



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y  
MATERIALES**

**Efectos de la interacción electromagnética durante la  
soldadura del acero inoxidable dúplex 2205**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN  
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**PRESENTA:**

**M.C. MARCO ARTURO GARCÍA RENTERÍA**

**ASESOR:**

**DR. VICTOR HUGO LÓPEZ MORELOS**

**COASESOR**

**DR. RAFAEL GARCÍA HERNANDEZ**

**COASESOR EXTERNO**

**DR. JORGE ANTONIO GONZÁLEZ SÁNCHEZ**

**Morelia, Michoacán, Enero, 2015**

ÍNDICE GENERAL

Lista de figuras .....	vi
Lista de tablas .....	xiv
Lista de símbolos y abreviaciones .....	xvi
Resumen .....	xxii
Abstract.....	xxiii
CAPÍTULO I.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Justificación.....	4
1.3 Objetivo general.....	5
1.4 Objetivos particulares.....	5
1.5 Hipótesis.....	6
CAPÍTULO II.    MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Metalurgia de los aceros inoxidable dúplex.....	7
2.1.1 Diagrama de equilibrio Fe-Cr-Ni en los aceros inoxidable dúplex.....	7
2.1.2 Transformaciones de fase en los aceros inoxidable dúplex.....	9
2.1.3 Efecto de los elementos de aleación.....	13
2.2 Metalurgia de la soldadura de los aceros inoxidable dúplex.....	15
2.2.1 Solidificación primaria y transformación $\delta \rightarrow \gamma$ del metal de soldadura en los AID.....	16
2.2.2 Transformaciones de fase en la zona afectada térmicamente.....	23

---

2.2.2.1 Regeneración de fase $\gamma$ en la ZAT. ....	23
2.2.2.2 Precipitación de fases detrimetales. ....	26
2.3 Microestructura y propiedades mecánicas de juntas soldadas de AID. ....	29
2.4 Efecto del ciclo térmico de soldadura por fusión en la resistencia a la corrosión de los AID. .....	39
2.4.1 Corrosión uniforme y selectiva. ....	40
2.4.2 Corrosión intergranular. ....	43
2.4.3 Corrosión por picaduras. ....	46
2.5 Influencia de campos magnéticos y electromagnéticos en el procesamiento de materiales. 51	
2.5.1 Aplicación de campos magnéticos en procesos de soldadura por fusión. ....	53
2.5.2 Transformaciones de fase en estado sólido. ....	56
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL. ....	59
3.1 Materiales: Metal base y metal de aporte. ....	59
3.2 Proceso de soldadura. ....	60
3.3 Caracterización macroestructural de las juntas soldadas. ....	63
3.3.1 Apariencia superficial. ....	63
3.3.2 Análisis de la sección transversal de las juntas soldadas. ....	64
3.4 Caracterización microestructural. ....	66
3.4.1 Difracción de rayos-X. ....	67
3.4.2 Microscopía óptica. ....	67

3.4.2.1 Preparación metalográfica.....	68
3.4.2.2 Análisis microestructural por microscopía óptica convencional.....	68
3.4.3 Microscopía electrónica de barrido.....	69
3.4.4 Microscopía electrónica de transmisión.....	69
3.5 Caracterización mecánica.....	70
3.5.1 Evaluación de microdureza Vickers.....	70
3.5.2 Ensayos de tracción uniaxial.....	71
3.5.3 Ensayo de tenacidad al impacto.....	72
3.6 Caracterización electroquímica.....	74
3.6.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión intergranular.....	75
3.6.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión localizada por picadura.....	77
3.6.3 Evaluación de la temperatura crítica de picadura en agua de mar.....	78
3.6.4 Evaluación de la corrosión generalizada mediante cronoamperometría.....	78
3.6.5 Evaluación del número equivalente de resistencia al picado.....	79
3.7 Simulación de la interacción electromagnética en el proceso de soldadura.....	80
CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	83
4.1 Caracterización macroestructural de las juntas soldadas.....	83
4.1.1 Apariencia superficial.....	83
4.1.2 Análisis de la macroestructura de la sección transversal de las uniones.....	85
4.2 Análisis empírico de contenido de ferrita en el metal de soldadura.....	89

4.3 Caracterización microestructural. ....	91
4.3.1 Microscopía óptica.....	91
4.3.1.1 Metal Base. ....	91
4.3.1.2 Tamaños de grano en las juntas soldadas .....	92
4.3.1.3 Cuantificación de fases $\delta$ y $\gamma$ en las juntas soldadas.....	99
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido.....	102
4.3.2.1 Metal Base. ....	102
4.3.2.2 Juntas soldadas.....	104
4.3.3 Difracción de rayos X del metal base. ....	113
4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión. ....	114
4.3.4.1 Metal base.....	114
4.3.4.2 Juntas soldadas.....	117
4.4 Caracterización mecánica.....	120
4.4.1 Perfiles de microdureza Vickers ( $HV_{100}$ ).....	120
4.4.2 Resistencia a la tensión de las juntas soldadas. ....	123
4.4.3 Absorción de energía al impacto de las soldaduras. ....	130
4.5 Caracterización electroquímica. ....	137
4.5.1 Polarización potencioestática (cronoamperometría). ....	137
4.5.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión intergranular. ....	142
4.5.2.1 Metal Base. ....	142

---

4.5.2.2 Juntas soldadas.....	144
4.5.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión por picaduras. ....	151
4.5.3.1 Numero equivalente de resistencia al picado.....	151
4.5.3.2 Potencial de picado en solución de 3.5 % NaCl. ....	152
4.5.3.3 Evaluación de la temperatura crítica de picado en agua de mar natural.....	161
4.6 Simulación del proceso de soldadura con interacción electromagnética.....	167
4.7 Análisis de la transformación de fases con interacción electromagnética.....	174
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES .....	186
CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES .....	190
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	191

**Lista de figuras**

Figura 2.1 Diagrama ternario Fe-Cr-Ni (% en peso). Modificado de [28].....8

Figura 2.2 Diagrama Pseudobinario 70 % Fe-Cr-Ni (% en peso). Modificado de [28].....8

Figura 2.3 Efecto de los elementos aleantes en la precipitación de fases detrimentales, modificado de [4].  
.....15

Figura 2.4 Diagrama de la WRC, A representa a la fase  $\gamma$  y F representa a la fase  $\delta$  [68].....17

Figura 2.5 a) Ilustración esquemática de la curva de enfriamiento del metal de soldadura de un acero de baja aleación y la transformación de fase hipotética que puede ocurrir en un enfriamiento continuo hasta temperatura ambiente. b) Los puntos negros semejan inclusiones en el metal de soldadura y se muestra el crecimiento de fase ferrita. Modificado de [74]......19

Figura 2.6 Ciclo térmico de la ZATAT de soldadura cercano a la línea de fusión de AID. Región I: transformación de fase  $\gamma$  a  $\delta$  y disolución de precipitados, Región II: Zona de ferritización y crecimiento de grano  $\delta$ , Región III: regeneración de fase  $\gamma$  y precipitación de fases detrimentales. Modificado de [5]. 24

Figura 2.7 Efecto del CA en el crecimiento de grano  $\delta$  en la ZATAT en soldadura por GTAW. Modificado de [114]. .....24

Figura 2.8 Propiedades mecánicas de la aleación de AID 2205 deformado en frío [2]. .....31

Figura 2.9 Tenacidad al impacto de soldaduras de AID por diferentes procesos [4]. .....36

Figura 2.10 Relación entre tamaño de grano de la ZAT y temperatura de transición de impacto a 27 J en la aleación 2205. Los valores del porcentaje de fase  $\gamma$  se muestra en la gráfica. Modificada de [4] .....38

Figura 2.11 Esquema de la película pasiva formada en los AID. Modificado de [2]. .....40

Figura 2.12 Disolución anódica de las fases  $\delta$  y  $\gamma$  en solución ácida. Modificado de [183]. .....42

Figura 2.13 Diagrama esquemático de sensibilización en AID en presencia de fases detrimentales como fases  $\sigma$ ,  $\chi$ , nitruros y carburos de cromo. Modificado de [2]. .....43

Figura 2.14 Profundidad de CIG en la ZAT de juntas soldadas de la aleación. a) sin N, b) con N en la aleación de MB. Modificado de [192]. .....44

Figura 2.15 Diagrama esquemático de corrosión por picadura en a) superficie libre de inclusiones, b) a partir de una inclusión en AID. Modificado de [2].	48
Figura 2.16 Efecto de las fuerzas que afectan la convección en el metal líquido en un proceso de soldadura. Izquierda Fuerzas, derecha convección [256].	54
Figura 3.1 a) Preparación en simple V de las juntas soldadas, b) diagrama esquemático de la preparación de placas de acuerdo al sentido de laminación.	60
Figura 3.2 Arreglo experimental. a) Vista en 3 dimensiones de la configuración del experimento y sistema de coordenadas cilíndricas, b) dimensiones de la bobina y c) perfil transversal del arreglo experimental donde las flechas indican la dirección de las líneas de flujo magnético.	62
Figura 3.3 Cortes transversales para las diferentes caracterizaciones de las juntas soldadas. La flecha indica la dirección de soldadura.	64
Figura 3.4 Medición de las regiones involucradas en la zona de soldadura. Las líneas blancas delimitan la configuración inicial de las juntas.	65
Figura 3.5 Secciones consideradas para los discos de 3 mm de diámetro de la ZAT (1 y 2) y ZF (3 y 4) para la caracterización por MET.	70
Figura 3.6 Barrido de microdureza HV <sub>100</sub> realizado a las soldaduras.	71
Figura 3.7 Probetas para ensayo de tracción uniaxial de acuerdo a norma ASTM E8/E8M [295], dimensiones en mm.	71
Figura 3.8 Configuración y posición de muesca para probetas de impacto Charpy.	73
Figura 3.9 Diagrama esquemático para el análisis electroquímico de CIG, RCPP y TCP.	75
Figura 3.10 Representación de las curvas DL-EPR en materiales a) no sensibilizado y b) sensibilizado.	76
Figura 3.11 Secciones consideradas para el análisis electroquímico de GDS, RCP y TCP de la ZATAT y MS Y ZATBT.	77
Figura 3.12 Determinación de E <sub>p</sub> y E <sub>c</sub> en una curva potenciodinámica.	77
Figura 3.13 Esquema utilizado para la simulación 2D del la IEMBI con el CM del proceso de soldadura.	80



Figura 3.14 a) Discretización del sistema, b) detalle de zona de soldadura para la IEMBI.....	81
Figura 4.1 Apariencia superficial y posterior, izquierda y derecha respectivamente, de las soldaduras. La flecha indica la dirección de avance de las soldaduras. ....	84
Figura 4.2 Ensamble de las micrografías de las diferentes zonas de las juntas soldadas. La línea amarilla delimita la extensión de la ZATAT a partir de la línea de fusión. ....	86
Figura 4.3 Dimensiones de las regiones de soldadura de interés. ....	87
Figura 4.4 Porcentaje de eficiencia en transferencia de metal de soldadura y dilución.....	88
Figura 4.5 Valores de NF que corresponden al MB, MA y ZF en el diagrama WRC-1992 [68]. ....	89
Figura 4.6 Micrografías del MB que muestran a) la distribución de fases y morfología en las diferentes caras, la flecha indica la dirección de laminación, y b) detalle de tamaño de grano de la fase $\delta$ . La fase clara corresponde a la fase $\gamma$ , mientras que la oscura es la fase $\delta$ . ....	91
Figura 4.7 Microestructuras representativas de las diferentes zonas de las juntas soldadas. La cota equivale a 100 $\mu\text{m}$ .....	93
Figura 4.8 a) Frecuencia y b) frecuencia acumulada de tamaño de grano en la ZATAT de las juntas soldadas.....	95
Figura 4.9 Frecuencia de tamaños de grano en la ZATAT de las juntas soldadas a) longitud y b) ancho...	96
Figura 4.10 Frecuencia de la medición de tamaño de grano medio en el MS.....	98
Figura 4.11 Frecuencia acumulada de la medición de tamaño de grano medio en la ZF.....	98
Figura 4.12 Medición de fase $\gamma$ en las diferentes regiones de la zona de soldadura. La línea roja indica el porcentaje de fase $\gamma$ en el MB en condición de llegada.....	100
Figura 4.13 Relación de fases $\delta/\gamma$ en las diferentes regiones de la zona de soldadura. La línea roja indica la relación del MB y la azul indica la relación deseada en estas aleaciones. ....	101
Figura 4.14 a) Microestructura del metal base en la dirección paralela a la laminación por MEB. b) y c) espectros de los microanálisis puntuales de las fases $\delta$ y $\gamma$ , respectivamente. ....	103

Figura 4.15 Coeficiente de partición elemental $\delta/\gamma$ en el MB. ....	104
Figura 4.16 Micrografías por MEB en modo de electrones secundarios de la ZF de las juntas soldadas..	106
Figura 4.17 Inclusión de óxido incrustada en la fase $\gamma$ en el metal de soldadura con mezcla de gas M1 sin CEME; a) micrografía por MEB y b) microanálisis elemental de la partícula. ....	107
Figura 4. 18 Inclusión de óxido incrustada en la fase $\gamma$ en el metal de soldadura con mezcla de gas M1 con 15 mT; a) micrografía por MEB y b) microanálisis elemental de la partícula. ....	107
Figura 4.19 Micrografías por MEB que muestran la morfología de fase $\gamma$ de tipo AAc en el metal de soldadura sin CEME y con 3 mT, izquierda y derecha respectivamente .....	108
Figura 4.20 Micrografía por MEB que muestran la morfología de fase $\gamma$ de tipo AV en el metal de soldadura con la mezcla de gas M2 y microanálisis elemental, izquierda y derecha respectivamente. ....	109
Figura 4.21 a) Micrografía por MEB que muestra la presencia de fase $\gamma_2$ en el metal de soldadura de la junta con gas de protección M2. b) Mapeo elemental con deficiencia en Cr en las partículas de fase $\gamma_2$ . 109	
Figura 4.22 Micrografías por MEB en modo de electrones secundarios de la ZATAT de las juntas soldadas. ....	111
Figura 4.23 $CPE_{\delta/\gamma}$ en las diferentes zonas de las juntas soldadas. ....	112
Figura 4.24 Difractograma típico del AID 2205 en condición de llegada. ....	113
Figura 4.25 Imagen en campo claro en el MET del metal base en la sección PL. La fase clara corresponde a la fase $\delta$ y la oscura a la fase $\gamma$ . ....	114
Figura 4.26 a) MET de alta resolución del borde de grano $\gamma$ - $\delta$ , b) espectro TRF. $\gamma$ Tarjeta 00-065-5131, $\delta$ Tarjeta 00-035-1375. ....	115
Figura 4.27 a) Imagen de alta resolución por MET donde se observan partículas de nitruros tipo $Cr_2N$ , de estructura hexagonal, b) TRF obtenida del recuadro en a) para su indexado de acuerdo a la tarjeta CCD 00-035-0803 correspondiente a las distancias del plano (101), o bien en sistema hexagonal ( <b>2113</b> ).....	116
Figura 4.28 Micrografía por MET que muestra la fase $\sigma$ creciendo en los límites de grano $\delta$ - $\delta$ y partículas enriquecidas de Mn y Cr en la ZATAT de la soldadura con la mezcla de gas M1. ....	117

Figura 4.29 Arriba micrografía de alta resolución de partículas de $Cr_{23}C_6$ indexados con el inverso de la medición interplanar de la TRF correspondiendo al plano (420), abajo, tarjeta CCD 00-089-2724. ....	119
Figura 4.30 Imagen por MET de una inclusión de MnO en el metal de soldadura, a partir de la cual se observa el crecimiento de la fase $\gamma$ .....	119
Figura 4.31 Análisis de microdureza por secciones de la unión soldada. ....	121
Figura 4.32 Gráfica de esfuerzo vs. deformación del MB en la dirección longitudinal y transversal respecto al sentido de laminación.....	124
Figura 4.33 Fractografías de las superficies fracturadas en el ensayo de tensión. ....	124
Figura 4.34 Gráficas de Esfuerzo vs. deformación del MB en la dirección longitudinal comparada con las juntas soldadas. ....	126
Figura 4.35 Fracturas de la sección transversal de las juntas soldadas producto del ensayo de tracción uniaxial.....	127
Figura 4.36 Fractografías de los ensayos de tensión, se observan microesferas en el centro de los huecos distribuidos en toda la soldadura, con excepción de la junta soldada con el gas de protección M2. ....	128
Figura 4.37 Espectros de los microanálisis químicos puntuales realizado en las partículas dispersas en las fractografías.....	129
Figura 4.38 Fractografías de MB en la dirección longitudinal al sentido de laminación tras ensayo de impacto Charpy. ....	130
Figura 4.39 Tenacidad a la fractura en ensayo Charpy de las diferentes regiones de soldadura. La línea roja indica la energía CVN del MB.....	131
Figura 4.40 Fractografías de ensayo Charpy correspondientes a la ZATAT.....	133
Figura 4.41 Fractografías de ensayo Charpy correspondientes a la muesca en la cara del MS. ....	135
Figura 4.42 Fractografías de ensayo Charpy correspondientes a la muesca en la raíz del MS. ....	136
Figura 4.43 Cronoamperometría de las diferentes juntas soldadas y el MB. ....	138

Figura 4.44 Pérdida de peso elemental de las diferentes juntas soldadas considerando el % de aleación promedio de MB y metal de aporte.....	139
Figura 4.45 Pérdida de peso total de las diferentes juntas soldadas considerando el % de aleación promedio del Ni, Cr, Mo y Fe de las diferentes zonas de la junta soldada y del MB. ....	140
Figura 4.46 Características del daño inducido durante los experimentos de polarización potencioestática a las diferentes zonas de las soldaduras. ....	141
Figura 4.47 Comportamiento de las curvas DL-EPR de los experimentos preliminares en el MB para seleccionar el electrolito.....	142
Figura 4.48 GDS de acuerdo a la relación $I_r/I_a$ de los diferentes electrolitos y variación de barrido en el MB. ....	143
Figura 4.49 Daño en el MB por la prueba de sensibilización en el electrolito 2 M $H_2SO_4$ + 1 M HCl y velocidad de barrido 1 mV/s; a) MO, b) MEB.....	144
Figura 4.50 Curvas características DL-EPR de la ZATAT de las juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada.....	145
Figura 4.51 Curvas características DL-EPR de la ZATBT de las juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada.....	145
Figura 4.52 Curvas características DL-EPR del MS de las juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada.....	146
Figura 4.53 Relación $I_r/I_a$ de las pruebas DL-EPR en las diferentes regiones de las juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada. ....	147
Figura 4.54 Micrografías por MO de la ZATAT de las juntas soldadas luego del daño por la prueba de susceptibilidad a la sensibilización. ....	149
Figura 4.55 Micrografías por MEB de la ZATAT de las juntas soldadas luego del daño por la prueba de susceptibilidad a la sensibilización. ....	150
Figura 4.56 PREN30 del MS y la ZATAT de acuerdo a los valores de las Tablas 4.4 y 4.5.....	151

Figura 4.57 Curvas de las pruebas potenciodinámicas de picado en la ZATAT de juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada. ....	153
Figura 4.58 Curvas de las pruebas potenciodinámicas de picado en la ZATBT de juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada. ....	154
Figura 4.59 Curvas de las pruebas potenciodinámicas de picado en MS de juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada. ....	155
Figura 4.60 Comportamiento de DE en función de la condición de soldadura en las diferentes zonas de la junta soldada. ....	156
Figura 4.61 Micrografía por MO, izquierda, y MEB, derecha, del MB que muestra picadura después de la prueba potenciodinámica. ....	156
Figura 4.62 Micrografías de la ZATAT de las juntas soldadas luego del daño por la prueba resistencia a la corrosión por picado. ....	158
Figura 4.63 Micrografías de la ZATAT de las juntas soldadas luego del daño por la prueba resistencia a la corrosión por picado. ....	159
Figura 4.64 a) Micrografía por MEB que muestra micropicaduras donde se encuentran precipitados de nitruros de Cr en la ZATAT luego del daño por la prueba potenciodinámica, b) espectro correspondiente a nitruros de Cr. c) espectro de la matriz de fase $\delta$ en la micrografía. ....	160
Figura 4.65 Mapeo elemental en la ZF de la junta soldada con el gas M1 din CEME. ....	161
Figura 4.66 Perfiles de la pruebas potenciodinámicas de picadura de juntas soldadas comparadas con el MB en la ZATAT. ....	162
Figura 4.67 Perfiles de la pruebas potenciodinámicas de picadura de juntas soldadas comparadas con el MB en el MS. ....	163
Figura 4.68 Comportamiento de la TCP en función de la condición de soldadura. ....	163
Figura 4.69 Micrografías de la ZATAT después del ensayo de TCP en agua de mar. ....	164
Figura 4.70 Micrografías del MS después del ensayo de TCP en agua de mar. ....	165

