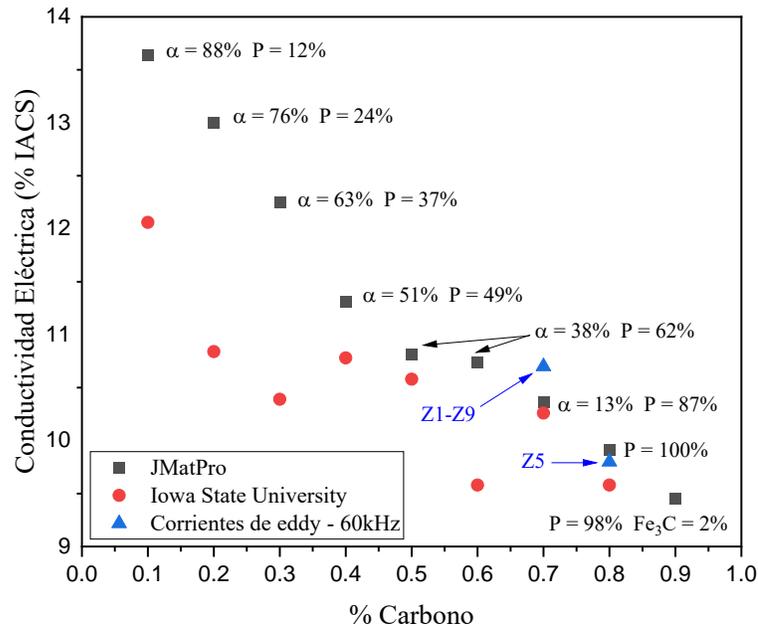


Figura 4.17 Validación de la conductividad eléctrica por corrientes de eddy con datos de JMatPro, así como de origen experimental [123].

Nótese que los datos de conductividad eléctrica proporcionados por la *Iowa State University* a pesar de seguir la tendencia %carbono – conductividad previamente mencionada, los datos numéricos aparecen más dispersos en comparación de los obtenido con JMatPro™, eso se debe a que la información termodinámica únicamente considera al carbono en el elemento base hierro, mientras que la información experimental de la literatura es influenciada por la presencia del resto de elementos químicos además del carbono en el acero.

Dado lo anterior, con la finalidad de determinar la influencia de los elementos segregantes además del carbono en la conductividad eléctrica del acero, se realizó un diseño de experimentos factorial 2^k de dos niveles con 4 factores; es decir, considerando solamente a los elementos segregantes de este acero acorde a la **Tabla 4.2** previamente utilizada. Cabe resaltar que la metodología estadística, selección de niveles y factores se realizó del mismo modo que el diseño

de experimentos efectuado anteriormente para le módulo de Young, pero en su lugar, la conductividad eléctrica en %IACS es la variable de salida (y_i) determinada mediante JMatPro™.

A continuación, en la **Tabla 4.6**, se muestran los valores de conductividad eléctrica la escala de %IACS para las 16 aleaciones virtuales posibles acorde al diseño estadístico de experimentos. Los datos numéricos de conductividad eléctrica fueron obtenidos mediante el software JMatPro, el cual, toma en consideración la presencia del tipo de elementos de aleación, así como sus concentraciones en el metal base para el cálculo de la conductividad eléctrica final del acero.

Tabla 4.6 Diseño factorial 2^k para conductividad eléctrica con datos de JMatPro™.

Aleaciones virtuales	C	P	Si	Mn	Conductividad eléctrica (%IACS)
1	-1	-1	-1	-1	10.401
2	1	-1	-1	-1	10.188
3	-1	1	-1	-1	10.398
4	1	1	-1	-1	10.184
5	-1	-1	1	-1	10.371
6	1	-1	1	-1	10.147
7	-1	1	1	-1	10.370
8	1	1	1	-1	10.145
9	-1	-1	-1	1	10.365
10	1	-1	-1	1	10.142
11	-1	1	-1	1	10.367
12	1	1	-1	1	10.137
13	-1	-1	1	1	10.332
14	1	-1	1	1	10.101
15	-1	1	1	1	10.325
16	1	1	1	1	10.097

Los resultados del diseño experimental para la influencia de la conductividad eléctrica se muestran en la **Tabla 4.7** a través del análisis de la varianza o ANOVA. Los datos numéricos del análisis estadístico mostraron que el carbono es el elemento que mayor influencia posee en el cambio de la conductividad eléctrica del acero, exhibiendo un Valor-P de 0.004, el cual, es menor al de la significancia ($\alpha_{95\%}$) de 0.05. Por otro lado, en manganso y el silicio también contribuyen

en la modificación de la conductividad eléctrica del acero, aunque en menor medida que el carbono, con un Valor-P de 0.019 y 0.022 respectivamente. El fósforo, así como las interacciones dobles y triples de los elementos segregantes no mostraron efecto estadísticamente significativo respecto a la conductividad eléctrica del material ferroso.

Tabla 4.7 Análisis de la varianza (ANOVA) para diseño 2^k de la conductividad eléctrica.

Fuente de Variabilidad	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	F ₀	Valor-P
C	1	0.199939	0.199939	30970.12	0.004
P	1	0.000031	0.000031	4.78	0.273
Si	1	0.005408	0.005408	837.7	0.022
Mn	1	0.007039	0.007039	1090.36	0.019
Interacciones de 2 términos	6	0.000162	0.000027	4.19	0.357
C*P	1	0.000003	0.000003	0.4	0.639
C*Si	1	0.000048	0.000048	7.41	0.224
C*Mn	1	0.000086	0.000086	13.34	0.17
P*Si	1	0.000002	0.000002	0.25	0.704
P*Mn	1	0.000002	0.000002	0.26	0.701
Si*Mn	1	0.000022	0.000022	3.48	0.313
Interacciones de 3 términos	4	0.000028	0.000007	1.07	0.612
C*P*Si	1	0.000007	0.000007	1.14	0.479
C*P*Mn	1	0	0	0.05	0.864
C*Si*Mn	1	0.000013	0.000013	2	0.392
P*Si*Mn	1	0.000007	0.000007	1.09	0.487
Error	1	0.000006	0.000006		
Total	15	0.212614			

Analizando el efecto de los elementos químicos por pares en la conductividad eléctrica del acero, **Figura 4.18**; se determinó que el carbono en combinación con en manganeso, silicio y fósforo, poseen influencia en los valores de la conductividad eléctrica, no obstante, estos mismos elementos químicos sin la presencia del carbono ya no ejercen algún impacto significativo en la conductividad global de la aleación. Pese a lo anterior, se determinó que indistintamente de cuál elemento químico, a medida que incrementa la saturación de soluto en el elemento base hierro, su conductividad eléctrica tiende a disminuir y viceversa, con ello, los resultados teóricos obtenidos

mediante JMatPro y el diseño de experimentos factorial son consistentes con la información de origen experimental reportada en la literatura, así como lo recabado mediante corrientes de eddy.

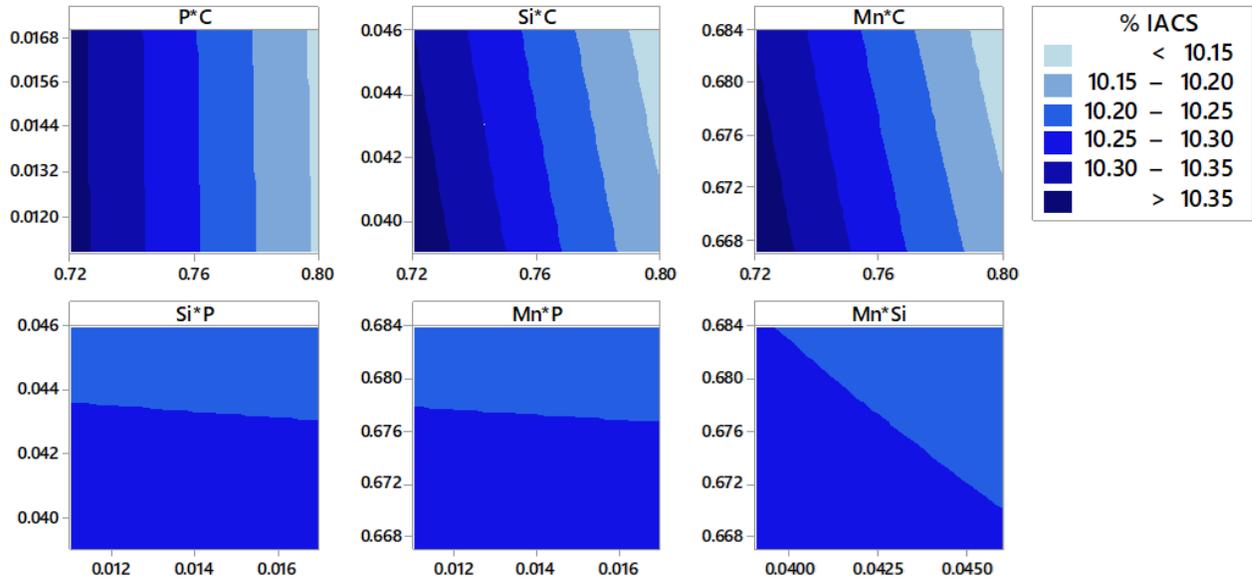


Figura 4.18 Efecto de los elementos químicos por pares en la conductividad eléctrica.

