



Efecto de los elementos residuales e impurezas en la ductilidad y mecanismos de fragilización en caliente de un acero de construcción 0.23C-0.9Mn-0.13Si

Tesis doctoral

Jessica Calvo Muñoz

Director: Dr. José María Cabrera Marrero
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica, UPC

Barcelona, febrero 2006

Índice

1. Introducción.....	1
2. Revisión bibliográfica	5
2.1. Proceso de colada continua para la producción de acero.....	5
2.2. Reciclaje de chatarra.....	7
2.2.1. Tipos de chatarra	8
2.2.2. Procesos para la reducción de elementos residuales	11
2.3. Ductilidad en caliente y su relación con la aparición de grietas	12
2.3.1. Evaluación de la ductilidad en caliente	13
2.3.1.1. Ensayo de tracción en caliente convencional.....	14
2.3.1.2. Ensayo de tracción en caliente con solidificación <i>in-situ</i>	15
2.3.2. Descripción de la curva de ductilidad y mecanismos de fragilización.....	17
2.3.2.1. Zona de comportamiento frágil.....	18
2.3.2.2. Alta ductilidad a altas temperaturas	20
2.3.2.3. Alta ductilidad a bajas temperaturas	21
2.3.2.4. Fragilidad a muy altas temperaturas.....	22
2.3.3. Factores que afectan a la ductilidad.....	23
2.3.3.1. Composición química del acero.....	23
2.3.3.2. Efecto de los elementos residuales.....	33
2.3.3.3. Microestructura.....	36
2.3.3.4. Variables del proceso.....	38
2.3.4. Otras formas de pérdida de la ductilidad en caliente.....	40
2.3.4.1. Hot shortness másico.....	40
2.3.4.2. Hot shortness superficial.....	41
2.4. Mecanismos de segregación.....	42
2.4.1. Técnicas para determinar segregaciones.....	42
2.4.2. Tipos de segregación.....	44
2.4.2.1. Microsegregaciones.....	44
2.4.2.2. Segregaciones intergranulares.....	46
2.4.2.3. Teoría de la segregación de equilibrio.....	46

2.4.2.4. Teoría de la segregación de no-equilibrio.....	48
2.4.3. Segregaciones de elementos residuales e impurezas en condiciones de colada continua	49
3. Material y Técnicas experimentales.....	53
3.1. Aceros estudiados.....	53
3.1.1. Acero industrial de chatarra reciclada.....	53
3.1.2. Acero limpio producido por electro-escoria.....	55
3.1.2.1. Fundamentos de la refusión por electro-escoria.....	55
3.1.2.2. Horno de refusión por electro-escoria.....	56
3.1.2.3. Procedimiento para la obtención del acero limpio.....	57
3.1.3. Temperaturas de transformación	59
3.2. Técnicas experimentales.....	59
3.2.1. Equipos de deformación en caliente.....	60
3.2.1.1. Sistema de ensayos de tracción y compresión en caliente CMEM.....	60
3.2.1.2. Ensayos llevados a cabo en el sistema de ensayos del CMEM...	66
3.2.1.3. Sistema de ensayos de tracción en caliente McGill.....	67
3.2.1.4. Ensayos llevados a cabo en el sistema de ensayos de McGill....	69
3.2.2. Tratamiento de los datos.....	72
3.3. Técnicas de caracterización.....	72
3.3.1. Microscopio óptica.....	73
3.3.1.1. Determinación del tamaño de grano.....	73
3.3.1.2. Caracterización microestructural.....	73
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido.....	74
3.3.3. Espectroscopía Auger.....	74
4. Efecto del ciclo térmico en la ductilidad en caliente.....	77
4.1. Efecto del ciclo térmico en el tamaño de grano del acero A1.....	78
4.2. Curvas de ductilidad en caliente en función del ciclo térmico.....	80
4.3. Mecanismos de fractura.....	81
4.3.1. Buena ductilidad a altas temperaturas.....	81
4.3.2. Valle de ductilidad.....	83
4.3.2.1. Fragilidad en la región austenítica.....	83

4.3.2.2. Fragilidad en la región bifásica de austenita más ferrita.....	90
5. Efecto de la estructura inicial (laminada o colada) en la ductilidad en Caliente.....	95
5.1. Efecto de la estructura inicial del material para recalentamientos a 1100°C.....	96
5.1.1. Tamaño de grano del acero A2	96
5.1.2. Curvas de ductilidad en caliente.....	98
5.1.3. Mecanismos de fractura.....	103
5.1.3.1. Fragilidad en la región austenítica.....	103
5.1.3.2. Fragilidad en la región bifásica de austenita más ferrita.....	106
5.2. Efecto de la estructura inicial del material para recalentamientos a 1330°C.....	108
5.2.1. Tamaño de grano del acero A2.....	108
5.2.2. Curvas de ductilidad en caliente.....	110
5.2.3. Mecanismos de fractura.....	116
5.2.3.1. Fragilidad en la región austenítica.....	117
5.2.3.2. Fragilidad en la región bifásica de austenita más ferrita.....	119
5.3. Curvas CHT de los aceros A1 y A2.....	121
6. Solidificación <i>in-situ</i> de las probetas.....	125
6.1. Curvas de ductilidad en condiciones de solidificación <i>in-situ</i>	126
6.2. Superficies de fractura y metalografías.....	131
6.2.1. Región austenítica.....	131
6.2.2. Región bifásica de austenita más ferrita.....	139
6.2.3. Curvas de fluencia.....	140
6.2.4. Efecto de la deformación en la región semi-sólida.....	143
7. Efecto de los elementos residuales.....	155
7.1. Solidificación <i>in-situ</i>	156
7.1.1. Curvas de ductilidad en caliente.....	156
7.1.2. Superficies de fractura.....	160
7.1.2.1. Comportamiento dúctil.....	161
7.1.2.2. Comportamiento frágil.....	162

7.2. Recalentamiento a 1100°C.....	169
7.2.1. Curvas de ductilidad en caliente.....	170
7.2.2. Fractografías.....	172
7.2.2.1. Comportamiento dúctil.....	172
7.2.2.2. Comportamiento frágil.....	173
7.2.3. Ensayos de compresión para determinar la presencia de ferrita.....	174
8. Papel de las segregaciones.....	181
8.1. Fractura interdendrítica.....	181
8.1.1. Estudio de las microsegregaciones.....	184
8.1.2. Fragilidad a muy altas temperaturas.....	192
8.1.3. Fragilidad durante el desdoblado.....	192
8.2. Fractura intergranular.....	194
8.2.1. Papel del S en la fractura intergranular.....	196
8.2.2. Papel del Sn en la fractura intergranular.....	197
9. Conclusiones.....	199
Bibliografía.....	203

Listado de Figuras

Figura 2. 1 Esquema del proceso de colada continua.....	6
Figura 2. 2 Diagrama de flujo del camino que sigue la chatarra en el proceso de producción de acero (valores en miles de Tm. Ejemplo en el mercado japonés).....	10
Figura 2. 3 Esquema del simulador termo-mecánico Gleeble.....	16
Figura 2. 4 Esquema del sistema de solidificación <i>in-situ</i> utilizado por Deprez <i>et al.</i>	17
Figura 2. 5 Curva de ductilidad típica de un acero C-Mn-Al.....	17
Figura 2. 6 Fragilización por la formación de una fina capa de ferrita inducida por deformación.....	19
Figura 2. 7 Fragilización por la formación de PFZ.....	19
Figura 2. 8 Deslizamiento en los límites de grano.....	20
Figura 2. 9 a) Modos de solidificación en los productos de colada continua y b) temperaturas características en el frente de solidificación direccional.....	23
Figura 2. 10 Efecto del contenido en C en la curva de ductilidad.....	24
Figura 2. 11 Relación entre la ductilidad y el tamaño de grano (D_v).....	26
Figura 2. 12 Estructura de los granos austeníticos en la capa solidificada a) altos y bajos contenidos, b) contenidos medios en C.....	27
Figura 2. 13 Efecto del Al en la ductilidad para aceros 0.16C-1.3Mn -0.015S-0.007N-0.03Nb ($P > 0.016\%$).....	30
Figura 2. 14 Efecto del %S para un acero C-Mn-Nb-Al a) probetas sometidas a un ciclo de recalentamiento y b) probetas coladas <i>in-situ</i>	32
Figura 2. 15 Isotermas ternarias ilustrando la influencia de diferentes elementos en la solubilidad del Cu en la austenita, a) según Melford, b) según Salter.....	34
Figura 2. 16 Efecto del Cu en la ductilidad de un acero 0.1C-1.3Mn-0.05Al-0.04Nb para probetas coladas <i>in-situ</i> y ensayadas en aire	35
Figura 2. 17 Efecto del Sn en la ductilidad en caliente para un acero 0.05C-0.6Mn con 0.1%Sn.....	36
Figura 2. 18 Esquema del ciclo térmico en la superficie del planchón durante la colada continua	39
Figura 2. 19 Ilustración del proceso Auger.....	43
Figura 2. 20 Diagrama de fases hipotético en el que k es constante.....	45

Figura 3. 1	Grietas transversales que aparecen en las esquinas de algunas palanquillas.....	54
Figura 3. 2	Esquema del proceso de refusión por electro-escoria (ESR).....	56
Figura 3. 3	Orientación de la solidificación en un lingote obtenido por ESR.....	56
Figura 3. 4	Proceso de refusión por electro-escoria para la producción del acero C.....	58
Figura 3. 5	Geometría y dimensiones del horno en (mm).....	61
Figura 3. 6	Geometría y dimensiones de las probetas a tracción para ser ensayadas en caliente.....	62
Figura 3. 7	Geometría de las mordazas aprovechando el plano de simetría.....	63
Figura 3. 8	Distribución de las tensiones a) en la zona en contacto con el cilindro transmisor de los esfuerzos b) en la zona en contacto con la probeta de tracción.....	64
Figura 3. 9	Montaje de las mordazas y del horno en la máquina de tracción.....	66
Figura 3. 10	Ciclo térmico aplicado a las probetas en el sistema CMEM.....	67
Figura 3. 11	Equipo experimental en McGill.....	68
Figura 3. 12	Ciclos térmicos aplicados a las probetas en el sistema de McGill a) recalentamiento a 1100°C, b) recalentamiento a 1330°C y c) fusión y solidificación <i>in-situ</i> ..	70
Figura 4. 1	Granos de austenita decorados con ferrita para medir el tamaño de grano del acero A1 a) tras un recalentamiento a 1100°C y b) tras un recalentamiento a 1330°C.....	79
Figura 4. 2	Distribución de los tamaños de grano para el acero A1 tras cada uno de los ciclos térmicos.....	79
Figura 4. 3	Curvas de ductilidad del acero A1 en función del ciclo térmico previo al ensayo.....	80
Figura 4. 4	Superficies de fractura del acero A1 ensayada a 1000°C tras a) recalentamiento a 1100°C, b) recalentamiento a 1330°C.....	82
Figura 4. 5	Metalografías de las probetas del acero A1 ensayadas a 1000°C tras un recalentamiento a a) 1100°C y b) 1330°C y atacadas con el reactivo 2.....	83
Figura 4. 6	Superficie de fractura de las probetas del acero A1 ensayadas a 900°C tras recalentamientos a 1100°C a) y c) y a 1330°C b) y d).....	84
Figura 4. 7	Metalografías de las probetas ensayadas a 900°C tras recalentamientos a a) 1000°C y b) 1330°C.....	85
Figura 4. 8	Superficie de fractura de las probetas del acero A1 ensayadas a 800°C tras recalentamientos a 1100°C a) y c) y 1330°C b) y d).....	86
Figura 4. 9	Metalografías de las probetas del acero A1 ensayadas a 800°C tras recalentamientos a 1100°C a) y c) y a 1330°C b) y d) utilizando el reactivo 1 para a) y b) y el reactivo 2 para c) y d).....	87

Figura 4. 10 Metalografía obtenida mediante SEM de la punta de una grieta intergranular en la que se ve ferrita a) y la existencia de algunas inclusiones b) en el límite de grano.....	88
Figura 4. 11 Superficies de fractura de las probetas de acero A1 ensayadas a 700°C tras un recalentamiento a 1100°C a) y c) y 1330°C b) y d).....	91
Figura 4. 12 Metalografía de las probetas de acero A1 ensayadas a 700°C tras un recalentamiento a a) 1100°C y b) 1330°C	91
Figura 4. 13 a) y b) Superficie de fractura de la probeta del acero A1 ensayada a 650°C tras un recalentamiento a 1330°C, c) espectro de las inclusiones halladas en la superficie	93
Figura 5. 1 Metalografía de una probeta de acero A2 con los límites de grano de austenita decorados con ferrita tras un recalentamiento a 1100°C	97
Figura 5. 2 Comparación de las distribuciones de tamaños de grano de los aceros A1 (colado) y A2 (laminado) tras recalentamiento de las probetas a 1100°C	97
Figura 5. 3 Curvas de ductilidad tras recalentamientos a 1100°C de los aceros A1 (colado) y A2 (laminado).....	98
Figura 5. 4 Metalografías de las probetas de acero A1 recalentadas a 1100°C y ensayadas a a) 1000°C y b) 900°C	99
Figura 5. 5 Curvas tensión-deformación a tracción del acero A2 de las temperaturas a las que se produce la transición dúctil-frágil tras recalentamientos de las probetas a 1100°C.....	100
Figura 5. 6 Metalografías de los MnS del a) acero A1 y b) acero A2 y de las segregaciones del c) acero A1 y d) acero A2 tras recalentamientos a 1100°C	102
Figura 5. 7 Superficie de fractura de las probetas del acero A2 ensayada tras un recalentamiento a 1100°C a a) 900°C y b) 1000°C	104
Figura 5. 8 Superficies de fractura de las probetas del acero A2 ensayadas tras un recalentamiento a 1100°C a a) 850°C y b) 800°C	105
Figura 5. 9 Metalografía de la probeta de acero A2 ensayada a 800 tras un recalentamiento a 1100°C.....	105
Figura 5. 10 Superficie de fractura de la probeta de acero A2 ensayada a 700°C tras un recalentamiento a 1100°C.....	106
Figura 5. 11 Metalografías de la probeta de acero A2 ensayada a 700°C tras un recalentamiento a 1100°C a) región cercana a la superficie de fractura y b) región lejos de la superficie de fractura.....	107
Figura 5. 12 Metalografía de la probeta recalentada a 1330°C con los límites decorados con ferrita para poder medir el tamaño de grano.....	109

Figura 5. 13 Distribución de los tamaños de grano de los aceros A1 (colado) y A2 (laminado) después de un recalentamiento a 1330°C.....	109
Figura 5. 14 Curvas de ductilidad tras recalentamientos a 1330°C de los aceros A1 (colado) y A2 (laminado).....	110
Figura 5. 15 Metalografía de probetas del acero A1 sometidas a recalentamientos a 1330°C y ensayadas a a) 1000°C y b) 900°C.....	111
Figura 5. 16 Curvas tensión-deformación a tracción del acero A2 de las temperaturas a las que se produce la transición dúctil-frágil tras recalentamientos de las probetas a 1330°C.....	112
Figura 5. 17 Metalografías de los MnS del a) acero A1 y b) acero A2 y de las segregaciones del c) acero A1 y d) acero A2 tras recalentamientos a 1330°C.....	113
Figura 5. 18 Superficie de fractura de la probeta del acero A2 ensayada a 900°C tras un recalentamiento a 1330°C.....	117
Figura 5. 19 Superficies de fractura de las probetas del acero A2 ensayadas tras un recalentamiento a 1330°C a a) 850°C y b) 800°C.....	118
Figura 5. 20 Metalografía de la probeta de acero A2 ensayada a 800 tras un recalentamiento a 1330°C.....	118
Figura 5. 21 Superficie de fractura de la probeta de acero A2 ensayada a 700°C tras un recalentamiento a 1330°C.....	119
Figura 5. 22 Metalografía de la probeta de acero A2 ensayada a 700°C tras un recalentamiento a 1330°C.....	120
Figura 5. 23 Superficie de fractura de la probeta de acero A2 ensayada a 650°C tras un recalentamiento a 1330°C.....	120
Figura 5. 24 Metalografía de la probeta de acero A2 ensayada a 650°C tras un recalentamiento a 1330°C.....	121
Figura 5. 25 Curvas CHT a) efecto de la estructura inicial del material y b) efecto de la velocidad de deformación para una probeta del acero A1.....	123
Figura 5. 26 Metalografía de la probeta ensayada mediante CHT y templada después de la caída <i>b</i> o <i>a'</i>	124
Figura 6. 1 Curvas de ductilidad para condiciones de solidificación <i>in-situ</i> de los aceros A1 y A2.....	126
Figura 6. 2 Fractografías de las probetas solidificadas <i>in-situ</i> y ensayadas a 1100°C de a) y c) acero A1 y b) y d) acero A2.....	132

Figura 6. 3 Fractografías de las probetas solidificadas <i>in-situ</i> y ensayadas a 1000°C de a) acero A1 y b) acero A2.....	133
Figura 6. 4 Superficies de fractura de las probetas solidificadas <i>in-situ</i> y ensayadas a 900°C a) del acero A1 y b) del acero A2.....	134
Figura 6. 5 Metalografías de los rechupes e inclusiones de a) y b) el acero A1 y c) y d) acero A2.....	134
Figura 6. 6 Metalografía de la probeta de acero A1 solidificada <i>in-situ</i> y ensayada a 800°C.....	136
Figura 6. 7 Rechupes para la probeta del acero A2 solidificada <i>in-situ</i> y ensayada a una temperatura a la que el acero presentó un comportamiento frágil en el intervalo austenítico.....	137
Figura 6. 8 Regiones con decohesión interdendríticas de las probetas solidificadas <i>in-situ</i> y ensayadas a 900°C a) del acero A1 y b) del acero A2.....	138
Figura 6. 9 Regiones con fractura frágil interdendrítica de las probetas solidificadas <i>in-situ</i> y ensayadas a 900°C a) del acero A1 y b) del acero A2.....	139
Figura 6. 10 Superficies de fractura de las probetas solidificadas <i>in-situ</i> y ensayadas a 700°C a) del acero A1 y b) del acero A2.....	140
Figura 6. 11 Superficie de fractura de la probeta del acero A2 solidificadas <i>in-situ</i> y ensayadas a 650°C.....	140
Figura 6. 12 Curvas de tensión-deformación a tracción para probetas solidificadas <i>in-situ</i> a) del acero A1 y b) del acero A2.....	142
Figura 6. 13 Representación de la tensión máxima de fluencia en función de la temperatura para el acero.....	142
Figura 6. 14 Representación de la tensión máxima de fluencia en función de la temperatura para el acero A2.....	143
Figura 6. 15 Estereografía de la probeta deformada a compresión en la región semi-sólida para cerrar los rechupes de solidificación. Los círculos indican la localización de los nuevos rechupes.....	145
Figura 6. 16 Gráfico ilustrativo de que la tensión de fluencia no aumentó mientras se aplico la deformación de compresión para cerrar los rechupes.....	145
Figura 6. 17 Metalografías de la probeta mostrada en la Fig. 15 en la que se pueden ver los cambios en las segregaciones en función de la localización dentro de la probeta.....	147

Figura 6. 18 Estereografías y fractografías de las probetas de los aceros A1 y A2 ensayadas a 1000°C después de haber sido sometidas a una deformación de compresión en la región semi-sólida.....	149
Figura 6. 19 Metalografías de las probetas mostradas en la Fig. 6.17.....	150
Figura 6. 20 Comparación de las curvas de fluencia entre ensayos de solidificación <i>in-situ</i> y ensayos de solidificación <i>in-situ</i> con deformación de compresión a temperaturas en el intervalo semi-sólido para a) acero A1 y b) acero A2.....	151
Figura 6. 21 Estereografía y fractografías de la probeta del acero A1 ensayada a 1100°C después de haber sido comprimida en la región semi-sólida.....	153
Figura 6. 22 Superficies de fractura de probetas ensayadas después de una compresión en la región semi-sólida a) a 900°C del acero A1 y b) 800°C del acero A2.....	154
Figura 7. 1 Curvas de ductilidad de los aceros A1, A2 y C en condiciones de solidificación <i>in-situ</i> de las probetas	157
Figura 7. 2 Efecto del contenido en C en la ductilidad en caliente de una serie de aceros C-1.5Mn ensayados en condiciones de recalentamiento a 1330°C ^[41]	159
Figura 7. 3 Curvas de ductilidad para aceros con 0.2%C y diferentes contenidos en elementos residuales. Probetas ensayadas en el sistema Gleeble	160
Figura 7. 4 Superficies de fractura del acero C ensayado a a) 1000°C y b) 800°C	161
Figura 7. 5 Superficie de fractura del acero C ensayado a 850°C a) vista general y b) detalle de las dendritas del rechupe	162
Figura 7. 6 Superficies de fractura de las probetas del acero C solidificadas <i>in-situ</i> y ensayadas a a)750°C, b)700°C y c) 650°C	163
Figura 7. 7 Curvas tracción-deformación para el acero C a las temperaturas en las que se produce el cambio dúctil-frágil	164
Figura 7. 8 Detalle de la superficie de fractura de la probeta del acero C solidificada <i>in-situ</i> y ensayada a 650°C en la que se distinguen diferentes mecanismos de fractura (A) fractura dúctil por formación y coalescencia de cavidades, (B) decohesión intergranular y (C) fractura intergranular dúctil.....	166
Figura 7. 9 Región con fractura por decohesión intergranular de una probeta del acero C solidificada <i>in-situ</i> y ensayada a 750°C	166
Figura 7. 10 Detalle de la superficie de los granos que se observan en las superficie de fractura intergranular dúctil, aquí para la probeta del acero C solidificada <i>in-situ</i> y ensayada a 700°C	167

Figura 7. 11 Metalografías de las probetas del acero C solidificadas <i>in-situ</i> y ensayadas a a) y b) 750°C, c) y d) 700°C y e) y f) 650°C.....	168
Figura 7. 12 Curvas de ductilidad de los aceros A1 y C en condiciones de recalentamiento a 1100°C y ensayados a una velocidad de deformación de $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$	171
Figura 7. 13 Superficies de fractura de las probetas del acero C recalentadas a 1100°C y ensayadas a $1 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ a a) 850°C y b) 800°C	173
Figura 7. 14 Superficie de fractura de la probeta del acero C recalentada a 1100°C y ensayada a 650°C a $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$	173
Figura 7. 15 Superficie de fractura de una probeta del acero C recalentada a 1100°C y ensayada a 675°C a $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$	174
Figura 7. 16 Representación de la tensión máxima de fluencia a compresión de los aceros A1 y C en función de la temperatura.....	176
Figura 7. 17 Relación entre las curvas de tensión máxima a compresión en función de la temperatura y las curvas de ductilidad	177
Figura 7. 18 Diferenciación de la morfología de las curvas a tracción tensión-deformación en función de la temperatura y comportamiento dúctil-frágil del acero C	178
Figura 7. 19 Curvas de tensión-deformación a tracción para el acero C ensayado tras un recalentamiento a 1100°C y deformado a $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$	180
Figura 8. 1 Curvas de ductilidad de los aceros A1 y B para probetas ensayadas en el sistema UPC.....	182
Figura 8. 2 Secciones transversales de las palanquillas de a) acero A1 y b) acero B tras un macroataque con HCl 37% durante 30'.....	183
Figura 8. 3 Metalografías de las probetas ensayadas a 800°C después de un recalentamiento a 1100°C de a) acero A1 y b) acero B.....	188
Figura 8. 4 Esquema de la formación de MnS durante el enfriamiento del líquido interdendrítico.....	191
Figura 8. 5 Microestructura de la probeta del acero B ensayada a 800°C tras un recalentamiento a 1100°C.....	193
Figura 8. 6 Microestructura de un acero C-Mn a) solidificado <i>in-situ</i> y b) igual que a) pero deformado 0.1% a compresión.....	194
Figura 8. 7 Superficie de fractura de la probeta del acero A1 ensayada tras un recalentamiento a 1330°C en la cámara de espectroscopía Auger y sobre la que se evaluará la composición superficial.....	195

Figura 8. 8 Espectrograma característico de la superficie de fractura que se muestra en la
Figura 8.1.....196

Listado de Tablas

Tabla 2.I Evolución del porcentaje de los diferentes tipos de chatarra en el mercado mundial	9
Tabla 2. II. Contenidos aproximados en elementos residuales de los diferentes tipos de chatarra	10
Tabla 2. III Técnicas para extraer diferentes elementos residuales del acero durante su reciclaje.....	12
Tabla 3. I Composición química de los aceros industriales 0.23C-0.9Mn-0.13Si (%en peso).....	54
Tabla 3. II Composición química de la barra inicial y de la fundición utilizada para carburar el acero ARMCO (%en peso).....	58
Tabla 3. III Composición química del acero C (%en peso).....	58
Tabla 3. IV Temperaturas de transformación de γ a α de los diferentes aceros.....	59
Tabla 3. V Propiedades mecánicas del TZM.....	62
Tabla 3. VI Ensayos realizados en el sistema CMEM al acero A1 y C.....	67
Tabla 3. VII Ensayos realizados al acero A1 en la máquina de McGill.....	71
Tabla 3. VIII Ensayos realizados al acero A2 en la máquina de McGill.....	72
Tabla 3. IX Ensayos realizados al acero C en la máquina de McGill.....	72
Tabla 3. X Reactivos utilizados para atacar las probetas.....	74
Tabla 8. I Parámetros de solidificación.....	186
Tabla 8. II Espaciado interdendrítico y velocidad de enfriamiento para los aceros A1 y B.....	189
Tabla 8. III Valores del coeficiente de retrodifusión en la fase δ y composición del líquido interdendrítico para $f_s=0.68$	189
Tabla 8. IV Valores del tiempo de solidificación a partir de las temperaturas de liquidus y de solidus del líquido interdendrítico para $f_s=0.68$	189
Tabla 8. V Valores de los coeficientes efectivos de retrodifusión en la fase γ , concentraciones iniciales virtuales y composición del último líquido solidificado ($f_s=0.99$).....	189

Capítulo 1

Introducción

La introducción de la colada continua como proceso para la obtención de productos semi-elaborados de acero trajo consigo algunos problemas específicos como el agrietamiento transversal en la superficie. Estas grietas suelen tener un carácter intergranular, y aunque su origen es discutido, su propagación tiene lugar durante la etapa de desdoblado en la que la superficie superior de los productos de colada queda sometida a tracción.

El control de parámetros operacionales como la velocidad de colada, las marcas de oscilación del molde o la velocidad de enfriamiento, es muy importante para reducir la incidencia del agrietamiento transversal, aunque la composición del acero parece un factor determinante en su susceptibilidad a presentar el problema. Son numerosos los estudios llevados a cabo en los últimos años, particularmente en aceros microaleados, ya que ésta es una de las calidades más problemáticas por su tendencia a formar precipitados que fragilizan los límites de grano. Las investigaciones han permitido reducir la incidencia del agrietamiento transversal en este tipo de aceros mediante un control de las condiciones termo-mecánicas durante el desdoblado. Se trata pues de evitar condiciones en las que los precipitados o las transformaciones de fases puedan actuar de un modo perjudicial favoreciendo una fractura intergranular.

Industrialmente también se ha comprobado que la existencia de elementos residuales e impurezas en la composición del acero aumenta la incidencia del agrietamiento transversal en la superficie. El contenido en elementos residuales de aceros procedentes del reciclaje de chatarra experimentará un notable aumento en el futuro por las ventajas tanto económicas como medioambientales que supone esta práctica y por la dificultad que implica eliminar dichos elementos. La actual situación y previsiones hacen necesario un replanteamiento del problema de la ductilidad en caliente con especial atención en el papel que los elementos residuales e impurezas pueden tener durante las diferentes etapas del proceso de fabricación de acero.

Existen algunos estudios en los que se ha evaluado el efecto del Cu, Sn y Ni en la ductilidad en caliente de aceros al carbono con composiciones controladas. Además, las condiciones generalmente seleccionadas para llevar a cabo los ensayos son las típicas utilizadas para la evaluación de la ductilidad en caliente de aceros microaleados. A pesar de que estos ensayos han permitido detectar un cierto efecto negativo de algunos de estos elementos, es muy previsible que el comportamiento pueda variar cuando éstos se encuentren combinados y en presencia de otras impurezas, favoreciendo un eventual agrietamiento transversal en condiciones para las que los ensayos convencionales no indiquen que pudiera haber ningún problema.

Con el fin de obtener datos más realistas sobre el efecto que tienen en la ductilidad en caliente los elementos residuales y las impurezas, se tomará como material para el estudio un acero de construcción 0.23C-0.9Mn-0.13Si que presenta una gran susceptibilidad al agrietamiento transversal relacionada con sus altos contenidos en Cu, Sn y S. Estos elementos se encuentran en composiciones típicas de aceros industriales procedentes del reciclaje de chatarra. No se trata pues de evaluar el efecto de cada elemento en la susceptibilidad al agrietamiento transversal, sino de ver cual es la susceptibilidad de un acero existente en el mercado y en el que varios de estos elementos residuales coexisten. La influencia de dichos elementos se cuantificará por la comparación del comportamiento de dicho acero con el de otro acero fabricado en condiciones de laboratorio, sin elementos residuales o impurezas y con contenidos muy parecidos en C, Mn y Si. Esto permitirá cuantificar el efecto real que pueden tener los elementos residuales

Hay que tener en cuenta al evaluar la ductilidad en caliente de este tipo de aceros que el método utilizado para aceros microaleados puede no ser el más adecuado ya que los mecanismos de fragilización pueden variar de unos aceros a otros. En los aceros microaleados el agrietamiento se produce en condiciones que facilitan la formación de precipitados finos y por ese motivo durante los ensayos las probetas se someten a ciclos de recalentamiento a temperaturas que permitan redisolverse los precipitados. Los problemas que presentan los aceros al C-Mn están relacionados con las transformaciones de fases, pero al aumentar los elementos residuales podrían aparecer nuevos mecanismos de fragilización relacionados principalmente con la tendencia a segregar de algunos de estos elementos. Será por lo tanto necesario identificar los posibles mecanismos de fragilización que pueden actuar para un acero al C-Mn con altos contenidos en elementos residuales y

determinar las condiciones de ensayo que permiten reproducir de un modo lo mas representativo posible las que se dan durante la colada continua.