Figura 4.71 Crecimiento de picaduras en la ZATAT consumiendo a la fase $\delta$ .....	166
Figura 4.72 Densidad de flujo magnético $B$ del proceso de soldadura GMAW. Unidades en T. ....	169
Figura 4.73 Interacción entre la densidad de flujo magnético $B$ del proceso de soldadura GMAW con el CEME de 3 mT. Unidades en T. ....	170
Figura 4.74 Interacción entre la densidad de flujo magnético $B$ del proceso de soldadura GMAW con el CEME de 6 mT. Unidades en T. ....	170
Figura 4.75 Interacción entre la densidad de flujo magnético $B$ del proceso de soldadura GMAW con el CEME de 15 mT. Unidades en T. ....	171
Figura 4.76 Magnetización en la dirección radial por efecto del CM del proceso de soldadura en el experimento sin CEME. Unidades en A/m. ....	172
Figura 4.77 Magnetización en la dirección radial por efecto de la IEMBI entre el CM del proceso de soldadura y el CEME de 3 mT. Unidades en A/m ....	172
Figura 4.78 Magnetización en la dirección radial por efecto de la IEMBI entre el CM del proceso de soldadura y el CEME de 6 mT. Unidades en A/m. ....	173
Figura 4.79 Magnetización en la dirección radial por efecto de la IEMBI entre el CM del proceso de soldadura y el CEME de 15 mT. Unidades en A/m. ....	173
Figura 4. 80 Efecto del CME en la energía libre magnética externa en la transformación de fase $\delta \rightarrow \gamma$ . ...	183
Figura 4. 81 Efecto del CME en la energía libre magnética externa en la transformación de fase $\delta \rightarrow \sigma$ . .	183
Figura 4. 82 Velocidad de enfriamiento de las juntas soldadas calculado empíricamente. ....	184

**Lista de tablas**

Tabla 2.1 Datos cristalográficos de las fases presentes en los AID 2205 [2, 4].....	12
Tabla 3.1 Composición química de metal base y metal de aporte (% en peso). .....	59
Tabla 3.2 Variables operativas del proceso de soldadura. El calor de aporte fue estimado con 75 % de eficiencia para el proceso. ....	63
Tabla 3.3 Condiciones de la corrida de difracción de rayos X.....	67
Tabla 3.4 Condiciones experimentales preliminares de la prueba DL-EPR para el MB. ....	76
Tabla 3.5 Propiedades electromagnéticas de los materiales en el sistema de simulación.....	82
Tabla 4.1 Valores de NF, porcentaje de fase $\delta$ y $\gamma$ y relación de fases $\delta/\gamma$ empíricos de acuerdo al diagrama WRC-1992 [68] considerando el factor de Kotecki [69] de 1.45.....	90
Tabla 4.2 Cuantificación de fases en el MB.....	92
Tabla 4.3 Cuantificación de elementos por EDX de las fases $\delta$ y $\gamma$ (% en peso). ....	104
Tabla 4.4 Análisis elementales semicuantitativos por EDX en el MEB de las fases presentes en la ZATAT de las diferentes juntas soldadas (% en peso).....	110
Tabla 4.5 Análisis elementales semicuantitativos por EDX en el MEB de las fases presentes en la ZF de las diferentes juntas soldadas (% en peso). ....	112
Tabla 4.6 Cuantificación de elementos de los EDX en el MET de las fases $\delta$ y $\gamma$ (% en peso). ....	114
Tabla 4.7 Composición química de las fases $\sigma$ y P de la micrografía de la Figura 4.28 (% en peso).....	117
Tabla 4.8 Valores de microdureza HV <sub>100</sub> del MB. ....	120
Tabla 4.9 Resultados de los ensayos de tensión del MB 2205 comparadas con las propiedades nominales según el fabricante.....	123
Tabla 4.10 Resultados de los ensayos de tensión de las juntas soldadas y MB. ....	125

Tabla 4.11 Análisis elementales semicuantitativos por EDX en el MEB de las fases presentes en la ZATAT de la junta soldada con 0 mT y gas de protección M1 (% en peso).....	157
Tabla 4. 12 Valores calculados para las fases $\delta$ , $\gamma$ y $\sigma$ para el cálculo de $\chi_m$ .....	181



**Lista de símbolos y abreviaciones**

A	Ampere
a	Estado inicial en transformación de fase
AA	Austenita aliotromorfa
AAc	Austenita intragranular ó acicular
Å	Armstrong
AEM	Agitación electromagnética
AI	Acero inoxidable
AIA	Acero inoxidable austenítico
AID	Acero inoxidable dúplex
AIEP	Acero inoxidable endurecible por precipitación
AIF	Acero inoxidable ferrítico
AIHD	Acero inoxidable hiperdúplex
AIM	Acero inoxidable martensítico
AISD	Acero inoxidable superdúplex
Al	Aluminio
Ar	Argón
$A_T$	Área total de la zona de fusión
AW	Austenita Widmanstätten
$b$	Parámetro experimental en cálculo de enfriamiento en ZATAT
b	Estado final en transformación de fase
$B$	Densidad de flujo magnético
bcc	Estructura cúbica centrada en el cuerpo
C	Carbono
$C1, C2, C3$	Constantes intrínsecas de la aleación
°C	Grado Celsius
CA	Calor de aporte
CEM	Campo electromagnético
CEME	Campo electromagnético externo
CIG	Corrosión intergranular
Cl	Cloro
Cl <sup>-</sup>	Iones cloruro
CM	Campo magnético
cm	Centímetro

CMA	Campo magnético axial
CN <sup>-</sup>	Iones cianuro
Co	Cobalto
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CPE	Coefficiente de partición elemental
CPP	Corrosión localizada por picadura
Cu	Cobre
Cr	Cromo
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> y Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Carburos de cromo
Cr <sub>eq</sub>	Cromo equivalente
CrN, Cr <sub>2</sub> N	Nitruros de cromo
CVN	Número de energía absorbida en prueba de impacto Charpy
<i>d</i>	Espesor
<i>D<sub>ef</sub></i>	Coefficiente de difusión
<b><i>D<sub>0</sub><sup>α</sup></i></b>	Constante de aproximación
<b><i>D<sub>i</sub><sup>0</sup></i></b>	Coefficiente de difusión elemental
DL-EPR	Prueba potenciodinámica de reactivación de doble ciclo
DP	Dirección paralela a la laminación
DRX	Difracción de rayos-X
DT	Dirección transversal a la laminación
<i>E</i>	Potencial
EBW	Soldadura con haz de electrones
<i>E<sub>c</sub></i>	Potencial de corrosión
EDX	Espectroscopía de rayos-X por dispersión de la energía
<i>E<sub>p</sub></i>	Potencial de picado
ECS	Electrodo Calomel saturado
<b><i>f</i></b>	Factor de forma
<b><i>F</i></b>	Constante de Faraday
<b><i>F</i></b>	Fuerza de Lorentz
fcc	Estructura cúbica centrada en las caras
Fe	Hierro
G	Gauss
<i>G</i>	Energía libre
GDS	Grado de sensibilización

$G_I$	Área inicial de las juntas en preparación simple V
$G_m$	Energía libre de Gibbs
GMAW	Soldadura por fusión con arco metálico y protección gaseosa
$G_r$	Velocidad de crecimiento
GTAW	Soldadura con gas de protección y electrodo de tungsteno
H	Hidrógeno
$H$	Campo magnético
H <sub>2</sub> O	Agua
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido hidroclorehídrico
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HV	Microdureza Vickers
Hz	Hertzio
I	Corriente de soldadura
$i$	Densidad de corriente pruebas de resistencia a la corrosión
$I_a$	Pico de corriente máximo en la corriente activación
IEMBI	Interacción electromagnética de baja intensidad
$I_r$	Pico de corriente máximo en la corriente de reactivación
J	Joule
K	Kelvin
$K$	Coefficiente térmico
$K$	Constante asociada con la nucleación y crecimiento
$k_i$	Constante experimental de material
KOH	Hidróxido de potasio
kJ	Kilo Joule
KSCN	Tiocianato de potasio
$L$	Líquido
L	Litros
LBW	Soldadura por laser
$l_c$	Dimensión crítica
m	metro
$m$	Constante experimental de material
M	Molaridad
$M$	Masa molecular

---

<b><i>M</i></b>	Magnetización
M1	Mezcla de gas de protección 98% Ar + 2% O <sub>2</sub>
M2	Mezcla de gas de protección 97% Ar + 3% N <sub>2</sub>
<i>m<sub>i</sub></i>	Masa transferida o disuelta
mm	milímetro
MB	Metal base
<i>MB<sub>F</sub></i>	Metal base fundido
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> y M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Carburos de cromo
Me <sup>+</sup>	Iones metálicos
MEB	Microscopio electrónico de barrido
MET	Microscopio electrónico de transmisión
min	Minutos
Mn	Manganeso
MnO	Óxido de manganeso
Mo	Molibdeno
MO	Microscopio óptico
MPa	Mega Pascales
MS	Metal de soldadura
mT	MiliTesla
<i>M<sub>T</sub></i>	Metal de aporte transferido en proceso de soldadura
mV	Milivolt
<i>n</i>	Parámetro experimental
<b><i>n</i></b>	Exponente de Avrami
nm	Nanómetro
N	Nitrogeno, Normalidad, Newton
N <sub>2</sub>	Nitrógeno molecular
Na	Sodio
NaCl	Cloruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
Nb	Niobio
Ni	Níquel
Ni <sub>eq</sub>	Níquel equivalente
NF	Número de ferrita
<i>N<sub>r</sub></i>	Velocidad de nucleación

---

O	Oxígeno
P	Fósforo
PAW	Soldadura por plasma
PREN	Número equivalente de resistencia al picado
$Q$	Aporte térmico
$Q$	Carga eléctrica
$Q_{ef}$	Energía de activación
$r$	Radio
R	Fase Ro
$R$	Constante de los gases
$s$	Segundos
S	Azúfre
$S_{ads}$	Azufre adsorbido
Si	Silicio
SMAW	Soldadura con electrodo revestido
SAW	Soldadura con arco sumergido
SP	Sección plana
$t$	Tiempo
$T$	Temperatura
T	Tesla
$T_0$	Temperatura ambiente
$T_C$	Temperatura de Curie
TCP	Temperatura crítica de picado
Ti	Titanio
TT	Tratamiento térmico
V	Volt
$V$	Velocidad de avance de soldadura
$V$	Fracción de volumen transformado
$v_e$	Valencia del elemento en reacción durante la disolución
$V_{eq}$	Cantidad de precipitados en equilibrio
$V_m$	Fracción de volumen de fase $\gamma$ en equilibrio
$V_\gamma$	Fracción de volumen de fase $\gamma$ en el tiempo $t$
W	Tungsteno
WRC	Consorcio de Investigación en Soldadura

$x$	Fracción de volumen
$x_i$	Fracción molar elemental
ZF	Zona de fusión
ZAT	Zona afectada térmicamente
ZATAT	Zona afectada térmicamente de alta temperatura
ZATBT	Zona afectada térmicamente de baja temperatura
Zn	Zinc
$\alpha'$	Fase alfa prima, descomposición espinoidal
$\beta$	Anisotropía magnética, magnetones de Bohr
$\gamma$	Fase austenita
$\gamma_2$	Fase austenita secundaria
$\delta$	Fase ferrita
$\Delta$	Incremento, diferencial
$\epsilon$	Fase épsilon
$\eta$	Eficiencia del proceso de soldadura
$\kappa$	Coefficiente de difusión
$\mu$	Movilidad de la interfase
$\mu_m$	Permeabilidad magnética relativa
$\mu\text{m}$	Micrómetro
$\pi$	Fase Pi
$\rho$	Densidad
$\sigma$	Fase sigma
$\sigma$	Conductividad eléctrica
$\chi$	Fase chi
$\chi$	Susceptibilidad magnética

## Resumen

Se soldaron en una pasada placas (6.35 mm) con preparación en simple V de la aleación de acero inoxidable dúplex 2205 (AID), usando el electrodo ER-2209 con el proceso de soldadura por fusión con arco metálico y protección gaseosa (GMAW). Las variables operativas de soldadura se ajustaron para aportar 1.4 kJ/mm utilizando dos mezclas de gases; 98% Ar + 2% O<sub>2</sub> (M1) y 97% Ar + 3% N<sub>2</sub> (M2). Con la mezcla M1 se realizaron las soldaduras con interacción electromagnética de baja intensidad (IEMBI) aplicando campos electromagnéticos externos (CEME) de 0, 3, 6, 9, 12 y 15 mT. A las soldaduras se les realizó la caracterización macro y microestructural, mecánica y electroquímica. Se encontró que la IEMBI disminuye la zona afectada térmicamente de alta temperatura (ZATAT) e incrementa la relación de metal base (MB) fundido por efecto de la agitación electromagnética (AEM) del metal de soldadura (MS). Se observó refinamiento de grano del MS y la restricción de crecimiento de grano en la ZATAT además de obtenerse un mejor balance de fases  $\delta/\gamma$  cuando se aplicó IEMBI. La AEM disminuye las diferencias en composición química entre las fases  $\delta$  y  $\gamma$  en el MS, aunque se observaron inclusiones de MnO al utilizar la mezcla de gas M1 y en el MS de las soldaduras realizadas con M2 la precipitación de fase  $\gamma_2$ . En el análisis por microscopía electrónica de transmisión, se encontró que en la ZATAT de las soldaduras sin IEMBI precipitan las fases  $\sigma$  y Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> además de partículas enriquecidas de Mn y Cr. Estas fases impactaron negativamente en el comportamiento electroquímico de las juntas soldadas. Los resultados de la caracterización microestructural se correlacionaron con las propiedades mecánicas (resistencia mecánica, tenacidad al impacto y microdureza) y propiedades electroquímicas (resistencia a la corrosión generalizada, intergranular y por picadura y temperatura crítica de picado). Mientras que en la ZATAT los mejores resultados de resistencia a la corrosión intergranular se obtuvieron con CEME de 3 mT debido a la constricción magnética de la matriz ferrítica, la mejor resistencia a la corrosión por picadura en esta misma región se obtuvo con intensidades de CEME de 9 a 15 mT. Esto último se atribuye a que con estas intensidades se reduce el tamaño de la ZATAT por efecto del arrastre de MB parcialmente fundido por la AEM del MS y la magnetización de la fase  $\delta$  durante el ciclo térmico de soldadura. Los efectos anteriores limitan la precipitación de fases perjudiciales, mejorando sus características de resistencia a la corrosión sin sacrificar las propiedades mecánicas de las juntas soldadas con IEMBI.

Palabras clave: Interacción electromagnética, acero inoxidable dúplex, GMAW.

### **Abstract**

Plates (6.35 mm thick) of 2205 duplex stainless steel (DSS) with a single V groove preparation were gas metal arc welded in a single pass using an ER-2209 filler wire. Welding parameters were adjusted to input 1.4 kJ/mm using two gas mixtures; 98 % Ar + 2 % O<sub>2</sub> (M1) y 97 % Ar + 3 % N<sub>2</sub> (M2). With mixture M1 welds were made with electromagnetic interaction of low intensity (EMILI) applying external electromagnetic fields (EEMF) of 0, 3, 6, 9, 12 and 15 mT. The welds were subjected to macro and microstructural characterization as well as mechanical and electrochemical evaluation. It was found that EMILI reduces the size of the high temperature heat affected zone (HTHAZ) and increases the ratio of molten base metal (BM) due to the electromagnetic stirring (EMS) of the weld pool. Grain refinement of the weld metal (WM) was observed and the restriction of grain growth in the HTHAZ along with an improvement in the  $\delta/\gamma$  phase balance when EMILI was applied. EMS reduced the differences in chemical composition between  $\delta$  and  $\gamma$  phases in the WM, nevertheless inclusions of MnO were observed with gas mixture M1 and the precipitation of  $\gamma_2$  when gas mixture M2 was used. Transmission electron microscopy revealed that in the HTHAZ occurred precipitation of  $\sigma$  phase, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and Mn and Cr rich particles when EMILI was not applied. These phases negatively impacted in the electrochemical behavior of the welded joints. The findings of the microstructural characterization were correlated with the mechanical (tensile strength, impact toughness and microhardness) and electrochemical (general, intergranular and pitting corrosion and critical pitting temperature) behaviors of the welded joints. Whereas in the HTHAZ the best resistance to intergranular corrosion was obtained with EEMF of 3 Mt due to the magnetic constriction of  $\delta$  phase matrix, the best resistance to pitting corrosion resistance in the same region was obtained with EEMF between 9 to 15 mT. The latter is attributed to the magnetization of the  $\delta$  phase during welding with these intensities and due to the reduction in the extent of the HTHAZ as a result of the dragging effect of the BM caused by the EMS of the weld pool. The above mentioned effects limit the precipitation of detrimental phases, improving their corrosion resistance characteristics without sacrificing the mechanical properties of the welded joints when welding with IEMBI.

Key words: Electromagnetic interaction, duplex stainless steel, GMAW.



## CAPÍTULO I.

### 1.1 Introducción.

Los aceros inoxidables dúplex (AID) deben su nombre a la coexistencia de las fases  $\delta$  y  $\gamma$  en una relación aproximada al 50/50. Esta relación de fases es la que los hace muy atractivos para aplicaciones en medios agresivos donde se exige alta resistencia mecánica, ya que muestra propiedades superiores a las de sus contrapartes convencionales de una sola fase. Dentro de sus cualidades en términos de propiedades mecánicas, la fase  $\delta$  con alto contenido de elementos de aleación en solución sólida le provee una alta resistencia mecánica, mientras que la fase  $\gamma$  le proporciona una alta tenacidad al impacto [1]. Por otro lado, el alto contenido de Cr y Mo con una distribución elemental similar en ambas fases, además de la contribución del N en solución sólida en la fase  $\gamma$ , hace a los AID altamente resistentes a la corrosión general y localizada cuando la relación de fases  $\delta/\gamma$  consiste de la deseada 50/50 [2]. Sin embargo, desde el punto de vista de la metalurgia, este alto contenido de elementos de aleación los hace susceptibles a la precipitación de fases que deterioran sus características al ser sometidos a tratamientos térmicos y termo-mecánicos, ya que dentro de sus aplicaciones principales, en particular la aleación 2205 investigada en este trabajo, las cuales son en la industria del papel, plantas de desalinación, industria química y petroquímica, recipientes a presión y ductos, se requiere de juntas soldadas por procesos por fusión, que aunque estas aleaciones presentan muy buena soldabilidad, este proceso puede activar la precipitación de estas fases y alterar la morfología microestructural y la relación de fases  $\delta/\gamma$  en la zona de soldadura [3-4].