Como es bien sabido, la resistividad eléctrica de los materiales es inversamente proporcional a la conductividad eléctrica [86]. De forma teórica, la relación entre la resistividad o conductividad eléctrica y la concentración de elementos en solución sólida es definida a través de la regla de Matthiesen – Nordheim [85] expresada de forma general en la ecuación 33. Donde ($\rho_{Aleación}$) representa la resistividad eléctrica de la aleación global, o bien; del acero, (ρ_{Base}) expresa la resistividad del elemento base; es decir del hierro, el término (C_i) es una constante denominada como coeficiente de Nordheim es un valor experimental que representa la capacidad del elemento soluto para disminuir la conductividad eléctrica en nΩm, (X_i) expresa la fracción atómica del *i*-ésimo elemento soluto en solución con el metal base.

$$\rho_{Acero} = \rho_{Fe} + \sum_{i=1}^n C_i X_i (1 - X_i) \quad (33)$$

Por otro lado, la regla de Nordheim expresa la relación de la resistividad eléctrica debido a la presencia del *i*-ésimo elemento soluto o segregante (ρ_i) con su respectiva salutación en fracción atómica (X_i) mostrada en la ecuación 34.

Cuando la aleación es una solución sólida diluida, es decir, $X_i \ll 1$ entonces la regla de Nordheim puede expresarse de la siguiente manera:

$$\rho_i = \sum_{i=1}^n C_i X_i (1 - X_i) \quad (34)$$

$$\rho_i = \sum_{i=1}^n C_i X_i \quad (35)$$

De este modo, al considerar a los elementos segregantes: carbono, manganeso, silicio y fósforo, en donde los dos últimos se encuentran en solución sólida diluida con el hierro, y adicionalmente; teniendo en cuenta que la conductividad eléctrica es inversamente proporcional a su resistividad, la conductividad eléctrica del acero (σ_{Acero}) queda en función de la concentración de elementos solutos o segregantes en el elemento base acorde a la siguiente expresión basada en la regla de Matthiesen – Nordheim:

$$\sigma_{Acero}^{ \%IACS} = \frac{1}{\rho_{Fe} + C_C X_C (1 - X_C) + C_{Mn} X_{Mn} (1 - X_{Mn}) + C_{Si} X_{Si} + C_P X_P} \quad (36)$$

La expresión matemática anterior demuestra la dependencia de la conductividad eléctrica del acero con la cantidad de elementos solutos en el metal base. De manera puntual, la disminución en el contenido de elementos soluto o segregantes produce el incremento de la conductividad eléctrica del acero y viceversa. Dicho de otro modo, el valor de la conductividad eléctrica del acero es inversamente proporcional a la saturación de elementos segregantes en el mismo. Nótese que la presencia de los coeficientes de Nordheim (C_i) para cada elemento poseen también ejercen influencia, ya que a partir de ellos se determina el aporte resistivo/conductivo de cada elemento a la conductividad eléctrica global de acero, el valor de dichas constantes se encuentra reportados en la literatura [100].

Finalmente, la regla de Matthiesen – Nordheim resultó ser un concepto matemático útil para explicar la relación entre la conductividad eléctrica del acero en función de la presencia de elementos solutos o segregantes, cuya definición, describe de manera correcta los resultados experimentales de conductividad eléctrica reportados en la literatura, obtenidos mediante JMatPro™ así como la información recabada de forma experimental mediante corrientes de eddy. Con ello, fue posible establecer que la técnica no destructiva por corrientes inducidas es sensible para la detección de la segregación valiéndose de suficiente soporte teórico.

4.8 Evaluación por potencial termoeléctrico

La técnica de potencial termoeléctrico (PTE) es una metodología de evaluación no destructiva que aún no se encuentra normada ni tampoco ha sido establecida como esquema de control de calidad por la industria, sin embargo, existen numerosos trabajos de investigación que avalan su utilidad para la detección de defectos subsuperficiales en las aleaciones tales como: deformación plástica, envejecido y precipitación de fases secundarias, aplicación de diferentes tratamientos, identificación de regiones microestructurales en soldaduras así como cambios abruptos de composición química [90-101].

La evaluación no destructiva por potencial termoeléctrico (PTE) se basa en el efecto Seebeck, el cual, es un principio físico que consiste en que un gradiente de temperatura (∂T) inducido por dos electrodos denominados punta caliente y punta fría en contacto con la muestra de acero produce una diferencia de potencial o voltaje (∂V). El coeficiente entre la diferencia de potencial o voltaje y el gradiente de temperatura se le conoce como potencial termoeléctrico o coeficiente de Seebeck absoluto (ΔS) definido por la ecuación 37, cuyas unidades son $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, o bien, $\mu\text{V}/\text{K}$.

$$\Delta S = \frac{\partial V}{\partial T} \quad (37)$$

El valor del coeficiente de Seebeck suele ser constante, sin embargo, este puede cambiar debido a la presencia de defectos en la aleación tales como la presencia de límites de grano, la precipitación de fases secundarias por efecto de tratamientos térmicos o envejecido natural, el cambio microestructural por transformaciones de fase, así como cambios abruptos en la composición química en la aleación. Todos estos defectos representan en alguna medida resistencias eléctricas que modifican las lecturas y valores numéricos de la técnica no destructiva.

A continuación, en la **Figura 4.19**, se muestran los valores del coeficiente de Seebeck promedio en las muestras del lingote para las regiones Z1 a Z9, variando la temperatura en la punta caliente y así generar distintos gradientes térmicos (ΔT) respecto a la punta fría, con valores de 15, 25, 35 y 45°C. Los resultados indicaron que los valores en el potencial de Seebeck permanecieron aproximadamente iguales en la región de mayor homogeneidad química Z1 a Z9, sin embargo, la zona de segregación Z5 se obtuvieron valores del potencial termoeléctrico menores. Por otro lado,

se determinó que, al incrementar la temperatura en la punta caliente, o bien, al aumenta el gradiente de temperatura entre los electrodos de la técnica, la diferencia de los valores de potencial termoeléctrico promedio en las regiones Z1 – Z9 tiende a incrementar, por lo cual, se hizo más notorio el efecto de la segregación química cuando la temperatura en la punta caliente fue de 20°C, o bien, cuando el gradiente de temperatura fue de 45°C.

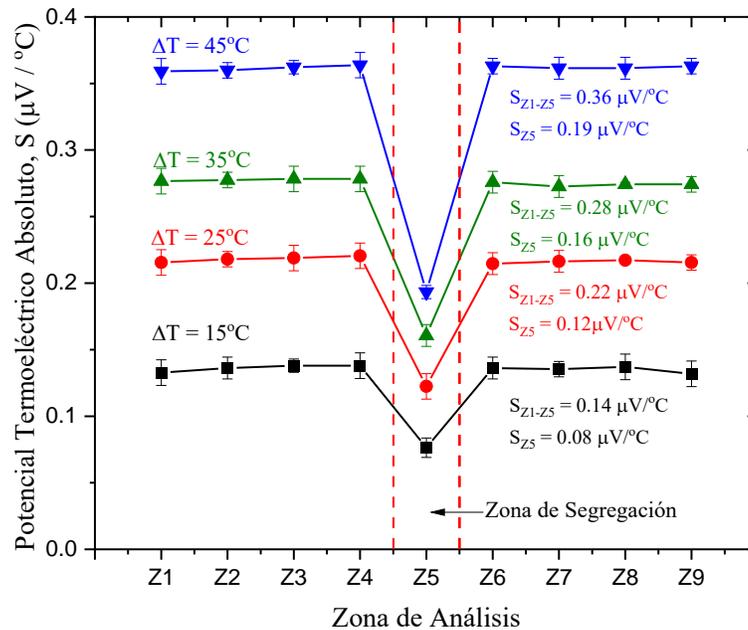


Figura 4.19 Potencial termoeléctrico del acero alto carbono segregado variando el gradiente térmico.

Nuevamente analizando la **Figura 4.19**, al aumentar el gradiente térmico entre los electrodos en contacto con la muestra de acero, se hizo evidente que la diferencia o incremento del potencial de Seebeck en la región Z1 – Z9 es mayor respecto al potencial termoeléctrico en la región segregada Z5. De este modo, se determinó un incremento en el potencial de Seebeck (ΔS) mínimo cuando el gradiente térmico fue de 15°C con un valor de 0.06 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, por otro lado, se registró un valor máximo en el incremento del potencial cuando el gradiente térmico fue de 15°C con un valor de 0.17 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, siendo este último el que induce la mayor sensibilidad para la detección de la segregación en el acero. Cabe resaltar, que los datos de potencial de Seebeck recolectados para este acero son consistentes con los valores numéricos de aleaciones ferrosas similares reportados en la literatura [90], [92], [97], [102-103].

Como se ha mencionado, el incremento de la temperatura en la punta caliente hizo más evidente la presencia de la segregación en el acero, con ello, es posible decir que la técnica se torna más sensible a la detección. En efecto Seebeck por sí mismo, es un fenómeno de transporte de energía eléctrica y térmica simultánea, es decir, cuando la punta caliente de oro se pone en contacto con la muestra, los electrones en esta región comienzan a vibrar y a moverse hacia alguna región donde la temperatura sea menor, esto con la finalidad de alcanzar su estabilidad termodinámica [88].

El flujo de electrones desde el extremo caliente hacia el frío de la muestra produce una diferencia de potencial (ΔV), sin embargo, la presencia de defectos en el acero, específicamente, cambios microestructurales y de composición de química generados por la segregación, hace que el flujo de electrones y su consecuente diferencia de potencial se vean modificados, dado esto, el potencial de Seebeck o potencial termoeléctrico (S) sufre alteración. Así, el cambio en el potencial de Seebeck está directamente asociado con el fenómeno de la segregación del acero durante su solidificación. Por otra parte, el incremento en la temperatura de la punta caliente, o bien, en el gradiente de temperatura (ΔT) respecto al electrodo frío, generó una mayor densidad de electrones exitados que interactuaron con los defectos y la segregación en el acero, de esto modo, la diferencia en el potencial termoeléctrico de la región Z1 – Z9 y Z5 fue mayor, *ergo*, la técnica no destructiva es más sensible.