Así pues, no sólo se conocerá el efecto que los elementos residuales e impurezas pueden tener en la ductilidad en caliente cuando se encuentran en una composición típica de aceros industriales, sino que se identificarán los mecanismos que bajo determinadas condiciones pueden provocar la aparición de grietas transversales. También se discutirá sobre el mejor procedimiento a seguir para obtener información representativa de lo que puede ocurrir durante el proceso industrial de colada continua de aceros obtenidos a partir del reciclaje de chatarra. Para todo ello se llevarán a cabo ensayos de tracción en caliente y se utilizarán técnicas de caracterización como la microscopía óptica y electrónica o la espectroscopía Auger.

Capítulo 2

Revisión bibliográfica

2.1. Proceso de colada continua para la producción de acero

La colada continua fue introducida industrialmente alrededor de 1960^[1] y ha permanecido hasta convertirse en la actualidad en el proceso a través del cual se produce el mayor tonelaje de acero, suponiendo un 90% de la producción mundial de acero, y hasta un 97% en la Unión Europea en el año 2004^[2].

La colada continua, como proceso para la obtención de acero en bruto, consiste en colar de una manera regular e ininterrumpida el acero fundido. En la Figura 2.1 se esquematiza el proceso desde que el acero líquido se vierte de la cuchara a la artesa hasta la obtención del producto semielaborado. La artesa tiene la función de proveer de forma continua y homogénea acero al molde, que suele ser curvo y de cobre, mientras que éste oscila para facilitar el deslizamiento del metal. La capa externa del acero solidifica en contacto con el molde refrigerado (*refrigeración primaria*), y alcanza un espesor que permite soportar las presiones del líquido interior a la salida de éste. Fuera del molde, el acero es guiado por rodillos y sigue siendo enfriado mediante agua (*refrigeración secundaria*), hasta conseguir un producto sólido. Para reducir la altura necesaria de las instalaciones donde llevar a cabo la colada continua, el acero se dobla, durante la refrigeración secundaria o una vez ésta ha finalizado y el acero ha solidificado, y posteriormente se endereza y se corta a la longitud idónea para llevar a cabo satisfactoriamente las siguientes etapas hasta llegar al producto final. Mediante este proceso se obtienen productos semielaborados que, según sus dimensiones, pueden ser *planchón* (sección rectangular con una relación de aspecto superior a 2 y con dimensiones 60-150cm×5-23cm), *tocho o palancón* (sección cuadrada mayor de 15×15cm o rectangular con una relación de aspecto inferior a 2 y dimensiones máximas de 80×40cm) o *palanquilla* (sección cuadrada de 5×5cm a 15×15cm).

El enderezado, durante el cual la superficie superior del semiproducto está sometida a deformaciones de 1-2%, ha resultado ser la etapa crítica para la aparición del denominado

*agrietamiento transversal*³¹. Éste es un problema específico del proceso de colada continua que provoca el rechazo de grandes cantidades de acero después de ser colado.

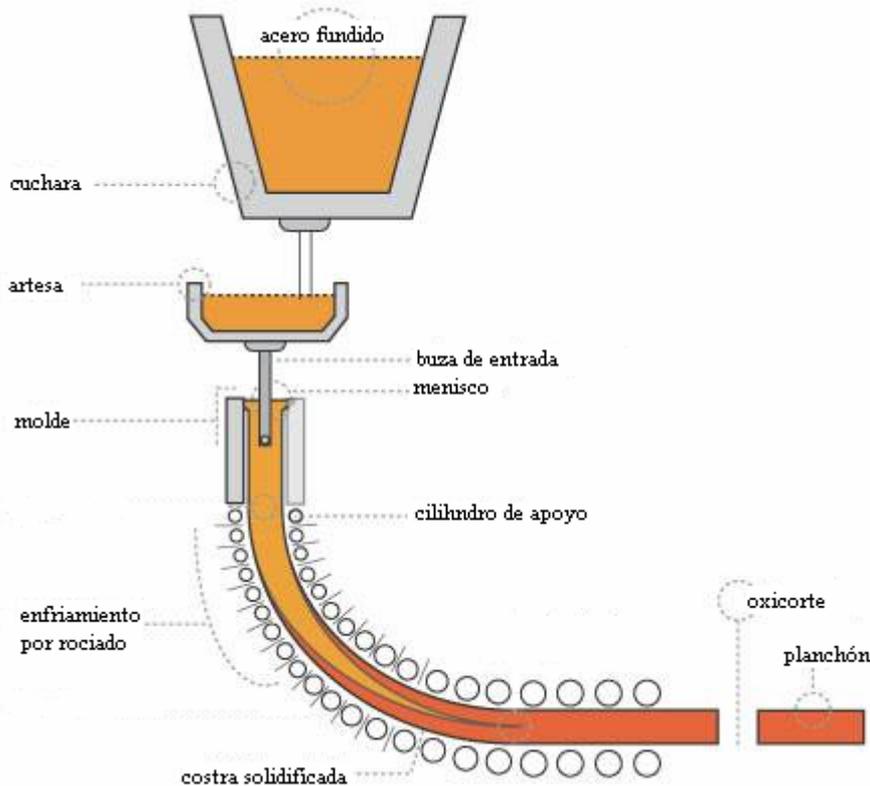


Figura 2. 1 Esquema del proceso de colada continua

Las grietas que aparecen en la superficie de los productos semielaborados son las más perjudiciales, porque al quedar expuestas al exterior se oxidan y no es posible eliminarlas (soldarlas) en las posteriores etapas de elaboración del producto final, como sucede con las grietas internas. Así pues, los productos semielaborados que presentan agrietamiento superficial son rechazados y vuelven a entrar en el ciclo de producción del acero como chatarra. Esto supone grandes pérdidas económicas y resta competitividad al producto.

Además, las nuevas tecnologías que se están introduciendo a nivel industrial (laminación directa, colada de bandas,...) en las que no hay posibilidad de supervisar los productos semielaborados, requieren tener la certeza de que bajo las condiciones de procesamiento, no aparecerán grietas superficiales.

Dado el interés que tiene llegar a minimizar la incidencia del agrietamiento superficial durante la colada continua, se han dedicado muchos esfuerzos para intentar conocer el

origen de los diferentes tipos de grietas y evitar su aparición. Tanto la composición química del acero como los parámetros operacionales pueden influir en la incidencia del agrietamiento transversal^[4]. Un posible origen de estas grietas pueden ser las marcas de oscilación que se producen debido al movimiento oscilatorio del molde, ya que dependiendo de su profundidad e inclinación, dichas marcas pueden actuar como concentradores de tensiones durante el enderezado^[5-6]. En otras ocasiones, las grietas están asociadas a la baja ductilidad que presentan determinadas composiciones de acero para temperaturas y velocidades de deformación en el intervalo de las que se dan durante el enderezado^[3,7].

2.2. Reciclaje de chatarra

En el año 2003 se consumieron a nivel mundial unos 400 mTm (millones de toneladas métricas) de chatarra^[8], lo que supone un 40% del total del acero en bruto producido durante el mismo periodo. El aumento de la producción de acero a partir del reciclaje de chatarra que se ha experimentado durante las últimas décadas se ha visto favorecido por dos factores importantes. En primer lugar está el uso extendido del horno de arco eléctrico (EAF), que ha permitido la utilización de mayores cantidades de chatarra, hasta el 100% de cada colada. En segundo lugar, las ventajas que supone a nivel medioambiental, ya que el proceso de refusión de chatarra no necesita energía de reducción y el consumo energético es de un tercio a un sexto el que se necesitaría para producir el acero partiendo de mineral de hierro^[9]. Además, las emisiones de CO₂ se ven reducidas hasta en un 76%.

Uno de los mayores problemas que plantea el reciclaje de acero es el control de los elementos residuales y por lo tanto la dificultad de mantener el acero con los niveles de “limpieza” necesarios que permitirían disminuir la incidencia negativa, en cuanto a la aparición de defectos y la calidad superficial, que supone la presencia de los mismos. Los elementos residuales son elementos que no se han añadido intencionalmente al acero y no se pueden eliminar durante el afino por técnicas convencionales, ya que no se oxidan preferentemente en presencia del Fe. Dependiendo del grado de acero que se esté produciendo, estos elementos son Cu, Ni, Sn, Sb, Mo, Cr, etc... La presencia de estos elementos, o al menos de algunos de ellos, puede influir en diferentes aspectos del procesamiento, desde la colada hasta el recocido final, así como en las propiedades mecánicas del producto^[10].

El efecto de los elementos residuales difiere dependiendo de su distribución dentro del material durante los procesos de fabricación. Estos elementos se pueden encontrar homogéneamente distribuidos en solución sólida sustitucional con el Fe o concentrados localmente por su segregación a la superficie, a espacios intergranulares o interdendríticos o incluso formando precipitados^[11].

- Elementos residuales en solución sólida: en estas condiciones, los elementos residuales tienen influencia en diferentes propiedades de los aceros que los contienen. Por lo general aumentan la templabilidad de los aceros al carbono y de baja aleación, especialmente el Cr y el Mo. En cuanto a propiedades mecánicas el Sn y en menor grado el Cu, Ni y Mo, disminuyen la ductilidad y aumentan la dureza y la resistencia a la tracción^[12]
- Segregación intergranular: El Sn es el elemento residual con más tendencia a segregar a los límites de grano durante el recocido de chapa. La fragilidad de revenido también se relaciona con segregaciones a los límites de grano de P, Sb o Sn durante el revenido, enfriamiento lento o incluso en servicio en el intervalo de 350°C-550°C
- Precipitación: el Cu, por ejemplo, puede formar precipitados de ϵ -Cu, fase que aparece en el diagrama Fe-Cu para concentraciones superiores al 0.5%Cu^[13-14]
- Segregación superficial: el “hot shortness” superficial está directamente relacionado con este tipo de segregaciones, que consiste en la presencia de Cu líquido entre el material y la cascarilla.

2.2.1. Tipos de chatarra

La chatarra de acero se puede dividir en tres grupos principales^[15]:

- Chatarra interna (home scrap): es la que se origina en la planta de producción de acero. Se trata de moldes de colada rotos, de los cilindros de laminación desechados, recortes de planchones y palanquillas...
- Chatarra de proceso (process scrap): se produce durante los procesos de fabricación ya en las instalaciones de los clientes. Se trata de la chatarra producida durante el mecanizado, estampado u otras operaciones de fabricación de productos de acero.

- Chatarra obsoleta (obsolete scrap): es la producida cuando los productos de acero finalizan su vida útil y se desechan. Son importantes fuentes de este tipo de chatarra las vías férreas, los automóviles viejos, desechos de proyectos de demolición (alcanarillado, tuberías de agua...), así como aparatos domésticos obsoletos (muebles de decoración de exteriores, sartenes y ollas, latas...).

A medida que los procesos de fabricación de acero se han ido optimizando, la chatarra interna ha ido disminuyendo su porcentaje en el total de chatarra generada, pero a su vez la producción creciente de productos de aceros así como el incremento del reciclaje de productos de acero desechados ha hecho que se incremente el porcentaje de chatarra de proceso y obsoleta en términos relativos. A nivel mundial la distribución de los diferentes tipos de chatarra ha ido evolucionando en esta dirección como se muestra en la tabla 2.I^[6].

Tabla 2.I Evolución del porcentaje de los diferentes tipos de chatarra en el mercado mundial^[6]

Años	Mercado mundial de chatarra		
	interna	de proceso	obsoleta
1980	47.2	19.5	33.3
1985	41.4	20.0	38.6
1990	37.8	21.6	40.6
1992	34.8	21.7	43.5
1995	32.9	22.8	44.3
2001	30.0	23.5	46.5

En el esquema de la Figura 2.2^[9] se observa cual es el ciclo que sigue la chatarra en el proceso de producción y reciclaje del acero (los valores corresponden a la cantidad en 1000Tm en el mercado japonés durante el año 1990). La mayor parte del reciclaje de la chatarra se lleva a cabo en hornos de arco eléctrico. Después de la fabricación del acero bruto, el material descartado vuelve a formar parte del mercado de la chatarra, la llamada *chatarra interna*, mientras que la mayoría del acero bruto producido es exportado o procesado. También parte del acero procesado vuelve al mercado de la chatarra como *chatarra de proceso*. El resto del mercado de chatarra lo forma la *chatarra obsoleta* que pasa a formar parte del stock acumulado.

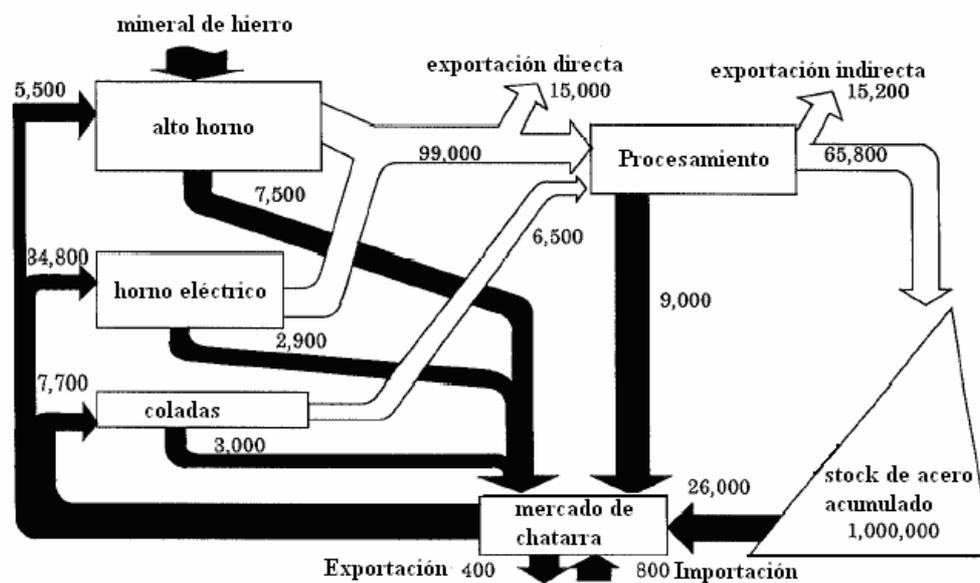


Figura 2. 2 Diagrama de flujo del camino que sigue la chatarra en el proceso de producción de acero (valores en miles de Tm. Ejemplo en el mercado japonés)^[9]

Dependiendo del tipo de chatarra que se esté reciclando el contenido en diferentes elementos residuales puede variar. En la tabla 2.II^[9] se listan valores típicos de contenidos en elementos residuales para diferentes tipos de chatarra. La chatarra obsoleta, que es la que más aumenta, suele estar mezclada o recubierta con otros materiales como cobre, estaño, vidrio y polímeros. Por este motivo el contenido en elementos residuales en este tipo de chatarra es mayor que en el resto, siendo la chatarra obsoleta la fuente principal de Cu y Sn en los procesos de fabricación de acero.

Tabla 2. II. Contenidos aproximados en elementos residuales de los diferentes tipos de chatarra^[9]

Tipo de chatarra			Composición química del metal fundido (% en peso)				
			Cu	Sn	Ni	Cr	Zn*
Mercado de chatarra	Obsoleta	automóviles	0.23	0.052	0.069	0.123	(0.05)
		chatarra pesada	0.234	0.017	0.07	0.13	(0.21)
		latas	0.05	0.128	0.032	0.061	(0.00)
	chatarra de proceso		0.027	0.002	0.02	0.031	(0.7)
	chatarra interna		0.021	0.01	0.05	0.03	(0.01)
chatarra de arrabio			0.01	0.002	0.02	0.02	(0.002)

*Antes de la fusión

2.2.2. Procesos desarrollados para la reducción de elementos residuales

Para poder mantener la tasa de reciclaje al elevado nivel actual sin necesidad de sacrificar la calidad del acero, sería necesario desarrollar técnicas que permitan reducir fundamentalmente los contenidos en Cu y Sn de los aceros procedentes de chatarra. La oxidación selectiva que se utiliza como método para refinar el acero y eliminar algunas impurezas, no sirve en el caso del Cu y del Sn porque estos elementos no se oxidan preferentemente en presencia de Fe.

Para disminuir el contenido en Cu del acero existen sistemas que permiten fragmentar la chatarra y posteriormente recuperar los metales féreos al separarlos de los no-féreos o no-metálicos magnéticamente o mediante la aplicación de un flujo de aire^[17]. El método no es del todo efectivo porque las fragmentadoras no llegan a separar completamente el acero del material no-férreo. Para paliar estos inconvenientes Noro *et al.*^[9] proponen triturar la chatarra a baja temperatura, lo que hace la separación magnética más efectiva, o efectuar una separación discriminativa automática, como se hace para las botellas de vidrio. El Sn suele estar en forma de recubrimiento en la chatarra y se puede recuperar de la hojalata por electrólisis alcalina, pero este proceso no es rentable para la chatarra obsoleta en la que el contenido en Sn es un orden de magnitud inferior.

A escala de laboratorio^[18-20] se han validado técnicas como las que se esquematizan en la Tabla 2.III. Algunas de estas técnicas son poco eficientes y además provocan pérdidas del acero por oxidación, como la separación por fundición de las partes de Cu o el tratamiento de la chatarra con gases clorados que además implica la presencia de gases tóxicos.

Otra posibilidad es eliminar el efecto negativo de los elementos residuales sin dedicar tanto esfuerzo en eliminarlos de la composición del acero líquido. Por ejemplo, Tsurekawa *et al.*^[21] han explorado la posibilidad de controlar la segregación a los límites de grano que producen el Cu y el Sn por la aplicación de un campo magnético, consiguiendo incluso aumentar la resistencia a la tracción de un acero aleado con Sn con respecto a la del Fe puro.

Tabla 2. III Técnicas para extraer diferentes elementos residuales del acero durante su reciclaje

Técnicas	
Separación por fundición de las partes de Cu	Aprovecha las diferencias entre las temperaturas de fundición del acero ($T_{L(\text{acero})}=1520^{\circ}\text{C}$) y del cobre ($T_{L(\text{Cu})}=1083^{\circ}\text{C}$)
Extracción del Cu por baño metálico	El acero es insoluble en baños de Pb y Al
Extracción con escorias sulfurosas	$2 \cdot \text{Cu}(\text{s}) + (\text{FeS}) \rightleftharpoons (\text{Cu}_2\text{S}) + \text{Fe}(\text{l})$
Tratamiento de la chatarra con gases clorados para la eliminación de Cu, Sn y Pb	$\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuCl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CuCl}_2(\text{g})$
Destilación en vacío de Cu y Sn	Aprovecha las diferencias de presión de vapor entre el Cu y el acero (1,26mbar y 0,08mbar respectivamente a 1600°C)

2.3. Ductilidad en caliente y su relación con la aparición de grietas

Como se comentó con anterioridad, el principal problema asociado con el proceso de producción de acero de colada continua es la aparición de grietas transversales en la superficie de algunos semielaborados. El agrietamiento se produce durante la operación de enderezado que se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 1000°C y 700°C y velocidades de deformación de 1×10^{-3} a $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ^[3], condiciones para las que los aceros suelen presentar pérdidas de ductilidad. Esta relación que se ha podido establecer entre el agrietamiento transversal y la ductilidad en caliente, ha permitido reducir la incidencia de grietas superficiales gracias a los datos obtenidos mediante ensayos de laboratorio tales como el de tracción, flexión o torsión en caliente, que permiten simular la etapa de enderezado.

2.3.1. Evaluación de la ductilidad en caliente

El ensayo de flexión en caliente es el que permite simular mejor las condiciones de deformación en la superficie del material durante la etapa de enderezado de la colada continua. Para este tipo de ensayos, la medida de la ductilidad se realiza mediante la severidad del agrietamiento superficial de la probeta^[22], pero debido a la dificultad que supone cuantificar este parámetro, el ensayo es escasamente utilizado^[3]. El ensayo de torsión en caliente también se utiliza con el mismo fin, pero en este caso las deformaciones implicadas son muy grandes y además resulta difícil interpretar las superficies de fractura, por lo que este ensayo tampoco parece ser el más conveniente para evaluar la ductilidad en caliente^[3,23]. El ensayo de tracción se utiliza de forma generalizada^[3,7], aunque también presenta algunos problemas, principalmente la aparición del fenómeno de *estricción* o *encuellamiento*, que no permite controlar a partir de ese momento la velocidad de deformación. Además existe una gran disparidad entre las deformaciones a las que aparece la fractura durante el ensayo de tracción en caliente (5-100%) y las que se dan durante el enderezado, que no suelen superar 1-2%^[3]. El ensayo de compresión en caliente ha sido utilizado por algunos autores para predecir la ductilidad^[24-25], o como complemento de los ensayos de tracción en caliente, asegurando una velocidad de deformación constante^[3,23,26-27].

A pesar de los inconvenientes que presenta el ensayo de tracción en caliente, éste parece ser el más efectivo para evaluar la susceptibilidad de un acero a presentar agrietamiento transversal. Por lo general, los ensayos se llevan a cabo en condiciones lo más cercanas posible a las de colada continua. Para ello, las probetas se someten inicialmente a un ciclo térmico que permita reproducir de manera aproximada la microestructura del planchón o palanquilla antes del enderezado. Un tratamiento que permita redisolver los precipitados a altas temperaturas, puede ser suficiente para evaluar la ductilidad en caliente de aceros microaleados, aunque en los últimos años la tendencia ha sido solidificar “*in-situ*” las probetas, intentando así reproducir la microestructura en la superficie de la colada y obtener resultados representativos. Después del tratamiento térmico las probetas se mantienen a la temperatura de ensayo durante un tiempo, hasta que ésta se homogeneiza y posteriormente el ensayo se realiza a una velocidad de deformación similar a la que se da durante el proceso industrial que se quiera simular.

2.3.1.1. Ensayo de tracción en caliente convencional

En este ensayo las probetas, usualmente extraídas del planchón laminado en caliente y mecanizadas en la dirección de laminación, se someten primero a un tratamiento que permita poner en solución los elementos microaleantes y afinadores de grano y a su vez obtener un tamaño de grano grueso que guarde semejanza con el de solidificación en la superficie del planchón o palanquilla. La velocidad de deformación y de enfriamiento hasta la temperatura de ensayo se eligen dentro de los intervalos de colada continua y en función del proceso concreto que se desee simular. Los valores de reducción de área (%RA) de las probetas se toman como medida de la ductilidad y el valor requerido para prevenir el agrietamiento transversal depende de las condiciones de ensayo. Por ejemplo, Mintz^[28] establece que para un tratamiento de solubilización a 1330°C y una velocidad de deformación de $3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, el valor de %RA mínimo necesario para asegurar que no existirá agrietamiento durante el enderezado es de 40%.

A la hora de interpretar los resultados obtenidos mediante este ensayo, hay que tener en cuenta las diferencias microestructurales que existen entre la probeta que se está utilizando y la superficie del planchón antes del enderezado. Un tratamiento de redisolución llevado a cabo sobre probetas mecanizadas directamente del planchón antes de laminar, cambia la microestructura para producir un tamaño de grano austenítico más fino en el que los nuevos límites de grano están lejos de los límites de grano austeníticos originales, altamente segregados. Las variaciones composicionales macroscópicas que se pueden dar en los productos semi-elaborados también se minimizan en las probetas de tracción con unas dimensiones considerablemente menores. Si además el recalentamiento se lleva a cabo en probetas extraídas de productos laminados, como suele ser frecuente, la microestructura que se genera está todavía más alejada de la que se da en la superficie del producto de colada. Además de obtener un tamaño de grano más fino, los patrones de precipitación también se ven alterados, obteniendo precipitados más finos a los observados en la superficie del planchón^[29]. Generalmente, se considera que un tratamiento de redisolución a $\sim 1330^\circ\text{C}$ suele ser adecuado para evaluar la susceptibilidad al agrietamiento transversal de un acero microaleado.

Este ensayo de tracción en caliente convencional, que se ha manifestado tan útil para determinar la ductilidad en caliente de una amplia variedad de aceros, entre ellos los microaleados, podría llevar a conclusiones erróneas si se utiliza para evaluar el efecto de elementos como el S y el Ti que forman partículas e inclusiones de alto punto de fusión. El efecto de dichos elementos sólo se podría evaluar mediante la fusión *in-situ* de las probetas.

2.3.1.2. Ensayo de tracción en caliente con solidificación *in-situ*

Los inconvenientes que presenta el ensayo de tracción en caliente convencional se pueden minimizar mediante equipos de ensayo más sofisticados que permitan fundir las probetas *in-situ*. La microestructura de las probetas obtenidas bajo estas condiciones se asemeja más a la que se da en la superficie de los productos de colada, ya que se llega a disolver los precipitados de TiN y las inclusiones de MnS y se controla la velocidad de enfriamiento hasta la temperatura de ensayo, lo que permite simular patrones de precipitación y de segregación. Por ejemplo, el S puesto en solución al fundir la probeta, segregará a los límites interdendríticos o precipitará de un modo similar al real durante la colada continua y su influencia en la ductilidad podrá ser evaluada con más garantías. Este tipo de ensayos se puede llevar a cabo con éxito en el simulador termomecánico Gleeble o en máquinas de ensayos equipadas con hornos de inducción. A continuación se describen estos sistemas de ensayos que permiten la solidificación *in-situ* de las probetas.

- Máquina de ensayos Gleeble:

Este simulador de procesos termomecánicos empezó a ser utilizado para evaluar la ductilidad en caliente de los aceros a principios de los años 70 debido a su gran versatilidad en cuanto a los ciclos térmicos y las cargas mecánicas que permite aplicar^[22]. En esta máquina de ensayos, la probeta se coloca horizontalmente y se calienta por efecto Joule mediante la aplicación directa de una corriente eléctrica. Si las probetas se quieren llegar a fundir, éstas se envuelven con un tubo de cuarzo que contiene el líquido durante la fusión. Un esquema del ensayo se puede observar en la Figura 2.3.

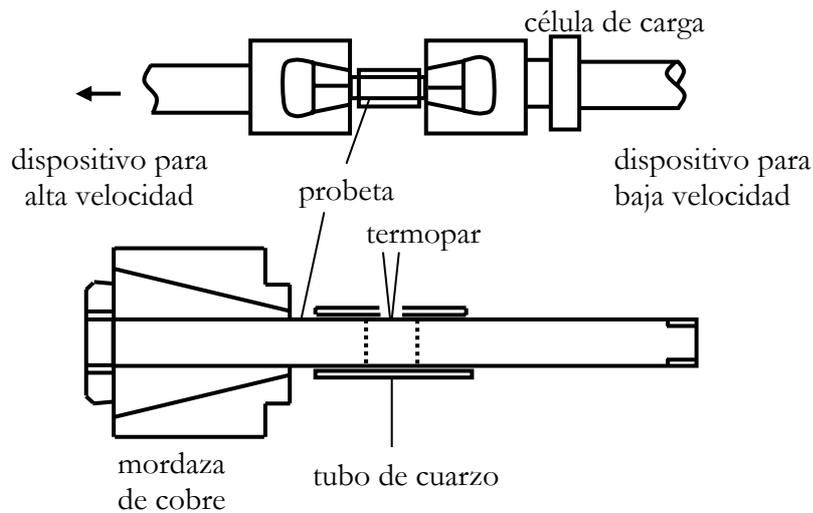


Figura 2. 3 Esquema del simulador termo-mecánico Gleeble

- Máquina de ensayos con horno por inducción

Otra posibilidad para fundir *in-situ* consiste en equipar una máquina convencional de ensayos con un horno de inducción. Los principales problemas de este tipo de montaje son que es difícil controlar la fusión y contener el líquido y además al solidificar el acero se crea un microrrechupe que queda en el centro de la probeta debido a la direccionalidad de la solidificación y que actúa como concentrador de tensiones, localizando el daño^[30].

Deprez *et al.*^[31-32] han ideado un sistema de ensayos con probetas entalladas que minimiza el problema en este tipo de ensayos y que además permite reproducir una estructura de grano columnar similar a la que se encuentra en la superficie de los productos de colada. En la Figura 2.4 se esquematiza el proceso en el que dos lingotes y un crisol con entalla se sitúan en el interior de una bobina de inducción para fundir los lingotes en una atmósfera de argón a continuación. El movimiento de la mordaza inferior permite llenar el crisol, que se destruye después de la solidificación de la probeta. Éste, tiene una geometría y dimensiones que permiten que el rechupe suba a una zona lejos de la entallada, que es por donde romperá la probeta al ser ensayada a tracción.

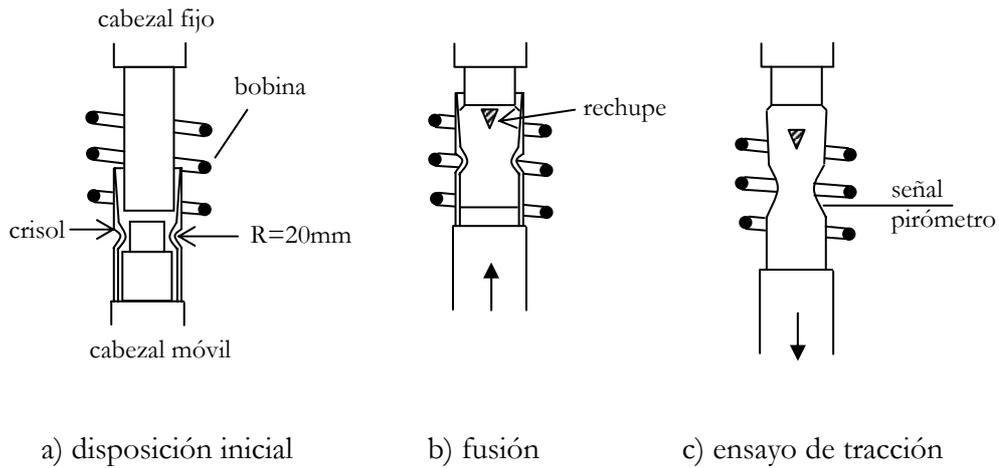


Figura 2. 4 Esquema del sistema de solidificación *in-situ* utilizado por Deprez *et al.*^[31].