Las modificaciones en el desempeño mecánico en una junta soldada se deben a que en el metal de soldadura el modo de solidificación consiste de granos bastos y columnares que además pueden presentar segregación elemental debido a la rápida solidificación. Sin embargo, uno de los mayores problemas que presentan estas aleaciones tras el ciclo térmico de soldadura, es el crecimiento de grano ferrítico y la poca regeneración de fase  $\gamma$  en la región adyacente a la línea de fusión en la zona afectada térmicamente de alta temperatura (ZATAT). Este hecho se debe a que durante el calentamiento en el ciclo térmico de soldadura, la temperatura alcanzada en esta región

disuelve a la fase  $\gamma$ , por lo que coalescen los granos de fase  $\delta$  y durante el relativamente rápido enfriamiento, no permite la completa regeneración de fase  $\gamma$ . Además, debido a la sobresaturación de elementos en la fase  $\delta$ , puede presentarse la precipitación de fases duras y frágiles como fase  $\sigma$ , carburos y nitruros de cromo que reducen la tenacidad al impacto de estas soldaduras en la región de la ZATAT, aunado a que por la naturaleza de estas fases, las cuales absorben una gran cantidad de Cr y/o Mo, disminuyen su resistencia a la corrosión al empobrecer de estos elementos la región adyacente a la precipitación de estas debilitando la capa pasiva característica de estos aceros, efecto que promueve la corrosión localizada de forma intergranular o por picaduras en medios agresivos [5-6].

Lo anterior ha sido tema de investigación desde que se observaron las características de estas aleaciones, donde se ha propuesto la adición de elementos estabilizadores de la fase  $\gamma$  tanto en el metal base como en el metal de aporte y el gas de protección, cuando estos se utilizan en procesos de soldadura por fusión y en el control de las variables operativas del proceso de soldadura, donde el calor de aporte se ajusta para permitir que la relación de fases  $\delta/\gamma$  tanto en el metal de soldadura como en la ZATAT se aproxime a la deseada 50/50 [7-14]. Otros estudios se enfocan en realizar tratamientos térmicos posteriores a la soldadura para alcanzar este mismo objetivo [15-17]. Este último proceso encarece el proceso de soldadura y consume tiempo para llevar a puesta en marcha estos componentes o estructuras luego de haberlos soldado.

Dentro del estudio del procesamiento de materiales, la aplicación de campos magnéticos y electromagnéticos se ha propuesto como alternativa, aunque la soldadura de estas aleaciones con la aplicación de campos magnéticos y/o electromagnéticos no ha sido reportada. Así, como en otras aleaciones [18-24], el uso de la interacción electromagnética de baja intensidad (IEMBI) en la soldadura por fusión de AID, puede promover el refinamiento de grano de la matriz de fase  $\delta$  en el metal de soldadura por efecto de la agitación electromagnética y con ello propiciar una mayor densidad de límites de grano para la generación de fase  $\gamma$ , ya que esta nuclea y crece preferencialmente en estos sitios. Por otro lado, en la ZATAT la IEMBI puede limitar la precipitación de fases detrimentales por la constricción de la fase matriz limitando la posible difusión de elementos intersticiales y sustitucionales, hecho que se pretende establecer en este trabajo de investigación mostrando el efecto de la IEMBI en la magnetización de la ZATAT mediante la simulación de la aplicación de CEME durante la soldadura por el proceso GMAW.

---

Así entonces, basando el efecto de la IEMBI con los aspectos termodinámicos que gobiernan la posibilidad o no de la precipitación de fases en términos de energía libre de Gibbs, se fundamenta esta parte de la investigación en el análisis del efecto de la aplicación de campos magnéticos en las transformaciones de fase propuestas en otros procesos, ya que se ha observado que existe una contribución de fuerza libre magnética que puede alterar los fenómenos termodinámicos que se pueden llevar a cabo, pero no se ha estudiado en procesos de soldadura [25]. Este trabajo entonces compara la soldadura convencional de la aleación de AID 2205, la cual es la más utilizada en la actualidad por su relación entre bajo costo y propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión en comparación con aleaciones conteniendo una mayor cantidad de Ni, con soldaduras realizadas con IEMBI en términos de análisis macro y microestructurales y su efecto en la resistencia mecánica y a la corrosión.

## **1.2 Justificación.**

La constitución microestructural de los AID consiste de aproximadamente 50/50 fase  $\gamma$  y fase  $\delta$ . Esta microestructura combina propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión superiores a las de los aceros inoxidable austeníticos y ferríticos convencionales haciéndolos materiales muy atractivos en la industria donde se requiere resistencia en medios agresivos y se exigen buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, muchas de las aplicaciones requieren de uniones soldadas por procesos por fusión, lo que provoca que las propiedades mecánicas y electroquímicas de estos aceros decaigan por efecto del ciclo térmico debido a la discontinuidad microestructural después del proceso de soldadura. La AEM de la pileta líquida de soldadura durante los procesos de soldadura por fusión ha sido un medio efectivo para lograr una mejora del metal de soldadura en los aceros inoxidable reflejándose en mayor ductilidad y tenacidad por el refinamiento de grano y homogenización de la distribución de elementos de aleación [21-23]. No obstante, esta práctica se ha limitado a la aplicación en aleaciones de aceros inoxidable ferríticos y austeníticos por separados y no se ha explotado en AID. Estos aceros solidifican en una matriz ferrítica con una posterior precipitación de la fase  $\gamma$ . Este proyecto de investigación busca mediante la aplicación de campos electromagnéticos de baja intensidad durante el proceso de soldadura, establecer un método para ajustar la distribución de fases y modificar la morfología de las mismas en el metal de soldadura y la zona afectada térmicamente, de tal forma que puede reducirse la disparidad tanto en el comportamiento mecánico como electroquímico entre las diferentes regiones de la junta soldada.

### **1.3 Objetivo general.**

Este trabajo de investigación tiene como objetivo establecer los efectos de la interacción electromagnética de baja intensidad (IEMBI) durante la soldadura por fusión del acero inoxidable dúplex 2205 con el electrodo ER-2209 mediante el proceso de soldadura con arco metálico y protección gaseosa (GMAW) en la microestructura de la zona de soldadura, metal de soldadura y zona afectada térmicamente, y correlacionar estas características microestructurales en función de la IEMBI aplicada con las propiedades mecánicas y electroquímicas de las juntas soldadas.

### **1.4 Objetivos particulares.**

- Establecer un rango de intensidad de campo electromagnético en el cual se obtengan en primera instancia soldaduras aceptables en una sola pasada.
- Valorar el efecto de la intensidad de campo electromagnético externo en función de la estructura de grano obtenida en el metal de soldadura y la zona afectada térmicamente de alta temperatura.
- Medir tamaño de grano y generar histogramas de frecuencia para valorar en términos cuantitativos el efecto del campo magnético aplicado durante la soldadura.
- Cuantificar la relación de fases,  $\delta/\gamma$ , en la zona afectada térmicamente de alta temperatura y el metal de soldadura para establecer la intensidad de campo electromagnético que favorezca más esta característica microestructural.
- Valorar los efectos de la aplicación de campos magnéticos alternos y la IEMBI inducida en las propiedades mecánicas en términos de microdureza, tensión y tenacidad al impacto de las juntas soldadas.
- Evaluar los efectos en el comportamiento electroquímico mediante pruebas de corrosión generalizada y corrosión localizada en las juntas soldadas con y sin IEMBI tanto en el cordón de soldadura como en la zona afectada térmicamente.
- Analizar el fenómeno que afecta los mecanismos de nucleación y crecimiento de fases en presencia de campos magnéticos.

## 1.5 Hipótesis

El presente trabajo está enfocado a probar los posibles beneficios en la mejora de propiedades mecánicas y comportamiento electroquímico que implica la interacción electromagnética durante la soldadura por fusión de placas de acero inoxidable dúplex de aleación 2205 con electrodo consumible ER-2209 por el proceso GMAW. Se ha postulado en la literatura que la aplicación de un campo magnético axial durante la soldadura por fusión genera:

- Disminución del gradiente térmico en la pileta líquida de soldadura, lo cual promueve una nucleación heterogénea.
- Homogenización de la composición química en la pileta líquida de soldadura por la agitación electromagnética redistribuyendo los elementos de aleación.
- Refinamiento de grano en el metal de la soldadura debido al arrastre de metal parcialmente fundido y/o nucleación heterogénea por la fragmentación de brazos dendríticos secundarios que actúan como núcleos para el crecimiento de nuevos granos, o bien, por la presencia de elementos de aleación que actúan como nuevos núcleos durante la solidificación de la pileta líquida de soldadura, los cuales son distribuidos por el efecto de agitación en la pileta líquida.
- Facilita el escape de gases en el metal líquido, tal es el caso del hidrógeno, que puede propiciar el fenómeno de porosidad y fragilización en estas aleaciones.
- Mejoramiento de las propiedades electroquímicas en la zona afectada térmicamente por la interacción electromagnética que afecta la redistribución de elementos formadores de fases perjudiciales.

Es por estos principios que es posible obtener una mejor distribución de fases austenita/ferrita en el metal de soldadura y la ZATAT, homogenizando la composición química de la pileta de soldadura y con ello facilitar la difusión de elementos estabilizadores de cada fase evitando la precipitación de fases perjudiciales que deteriorarían las propiedades mecánicas y electroquímicas de la junta soldada en sus diferentes regiones.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Metalurgia de los aceros inoxidables dúplex.

Los aceros inoxidables son aleaciones basadas en el sistema Fe-Cr-Ni, con contenidos de  $\text{Cr} \geq 10.5\%$  en peso, este elemento le brinda a estos materiales la característica de “inoxidable” debido a la capa impermeable de óxido de cromo formada en su superficie que reduce la formación de otros óxidos y la disolución de la matriz metálica en condiciones normales de temperatura y medio ambiente [26-27].

Estas aleaciones se clasifican de acuerdo a su estructura cristalina a temperatura ambiente en aceros inoxidables austeníticos (AIA), ferríticos (AIF), martensíticos (AIM), endurecibles por precipitación (AIEP) y dúplex (AID) [26]. Esta última debe su nombre a la coexistencia a temperatura ambiente de dos fases principales, ferrita-bcc ( $\delta$ ) y austenita-fcc ( $\gamma$ ), en una relación de aproximadamente 50/50. Esta combinación de fases provee excelente resistencia a la corrosión, por lo que los AID pueden utilizarse en medios muy agresivos donde se exige alta resistencia mecánica y tenacidad, presentando características superiores a la de los AIA y AIF convencionales [2, 4, 26].

#### 2.1.1 Diagrama de equilibrio Fe-Cr-Ni en los aceros inoxidables dúplex.

La base de los AID se representa por los principales elementos de aleación en el diagrama ternario de la Figura 2.1. En este diagrama se muestra que estos aceros solidifican virtualmente en una estructura completamente ferrítica con posteriores transformaciones de fase en estado sólido, como se ilustra en la sección del diagrama pseudobinario de la Figura 2.2. Para los AID convencionales tales como la aleación 2205, se considera la porción de 70 % en peso de Fe, ya que el contenido de los principales elementos de aleación es de 21-23 % Cr, 4.5-6 % Ni y de 2.5 a 3.5 % Mo (% en peso) [2, 4].

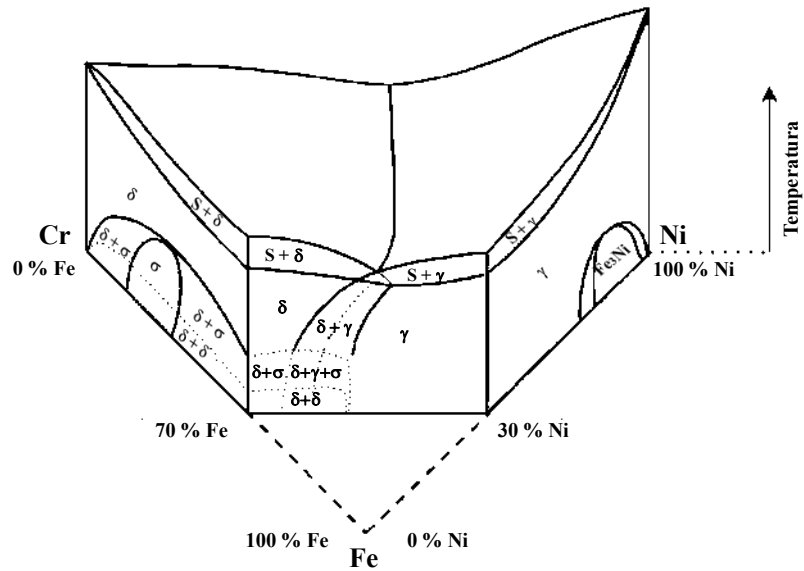


Figura 2.1 Diagrama ternario Fe-Cr-Ni (% en peso). Modificado de [28].

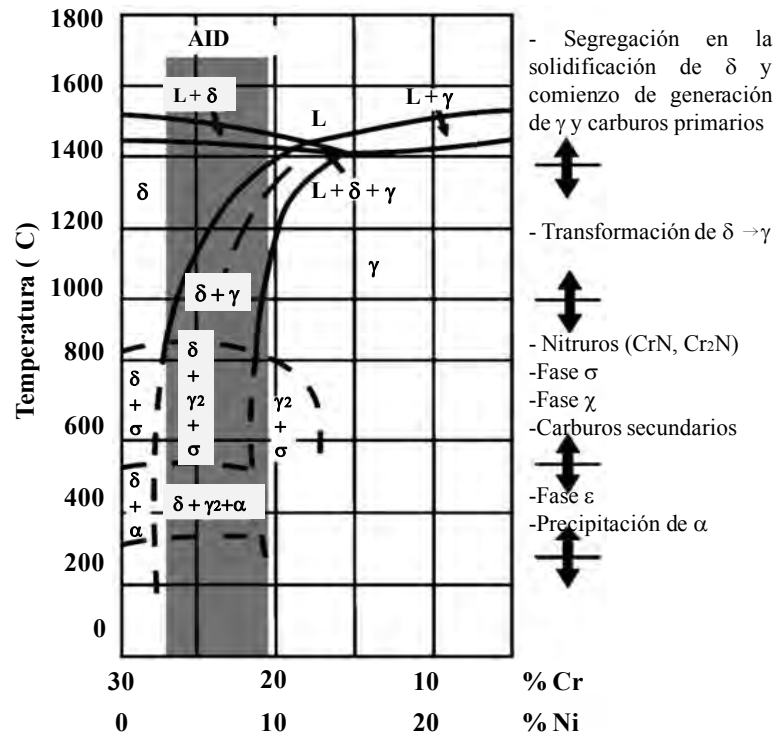


Figura 2.2 Diagrama Pseudobinario 70 % Fe-Cr-Ni (% en peso). Modificado de [28].



Las transformaciones que pueden ocurrir en estado estable de acuerdo al diagrama pseudobinario de la Figura 2.2, indican que existe una saturación en las fases  $\delta$  y  $\gamma$ , las cuales son llamadas fases primarias en este trabajo. La posibilidad de encontrar fases detrimentales o secundarias en los AID es latente, por lo que los elementos aleantes y el tratamiento térmico y termo-mecánico juegan un rol de suma importancia en las características microestructurales finales de los AID.

### ***2.1.2 Transformaciones de fase en los aceros inoxidable dúplex.***

Se ha establecido que los AID solidifican virtualmente en una estructura completamente ferrítica con posteriores transformaciones en estado sólido, donde la más importante es la generación de austenita y comienza alrededor de los 1200 °C, pero existen además transformaciones de fase entre 300 y 1000 °C que pueden presentarse y modificar las propiedades mecánicas y electroquímicas en forma perjudicial y que se generan dependiendo de la composición química de la aleación y el tratamiento térmico y/o termomecánico al que se sometan estos materiales [4, 29-30]. A continuación se describen las principales fases que pueden presentarse en los AID:

***Austenita primaria,  $\gamma$ .*** La solidificación de los AID inicia con una matriz ferrítica por debajo de la temperatura de sólidos (1385 a 1390 °C). Posteriormente, entre 1200 y 650 °C, la fase  $\gamma$  nuclea en estado sólido en los límites de grano y crece por segregación de elementos estabilizadores de esta fase. La transformación está gobernada por el fenómeno de difusión, por lo que depende ampliamente de la composición química y la velocidad de enfriamiento. La transformación sigue la secuencia  $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta + \gamma$  [29, 31], como se ilustra en la Figura 2.2. La importancia de esta fase en una relación del 50 % en volumen, contribuye a estos aceros a brindarles mayor tenacidad y ductilidad, a la vez de mayor soldabilidad [4]. Sin embargo, el exceso de esta fase puede promover la formación de la fase detrimental  $\sigma$ , debido al incremento de elementos como el Cr, Mo y Si en la fase  $\delta$  [32], y consecuentemente fragiliza y reduce la resistencia a la corrosión de estas aleaciones.

**Austenita secundaria,  $\gamma_2$ .** Tiene una estructura cristalina fcc al igual que la austenita primaria, usualmente se encuentra en los límites de grano ferrita/austenita y se forma relativamente rápido por diferentes mecanismos en función de la temperatura. Debajo de los 650 °C, esta fase es de similar composición que la ferrita de los alrededores, por lo que se sugiere una transformación sin difusión, con características similares a la formación de la martensita [4]. Entre 650 y 800 °C, donde la difusión es más rápida, se forma la austenita Widmanstätten. En este rango de temperaturas, la formación de  $\gamma_2$  se da por difusión del Ni, teniendo menor contenido de Cr y N que la austenita primaria [33]. En el rango de 700 a 900 °C, se puede llevar a cabo la reacción eutéctode  $\delta \rightarrow \gamma_2 + \sigma$ . En esta reacción, el Cr y el Mo de la fase  $\sigma$  rodea a la fase  $\gamma_2$  la cual absorbe el Ni y con ello se reduce el contenido de Cr y Mo alrededor de ella [33]. Otro mecanismo de formación de la fase  $\gamma_2$  en este rango de temperaturas es la coprecipitación con nitruros de cromo y/o fase  $\sigma$  [34-35], con lo que se puede tener una reducción significativa en la tenacidad y la resistencia a la corrosión de estas aleaciones.

**Fase sigma,  $\sigma$ .** Esta fase perjudicial rica en Cr y Mo, es un precipitado frágil que se forma entre 650 y 975 ó 1000 °C, dependiendo de la composición química de la aleación, y se asocia con la reducción en resistencia al impacto [32, 36-37]. Los efectos perjudiciales en cuanto a la resistencia a la corrosión se atribuyen al alto contenido de Cr y Mo (Fe-30Cr-4Ni y 4-7Mo), disminuyendo el contenido de estos elementos a sus alrededores [38]. Esta fase nuclea preferentemente en los puntos triples  $\delta$ - $\delta$ - $\gamma$  y crece a lo largo de los límites de grano o bien, dentro de la fase  $\delta$  ya que esta fase es metaestable termodinámicamente a las temperaturas que precipita la fase  $\sigma$ , por lo que la formación de  $\sigma$  es una simple transformación de la fase  $\delta$  de un estado metaestable a uno en equilibrio [32]. Esta fase puede ser eliminada mediante un tratamiento térmico de recocido a alta temperatura y un posterior enfriamiento rápido [4, 36].

**Fase Chi,  $\chi$ .** Se forma en la interfase  $\delta$ - $\gamma$  y crece dentro de la fase  $\delta$  entre 700 y 900 °C, aunque su precipitación es más rápida entre 800 y 850 °C y posteriormente, transforma en fase  $\sigma$  [39]. Tiene un contenido similar en Cr que la fase  $\sigma$  pero mayor contenido de Mo [39-41]. Usualmente se encuentra en cantidades mucho menores que la fase  $\sigma$  y está relacionada con la reducción de la resistencia al impacto y a la corrosión [28, 42]. Generalmente coexisten  $\chi$  y  $\sigma$  por lo que es difícil distinguir su efecto individual en la reducción de estas propiedades [39-41].

**Fase Alfa prima,  $\alpha'$ .** Se puede formar de dos maneras, en un acero con un contenido elevado de Cr y a temperaturas relativamente elevadas ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) por nucleación y crecimiento [43], o bien, en aceros con menor contenido de Cr a temperaturas entre  $300$  y  $500^\circ\text{C}$ , se lleva a cabo la reacción llamada descomposición espinodal [33]. Esta fase causa una importante pérdida de tenacidad a temperatura ambiente en los AID, este comportamiento se conoce como fragilización a  $475^\circ\text{C}$  [44-46].