Anteriormente, se determinó que la técnica no destructiva por corrientes inducidas o de eddy es sensible para la detección de la segregación, cuyo fundamento teórico es la regla de Matthiesen – Nordheim, la cual establece la dependencia entre la conductividad eléctrica y la concentración de elementos soluto o de aleación en el acero. En base a esto, existe también una relación matemática entre el potencial de Seebeck del acero (ΔS_{Acero}) y la cantidad de elementos en solución sólida dentro de una aleación (X_i), la cual, es denominada como la relación de Gorter – Norheim [86], que se muestra a continuación:

$$\Delta S_{Acero} = \frac{\sum_{i=1}^n (\rho SX)_i}{\rho_{Fe} + \sum_{i=1}^n (\rho X)_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{SX}{\sigma} \right)_i}{\frac{1}{\sigma_{Fe}} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{X}{\sigma} \right)_i} \quad (38)$$

En donde $(\rho SX)_i$ representan la resistividad eléctrica, el potencial de Seebeck y la fracción atómica del *i-ésimo* elemento en solución con el metal base. El término (ρ_{Fe}) expresa la resistividad eléctrica del elemento base en el acero, es decir, el hierro. Como se mencionó previamente, la resistividad eléctrica (ρ_i) es inversamente proporcional a su conductividad eléctrica (σ_i), por lo que la regla de Gorter – Nordheim puede ser expresada en términos de los elementos químicos segregantes y conductividad eléctrica, tal y como se muestra en las expresiones 39 y 40 respectivamente:

$$\Delta S_{Acero} = \frac{(\rho SX)_{C-Fe} + (\rho SX)_{Si-Fe} + (\rho SX)_{P-Fe} + (\rho SX)_{Mn-Fe}}{\rho_{Fe} + (\rho X)_{C-Fe} + (\rho X)_{Si-Fe} + (\rho X)_{P-Fe} + (\rho X)_{Mn-Fe}} \quad (39)$$

$$\Delta S_{Acero} = \frac{\left(\frac{SX}{\sigma}\right)_{C-Fe} + \left(\frac{SX}{\sigma}\right)_{Si-Fe} + \left(\frac{SX}{\sigma}\right)_{P-Fe} + \left(\frac{SX}{\sigma}\right)_{Mn-Fe}}{\frac{1}{\sigma_{Fe}} + \left(\frac{X}{\sigma}\right)_{C-Fe} + \left(\frac{X}{\sigma}\right)_{Si-Fe} + \left(\frac{X}{\sigma}\right)_{P-Fe} + \left(\frac{X}{\sigma}\right)_{Mn-Fe}} \quad (40)$$

Al analizar las ecuaciones anteriores, es evidente la dependencia del potencial termoeléctrico global del acero con los potenciales de Seebeck individuales de cada elemento en solución con el hierro. También, es notable la influencia de la concentración de cada elemento soluto o segregante en el cambio de potencial termoeléctrico del acero. Sin embargo, el aspecto más importante a considerar es que el cambio del potencial de Seebeck es inversamente proporcional al aporte resistivo de cada elemento, o bien, hay una proporcionalidad directa con la contribución conductiva de cada elemento soluto en solución sólida con el hierro. Así los resultados de potencial termoeléctrico obtenidos de forma experimental fueron coherentes con la regla de Gorter – Nordheim y con los datos de conductividad eléctrica obtenidos mediante la técnica de corrientes inducidas. Es decir, previamente se determinó que el incremento de elementos solutos por segregación produce la disminución en la conductividad eléctrica de la aleación obedeciendo la regla de Matthiesen – Nordheim, con ello, el valor en el potencial de Seebeck debe disminuir ya que este es directamente proporcional a la conductividad eléctrica. Una manera de demostrar lo dicho es comparando la **Figura 4.16** con la **Figura 4.19**, nótese como en ambas técnicas tanto el valor de conductividad eléctrica, así como en el potencial de Seebeck son menores

en la región de máxima segregación Z5 y mayores en la región de análisis Z1 – Z9. Se realiza una comparación estadística formal entre ambas técnicas en la sección posterior.

4.9 Análisis estadístico

En esta sección se realiza el análisis estadístico de correlación de los datos obtenidos mediante las diferentes técnicas con destructivas con la segregación de elementos químicos en el acero alto carbono colado, en donde, la información de la caracterización no destructiva representa a las variables de entrada o independientes mientras que los valores de composición química, información microestructural, así como las propiedades mecánicas, son las variables de salida o dependientes (y_i). Este análisis de todas las variables involucradas se llevó a cabo con la finalidad de determinar cuál de todas las variables independientes (x_i) explica de mejor manera la variable dependiente (y_i).

Cuando una variable posee la capacidad de explicar a otra en términos numéricos, se dice que estas se encuentran correlacionadas entre sí, por lo que, en términos instrumentales, si una variable proveniente del ensayo no destructivo posee correlación con alguna variable de salida, entonces, se dice que la técnica, principio gobernante e instrumento tiene capacidad de evaluación. Una manera de determinar la dependencia lineal entre dos variables es a través de la regresión lineal o el método de los mínimos cuadrados, en donde de manera gráfica es posible visualizar el ajuste de las observaciones o datos en una línea recta, sin embargo, el parámetro que mide realmente la potencia correlativa entre dos variables es el coeficiente de Pearson (R), mostrado a continuación:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (41)$$

Donde el término (x_i) representa a la variable aleatoria del término independiente o de entrada, por otro lado, (y_i) representa a la variable aleatoria de la variable dependiente, de salida o de respuesta. Los términos (\bar{x}) y (\bar{y}) expresan la media aritmética de la variable dependiente e independiente respectivamente. El coeficiente Pearson expresa una correlación positiva entre las variables cuando este es mayor a cero, es decir, al incrementar una variable simultáneamente

aumenta la otra. Contrariamente, cuando el coeficiente de Pearson es menor que cero, entonces hay una correlación negativa, lo que implica una relación inversa entre las variables. Finalmente, cuando el valor de Pearson es cercano a cero, se dice entonces que no hay correlación existente.

A continuación, en la **Figura 4.20**, se muestra la matriz de correlación de Pearson entre los resultados numéricos de los diferentes ensayos no destructivos y los elementos químicos segregantes. La matriz de correlación es una representación gráfica que expresa la interacción estadística entre todos los pares de variables involucradas posibles, de este modo, se agiliza sustancialmente el análisis en lugar de realizarlo de forma individual. Cabe destacar que no todos los pares variables correlacionadas son significativas, o bien, tienen impacto en describir el fenómeno en estudio, por ejemplo: la correlación entre el porcentaje de carbono y el porcentaje de fósforo arroja una correlación de Pearson de 0.93, que a pesar de ser elevado y estar estadísticamente muy relacionadas, dicha asociación no representa significado alguno respecto a la segregación ni a la metodología no destructiva.

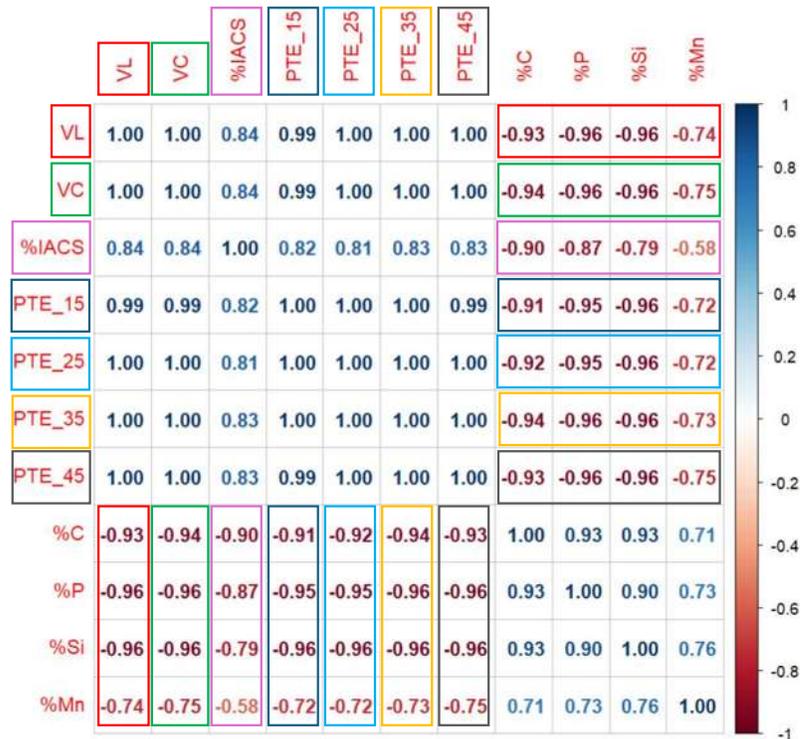


Figura 4.20 Matriz de correlación de Pearson entre los ensayos no destructivos y elementos segregantes.

Por otro lado, analizando el coeficiente de correlación de Pearson de los ensayos no destructivos respecto a la concentración de elementos segregantes en el acero, se determinó que en general todas las técnicas no destructivas poseen buena correlación, es decir, todas las técnicas de evaluación utilizadas son herramientas efectivas para la detección de la segregación química. Sin embargo, el hecho de que exista una buena correlación numérica entre las variables no significa que sean causales, para ello debe existir un principio fundamental que las relacione.