2.3.2. Descripción de la curva de ductilidad y mecanismos de fragilización

La curva de ductilidad o de %RA (reducción de área) en función de la temperatura se caracteriza, para la mayoría de aceros y condiciones de ensayo, por la existencia de tres regiones que esquemáticamente se representan en la Figura. 2.5 para un acero C-Mn-Al^[3].

- 1) valle o pozo de ductilidad o zona de fractura frágil a temperaturas intermedias
- 2) zona de alta ductilidad a bajas temperaturas (HDL)
- 3) zona de alta ductilidad a altas temperaturas (HDH)

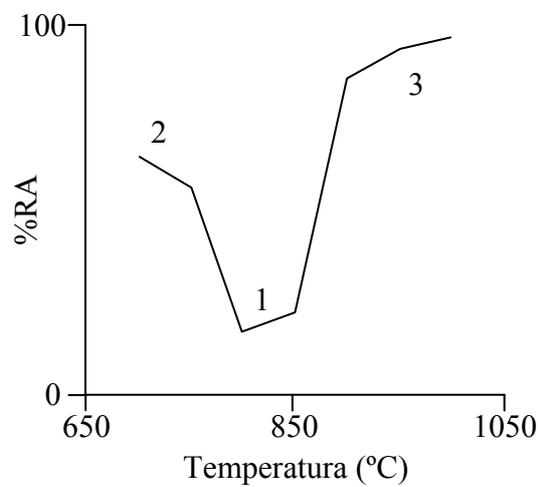


Figura 2. 5 Curva de ductilidad típica de un acero C-Mn-Al^[3]

Cuando el enderezado en colada continua se lleva a cabo a temperaturas que coinciden con la zona de comportamiento frágil del acero, las posibilidades de que aparezca agrietamiento superficial son mayores y dependen de los valores que la ductilidad alcance en el valle de la curva de ductilidad.

A continuación se describen las diferentes zonas de la curva:

2.3.2.1. Zona de comportamiento frágil

Esta región está asociada con una fractura intergranular, pudiendo aparecer las superficies de los granos rugosas (existencia de microcavidades) o lisas. En el primer caso, la deformación se concentra preferentemente en zonas cercanas al límite de grano, creando huecos alrededor de las inclusiones y/o precipitados, hasta llegar a la fractura intergranular por crecimiento y coalescencia de las microcavidades, fractura que se conoce como intergranular dúctil. En el segundo caso, el mecanismo es el de deslizamiento en los límites de grano en la fase austenítica y el tipo de fractura es intergranular frágil.

Mecanismos de fragilización:

a) Fractura intergranular dúctil se produce por la concentración de deformaciones y coalescencia de microcavidades en los límites de grano. Existen dos aspectos microestructurales que conducen a dicha situación:

a.1.) Formación de una fina capa de ferrita ($\sim 5-20\mu\text{m}$) alrededor de los granos de austenita, durante la transformación de austenita a ferrita. Esta fase transformará inducida por deformación a temperaturas superiores a Ar_3 , que es la temperatura de transformación de austenita a ferrita en condiciones de enfriamiento (la ferrita puede llegar a formarse inducida por deformación a temperaturas tan elevadas como Ae_3 que corresponde a la temperatura de transformación en condiciones de equilibrio)^[33-34]. Debido a la facilidad de recuperar dinámicamente que tiene la ferrita, se produce una concentración de las deformaciones en dicha fase, formándose microcavidades alrededor de los MnS y precipitados^[35] situados en los límites de grano. Esto da lugar a

lo que se llama *fractura intergranular dúctil*. El mecanismo queda esquematizado en la Figura 2.6.

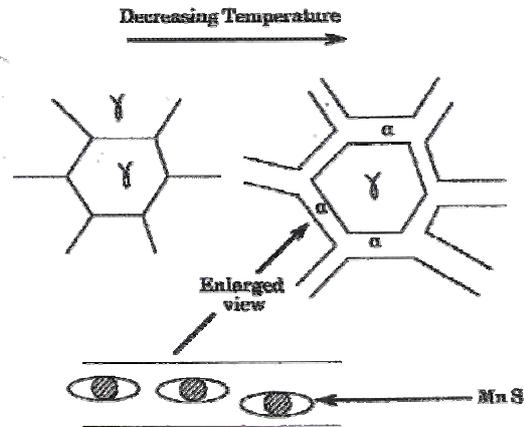


Figura 2. 6 Fragilización por la formación de una fina capa de ferrita inducida por deformación^[3]

a.2.) Creación de una zona libre de precipitados (precipitate free zone, PFZ) para los aceros que contienen Nb y otros elementos microaleantes. El mecanismo, que se esquematiza en la Figura 2.7, considera que la precipitación que se produce durante en el enfriamiento posterior al tratamiento de solubilización, que también puede ser inducida por deformación, va acompañada de la existencia de zonas libres de precipitados. Estas zonas que no están endurecidas en comparación al resto del material, son concentradoras de las deformaciones y facilitan la formación de microcavidades alrededor de los precipitados existentes en el límite de grano. Dado que este mecanismo se da en la fase austenítica, puede combinarse con el de deslizamiento en el límite de grano. La fractura que se produce cuando actúa este mecanismo también es *intergranular dúctil*.

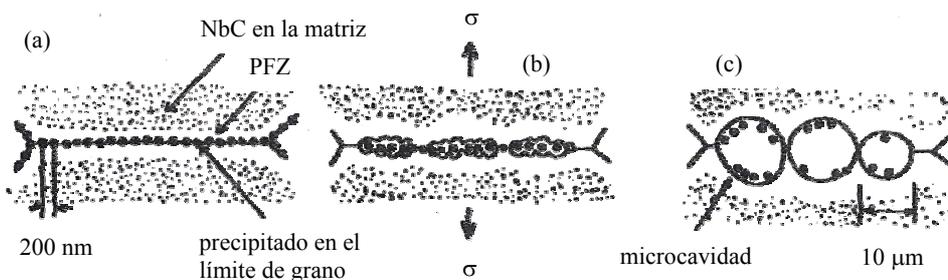


Figura 2. 7 Fragilización por la formación de PFZ^[3]

b) Deslizamiento en el límite de grano

Este mecanismo se da con mayor frecuencia en la austenita, ya que esta fase presenta poca capacidad de recuperar dinámicamente, impidiendo la relajación de las tensiones acumuladas en los puntos triples o partículas en el límite de grano, lo que conduce a una *fractura intergranular frágil*. Este mecanismo de fragilización que se esquematiza en la Fig. 2.8, está normalmente asociado a la fluencia, y se da a bajas velocidades de deformación.

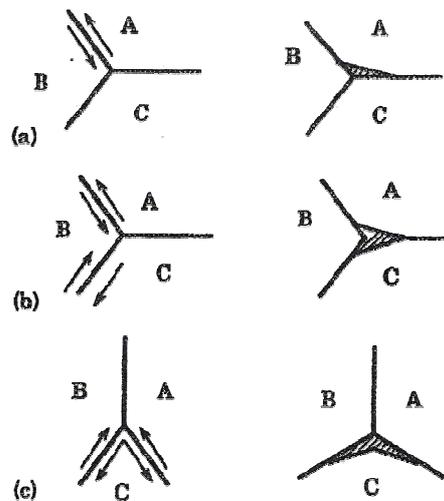


Figura 2. 8 Deslizamiento en los límites de grano^[3]

2.3.2.2. Alta ductilidad a altas temperaturas

Para los aceros al C-Mn, la recuperación de la ductilidad a altas temperaturas puede ser debida a la desaparición de la fina capa de ferrita, de manera que no habrá localización de las deformaciones que facilite una fractura intergranular. Cuando la recuperación de la ductilidad se produce a temperaturas superiores a A_{e3} , la ductilidad mejora gracias a que los mecanismos de fragilización que podrían actuar en este intervalo de temperaturas (existencia de PFZ y deslizamiento en el límite de grano) han dejado de actuar. Al aumentar la temperatura se favorece la redisolución de los elementos microaleantes que pudieran estar en forma de precipitados tanto en la matriz como en los límites de grano. Dependiendo del tipo de precipitado y de su solubilidad en la austenita, la recuperación de la ductilidad a altas temperaturas se producirá a mayores o menores temperaturas. Temperaturas más elevadas también implican menores tensiones de fluencia al aumentar la

“recuperación dinámica”, lo que reduce la concentración de tensiones en los lugares de nucleación de grietas.

Además, a mayores temperaturas también se favorece la *recristalización dinámica*^[36]. Este fenómeno permite mejorar la ductilidad porque implica la migración de los límites de grano de tal modo que las grietas ya iniciadas se aíslan de los límites de grano previos y se dificulta su crecimiento y coalescencia. En este caso la superficie de fractura presenta grandes huecos característicos de las probetas ensayadas a elevadas temperaturas y cuya fractura no se asocia a partículas de segunda fase.

2.3.2.3. Alta ductilidad a bajas temperaturas

La recuperación de la ductilidad a bajas temperaturas se consigue cuando aumenta la fracción en volumen de ferrita. En ese caso, la ferrita ya no se encuentra en forma de una fina capa rodeando los límites de grano austeníticos y por lo tanto no concentra las deformaciones en dichas regiones. Además, la diferencia de resistencia entre la ferrita y la austenita disminuye al bajar la temperatura, aumenta la deformación plástica en la austenita y, lo que es más importante, disminuye la deformación en la ferrita, de forma que ésta ya no se localiza en lugares preferentes. Por otro lado, al estar la ferrita presente en mayores proporciones y dada su alta energía de falla de apilamiento, se está favoreciendo el fenómeno de ablandamiento por recuperación dinámica, lo que favorece el aumento de la ductilidad.

Así pues, la observación de la curva de reducción de área en función de la temperatura permite conocer los intervalos de temperatura a los que es más aconsejable llevar a cabo el enderezado. Trabajar en el intervalo de alta ductilidad a bajas temperaturas permite prevenir la formación de grietas en aceros con contenidos en carbono inferiores al 0.3% por la formación de grandes cantidades de ferrita antes de la deformación. Con mayores contenidos en carbono, es necesario llegar a menores temperaturas (600°C a 700°C) que producen capas más gruesas de ferrita formada por deformación y la diferencia entre la resistencia de la austenita y la de la ferrita es menor, lo que disminuye la concentración de las deformaciones en los límites de grano. Pero trabajar en el intervalo inferior de temperaturas requiere mayores cargas y rodillos con mejores propiedades tribológicas, por lo que en muchas ocasiones se opta por trabajar en el intervalo de buena ductilidad a altas

temperaturas. Esta práctica puede ser especialmente beneficiosa para aceros que contienen Nb ya que se puede controlar la precipitación.

2.3.2.4. Fragilidad a muy altas temperaturas

Además de las pérdidas de ductilidad que sufren muchos aceros en condiciones de temperatura y velocidad de deformación relacionadas con el enderezado en colada continua, los aceros también presentan fragilidad a muy altas temperaturas en las regiones de crecimiento columnar debido a la existencia de líquido interdendrítico segregado^[37-38].

Durante la solidificación de los productos de colada continua existen tres zonas diferenciadas que se esquematizan en la Figura 2.9a para la sección transversal de una palanquilla. En contacto con las paredes del molde existe una zona equiáxica de grano muy fino que se forma por el enfriamiento rápido del metal fundido al entrar en contacto con el molde, este enfriamiento rápido a una temperatura por debajo de la de liquidus provoca la formación de un gran número de núcleos de solidificación. Justo después de esta zona existe otra de crecimiento columnar que se forma al disminuir los gradientes térmicos entre las paredes del molde y el líquido interior. En esta región los cristales crecen perpendicularmente a la pared del molde. En el centro de los productos de colada existe una tercera región equiáxica de granos orientados al azar que podrían haberse formado a partir de brazos secundarios de dendritas rotos o refundidos del cuerpo central de la dendrita y que actuarían como semillas para el crecimiento de nuevas dendritas.

La zona de crecimiento columnar es la más problemática y su extensión, así como la geometría de las dendritas vendrá determinada por las condiciones de solidificación. Durante el crecimiento de las dendritas el frente de solidificación está rodeado de líquido interdendrítico formando lo que se llama región pastosa. Esta región pastosa empieza a ser resistente cuando la fracción solidificada es superior a aproximadamente el 0.7. La temperatura a la que esto sucede se conoce como ZST (“zero strength temperature”). Por otro lado, el líquido interdendrítico se irá enriqueciendo en solutos e impurezas durante la solidificación, lo que disminuirá la temperatura de liquidus local. La temperatura a la que solidifique el último líquido corresponde a la temperatura de ductilidad cero, ZDT (“zero ductility temperature”). Este modo de solidificación así como las temperaturas características se esquematizan en la Figura 2.9b^[39-40]. En la región de temperaturas

superiores a ZDT los aceros son susceptibles de presentar agrietamiento frágil. Cuando el acero líquido puede acceder a los espacios entre las dendritas que están creciendo, las grietas se pueden eliminar, sin embargo, cuando dos dendritas contiguas se tocan (que suele ser para una fracción solidificada de 0.9), el líquido que las rodea no puede penetrar hasta el lugar donde se formó la grieta. Esta temperatura se conoce como la temperatura de líquido impenetrable, LIT (“liquid impenetrable temperature”). Así pues, realmente la zona de comportamiento frágil se encuentra entre LIT y ZDT y las grietas que se formarán serán interdendríticas.

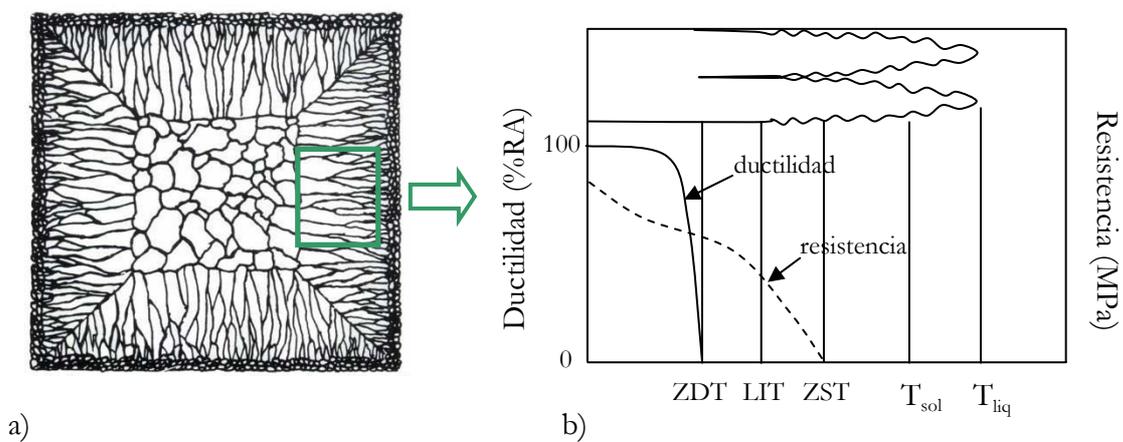


Figura 2.9 a) Modos de solidificación en los productos de colada continua y b) temperaturas características en el frente de solidificación direccional

2.3.3. Factores que afectan a la ductilidad

Son diversos los factores que afectan a la curva de ductilidad^[3]. Entre los principales se halla la composición química del acero, que determinará en gran parte la forma, profundidad y anchura del valle de ductilidad. Otros factores tales como la velocidad de deformación, ciclos térmicos, así como otros parámetros operacionales, también tendrán una influencia significativa en la curva dada su relación con la microestructura (tamaño de grano), precipitados e inclusiones.

2.3.3.1. Composición química del acero

La composición química del acero es una de las variables más importantes que controla la ductilidad en caliente de un acero así como otras propiedades mecánicas. Las transformaciones de fase, precipitaciones y niveles de inclusiones, tan determinantes en la

ductilidad en caliente de un acero, vendrán determinados en gran parte por su composición química.

Efecto del carbono:

En los aceros al C-Mn, la anchura del pozo de ductilidad está controlada por las temperaturas de transformación A_{e3} y A_{r3} . A temperaturas superiores a A_{e3} la única fase presente es la austenita y ésta recristaliza dinámicamente con facilidad permitiendo el movimiento de los límites de grano y aislando las grietas que se hayan podido formar, lo que confiere al acero una buena ductilidad. Para contenidos en carbono hasta 0.3% C, la pérdida de ductilidad se traslada a menores temperaturas al aumentar el contenido en C, por el efecto que el %C tiene A_{r3} . A partir de 0.3%C, la caída de la ductilidad se traslada a mayores temperaturas. Crowther y Mintz^[41] justifican este comportamiento porque según ellos el C aumenta la energía de activación para la recristalización dinámica, aunque este argumento es discutible teniendo en cuenta que autores como Medina *et al.*^[42] o Cabrera *et al.*^[43] consideran que el efecto es mínimo, y en todo caso el C disminuiría dicha energía de activación. La temperatura a la que se recupera la ductilidad en la zona de bajas temperaturas se desplaza a valores menores a medida que se aumenta el contenido en carbono ya que a su vez también se aumenta la formación de perlita que es una fase menos dúctil que la ferrita. Así pues, el efecto del contenido en carbono sobre la ductilidad se puede esquematizar como se muestra en la Figura 2.10.

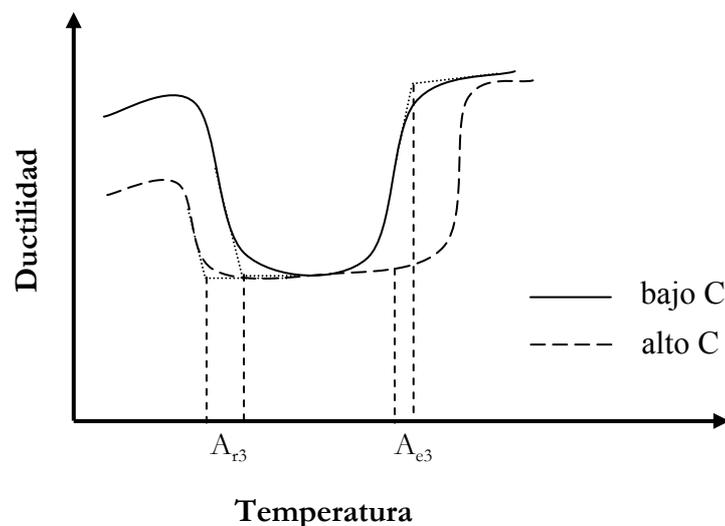


Figura 2. 10 Efecto del contenido en C en la curva de ductilidad

Por debajo de A_{e3} la fractura es intergranular dúctil por la concentración de la deformación en la capa de ferrita inducida por deformación. A temperaturas superiores el modo de fractura cambia y se produce un comportamiento frágil por deslizamiento de los límites de grano austeníticos.

La susceptibilidad al agrietamiento, en función del contenido en C, alcanza un máximo para aceros con 0.1-0.15%C^[44]. Esta dependencia de la ductilidad con el contenido de C no se aprecia para ensayos de tracción en caliente convencionales en los que las probetas se recalientan, porque la anterior dependencia está relacionada con un cambio microestructural que se produce durante la solidificación y que tiene que ver con la reacción peritética $Fe-\delta+L \rightarrow Fe-\gamma$. Dado que la fractura ocurre de forma intergranular en los límites de grano austeníticos, la ductilidad debe de estar estrechamente relacionada con el tamaño de grano. El examen del tamaño de grano austenítico durante la solidificación muestra que éste alcanza un tamaño máximo para contenidos de carbono intermedios^[45]. En la Figura 2.11 se esquematiza cómo la dependencia del tamaño de grano austenítico con el contenido en carbono corresponde a la pérdida de ductilidad y esto concuerda con la variación de la temperatura de inicio de austenita en el diagrama binario Fe-C. El contenido en carbono para el que el tamaño de grano es máximo y la susceptibilidad al agrietamiento es máxima, no coincide exactamente con el 0.18%C del punto peritético, lo cual se ha achacado al efecto de otros elementos aleantes^[44].

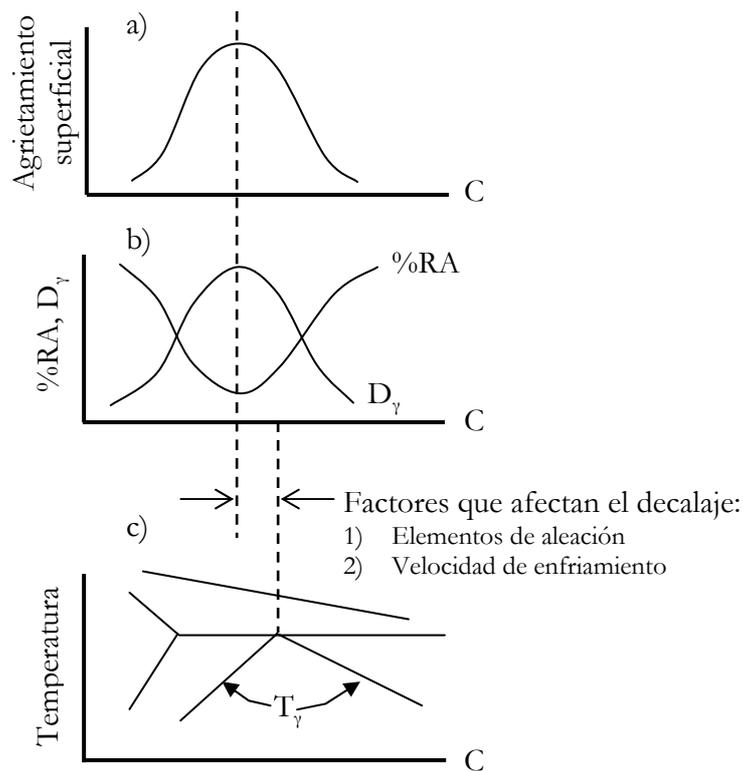
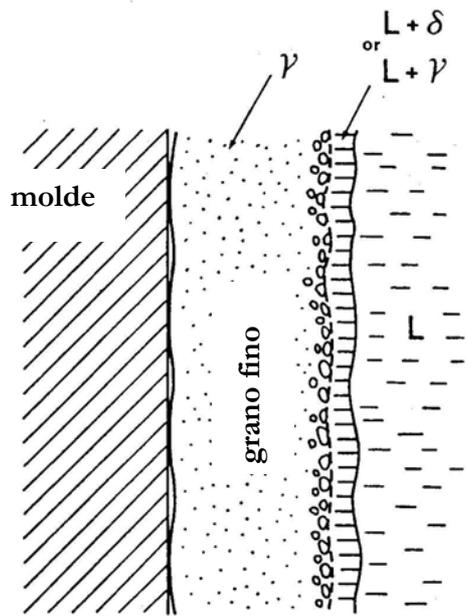


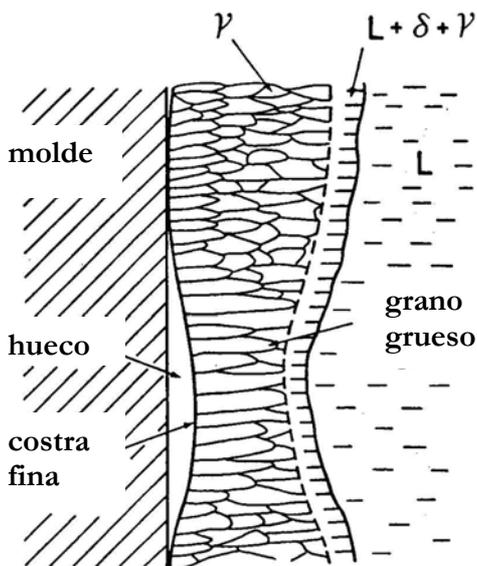
Figura 2. 11 Relación entre la ductilidad y el tamaño de grano (D_γ)^[36]

Además, los grados peritéticos de acero sufren una contracción durante su transformación de ferrita delta a austenita que provoca que la capa solidificada dentro del molde sea de espesor desigual^[46]. La pérdida de contacto del planchón con la superficie del molde debido a la variación del espesor, reduce la extracción de calor del molde y provoca irregularidades en el espesor de la capa solidificada. La fractura de la capa solidificada se produce por la zona más fina, así pues, la fractura debajo del solidus puede ser explicada por este mecanismo que se esquematiza en la Figura 2.12, pero cuando la fractura se produce a bajas temperaturas en el intervalo austenítico o en la región de coexistencia de ferrita con austenita, el mecanismo tiene que ser explicado conjuntamente con el del efecto que el tamaño de grano tiene para disminuir la ductilidad en caliente.

Ambos efectos, gran tamaño de grano y capa solidificada irregular, se combinan para provocar que los grados peritéticos sean los que presentan más problemas durante su colada continua.



a)



b)

Figura 2. 12 Estructura de los granos austeníticos en la capa solidificada a) altos y bajos contenidos, b) contenidos medios en C^[46]

Efecto de elementos microaleantes

Los elementos microaleantes juegan un papel importante en la aparición de grietas por su tendencia a formar precipitados, efecto que se pone de manifiesto en la dependencia que tiene la ductilidad en caliente del tamaño, localización y número de precipitados existentes.

Los elementos que influyen en la ductilidad, por su tendencia a precipitar, son el Al, por la posible formación de AlN, y otros elementos microaleantes como el Nb que forma Nb(C,N) o el V que forma principalmente V(C,N)^[47].

Estos precipitados pueden formarse en los límites de grano, provocando la inhibición de la recristalización dinámica^[48] y favoreciendo la fractura intergranular bien por deslizamiento en los límites de grano, bien por la formación de cavidades en las zonas libres de precipitados. Cuanto más finos sean los precipitados, la ductilidad será peor porque éstos estarán más cerca unos de los otros y favorecerán la propagación de las grietas que se hayan podido formar. La precipitación inducida por deformación es la que produce precipitados más finos y es por ello más perjudicial en términos de ductilidad que la precipitación que se produce antes de la deformación.

Los primeros aceros microaleados que presentaron problemas de agrietamiento fueron los aceros calmados al Al por su tendencia a formar AlN que suelen precipitar tanto estática como dinámicamente en los límites de grano, favoreciendo la fractura intergranular. La precipitación de AlN es muy lenta en la austenita y está controlada por el producto $[Al\ sol.] \times [N]$ ^[3,7,49]. Se ha calculado que es necesario que este producto tenga un valor aproximado de 3×10^{-4} para aceros con altos contenidos en Mn (1.4%Mn), valor que disminuye al disminuir el contenido de Mn, ya que este elemento aumenta la solubilidad de los carbonitruros en la austenita. Se ha detectado que cuando se introducen oscilaciones de temperatura, tales como las que se dan durante el proceso de colada continua, existe precipitación de AlN para productos de aluminio soluble por nitrógeno tan bajos como 1×10^{-4} , especialmente cuando el ciclo térmico comprende caídas a temperaturas por debajo de Ar_3 ^[50], ya que los AlN se forman más fácilmente en la ferrita que en la austenita dada su menor solubilidad en esta fase. Del mismo modo también puede existir precipitación a bajos productos de aluminio soluble por nitrógeno cuando el ensayo de tracción es con solidificación *in-situ*, probablemente debido a la segregación de aluminio a los límites de grano^[5,49] o espacios interdendríticos^[51] en los que aumenta su concentración hasta en un factor de 6.

El Nb es un elemento microaleante particularmente perjudicial porque los Nb(C,N) que se forman en la austenita precipitan rápidamente y son más finos que los AlN. Los Nb(C,N) se pueden formar tanto dinámicamente en las dislocaciones durante la deformación, dando

lugar a precipitados más finos, como estáticamente previamente al ensayo, dando precipitados más grandes^[52]. Además los precipitados se forman tanto en el interior de los granos como en sus límites, provocando una fragilización intergranular debida a la diferencia de resistencia entre la matriz endurecida por precipitación de Nb(C,N) y los límites de grano donde se encuentran zonas libres de precipitados. Esto da lugar a una fractura en la región austenítica de tipo mixto por combinación de coalescencia de microhuecos y deslizamiento en los límites de grano^[3,32,53-54]. En presencia de Al y N, los Nb(C,N) se formarán antes que los AlN porque no tienen dificultad para nuclear en la austenita y además su mayor tasa de precipitación se da a mayores temperaturas (950°C para los Nb(C,N) frente a 815°C para los AlN)^[55], lo que provoca un ensanchamiento del valle de ductilidad. La presencia de Al soluble podría provocar un empeoramiento en el comportamiento dúctil en los aceros C-Mn-Al-Nb. Se ha observado^[55] que en presencia de Al los Nb(C,N) precipitan de una forma más fina y la distancia entre ellos es menor, lo que sugiere que el Al pueda intervenir disminuyendo la fuerza motriz de activación de la precipitación de los Nb(C,N). Otras teorías sugieren que el Al ralentiza el movimiento de los átomos de N provocando que los Nb(C,N) precipiten a menores temperaturas y por lo tanto de un modo más fino. El efecto del contenido de Al soluble en la ductilidad de los aceros C-Mn-Al-Nb se puede apreciar en la Figura 2.13.

El contenido en N para este tipo de aceros no tiene una influencia importante en la ductilidad^[49,56] dado que los Nb(C,N) son precipitados con base carbono de tal modo que para contenidos bajos en N se forman NbC, que precipitan en el rango de bajas temperaturas austeníticas. Sin embargo cuando el contenido de N es superior a 0.005%N, se forman preferentemente nitruros ya que lo hacen a mayores temperaturas que los carburos. Dado que no se espera que el N tenga mucha influencia en la fracción volumétrica de Nb(C,N), la influencia negativa que tiene el N para el agrietamiento transversal se puede relacionar con el aumento de la precipitación de AlN que se puede dar como consecuencia de oscilaciones térmicas en el planchón^[7].