**Nitruros de cromo,  $\text{CrN}$  y  $\text{Cr}_2\text{N}$ .** Se forman a altas temperaturas durante los tratamientos térmicos de recocido entre  $700$  y  $900^\circ\text{C}$  con posterior enfriamiento rápido. Se da por la sobresaturación de N en la matriz de ferrita precipitando en forma intragranular con una morfología alargada o bien, intergranular en forma globular [33, 47]. Su efecto es una ligera disminución en la tenacidad a la fractura y en la resistencia a la corrosión localizada, ya que están ligados a la presencia de fases como  $\gamma_2$  y  $\sigma$  [1, 28, 34-35, 48-49].

**Carburos de cromo,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  y  $\text{M}_7\text{C}_3$ .** Los carburos  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  precipitan rápidamente entre  $650$  y  $950^\circ\text{C}$ , con menos de un minuto para su formación, mientras que los carburos  $\text{M}_7\text{C}_3$  precipitan entre  $950$  y  $1050^\circ\text{C}$ , ambos carburos precipitan en los límites de grano  $\gamma/\delta$  [1, 49-50]. Estos carburos están altamente relacionados con el fenómeno de sensibilización en aceros inoxidable, por lo que los hacen susceptibles a la corrosión localizada.

**Fase Ro, R.** Este compuesto intermetálico rico en Mo (35 a 40 % en peso) se forma inter e intragranularmente entre  $550$  y  $650^\circ\text{C}$  en pequeñas cantidades y a mayores temperaturas transforma rápidamente en  $\sigma$  y al igual que las fases  $\sigma$  y la  $\chi$ , reduce la resistencia al impacto y a la corrosión [4].

**Fase Pi,  $\pi$**  Se identifica como nitruro de Cr o Mo y se encuentra en forma intragranular en el MS de AID después de tratamientos térmicos a  $600^\circ\text{C}$  por tiempos prolongados, algunas veces es confundida con la fase  $\sigma$ . Al igual que  $\sigma$ ,  $\chi$  y R, reduce las propiedades al impacto y resistencia mecánica [4].

**Fase Epsilon,  $\epsilon$**  Esta fase se forma en aleaciones ricas en Cr y W y es rica en estos elementos. Precipita después de 100 horas a unos  $500^\circ\text{C}$  por la sobresaturación de la fase ferrita debido a la disminución de solubilidad a bajas temperaturas de este elemento y puede promover

el refinamiento de grano [51]. Sin embargo, no se encuentran documentados los efectos de esta fase en cuanto a la tenacidad y resistencia a la corrosión.

Los datos cristalográficos y detalles importantes de estas fases se resumen en la Tabla 2.1. Debe notarse la importancia de suprimir la formación de fases detriminentales en los AID para lograr tener las características mecánicas y electroquímicas para lo que están diseñados.

**Tabla 2.1** Datos cristalográficos de las fases presentes en los AID 2205 [2, 4].

Tipo de precipitado	Temperatura de formación (°C)	Tipo de estructura	Grupo espacial	Parámetro de red (Å)	Fórmula química	Sitios preferenciales
$\delta$	1385-1390	bcc	Im3m	a = 2.86-2.88		Matriz
$\gamma$	< 1250	fcc	Fm3m	a = 3.58-3.62		Inter $\delta$ - $\delta$ Intra $\delta$
$\gamma_2$	650-900	fcc	Fm3m	a = 3.58-3.62		Inter $\delta$ - $\delta$ y $\delta$ - $\gamma$
$\sigma$	600-1000	Tetragonal	P4 <sub>2</sub> /mnm	a = 8.79 c = 4.54	Fe-Cr-Mo	Inter $\delta$ - $\delta$ y $\delta$ - $\gamma$
$\chi$	700-900	Bcc- $\alpha$ Mn	I43m	a = 8.92	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub>	Inter $\delta$ - $\gamma$
<b>R</b>	550-650	Trigonal	R3	a = 10.90, c = 19.34	Fe <sub>2</sub> M	Inter $\delta$ - $\gamma$ y $\delta$
$\pi$	550-600	Cúbica	P4 <sub>1</sub> 32	a = 6.47	Fe <sub>7</sub> Mo <sub>13</sub> N <sub>7</sub>	Intra $\delta$
<b>Cr<sub>2</sub>N</b>	700-950	Hexagonal	P31m	a = 4.80, c = 4.47	Cr <sub>2</sub> N	Intra $\delta$
<b>CrN</b>	700-950	Cúbico	Fm3m	a = 4.13-4.47	CrN	Intra $\delta$
<b>M<sub>23</sub>C<sub>6</sub></b>	650-950	Cúbica	Fm3m	a = 10.56- 10.65	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Inter $\delta$ - $\gamma$
<b>M<sub>7</sub>C<sub>3</sub></b>	950-1050	Hexagonal	Pnma	a = 4.52, b = 6.99 c = 12.11	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Inter $\delta$ - $\gamma$

### **2.1.3 Efecto de los elementos de aleación.**

En los AID, los elementos de aleación tienen un efecto significativo en el desarrollo de la estructura bifásica y la relación en volumen  $\delta/\gamma$ , así como de la posibilidad de formación de fases secundarias perjudiciales, repercutiendo así en sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, siendo importante en este sentido conocer el rol de cada elemento en este sistema. Dentro de los efectos principales de los elementos aleantes, se señalan los siguientes:

**Cromo (Cr).** Este elemento le da a este material el carácter de inoxidable, ya que forma la película pasiva de óxido-hidróxido de Cr que protege al material de los medios corrosivos [52-54]. Es un elemento alfégeno, lo que significa que la adición del cromo estabiliza la estructura de ferrita bcc. Sin embargo, existe un límite en el uso de este elemento, ya que un exceso promueve la formación de fases intermetálicas como la fase  $\sigma$ , la cual reduce la ductilidad, tenacidad y resistencia a la corrosión de estas aleaciones [2, 4].

**Níquel (Ni).** Además de ser un estabilizador de fase austenita-fcc (gamágeno), la cual le da una mejor tenacidad a los AID comparados con los aceros inoxidables ferríticos, retrasa la formación de fases intermetálicas perjudiciales y mejora la corrosión por rendijas de componentes soldados. Un exceso de este elemento provoca una gran concentración de elementos alfégenos en la ferrita. Esto genera la aceleración de la descomposición espinoidal para la formación de la fase  $\alpha'$  que provoca una reducción significativa de la tenacidad fragilizando al material [44-46, 55-56]. La baja concentración de Ni disminuye la posibilidad de generación de fase  $\gamma$  por lo que este elemento esencialmente se usa para mantener el balance de la estructura dual en los AID y depende del contenido de cromo [4, 33].

**Molibdeno (Mo).** Mejora la resistencia a la corrosión localizada en soluciones con iones cloruro de forma similar al cromo contribuyendo a la formación de la capa óxido-hidróxido [52, 54, 57]. Es un elemento alfégeno, se restringe generalmente a porcentajes cercanos a 4.5 % en aceros por que aumenta la tendencia de un acero inoxidable a formar fases intermetálicas perjudiciales, es decir, aumenta el campo de formación de la fase  $\sigma$  y en su caso, a unos 475°C, promueve la fase de fragilización  $\alpha'$  en la fase  $\delta$  [44, 46, 56].

**Nitrógeno (N).** Es un potente estabilizador de la fase  $\gamma$  bastante importante en los AID (unas veinte veces más que la influencia del Ni en % en peso), y se adiciona por debajo del límite de solubilidad máximo en estos aceros (0.25 % en peso) [58]. La mayoría de los elementos de aleación de los AID aumentan su solubilidad, pero en presencia del Ni, Cu, Si, Co y W, esta disminuye [4]. Este elemento aumenta la resistencia a la corrosión por picaduras y en rendijas ya que al entrar en disolución catódica sus átomos actúan como bloqueador en tiempos prolongados [27]. La resistencia mecánica y la tenacidad aumenta con este elemento y retrasa la formación de fases intermetálicas para permitir el proceso y fabricación de las aleaciones dúplex con alto contenido de Cr y Mo retrasando la tendencia a formar la fase sigma [2].

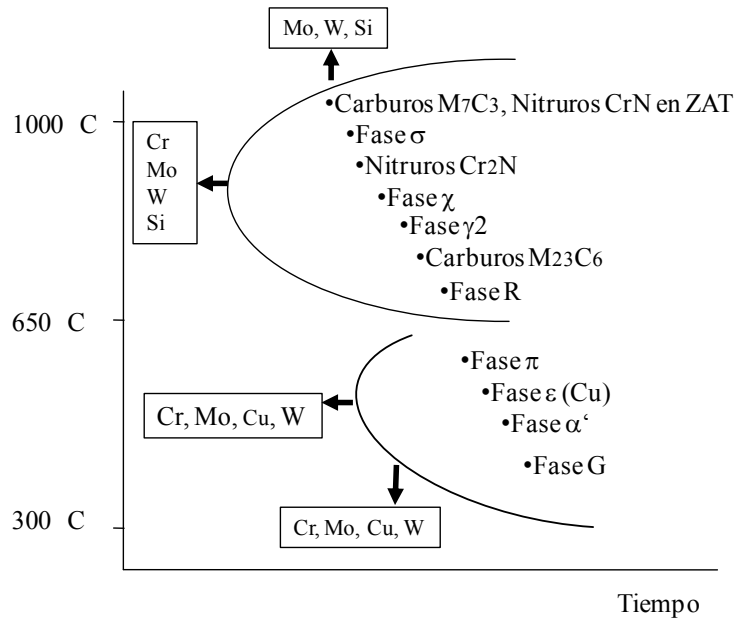
**Carbono (C).** Este elemento se adiciona de forma limitada a un máximo de 0.03 % en peso debido a que se requiere minimizar al máximo la formación de carburos y/o carbonitruros, ya que estos son los causantes del fenómeno corrosión intergranular de los AID [2, 27, 59-60].

**Cobre (Cu).** Puede estar presente en algunos AID en cantidades de 2-2.5 % en peso como agente para mejorar la resistencia a la corrosión por picaduras en medios no oxidantes y está relacionado con la cantidad de Cr presente en la aleación [4]. La mejora en la resistencia a la corrosión con la adición de Cu se atribuye a que forma una capa rica en Cu en la superficie durante la disolución activa, pero en grandes cantidades reducen la resistencia a la corrosión bajo esfuerzo y reducen la ductilidad promoviendo el endurecimiento por precipitación de estas aleaciones [4].

**Manganeso (Mn).** Se usa en cantidades de hasta 4% como estabilizador de la fase  $\gamma$ , además de actuar como desoxidante y desulfurante previniendo la formación de inclusiones de sulfuros de hierro y cromo, las cuales son la causa de problemas de agrietamiento. Otra característica es que aumenta la capacidad de endurecer a estos aceros [4].

Los elementos como **silicio (Si)**, **niobio (Nb)** y **titanio (Ti)** se adicionan como estabilizadores de la fase  $\delta$ , además permiten mejorar la resistencia a la corrosión debido a su gran afinidad por el carbono permitiendo al cromo mantenerse en solución sólida en la matriz de las fases principales  $\delta$  y  $\gamma$  [4].

El resumen del efecto de los elementos de aleación en la precipitación de fases secundarias se muestra en la Figura 2.3. Puede observarse que la adición extra de elementos de aleación debe justificarse para evitar su segregación y con ello la amplificación de la precipitación de fases no deseadas [61].



**Figura 2.3** Efecto de los elementos aleantes en la precipitación de fases perjudiciales, modificado de [4].

## 2.2 Metalurgia de la soldadura de los aceros inoxidables dúplex.

Los ciclos térmicos en soldaduras por fusión de diferentes aleaciones promueven cambios microestructurales significativos en el metal de soldadura (MS) y en la zona afectada térmicamente (ZAT) con respecto al metal base en condición de llegada (MB) [62]. En los AID, estos cambios generan además una discontinuidad en la relación de fases  $\delta/\gamma$ . Se ha observado que en el MS se obtiene un modo de solidificación con crecimiento de granos en modo epitaxial competitivo que promueven estructuras bastas y columnares de la matriz  $\delta$  que repercuten directamente en el comportamiento mecánico y electroquímico de juntas soldadas debido al desbalance de fases  $\delta/\gamma$  y a la posibilidad de nucleación y crecimiento de fases secundarias perjudiciales en la ZAT [5, 63]. Sin embargo, aunque se han realizado diferentes estudios para obtener un balance de fases

$\delta/\gamma$  aceptable en la soldadura por fusión de los AID, debe tenerse un control exhaustivo en el modo de solidificación del (MS) y cuidar los cambios microestructurales y transformaciones de fase que puedan ocurrir en la ZAT.

### **2.2.1 Solidificación primaria y transformación $\delta \rightarrow \gamma$ del metal de soldadura en los AID.**

Se ha establecido que el modo de solidificación primaria del MS en los aceros inoxidable tiene gran dependencia de la composición química. De acuerdo a Elmer y col. [31], la estructura inicial puede ser fase  $\gamma$ ,  $\delta$  ó  $\delta + \gamma$ , con segregación elemental que permite transformaciones posteriores en estado sólido como se mostró en la Figura 2.2. Es por esto que los elementos de aleación determinan la microestructura final de la zona de fusión (ZF). La valoración de sus efectos individuales se ha propuesto en el diagrama establecido por Schaeffler [64] originalmente propuesto para evaluar el contenido de fase  $\delta$  en los AIA por mucho tiempo, considerando las relaciones empíricas de Cr equivalente ( $Cr_{eq}$ ), con estabilizadores de la fase  $\delta$ , y Ni equivalente ( $Ni_{eq}$ ), con estabilizadores de la fase  $\gamma$  pero con varias modificaciones como la de Long y DeLong [65] al involucrar el efecto del N como estabilizador de la fase  $\gamma$ , Hull [66] al evaluar el efecto de hasta 13 elementos además del Cr y Ni, con énfasis en el efecto del Mn en el  $Ni_{eq}$  y la transformación de martensita y fase  $\delta$ , o bien el diagrama de establecido por Siewart y col. [67], en el cual suprimen el efecto del Mn y el diagrama es adoptado por el consorcio de investigación en soldadura (WRC por sus siglas en inglés) hasta 1988.

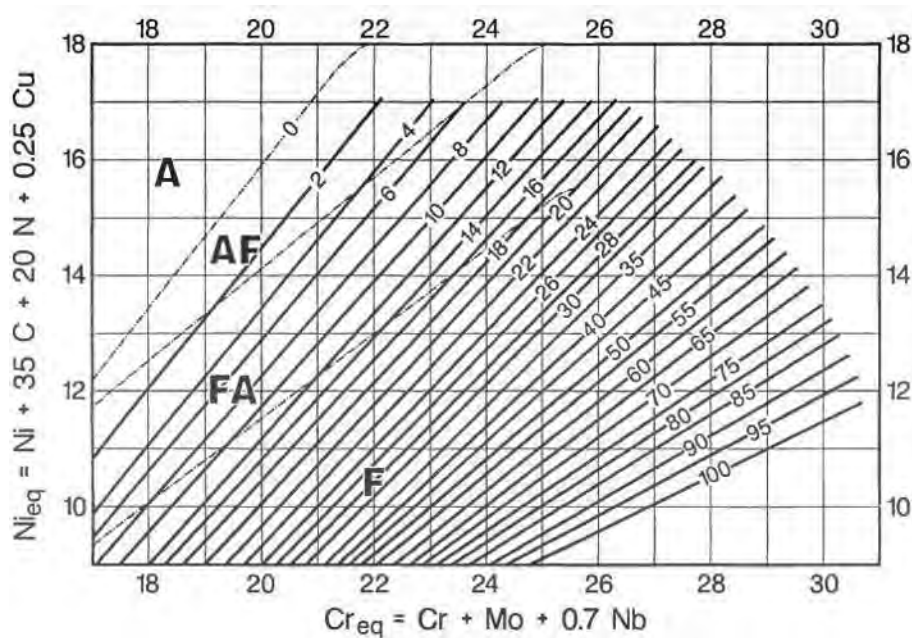
El diagrama que prevalece para determinar la estructura en la ZF de soldaduras de los AID es la modificación realizada por Kotecki y Siewert [68] en 1992, Figura 1.4, sustituyendo al diagrama establecido hasta 1988 por la WRC. En este diagrama consideran el efecto del Cu en el cálculo empírico para predecir el número de ferrita (NF), en las soldaduras con el  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$ , ecuaciones (1) y (2) respectivamente, el cual puede aproximarse al valor porcentual de la fase  $\delta$  al dividir el NF entre el factor 1.4 ó 1.45 para aleaciones de AID [69]. A este respecto, se siguen realizando propuestas porque no se ha establecido efectivamente la contribución del Mn debido a su dependencia a otros elementos de aleación, tal como lo propone Schoeffler en el diagrama adoptado por la ASTM A 800/A800M-91 [70], con lo cual puede establecerse el volumen de



ferrita en un acero inoxidable, pero como otros diagramas, implica el cálculo de  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$ . Aún así, la revisión de la literatura coincide en que en la relación  $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1.5$  la solidificación primaria es fase  $\gamma$ , mientras que en una relación  $Cr_{eq}/Ni_{eq} > 1.8$  la solidificación primaria corresponde a fase  $\delta$  y las transformaciones posteriores dependen de la cantidad de elementos de aleación [31, 68, 71].

$$Cr_{equivalente} = \% Cr + \% Mo + 0.7 \% Nb \quad (1)$$

$$Ni_{equivalente} = \% Ni + 35 \% C + 20 \% N + 0.25 \% Cu \quad (2)$$

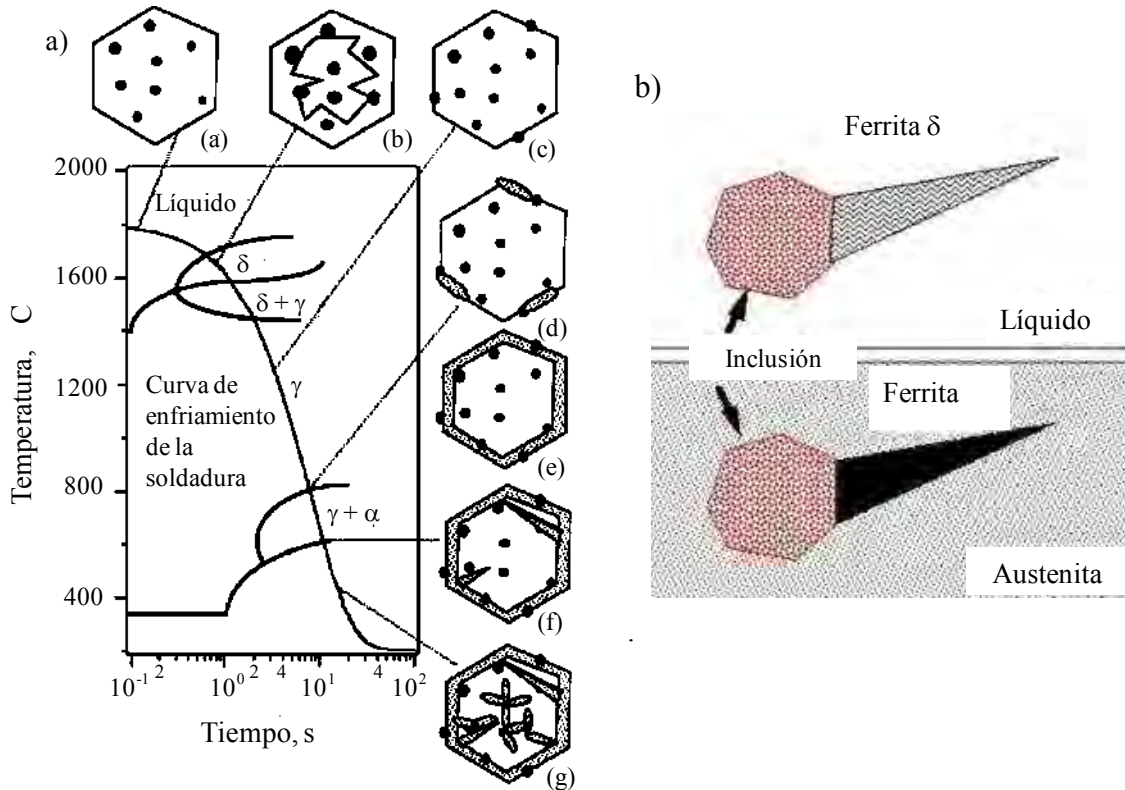


**Figura 2.4** Diagrama de la WRC, A representa a la fase  $\gamma$  y F representa a la fase  $\delta$  [68].

En este sentido, obedeciendo al modo convencional de solidificación de soldaduras por fusión, con una estructura columnar dendrítica que sigue a la fuente de calor [62], la solidificación de los AID obedece a este mismo fenómeno en diferentes procesos de soldadura por fusión [5, 58, 63], donde los granos de solidificación primaria nuclean y crecen a partir del MB.