Visualizando la región de la matriz de correlación correspondiente al ultrasonido, marcado con recuadro rojo en la **Figura 4.20**, se determinó que las velocidades de onda longitudinal y de corte poseen una correlación negativa mayor a -0.9 en lo que respecta al C, P y Si, mientras que para el Mn el coeficiente de correlación es superior a -0.74 . El coeficiente de Pearson negativo indicó que hay una relación inversa entre ambas velocidades de onda ultrasónica y en porcentaje de elementos segregantes. Por otra parte, los resultados en el coeficiente de correlación indicaron que la técnica no destructiva por ultrasonido posee una elevada capacidad para detectar a los elementos segregantes C, P y Si, aunque en menor medida al elemento Mn.

Para demostrar la causalidad de la correlación entre los elementos segregantes y el cambio en los parámetros de ultrasonido, previamente se determinó que la velocidad de onda ultrasónica está asociada con la impedancia acústica del material, en donde el cambio de velocidad es directamente proporcional al cambio en la impedancia. La impedancia de la ferrita es mayor respecto que el de la perlita, y esto mismo ocurre con sus velocidades. La propagación de onda a través del acero se debe a las propiedades elásticas del material, las cuales, son influenciadas por la química de la aleación. Se ha reportado anteriormente el cambio de las velocidades de onda en función de las modificaciones microestructurales en el acero, en donde tales transformaciones implican cambios de composición química. Sin embargo, a pesar del análisis anterior, este es un razonamiento meramente lógico a partir de la asociación de los datos de ultrasonido y composición química, se debe tomar en cuenta que la fenomenología acústica y química son de índole diferente, por lo que queda abierta a discusión la validez de la asociación inductiva presentada.

Por otra parte, la región correspondiente a la conductividad eléctrica por corrientes de eddy en la matriz de correlación, resaltado con recuadro morado en la **Figura 4.20**, mostró menor correlación respecto a la técnica por ultrasonido. Sin embargo, el coeficiente de Pearson para la conductividad eléctrica respecto al carbono fue de -0.9 , lo cual coincide con los resultados

obtenidos mediante JMatPro y el diseño de experimentos, así como los datos obtenidos de la literatura, donde el elemento que posee mayor influencia en la conductividad eléctrica es dicho elemento químico. En términos estadísticos, se sabe que un coeficiente Pearson superior a ± 0.8 expresa una elevada correlación entre las variables. Nótese que todos los valores de correlación fueron menores a cero, lo cual indicó una correlación negativa, es decir, que el incremento de elementos químicos segregantes induce una disminución en la conductividad eléctrica en el acero. La relación inversa determinada mediante el análisis estadístico demostró coherencia con la regla de Matthiesen – Nordheim, fungiendo esta como principio fundamental. Así, la métrica estadística correlativa en conjunto con regla causal fundamental da soporte a la técnica no destructiva por corrientes de eddy para evaluar la segregación.

Finalmente, al analizar lo que respecta al potencial termoeléctrico en la matriz de correlación, se determinó que indistintamente de la temperatura en la punta caliente de oro, o bien, el gradiente térmico entre ambas puntas, el coeficiente de correlación de Pearson marcó valores negativos superiores al -0.9 para la correlación entre el potencial de Seebeck y la segregación del C, P y Si, mientras que la correlación el potencial termoeléctrico con el Mn exhibió una menor correlación con valores superiores a -0.7. El signo negativo en el coeficiente de Pearson indicó una correlación inversa entre el potencial de Seebeck y la concentración de elementos segregante, lo cual, coincidió lo que marca la regla Gother – Nordheim previamente expuesta, en donde esa última expresa una relación inversa entre el potencial termoeléctrico y la concentración de elementos solutos. Cabe destacar que a pesar no encontrar mejoría aparente en el coeficiente de correlación a medida que se incrementó el gradiente térmico, el gradiente de temperatura de 45°C resultó se el óptimo ya que se muestra de forma más pronunciada el efecto de la segregación, ver **Figura 4.19**.

En la **Figura 4.20** se muestra la matriz de correlación estadística entre los datos recabados mediante evaluación no destructiva y los valores de dureza, así como cuantificación de fases. De forma general, se determinó que el coeficiente de Pearson es negativo para la mayoría de los casos con un valor inferior a -0.9 exento para la técnica de corrientes de eddy cuyo coeficiente de correlación entre la conductividad eléctrica y la dureza fue de -0.8, y a su vez, de -0.66 para la perlita y 0.66 para la ferrita. El cambio de signo en el coeficiente de Pearson de todas las técnicas no destructivas con respecto a la cuantificación de fases se debió a que hay una relación inversa

para la detección del contenido de perlita y directa para el porcentaje de ferrita, es decir, cuando hay más perlita en la microestructura el contenido de ferrita es inferior y viceversa.

Acorde al análisis estadístico de correlación utilizando el coeficiente de Pearson y los principios que fundamentan la causalidad entre las variables involucradas, es posible decir que la mejor técnica para detectar la segregación química, así como su consecuente cambio microestructural y en valores de dureza, es la técnica no destructiva por potencial termoeléctrico. La regla de Gorter – Norheim explica la relación entre el cambio en el potencial de Seebeck y la saturación de elementos químicos en solución con el acero, proporcionando así el soporte teórico a esta técnica no destructiva. Los resultados experimentales demostraron que el gradiente de temperatura entre la punta caliente y fría de 45°C hace mejor visible el efecto de la segregación respecto a gradientes térmicos inferiores.

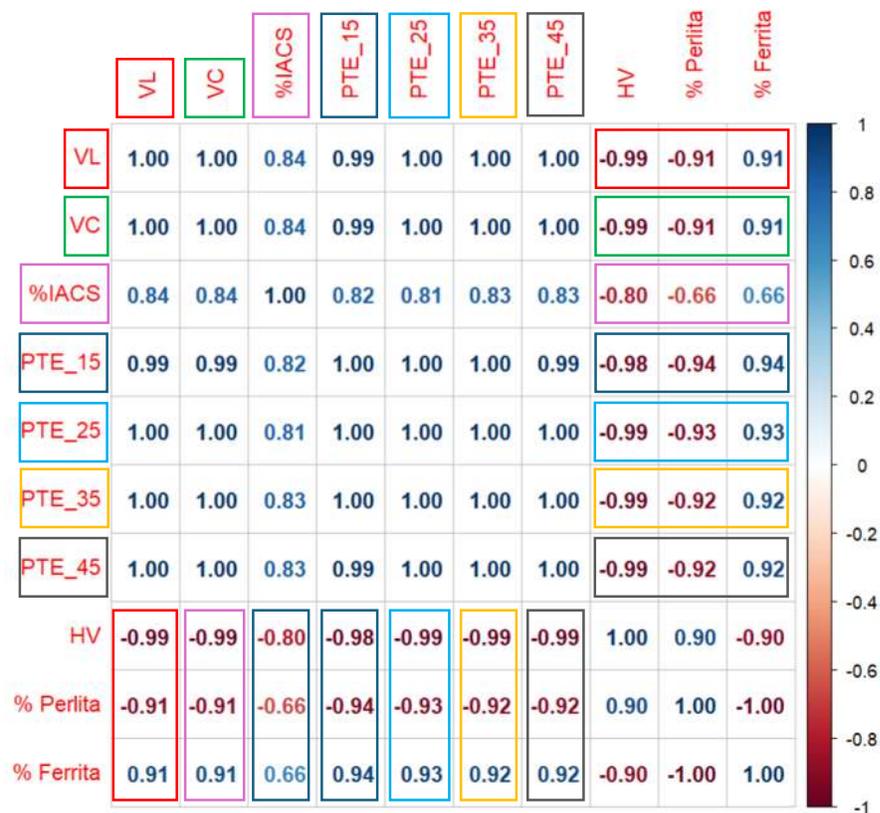


Figura 4.21 Matriz de correlación de Pearson entre los ensayos no destructivos y propiedades en el acero.

Por otro lado, con el objetivo de determinar cuál gradiente térmico en la técnica no destructiva por potencial termoelectrico ofrece la mayor precisión, así como para evaluar su funcionamiento para la detección de la segregación química en el acero, se determinaron diferentes expresiones matemáticas a partir de la regresión lineal entre el porcentaje de carbono y el potencial de Seebeck (S), las cuales, se muestran a continuación:

$$\%C = -0.48001(S_{\Delta T=45^{\circ}C}) + 0.89244 \quad (43)$$

$$\%C = -0.70824(S_{\Delta T=35^{\circ}C}) + 0.91414 \quad (44)$$

$$\%C = -0.84726(S_{\Delta T=25^{\circ}C}) + 0.90278 \quad (45)$$

$$\%C = -1.33381(S_{\Delta T=15^{\circ}C}) + 0.89995 \quad (46)$$

$$\%C = -0.08758(S_{\%IACS}) + 1.64315 \quad (47)$$

Nuevamente, se obtuvieron valores de potencial de Seebeck (S) en las diferentes zonas de análisis Z1 – Z9 variando el gradiente térmico, cuyos resultados se detallan en la **Tabla 4.8**

Tabla 4.8 Valores de potencial termoelectrico absoluto ($\mu V/^{\circ}C$) para validación de la técnica.