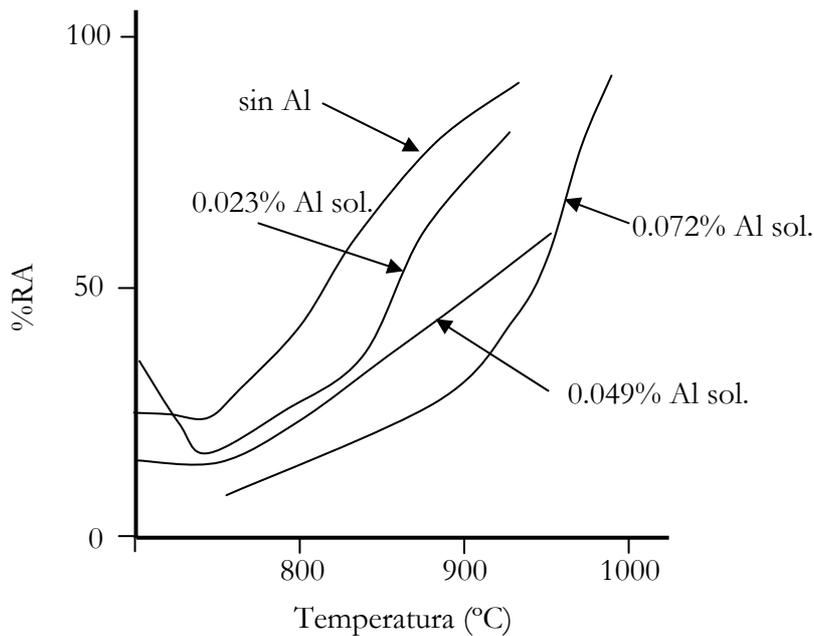


Figura 2. 13 Efecto del Al en la ductilidad para aceros 0.16C-1.3Mn -0.015S-0.007N-0.03Nb (P>0.016%)^[55]

El V, que también se utiliza como elemento microaleante, provoca pérdidas de ductilidad en comparación con los aceros C-Mn-Al, aunque es un elemento menos perjudicial que el Nb. Las curvas de ductilidad que se observan para los aceros microaleados con Nb y los microaleados con V son muy similares, aunque con un pozo de ductilidad más profundo para los primeros. La similitud en la forma de las curvas es debida a que la cinética de precipitación dinámica de los Nb(C,N) y de los VN es muy similar y rápida^[57]. Sin embargo los pozos de ductilidad son menos profundos para los microaleados al V porque los VN, que son los responsables de la pérdida de ductilidad de estos aceros, son más grandes que los Nb(C,N) y además precipitan al azar^[58].

Diferentes estudios han concluido que la ductilidad en caliente de aceros C-Mn-Al o C-Mn-Al-Nb, mejora al añadir Ti como elemento microaleante. Esta mejora es especialmente significativa cuando la ductilidad se evalúa mediante ensayos a probetas que han sido sometidas a un tratamiento de solubilización^[7,49-50]. Esto es debido a que los TiN que se forman, siguen presentes a 1330°C (temperatura a la que se suelen solubilizar los aceros microaleados para evaluar su ductilidad en caliente) y esto provoca que el tamaño de grano sea fino y por lo tanto mejore la ductilidad. Además, cuando la relación Ti:N es superior a la estequiométrica 3.4:1, el N formará TiN a altas temperaturas, más grandes que otros

carbonitruros más perjudiciales que no se formarán debido a que no quedará N en solución. Así pues, para poder evaluar el verdadero efecto de Ti en la ductilidad de los aceros, es necesario colar *in-situ* las probetas para que el Ti esté en solución. En estas condiciones, la ductilidad no mejora tanto como en condiciones de recalentamiento ya que el Ti no tiene oportunidad de afinar el grano. La velocidad de enfriamiento, la relación Ti:N así como la composición en Al, Nb y V del acero son parámetros que influirán directamente en el tamaño de los TiN formados y por lo tanto en la ductilidad del acero, que puede llegar a empeorar en presencia de Ti^[7,59-61].

Efecto del S

Se ha podido comprobar que aumentar el nivel de S en un acero aumenta la incidencia de agrietamiento transversal^[3,62]. A pesar de ello, su efecto en la ductilidad en caliente sólo queda de manifiesto bajo determinadas condiciones experimentales como se aprecia en la Figura 2.14. en la que se puede ver que como un aumento del %S sólo afecta a la ductilidad cuando los ensayos se llevan a cabo en probetas coladas *in-situ*, sin que la influencia de dicho elemento sea apreciable en condiciones de recalentamiento. Únicamente el S puesto en solución durante el tratamiento térmico al que se somete a las probetas antes de ensayarlas a tracción, es el que actúa para reducir la ductilidad en caliente. Para poder evaluar el verdadero efecto de un determinado contenido en S en un acero se aconseja realizar el ensayo en condiciones de solidificación *in-situ*.

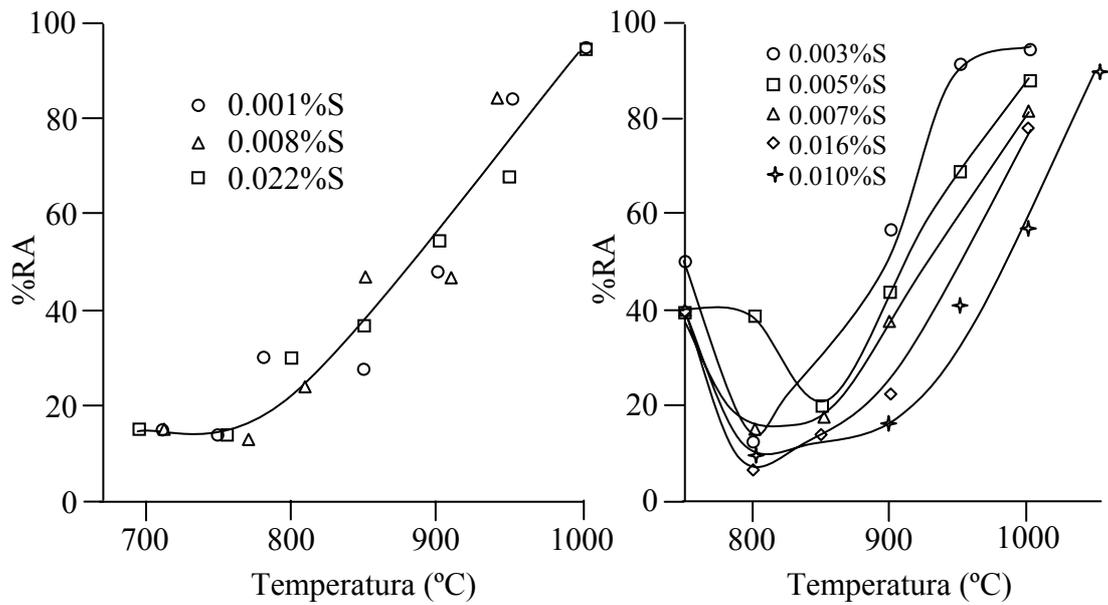


Figura 2. 14 Efecto del %S para un acero C-Mn-Nb-Al a) probetas sometidas a un ciclo de recalentamiento y b) probetas coladas *in-situ*

Turkdogan *et al.*^[63] evaluaron la solubilidad del S en el Fe y aleaciones Fe-Mn y establecieron una relación empírica según la cual el producto de solubilidad de [%Mn]×[%S] se puede expresar en función de la temperatura como:

$$\log K_2 = 2.929 - \frac{9020}{T(^{\circ}C)} \quad (2.1)$$

que podrá ser utilizada para %Mn superiores a 0.3.

El S en solución que podrá ser calculado a partir de la ecuación (1) afecta a la ductilidad fragilizando los límites de grano mediante diferentes mecanismos: segregaciones a los límites de grano o la precipitación de MnS o (Mn,Fe)S en los límites de grano austeníticos. La incidencia de cada uno de los mecanismos dependerá del contenido en Mn, de la temperatura de redisolución y tiempo de mantenimiento a dicha temperatura, así como de la velocidad de enfriamiento hasta la temperatura de ensayo.

Para bajos contenidos en Mn, algunos autores^[22,64-67] señalan la segregación del S disuelto a los límites de grano austeníticos, como mecanismo de fragilización. Cuando el enfriamiento

es rápido, se favorece la precipitación de FeS que estará presente como líquido hasta temperaturas tan bajas como 980°C. La existencia de esta capa de líquido debilitará el material por “hot shortness” (el mecanismo se detalla en el apartado 2.3.4.). Para velocidades de enfriamiento más lentas, más Mn tendrá tiempo de difundir a los límites de grano y los precipitados se enriquecerán en Mn aumentando su punto de fusión. Si la velocidad de enfriamiento es suficientemente lenta dominará la precipitación de MnS que es una fase estable y con alto punto de fusión, con lo que se evitará la fragilización por “hot shortness”.

Sin embargo, otros autores^[68-71] asocian el efecto negativo que tiene el S disuelto en la ductilidad con la precipitación de sulfuros. Los sulfuros que se formen lo harán en los límites de grano o zonas interdendríticas si las probetas se solidifican *in-situ* y serán más finos cuanto más rápida sea la velocidad de enfriamiento. Estos sulfuros actuarán como otros precipitados finos, inmovilizando los límites de grano, favoreciendo así el crecimiento de las grietas formadas por deslizamiento en los límites de grano y retardando la aparición de la recristalización dinámica. Cuando la presencia de los sulfuros afecte a la ductilidad por los mecanismos citados, estos afectarán a la ductilidad en la zona austenítica.

Pero como se ha visto, los MnS también afectan a la curva de ductilidad en el intervalo de temperaturas para las que coexisten la ferrita y la austenita, no sólo porque actúan como sitios de nucleación para la formación de ferrita sin deformar, y todavía más para la inducida por deformación, sino también porque facilitan la formación de cavidades cuando la ferrita se halla en forma de una capa fina que rodea los límites de grano austeníticos, favoreciendo una fractura intergranular dúctil. Para evitar sus efectos negativos es aconsejable que los sulfuros sean lo más grandes posibles para que haya menos puntos de nucleación de grietas y al aumentar la distancia entre partículas será más difícil la coalescencia de cavidades en la capa de ferrita.

2.3.3.2. Efecto de los elementos residuales

La presencia de Cu principalmente, entre otros elementos residuales, aumenta la incidencia de agrietamiento superficial, aunque a menudo estas grietas están asociadas con el fenómeno de “hot shortness” (detalles de este fenómeno se dan en el apartado 2.3.4.). Las grietas originadas por este fenómeno suelen aparecer durante las operaciones de laminación

por las condiciones de recalentamiento y atmósfera oxidante que se dan. Pero también durante la colada continua la existencia de elementos residuales está asociada con la presencia de defectos superficiales^[71]. La combinación del Cu con Sn o Sb causa una mayor incidencia de agrietamiento transversal porque estos elementos reducen la solubilidad del Cu en la austenita y bajan el punto de fusión de la fase enriquecida en Cu, Sn y/o Sb. A menudo se añade Ni para contrarrestar los efectos nocivos del Cu en la calidad superficial y agrietamiento transversal porque este elemento aumenta la solubilidad del Cu en la austenita. En la Figura 2.15 se ve el efecto de los diferentes elementos residuales en la solubilidad del Cu en la austenita. Las isoterma ternarias propuestas por Melford y Salter^[72] varían entre ellas, pero en cualquier caso indican que el Sn y el Sb son los elementos que reducen en mayor grado la solubilidad del Cu en la austenita y el Ni la aumenta.

A pesar de los problemas de agrietamiento que se presentan durante la colada y posteriores proceso de conformado^[73], la mayoría de los estudios llevados a cabo para determinar la influencia de los elementos residuales en la ductilidad sólo han detectado pequeñas disminuciones cuando estos elementos están presentes.

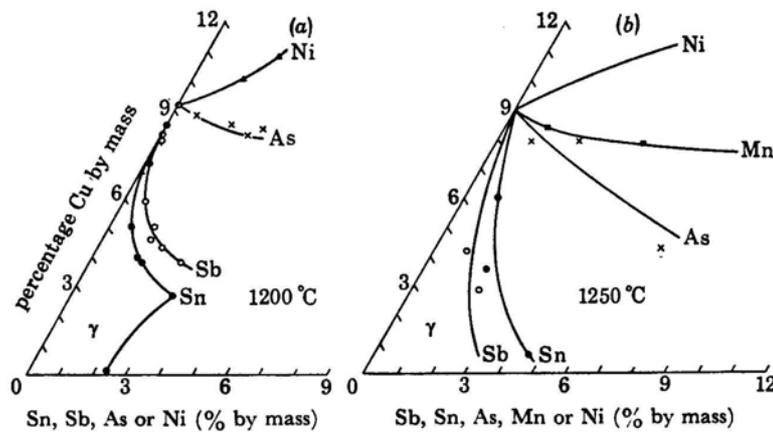


Figura 2. 15 Isotermas ternarias ilustrando la influencia de diferentes elementos en la solubilidad del Cu en la austenita, a) según Melford, b) según Salter^[72]

El efecto del Cu en la ductilidad en caliente ha sido estudiado por algunos autores. Cuando los ensayos se realizan tras un tratamiento de recalentamiento y en atmósfera inerte, la curva de ductilidad no sufre cambios por la presencia de Cu residual^[62,74-76]. En presencia de elementos microaleantes y velocidades de enfriamiento lentas el Cu puede llegar a mejorar la ductilidad favoreciendo la formación de precipitados más grandes^[77]. Únicamente cuando

las probetas solidificaron *in-situ* y el ensayo se realizó en atmósfera de aire, se pudo detectar un efecto negativo de Cu en la ductilidad en caliente^[76] como se puede observar en la Figura 2.16 para un acero C-Mn-Al. En estas condiciones no hubo evidencia de que la fragilización pudiera ser debida a “hot shortness” sino a la precipitación de sulfuros u oxisulfuros de cobre mayoritariamente en los límites de grano que favorecerían una fractura intergranular por la formación de cavidades que facilitarían la unión de grietas. Estos sulfuros se formarían durante el enfriamiento como resultado de la oxidación en presencia de Cu según:

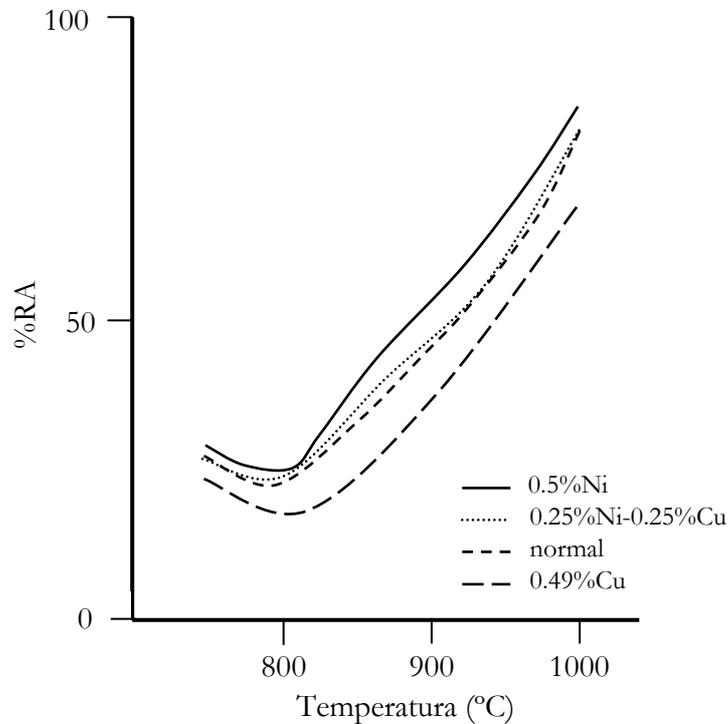
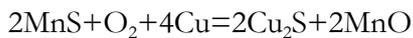


Figura 2. 16 Efecto del Cu en la ductilidad de un acero 0.1C-1.3Mn-0.05Al-0.04Nb para probetas coladas *in-situ* y ensayadas en aire^[76]

El hecho de observar esta precipitación únicamente tras colar *in-situ* las probetas, puede ser debido a que estas condiciones son las que favorecen la segregación necesaria para que se produzca la anterior reacción.

El Sn (y el Sb de un modo similar) es otro elemento residual que empeora la ductilidad cuando está presente en el acero. Su efecto negativo se puede observar tanto en probetas

ensayadas en condiciones de recalentamiento^[74-75,78] como en probetas solidificadas *in-situ* como se observa en la Figura 2.17 para un acero con 0.1%Sn ensayado bajo estas últimas condiciones. La pérdida de la ductilidad provocada por el Sn es debida a la tendencia a segregar a los límites de grano que tiene este elemento (la fragilización por segregación a los límites de grano se detallará en el apartado 2.4.).

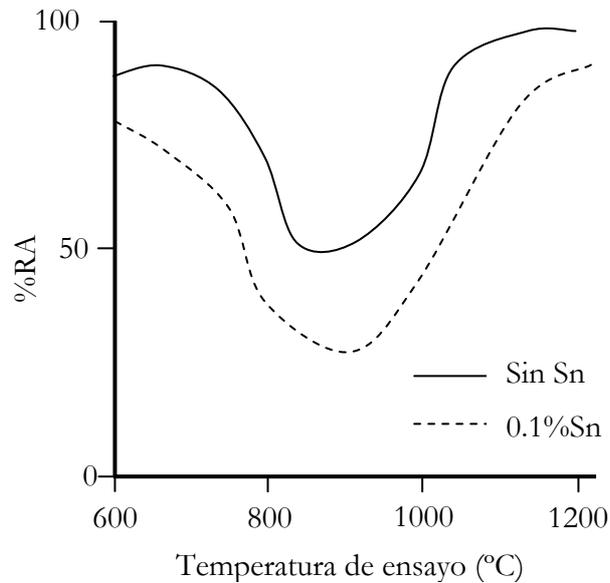


Figura 2. 17 Efecto del Sn en la ductilidad en caliente para un acero 0.05C-0.6Mn con 0.1%Sn^[7]

Los peores comportamientos se obtienen cuando existen a la vez varios elementos residuales^[79] en la composición del acero, especialmente si estos elementos son el Cu y el Sn^[75,80-81]. En este caso la pérdida de ductilidad se relaciona con la segregación del Cu y del Sn a los límites de grano retardando su movimiento y favoreciendo la formación de cavidades alrededor de los MnS y AlN que puedan existir, de un modo similar al del S (explicado en el apartado 2.3.3.1.)

El P es el único elemento residual que no parece tener ninguna influencia negativa en la ductilidad, incluso llega a mejorar la ductilidad^[55,62] para aceros C-Mn y C-Mn-Al.

2.3.3.3. Microestructura

El tamaño de grano tiene influencia en la ductilidad, aunque no es fácil determinar su efecto aislado porque es muy difícil separar su efecto del de los elementos microaleantes y

su precipitación. En cualquier caso, parece existir un acuerdo en que una disminución del tamaño de grano permite obtener mejores ductilidades. Esto sucede por su efecto en los mecanismos de daño:

- Cuando el mecanismo que está actuando es el deslizamiento en los límites de grano, reducir el tamaño de grano implica aumentar los puntos triples que son obstáculos para la propagación de las grietas.
- Cuando existe precipitación, reducir el tamaño de grano implica aumentar el área específica de límite de grano. Para una fracción volumétrica específica de precipitados, esto resulta en una menor densidad de precipitados en el límite de grano, es decir, en un aumento de la distancia entre partículas
- Un menor tamaño de grano permitirá mejorar la ductilidad por migración de los límites de grano ya que la deformación crítica para que se den condiciones de recristalización disminuye con el tamaño de grano
- Un menor tamaño de grano también afectará a la precipitación de la ferrita que tendrá más lugares para nuclear. Se formará una ferrita más equiaxial y por lo tanto menos perjudicial
- Además, la relación de aspecto de la grieta, que controla la concentración de tensiones en la punta de la grieta, disminuye, lo que reduce la velocidad de propagación de la grieta

No sólo el tamaño de grano, sino la forma del mismo tiene una fuerte influencia en la ductilidad ya que durante la colada continua existe una zona de crecimiento columnar desde la superficie del producto de colada hacia el interior. Los límites de estos granos columnares suponen un camino directo de propagación de grietas. Este crecimiento, que es común en planchones y palanquillas es difícil de reproducir en condiciones de laboratorio, donde, aunque se pudieran solidificar in-situ las probetas, sus dimensiones no serían en ningún caso lo suficientemente grandes como para simular las condiciones de colada. Mintz^[82] consiguió evaluar la influencia que tiene la estructura columnar de solidificación sobre la ductilidad. Para ello mecanizó probetas en la dirección de colada, en la dirección transversal y a lo largo del espesor, de un planchón de acero inoxidable austenítico para evitar los cambios de fase que durante el recalentamiento de las probetas borrarían la microestructura inicial columnar. Se pudo determinar que las probetas extraídas en la dirección de colada, en la que los granos columnares se tensionan de igual modo que

durante el enderezado en colada continua, muestran la peor ductilidad y mayor agrietamiento superficial.

2.3.3.4. Variables del proceso

a) Velocidad de colada

La velocidad de colada es una de las variables del proceso cuyo efecto se puede evaluar en términos de velocidad de deformación mediante ensayos de tracción en caliente. Para un determinado equipo de colada continua, la velocidad de deformación se puede relacionar con la velocidad de colada mediante la siguiente expresión:

$$\dot{\varepsilon} = (t \cdot V) / (2 \cdot R \cdot L) \quad (2.2)$$

donde t es el espesor del semiproducto, V la velocidad de colada, R el radio de curvatura y L la longitud total necesaria para el curvado.

Experimentalmente se ha detectado que un aumento de la velocidad de deformación mejora la ductilidad. Las mejoras se relacionan con la influencia que dicha variable tiene sobre los diferentes mecanismos que entran en juego para reducir o mejorar la ductilidad^[83].

La pérdida de ductilidad producida por el deslizamiento en los límites de grano, que es un proceso asociado con la fluencia, no tiene tiempo de actuar cuando se aumenta la velocidad de deformación. Al aumentar la velocidad de deformación también se reduce la incidencia de todos aquellos procesos difusionales que tengan asociada una cinética, como precipitaciones o segregaciones y se favorece el aumento del espesor de la capa de ferrita inducida por deformación.

Aunque de una manera general el aumento de la velocidad de deformación es beneficioso para evitar que los mecanismos de daño lleguen a actuar, es difícil aplicar industrialmente estos beneficios, pues para ello es necesario variar la velocidad de colada y esto sólo se puede hacer dentro de unos límites.

b) Enfriamientos primario y secundario

Durante el proceso de colada continua, la superficie del semiproducto se ve sometida a una serie de oscilaciones térmicas que poco tienen que ver con los ciclos térmicos a los que se someten las probetas durante los ensayos de tracción en caliente convencionales, aunque éstos se hayan realizado en probetas solidificadas *in-situ*.

En la Figura 2.18 se esquematiza el ciclo térmico que sufre la superficie de un semiproducto durante su colada. Dentro del molde, durante el enfriamiento primario, el acero se enfría rápidamente hasta alcanzar una temperatura mínima justo a la salida de éste. A partir de ese momento empieza a actuar el enfriamiento secundario, aunque el acero líquido en el interior del semiproducto hace aumentar la temperatura en la superficie, hasta que llegado a un punto, ésta empieza a disminuir paulatinamente.

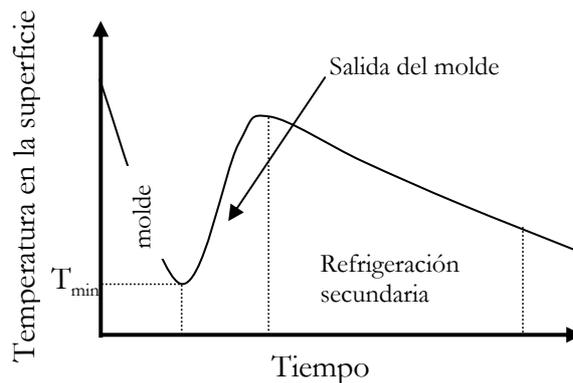


Figura 2. 18 Esquema del ciclo térmico en la superficie del planchón durante la colada continua

Algunos autores^[84-86], han estudiado la influencia de las temperaturas características del proceso, sobre la ductilidad. Es principalmente la temperatura mínima, a la salida del molde, T_{min} , la que tiene un mayor efecto sobre la ductilidad. Esta temperatura puede hacer variar los resultados obtenidos mediante ensayos convencionales cuando es menor que la temperatura de ensayo. En este caso se puede estar favoreciendo la precipitación, sobretodo en algunos aceros microaleados. En el peor de los casos, cuando $T_{min} < A_{r3}$, se puede llegar a la transformación de ferrita lo que propiciaría la formación de AlN y NbCN, de lenta cinética de precipitación en la austenita, pero que precipitan con facilidad en la ferrita. Las diferentes oscilaciones de temperatura en la superficie al entrar en contacto con

los rodillos, también alteran los patrones de precipitación y pueden inducir pérdidas de ductilidad.

2.3.4. Otras formas de pérdida de la ductilidad en caliente

Además de la fragilización que se da a altas temperaturas en fase sólida, otras formas de fragilización en caliente se pueden dar con la presencia de una fase líquida. Este tipo de fragilización se llama “hot shortness” (algunos autores traducen en castellano como quemado del grano) y se puede dar tanto en el interior del material, por la fusión de compuestos como sulfuros en los límites de grano, como en la superficie en presencia de elementos con bajo punto de fusión y menor potencial reductor que el Fe.

2.3.4.1. Hot shortness másico

El S es el principal causante de este tipo de fragilización. Éste elemento tiene tendencia a segregarse a los límites de grano, por su relativa baja solubilidad en el Fe, y a formar FeS, compuesto de bajo punto de fusión (980°C). Para evitar la formación de este tipo de compuestos, se añade Mn al acero, que además de formar MnS menos perjudiciales y con alto punto de fusión, actúa como desoxidante. Para evitar que se den supersaturaciones de S que superen la solubilidad de este elemento en la austenita y promuevan su segregación a los límites de grano, se tiene que promover la precipitación de MnS^[87]. Es importante controlar la relación Mn:S, teniendo en cuenta que ésta debe aumentar al disminuir el contenido en S. Se ha sugerido la relación $M_{Mn} \geq 0.4 + 2 \cdot M_S$ donde M representa el porcentaje en masa del correspondiente elemento^[72], para evitar el “hot shortness másico” producido por el S.

El P también puede formar un eutéctico de bajo punto de fusión, Fe₃P, a 1050°C, pero es un estabilizador de la ferrita y soluble hasta en un 2.8% en masa en la temperatura del eutéctico, por lo que sólo puede tener un efecto perjudicial durante el trabajo en caliente cuando se dan segregaciones severas. Esta situación es similar a la que se da con otros elementos tales como el As, Sb y Sn, ya que estos elementos no forman fases líquidas a menos que estén muy fuertemente segregados y esto es difícil que suceda para los contenidos en los que normalmente se encuentran en los aceros^[72]. Para el Cu la situación no cambia mucho y también es necesario que se supere su solubilidad en la austenita (9%

en peso de 1050°C-1200°C) y para ello son necesarias grandes segregaciones. El Sn facilitaría la segregación del Cu a los límites de grano porque disminuye la solubilidad del cobre en la austenita.

2.3.4.2. Hot shortness superficial

Algunos elementos residuales pueden formar una fase líquida que penetre en los límites de grano en condiciones de oxidación durante el recalentamiento antes del trabajo en caliente, fenómeno conocido con “hot shortness superficial”. Elementos tales como el Cu, Sn, Sb, Ni, As, menos oxidables que el Fe, del mismo modo que son difíciles de eliminar durante la fabricación del acero, se concentran en la intercara entre óxido y metal durante la oxidación. El enriquecimiento que se produce de uno de estos elementos residuales, dependerá de la velocidad de oxidación del acero, y cuando éste supere su solubilidad se producirá una separación de la fase rica en dicho elemento. Si la temperatura es suficientemente elevada como para fundir esta fase, se producirá penetración a los límites de grano.

A efectos prácticos el Cu es el único elemento capaz de superar su límite de solubilidad en la austenita (9%) en condiciones de severa oxidación y recalentamientos a temperaturas de 1100-1200°C, dando lugar a la formación de una fase rica en cobre fundida y con tendencia a penetrar en los límites de grano austeníticos. No hay que olvidar que la existencia de otros elementos afecta la solubilidad del Cu en el acero. Por ejemplo el Sn reduce considerablemente su solubilidad en la austenita mientras que el Ni es un estabilizador del Cu en dicha fase. Para evitar que se produzca “hot shortness superficial”, Melford^[72] sugirió la relación:

$$Cu + 6(Sn + Sb) < k$$

donde las composiciones están en (%en peso) y k depende del nivel de enriquecimiento que a su vez depende de la atmósfera y temperatura del horno así como del tiempo que el acero permanece en el mismo.

2.4. Mecanismos de segregación

La pérdida de ductilidad que sufren algunos aceros C-Mn a temperaturas en el intervalo auténtico, se puede relacionar con una fragilización provocada por posibles segregaciones a los límites de grano o interdendríticos de elementos residuales e impurezas. Estas segregaciones pueden afectar además a diferentes propiedades mecánicas, causando problemas como la fragilidad de revenido, fragilidad de fluencia, corrosión en los límites de grano... Por ello se desarrollaron diferentes técnicas que permiten medir y caracterizar las segregaciones. A continuación se detallan algunos de estos métodos^[88].

2.4.1. Técnicas para determinar posibles segregaciones

AES (Auger Electron Spectroscopy):

La técnica permite la detección y cuantificación de los elementos existentes en las capas superficiales de materiales conductores. Se fundamenta en el hecho de que si se irradia un material de ese tipo con un haz de electrones, los átomos de su superficie se ionizan. En esta situación, una forma de que recuperen su estado fundamental es que el hueco producido en el átomo por ionización sea ocupado por un electrón de un nivel superior, liberándose energía que al ser captada por otro electrón de los niveles superiores, provoca que este sea expulsado de su átomo (Figura 2.19). Este último electrón es el que se conoce como electrón Auger, cuya energía cinética es característica del átomo del que procede.