El MS de los AID también solidifica en fase  $\delta$  [4], y dependiendo de la composición química se determina su temperatura de solvus oscilando entre 1200 y 1300 °C [2], al llegar por debajo de esta temperatura comienza la transformación a la fase  $\gamma$ . La microestructura final en cuanto a relación de fases  $\delta/\gamma$  depende además de la velocidad de enfriamiento [5, 63]. Así, con lo establecido por Leone y Kerr [72] y por Elmer y col. [31] que coinciden en que la solidificación primaria ocurre en el modo  $L \rightarrow L + \delta$ , donde debido a la segregación elemental, una vez terminada la solidificación de la matriz ferrítica, es posible que el líquido interdendrítico remanente enriquecido de elementos estabilizadores de la fase  $\gamma$  prosiga con la transformación  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ , evento controlado por difusión elemental y/o partición de elementos tras la nucleación. Esto se debe a que estas aleaciones son muy sensibles a la composición química. Finalmente, se presenta una red de fase  $\gamma$  en los bordes de grano de la fase  $\delta$ .

Adicionalmente, como lo explica Muthupandi y col. [73], dependiendo de los gradientes térmicos presentes en el proceso de soldadura pueden presentarse diversas morfologías de fase  $\gamma$ , tal como la vermicular en los límites de grano de fase  $\delta$ , a partir de la cual crece la fase  $\gamma$  con una morfología en forma de placas Widmanstätten (AW) o en forma intragranular de modo acicular (AAc) en la matriz de fase  $\delta$  cuando existe un incremento del subenfriamiento constitucional. Esto lo justifica con la analogía de lo observado en aceros al carbono. Así, los mecanismos para la generación de esta morfología de fase  $\gamma$  se explican de manera similar a lo observado en soldaduras de aceros de baja aleación. Babu [74] explica que este cambio de morfología es ocasionado por el aumento del subenfriamiento constitucional debido a inclusiones y enfriamientos relativamente rápidos, como se describe esquemáticamente en la Figura 2.5. Harrison y Farrar [75] atribuyen este efecto a inclusiones de óxidos en el MS concordando con otros investigadores [76-78]. Lo más aceptado en el fenómeno de estructuras aciculares es el incremento del subenfriamiento constitucional debido a la redistribución de inclusiones en el metal de soldadura como lo señala Park y col. [79] quienes lo atribuyen mayormente a la nucleación y crecimiento a partir de inclusiones concordando con Liu y Olson [80]. Además, sugieren que la distribución de estas inclusiones, promueven el subenfriamiento constitucional disminuyendo considerablemente la energía libre de la interfase entre la inclusión y la ferrita en comparación con la energía interfacial de la fase primaria.



**Figura 2.5** a) Ilustración esquemática de la curva de enfriamiento del metal de soldadura de un acero de baja aleación y la transformación de fase hipotética que puede ocurrir en un enfriamiento continuo hasta temperatura ambiente. b) Los puntos negros semejan inclusiones en el metal de soldadura y se muestra el crecimiento de fase ferrita. Modificado de [74].

Es importante que se considere además de la composición química, el ciclo térmico de los AID. Referente a esto, Muthupandi y col. [73] mencionan que a menor velocidad de enfriamiento es mayor la probabilidad de obtener una relación de fases  $\delta/\gamma$  satisfactoria en el MS juntas soldadas de AID, concordando con otras referencias donde se evalúa el aporte térmico y velocidad de enfriamiento en soldaduras por fusión por diferentes procesos [5, 58, 63]. En conclusión, debido a la relativamente rápida solidificación y enfriamiento del MS, para tener suficiente generación de fase  $\gamma$ , la velocidad de enfriamiento tiene que ser lenta y esto se logra con aportes térmicos altos. Sin embargo, esto puede repercutir en la formación de fases perjudiciales en la ZAT, mientras que calores de aporte bajos generan microestructuras con un alto contenido de fase  $\delta$ . En función del espesor del material, el calor de aporte oscila entre 0.5 a

2.5 kJ/mm para los AID convencionales, o bien con un máximo aporte térmico de 1.5 kJ/mm para los AISD.

Debido a que la transformación de fase  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$  es dominada por la cinética de difusión, algunos estudios se han enfocado a analizar tanto transformaciones isotérmicas como en enfriamiento continuo a temperaturas por debajo de la temperatura de solvus de AID. Estos trabajos abarcan desde modelos con ayuda de software como el propuesto por Koseki y col. [81] y por Klančnik y col. [82] en diferentes aceros inoxidable que consideran la base termodinámica de Hillert y Qiu [83] propuesta para aleaciones Fe-Cr-Ni-C y el de Li y col. [43] enfocado a los AID que asume la misma base termodinámica pero con la incorporación del Mo, W y N. Así mismo, se proponen modelos para transformaciones isotérmicas como el sugerido por Southwick y Honeycombe [84], ecuación (3), que evalúa el volumen de fase  $\gamma$  transformada a una temperatura dada y donde además analiza la partición de elementos sugiriendo que la cinética de transformación es mayor entre 1100 a 1250 °C.

$$\frac{V_{\gamma}}{V_m(T)} = 1 - \exp[-b(T) \cdot t^{n(T)}] \quad (3)$$

Donde:

$V_{\gamma}$ . Fracción de volumen de fase  $\gamma$  en el tiempo  $t$ .

$V_m$ . Fracción de volumen de fase  $\gamma$  en equilibrio.

$T$ . Temperatura.

$b$  y  $n$  son parámetros experimentales.

A raíz de este análisis surgieron nuevas propuestas, como el modelo empírico de Lindblom y col. [85], ecuaciones (4) a (6), que considera que el rango de enfriamiento de 1200 a 800 °C es cuando precipita la fase  $\gamma$  más rápidamente el cual se ha aplicado en otros estudios referentes a precipitación y crecimiento de fase  $\gamma$  y ha aplicado por otros autores en la regeneración de esta fase en la ZATAT de AID dependiendo de la velocidad de enfriamiento en esta región [14, 86-89].

$$V_{\gamma} = k_i (\Delta T_{12/8})^m \quad (4)$$

Donde:

$m$  y  $k_i$  son parámetros correspondientes a la composición de la aleación y

$$\frac{\Delta t_{8/5}}{\Delta t_{12/8}} = \frac{\left[ \frac{1}{(500 - T_0)^2} \right] - \left[ \frac{1}{(800 - T_0)^2} \right]}{\left[ \frac{1}{(800 - T_0)^2} \right] - \left[ \frac{1}{(1200 - T_0)^2} \right]} \quad (5)$$

$$\frac{Q}{d} = K(\Delta t_{8/5})^{1/2} \quad (6)$$

Donde:

$T_0$ . Temperatura ambiente  $\cong 25$  °C

$Q$ . Aporte térmico

$d$ . Espesor del material base

$K$ . Coeficiente térmico =  $22.52 \text{ J/mm}^2\text{s}^{1/2}$

$\Delta t_{8/5}$ . Tiempo de enfriamiento de 800 a 500 °C, en s.

$\Delta t_{12/8}$ . Tiempo de enfriamiento de 1200 a 800 °C, en s.

Por su parte, el modelo de Atamer y King [58] utiliza tanto la relación  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$ , ecuación (7), como la relación de partición elemental de estabilizadores de fase  $\gamma$  y  $\delta$  durante el enfriamiento desde 1250 °C a 800 °C, basando su análisis en fundamentos termodinámicos que concuerdan con lo observado previamente por Southwick y Honeycombe [84].

$$V_\gamma = C1 + C2 \cdot (Cr_{eq} - Ni_{eq}) + C3 \cdot \Delta T_{1250-800} \quad (7)$$

Donde C1, C2 y C3 son constantes de la aleación y  $\Delta T_{1250-800}$  corresponde al enfriamiento en el intervalo de temperatura de 1250 a 800 °C.

Las propuestas anteriores no están alejadas de resultados reales en cuanto a las temperaturas de transformación de  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ . En las observaciones mediante la técnica *in-situ* con difracción de rayos-X producidas por radiación Sincrotron, Palmer y col. [90] observaron que la transformación de fase  $\gamma$  en el metal de soldadura comienza por debajo de 1375 °C pero la intensidad de los picos de esta fase incrementa significativamente entre los 1250 y 1200 °C

acelerándose en este rango de temperatura la transformación  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$  al observar la continua atenuación de los picos de fase  $\delta$  hasta una temperatura de aproximadamente 800 °C.

Con base en análisis empíricos y datos adquiridos experimentalmente, en la soldadura por fusión de los AID continuamente se ha buscado mejorar la relación de fases en el MS sin acentuar la formación de fases detrimentales por efecto del alto calor de aporte de la soldadura y su efecto en la ZAT. Además, se ha recurrido a la adición de elementos estabilizadores de la fase  $\gamma$  en el metal de aporte, tal como Ni con un mínimo de 2% superior al MB con la finalidad de sustituir el N que se evapora durante la soldadura como se ha reportado en el proceso de soldadura con gas de protección y electrodo de tungsteno (GTAW por sus siglas en inglés) [91-92] y que es un fuerte estabilizador de la fase  $\gamma$  [8, 73, 93-96]. No obstante, un incremento importante de Ni (> 5 % en peso) puede generar segregación del mismo en los límites de grano de fase la  $\delta$  sin tener suficiente tiempo para generar la fase  $\gamma$ , repercutiendo en un empobrecimiento de fase  $\gamma$  en el MS [97]. Por otro lado, la adición de N<sub>2</sub> en el gas de protección para procesos convencionales de soldadura se ha propuesto para compensar este efecto utilizando variaciones de 2 a 10 % [5, 8, 63, 93, 95, 98-101]. La adición de este gas en la mezcla debe ser de 3 a 4.5 % sin pasar este límite, ya que se generan defectos macroestructurales importantes como socavado y falta de fusión y penetración por la ionización del N, el cual puede concentrarse en el centro de la columna del arco eléctrico provocando además porosidad como lo observó Ogawa y col. [102] en AIA y van Nassau y col. en AID [63]. Otro aspecto a considerar, es que microestructuralmente se propicia la saturación de N en la fase  $\delta$  induciendo la posibilidad de generación de fase  $\gamma_2$  o bien CrN y Cr<sub>2</sub>N [34-35], efecto similar provocado con la adición de Ni sobresaturando la matriz y segregando en los límites de grano como sucede con el Mn en aleaciones con alto contenido de este elemento [103].

Por lo anterior, se recurre a tratamientos térmicos posteriores a la soldadura para obtener el balance de fases deseado [6]. En investigaciones recientes se proponen tratamientos térmicos entre 1030 a 1080 °C en soldaduras donde se observa un enfriamiento relativamente como en el proceso por GTAW [15, 104], en soldaduras por plasma (PAW) [105-106] y en estudios en soldadura por el proceso laser (LBW) [16]. En este sentido, Capello y col. [107-108] proponen un tratamiento térmico superficial posterior a la soldadura mediante laser, que comparado con el TT

en un horno, se obtienen valores muy cercanos a los del MB en términos de resistencia a la corrosión, pero de manera superficial.

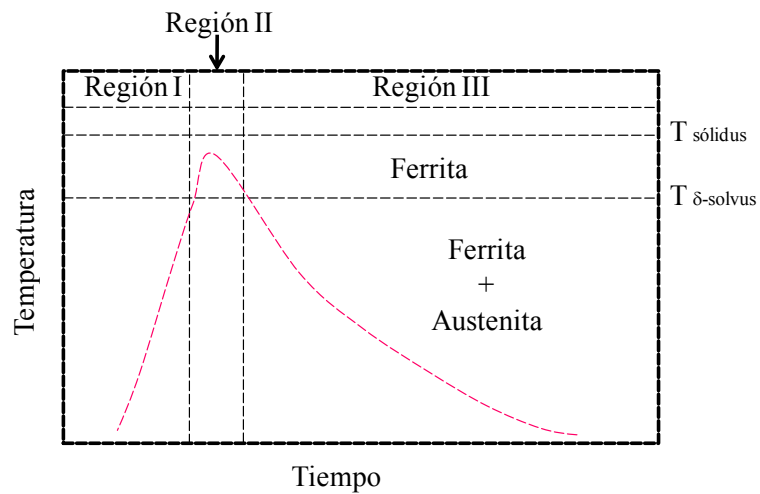
### ***2.2.2 Transformaciones de fase en la zona afectada térmicamente.***

El efecto del ciclo térmico en la ZAT de soldaduras por fusión de AID genera una severa discontinuidad microestructural que propicia la desviación de la relación de fases  $\delta/\gamma$  crecimiento excesivo de la fase  $\delta$  y precipitación de fases detrimentales debido a las temperaturas pico alcanzadas, las cuales varían entre 1250 y 1350 °C [5, 85, 109-110]. Por el rápido calentamiento y enfriamiento que se experimenta desde temperatura ambiente hasta la temperatura de solvus, el ciclo térmico de soldadura impacta principalmente la zona afectada térmicamente de alta temperatura (ZATAT) adyacente al MS. En la región ligeramente más alejada, correspondiente a la zona afectada térmicamente de baja temperatura (ZATBT), estos efectos no son significativos a menos que el calor de aporte exceda los 2.5 kJ/mm o bien en soldaduras con múltiples pasadas [5, 109]. Es de suma importancia evaluar estos cambios metalúrgicos en relación de fases  $\delta/\gamma$ , precipitación de fases detrimentales y el efecto en el crecimiento de grano ferrítico y tamaño de esta región, la cual generalmente es de unas cuantas micras pero puede afectar significativamente de modo negativo el comportamiento mecánico y a la corrosión de las juntas soldadas de AID.

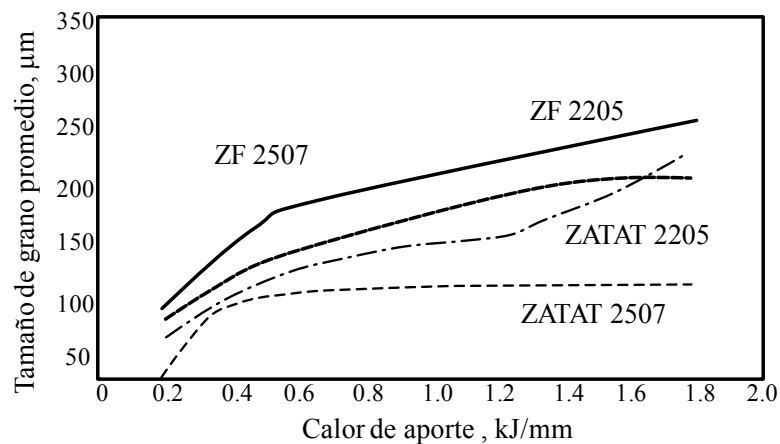
#### ***2.2.2.1 Regeneración de fase $\gamma$ en la ZAT.***

En los AID los límites deseables de contenido de fase  $\delta$  es de 30 a 70 %, y se ha observado que el ciclo térmico de soldadura genera temperaturas que sobrepasan la temperatura de solvus de la fase  $\delta$ , como se observa en la Figura 2.6. En este proceso ocurre la disolución parcial de fase  $\gamma$  generando el crecimiento de grano de fase  $\delta$  como característica de esta región [5]. Así, la dependencia del contenido de fase  $\gamma$  en la ZATAT de soldaduras por fusión en AID depende principalmente del calor de aporte (CA) para una aleación determinada, ya que este determina la velocidad de enfriamiento y con ello la regeneración de esta fase, siendo que a mayor calor de aporte es menor la velocidad de enfriamiento [111]. Por otro lado debe

considerarse que a medida que incrementa el CA, puede tenerse con ello un incremento importante de tamaño de grano ferrítico [112-113], como se observa en la Figura 2.7. Esta explicación puede relacionarse con el hecho de que la regeneración de fase  $\gamma$  es determinada por la cinética de difusión y las altas velocidades de enfriamiento pueden suprimir la difusión elemental de elementos estabilizadores de fase  $\gamma$  a partir de la matriz sobresaturada  $\delta$  de estos elementos [111].



**Figura 2.6** Ciclo térmico de la ZATAT de soldadura cercano a la línea de fusión de AID. Región I: transformación de fase  $\gamma$  a  $\delta$  y disolución de precipitados, Región II: Zona de ferritización y crecimiento de grano  $\delta$ , Región III: regeneración de fase  $\gamma$  y precipitación de fases perjudiciales. Modificado de [5].



**Figura 2.7** Efecto del CA en el crecimiento de grano  $\delta$  en la ZATAT en soldadura por GTAW. Modificado de [114].



Debe mencionarse que el hecho de exceder el volumen de fase  $\delta$  en la ZATAT propicia que pueda generarse la precipitación de fases detrimentales ricas en Cr y Mo. La precipitación de fases detrimentales se debe a la segregación de elementos estabilizadores de fase  $\delta$  como el Cr y/o Mo por su sobresaturación en la matriz [115]. De manera similar, Atamer y King [58, 110] observaron que la partición de elementos entre las fases  $\delta$  y  $\gamma$  obedece a variaciones de la temperatura, afectando la cinética de difusión en la transformación de  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$  principalmente al N y Ni en la fase  $\gamma$ , en segundo lugar al Mo en la fase  $\delta$  y sin variación importante el Cr. Estas observaciones también las señala Ogawa y col. [93, 97], pero indica además de la posible segregación de Ni, que es mayor la partición de N hacia la fase  $\gamma$  y el incremento en N y/o Ni elevan la temperatura de transformación de la fase  $\gamma$  tal como lo determinó además Cortie y Potgieter [116].

El contenido de Ni y N en las aleaciones de AID juegan un papel importante en la regeneración de fase  $\gamma$  en la ZATAT, ya que además de incrementar la temperatura de transformación de  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ , la acelera [4, 92-93, 97], observado desde este mismo punto de vista por Sieurin y Sandström [117] en soldadura por arco sumergido. Atamer y King [110] mencionan que debido a la segregación de elementos estabilizadores de fase  $\gamma$  (Ni y N) en los límites de grano de fase  $\delta$ , es posible la regeneración de fase  $\gamma$  y mientras menor sea el tamaño de grano de la matriz se facilita la difusión de estos elementos. Además, sugieren que la separación entre partículas de fase  $\gamma$  en la matriz de fase  $\delta$  puede facilitar su disolución durante el calentamiento en el ciclo térmico de soldadura. Por su parte, este hecho lo corroboró experimental y teóricamente Hertzman y col. [111] en las aleaciones de AID 2304, 2205 y 2507 simulando temperaturas pico entre 1200 y 1350 °C y velocidades de enfriamiento de 1.8 a 1035 °C/s.

En sus experimentos, Hemmer y Groong [86] observaron en simulación el proceso de disolución y regeneración de fase  $\gamma$  aplicando modelos matemáticos que involucran además aproximaciones de crecimiento de grano ferrítico debido al movimiento de fronteras de grano de fase  $\gamma$  en condiciones de calentamiento y enfriamiento. Su conclusión fue que a mayor tamaño de grano de fase  $\delta$ , menor es la cantidad de fase  $\gamma$  que puede regenerarse en la ZATAT debido a la disminución de la densidad de fronteras de grano. Aunque de manera contradictoria el hecho de

incrementar la densidad de fronteras de grano puede permitir que se precipite con mayor facilidad fases detrimentales como lo sugieren Pardal y col. [118], aunque no es determinante, ya que debe existir un tiempo de permanencia mínimo para que estas precipiten, y debido a que la fase  $\gamma$  comienza a formarse a mayor temperatura que estas otras fases puede sugerirse que el incremento en la densidad de fronteras de grano propicia un aumento en la regeneración de fase  $\gamma$  en la ZATAT como lo observaron teórica y experimentalmente en diferentes aleaciones varios autores [14, 90, 111].