$S_{\Delta T=45^{\circ}C}$	$S_{\Delta T=35^{\circ}C}$	$S_{\Delta T=25^{\circ}C}$	$S_{\Delta T=15^{\circ}C}$
0.1901	0.1587	0.1290	0.0868
0.1899	0.1614	0.1154	0.0699
0.1900	0.1583	0.1206	0.0708
0.1901	0.1603	0.1282	0.0697
0.1901	0.1614	0.1364	0.0676
0.1902	0.1623	0.1227	0.0868
0.1900	0.1559	0.1325	0.0684
0.1899	0.1613	0.1328	0.1003
0.1901	0.1598	0.1232	0.0864
0.1900	0.1604	0.1327	0.0946

A través de los valores de potencial termoelectrico absoluto o de Seebeck de la tabla anterior y las expresiones de regresión lineal (43 - 47), se determinaron diferentes porcentajes de carbono predictivos utilizando la técnica no destructiva por potencial termoelectrico. Cabe

destacar, que únicamente se realizó la predicción del contenido de carbono sin considerar a los elementos silicio, fósforo y manganeso a pesar de también ser segregantes. Esto fue debido a que el carbono es el elemento de mayor influencia tanto en el cambio en el potencial termoeléctrico, demostrado previamente mediante la regla de Gorter – Nordheim, así como también en la relación de fases perlita / ferrita, de igual modo demostrado previamente utilizando JMatPro™.

En la **Tabla 4.9**, se muestra la comparación entre los valores de porcentaje de carbono determinados mediante predicción y valores reales recabados a través de espectrometría de emisión óptica. Los resultados indicaron que la técnica no destructiva por potencial termoeléctrico posee la capacidad de determinar con precisión el contenido de carbono en el acero. Es notable la semejanza numérica entre los datos numéricos reales respecto a las predicciones.

Tabla 4.9 Mediciones de potencial termoeléctrico a diferentes gradientes de temperatura para la evaluación

No. Análisis	% C Real (y_i)	% C (y_i^p) $S_{\Delta T=15^\circ C}$	% C (y_i^p) $S_{\Delta T=25^\circ C}$	% C (y_i^p) $S_{\Delta T=35^\circ C}$	% C (y_i^p) $S_{\Delta T=45^\circ C}$
1	0.803	0.8012	0.8017	0.7935	0.7842
2	0.805	0.8013	0.7998	0.8050	0.8067
3	0.806	0.8012	0.8020	0.8006	0.8055
4	0.802	0.8012	0.8006	0.7942	0.8070
5	0.801	0.8012	0.7998	0.7872	0.8098
6	0.801	0.8011	0.7992	0.7989	0.7841
7	0.802	0.8012	0.8037	0.7906	0.8087
8	0.802	0.8013	0.7999	0.7903	0.7662
9	0.804	0.8012	0.8010	0.7984	0.7847
10	0.802	0.8013	0.8005	0.7904	0.7738

A pesar de lo anterior, una manera formal de conocer la semejanza entre la información de carácter experimental y la predicción es a través del cálculo de la raíz cuadrada del cuadrado medio del error o *RMSE* por sus siglas en inglés *Root Mean Square Error*, la cual, establece la diferencia entre el valor real (y_i), para este caso el porcentaje de carbono de espectrometría, y el valor de predicción obtenido por potencial termoeléctrico (y_i^p). La simple diferencia entre los términos ($y_i - y_i^p$), es conocida simplemente como error, al elevarse al cuadrado se hace más notoria la diferencia entre los valores sin importar cuál es mayor, al dividirse entre el número total

de observaciones (N) se obtiene la media aritmética de dicha diferencia, y finalmente, la raíz cuadrada de las operaciones anteriores asegura que el resultado numérico tenga las unidades originales del fenómeno en estudio, para este caso el porcentaje de carbono. A continuación, se muestra la expresión matemática que define la RMSE:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (y_i - y_i^p)^2} \quad (48)$$

A continuación, mediante una gráfica de barras en la **Figura 4.22**, se muestra la tendencia de la raíz cuadrada del cuadrado medio del error a diferentes gradientes de temperatura en la técnica por potencial termoelectrico. Los resultados mostraron una notable disminución del error a medida que el gradiente de temperatura fue en incremento, por lo tanto, el gradiente térmico entre la punta caliente de oro y la punta fría de cobre que proporciona la mejor precisión para la detección de la segregación de carbono es de 45°C . Es posible constatar lo mencionado comparando visualmente los datos numéricos de la **Tabla 4.8**, en la segunda y tercera columna, nótese la semejanza numérica entre ellas.

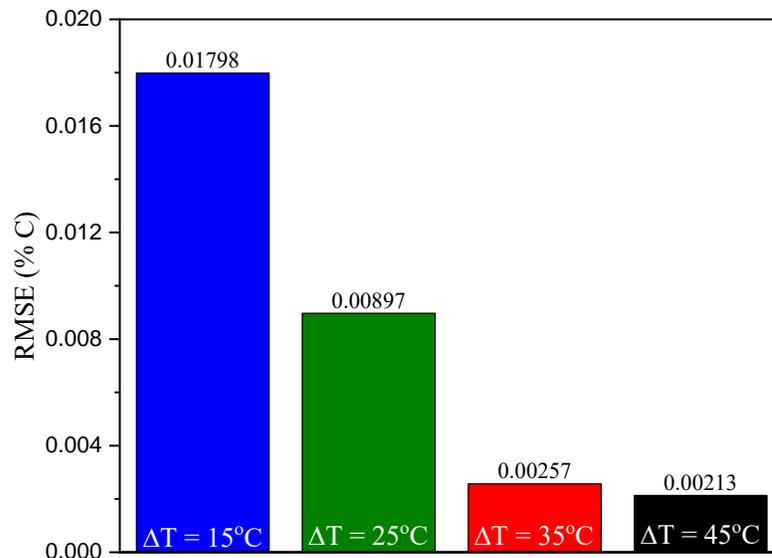


Figura 4.22 Raíz cuadrada del cuadrado medio del error para la detección de carbono mediante potencial termoelectrico.

Utilizando los modelos de regresión anteriores, se construyó un programa en LabView para determinar la segregación de carbono en el acero a partir de los valores de potencial

termoeléctrico variando el gradiente de temperatura entre sus electrodos o puntas, es notable que a mayor gradiente térmico mejor es la predicción. También se muestra que la técnica de corrientes de eddy realiza una predicción de menor exactitud respecto a la metodología anterior. Por lo tanto, el uso de la técnica no destructiva de potencial de Seebeck en combinación con un programa de computadora como que se muestra en la **Figura 2.23** puede ser de utilidad como herramienta de control de calidad en la industria manufacturera de acero.

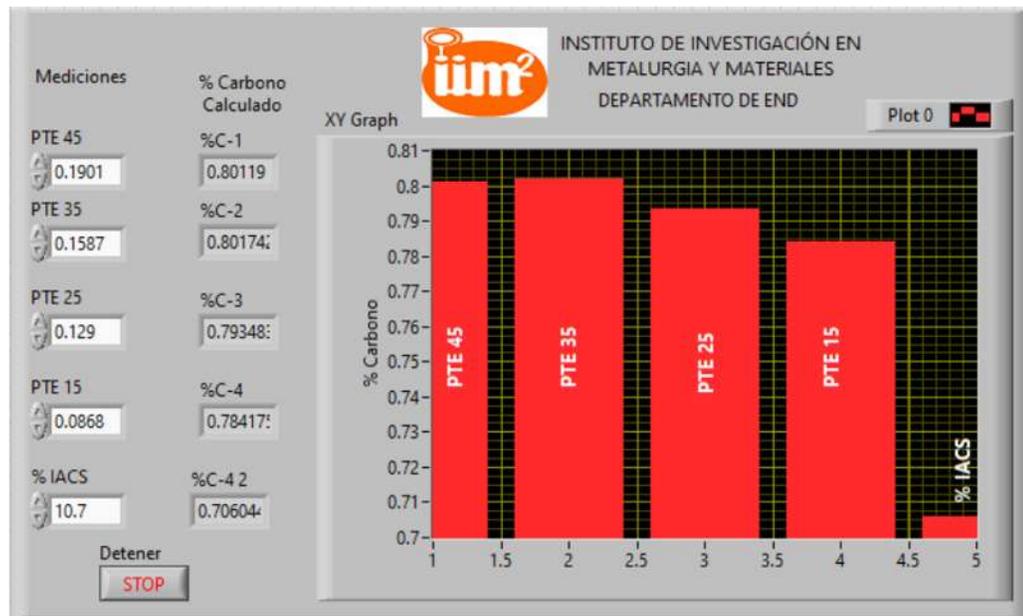


Figura 4.22 Programa de computadora para evaluar la segregación química a partir del potencial termoeléctrico y corrientes de eddy.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

- A través del análisis químico por espectrometría óptica de los tres cortes del lingote de acero colado y su respectivo análisis de datos, se determinó que los elementos que tienden a segregar hacia en centro del lingote son: C, Si, P y Mn.
- Utilizando el software JMatPro y el cálculo del coeficiente de partición de equilibrio, se dictaminó que el Si, C, P y Mn son elementos que poseen una elevada tendencia a segregar, lo cual, proporcionó respaldo teórico a los resultados experimentales de análisis químico por espectrometría óptica.
- El análisis microestructural por microscopía óptica y electrónica de barrido brindó la suficiente evidencia del efecto de la segregación química durante la solidificación del acero, ya que el centro del lingote (Z5) la microestructura fue totalmente perlítica mientras que en las periferias (Z1 - Z5) se encontró una mezcla de ferrita proeutectoide y perlita. Esto se verificó de igual modo mediante la cuantificación de fases.
- La variación de la microestructura por efecto de la segregación ejerció de igual modo influencia en la heterogeneidad de las propiedades mecánicas del lingote, siendo en el centro (Z5) notablemente más duro respecto a las periferias (Z1 - Z5).
- Mediante la técnica no destructiva por ultrasonido, se determinaron las velocidades de onda longitudinal y de corte, cuyos valores fueron inferiores en la región de segregación del lingote (Z5). También el módulo de Young y de corte mostraron ser heterogéneos en el acero debido al fenómeno de la segregación.
- Los resultados de las propiedades elásticas obtenidas a través de JMatPro™ y el diseño de experimentos factorial 2^k demostraron que el carbono es el elemento que ejerce mayor influencia en la modificación en el módulo de Young y de corte, lo cual, obedece a las curvas de Condón – Morse.
- La caracterización no destructiva por corrientes inducidas o de eddy mostró ser sensible a los cambios de conductividad eléctrica por efecto de la segregación de elementos químicos en el acero. Se determinó que la segregación de carbono produce un cambio del ángulo de fase en el plano de impedancia eléctrica. A su vez, la saturación de elementos químicos en el centro del lingote (Z5) generó la disminución de la conductividad eléctrica de dicha zona.