Esta técnica permite medir directamente el nivel de segregación en muestras en las que los límites de grano han quedado fragilizados y causan fractura intergranular. La superficie de probetas fracturadas *in-situ* en una cámara de ultra-alto vacío (UHV) se analiza para determinar las especies que fragilizaron los límites de grano. Para seleccionar la región a analizar se rastrea la superficie con un haz de electrones en modo SEM. Se pueden obtener mappings de cada elemento en la superficie con una resolución espacial de 1 μ m-0.1 μ m, pudiendo identificar áreas y realizar análisis cuantitativos de los niveles de segregación. La variación de la concentración de un elemento en la profundidad se puede evaluar por deposición iónica de baja energía que permite eliminar capas atómicas y monitorear las señales Auger en cada capa.

El método permite cuantificar la fracción molar de un determinado elemento, χ_b , en mono capas y calcular un grado de enriquecimiento, β , que lo relaciona con la composición en dicho elemento de la matriz, χ_c , que en sistemas binarios se puede correlacionar con la solubilidad. Este coeficiente de partición puede llegar a ser un orden de magnitud superior en aceros aleados que en Fe-puro para impurezas como P, Sn y Sb. La competencia de los sitios en los límites de grano durante la co-segregación no ha sido muy estudiada, aunque se sabe por ejemplo que en el caso del Sn y del S en el Fe, la segregación de Sn de una monocapa no se ve afectada por una segregación de S equivalente, y *viceversa*, es decir, no hay competencia por los sitios en los límites de grano.

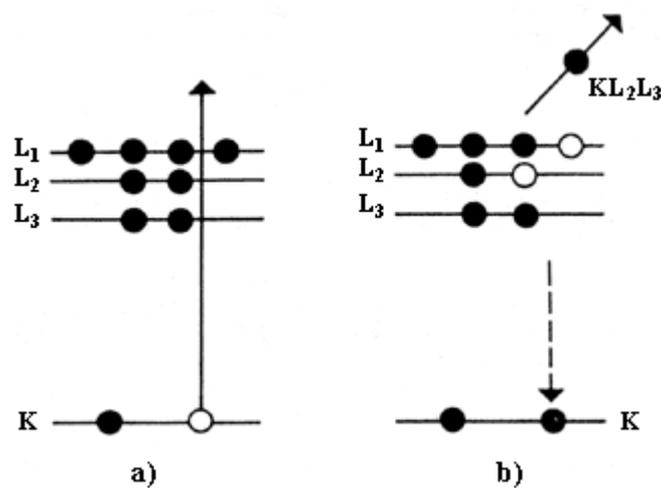


Figura 2. 19 Ilustración del proceso Auger^[89]

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy): Es una técnica analítica superficial que como el AES analiza las capas atómicas más altas. La posición precisa de la línea espectral del XPS indica el estado de los enlaces atómicos. Esto permite por ejemplo diferenciar entre los elementos segregados de una forma elemental y los que aparecen en forma de carburos o precipitados en los límites de grano.

STEM (scanning transmisión electron microscope): este sistema permite determinar posibles segregaciones cuando no se ha conseguido una fractura intergranular, que sería un requisito imprescindible para poder utilizar tanto AES como XPS. Esta técnica se utiliza especialmente cuando hay escalonado del límite de grano (conocido en inglés como “facetting”) que ocurre porque tanto la segregación como la energía del límite de grano son sensibles a los posibles sitios en el límite de grano que a su vez dependen de la orientación

relativa de los cristales y los límites, que pueden ser determinados en STEM. Así pues la técnica contribuye a la comprensión del fenómeno de “facetting” y permite conocer la estructura de los sitios preferentes para la segregación.

2.4.2. Tipos de segregación

Durante la producción de acero por el método de la colada continua son diversos los mecanismos que pueden actuar para fragilizar el acero y provocar diferentes tipos de agrietamiento. Algunos de estos mecanismos están relacionados con diferentes tipos de segregación. Las que se producen durante la solidificación del acero son microsegregaciones y provocan el enriquecimiento del líquido en diferentes solutos o impurezas a medida que avanza el frente de solidificación. En determinadas condiciones termo-mecánicas también se pueden producir segregaciones superficiales o a los límites de grano. A continuación se analizarán estos tipos de segregación así como algunos modelos matemáticos que permitirán describirlas.

2.4.2.1. Microsegregaciones

Durante la solidificación dendrítica que se da en los procesos industriales como el de colada continua, el rechazo de solutos o impurezas puede provocar tanto segregaciones longitudinales hacia el centro del producto de colada, o macrosegregaciones, como segregaciones laterales a los espacios interdendríticos, o microsegregaciones. Las microsegregaciones que se dan durante la solidificación tienen su origen en la diferente distribución de soluto en el sólido en comparación con la del líquido y están controladas por fenómenos de difusión.

En función de consideraciones más o menos complejas sobre la difusión tanto en la fase líquida como en la sólida, se han propuesto varios modelos. El estudio clásico^[90] parte del uso de la regla de la palanca en el diagrama de equilibrio y supone que la difusión es completa tanto en la fase sólida como en la fase líquida. El modelo considera que la concentración en el sólido C_S es igual a la de la intercara C_S^i y se relaciona con la composición inicial de soluto C_0 por la expresión:

$$C_s = C_s^i = \frac{k \cdot C_0}{[(1 - f_s) + k \cdot f_s]} \quad (2.3)$$

donde f_s es la fracción en volumen de sólido y k es el coeficiente de distribución que se obtiene a partir del diagrama de fases como:

$$k = \frac{X_s}{X_L} \quad (2.4)$$

En la Figura 2.20 se representa esquemáticamente el diagrama de fases y se indica cómo calcular k a partir de las composiciones del líquido, X_L , y del sólido, X_s , que se forma en cada instante. Según lo descrito, k será constante cuando las líneas de solidus y de liquidus sean rectas y suele ser inferior a 1, indicando que las especies de interés tienen preferencia por la fase líquida.

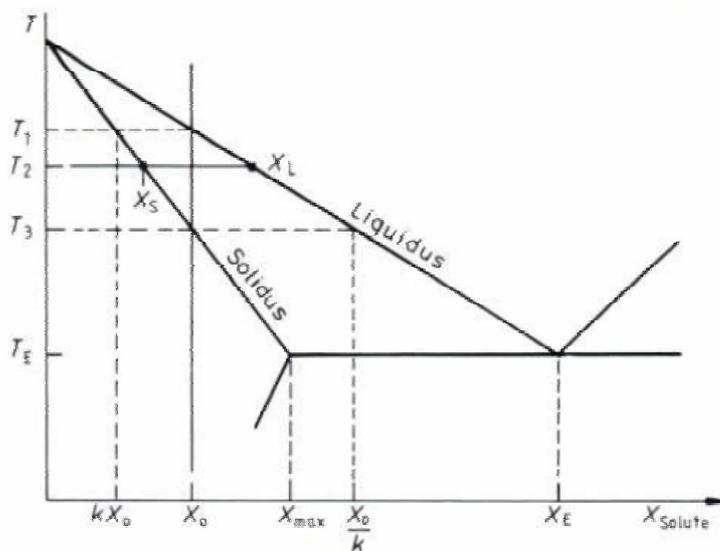


Figura 2. 20 Diagrama de fases hipotético en el que k es constante

A partir del modelo descrito, se han desarrollado otras teorías más realistas, ya que por lo general la velocidad de solidificación es mayor que la difusión de las especies tanto en el líquido como en el sólido. Así pues Scheil^[91] desarrolló su modelo, considerando que no existe difusión efectiva en el sólido pero sí en el líquido, según el cual C_s se puede expresar como:

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{(k-1)} \quad (2.5)$$

Aunque no es la mejor expresión porque siempre existe algo de difusión en el sólido. Este aspecto lo consideraron Brody y Flemings^[92] en su ecuación:

$$C_s = kC_0 [1 - (1 - 2ak) \cdot f_s]^{(k-1)/(1-2ak)} \quad (2.6)$$

donde a es el coeficiente de retrodifusión del soluto en la fase sólida.

2.4.2.2. Segregaciones intergranulares

El término de segregación intergranular se utiliza para describir la concentración localizada de átomos de solutos en los límites de grano. Existen dos tipos de segregación intergranular, la segregación de equilibrio y la de no-equilibrio. En las segregaciones de equilibrio, los átomos de soluto ocupan los sitios en los límites de grano para minimizar la energía libre del sistema, se trata de un proceso termodinámico. Las segregaciones de no-equilibrio, sin embargo, son un proceso cinético en el que los átomos de soluto forman pares o asociaciones con las vacantes que se desplazan al límite de grano.

2.4.2.3. Teoría de la segregación de equilibrio

Según esta teoría, liberar los átomos de soluto de la matriz lleva a una relajación de la energía elásticas, especialmente en el caso de átomos intersticiales o sustitucionales más grandes que los de Fe, como es el caso del Sb y del Sn.

Todos los procesos de segregación de equilibrio producen por una variación de la energía superficial que según la ley de Gibbs^[93] se puede expresar como:

$$\frac{d\gamma}{d \ln a_A} = -RT \Gamma_A \quad (2.7)$$

donde γ es la energía superficial, a_A la actividad termodinámica de la especie segregante A , Γ_A es la concentración superficial de A (mol/cm²), R la constante universal de los gases y T la temperatura en K .

En muchos casos, la segregación se puede describir por la isoterma de Langmuir-McLean, ecuación que describe la segregación a un número límite de sitios que lleva a una cobertura máxima Γ_A^{sat} cuando todos están ocupados, con una energía libre ΔG_A independiente de la cobertura. El grado de cobertura:

$$\Theta_A = \Gamma_A / \Gamma_A^{sat} \quad (2.8)$$

viene dado por la relación

$$\frac{\Theta_A}{1 - \Theta_A} = x_A \exp\left[\frac{-\Delta G_A}{RT}\right] \quad (2.9)$$

dado que

$$\Delta G_A = \Delta H_A - T\Delta S_A \quad (2.10)$$

esto lleva a una nueva formulación de la ley de Langmuir-McLean,

$$\ln \frac{\Theta_A}{1 - \Theta_A} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln x_A \quad (2.11)$$

que se utiliza para obtener la entalpía y entropía de segregación a partir de medidas de Θ para una concentración másica constante x_A (fracción molar) de la especie segregante, dependiendo de la temperatura.

Cuando dos elementos están segregando simultáneamente a la superficie o a los límites de grano, generalmente hay competición por los sitios disponibles y la concentración de cada especie depende de la energía libre de segregación de cada una de ellas y su concentración másica. La formulación de la segregación competitiva sin considerar las interacciones energéticas entre las especies se puede dar por las ecuaciones:

$$\frac{\Theta_A}{1 - \Theta_A - \Theta_B} = x_A \exp\left[\frac{-\Delta G_A}{RT}\right] \quad (2.12)$$

$$\frac{\Theta_B}{1 - \Theta_A - \Theta_B} = x_B \exp\left[\frac{-\Delta G_B}{RT}\right] \quad (2.13)$$

2.4.2.4. Teoría de la segregación de no-equilibrio

La segregación de no-equilibrio se fundamenta en la formación de pares o complejos vacante-soluto. Una probeta que ha sido mantenida a una determinada temperatura durante un tratamiento de disolución, cuando es enfriada hasta una temperatura inferior, presentará una pérdida de vacantes en los límites de grano para alcanzar la concentración de equilibrio de vacantes a menores temperaturas. Esta disminución de vacantes provocará una disociación de los complejos en vacantes y átomos de soluto lo que supone un descenso de la concentración de complejos cerca de los límites de grano. Mientras tanto, en regiones alejadas de los límites de grano en las que no haya sumideros de vacantes, éstas disminuirán su concentración combinándose con solutos para formar complejos. Esto hace que la concentración de complejos de vacante-soluto sea mayor lejos de los límites de grano y por lo tanto aparece un gradiente de concentraciones que es la fuerza motriz para la difusión de los complejos vacante-soluto hacia los límites de grano. Esta difusión provoca mayores concentraciones de soluto cerca de los límites de grano que resulta en una segregación de no-equilibrio^[94-95].

La segregación de no-equilibrio depende de la cinética del proceso y desaparece cuando el tiempo se hace infinito, a medida que los procesos difusivos alcanzan el equilibrio. Para una probeta que se enfría rápidamente desde una temperatura mayor a una menor, a la que se mantiene durante un cierto tiempo, se define un tiempo crítico de mantenimiento a esta temperatura para el que la segregación de soluto en los límites de grano alcanza un máximo. El hecho de que exista este tiempo crítico es el aspecto más característico de las segregaciones de no-equilibrio. La fórmula para describir el proceso cinético isotérmico desarrollada por Xu *et al.*^[94-95] se expresa como:

$$t_c(T) = d^2 \ln(D_c/D_i) / [4\delta(D_c - D_i)] \quad (2.14)$$

donde d es el tamaño de grano medio, δ es la constante de tiempo crítico, D_c es el coeficiente de difusión del complejo vacante-impureza y D_i es el coeficiente de difusión de la impureza.

Modificaciones en el modelo permiten describir las segregaciones que se puedan dar durante un enfriamiento continuo e incluso describir las segregaciones inducidas por deformación^[96].

2.4.3. Segregaciones de elementos residuales e impurezas en condiciones de colada continua

Dado que las pérdidas de la ductilidad de algunos aceros se han relacionado con segregaciones de diferentes elementos, han sido diversos los esfuerzos llevados a cabo para demostrar la relación entre la pérdida de ductilidad y las posibles segregaciones de estos elementos^[74-75,78,80-81,97-98]. Por lo general, la técnica utilizada ha sido la espectroscopía Auger. Para llevar a cabo los análisis mediante esta técnica es frecuente llevar a cabo el tratamiento termo-mecánico deseado en el sistema de ensayos mecánicos y templar la probeta para retener la microestructura. Para el análisis por AES se mecanizan nuevas probetas de la anterior que se suelen fracturar por impacto. La superficie de fractura así obtenida, suele ser bastante diferente a la obtenida mediante ensayos de tracción en caliente, pero si lo que se buscan son segregaciones en los límites de grano, el objetivo es hallar en la probeta AES alguna región donde quede al descubierto alguna faceta de grano y determinar la composición en los límites de grano.

Los primeros análisis realizados por Nachtrab *et al.*^[98] en probetas recalentadas a temperaturas elevadas y homogeneizadas a la temperatura de ensayo antes de ser templadas, no mostraron ningún tipo de segregación de elementos residuales. En cambio, cuando las probetas eran sometidas a un pequeño grado de deformación a temperaturas en las que mostraban baja ductilidad, se podían detectar segregaciones de Cu, Sn, Sb, S y N en los límites de grano austeníticos^[80-98]. Las superficies de fractura mostraban una superficie intergranular dúctil en la que las cavidades en los límites de grano se nucleaban alrededor los precipitados intergranulares (principalmente AlN) a la vez que el Cu, Sn y Sb segregaban a los límites de grano. La segregación de las impurezas podría debilitar los

límites de grano, y en presencia de precipitados, este efecto ayudaría a la nucleación y crecimiento de cavidades. La ausencia de segregación antes de la deformación y el corto tiempo disponible ($<120s$) para la difusión del Cu, Sn y Sb durante la predeformación, sugieren que la deformación plástica aumenta la cinética del proceso de segregación.

El efecto aislado del Sn fue estudiado por Song *et al.*^[78] para un acero de bajo carbono. Añadir un 0.061%Sn suponía disminuir la ductilidad del acero en $\sim 20\%$ en el intervalo de temperaturas austeníticas a pesar de que la forma de la curva de ductilidad no variaba. Ellos estudiaron diferentes velocidades de enfriamiento y vieron que para una velocidad intermedia ($10^{\circ}C/s$) los valores de ductilidad fueron lo más bajos, la superficie de fractura era intergranular dúctil, con una mayor componente intergranular que para el resto de velocidades de enfriamiento y además, las segregaciones a los límites de grano austeníticos evaluadas por espectroscopía Auger eran las mayores^[99]. Los autores sugieren que la fractura intergranular y la baja ductilidad son efecto de la reducción de la cohesión de los límites de grano provocada por la segregación del Sn a estas intercaras en el Fe. En este caso las segregaciones del Sn se producen sin necesidad de que haya una deformación previa. Así hablan de *segregaciones de no-equilibrio* dada su dependencia de la velocidad de enfriamiento. Según la teoría, existe una velocidad de enfriamiento para la que la segregación de no-equilibrio alcanza un máximo durante el enfriamiento. Por debajo de esta velocidad de enfriamiento la difusión de impurezas es dominante. Dentro de esta teoría además, la deformación durante el ensayo de tracción aportaría más vacantes supersaturadas, que a su vez aumenta el número de complejos soluto-vacante, alcanzando de este modo una segregación de no-equilibrio de Sn máxima.

Un acero de una composición similar al estudiado por Song, que además contenía 0.41% Cu, fue estudiado por Matsuoka *et al.*^[75] En este estudio también se pudo observar la segregación de Sn a los límites de grano, pero no hubo señal de segregaciones de Cu a pesar de que los análisis fueron realizados en probetas deformadas. Los autores establecen que la pérdida de ductilidad para los aceros que contienen Cu y Sn es independiente de la precipitación de nitruros y sulfuros. Además se estudió el efecto del C en aceros con diferentes contenidos en Cu y Sn, pudiéndose observar que las menores ductilidades se dieron para aceros con mayores contenidos en C.

También Nagasaki *et al.*^[74] evaluaron el efecto del Cu y el Sn en aceros con dos diferentes contenidos en C variando la velocidad de deformación. Ellos también hallaron segregaciones de Sn en los límites de grano (para un acero con un contenido 0.192%Sn, más elevado que en los anteriores estudios citados) pero no evaluaron el efecto conjunto de Cu y Sn para un acero con medio carbono (que sería en el que supondría una mayor fragilización según el resto de autores). En las superficies de fractura intergranular dúctil, observan segregación de Sn y S (a pesar de que el contenido es relativamente bajo, 0.003%S).

Capítulo 3

Material y técnicas experimentales

En este capítulo se detallan tanto los grados de acero que serán evaluados y métodos de obtención de los mismos, como métodos y condiciones experimentales y técnicas de caracterización utilizados con el objetivo de conocer la ductilidad y los mecanismos de fragilización en caliente de un acero de construcción procedente del reciclaje de chatarra.

3.1. Aceros estudiados

La ductilidad en caliente se evaluará para dos aceros al carbono con diferentes composiciones. Se trata de un acero industrial, procedente del reciclaje de chatarra y de un acero producido en condiciones de laboratorio con la misma composición nominal pero sin elementos residuales ni impurezas.

3.1.1. Acero industrial de chatarra reciclada

El estudio parte de una calidad de acero con una alta susceptibilidad a la aparición de agrietamiento transversal en las esquinas de las palanquillas. Se trata de un acero procedente del reciclaje de chatarra y producido por horno de arco eléctrico, con un alto contenido en impurezas y elementos residuales. El producto final que se obtiene de dicho acero es varilla corrugada de construcción. El acero, al que se denominará acero A, se estudiará en dos estados de recepción:

A1: acero en forma de palanquilla de 120mm × 120mm

A2: acero en forma de varilla corrugada de construcción

Las probetas extraídas del acero A1 tendrán una estructura inicial de colada, mientras que las que se extraigan del acero A2 tendrán una estructura inicial laminada. Además también se evaluará la ductilidad en caliente de un acero, acero B, que, a pesar de tener una

composición muy cercana a la de los aceros A1 y A2, presentó agrietamiento superficial en las esquinas durante su colada continua, como se puede ver en la Figura 3.1.



Figura 3. 1 Grietas transversales que aparecen en las esquinas de algunas palanquillas

Las composiciones de los aceros A1, A2 y B se especifican en la tabla 3.I. Se trata de una misma calidad de acero 0.23C-0.9Mn-0.13Si, con pequeñas desviaciones en la composición, principalmente en el %Cr, %Sn y %S. No cabe esperar que estas variaciones afecten significativamente a la ductilidad del acero a altas temperaturas, sin embargo habrá que tenerlas en cuenta a la hora de analizar los resultados, principalmente en lo que al S y Sn se refiere. Destaca en ambos aceros los altos contenidos en S, Sn y Cu. Mientras que para contrarrestar el efecto negativo del S se ha añadido Mn, el contenido en Ni parece escaso para reducir los posibles efectos negativos del Cu. Algunos autores^[11] proponen %Ni similares a los de Cu, contenido que habría que doblar en caso de que haya Sn presente en la composición, como es el caso de los aceros A1 y A2.

Tabla 3. I Composición química de los aceros industriales 0.23C-0.9Mn-0.13Si (%en peso)

	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Cu	%Sn
Acero A1	0.23	0.125	0.93	0.011	0.021	0.075	0.12	0.59	0.053
Acero A2	0.21	0.13	0.87	0.013	0.03	0.16	0.11	0.51	0.03
Acero B	0.23	0.13	0.9	0.012	0.021	0.07	0.11	0.51	0.053

3.1.2. Acero limpio producido por electro-escoria

Para poder evaluar el efecto de los elementos residuales en la ductilidad en caliente, se procedió a la fabricación de un acero con la composición nominal del acero industrial (acero A) pero sin impurezas ni elementos residuales. Para ello se recurrió a la técnica de *refusión por electroescoria o ESR* (Electroslag remelting), utilizando el horno que se halla en el CENIM (Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas), en Madrid.

3.1.2.1. Fundamentos de la refusión por electroescoria

La ESR es un proceso de refusión en el que el material a ser procesado se utiliza como electrodo consumible. La principal característica del proceso es que permite la producción de lingotes de mejor calidad que la del material inicial por solidificación controlada y afinado químico. Esto se traduce en mejor ductilidad y tenacidad en la dirección transversal a la de laminación o de forja, además de menor segregación de impurezas.

El proceso, que se esquematiza en la Figura 3.2^[100], consiste básicamente en una barra, habitualmente obtenida por fusión y colada convencional, que actúa como electrodo, un baño de escoria y una chapa en la base que hace de segundo electrodo y cierra el circuito eléctrico. Para iniciar la fusión, se hace circular una corriente alterna o continua desde el electrodo y a través de la escoria fundida hasta la chapa en la base. Debido a la resistividad eléctrica de la escoria, se genera calentamiento por efecto Joule y esta energía se transfiere a la superficie de la barra y del molde, así como a la punta del electrodo que se está refundiendo. El metal fundido, en forma de gotas o de flujo constante, pasa a través de la escoria y solidifica en forma de lingote en la base, por conducción controlada, en contacto con las paredes refrigeradas del molde. Además de permitir mejorar la estructura, la técnica permite eliminar las inclusiones, que quedan flotando en la escoria, así como desoxidar y alear aceros^[101-102] mediante la adición periódica de desoxidantes y/o ferroaleaciones al baño de escoria.

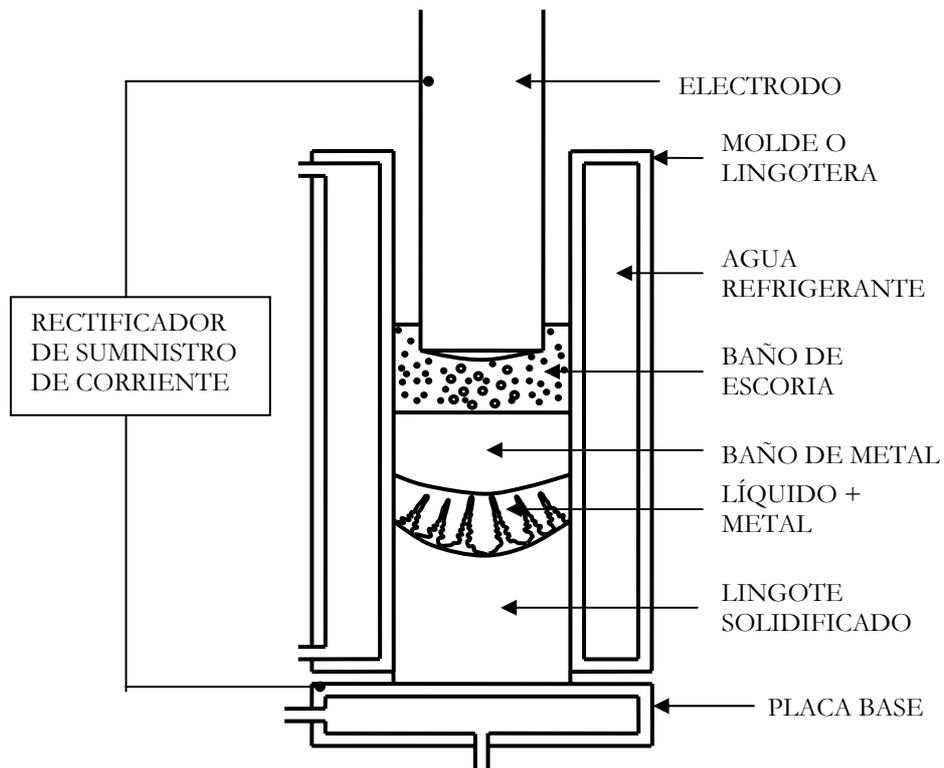


Figura 3. 2 Esquema del proceso de refusión por electro-escoria (ESR)

3.1.2.2. Horno de Refusión por electro-escoria

El horno de ESR que se utilizó para la obtención del acero limpio tenía capacidad para refinar lingotes de 30kg. La lingotera tenía 90mm de diámetro superior, 110mm de diámetro inferior y 700mm de altura. La potencia aplicada para la fusión era de $\sim 50\text{kW}$, lo que permitía una velocidad de colada de $\sim 0.7\text{kg}/\text{min}$. Estas condiciones proporcionaban un lingote con una orientación de los granos de 40° con respecto al eje del lingote como se puede apreciar en la Figura 3.3.



Figura 3. 3 Orientación de la solidificación en un lingote obtenido por ESR

3.1.2.3. Procedimiento para la obtención del acero limpio

Para la obtención de un acero con la composición nominal del acero A pero sin impurezas ni elementos residuales, se partió de una barra de acero ARMCO (hierro casi puro) que se utilizó como electrodo. El contenido deseado en C, Mn y Si se consiguió mediante la adición a intervalos regulares de pesadas, al baño de escoria. Una vez todas las pesadas fueron añadidas se dejó enfriar el lingote para poder extraerlo del molde. El proceso queda esquematizado en la Figura 3.4.

Las pesadas contenían viruta de fundición, para carburar el acero, y ferroaleaciones (Fe-Si y Fe-Mn), en las proporciones necesarias para ajustar la composición a la deseada. Las composiciones de acero ARMCO y de la fundición utilizada para carburar se detallan en la tabla 3.II. Las ferroaleaciones tenían un 82.5% de Mn (el Fe-Mn) y un 75% de Si (el Fe-Si). Las adiciones se calcularon teniendo en cuenta la composición de la fundición y de las ferroaleaciones así como las pérdidas de cada elemento. Estas pérdidas habían sido calculadas a su vez tras algunas pruebas y el valor estimado fue de un 15% para el C de la fundición, un 20% para el Mn del Fe-Mn y un 25% para el Si del Fe-Si. Se prepararon 40 adiciones, que se añadían al baño con una frecuencia de 1min^{-1} . El contenido de cada adición era: 42.3 g de fundición de hierro, 6.8 g de Fe-Mn y 1.4 g de Fe-Si.

La escoria que se utilizó para el baño estaba compuesta por CaF_2 (70%) y Al_2O_3 (30%). Ésta se precalentaba en un horno de mufla antes de introducirla en la lingotera para eliminar la humedad. Cuando la escoria fundía en la lingotera (tardaba aproximadamente 30 minutos), se añadían las adiciones al baño para alear el acero del electrodo hasta la composición deseada. La composición final del acero producido por electroescoria, que se denominará acero C, se detalla en la tabla 3.III. Comparando la composición de este acero con la del acero industrial, acero A en la tabla 3.I, vemos que la composición base obtenida es muy similar.

1) Se coloca la barra y escoria en el horno



2) Se añaden las adiciones:

1 adición/min



3) Se deja enfriar el lingote



Después de 40 adiciones se retira el electrodo



Figura 3. 4 Proceso de refusión por electro-escoria para la producción del acero C

Tabla 3. II Composición química de la barra inicial y de la fundición utilizada para carburar el acero ARMCO (%en peso)

	%C	%Mn	%Si	%S	%P	%Cu	%Sn	%Ni	%Cr
Acero ARMCO	0.007	<0.05	0.019	0.003	0.004	<0.01	0.005	0.02	0.018
Fundición	3.73	0.144	0.44	0.126	0.515	-	-	0.07	0.397

Tabla 3. III Composición química del acero C (%en peso)

	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Al
Acero C	0.23	0.13	0.82	0.025	<0.01	0.007

3.1.3. Temperaturas de transformación

Las temperaturas de transformación, principalmente A_{r_3} y A_{e_3} , temperaturas para el inicio de transformación de Fe- γ a Fe- α en condiciones de enfriamiento continuo y de equilibrio respectivamente, son importantes de cara a la interpretación de las curvas de ductilidad de un acero, ya que la aparición de ferrita en la microestructura conllevará en algunos casos la pérdida de la ductilidad mediante por la actuación de diferentes mecanismos.

Existen algunas relaciones empíricas que permiten calcular estas temperaturas de transformación en función de la composición del acero y de la velocidad de enfriamiento en el caso de A_{r_3} , aunque ambas pueden ser evaluadas por dilatometría con más exactitud. Para el cálculo de las temperaturas de los aceros A1, A2 y C que se dan en la tabla 3.IV, se utilizaron las relaciones de Andrews^[103] y de Ouchi^[104].

Tabla 3. IV Temperaturas de transformación de γ a α de los diferentes aceros

Acero	A_{e_3} (°C)	A_{r_3} (°C)
A1	802	733
A2	811	713
C	827	722

3.2. Técnicas experimentales

Con el objetivo de evaluar la ductilidad en caliente de los aceros descritos en el apartado previo y determinar las condiciones de colada para las que los mismos serían susceptibles de presentar agrietamiento transversal en la superficie, se optó por el ensayo de tracción en caliente, que es el más comúnmente utilizado para estos fines. Para algunas de las condiciones de ensayo también se llevaron a cabo ensayos de compresión en caliente como complemento de los ensayos de tracción.