#### 2.2.2.2 *Precipitación de fases detrimentales.*

De lo descrito en los párrafos anteriores, se justifica que el control del CA en el proceso de soldadura debe ser tal que permita la regeneración satisfactoria de la fase  $\gamma$  en la ZATAT. Sin embargo, el problema persiste, ya que si el CA es demasiado alto la velocidad de enfriamiento puede ser tan lenta que permita la precipitación de fases detrimentales como la  $\chi$ ,  $\sigma$  o bien carburos de tipo  $M_7C_3$  o  $M_{23}C_6$  que disminuyen la resistencia mecánica y a la corrosión de estas juntas soldadas. Contrariamente, si dicho CA es relativamente bajo, la consecuencia es la poca regeneración de fase  $\gamma$  con la precipitación de nitruros de cromo, principalmente de tipo  $Cr_2N$  [5, 63].

**$Cr_7C_3$  y  $Cr_{23}C_6$ .** La precipitación de estas fases indeseables, frágiles y ricas en cromo, en la ZATAT de los AID es limitada debido al poco contenido de C en estas aleaciones en la actualidad [1-2]. En el caso de los carburos de tipo  $M_7C_3$ , Solomon [30] menciona que esta fase de tipo metaestable tiene una cinética de formación semejante a la de los  $CrN$  a una temperatura entre 950 y 1050°C. Sin embargo, en la mayoría de los reportes en el análisis de la ZAT en soldaduras de AID no se menciona esta fase, aunque recientemente Nowaki y Łukoje [119] observaron las dos estequiometrias en una simulación con calor de aporte de 1.6 kJ/s seguido de un TT a 1000 °C por 90 s. Estos autores sugieren que su mecanismo de formación es por la descomposición eutectoide en los límites de grano:  $\delta \rightarrow \text{carburo} + \gamma_2$ , aunque no observaron fase  $\sigma$  mediante el mismo mecanismo argumentando que la precipitación de carburos es más rápida a esta temperatura. Por otro lado, la observación del  $Cr_{23}C_6$  es más reportada en la literatura abierta

debido a que para su nucleación se requiere de menos de un minuto en el rango de temperaturas de 550 a 1050 °C acelerando rápidamente su cinética de formación a una temperatura de aproximadamente 800 °C [4]. La formación de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  es debida principalmente a la gran afinidad que tiene el Cr con el C, el cual difunde hacia los límites de grano en los AID siendo este un sitio de alta energía que facilita la formación de este precipitado al difundir Cr a partir de la fase  $\delta$  pero que debido a la sobresaturación de la misma, la fase  $\gamma$  es la que presenta un empobrecimiento de Cr importante [49, 120].

**CrN y  $\text{Cr}_2\text{N}$ .** El rango de formación de estos precipitados es entre 550 y 1000 °C con una mayor rapidez de crecimiento entre 700 y 900 °C [4, 49]. En la ZATAT en soldaduras de AID, la precipitación de esta fase es debida a la sobresaturación de N de la matriz ferrítica, donde solo algunas investigaciones coinciden que pueden tener tanto la estequiometría CrN, como la estequiometría  $\text{Cr}_2\text{N}$  [47, 121-122]. En la ZATAT en soldaduras, la mayoría de los autores identifican a esta fase con una estequiometría  $\text{Cr}_2\text{N}$  [14, 34-35, 73, 113, 123-128]. En la revisión realizada recientemente por Knyazeva y Phol [49], se menciona que no se puede evitar la precipitación de esta fase aún a velocidades de enfriamiento  $> 2500$  °C/s, ya que se pueden tener estructuras metaestables de tipo CrN debido al alto contenido de N en esta aleaciones. Este elemento por su tamaño difunde rápidamente y forma este compuesto, principalmente porque se queda estancado en la fase ferrítica tras un enfriamiento rápido desde 1250°C. Esto tiene sentido según la partición elemental que se lleva a cabo en los AID, debido a que por arriba de 1000°C, la fase  $\delta$  incrementa la solubilidad del N, mientras que la fase  $\gamma$  la disminuye [58, 86, 110, 116]. Por otro lado, esta fase según Liao [121] puede presentarse en las dos estequiometrías a enfriamientos relativamente rápidos (150 y 40 °C/s) como los que se observan en el proceso GTAW, coincidiendo con Yang y col. [122], que en sus experimentos observaron que con un CA de 1.98 kJ/mm se obtiene la velocidad de enfriamiento empírica de 15 °C/s, la cual es aún relativamente rápida. Referente a los precipitados  $\text{Cr}_2\text{N}$ , en simulación Gleeble Hsieh y col. [14], observaron que existe una tendencia de incremento importante en la presencia de este precipitado al aumentar el contenido de N de 0.1 hasta 0.165 % en peso y disminuir la cantidad de Ni de 6.5 a 4.5 % en peso en la aleación sin variar el contenido de Cr (22.3 % en peso). Esto lo explican en relación de la cantidad de fase  $\gamma$  regenerada a diferentes velocidades de enfriamiento ( $\Delta t_{8/5}$  de 5, 20, 60 y 100s) desde 1350 °C, es decir que a mayor cantidad de fase  $\gamma$  regenerada menor cantidad

de precipitados debido a que existe una menor cantidad de fase  $\delta$  sobresaturada con N. Esta fase además se relaciona con la formación de la fase  $\gamma_2$ , por ejemplo Ramírez y col. [34] reportan que la formación de la fase  $\gamma_2$  en la ZATAT en soldaduras de múltiples pasadas de diferentes aleaciones de AID es debido a que durante la disolución de nitruros de cromo, el N liberado precipita en los límites de grano facilitando su formación y que debido al poco tiempo para la difusión elemental completa no se logra la total transformación a fase  $\gamma$ . Por su parte, Garzón y col. [35, 126] observaron un mecanismo semejante, ya que sugieren además que durante el recalentamiento, la disolución parcial de fase  $\gamma$  intragranular permite que se forme  $\gamma_2$  en el límite de grano  $\delta$ - $\gamma$  donde además coexisten los  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

$\chi$  y  $\sigma$ . En los AID, el estudio del efecto de estas fases en conjunto con la precipitación de  $\text{Cr}_2\text{N}$  en soldaduras por fusión son las más reportadas, ya que su efecto perjudicial se refleja ampliamente con la disminución de la tenacidad a la fractura y de la resistencia a la corrosión. En el caso de la fase  $\chi$ , su rango de formación se reporta entre 700 y 900 °C, aunque esta precipita rápidamente entre 800 y 850 °C en la matriz  $\delta$  o en límites de grano  $\delta$ - $\gamma$  consumiendo la fase  $\delta$  y/o actuando como precursor para la generación de fase  $\sigma$  [28-29, 39-43, 129-133]. La presencia de fase  $\chi$  en la ZATAT de soldaduras de AID es limitada debido a que es una fase muy inestable y difícil de distinguir de la fase  $\sigma$  [6, 130]. Por otro lado, la precipitación la fase  $\sigma$  es más reportada en procesos de soldadura, ya que su rango de temperatura de formación es entre 650 y 1000 °C aunque esto depende ampliamente de la composición química [32, 36-37]. Como ya se mencionó, la formación de esta fase se lleva a cabo preferentemente en límites de grano  $\gamma$ - $\delta$  ó  $\delta$ - $\delta$ . Esta es una región enriquecida de Cr y Mo los cuales son formadores de  $\sigma$  y la incoherencia y energía interfacial en estos límites de grano favorecen su precipitación [134]. En este caso, la observación anterior concuerda con el reporte de Chen y col. [125] ya que esta fase precipita en sitios de mayor incoherencia y a medida que estos límites de grano son más coherentes se suprime la precipitación de fase  $\sigma$  como sucede en el caso de límites de grano  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ - $\gamma$ , pero aunque los carburos de cromo y la fase  $\sigma$  pueden coexistir, es más probable en límites de grano  $\text{Cr}_2\text{N}$ - $\delta$  y  $\text{Cr}_2\text{N}$ - $\gamma$ . Además, diversos estudios muestran que mientras menor sea la velocidad de enfriamiento, el volumen de fase  $\sigma$  aumenta sobre todo en el rango de 830 a 850 ° C consumiendo preferentemente a la matriz de fase  $\delta$  sobresaturada de Cr [28, 37, 135-137]. Elmer

y col. [138] observaron in situ la formación más rápida de fase  $\sigma$  a 800 °C, calentaron de 0 a 800 °C en 48 s, y 48 s después observaron los primeros indicios de la presencia de esta fase. La transformación en enfriamiento continuo es diferente debido a que las variables en términos de temperatura cambian a medida que pasa el tiempo, tal como ocurre en el ciclo térmico de soldadura. Atamer y King [36, 110] analizaron el efecto del aporte térmico en la formación de fase  $\sigma$  en AISD de diferentes espesores, y proponen no exceder un calor de aporte de 2 kJ/mm en espesores de 6 mm para evitar la precipitación de esta fase en la ZAT. Pero en trabajos relativamente recientes se ha observado la presencia de esta fase, tal como lo reportan en trabajos por GTAW con arco pulsado, donde Wang [139] utiliza un aporte térmico de 1.8 kJ/mm, mientras que Yousefieh y col. [128] la observaron con 1.2 kJ/mm. Por lo anterior, es importante tener un ajuste de variables operativas propias para evitar la formación de fase  $\sigma$  y/o  $\chi$  en la ZAT.

### **2.3 Microestructura y propiedades mecánicas de juntas soldadas de AID.**

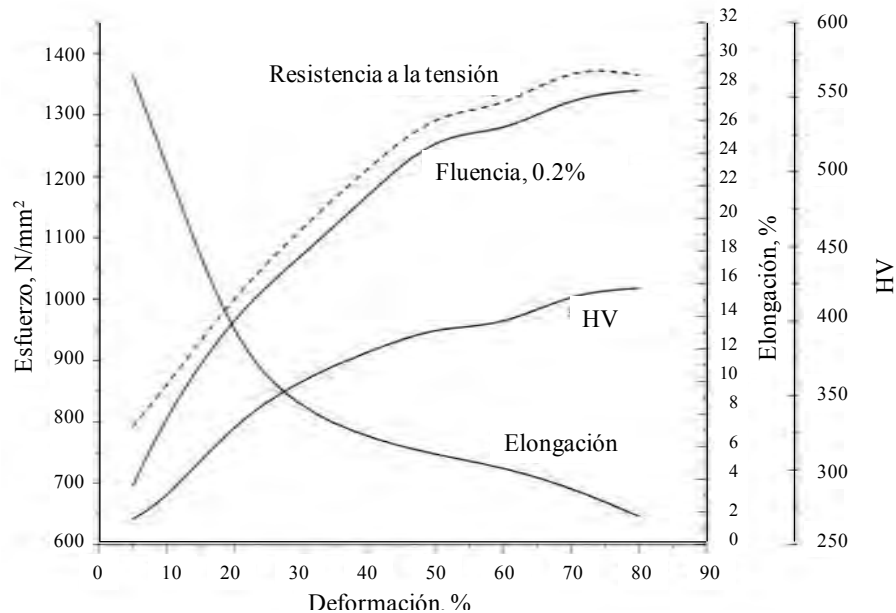
Los AID presentan propiedades mecánicas superiores a las de los AIA y AIF a temperatura ambiente debido a la sinergia entre las fases  $\delta$  y  $\gamma$ , presentando hasta el doble en resistencia mecánica a la tracción que los AIA convencionales y mayor ductilidad y tenacidad a la fractura que los AIF cuando la relación de fases  $\delta/\gamma$  consiste de una aproximación a la relación 50/50 [29]. Esta combinación de propiedades mecánicas siempre es deseable en estructuras y componentes, ya que permite utilizar secciones más delgadas. Al igual que otras aleaciones metálicas, las propiedades mecánicas en los AID dependen ampliamente de factores metalúrgicos y microestructurales como son tamaño de grano, textura y composición química. Estas aleaciones presentan características mecánicas sobresalientes debido a que entran en solución sólida elementos intersticiales como el C (en muy bajo contenido) y N y elementos sustitucionales como Cr, Mo y Ni principalmente, que endurecen la aleación, o bien, se puede obtener una microestructura muy fina debido a la presencia de ambas fases aumentando su resistencia mecánica [1, 4, 26].

Se ha observado en los AID que el tratamiento térmico y termo-mecánico al que se sometan estas aleaciones influye directamente en sus propiedades mecánicas reflejándose además

en la anisotropía de estas aleaciones. Por ejemplo, tras la deformación se generan estructuras recristalizadas que incrementan su resistencia a la tensión a medida que se reduce el espesor de las secciones provenientes de condiciones de colada, pero disminuye su ductilidad [2, 4, 29].

De las condiciones metalúrgicas de estas aleaciones, se ha observado que no existe una variación importante de dureza entre las fases  $\delta$  y  $\gamma$  en condición de solubilizado para aleaciones con contenido de N de hasta 0.2 % en peso, con valores ligeramente superiores en la fase  $\delta$ , debido a la semejanza de ambas fases en composición química [26]. Esto ha sido corroborado en la actualidad con técnicas más puntuales como es la nanoindentación en el microscopio de fuerza atómica [140-141]. Lo anterior contrasta con lo observado en pruebas de distribución de carga en ambas fases, ya que si bien en un inicio la mayor parte de la energía es transferida a la fase  $\delta$ , la fase  $\gamma$  tiende a endurecerse a medida que el grado de deformación es mayor en pruebas de fatiga [142], en ensayos de tracción uniaxial [143] y en torsión [144].

La resistencia mecánica superior de estos aceros es atribuible a que contienen una mayor cantidad de elementos que pueden encontrarse en solución sólida y endurecer a la matriz ferrítica y a la fase  $\gamma$  como son el Cr, Mo y N [4, 26]. Sin embargo, se ha observado que después de la deformación en caliente, a partir del 23 % hasta alrededor de 50 % en reducción de área, se presenta el endurecimiento de la fase  $\gamma$  al incrementar la cantidad de N como lo observó Chandamohan y col. [145] al comparar adiciones de N hasta un 0.32 %. Esto coincide con lo reportado por Mendia y col. [146] en el incremento en la resistencia mecánica en AID con diferentes grados de deformación. Es por esto que se ha establecido que la estructura de fibras y láminas alternadas de las fases  $\delta$  y  $\gamma$  permite la anisotropía de las propiedades mecánicas de materiales laminados [26]. La Figura 8.1 muestra algunas de las principales características de la aleación de AID 2205 dependiendo del grado de deformación.



**Figura 2.8** Propiedades mecánicas de la aleación de AID 2205 deformado en frío [2].

Por otro lado, la presencia de fases como  $\sigma$ ,  $\chi$ , nitruros y carburos de cromo, tienden a endurecer a los AID al ser expuestos al rango de temperaturas de formación de estas fases [30]. Se ha referido que el endurecimiento de este material está vinculado con la disminución de fase  $\gamma$  y/o el incremento de fase  $\delta$  con la precipitación de fases tales como nitruros de cromo en la matriz y a la precipitación de carburos de cromo y fase  $\sigma$  en los límites de grano [30]. En este sentido, la evaluación de la contribución de cada fase en las propiedades macroestructurales ya se ha determinado. En condición de tratamiento térmico de solubilizado, donde no se presentan fases duras como nitruros y/o carburos de cromo,  $\sigma$ ,  $\chi$  o  $\alpha'$ , las fases principales  $\delta$  y  $\gamma$  tienen valores muy semejantes [26, 30, 33, 44]. Sin embargo, al exponerse estos materiales a las temperaturas de formación de fases detrimentales se observa un incremento en su dureza, que si bien aumenta la resistencia mecánica disminuye notablemente su ductilidad, hecho que se refleja en la disminución de la tenacidad a la fractura.

En este contexto, se han estudiado envejecidos en dos rangos de temperaturas críticas enfocándose principalmente en el efecto de la precipitación de fases  $\alpha'$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$  y carburos y nitruros cromo principalmente. Después de tiempos largos de exposición entre 300 y 500 °C se observa la

descomposición espinoidal de la fase  $\delta$  que da lugar a la formación de la fase rica en cromo  $\alpha'$ , la cual aumenta la dureza del material en forma localizada y disminuye la tenacidad a la fractura del mismo de acuerdo a diferentes investigaciones [30, 33, 44-46, 147-149]. Por otro lado, a mayores temperaturas, entre 600 y 900 °C, y con menor tiempo de exposición precipitan fases como  $\sigma$ ,  $\chi$  y nitruros y carburos de cromo [1-2, 4, 26, 28-29, 42-43, 135, 137, 150-151] repercutiendo de forma similar en las propiedades mecánicas de estas aleaciones.

Ya se ha mencionado el efecto microestructural que promueven los ciclos térmicos de soldadura en los AID, donde en el MS se obtienen microestructuras bastas y columnares, mientras que en la ZATAT se observa un crecimiento de grano ferrítico aunado a la presencia de fases detrimentales y una desviación considerable en cuanto a la relación de fases  $\delta/\gamma$  deseable. Estas heterogeneidades microestructurales propician que las propiedades mecánicas locales de juntas soldadas de AID difieran de forma importante en la zona de soldadura.

Considerando que la relación de fases  $\delta/\gamma$  depende de la velocidad de enfriamiento y de la composición química del metal de aporte, si el MS tiene un alto contenido de fase  $\delta$ , lo cual ocurre en enfriamiento rápido con o sin metal de aporte promoviéndose una solidificación simultánea de fases de tipo  $\delta-\gamma$  [5, 47, 71, 123], debe reconsiderarse el aporte térmico y la adición de elementos estabilizadores de fase  $\gamma$ . Esta solidificación no permite que los elementos aleantes difundan completamente, por lo que la fase  $\delta$  generalmente es más dura debido a la sobresaturación de elementos, mientras que en los límites de grano de la fase  $\gamma$  puede presentarse segregación de elementos debilitando puntualmente al MS [26].

Las discontinuidades mencionadas generan una baja tenacidad a la fractura como lo observó Kamiya y col. [152]. Ellos sugieren que el incremento en el calor de aporte en soldadura por el proceso GMAW promueve el incremento en volumen y tamaño de la fase  $\gamma$  disminuyendo ligeramente la dureza de la fase  $\delta$  en el MS y que la propagación de la fractura se dé en forma intergranular en lugar de transgranular. Por otro lado, Karlsson y col. [153] observaron que la inestabilidad de la fase  $\delta$  en el MS por el proceso SMAW puede precipitar rápidamente fases detrimentales en tiempos cortos de envejecido que incrementan significativamente la dureza de la fase  $\delta$  y disminuye la tenacidad a la fractura de manera importante, resultados que correlacionan con las observaciones de otros autores [28, 30, 154] en el envejecido de soldaduras AIA y AID.

---



Por otro lado, el enfriamiento rápido disminuye la tenacidad del MS, tal como lo describen las observaciones de Kordatos y col. [13] al comparar el enfriamiento al aire a 22 °C y enfriamiento en agua a 10 °C de soldaduras realizadas con el mismo aporte térmico. Además, observaron que la temperatura de transición dúctil frágil varía en 30 °C para esta comparación, siendo menor la temperatura para la soldadura enfriada en agua.

Además de la velocidad de enfriamiento en procesos de soldadura por fusión, ya se mencionó que la composición química del material tiene gran efecto en la relación de fases  $\delta/\gamma$ . Muthupandi y col. [73, 94] observaron que la adición de Ni y N en los procesos GTAW, LBW y EBW contribuyen en el incremento de la fase  $\gamma$  generada también después de un tratamiento térmico de solubilizado, utilizando las partículas finas de fase  $\gamma$  como sustrato de la misma en el tratamiento térmico. Se obtuvieron valores de dureza y de tenacidad a la fractura aceptables para la aplicación en la industria aunque no reportan los efectos en resistencia a la corrosión.