- La disminución de la conductividad está asociada directamente con la segregación de elementos químicos, la cual, es gobernada por la regla de Matthiesen – Nordheim. Los datos de conductividad experimentales concordaron con la simulación en JMatPro™ y lo reportado en la literatura.
- El diseño de experimentos estadísticos 2^k demostró que el carbono es el elemento químico segregante que posee mayor efecto en los cambios de conductividad eléctrica en el acero. Dado esto, se dedujo el siguiente mecanismo: a mayor segregación de carbono, el porcentaje de perlita tiende a incrementar y la de ferrita a disminuir, produciendo así la disminución en la conductividad eléctrica, y viceversa.
- Las lecturas efectuadas a través de la técnica no destructiva por potencial termoeléctrico revelaron que el potencial de Seebeck tiende a ser menor en la región de solidificación (Z5) respecto a sus periferias (Z1 – Z9). Esta disminución en el valor del potencial de Seebeck se explica bien a través de la regla de Gorter – Nordheim, la cual establece que el aumento de la saturación de elementos en la aleación produce la disminución del potencial termoeléctrico.
- La correlación estadística mediante el coeficiente de Pearson entre la segregación de C, Si, P y Mn, así como las diferentes técnicas no destructivas, reveló que todas ellas poseen la capacidad de detectar la segregación en el acero, sin embargo, para el caso del ultrasonido; al no encontrar un principio causal como es el caso de corrientes de eddy con la regla de Matthiesen – Nordheim, o del potencial termoeléctrico la regla de Gorter – Nordheim, esta queda descartada.
- Al incrementar el gradiente térmico entre la punta caliente y fría de la técnica por potencial termoeléctrico, se determinó que la raíz cuadrada de cuadrado medio del error tiende a disminuir, mejorando así la sensibilidad del instrumento a la detección de la segregación.
- Finalmente, queda establecido que acorde a los análisis de carácter químico, de dureza, microestructural y estadístico, la mejor alternativa para evaluar de forma cuantitativa la segregación química en sustitución al macroataque por ASTM E-381 es la prueba no destructiva por potencial termoeléctrico con un gradiente térmico entre sus puntas de 45°C.

CAPÍTULO VI. REFERENCIAS

- [1] T. Watari, K. Nansai, and K. Nakajima, “Major metals demand, supply, and environmental impacts to 2100: A critical review,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 164, no. June 2020, p. 105107, 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.105107.
- [2] E. M. Outlook, “Report Economic and Steel Market Outlook 2024-2025,” *The European Steel Association*, no. February 2024, 2024.
- [3] F. Guo, X. Wang, J. Wang, R. D. K. Misra, and C. Shang, “The significance of central segregation of continuously cast billet on banded microstructure and mechanical properties of section steel,” *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 1, 2020, doi: 10.3390/met10010076.
- [4] T. Pikkarainen, V. Vuorenmaa, I. Rentola, M. Leinonen, and D. Porter, “Effect of superheat on macrostructure and macrosegregation in continuous cast low-alloy steel slabs,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 117, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1757-899X/117/1/012064.
- [5] Y. Ji, H. Tang, P. Lan, C. Shang, and J. Zhang, “Effect of Dendritic Morphology and Central Segregation of Billet Castings on the Microstructure and Mechanical Property of Hot-Rolled Wire Rods,” *Steel Res Int*, vol. 88, no. 8, pp. 1–14, 2017, doi: 10.1002/srin.201600426.
- [6] J. Falkus, K. Miłkowska-Piszczyk, P. Krajewski, and T. Ropka, “Method of verification of carbon segregation ratio determined with experimental methods,” *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 4, 2020, doi: 10.3390/met10040499.
- [7] H. Zhong, Y. Tan, H. Li, X. Mao, and Q. Zhai, “The effect of high superheat on the solidification structure and carbon segregation of ferrite-based alloy,” *TMS Annual Meeting*, vol. 1, no. March 2020, pp. 215–221, 2012, doi: 10.1002/9781118356074.ch29.
- [8] F. C. Merton, *Solidification Processing*. 1974.
- [9] F. C. Campbell, “© 2008 ASM International. All Rights Reserved. Elements of Metallurgy and Engineering Alloys (#05224G) www.asminternational.org,” *ASM International*, vol. 83, no. 1, p. 317, 2008, doi: 10.1016/j.phpro.2010.08.024.
- [10] Y. Ji, Y. Li, S. Li, X. Zhang, and J. Zhang, “Central segregation of high-carbon steel billet and its heredity to the hot-rolled wire rods,” *TMS Annual Meeting*, vol. 0, no. CONF CODEN NUMBER, pp. 625–633, 2016, doi: 10.1002/9781119274643.ch77.
- [11] P. Palit, S. Das, and J. Mathur, “Metallurgical investigation of wire breakage of tyre bead grade,” *Case Stud Eng Fail Anal*, vol. 4, pp. 83–87, 2015, doi: 10.1016/j.csefa.2015.09.003.

- [12] S. K. Dhua, C. D. Singh, and A. Ray, “Metallurgical investigation into the causes of premature failure of high-carbon steel wire rods during hot rolling,” *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 5, no. 4, pp. 67–73, 2005, doi: 10.1361/154770205X55081.
- [13] Y. Kanetsuki, N. Ibaraki, and S. Ashida, “Effect of Cobalt Addition on Transformation Behavior and Drawability of Hypereutectoid Steel Wire,” *ISIJ International*, vol. 31, no. 3, pp. 304–311, 1991, doi: 10.2355/isijinternational.31.304.
- [14] L. Liu, J. Sun, and H. Wang, “Failure analysis procedure of steel wire drawing fracture,” *13th International Conference on Fracture 2013, ICF 2013*, vol. 2, pp. 1641–1647, 2013.
- [15] ASTM-E381 Standard Method of Macroetch Testing Steel Bars, Billets, Blooms and Forgings.” 2006.
- [16] H. Charles, *Handbook of Nondestructive Evaluation*, vol. 4, no. 1. USA: McGraw-Hill, 2003.
- [17] A. Vary, “Ultrasonic Measurement of Material Properties,” *Research Techniques in Nondestructive Testing Vol. 4*, vol. 7, no. 6, pp. 159–204, 1980.
- [18] H. Shaikh *et al.*, “Use of eddy current testing method in detection and evaluation of sensitisation and intergranular corrosion in austenitic stainless steels,” *Corros Sci*, vol. 48, no. 6, pp. 1462–1482, 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.05.017.
- [19] M. P. Arenas *et al.*, “Novel austenitic steel ageing classification method using eddy current testing and a support vector machine,” *Measurement (Lond)*, vol. 127, no. September 2017, pp. 98–103, 2018, doi: 10.1016/j.measurement.2018.05.101.
- [20] M. K. S. Kahrobaee, “Quantitative measuring of perlite in carbon steels using electromagnetic sensor,” *International Journal of ISSI*, 2010.
- [21] H. Carreon, “Thermoelectric non-destructive texture characterization in Ti-6Al-4V,” *NDT and E International*, vol. 39, no. 6, pp. 433–440, 2006, doi: 10.1016/j.ndteint.2006.01.001.
- [22] Y. Kawaguchi and S. Yamanaka, “Applications of thermoelectric power measurement to deterioration diagnosis of nuclear material and its principle,” *J Nondestr Eval*, vol. 23, no. 2, pp. 65–76, 2004, doi: 10.1023/b:jone.0000045221.71155.14.
- [23] Y. Kawaguchi and S. Yamanaka, “Mechanism of the change in thermoelectric power of cast duplex stainless steel due to thermal aging,” *J Alloys Compd*, vol. 336, no. 1–2, pp. 301–314, 2002, doi: 10.1016/S0925-8388(01)01897-7.
- [24] T. George, *Steel Heat Treatment Metallurgy and Technologies*, Second Edi. Portland State University: Taylor and Francis Group, 2007.