Una vez finalizados los ensayos, las probetas ensayadas a tracción serían sometidas a posteriores observaciones fractográficas y metalográficas. En este apartado se describen tanto los equipos de ensayo como las técnicas de caracterización utilizadas.

3.2.1. Equipos de deformación en caliente

Los ensayos de tracción en caliente se llevaron a cabo en dos equipos distintos. Una primera serie de ensayos se llevó a cabo utilizando el sistema de ensayos del departamento de “Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica” de la Universidad Politécnica de Catalunya. Estos ensayos se denominarán “ensayos CMEM”. Este mismo sistema de ensayos sería también utilizado para realizar los ensayos de compresión en caliente.

Para evaluar el efecto de la temperatura de recalentamiento, así como de la microestructura inicial del material, otra serie de ensayos se llevó a cabo en el sistema de ensayos de tracción en caliente del Departamento “Mining, Metals and Materials Engineering” de la universidad McGill, en Canadá. Estos ensayos se denominarán “ensayos McGill”.

Ambos equipos experimentales se describen a continuación, así como las características de los ensayos llevados a cabo en cada uno de ellos.

3.2.1.1. Sistema de ensayos de tracción y de compresión en caliente CMEM

Para realizar los ensayos de tracción y compresión en caliente se partió de una máquina electromecánica Instron 4507 con una célula de carga de 100kN. Un software, instalado en un ordenador externo, encargado de registrar los datos, permite realizar ensayos a velocidad de deformación constante (esta propiedad se pierde cuando aparece la estricción en los ensayos de tracción).

La máquina Instron se equipó con un horno de calentamiento por radiación para poder trabajar en caliente. Además se tuvo que diseñar un sistema de mordazas que permitieran hacer ensayos de tracción a altas temperaturas. Para la validación del diseño se recurrió a un software de simulación por elementos finitos.

➤ Horno de calentamiento por radiación

El horno, modelo *E4 Quad Elliptical Heating Chamber*, tiene una cámara de calentamiento con 4 reflectores elípticos que enfocan la energía suministrada por 4 lámparas IR alojadas en el interior. El filamento que se aloja en el interior de las lámparas alcanza el 90% de su

temperatura en 3 segundos. La energía infrarroja de alta densidad se concentra en un área cilíndrica en el centro de la cámara de modo que la carcasa del horno no se calienta excesivamente. A pesar de ello, los reflectores deben estar refrigerados con agua desionizada. Además del sistema de refrigeración, se añadió un panel de control al que se conecta un termopar tipo K que en contacto con la probeta, permite controlar la temperatura de ensayo.

Para facilitar el acceso a la cámara la disposición de los reflectores permite su apertura lateral, permitiendo situar la probeta y las mordazas en la posición necesaria, así como extraer la probeta una vez finalizado el ensayo. Un esquema de este componente así como de sus dimensiones se representa en la Figura 3.5.

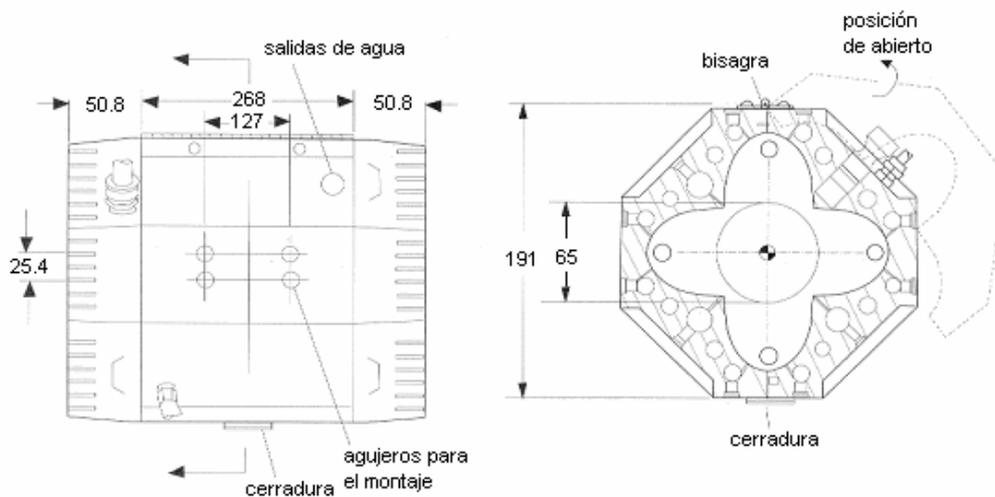


Figura 3. 5 Geometría y dimensiones del horno en (mm)

➤ Mordazas de tracción

Las mordazas fueron diseñadas para ser mecanizadas en T'ZM-VAC, una aleación de molibdeno (0.5% Ti, 0.1% Zr y resto de Mo) fundido al vacío por arco eléctrico. Su principal característica es que mantiene sus propiedades mecánicas (módulo elástico y resistencia a la tracción) a altas temperaturas. En la tabla 3.V se dan los valores de dichas propiedades a 20°C y 1095°C^[105] y se ve como a la temperatura más alta éstos siguen siendo altos. El problema del T'ZM es que sublima a altas temperaturas al entrar en contacto con oxígeno, por lo que es muy importante poder mantener una atmósfera inerte durante la

realización de los ensayos. Esta atmósfera se consigue mediante la circulación de argón a través de un tubo de cuarzo que protege todo el sistema.

Tabla 3. V Propiedades mecánicas del TZM^[105]

Temperatura (°C)	Resistencia a la tracción (MPa)	Límite elástico (MPa)
20	965	860
1095	490	435

Las mordazas fueron diseñadas para ensayar probetas de 6mm de diámetro y 30mm de longitud cuya geometría y dimensiones se detallan en la Figura 3.6. Estas probetas cumplen con la norma ASTM E-21 (“Standard Test Methods for Elevated Temperatura Tension Tests of Metallic Materials”)^[106-107]. Una vez determinadas la geometría y dimensiones de las mordazas en función de las de las probetas, se utilizó un código de elementos finitos (DEFORM-3D) para poder evaluar el comportamiento de las mordazas durante los ensayos de tracción para los que se diseñaron. La principal característica de DEFORM es que se trata de un software desarrollado para el análisis de procesos termomecánicos y de tratamientos térmicos, por lo cual es apropiado para validar el diseño de unas mordazas de tracción que han de trabajar a temperaturas elevadas.

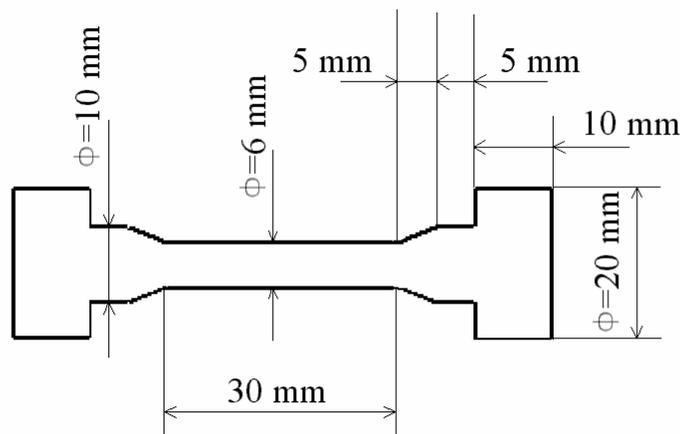


Figura 3. 6 Geometría y dimensiones de las probetas a tracción para ser ensayadas en caliente

Para llevar a cabo las simulaciones en 3-D, en primer lugar se tuvo que introducir la geometría tanto de las mordazas como de la probeta. Las geometrías fueron dibujadas con

un programa de dibujo asistido por ordenador y después exportadas a DEFORM. Las mordazas son cilíndricas (mecanizadas a partir de una barra de TZM de $\phi=38\text{mm}$) con una cavidad en el extremo en la que se coloca la probeta y donde ésta queda encajada. Para introducir la probeta y colocarla en la cavidad se diseñó un canal. En la Figura 3.7 se muestra una imagen de las mordazas tomada aprovechando su simetría. El corte permite ver la geometría interior y la zona donde se apoyará la probeta. También se ve el agujero a través del cual pasará un cilindro (pasador) que será el que transmita las fuerzas de la máquina a la mordaza para deformar la probeta.

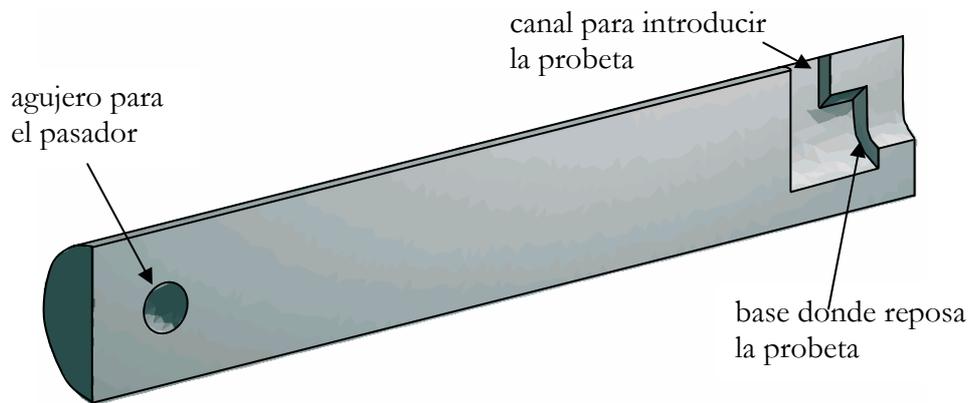


Figura 3. 7 Geometría de las mordazas aprovechando el plano de simetría

La temperatura elegida para las simulaciones fue 700°C (temperatura relativamente baja dentro del intervalo de ensayos a altas temperaturas), y la velocidad de avance de la mordaza de 4 mm/s , que corresponde a una velocidad de deformación muy elevada. Esta combinación de temperatura y velocidad de deformación inducirá tensiones muy elevadas, que corresponden a condiciones de lo más severas que se podrían darse durante los ensayos para los cuales se diseña el sistema.

Además de estos datos, también fue necesario introducir el comportamiento del material de la probeta y de las mordazas.

- Para el material de la probeta se eligió uno acero inoxidable AISI-302 de la base de datos de DEFORM, en la que se describe el comportamiento de dicho material entre 600 y 1200°C .

- Las mordazas son de TZM, y deben trabajar sólo elásticamente, por lo tanto para introducir el comportamiento del material únicamente se define al programa su módulo elástico y coeficiente de Poisson. A 700 °C, que es la temperatura a la que se van a realizar las simulaciones, $E=247$ GPa (obtenido por extrapolación lineal entre los puntos reportados en bibliografía) y $\nu=0.3$.

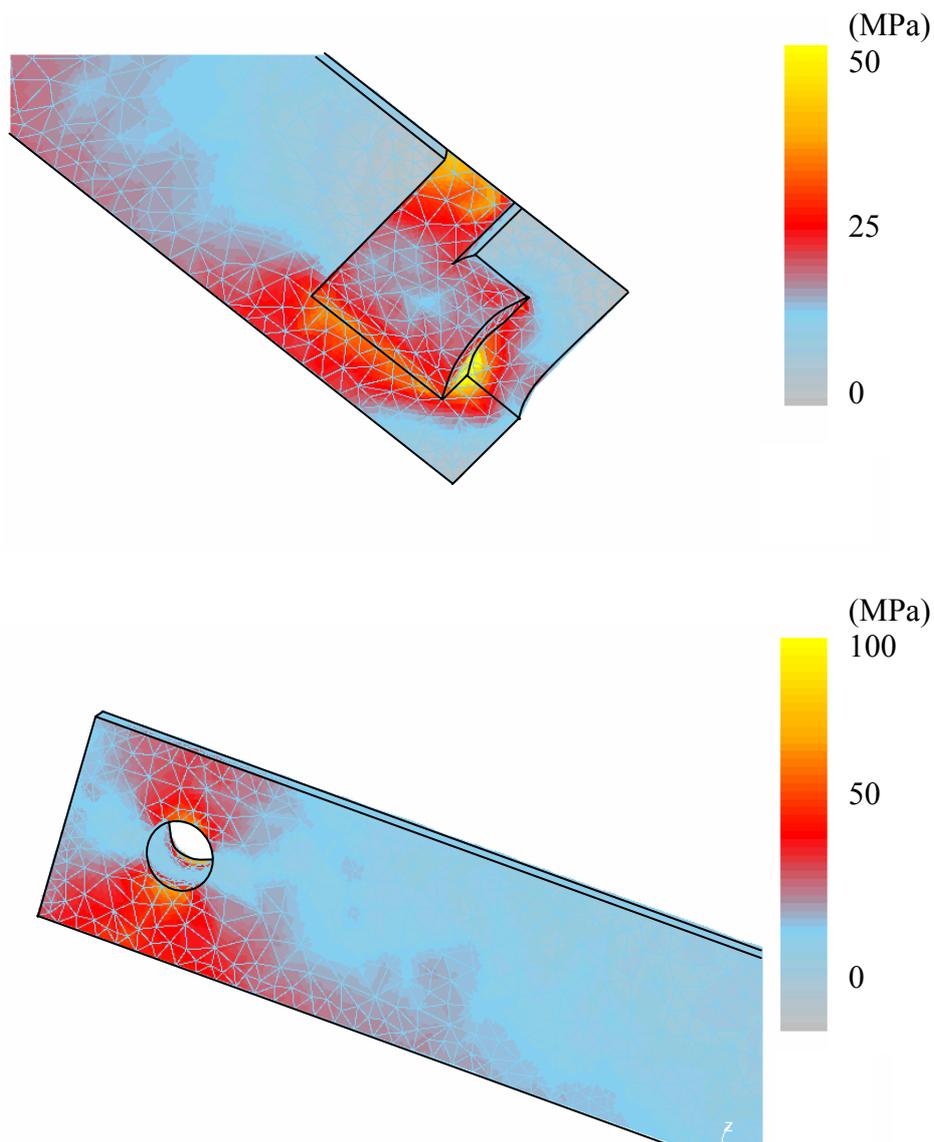


Figura 3. 8 Distribución de las tensiones a) en la zona en contacto con el cilindro transmisor de los esfuerzos b) en la zona en contacto con la probeta de tracción

En estas condiciones, los resultados de tensión en las mordazas se muestran en la Figura 3.8 donde se pueden ver tanto las tensiones equivalentes de Von Mises en la zona del

pasador como en la zona en contacto con la probeta, las dos zonas donde las tensiones son más elevadas. En la zona de la mordaza en la que se encuentra el agujero para el pasador, las tensiones son máximas, mayores que en la zona en contacto con la probeta, siendo la tensión máxima cercana a los 100MPa. Este valor está lejos de los 435 MPa de límite elástico que se reportan en bibliografía para el TZM a 1095°C, temperatura que no será superada durante la realización de los ensayos de tracción en caliente.

Con el modelo así validado, se procedió a la mecanización de las mordazas y montaje del equipo que quedó como se muestra en las Figura 3.9. En ella se ve la probeta colocada en las mordazas de tracción que se centran en el horno de radiación. El sistema queda protegido por un tubo de cuarzo (que no estaba colocado en el montaje de la Figura 3.9) a través del cual se hace circular Ar, gas que también se utiliza para el temple de la probetas mediante su circulación a través de unos finos tubos capilares. Para medir la temperatura durante el ensayo el termopar se coloca en contacto con la superficie de la probeta.

De este modo se consiguió la puesta a punto de un equipo que tenía como características:

- Posibilidad de hacer ensayos de tracción en caliente a velocidad de deformación constante (hasta que aparezca estricción en la probeta)
- Trabajar en un intervalo de temperaturas de 500°C a 1100°C
- Trabajar a velocidades de deformación de 0.3 s^{-1} – 0.0001 s^{-1}
- Mantener una atmósfera inerte con Argón

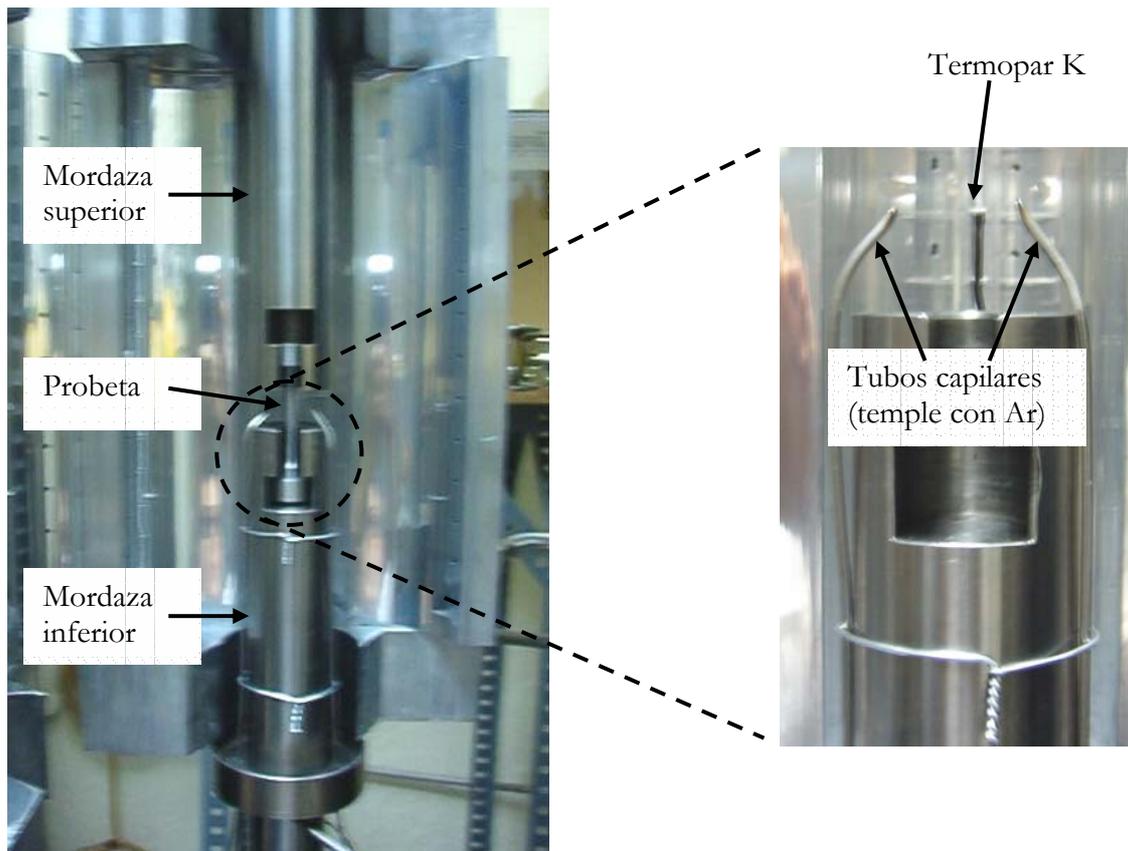


Figura 3. 9 Montaje de las mordazas y del horno en la máquina de tracción

3.2.1.2. Ensayos llevados a cabo en el sistema de ensayos del CMEM

En los ensayos llevados a cabo en la máquina Instron del CMEM, cada probeta era sometida a un tratamiento de austenización para homogeneizar la estructura antes de ser ensayada. Dadas las características del sistema de ensayo el ciclo térmico al que se sometieron las probetas consistía en un recalentamiento durante 5' a 1100°C. Posteriormente las probetas se enfriaban hasta la temperatura de ensayo a la que permanecían durante 5' más antes de empezar el ensayo. Este ciclo térmico se esquematiza en la Figura 3.10. Posteriormente las probetas se ensayaban a temperaturas entre los 650°C y los 1000°C a una velocidad de deformación de $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$.

En el sistema de ensayos del CMEM se realizaron ensayos a probetas de los aceros A1 y C. Las temperaturas de ensayo cubrían un amplio rango como se detalla en la tabla 3.VI, éstas fueron de 650°C a 1000°C a intervalos de 50°C, aunque entre 700°C y 800°C el barrido de temperaturas fue más exhaustivo, ya que las temperaturas A_{r3} y A_{e3} , que provocan cambios microestructural que pueden afectar a la ductilidad en caliente, se hallan en este intervalo.

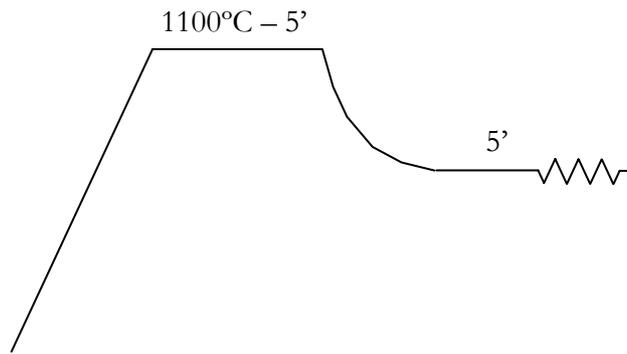


Figura 3. 10 Ciclo térmico aplicado a las probetas en el sistema CMEM

Tabla 3. VI Ensayos realizados en el sistema CMEM al acero A1 y C

	650	700	725	750	765	785	800	850	900	950	1000
Acero A1	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Acero C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Estas mismas condiciones fueron utilizadas también para llevar a cabo una serie de ensayos de compresión en caliente también a probetas de los aceros A1 y C. Para los ensayos de compresión las probetas eran cilíndricas de 12mm de longitud y 8mm de diámetro, mecanizadas con el eje de compresión paralelo a la dirección de colada.

3.2.1.3. Sistema de ensayos de tracción en caliente McGill

El equipo de deformación en caliente utilizado en McGill consta básicamente de una máquina de ensayos MTS computerizada y equipada con un horno de calentamiento por inducción. La célula de carga de la máquina es de 25kN. El desplazamiento del actuador hidráulico se mide por la salida del transformador diferencial de variable lineal (linear variable differential transformer, LVDT) con intervalo lineal de ± 100 mm. La posición del actuador se controla por el programa de deformación que se introduce en el software Multipurpose Testware™ 2000. En la Figura 3.11 se muestra la configuración del sistema.

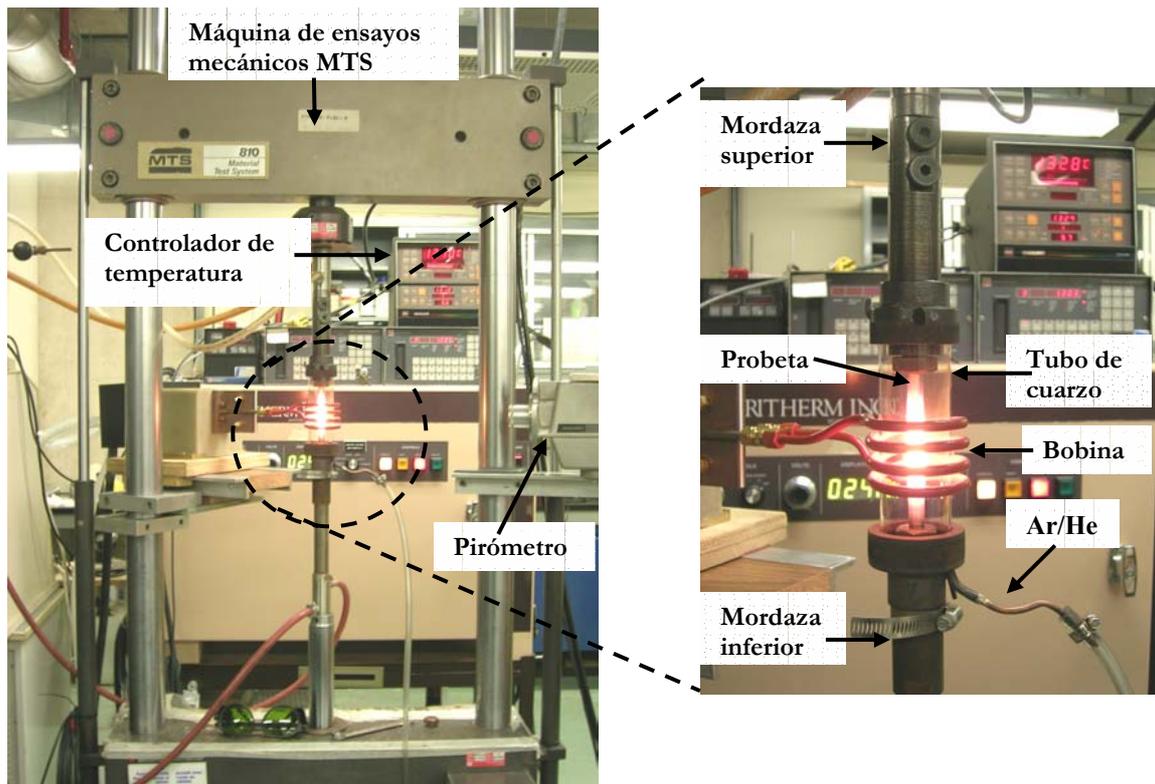


Figura 3. 11 Equipo experimental en McGill

La unidad de inducción para el calentamiento de las probetas utiliza transistores MOSFET, controlados por un microprocesador, capaces de producir la rápida conmutación y altas corrientes necesarias para generar el campo electromagnético que permite trabajar a frecuencias de 50-450kHz. La bobina de inducción, formada por 4 espiras, tiene 45mm de longitud, 50mm de diámetro interior y estaba fabricada de tubo de cobre de 6mm de diámetro exterior y refrigerada con agua. La temperatura de la superficie de la probeta se mide en el centro de la misma (entre las espiras centrales de la bobina) por medio de un detector de longitud de onda de radiación infrarroja dual Maxline™. El lector de temperatura no considera el error que podrían producir objetos que no llenen el campo de visión tales como humo, polvo, etc... Las probetas se fijan mediante rosca a las mordazas superior e inferior de la máquina de deformación. La mordaza superior de la máquina es fija y la inferior es la que se mueve para aplicar la deformación deseada. La atmósfera controlada se consigue colocando un tubo de cuarzo alrededor de la probeta a través del cual se hace circular argón con 1% de hidrógeno, que se añade para reducir cualquier óxido de hierro que se haya podido formar por encima de 900°C. También se puede utilizar helio para alcanzar rápidas velocidades de enfriamiento.

Los ciclos térmicos (mantenimientos y rampas de calentamiento y enfriamiento) se programan mediante un microprocesador Leeds & Northrup. El control de la temperatura de la probeta se realiza mediante el controlador MaxlineTM, conectado tanto al sistema de inducción como al programador. El controlador regula una señal de CC de 4-20mA a la unidad de inducción por comparación de la temperatura deseada y la temperatura instantánea de la probeta.

Una vez fijada la probeta a la máquina, la fuerza se hace cero y la máquina se mantiene en control de carga durante la aplicación del ciclo térmico hasta que se inicia la deformación, siendo en tal caso el control por desplazamiento. Esto se hace para que las expansiones y contracciones que se dan durante el calentamiento y enfriamiento respectivamente se compensen con desplazamientos y la carga se mantenga alrededor de cero. Este ajuste continuo es necesario para poder controlar la fusión, durante la cual no se puede aplicar ningún tipo de tracción ni compresión que producirían un derrame del metal fundido. La tensión superficial y viscosidad del líquido y la fuerza electromagnética de la bobina de inducción, hace posible que la parte fundida de probeta se mantenga por levitación alrededor de 5-8 segundos antes de que empiece la solidificación. Durante los ensayos, las probetas se calentaban hasta 2-3°C por debajo de la temperatura a la que el líquido es demasiado fluido, para poder sostenerlo. Así pues, para cada acero, determinar la máxima temperatura que asegure que el material del centro de la probeta también ha fundido, requiere el sacrificio de algunas probetas. Este sistema de ensayos permite conseguir una longitud de temperatura constante de unos 15mm en el centro de la probeta.

Para estos ensayos las probetas eran cilíndricas y roscadas en los extremos a las mordazas. La dirección longitudinal de las probetas coincidía con la dirección de colada para el acero A1, en la dirección de laminación para el acero A2 y en la dirección longitudinal del lingote para el acero C. Las dimensiones de las probetas utilizadas para este sistema de ensayos eran 120mm de longitud y 9.5mm de diámetro.

3.2.1.4. Ensayos llevados a cabo en el sistema de ensayos de McGill

Este sistema de ensayos, como ya se ha comentado, era más versátil y permite tanto llegar a temperaturas superiores a las de la fusión de acero, como controlar las rampas de

calentamiento y de enfriamiento. Para ver el efecto del ciclo térmico en los resultados de ductilidad para el acero objeto de estudio, se estudiaron tres ciclos térmicos diferentes.