El uso de técnicas de bajo calor de aporte se ha dirigido a utilizar sistemas híbridos para mejorar la relación de fases  $\delta/\gamma$  y con ello las propiedades mecánicas, como es el caso de GTAW y PAW [155] o bien GMAW y PAW [156]. Sin embargo, la adición de elementos gamagenos se ha visto más demandada, como lo muestra Wu y col. [96] en el caso de la soldadura por laser con la adición de polvo de Ni, donde logran incrementar la fase  $\gamma$  de 28 a 55 % con calor de aporte de 0.24 kJ/mm en el MS y superando además la tenacidad a la fractura del MB a temperaturas de hasta -100 °C.

El uso de soldadura por laser en aleaciones de AID puede mejorar la relación de fases en el MS con TT de solubilizado y con ello su tenacidad [157], o utilizar pulsos como lo realizado por Mirakhorli y col. [158], que si bien no se obtienen mejoras significativas en comparación con los pulsos en el proceso GTAW [104], el uso del laser puede ser utilizado para realizar tratamientos térmicos con incrementos de 50 MPa en resistencia mecánica además de un 5 % en la elongación [17] ya que comparada esta técnica de soldadura con la de plasma realizados por Taban [159-160] utilizando calor de aporte de 1.9 y 2.25 kJ/mm, observaron que un balance de fases  $\delta/\gamma$  muy cercano al deseado en el MS y con poca variación en esta relación en la ZAT con mejoras en la resistencia a la tenacidad al impacto.

En otro trabajo de soldadura por plasma, realizado por Migiakis y Papadimitriou [8] en un AISD, observaron que con calor de aporte de 1 kJ/mm se obtienen buenas características mecánicas en la junta soldada por la adición de elementos gamagenos, donde señalan que se tiene un incremento importante en la microdureza del MS debido a la sobresaturación de elementos en la matriz con la adición de Ni en el metal de aporte y N en el gas, lo que promueve la segregación de Ni y la generación de fase  $\gamma_2$  en el MS. Este efecto se ve reflejado en el incremento en la resistencia a la tensión y la disminución en la elongación en comparación con el MB, hecho que no ocurre en soldadura con haz de electrones de acuerdo a las observaciones de Ku y col. [161], donde observan que la tenacidad a la fractura del MS es mucho menor a temperaturas sub-cero en la condición de cómo lo sueldan que luego de un tratamiento térmico de solubilizado aunque en la resistencia mecánica y elongación observan que los valores solo difieren alrededor del 3 %. Estos resultados los atribuyen a la poca fase  $\gamma$  intragranular generada debido al enfriamiento rápido en este proceso, aunque no reportan relaciones de fase. Esto puede mejorarse con un TT de solubilizado como lo muestra Iždinská y Kolenič [162], que sugieren que la disminución de fase  $\delta$  y el incremento de  $\gamma$  a valores cercanos a la relación 50/50 disminuye la dureza, con lo que en teoría incrementará la tenacidad al impacto.

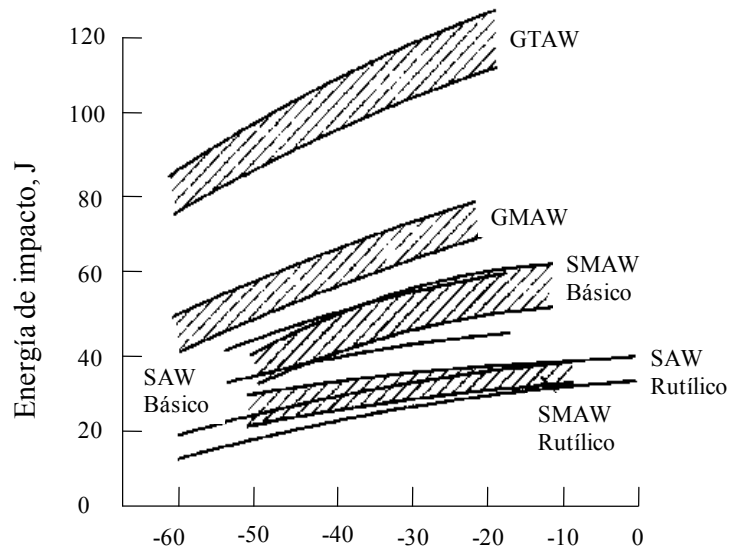
En procesos convencionales de soldadura, referente a la relación de fases  $\delta/\gamma$  en cuanto a la resistencia mecánica, se ha observado que mientras más cercana sea al 50/50 se obtienen mejores características, es decir que la resistencia mecánica es similar a la del MB y con poca pérdida en la elongación [5, 63]. En este sentido, se ha propuesto la adición de N en el gas de protección aunado al incremento en Ni en metales de aporte en el proceso GMAW [98].

El uso de gas de protección de Ar + CO<sub>2</sub> y la adición de N con variaciones hasta 6% mejora la resistencia mecánica de la aleación 2205 con el electrodo 2209 en una sola pasada, incluso observando que la falla ocurre en el MB al adicionar entre 2.96 y 4.83 % N en el gas de protección. También, la cantidad de fase  $\gamma$  aumenta con este gas de protección pero disminuyen las propiedades mecánicas al adicionar 6.4 % de N. Al aumentar el N en el gas de protección ocurre una disminución importante en la dureza del MS, esto puede relacionarse con el aumento de la fase  $\gamma$ , aunque la ZAT se reblandece debido al crecimiento de grano ferrítico en esta región.

En el proceso GTAW Chern y col. [163] utilizaron óxidos como fundentes. La influencia de estos agregados se reflejó en el incremento del calor de aporte debido al aumento de voltaje en la columna del arco eléctrico, lo que se refleja en una mayor cantidad de fase  $\gamma$  en el MS y el incremento con ello de la resistencia mecánica y la elongación. Sin embargo, en secciones de espesores donde se requiere más de un paso de soldadura se observa que estas características mecánicas varían en el mismo MS debido al recalentamiento de los diferentes depósitos. A este respecto, Tavares y col. [164] reportan que en el paso de raíz realizado con GTAW precipitan nitruros de cromo y fase  $\epsilon$ , que incrementan la dureza en esta región mientras que en los pasos subsecuentes realizados con SMAW disminuye debido al alto contenido de oxígeno en el metal de aporte. Sin embargo, contrasta el hecho de que el paso de raíz tiene mayor resistencia al impacto que los pasos con SMAW. Esta observación concuerda con lo reportado por Ibrahim y col. [165] al comparar el proceso GTAW y SMAW en soldadura de AIA y AID, donde observan que con el uso del proceso GTAW se obtiene una mayor tenacidad al impacto que con el proceso SMAW a temperatura ambiente, pero lo atribuyen a que se obtiene una microestructura menos basta en GTAW, no obstante, a temperaturas criogénicas la tenacidad al impacto de la soldadura GTAW decae más que la soldadura por SMAW.

En pasadas múltiples de soldadura por GTAW, Satilla y col. [99] compararon el efecto del uso de He y Ar como gas de protección, concluyendo que es más importante la temperatura entre pasadas que el mismo gas de protección en términos de microdureza del MS, ya que atribuyen que el incremento de fase  $\gamma$  en el MS se debe al recalentamiento entre pasadas aproximándose a la relación de fases  $\delta/\gamma$  de 50/50, aunque si incrementa la tenacidad a la fractura al utilizar He debido a que con el uso de Ar precipitan nitruros de cromo en el MS. En este sentido, un trabajo realizado recientemente por Ramkumar y col. [166] en soldadura de múltiples pasadas por GTAW en AISD, observan que el hecho de tener poca fase  $\delta$  en el MS también disminuye la tenacidad a la fractura al utilizar metal de aporte base Ni, presentándose una morfología de fractura tipo frágil correlacionando además este hecho a la observación de regiones de alta dureza por segregación de molibdeno, mientras que en ensayos de tensión se observó una mayor resistencia con el metal de aporte dúplex y con mayor tenacidad al impacto a temperatura ambiente siendo la fractura de tipo dúctil. En la Figura 2.9 se muestran las características de la

tenacidad al impacto en diferentes procesos de soldadura en el MS dependiendo de la temperatura de prueba.



**Figura 2.9** Tenacidad al impacto de soldaduras de AID por diferentes procesos [4].

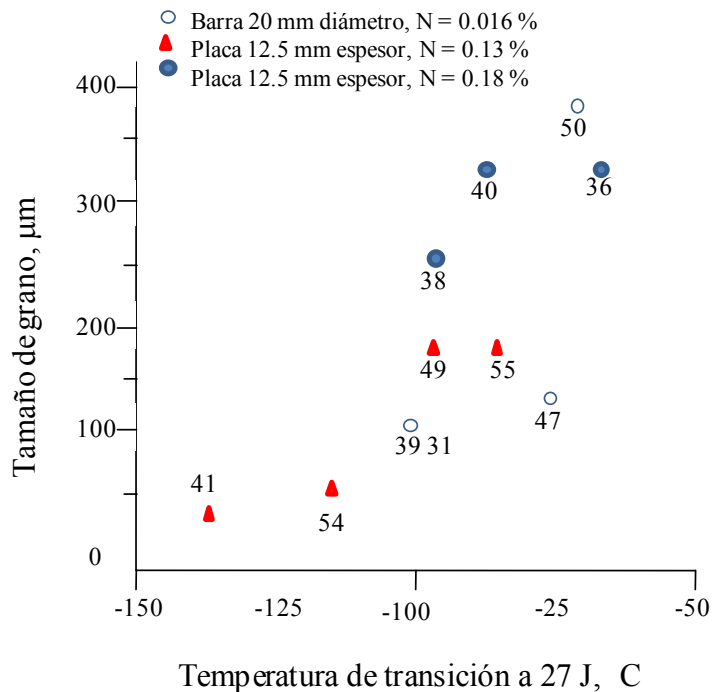
Los cambios microestructurales por efecto del ciclo térmico en juntas soldadas de AID se reflejan de mayor manera en la ZATAT debido al crecimiento de grano ferrítico, precipitación de fases detrimentales y a la poca regeneración de fase  $\gamma$  en esta región [5, 63, 85, 110, 112, 121, 153]. Este efecto repercute en la disminución de la tenacidad a la fractura en esta región como lo reportó Enjo y col. [113] en la simulación de la ZAT mediante tratamientos térmicos de la aleación SUS329J1, deduciendo que la tenacidad a la fractura incrementa con la presencia de fase  $\gamma$  intragranular y disminuye drásticamente cuando existe con el incremento de fase  $\delta$  y a la precipitación con ello de nitruros de cromo, concordando con Jana [112]. Kamiya y col. [152] en un trabajo posterior en la misma aleación utilizando el proceso GMAW con calor de aporte de 1.8 kJ/mm, observó además la disminución de los valores de microdureza en la ZAT atribuido al crecimiento de grano ferrítico concordando con Lindblomm y col. [85]. De esta forma se observa que existe una relación importante en la cantidad de fase  $\gamma$  regenerada en la ZAT, ya que mientras menor sea esta, la posibilidad de encontrar fases detrimentales aumenta significativamente como lo reporta Ogawa y col. [93] observando mediante MET que mientras mayor es la cantidad de

fase  $\delta$  mayor es la cantidad de nitruros de Cr y fase  $\sigma$ , fases que además incrementan de manera importante la dureza de estas aleaciones [30, 153].

En el trabajo de Lippold y col. [167] observaron en simulación Gleeble los comportamientos a la tenacidad a la fractura respecto a la velocidad de enfriamiento, para esto comparan en su trabajo a la aleación Ferralium 255 con 3 % más de Cr que la aleación convencional 2205, obteniendo de resultado que en temperaturas sub-cero la tenacidad de estos materiales decae mientras mayor sean los intermetálicos ricos en Cr formados y el tamaño de grano de la fase  $\delta$ , esto es que a medida que el enfriamiento es más rápido precipitan más nitruros de cromo, mientras que si este es lento puede formarse la fase  $\sigma$ . En una observación similar, Kitagawa y col. [168] deducen que el tamaño de grano en la ZAT determina de manera importante el comportamiento a la tenacidad a la fractura aun a temperaturas criogénicas ya que en diferentes cantidades de regeneración de fase  $\gamma$  observaron el mismo comportamiento. Por su parte Huh y col. [169] simularon ciclos térmicos de soldadura para evaluar el efecto de la adición de W en las aleaciones sustituyendo al Mo, donde observan que este elemento retarda el crecimiento de la fase  $\delta$  durante el ciclo térmico y con ello obtienen valores de tenacidad a la fractura a 20 °C más consistentes en velocidades de enfriamiento de 1200 a 800 °C entre los 5 y 171 s con temperatura pico de 1370 °C durante 1 s.

Koruda y col. [89] encontraron que la regeneración de fase  $\gamma$  si mejora la tenacidad a la fractura de aleaciones de AISD, atribuyendo que si la velocidad de enfriamiento es lenta aunado al crecimiento de grano ferrítico incrementa la regeneración de fase  $\gamma$  sustancialmente de 35 a 67 % considerando enfriamientos de 1400 a 100 K desde 6 a 120 s. Esta consideración coincide con los resultados reportados por Sieurin y col. [117, 170-171], que relaciona la regeneración de fase  $\gamma$  con la mejora en tenacidad a la fractura de aleaciones de AID soldadas por procesos con alto aporte térmico como es el de SAW donde además tiene gran influencia la composición química en términos de contenido de Ni concordando con un trabajo reciente con este proceso realizado por Pilhagen y Sandström [7], que evaluaron a la aleación 2101 determinando que la influencia del Ni hasta el 6 % en peso se refleja tanto en la mejora de la resistencia mecánica como en la tenacidad a la fractura al reducirse la cantidad de fase  $\delta$  presente en la aleación. De la misma forma Yang y col. [122] observan el efecto del aporte térmico, donde correlacionan la

disminución de la microdureza de la fase  $\delta$  y el incremento en la tenacidad a la fractura con el aumento de fase  $\gamma$ , ya que pueden coexistir fases duras y frágiles que disminuyen esta característica como recientemente lo observó Jebaraj y Ajaykumar [172] quienes mejoran esta propiedad a temperaturas criogénicas tras un tratamiento térmico de homogenización coincidiendo así con otros autores en la mejora de las propiedades mecánicas de soldaduras de AID por la eliminación de fases duras y frágiles [5, 47, 73, 94, 96, 151, 153, 162]. Referente al tamaño de grano en la ZATAT de juntas soldadas de AID, se muestra en la Figura 2.10 su efecto en la temperatura de transición dúctil frágil en la tenacidad a la fractura de 27 J en temperaturas criogénicas.



**Figura 2.10** Relación entre tamaño de grano de la ZAT y temperatura de transición de impacto a 27 J en la aleación 2205. Los valores del porcentaje de fase  $\gamma$  se muestra en la gráfica. Modificada de [4]

La comparación entre las propiedades mecánicas de soldaduras de AID se concentra más en lo referente a la tenacidad, esto es debido a la posible precipitación de fases duras que pueden fragilizar localmente a las juntas soldadas. Los altos contenidos de fase  $\delta$  y su alta dureza pueden sugerir la presencia de nitruros de cromo en la ZAT y segregación en el MS, mientras que la

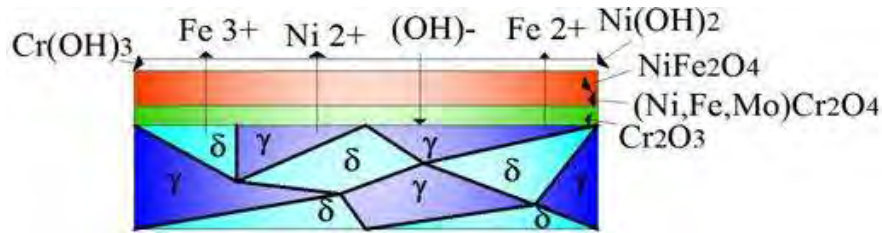
disminución de esta fase en esta región con el mismo efecto en la ZAT sugiere la formación de fase  $\sigma$ , observándose estas características con bajo y alto calor de aporte, respectivamente. También, de la revisión realizada se observa que la resistencia mecánica de soldaduras de AID no se ve disminuida de forma drástica pero se observa que en presencia de una gran cantidad de fase  $\delta$  se reduce la ductilidad de estas aleaciones al observarse poca elongación tras ensayos de tracción uniaxial. Así, la investigación en cuanto a las características mecánicas de juntas soldadas de estas aleaciones se concentra en el control de la microestructura final mediante variaciones del ciclo térmico de soldadura para evitar estos efectos y a tratamientos térmicos posteriores a la soldadura aun cuando se utilizan elementos estabilizadores de fase  $\gamma$ . No se ha reportado el efecto que produce el refinamiento de grano del MS y la restricción de crecimiento de grano ferrítico en la ZATAT.

#### **2.4 Efecto del ciclo térmico de soldadura por fusión en la resistencia a la corrosión de los AID.**

Los aceros inoxidable deben su nombre y resistencia a la corrosión a la formación de una película pasiva de óxido de 1 a 3 nm de espesor de acuerdo a Olsson [173]. Esta película pasiva es estable y puede reconstruirse en ambientes oxidantes cuando estas aleaciones contienen al menos 11 a 12 % Cr [52], aunque en ciertos ambientes agresivos se puede llevar a cabo el rompimiento de esta película y promoverse así la corrosión uniforme o localizada dependiendo tanto de la composición química de estas aleaciones como del medio al que son expuestas [26]. La corrosión generalizada en aceros inoxidable es muy lenta, casi despreciable y ocurre en toda la superficie expuesta al medio agresivo, mientras que la corrosión localizada (por picadura, intergranular o en hendiduras/resquicios) ocurrirá siempre por el rompimiento local de la capa pasiva.

En el caso de los AID, los cuales contienen un mínimo de 20 % de Cr, el balance de fases  $\delta/\gamma$  aproximado al 50/50 además de brindarle a estas aleaciones muy atractivas propiedades mecánicas, les brinda una alta resistencia a la corrosión localizada, la cual es superior a las de los aceros inoxidable ferríticos y austeníticos convencionales [2, 4, 174], ya que el Cr y el Mo contribuyen de forma directa con la formación de esta película pasiva por la interacción y

sinergia entre los óxidos/hidróxidos de Cr y Mo [175]. La representación esquemática de dicha capa pasiva se muestra en la Figura 2.8, donde el Ni contribuye formando la película de hidróxido de Ni en la capa externa de la película pasiva y complejos con óxidos de Cr. Pero los cambios microestructurales que conllevan los ciclos térmicos a altas temperaturas, pueden promover la precipitación de fases indeseables ricas en cromo como nitruros, carburos,  $\sigma$ ,  $\chi$  y  $\alpha'$  que deterioran drásticamente su resistencia a la corrosión [3].



**Figura 2.11** Esquema de la película pasiva formada en los AID. Modificado de [2].

En las juntas soldadas por fusión, las heterogeneidades microestructurales de la zona de soldadura además se reflejan en las diferencias en resistencia a la corrosión de la misma, ya que las fases generadas consistirán de diferentes estructuras y composición química, lo que depende del ciclo térmico de soldadura en comparación con el MB. Así, mientras que en la ZATAT la regeneración de fase  $\gamma$  depende del aporte térmico, en el MS depende además de la composición química del metal de aporte y del gas de protección.

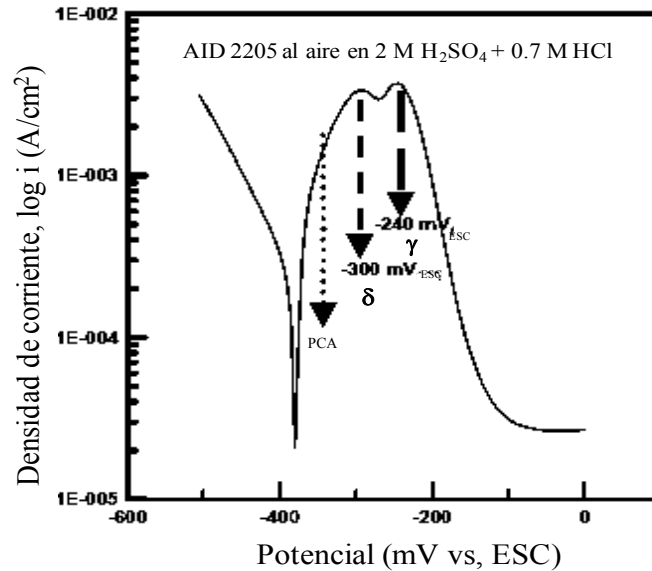
#### 2.4.1 Corrosión uniforme y selectiva.