- [25] R. B. Chandra, R. Kumar, and D. Nayak, *Phase Transformations and Heat Treatments of Steels*. CRC Press, 2020.
- [26] J. R. Davis, *Alloying - Understanding the basics*. Ohio: ASM International, 2001.
- [27] U. C. Jindal, *Material Science and Metallurgy*. India: Pearson, 2012.
- [28] S. Avner, “Introducción a la Metalurgia Física.” McGraw-Hill, 1988.
- [29] T. George, *Steel Heat Treatment Metallurgy and Technologies*, Second Edi. Portland State University: Taylor and Francis Group, 2007.
- [30] D. G.J., *SOLIDIFICATION AND CASTING*. London: APPLIED SCIENCE PUBLISHERS LTD, 1973. doi: 10.2320/material1962.26.687.
- [31] K. D. H. Bhadeshia, *Theory of Transformation in Steels*. Taylor and Francis Group, 2021.
- [32] I. A. Bataev, A. A. Bataev, V. G. Burov, Y. S. Lizunkova, and E. E. Zakharevich, “Structure of Widmanstätten crystals of ferrite and cementite,” *Steel in Translation*, vol. 38, no. 8, pp. 684–687, 2008, doi: 10.3103/S0967091208080251.
- [33] H. Colpaert, “Metallography of steels: interpretation of structure and the effects of processing.” ASM International, p. 700, 2018.
- [34] O. P. Modi, N. Deshmukh, D. P. Mondal, A. K. Jha, A. H. Yegneswaran, and H. K. Khaira, “Effect of interlamellar spacing on the mechanical properties of 0.65% C steel,” *Mater Charact*, vol. 46, no. 5, pp. 347–352, 2001, doi: 10.1016/S1044-5803(00)00113-3.
- [35] J. Toribio and E. Ovejero, “Effect of cumulative cold drawing on the pearlite interlamellar spacing in eutectoid steel,” *Scr Mater*, vol. 39, no. 3, pp. 323–328, 1998, doi: 10.1016/S1359-6462(98)00166-3.
- [36] B. Bhattacharya, T. Bhattacharyya, and A. Halder, “Influence of Microstructure on the Mechanical Properties of a Pearlitic Steel,” *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci*, vol. 51, no. 7, pp. 3614–3626, 2020, doi: 10.1007/s11661-020-05793-2.
- [37] M. Wang, F. Zhang, and Z. Yang, “Effects of alloying elements and cooling rates on the high-strength pearlite steels,” *Materials Science and Technology*, vol. 0, no. 0, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1080/02670836.2017.1312209.
- [38] D. Jorge Badiola, A. Iza Mendia, J. M. Rodríguez Ibabe, and B. López, “Influence of thermomechanical processing on the austenite-pearlite transformation in high carbon vanadium microalloyed steels,” *ISIJ International*, vol. 50, no. 4, pp. 546–555, 2010, doi: 10.2355/isijinternational.50.546.

- [39] I. Dey, S. K. Ghosh, and R. Saha, “Effects of cooling rate and strain rate on phase transformation, microstructure and mechanical behaviour of thermomechanically processed pearlitic steel,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 2685–2698, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.04.006.
- [40] C. D. B. Keith. Baker, *The Making Shaping and Treating of Steel*, vol. 11. 1998.
- [41] M. C. Flemings, “Our understanding of macrosegregation: Past and present,” *ISIJ International*, vol. 40, no. 9, pp. 833–841, 2000, doi: 10.2355/isijinternational.40.833.
- [42] G. Krauss, “Solidification, Segregation, and Banding in Carbon and Alloy Steels,” *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, vol. 34, no. 6, pp. 781–792, 2003, doi: 10.1007/s11663-003-0084-z.
- [43] C. Bruce, “Principles of Solidification.” John Wiley and Sons, 1964.
- [44] A. Ghosh, “Segregation in cast products,” *Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences*, vol. 26, no. 1–2, pp. 5–24, 2001, doi: 10.1007/BF02728476.
- [45] S. K. Choudhary and S. Ganguly, “Morphology and segregation in continuously cast high carbon steel billets,” *ISIJ International*, vol. 47, no. 12, pp. 1759–1766, 2007, doi: 10.2355/isijinternational.47.1759.
- [46] W. Wang, Z. bing Hou, Y. Chang, and J. hai Cao, “Effect of superheat on quality of central equiaxed grain zone of continuously cast bearing steel billet based on two-dimensional segregation ratio,” *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 25, no. 1, pp. 9–18, 2018, doi: 10.1007/s42243-017-0006-y.
- [47] H. Jacobi and K. Schwerdtfeger, “Dendrite morphology of steady state unidirectionally solidified steel,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 7, no. 6, pp. 811–820, 1976, doi: 10.1007/BF02644078.
- [48] T. P. Battle and R. D. Pehlke, “Equilibrium Partition Coefficients in Iron-Based Alloys.”
- [49] B. Ennis, “A review of the effects of chemical and phase segregation on the mechanical behaviour of multi-phase steels,” 2014. [Online]. Available: www.copyright.com.
- [50] N. L. Chabot, E. A. Wollack, W. F. McDonough, R. D. Ash, and S. A. Saslow, “Experimental determination of partitioning in the Fe-Ni system for applications to modeling meteoritic metals,” *Meteorit Planet Sci*, vol. 52, no. 6, pp. 1133–1145, Jun. 2017, doi: 10.1111/maps.12864.
- [51] Y. O. N. Murai and K. Ogl, “Partition Coefficients of Alloying and Eutectic Phases of Chromium Elements to Primary Austenite Irons for Rolls.”

- [52] “ASTM E-381-01 Standard Method of Macroetch Testing Steel Bars, Billets , Blooms , and Forgings”.
- [53] J. B. S. Caleb, “An Automated Quantitative Assessment of Slab Centerline Segregation Using Image Analysis,” *AIST IRON & STEEL TECHNOLOGY*, 2020.
- [54] “ASTM E-1316 Standard Terminology for Nondestructive Examinations”, doi: 10.1520/E1316-23.
- [55] H. Charles, *Handbook of Nondestructive Evaluation*, vol. 4, no. 1. USA: McGraw-Hill, 2003.
- [56] W. Mendoza, “Práctica Recomendada: SNT-TC-1A 2020 CALIFICAIÓN Y CERTIFICAIÓN DE PERSONAL EN PRUEBAS NO DESTRUCTIVAS.,” p. 283, 2020.
- [57] J. Krautkrämer and H. Krautkrämer, *Ultrasonic Testing of Materials*. Springer Berlin Heidelberg, 1990. doi: 10.1007/978-3-662-10680-8.
- [58] Creus Antonio, *Instrumentación Industrial*. Alfaomega, 2010.
- [59] J. T. Raj Baldev, *Practical Non-Destructive Testing*. Alpha Science International, 2008.
- [60] M. B. W. G. Moore Mark, *Guidelines for Ultrasonic Inspection of Hanger Pins*. Office of Infrastructure Research and Development, 2004.
- [61] A. Vary, “Ultrasonic Measurement of Material Properties,” *Research Techniques in Nondestructive Testing Vol. 4*, vol. 7, no. 6, pp. 159–204, 1980.
- [62] P. O. Moore, *Nondestructive testing handbook*, vol. 10. American Society for Nondestructive Testing.
- [63] A. Vary, “Ultrasonic Measurement of Material Properties”, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/4670461>
- [64] S. S. Kalpakjian Serope, *Manufacturing Processes for Engineering Materials*. Global Edition, 2023.
- [65] T. Łukomski and T. Stepinski, “Steel hardness evaluation based on ultrasound velocity measurements,” *Insight: Non-Destructive Testing and Condition Monitoring*, vol. 52, no. 11, pp. 592–596, 2010, doi: 10.1784/insi.2010.52.11.592.
- [66] S. Y. Hsia and Y. T. Chou, “Assessing the hardness of quenched medium steel using an ultrasonic nondestructive method,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/684836.

- [67] H. Carreón, G. Barrera, C. Natividad, M. Salazar, and A. Contreras, "Relation between hardness and ultrasonic velocity on pipeline steel welded joints," *Nondestructive Testing and Evaluation*, vol. 31, no. 2, pp. 97–108, 2016, doi: 10.1080/10589759.2015.1074231.
- [68] H. Sun, P. Ramuhalli, and R. E. Jacob, "Machine learning for ultrasonic nondestructive examination of welding defects: A systematic review," *Ultrasonics*, vol. 127. Elsevier B.V., Jan. 01, 2023. doi: 10.1016/j.ultras.2022.106854.
- [69] J. Zhang, Y. Song, X. Li, and C. H. Zhong, "Comparison of Experimental Measurements of Material Grain Size Using Ultrasound," *J Nondestr Eval*, vol. 39, no. 2, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1007/s10921-020-00675-4.
- [70] V. L. de A. Freitas, V. H. C. de Albuquerque, E. de M. Silva, A. A. Silva, and J. M. R. S. Tavares, "Nondestructive characterization of microstructures and determination of elastic properties in plain carbon steel using ultrasonic measurements," *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, no. 16–17, pp. 4431–4437, 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.03.090.
- [71] T. Gusarova *et al.*, "Ultrasonic testing for the internal quality evaluation of cast steel products Summary Key Words," no. June, pp. 15–19, 2015.
- [72] A. B. Bouda, R. Halimi, and W. Djerir, "Détermination du taux de carbone par ultrasons ultrasonic determination of carbon content."
- [73] B. Ahn and S. S. Lee, "Effect of microstructure of low carbon steels on ultrasonic attenuation," *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, vol. 47, no. 3, pp. 620–629, 2000, doi: 10.1109/58.842049.
- [74] J. B. Wiskel, J. Kennedy, D. G. Ivey, and H. Henein, "Ultrasonic Velocity Evaluation of Three Grades of Heat-Treated Steel."
- [75] B. P. C. Rao, "Eddy Current Testing: Basics," *Journal of Nondestructive testing & Evaluation*, vol. 10, pp. 7–16, 2011.
- [76] S. S. Udpa and P. O. Moore, *Electromagnetic testing*. American Society for Nondestructive Testing, 2004.
- [77] Nagy B. Peter, *Electromagnetic Nondestructive Evaluation*. Cincinnati University, 1998.
- [78] Cheng David, *Fundamentals of Engineering Electromagnetics*. PEARSON Prentice Hall, 1998.
- [79] H. D. E., "Eddy Current Testing Theory and Practice." The American Society for Nondestructive Testing, 1995.