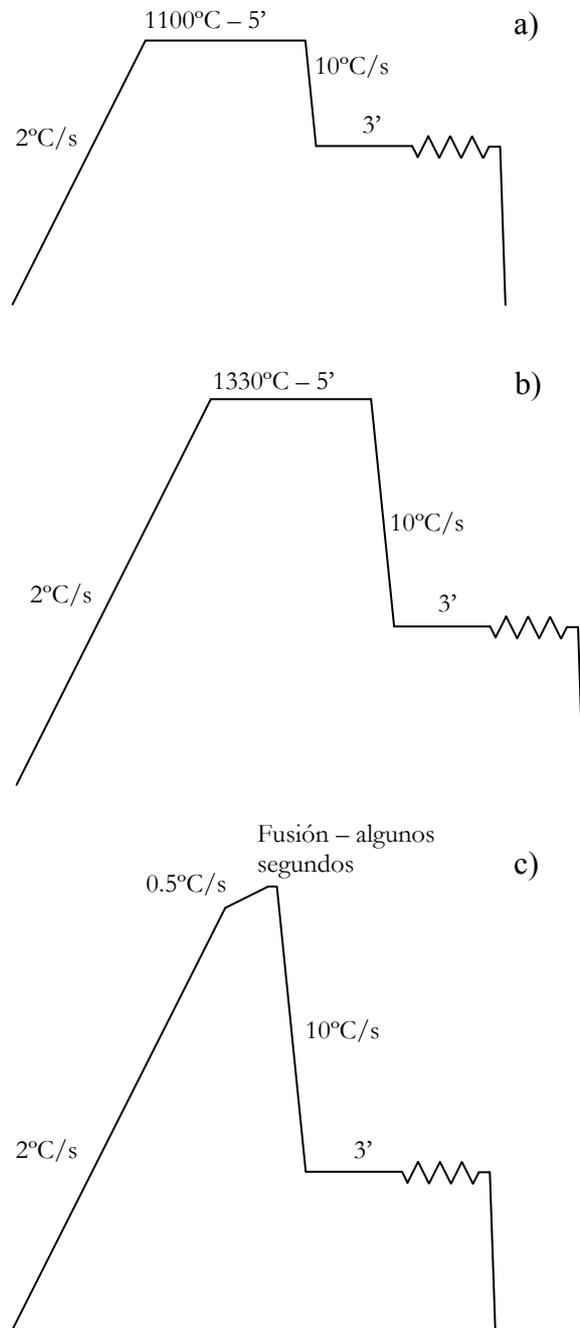


Figura 3. 12 Ciclos térmicos aplicados a las probetas en el sistema de McGill a) recalentamiento a 1100°C , b) recalentamiento a 1330°C y c) fusión y solidificación *in-situ*

El primer ciclo térmico, que simulaba el que se llevaba a cabo en el equipo del CMEM, consistía en un recalentamiento de la probeta a 1100°C durante $5'$. Un segundo ciclo térmico consistía en un recalentamiento de la probeta a 1330°C . Se trata de una

temperatura frecuentemente utilizada en bibliografía para evaluar la ductilidad en caliente de aceros microaleados, ya que a esta temperatura los precipitados existentes en este tipo de aceros se redisuelven por completo. Además se incorporó un último ciclo térmico que comprendía la refusión del acero, con la intención de simular la microestructura de solidificación que se da durante la colada continua en la superficie del planchón. Los tres diferentes ciclos térmicos se esquematizan en la Figura 3.12.

Una vez sometida al ciclo térmico correspondiente, cada probeta se enfriaba hasta la temperatura de ensayo a una velocidad de enfriamiento de 10°C/s, cercana a la que se da a la salida del molde en palanquillas de dimensiones similares a la de nuestro acero base. A la temperatura de ensayo las probetas se mantenían durante 3' antes de empezar a deformar. En estos ensayos la velocidad de deformación escogida fue de $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, utilizada en anteriores estudios con similares propósitos.

Los aceros estudiados en este equipo, fueron el acero A1, A2 y C. En la tabla 3.VII se especifica los ensayos realizados al acero A1, en la tabla 3.VIII los realizados al acero A2 y en la tabla 3.IX los realizados al acero C. Por lo general se llevaron a cabo ensayos de 700°C a 1000°C a intervalos de 100°C y con algún fin específico que se describirá en su momento en los sucesivos capítulos, se realizaron ensayos a algunas temperaturas adicionales.

Tabla 3. VII Ensayos realizados al acero A1 en la máquina de McGill

$T_{\text{recalentamiento}} \backslash T_{\text{ensayo}}$	650	700	750	800	900	1000	1100
1100°C		✓	✓	✓	✓	✓	
1330°C	✓	✓		✓	✓	✓	
fusión		✓		✓	✓	✓	✓

Tabla 3. VIII Ensayos realizados al acero A2 en la máquina de McGill

$T_{\text{recalentamiento}} \backslash T_{\text{ensayo}}$	650	700	800	850	900	1000	1100
1100°C		✓	✓	✓	✓	✓	
1330°C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
fusión	✓	✓	✓		✓	✓	✓

Tabla 3. IX Ensayos realizados al acero C en la máquina de McGill

$T_{\text{recalentamiento}} \backslash T_{\text{ensayo}}$	650	700	750	800	850	900	1000
fusión	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

3.2.2. Tratamiento de datos

Una vez realizados los ensayos de tracción en caliente, la reducción del área (%RA), de las probetas ensayadas hasta la rotura, se tomaba como medida de la ductilidad. A partir del diámetro inicial de la probeta (Φ_i) y del diámetro final (Φ_f), la %RA se calculaba como:

$$\%RA = \left(\frac{\Phi_i^2 - \Phi_f^2}{\Phi_i^2} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

3.3. Técnicas de caracterización

Para la caracterización microestructural del material y el estudio fractográfico de las probetas ensayadas a tracción, se usó microscopía óptica, electrónica de barrido y espectroscopía Auger.

3.3.1. Microscopía óptica

La microscopía óptica fue utilizada para caracterizar el material: medir el tamaño de grano de cada acero tras cada ciclo térmico así como determinar fases presentes y nivel de inclusiones y agrietamiento interno.

3.3.1.1. Determinación del tamaño de grano austenítico

Con el fin de conocer el tamaño de grano después de cada uno de los ciclos térmicos (antes de la deformación), los límites de grano austeníticos se decorarían con ferrita. El procedimiento consiste en someter a las probetas al tratamiento de homogeneización deseado (1100°C, 1330°C o fusión) y posteriormente enfriarla rápidamente con Ar y He a una temperatura a la que la ferrita empiece a transformar en los límites de grano austeníticos (~750°C, para aceros con %C cercanos a los de los aceros A y C), pasado un tiempo suficiente para homogeneizar la microestructura, la probeta se temple. Un simple ataque con Nital será suficiente para diferenciar la martensita de la ferrita que estará decorando los límites de los granos austeníticos originales. Para evaluar el tamaño de grano se utilizará un analizador de imagen, OMNIMET que permitirá de una manera sencilla y a partir de la metalografía, conocer el diámetro de grano medio para cada acero y condición de ensayo.

3.3.1.2. Caracterización microestructural

Para la caracterización microestructural de las probetas una vez ensayadas y templadas, se cortaban con disco de diamante para obtener una sección longitudinal de la probeta y poder ver las características del material cerca de la superficie de fractura. Una vez encastadas, las probetas se desbastaban y pulían hasta 1µm. Las micrografías de las probetas se tomaban antes de ser atacadas (para ver el nivel de inclusiones y de agrietamiento interno) y una vez atacadas. Dependiendo de lo que se quisiera observar las probetas se atacaban con diferentes reactivos. La composición de los diferentes reactivos usados así como su utilidad se especifican en la tabla 3.X.

Tabla 3. X Reactivos utilizados para atacar las probetas

Reactivo	Composición	Propósito
1 (nital 2%)	<ul style="list-style-type: none"> • 2 ml HNO₃ • 98 ml etanol 	Revelar la ferrita y fases presentes
2	<ul style="list-style-type: none"> • 1 l H₂O • 5g CuCl₂ • 20g ác. pícrico • 200 ml jabón 	Ataca las regiones donde existía algún tipo de microsegregación (regiones interdendríticas)
3	<ul style="list-style-type: none"> • HCl diluido (37%) 	Macroataque

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido

Las superficies de fractura, tras ser limpiadas en etanol por ultrasonidos, se examinaban por microscopía electrónica de barrido (MEB). Dos microscopios fueron utilizados, en cada uno de los laboratorios en los que se realizaron ensayos. En el CMEM el microscopio utilizado fue un JEOL 6400, y en McGill fue un JEOL JSME840A operando a un voltaje de aceleración de 15kV.

3.3.3. Espectroscopía Auger

La espectroscopía Auger fue utilizada para determinar posibles segregaciones durante los ciclos térmicos ya que la técnica permite la detección y cuantificación de los elementos existentes en las capas superficiales de materiales conductores. El sistema utilizado^[108] permite reproducir los ensayos de tracción en caliente en una cámara de ultra alto vacío (UHV) del espectrómetro de electrones Auger (AES) en la que el vacío se mantenía por debajo de 1×10^{-7} Pa. Para llevar a cabo los análisis, las probetas se calentaron por efecto Joule y un termopar tipo K soldado a la probeta en la sección resistente se utilizó para controlar la temperatura. La velocidad de deformación se mantuvo en $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Después del ensayo la probeta se trasladaba a la cámara de análisis donde el vacío era estaba por debajo de 1×10^{-8} Pa. El análisis empezaba tras obtener la morfología de la superficie en el modo de imagen de electrodos secundarios del instrumento. Una vez que el área de interés se identificaba se realizaba un barrido para determinar los elementos presentes en

diferentes puntos de la superficie de fractura. El espectrómetro utilizado fue un sistema de nanoprobea Riber con un cañón de emisión de electrones FEI (“field emission gun”) y un analizador cilíndrico MAC 2. El haz de análisis de Auger se producía con un voltaje de aceleración de 5kV y una corriente de 7nA.

Capítulo 4

Efecto del ciclo térmico en la ductilidad en caliente

Para evaluar la ductilidad en caliente de diferentes calidades de acero es frecuente realizar ensayos de tracción en caliente en los que las probetas se someten a ciclos térmicos que comprenden su recalentamiento a una temperatura en la región austenítica con el fin de homogeneizar la microestructura del material. La temperatura de recalentamiento a la que se somete a las probetas antes del ensayo varía de unos autores a otros, aunque comúnmente se utilizan temperaturas alrededor de 1300°C, especialmente para el estudio de la ductilidad de aceros microaleados con Al, Nb y V^[29,109]. Esta temperatura se considera lo suficientemente elevada como para redissolver la mayoría de los precipitados que se puedan haber formado y además proporciona un tamaño de grano grande, cercano al obtenido durante la solidificación del acero en colada continua. Sin embargo, variar dicha temperatura de recalentamiento puede ser interesante para conocer mejor los mecanismos de fragilización que pueden aparecer para diferentes composiciones y que provocan una reducción de su ductilidad bajo determinadas condiciones termo-mecánicas^[3,109].

El efecto del ciclo térmico en la ductilidad en caliente se ha estudiado en aceros al carbono, sin elementos de aleación o impurezas, para poder determinar la influencia aislada del tamaño de grano en dicha propiedad^[110-111]. Cuando los diferentes ciclos térmicos se aplican a aceros microaleados, se consigue evaluar el efecto combinado de la precipitación y del tamaño de grano en la ductilidad^[112]. En este capítulo se estudiará el efecto de la temperatura de recalentamiento en la ductilidad en caliente de un acero C-Mn con altos contenidos en S, Cu y Sn entre otros elementos, lo que permitirá evaluar el efecto del tamaño de grano junto con el de los elementos residuales e impurezas.

Para ello, se ensayarán probetas del denominado acero A1 tras ser sometidas a dos temperaturas de recalentamiento diferentes. La más alta, 1330°C, proporcionará un tamaño de grano grande y además permitirá comparar los resultados con los obtenidos por otros autores, al ser ésta la temperatura más frecuentemente utilizada en la bibliografía de ductilidad en caliente.

La otra temperatura de recalentamiento será 1100°C, que proporcionará un tamaño de grano significativamente más pequeño. Además es una temperatura cercana a la de fusión de algunos compuestos que se pudieran llegar a formar dada la composición del acero A1. Por ejemplo, cuando no hay suficiente Mn o la velocidad de enfriamiento es muy rápida se pueden formar (Fe, Mn)S que tienen menor punto de fusión que los MnS y en un caso extremo se puede llegar a formar FeS que funden a 982°C^[22,113]. Lo mismo puede ocurrir con la fase ϵ que aparece en el diagrama Fe-Cu y que funde a 1084°C^[72], aunque dadas las velocidades de enfriamiento durante los ensayos no es previsible que ésta se forme. Una baja temperatura de recalentamiento también tiene interés porque si se llegara a establecer que las condiciones de ensayo son las adecuadas para el estudio de la ductilidad en caliente de la calidad de acero que se está estudiando, se conseguirá simplificar el método experimental ya que la temperatura es fácilmente alcanzable por la mayoría de equipos de deformación en caliente.

4.1. Efecto del ciclo térmico en el tamaño de grano del acero A1

La temperatura de recalentamiento tendrá una fuerte influencia en el tamaño de grano de γ , que a su vez podrá afectar a la ductilidad en caliente. Por este motivo, en primer lugar se analizó el efecto que cada una de las temperaturas de recalentamiento tiene en la microestructura inicial del acero A1 en lo que se refiere al tamaño de grano. Para poder medir el tamaño de grano tras cada uno de los ciclos de recalentamiento, se decoraron los límites de grano austeníticos con ferrita siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2 de “Materiales y técnicas experimentales”.

En la Figura 4.1 se pueden ver las metalografías de las probetas sometidas a cada uno de los ciclos térmicos (recalentamientos a 1100°C y 1330°C), con los límites de grano de austenita decorados con ferrita. Las metalografías fueron utilizadas para medir con el analizador de imágenes OMNIMET el tamaño de grano medio, que fue de 67 μm para el recalentamiento a 1100°C y de 344 μm para el recalentamiento a 1330°C.

Con los datos obtenidos del analizador de imágenes se procedió a graficar la distribución de tamaños de grano después de cada uno de los ciclos térmicos. Estas distribuciones se pueden ver en la Figura 4.2. Después del recalentamiento a 1100°C la mayoría de los granos

tienen un tamaño menor de $100\mu\text{m}$, aunque existen algunos granos el doble de grandes que aparecen con menor frecuencia. El recalentamiento a 1330°C provoca la formación de granos más grandes con tamaños en su mayoría de 100 a $500\mu\text{m}$, aunque con menor frecuencia también se pueden encontrar granos más pequeños y algunos más grandes de hasta 1mm de diámetro.

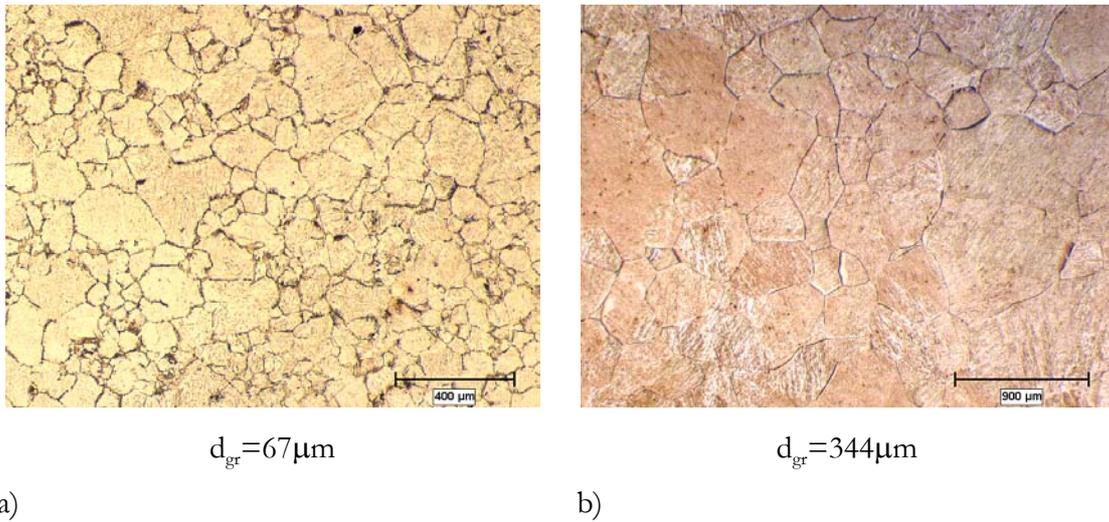


Figura 4. 1 Granos de austenita decorados con ferrita para medir el tamaño de grano del acero A1 a) tras un recalentamiento a 1100°C y b) tras un recalentamiento a 1330°C

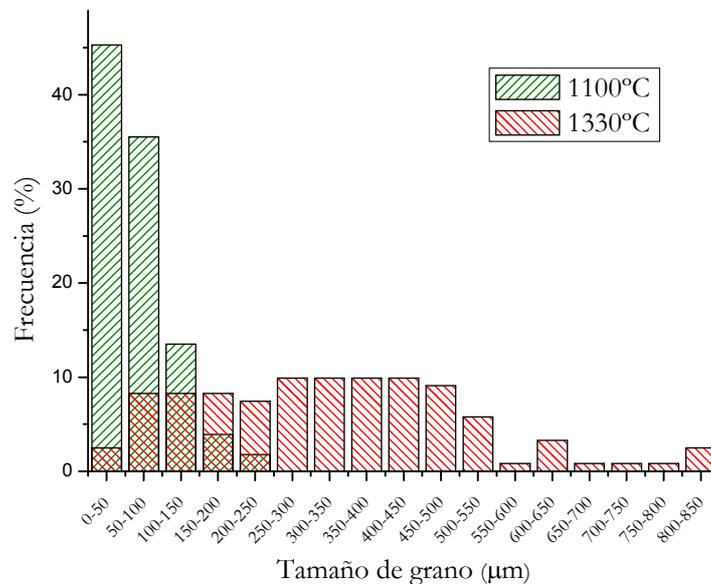


Figura 4. 2 Distribución de los tamaños de grano para el acero A1 tras cada uno de los ciclos térmicos

En general queda claro que se produce un aumento considerable del tamaño de grano austenítico con la temperatura de recalentamiento y además éste no es muy homogéneo tras ninguno de los ciclos térmicos, quizás por la naturaleza del acero A1, que corresponde a una palanquilla y tiene por lo tanto estructura de solidificación (en oposición a las probetas extraídas del planchón laminado que se suelen utilizar para la mayoría de estudios de ductilidad en caliente).

4.2. Curvas de ductilidad en caliente

La ductilidad en caliente del acero A1 se evaluó tras sendos recalentamientos previos de las probetas a 1100°C y 1330°C y las curvas de ductilidad obtenidas se comparan en la Figura 4.3. En esta figura se puede observar una gran similitud entre ambas curvas, a pesar de las diferencias microestructurales que introduce cada uno de los ciclos térmicos.

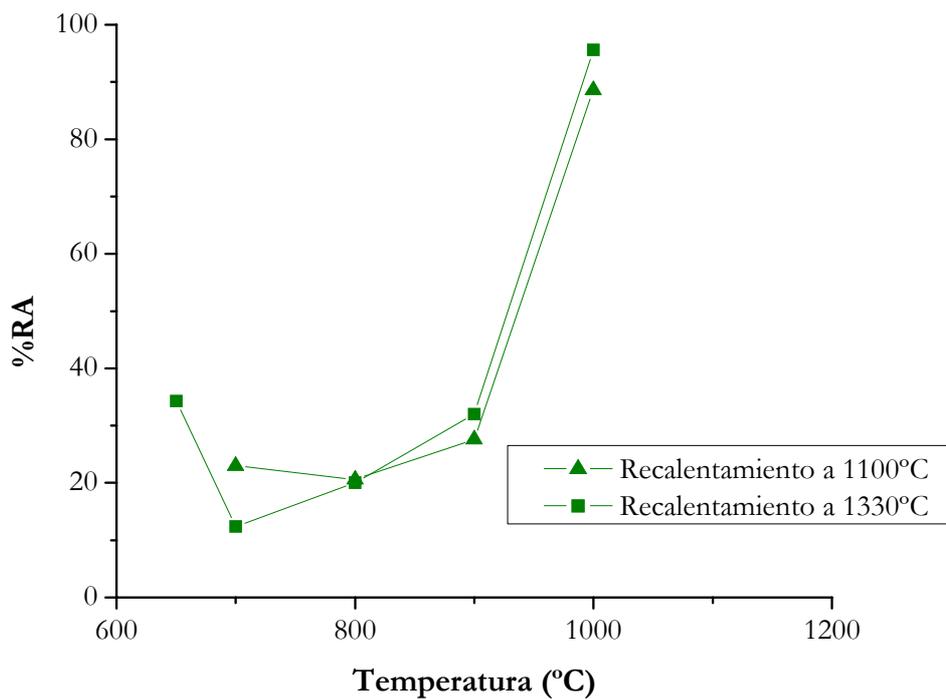


Figura 4. 3 Curvas de ductilidad del acero A1 en función del ciclo térmico previo al ensayo

Las curvas se caracterizan por una pérdida de la ductilidad a altas temperaturas entre 900°C y 1000°C, por encima de la temperatura de transformación en condiciones de equilibrio (Ae_3), calculada para este acero en 804°C según la fórmula de Andrews^[103]. En el valle de

ductilidad se encuentran los valores mínimos de %RA alrededor del 20%. Tras un recalentamiento a 1100°C las probetas ensayadas a 700°C y temperaturas inferiores presentaban muchos problemas para romper en el centro de la probeta, dentro de la longitud de ensayo. Esto no sucedió con la probeta recalentada a 1330°C que además pudo ser ensayada a temperaturas inferiores sin presentar ningún problema. De esta manera se pudieron obtener los valores de %RA a 650°C que indican que para el recalentamiento a 1330°C la ductilidad se recupera sensiblemente en el intervalo de bajas temperaturas.

El hecho de que ambas curvas sean tan parecidas resulta sorprendente teniendo en cuenta que el tamaño de grano inicial inducido por cada una de las temperaturas de recalentamiento es muy diferente. En principio, cabría esperar que un mayor tamaño de grano diera peores ductilidades dado el carácter intergranular que suelen tener las grietas formadas en la región austenítica^[3]. Sin embargo, en este caso, no sólo la diferencia entre las curvas es insignificante, sino que además la curva de ductilidad para el recalentamiento a 1330°C cae ligeramente por encima de la curva para el recalentamiento a 1100°C. Así pues, todo lleva a pensar que en este caso no existe influencia del tamaño de grano en la ductilidad en caliente del acero A1. O más bien, que el mecanismo de fragilización que provoca la pérdida de ductilidad dentro del intervalo de temperaturas austenítico, podría estar ocultando el efecto del tamaño de grano en la ductilidad en caliente.

4.3. Mecanismos de fractura

Además de las curvas de ductilidad en caliente del acero, será necesario para su correcta interpretación conocer los mecanismos que llevan a la fractura de las probetas a cada temperatura de ensayo y para cada uno de los ciclos térmicos. Estos mecanismos de fractura serán evaluados a partir de las fractografías y metalografías de las probetas y se presentarán en función de la temperatura a la que actúen.

4.3.1. Buena ductilidad a altas temperaturas

Las curvas de ductilidad en caliente del acero A1 (Figura 4.3) mostraban grandes reducciones de área para las probetas ensayadas a 1000°C fuera cual fuera el ciclo térmico al que éstas se hubieran sometido. Este comportamiento dúctil de las probetas se corrobora con las superficies de fractura que se muestran en la Figura 4.4, donde se puede ver que se

trata de una fractura transgranular por el crecimiento y coalescencia de huecos. A pesar de tener un comportamiento muy similar, la formación de los huecos tras un recalentamiento a 1100°C (Figura 4.4a) sigue cierta direccionalidad que no se detecta en la probeta ensayada tras un recalentamiento a 1330°C (Figura 4.4b).

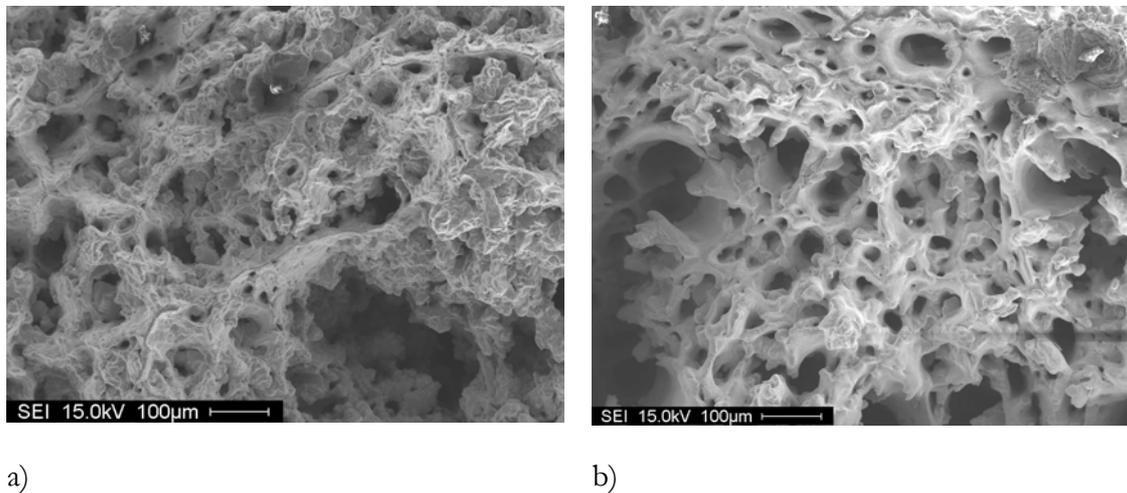


Figura 4. 4 Superficies de fractura del acero A1 ensayada a 1000°C tras a) recalentamiento a 1100°C, b) recalentamiento a 1330°C

Para determinar el posible origen de la direccionalidad en la formación de los huecos que originaron la fractura de la Figura 4.4a, se procedió a evaluar microestructuralmente una sección longitudinal de la probeta ensayada a 1000°C tras un recalentamiento a 1100°C, tomada cerca de la superficie de fractura. Ésta se comparó con la metalografía de la probeta ensayada a la misma temperatura tras el recalentamiento a 1330°C. Ambas probetas fueron atacadas con el reactivo 2 (ver capítulo 3) que puso de manifiesto ciertas diferencias entre ellas, como puede verse en la Figura 4.5. Para la probeta recalentada a 1100°C (Figura 4.5a) se puede ver como las segregaciones interdendríticas, que permiten revelar la orientación de las dendritas tras el ataque, siguen presentes. En la zona de la probeta cercana a la superficie de fractura, donde se ha concentrado la deformación provocando la estricción de la probeta, las manchas correspondientes a espacios interdendríticos se han alargado, pero continúan señalando zonas previamente segregadas. El ataque para la probeta recalentada a 1330°C (Figura 5b) únicamente revela algunos límites de grano pero no se aprecia ningún tipo de orientación que pudiera relacionarse con una estructura dendrítica. Esto indicaría que esta temperatura de recalentamiento ha permitido homogeneizar la composición del acero a lo largo de toda la probeta y por lo tanto se han borrado las señales de las segregaciones que se produjeron durante la solidificación de la palanquilla.



Figura 4. 5 Metalografías de las probetas del acero A1 ensayadas a 1000°C tras un recalentamiento a a) 1100°C y b) 1330°C y atacadas con el reactivo 2

4.3.2. Valle de ductilidad

A partir de 900°C se produce una pérdida de ductilidad que se extiende hasta las temperaturas más bajas de ensayo, de tal manera que el valle de ductilidad abarca desde temperaturas en el intervalo austenítico hasta temperaturas en el intervalo bifásico de ferrita más austenita.

4.3.2.1. Fragilidad en la región austenítica

Las dos probetas ensayadas a 900°C tras diferentes ciclos térmicos, tuvieron %RA similares con valores inferiores a 30% que marcaron para ambos ciclos el inicio del comportamiento frágil en el intervalo de altas temperaturas. A pesar de esta similitud aparente en las curvas de ductilidad, la observación de sus superficies de fractura pone de manifiesto que para cada una de las temperaturas de recalentamiento los mecanismos que intervienen para fragilizar el acero son diferentes, como se puede ver en la Figura 4.6. A pocos aumentos ya se pueden apreciar diferencias significativas en las fractografías: mientras que la probeta ensayada tras un recalentamiento a 1330°C muestra algo de decohesión intergranular (Figura 4.6b), para los mismos aumentos la probeta ensayada tras un recalentamiento a 1100°C (Figura 4.6a) no permite ver ninguna característica clara y hay que ir a mayores aumentos (Figura 4.6c) para ver que esta probeta tiene una superficie de fractura caracterizada por su aspecto globular. Este tipo de superficie, en la que llega a intuirse la

presencia de algunos granos pero que está marcada por el aspecto redondeado de la superficie, parece corresponder a una componente interdendrítica. Cuando el recalentamiento es a 1330°C (Figura 4.6d) se observa una componente intergranular y las facetas de los granos que se hacen visibles tienen una superficie lisa. En los puntos triples la morfología de la superficie de fractura se asemeja a la que se ve cuando el acero se austeniza a menores temperaturas.