- [80] M. K. Kahrobaee, S, “Quantitative measuring of pearlite in carbon steels using electromagnetic sensor,” *International Journal of ISSI*, no. March 2014, 2010.
- [81] L. K. Kogan, A. P. Nichipuruk, and L. D. Gavrilova, “Effect of the carbon content on the magnetic and electric properties of thermally treated carbon steels and the possibilities of testing the quality of tempering of articles produced from them via the eddy-current method,” *Russian Journal of Nondestructive Testing*, vol. 42, no. 9, pp. 616–629, 2006, doi: 10.1134/S1061830906090063.
- [82] M. S. Amiri and M. Kashefi, “Investigation of variables affecting impedance plane in Eddy current testing of carburized steels,” *J Mater Eng Perform*, vol. 20, no. 3, pp. 476–480, 2011, doi: 10.1007/s11665-010-9697-y.
- [83] I. M. O. A. Costa, C. Mesplont, J. Bouquerel, and J.-B. Vogt, “Relations between microstructure and hardness of plain carbon steels using eddy current technique,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 859, p. 012005, 2020, doi: 10.1088/1757-899x/859/1/012005.
- [84] D. Mercier, J. Lesage, X. Decoopman, and D. Chicot, “Eddy currents and hardness testing for evaluation of steel decarburizing,” *NDT and E International*, vol. 39, no. 8, pp. 652–660, 2006, doi: 10.1016/j.ndteint.2006.04.005.
- [85] KASAP S. O., *Principles of Electronic Materials*. McGrawHill.
- [86] McDonald D.K.C, *Thermoelectricity an Introduction to the Principles*. DOVER PUBLICATIONS, 2006.
- [87] C. C. Sorrell, S. Sugihara, J. Nowotny, and I. Terasaki, *Introduction to thermoelectricity*. 2011. doi: 10.1533/9781845690815.3.339.
- [88] D. Rowe and C. Bhandari, *CRC Handbook of THERMOELECTRICS*. 1995. doi: 10.1201/9781420049718.ch5.
- [89] H. Carreon, “Thermoelectric non-destructive texture characterization in Ti-6Al-4V,” *NDT and E International*, vol. 39, no. 6, pp. 433–440, 2006, doi: 10.1016/j.ndteint.2006.01.001.
- [90] D. Benkirat, P. Merle, and R. Borrelly, “Effects of precipitation on the thermoelectric power of iron-carbon alloys,” *Acta Metallurgica*, vol. 36, no. 3, pp. 613–620, 1988, doi: 10.1016/0001-6160(88)90094-6.
- [91] F. G. Caballero, C. Capdevila, L. F. Alvarez, and C. García de Andrés, “Thermoelectric power studies on a martensitic stainless steel,” *Scr Mater*, vol. 50, no. 7, pp. 1061–1066, 2004, doi: 10.1016/j.scriptamat.2003.12.017.
- [92] A. I. Soldatov, A. A. Soldatov, M. A. Kostina, and O. A. Kozhemyak, “Experimental studies of thermoelectric characteristics of plastically deformed steels ST3, 08KP and

- 12H18N10T,” *Key Eng Mater*, vol. 685, pp. 310–314, 2016, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.685.310.
- [93] H. Carreon, “Thermoelectric detection of fretting damage in aerospace materials,” *Russian Journal of Nondestructive Testing*, vol. 50, no. 11, pp. 684–692, Nov. 2014, doi: 10.1134/S1061830914110102.
- [94] I. Dey, S. K. Ghosh, and R. Saha, “Effects of cooling rate and strain rate on phase transformation, microstructure and mechanical behaviour of thermomechanically processed pearlitic steel,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 2685–2698, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.04.006.
- [95] R. Rana and C. Liu, “Thermoelectric power in low-density interstitial-free iron-aluminium alloys,” *Philos Mag Lett*, vol. 93, no. 9, pp. 502–511, 2013, doi: 10.1080/09500839.2013.813981.
- [96] Y. Kawaguchi and S. Yamanaka, “Applications of thermoelectric power measurement to deterioration diagnosis of nuclear material and its principle,” *J Nondestr Eval*, vol. 23, no. 2, pp. 65–76, 2004, doi: 10.1023/b: jone.0000045221.71155.14.
- [97] R. B. A. Brahmey, “Manganese enrichment of cementite and solubility of carbon in low carbon steels investigated by thermoelectric power measurements.” 1994.
- [98] Y. Kawaguchi and S. Yamanaka, “Mechanism of the change in thermoelectric power of cast duplex stainless steel due to thermal aging,” *J Alloys Compd*, vol. 336, no. 1–2, pp. 301–314, 2002, doi: 10.1016/S0925-8388(01)01897-7.
- [99] L. M. Suave *et al.*, “Impact of Thermomechanical Aging on Alloy 625 High Temperature Mechanical Properties,” *8th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives*, no. SEPTEMBER, pp. 317–331, 2014, doi: 10.1002/9781119016854.ch26.
- [100] M. Perez, V. Massardier, and X. Kleber, “Thermoelectric power applied to metallurgy: Principle and recent applications,” *International Journal of Materials Research*, vol. 100, no. 10, pp. 1461–1465, 2009, doi: 10.3139/146.110198.
- [101] L. Simonet, X. Kleber, F. Fouquet, and S. SAILLET, “Characterization of Segregated Areas in Ferritic Steels by Thermoelectric Power Measurement,” *European Conference in NDE*, pp. 1–9, 2006.
- [102] X. Kleber and I. De Lyon, “Surface and Subsurface Metallic Inclusions Detected using Hot Tip Thermoelectric Power Measurements,” pp. 1–8, 2006.
- [103] N. Lavaire, V. Massardier, and J. Merlin, “Quantitative evaluation of the interstitial content (C and/or N) in solid solution in extra-mild steels by thermoelectric power measurements,” *Scr Mater*, vol. 50, no. 1, pp. 131–135, 2004, doi: 10.1016/j.scriptamat.2003.09.007.

- [104] High Carbon Steel AISI 1080 Standard, *American Iron & Steel Institute*.
- [105] ASTM E92-82 Vickers Hardness of Metallic Materials, *American Society for Testing and Materials*.
- [106] ASTM E 415-2014 Standard Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry, *American Society for Testing and Materials*.
- [107] M. C. Flemings, “Our understanding of macrosegregation: Past and present,” *ISIJ International*, vol. 40, no. 9, pp. 833–841, 2000, doi: 10.2355/isijinternational.40.833.
- [108] F. C. Merton, *Solidification Processing*. 1974.
- [109] L. Gui, M. Long, D. Chen, J. Zhao, Q. Wang, and H. Duan, “Thermodynamic study on the solute partition coefficients on L/δ and $L/\delta+\gamma$ phase interfaces for 1215 high-sulfur steel solidification by orthogonal design,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 1, pp. 89–103, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.10.033.
- [110] J. R. Davis, *Alloying - Understanding the basics*. Ohio: ASM International, 2001.
- [111] P. Palit, S. Das, and J. Mathur, “Metallurgical investigation of wire breakage of tyre bead grade,” *Case Stud Eng Fail Anal*, vol. 4, pp. 83–87, 2015, doi: 10.1016/j.csefa.2015.09.003.
- [112] L. Liu, J. Sun, and H. Wang, “Failure analysis procedure of steel wire drawing fracture,” *13th International Conference on Fracture 2013, ICF 2013*, vol. 2, pp. 1641–1647, 2013.
- [113] Y. Kanetsuki, N. Ibaraki, and S. Ashida, “Effect of Cobalt Addition on Transformation Behavior and Drawability of Hypereutectoid Steel Wire,” *ISIJ International*, vol. 31, no. 3, pp. 304–311, 1991, doi: 10.2355/isijinternational.31.304.
- [114] S. K. Dhua, C. D. Singh, and A. Ray, “Metallurgical investigation into the causes of premature failure of high-carbon steel wire rods during hot rolling,” *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 5, no. 4, pp. 67–73, 2005, doi: 10.1361/154770205X55081.
- [115] M. Wang, F. Zhang, and Z. Yang, “Effects of alloying elements and cooling rates on the high-strength pearlite steels,” *Materials Science and Technology*, vol. 0, no. 0, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1080/02670836.2017.1312209.
- [116] Y. Ji, Y. Li, S. Li, X. Zhang, and J. Zhang, “Central segregation of high-carbon steel billet and its heredity to the hot-rolled wire rods,” *TMS Annual Meeting*, vol. 0, no. CONF CODEN NUMBER, pp. 625–633, 2016, doi: 10.1002/9781119274643.ch77.
- [117] J. Zhang, Y. Song, X. Li, and C. H. Zhong, “Comparison of Experimental Measurements of Material Grain Size Using Ultrasound,” *J Nondestr Eval*, vol. 39, no. 2, Jun. 2020, doi: 10.1007/s10921-020-00675-4.

- [118] H. K. D. H. Bhadeshia, “Cementite,” *International Materials Reviews*, vol. 65, no. 1. Taylor and Francis Ltd., pp. 1–27, Jan. 02, 2020. doi: 10.1080/09506608.2018.1560984.
- [119] Callister William D., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. Jhon Wiley & Sons.
- [120] “Eddy Current Testing at Level 2: Manual for the Syllabi Contained in IAEA-TECDOC-628/Rev. 2, ‘Training Guidelines for Non-Destructive Testing Techniques.’”
- [121] P. Beneš, V. Průcha, J. Hájek, and V. Vítovec, “Possibility of Using Eddy Current Evaluation of the Heat Treatment of Steel,” 2019.
- [122] M. Grosso *et al.*, “Eddy current and inspection of coatings for storage tanks,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 7, no. 3, pp. 356–360, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.05.006.
- [123] IOWA STATE UNIVERSITY, Center for Nondestructive Evaluation, www.nde-ed.org.