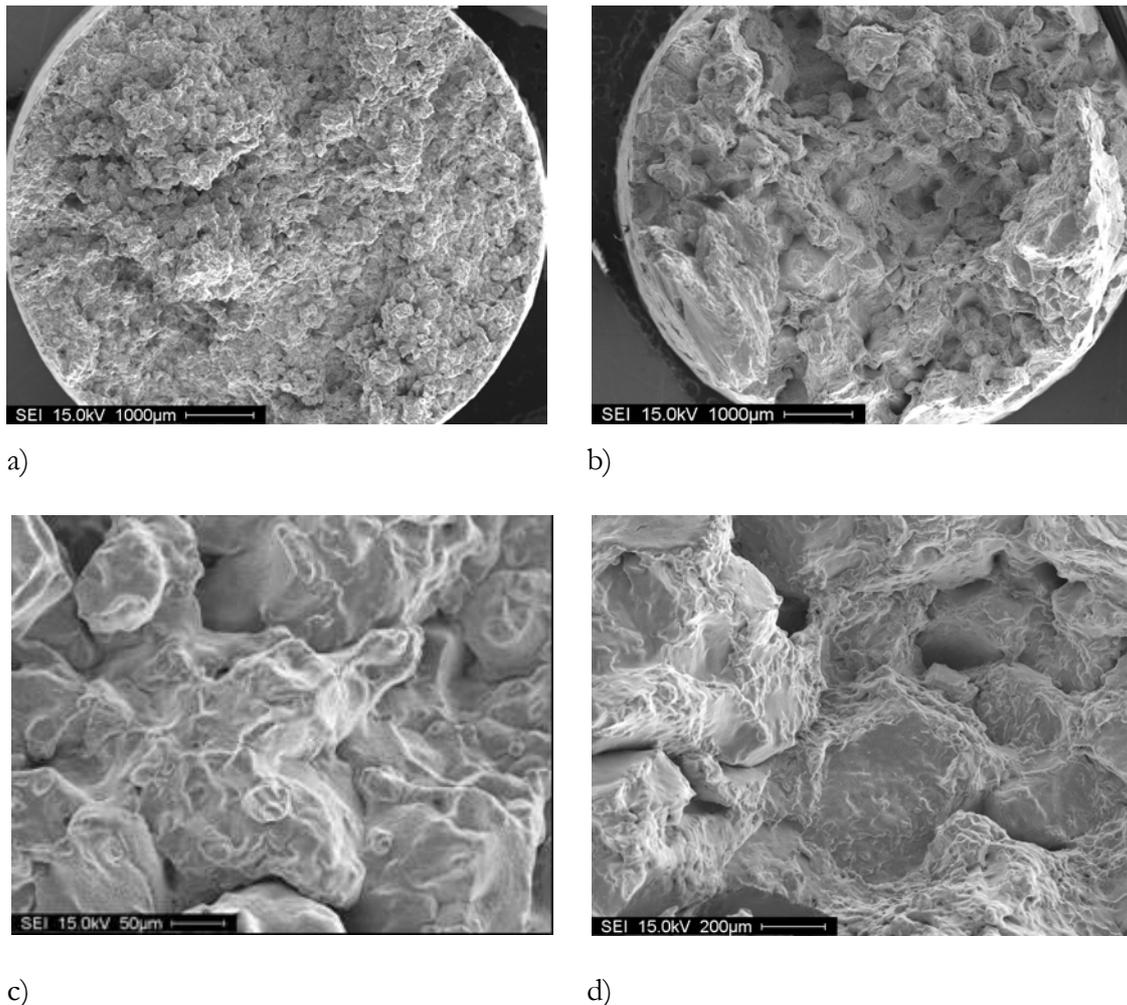


Figura 4. 6 Superficie de fractura de las probetas del acero A1 ensayadas a 900°C tras recalentamientos a 1100°C a) y c) y a 1330°C b) y d)

A pesar del aspecto de la superficie de fractura de la probeta ensayada a 900°C después de un recalentamiento a 1100°C, en la metalografía de una sección longitudinal de la misma (Figura 4.7a) se puede ver como con mayor claridad la existencia una cierta componente intergranular, además de un gran agrietamiento interno de la probeta. Las grietas avanzan siguiendo caminos intergranulares aunque la decohesión parece producirse a través de zonas probablemente segregadas y de algún modo relacionadas con la estructura dendrítica

de solidificación. La metalografía de la probeta ensayada a la misma temperatura tras un recalentamiento a 1330°C (Figura 4.7b) muestra de igual modo un gran agrietamiento interno de las probetas y las grietas transcurren por espacios intergranulares.



a)

b)

Figura 4. 7 Metalografías de las probetas ensayadas a 900°C tras recalentamientos a a) 1000°C y b) 1330°C

Al disminuir la temperatura hasta 800°C, no se detectan cambios en la superficie de fractura de la probeta ensayada tras un recalentamiento a 1100°C (Figuras 4.8a y 4.8c), con respecto a la probeta ensayada a 900°C, manteniéndose la morfología redondeada que la caracterizaba. Sin embargo, en la probeta ensayada a 800°C tras un recalentamiento a 1330°C se aprecia claramente como la componente intergranular de la fractura se hace más pronunciada (Figuras 4.8b y 4.8d) y la superficie de los granos es lisa.

La temperatura de ensayo en esta ocasión es muy cercana a la A_{e3} del acero (calculada en 804°C) que sería la temperatura más alta a la que se podría estar formando ferrita inducida por deformación^[26]. Las metalografías de las secciones longitudinales de las probetas, no muestran evidencia de la existencia de dicha fase tras un recalentamiento a 1100°C (Figura 4.9a) que, de estar presente, aparecería en los límites de los granos de austenita. Esta metalografía además corrobora que la fractura después del recalentamiento a 1100°C mantiene el mismo carácter que a 900°C, con un gran agrietamiento interno de la probeta y donde las grietas siguen un camino intergranular a pesar de que éste no es evidente en las superficies de fractura. Tras el recalentamiento a 1330°C la metalografía (Figura 4.9b) muestra de nuevo el marcado carácter intergranular de la fractura.

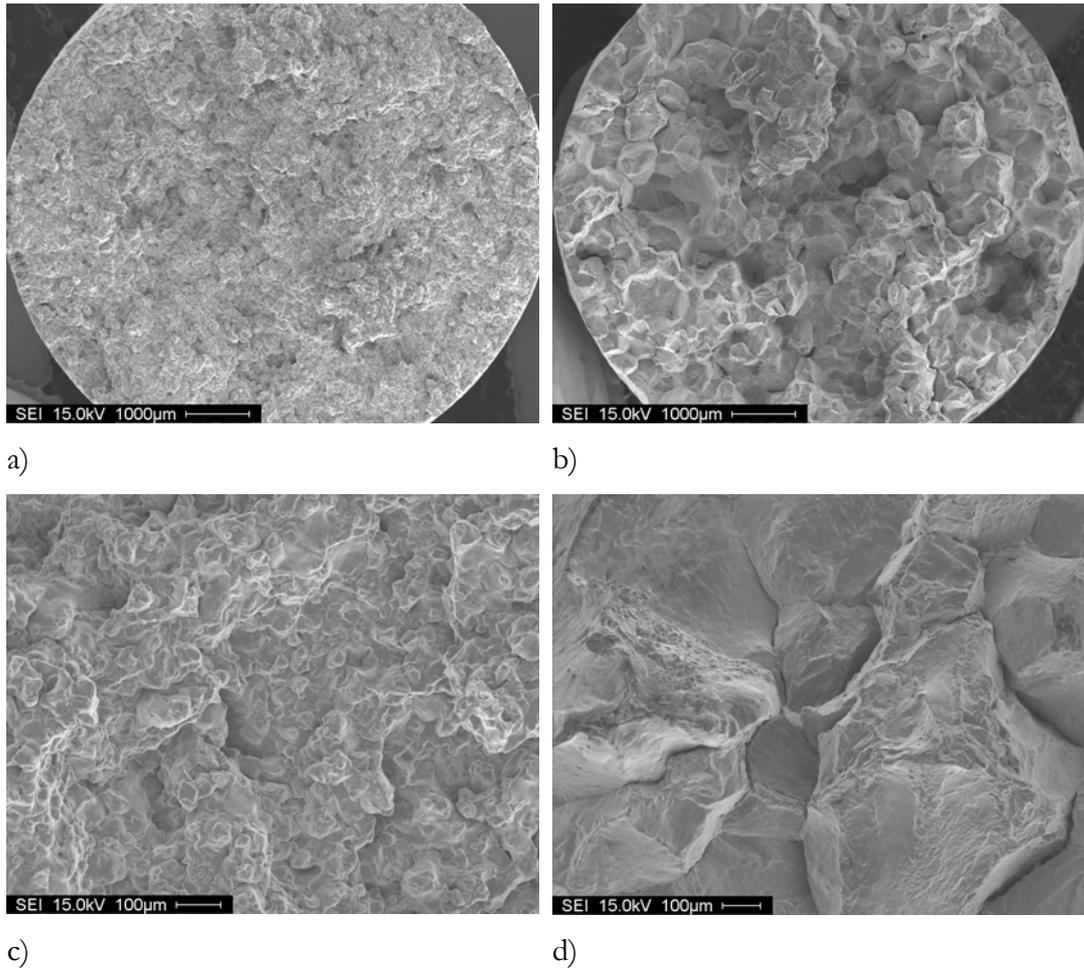


Figura 4. 8 Superficie de fractura de las probetas del acero A1 ensayadas a 800°C tras recalentamientos a 1100°C a) y c) y 1330°C b) y d)

Ambas probetas fueron atacadas con el reactivo 2, y como ya sucedió en las probetas ensayadas a 1000°C, se puede observar cómo la probeta recalentada a 1100°C (Figura 4.9c) mantiene aún la estructura dendrítica de solidificación que no puede observarse cuando la probeta se recalienta a 1330°C (Figura 4.9d). A pesar de que estas metalografías corresponden a probetas ensayadas a 800°C el comportamiento que representan es análogo para probetas ensayadas en el mismo intervalo de temperaturas. Así pues, parecería lógico pensar que las microsegregaciones interdendríticas, reminiscentes tras recalentamientos a bajas temperaturas, puedan explicar el modo de fractura que aparece para probetas ensayadas tras recalentamientos a 1100°C.

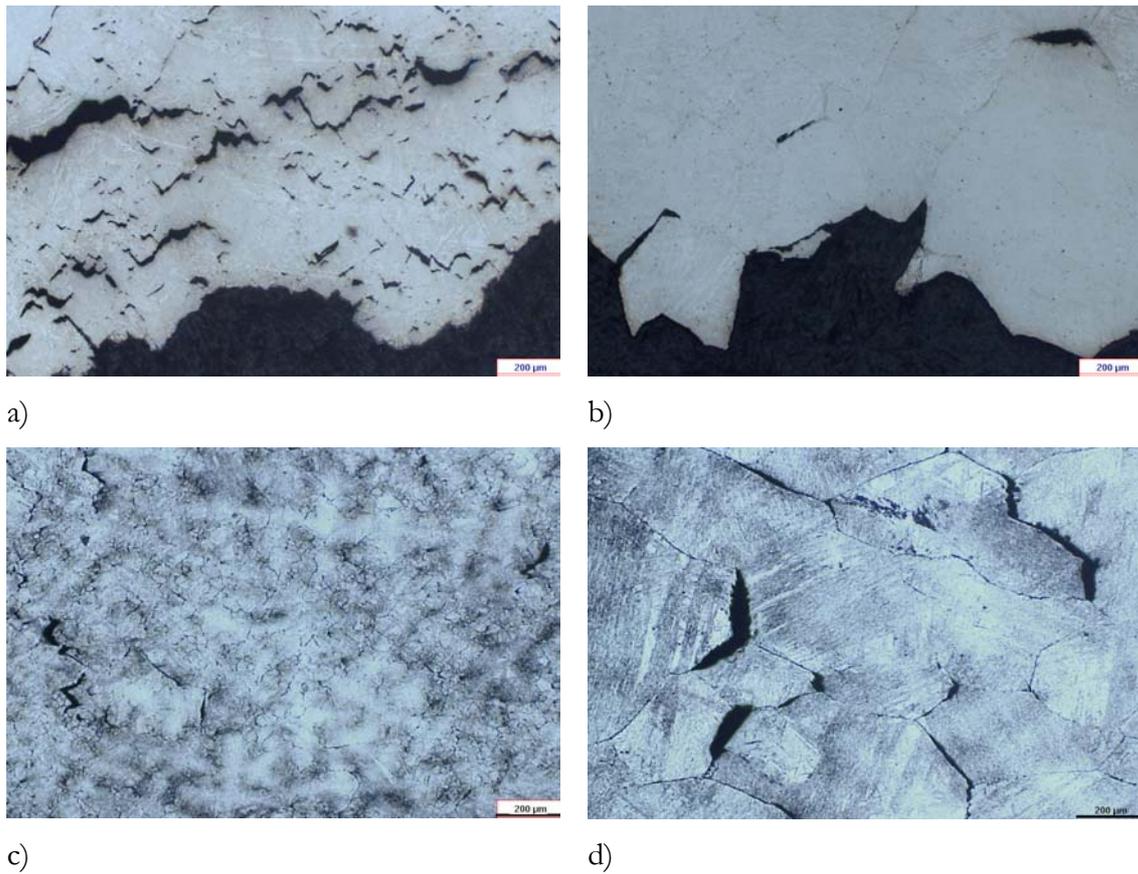


Figura 4. 9 Metalografías de las probetas del acero A1 ensayadas a 800°C tras recalentamientos a 1100°C a) y c) y a 1330°C b) y d) utilizando el reactivo 1 para a) y b) y el reactivo 2 para c) y d)

Para la probeta recalentada a 1330°C no queda claro mediante microscopía óptica si existe ferrita precipitada en los límites de grano, ya que ésta no se puede ver pero los granos están bien decorados. Para clarificar la existencia de ferrita se recurrió al MEB, que permite ir a más aumentos. Las metalografías obtenidas de este modo (Figura 4.10) muestran la aparición de ferrita en algunos límites de grano, aunque su presencia no es continua y dada la superficie lisa de los granos en la fractografía (Figura 4.8c), donde no se aprecia ningún signo de deformación, no se puede concluir que la formación de una capa de ferrita sea la que está fragilizando el acero a 800°C. Se podría por lo tanto considerar que 800°C corresponde a una temperatura en la que el acero se comporta de un modo frágil dentro del intervalo austenítico, para ambos ciclos térmicos.

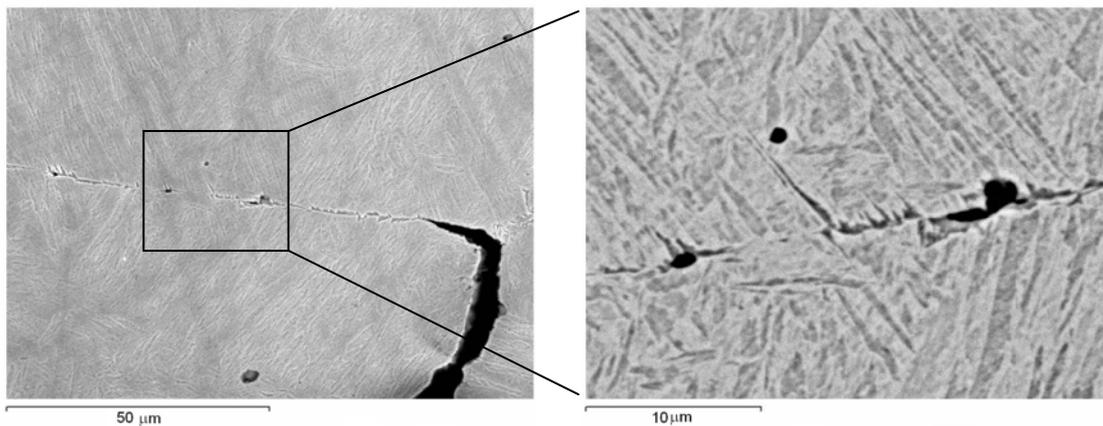


Figura 4. 10 Metalografía obtenida mediante SEM de la punta de una grieta intergranular en la que se ve ferrita a) y la existencia de algunas inclusiones b) en el límite de grano

A la vista de los resultados, todo parece indicar que existen dos mecanismos de daño actuando a diferentes escalas. Uno actuaría a la escala de tamaño de grano, induciendo la componente intergranular de la fractura. Esta componente intergranular aparece principalmente en probetas ensayadas tras un recalentamiento a 1330°C, aunque también lo hace cuando las probetas se recalientan a 1100°C, sin embargo para estas probetas aparece combinado con otro mecanismo de fractura.

Este otro mecanismo de fractura actuaría a menor escala, pudiendo estar relacionado con microsegregaciones reminiscentes de la solidificación e induciría una componente interdendrítica en la fractura. Esta componente interdendrítica aparece preferencialmente en probetas recalientadas a 1100°C quizás porque esta temperatura podría no ser lo suficientemente elevada para borrar los signos de las segregaciones producidas durante la solidificación de la palanquilla de la que fueron directamente mecanizadas las probetas.

Las curvas de ductilidad mostradas en la Figura 4.3 pueden ser interpretadas en función de los mecanismos descritos: la fragilidad intergranular actúa cuando el tamaño de grano es grande, correspondiente a altas temperaturas de recalentamiento, sin embargo la ductilidad no mejora al disminuir el tamaño de grano, como cabría esperar, porque cuando el recalentamiento se realiza a temperaturas menores entra en juego el segundo mecanismo de fragilización que actúa a nivel interdendrítico. De manera casual, la unión de ambos mecanismos en probetas recalientadas a bajas temperaturas provoca valles de ductilidad

similares a los que se dan cuando actúa un único mecanismo en probetas recalentadas a mayores temperaturas y por lo tanto con mayor tamaño de grano.

El mecanismo que actúa a escala intergranular podría estar relacionado con la presencia de inclusiones así como a posibles segregaciones del Cu y/o Sn a los límites de grano. La segregación del Cu a los límites de grano podría llegar a formar compuestos de bajo punto de fusión aunque los contenidos del acero en este elemento no parecen ser suficientes para que esto pueda llegar a ocurrir (la solubilidad del Cu en la austenita es de 9% a 1100°C^[72])

Sería más probable que se estuviera produciendo una segregación de Sn a los límites de grano, dado que este elemento reduce fuertemente la cohesión intergranular en el Fe y según Song *et al.*^[78], las condiciones termomecánicas a las que se someten las probetas recalentadas a 1330°C, estarían promoviendo la segregación no-homogénea de Sn a los límites de grano. Según el mismo autor, la segregación podría alcanzar un máximo cuando las probetas se enfrían a 10°C/s que es la velocidad de enfriamiento que siguieron las probetas cuando fueron ensayadas a tracción en caliente^[99]. Así pues parece probable que en las probetas ensayadas tras su recalentamiento a 1330°C se esté produciendo una segregación de Sn a los límites de grano que los anclaría y además favorecería su decohesión. Aunque hay que tener en cuenta que la segregación de Sn suele estar relacionada con fracturas intergranulares dúctiles y por lo tanto a la presencia de inclusiones y/o precipitados en los límites de grano.

En condiciones de recalentamiento el S no debiera tener mucha influencia en la ductilidad en caliente, ya que en estas condiciones se espera que éste se encuentre en forma de MnS. Únicamente el recalentamiento a 1330°C podría llegar a poner algo de S en solución favoreciendo la precipitación de finos MnS en los límites de grano^[114] y en este caso los MnS actuarían anclando los límites de grano y favoreciendo su decohesión. Kobayashi^[66] sugiere que el S puesto en solución durante el tratamiento térmico podría segregar a los límites de grano durante el enfriamiento de las probetas, lo que disminuiría la energía de unión entre los límites de grano y la matriz favoreciendo la fractura intergranular^[115]. Este elemento segregado a los límites de grano podría ser el que permite revelarlos en la metalografía de la Figura 4.9d, para una probeta ensayada a una temperatura a la que todavía no se había formado ferrita de una manera generalizada en los límites de grano de austenita.

Para evaluar el verdadero efecto del S en la ductilidad en caliente se sugiere realizar los ensayos de tracción en probetas solidificadas *in-situ*^[7,109]. Esto permite poner todo el S en solución y que éste segregue a los espacios interdendríticos o precipite de un modo semejante al que lo haría en las condiciones de enfriamiento que se dan en colada continua.

Las metalografías de las probetas ensayadas tras un recalentamiento a 1100°C atacadas con el reactivo 2 muestran segregaciones que se tienen que relacionar con las que se pudieron haber producido durante la colada continua, dada la condición inicial del acero A1. Pudiera tratarse de microsegregaciones de S y en ese caso este elemento sería el responsable del tipo de fractura observado para las probetas ensayadas tras recalentamientos a bajas temperaturas.

4.3.2.2. Fragilidad en la zona bifásica de ferrita más austenita

Al seguir disminuyendo la temperatura hasta los 700°C, sigue sin verse ningún cambio notable en cuanto a la morfología de la superficie de fractura de la probeta ensayada tras un recalentamiento a 1100°C (Figuras 4.11a y 4.11c). Sin embargo, como muestra la metalografía en la Figura 4.12a, para esta temperatura se ha producido un cambio microestructural que consiste en la aparición de ferrita en los límites de grano y alrededor de las inclusiones que son sitios preferentes para la nucleación de la nueva fase. El hecho de que a esta temperatura no se vea ningún cambio en cuanto a la superficie de fractura con respecto a probetas ensayadas a temperaturas superiores, indicaría que para estas condiciones la fractura no se produce por la concentración de deformaciones en la ferrita, y que el mecanismo que actúa para temperaturas en el intervalo austenítico tras un recalentamiento a 1100°C, sigue actuando en la región bifásica.

Cuando el recalentamiento es a temperaturas superiores, la fractura sigue siendo claramente intergranular (Figuras 4.11b y 4.11d). La metalografía (Figura 4.12b) muestra la formación de una capa de ferrita muy fina aunque esta no apareció de manera generalizada en todos los límites de grano. Como ya sucedió a 800°C, no se diría que la fractura se haya producido por la concentración de las deformaciones en dicha capa de ferrita que concentraría las deformaciones alrededor de los MnS y que por lo tanto promovería una

fractura intergranular dúctil (con la existencia de microcavidades en la superficie de los granos decohesionados), aunque este mecanismo empieza a ser efectivo.

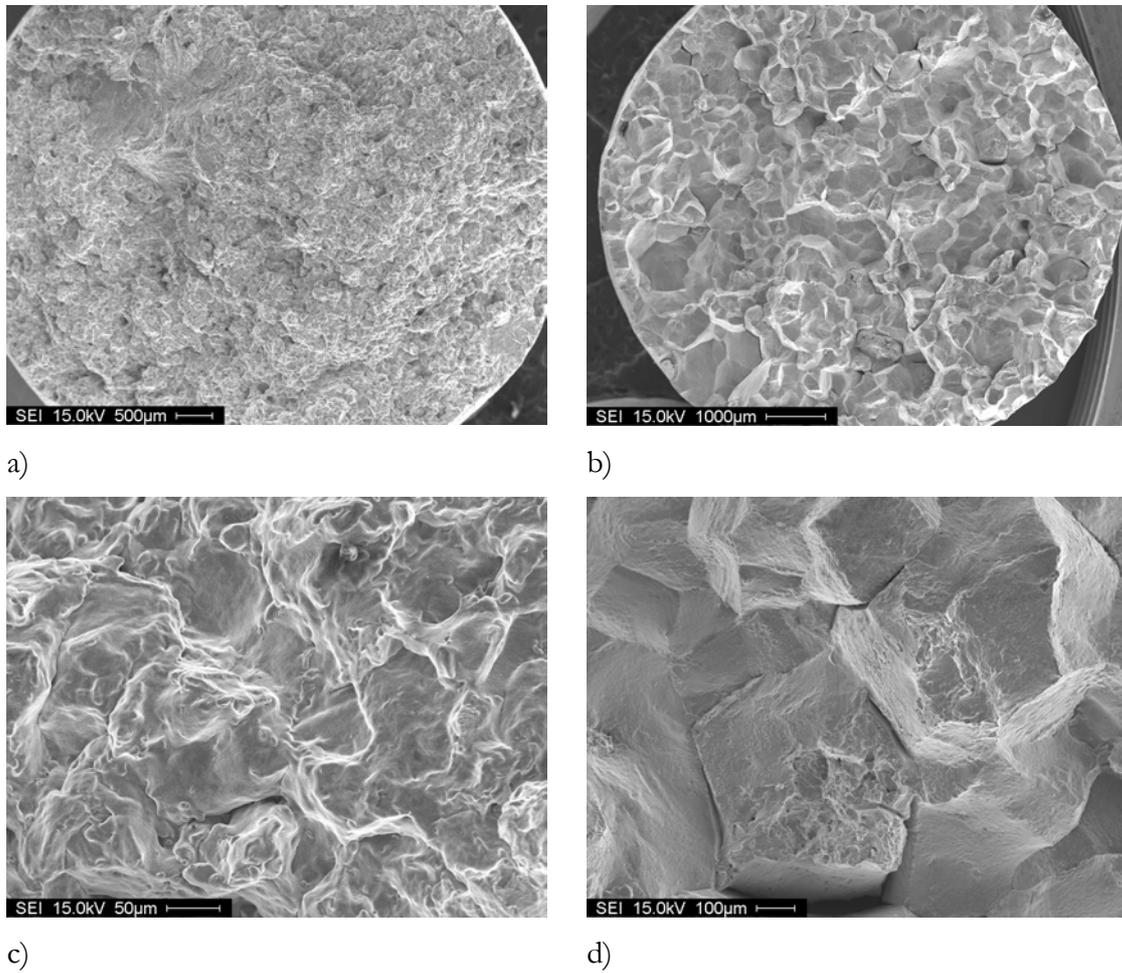


Figura 4. 11 Superficies de fractura de las probetas de acero A1 ensayadas a 700°C tras un recalentamiento a 1100°C a) y c) y 1330°C b) y d)

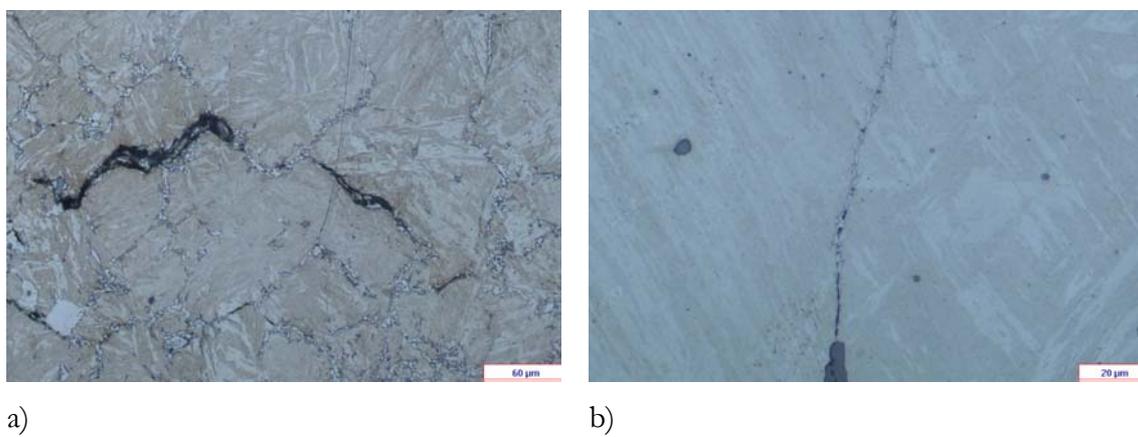
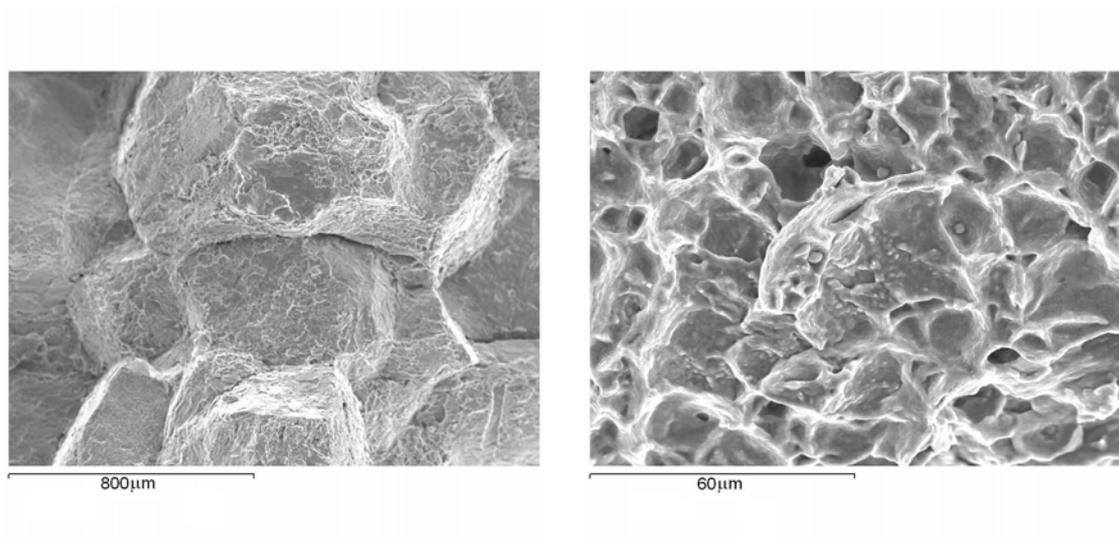


Figura 4. 12 Metalografía de las probetas de acero A1 ensayadas a 700°C tras un recalentamiento a a) 1100°C y b) 1330°C

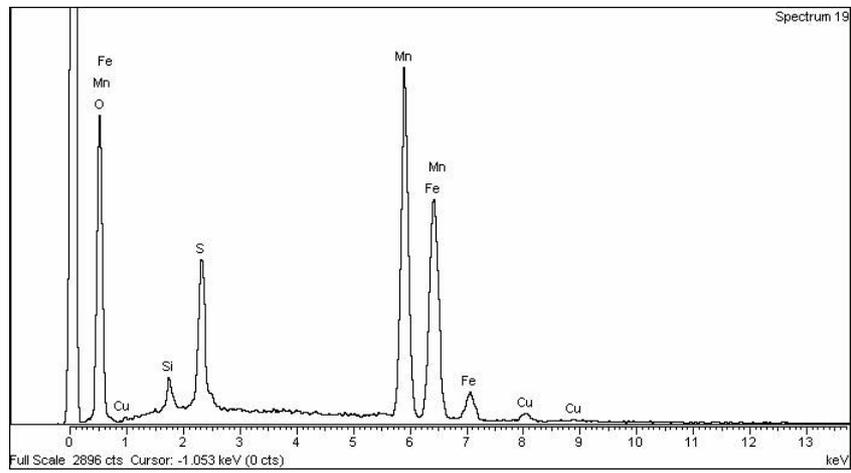
Así pues, al contrario de lo que sucede en otras calidades de acero, los mecanismos que están induciendo el daño actúan del mismo modo en la zona bifásica que lo hacían en la región austenítica de temperaturas, lo que indica que su efecto es más perjudicial que la formación de ferrita en los límites de grano de austenita que es el mecanismo que se esperaría que estuviera actuando para la región bifásica de temperaturas.

La concentración de las deformaciones en la capa de ferrita no empieza a aparecer hasta los 650°C, temperatura a la que presumiblemente el espesor de la capa de ferrita haya crecido y su efecto concentrador de tensiones impida que el mecanismo observado a mayores temperaturas aparezca. La superficie de fractura de la probeta ensayada a dicha temperatura tras un recalentamiento a 1330°C se puede ver en la Figura 4.13a. En ella se observa como a pesar del carácter intergranular de la superficie de fractura, existe algo de deformación en la superficie de los granos, se trata de una fractura intergranular dúctil. A mayores aumentos (Figura 4.13b) se aprecia con mayor claridad cómo la rugosidad en la superficie de los granos corresponde a la formación de huecos alrededor de las inclusiones. Algunas de las inclusiones pudieron ser analizadas por EDX y se identificaron como MnS o (Mn,S)Fe a las que el Cu, presente en altos contenidos en el acero, parece haber segregado.



a)

b)



c)

Figura 4. 13 a) y b) Superficie de fractura de la probeta del acero A1 ensayada a 650°C tras un recalentamiento a 1330°C, c) espectro de las inclusiones halladas en la superficie