En general, los AID presentan una gran resistencia a la corrosión en la mayoría de los ambientes en los que se utilizan. Cuando se habla de corrosión de AID siempre se entiende que se trata de corrosión localizada ya que la corrosión general es despreciable. En el caso de piezas soldadas de AID, unidas por soldadura por fusión, se puede inducir la segregación elemental dentro del MS provocando efectos galvánicos microscópicos que pueden llegar a representar riesgo de ataque en electrolitos muy agresivos [176], como ácidos conteniendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y/o  $\text{HCl}$ , ya que en otros medios oxidantes la cantidad de Cr y Mo de estas aleaciones permiten la



estabilidad de la capa pasiva [27, 52]. De este modo, en el análisis de esta capa pasiva en diferentes medios se ha encontrado que los elementos principales en la formación de esta capa son el Fe, Cr y Mo formando óxidos e hidróxidos donde se reporta que el Mo ayuda a que la capa pasiva sea aún más estable al encontrar molibdeno hexavalente formando una interfase de óxido/hidróxido [57]. El espesor de esta capa pasiva puede ser de 1 a 3 nm y a medida que pasa el tiempo puede ser de hasta 15 nm de espesor [177-180]. Respecto del Ni se ha encontrado que contribuye formando una película sobresaturada de este elemento en la interfase óxido-metal, donde en presencia de N en la aleación forma nitruros de Ni [173], aunque aún se especula sobre su efecto además de estabilizar a la fase  $\gamma$ .

El efecto de la disolución selectiva de la fase menos resistente se ha estudiado en aleaciones de AID, en este caso Symniotis [181] observa que a pesar de que a altos potenciales anódicos se presenta una velocidad de corrosión similar de las fases  $\delta$  y  $\gamma$ , la fase  $\gamma$  facilita la disolución anódica de la fase  $\delta$  debido a que esta última es alrededor de 100 mV menos noble que la fase  $\gamma$  en medios agresivos (ácidos conteniendo  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ ). Lo anterior concuerda con las observaciones de Aldykiewicz e Isaacs [182] y Tsai y col. [183], donde en la transición activo-pasivo en la polarización de AID en soluciones semejantes describen la presencia de dos picos separados en la región anódica correspondientes. El de menor potencial corresponde al de la fase  $\delta$  y el de mayor potencial al de la fase  $\gamma$  como se muestra en la Figura 2.9. Lo anterior concuerda con una tendencia similar en AISD de acuerdo a las observaciones de Hwang y col. [184], indicando que un menor contenido de Cr en la fase  $\delta$ , a tiempos largos de permanencia en TT de solubilizado, el efecto de la presencia de fases detrimentales como la  $\sigma$  reduce la resistencia a la corrosión en el límite de grano de la fase  $\delta$  por TT a 850 °C [185]. Lo y col. [186] observaron que concentraciones mayores a 1.2 M de HCl en la mezcla de electrolito la separación de los picos anódicos tiende a disminuir en la diferencia de potencial de tal forma que la distinción entre estos es menor a medida que aumenta la concentración de HCl. Estos eventos fueron distinguidos in-situ por Femenia y col. [187-188] en soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  con la misma tendencia en el potencial de transición activo-pasivo y la disolución de límites de grano en potenciales de alrededor de 1000 mV.

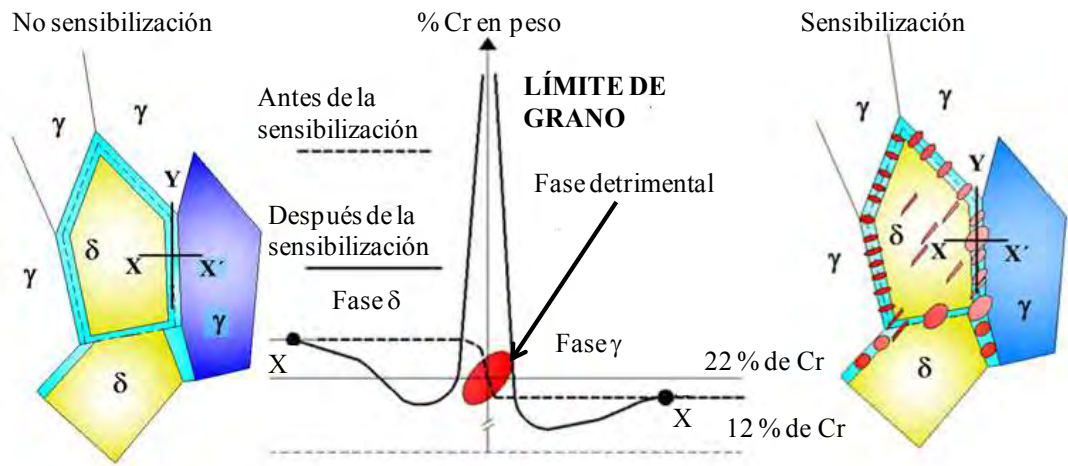


**Figura 2.12** Disolución anódica de las fases  $\delta$  y  $\gamma$  en solución ácida. Modificado de [183].

En las juntas soldadas de AID se observa que el MS tiene un comportamiento similar al del MB en la resistencia a la corrosión, lo que se atribuye a la sobresaturación de Cr en las fases  $\delta$  y  $\gamma$  por la rápida solidificación [101, 189]. Sin embargo, Ferro y col. [190] observaron en soldaduras GTAW, PAW y SMAW con multipasadas, que la presencia de fase  $\gamma_2$  disminuye esta propiedad en términos de pérdida de masa, efecto que mejora con TT de solubilizado postsoldadura (entre 1000 y 1100 °C a tiempos de permanencia de hasta 10 minutos) por la generación de fase  $\gamma$  intragranular en el MS. Por este motivo la valoración de juntas soldadas se centra mayormente en la ZATAT, ya que en esta región se observa que la relación de fases  $\delta/\gamma$  aumenta aunado a la posible precipitación de fases perjudiciales disminuyendo la resistencia a la corrosión de juntas soldadas en medios ácidos [191]. Esto mismo lo observó Kajimura y col. [192], quien menciona que a medida que incrementa la fase  $\gamma$  en el MS por la adición de N en el gas de protección mejora la resistencia a la corrosión, pero que al superar el 50 % de fase  $\gamma$  puede presentarse la precipitación de fases ricas en cromo como la fase  $\sigma$  reduciendo la resistencia a la corrosión localizada.

### 2.4.2 Corrosión intergranular.

En los AI, la corrosión intergranular (CIG) se favorece por el empobrecimiento de Cr en zonas cercanas a los límites de grano por la formación de compuestos ricos en Cr como lo son las fases  $\sigma$ ,  $\chi$ , nitruros de cromo y carburos del tipo  $M_{23}C_6$  [120, 193]. El proceso de precipitación de carburos de cromo en los límites de grano por activación térmica se conoce como sensibilización. Dado que los AID contienen entre 0.018 y 0.02 % C estas aleaciones son susceptibles a presentar sensibilización [3]. La sensibilización se da por envejecimiento del material, lo cual puede ser por tratamiento termomecánico, servicio a alta temperatura o bien durante el ciclo térmico de soldadura [151]. La figura 2.10 muestra de forma esquemática el proceso de sensibilización o empobrecimiento de Cr en zonas adyacentes a las fases precipitadas en límites de grano  $\delta$ - $\delta$  ó  $\delta$ - $\gamma$  en AID. La consecuencia es que se forman capas pasivas más débiles lo que facilita su rompimiento para el inicio de la CIG en medios agresivos.

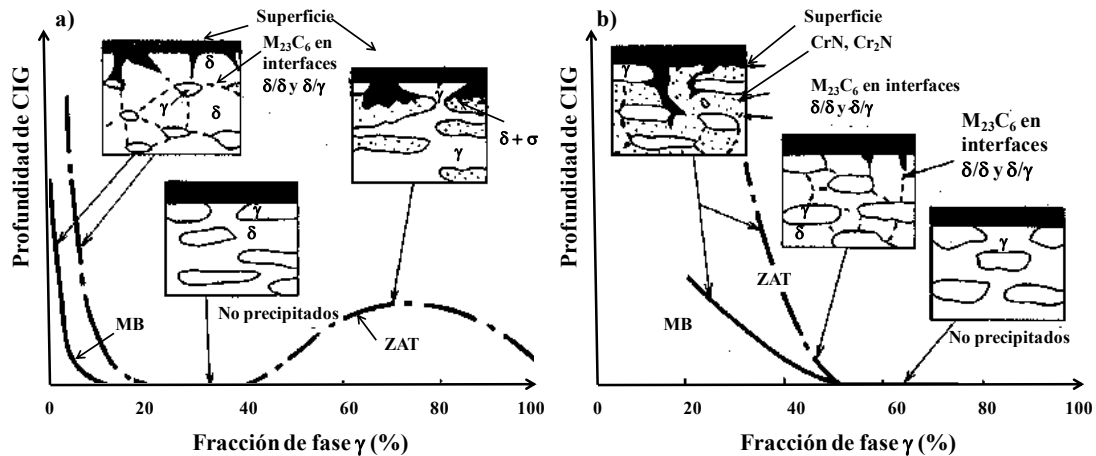


**Figura 2.13** Diagrama esquemático de sensibilización en AID en presencia de fases detrimentales como fases  $\sigma$ ,  $\chi$ , nitruros y carburos de cromo. Modificado de [2].

Respecto a los mecanismos de sensibilización existen varias teorías a partir del empobrecimiento de Cr en la región adyacente a fases detrimentales en AIA. Se sugiere la precipitación en los límites de grano de fases detrimentales mediante la difusión controlada y la dispersión de las partículas ricas en Cr [194-195] o bien la concentración de Cr en el límite de

grano [48, 196]. Los estudios sobre la resistencia a la CIG se han enfocado en el proceso de envejecimiento de estas aleaciones para determinar una relación en volumen de la fase detrimental formada y la disminución de la resistencia a la CIG, para lo cual tiempos cortos de exposición en el rango de temperatura de 600 a 700 °C acelera la precipitación de fase  $\sigma$  dependiendo de la composición química del acero [3, 36, 38, 48, 95, 148, 197-202].

Durante la soldadura por fusión de AID, el proceso de sensibilización se asocia a la temperatura pico en la ZATAT, la cual alcanza la temperatura de ferritización y durante el enfriamiento propicia la precipitación de fases detrimentales a partir de la fase  $\delta$  enriquecida en Cr como los nitruros de cromo de acuerdo a Ogawa y col [93, 97]. Por su parte, Kajimura y col. [192] mencionan que la precipitación de fases ricas en cromo se relaciona de manera directa con la relación de fase  $\delta/\gamma$ , ya que el incremento de fase  $\delta$  sugiere la mayor posibilidad de precipitación de carburos y nitruros de Cr, mientras que con el incremento de  $\gamma$  puede precipitar fase  $\sigma$  y de manera esquemática describen la profundidad que puede alcanzar la CIG en la ZAT dependiendo de este efecto y la presencia de N en la aleación, Figura 2.11 a y b.



**Figura 2.14** Profundidad de CIG en la ZAT de juntas soldadas de la aleación. a) sin N, b) con N en la aleación de MB. Modificado de [192].

Karlsson y col. [6, 153] reportan que la dependencia de la composición química en la aleación (Cr, Mo, N y C) con el calor aportado en el ciclo térmico de soldadura, se refleja en la facilidad con que se lleva a cabo precipitación de intermetálicos, que aunque no sean fáciles de

observar pueden significar la disminución en la resistencia a la corrosión cuando están presentes. Por otro lado, Gooch [203] describe que la susceptibilidad a la corrosión intergranular depende ampliamente del aporte térmico en los AID, ya que mientras más elevado es este incrementa la densidad de fase  $\sigma$  precipitada en los límites de grano  $\delta$ - $\delta$  provocando un efecto similar al de los  $M_{23}C_6$  en los AIA. Sin embargo, el estudio de sensibilización en la ZATAT se reporta mayormente en simulación del ciclo de soldadura debido a lo estrecho de esta zona. Garzón y col. [126] encuentran que la precipitación de nitruros de cromo está acompañada de formación de fase  $\gamma_2$ , la cual incrementa su porcentaje al realizar múltiples pasadas. La presencia de  $\gamma_2$  provoca un mayor empobrecimiento de N, Mo y Cr en la interfase con  $Cr_2N$  que  $\gamma/Cr_2N$ . Aunque se ha reportado que además de estas fases se presenta la fase  $\sigma$ , la cual deteriora de mayor manera la resistencia a la CIG [28, 136, 200, 204]. Yang [122] no reporta la presencia de fase  $\sigma$  pero si una precipitación importante de  $Cr_2N$  al aumentar la velocidad de enfriamiento relacionando su efecto en la RCIG con fases que se ha encontrado en soldadura de aleaciones de AIHD en los trabajos de Kim y col [205-206]. Por su parte Bettini y col. [207] reportaron que con la distribución homogénea de estos precipitados nanométricos no se observa corrosión localizada. La debilitación de la capa pasiva por la presencia de fases detrimentales se liga además a que disminuye la resistencia a la corrosión por picadura, por lo que existe una relación entre ambos tipos de corrosión localizada. Este efecto lo describe sustancialmente Ebrahimi y col. [208], en envejecimiento de AID 2205, donde la región adyacente a estas fases es el sitio preferente para que se lleve a cabo la corrosión por picado, pero el TT de solubilizado diluye estas fases detrimentales mejorando la resistencia a la CIG [1, 136, 174, 204, 209], o bien mediante tratamiento térmico superficial [210].

Debido a la alta RCI de estas aleaciones, hasta la fecha se han hecho diversas modificaciones a la metodología de Majidi y Straicher [211], dependiendo de la aleación del acero inoxidable. Estas modificaciones se basan en cambios a la concentración del agente despasivador y condiciones de barrido en la polarización, de tal forma que a la solución establecida originalmente (0.5 M  $H_2SO_4$  + 0.01 M KSCN), se ha modificado agregando mayores concentraciones del agente despasivador KSCN de hasta 0.02 M, tal como lo presenta en su trabajo Scully y Kelly [212] en simulación de ciclos térmicos de soldadura en el rango de temperaturas donde se presenta la mayor precipitación de carburos y nitruros de cromo, fases  $\sigma$  y

$\chi$ . También, han hecho modificaciones con incremento en la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y la adición de  $\text{NaCl}$  variando la velocidad de barrido hasta 1 mV/s, en muestras de AID altamente sensibilizadas tal como lo presentó López y col. [198] y en un trabajo semejante realizado por Arikan y col. [213].

Aún así, se ha observado que el uso del  $\text{KSCN}$  como agente despasivador en bajas concentraciones no permite detectar pequeños grados de sensibilización (GDS) en los AID con una buena reproducibilidad, aún a elevada temperatura. Esto es debido a que al aumentar el contenido de éste en el electrolito provoca que los compuestos de S sean adsorbidos en la superficie del sustrato metálico de acuerdo a la reacción reportada por Loucka y Janos [214] en experimentos sobre platino. Estos investigadores proponen  $\text{SCN}^- = \text{S}_{\text{ads}} + \text{CN}^-$ , ya que en la oxidación del S se lleva a cabo la reacción  $\text{S}_{\text{ads}} + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{SO}_4)^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$  ó  $\text{S}_{\text{ads}} + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{HSO}_4)^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ . Esto provoca que la capa pasiva se comporte más estable en los límites de grano al saturarse de iones  $\text{SCN}^-$ , reacción que ocurre de acuerdo con lo reportado por Wu y Tsai [215] en una aleación base Ni, provocando así que se produzcan picaduras y corrosión generalizada con el aumento del  $\text{KSCN}$ , sin observarse su efecto real durante la pasivación y reactivación en el ensayo potenciodinámico de doble ciclo (DL-EPR).

Es por esto que este despasivador se ha sustituido por el  $\text{HCl}$ , con electrolitos con concentraciones que varían tanto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como en  $\text{HCl}$ . Ejemplos de uso de estas soluciones modificadas en la detección del GDS en AID son semejantes a lo reportado por Amadou y colaboradores [202], quien utilizó un electrolito con 33% vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.3 % vol.  $\text{HCl}$  y una velocidad de barrido de 2.5 mV/s a 20°C. Gong y colaboradores [216] reportaron las variaciones en concentración, velocidad de barrido y temperatura estableciendo un electrolito con mayor reproducibilidad basado en 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1M  $\text{HCl}$  a 30 °C, con el que observaron una buena correlación y reproducibilidad en los diferentes grados de sensibilización.

### ***2.4.3 Corrosión por picaduras.***

La corrosión localizada por picadura (CPP) en los AI es uno de los problemas donde se concentra gran parte de la investigación con mayor énfasis en modificaciones de la composición

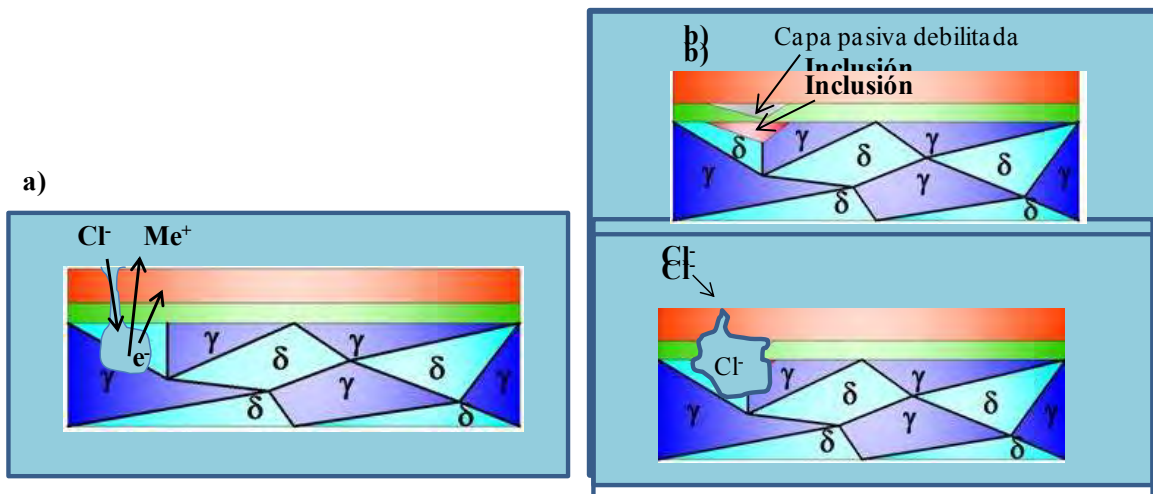
química de estas aleaciones y a los tratamientos termomecánicos a los que se someten influyendo además la microestructura en términos del tamaño de grano, distribución de inclusiones y precipitación de fases detrimentales. Lo anterior es debido a que estas aleaciones comúnmente se utilizan en medios que pueden promover este tipo de ataque [27, 52]. Todos los aspectos metalúrgicos involucrados durante la manufactura de componentes y estructuras influyen en la resistencia a la corrosión por picaduras en términos del valor del potencial de picado  $E_p$  y la temperatura crítica de picado (TCP).

La corrosión por picaduras involucra la disolución anódica en áreas restringidas de la superficie del material, generalmente en sitios donde la capa pasiva es discontinua, menos estable y por lo tanto menos protectora mientras que el resto de la superficie se comporta como cátodo en el proceso de corrosión. En este contexto, se han propuesto aproximaciones matemáticas que describen la relación de los elementos de aleación con la resistencia a la CPP. La expresión más aceptada es el denominado Número Equivalente de Resistencia al Picado (PREN por sus siglas en inglés), ecuaciones (8) y (9) [27]. Estas expresiones involucran las concentraciones de Cr, Mo y N, y sirve para hacer comparación empírica de resistencia a la corrosión por picaduras entre diferentes aleaciones. La principal diferencia entre las ecuaciones (8) y (9) es el efecto del N, ya que la ecuación (8) se utiliza generalmente para AIA, mientras que la ecuación (9) para aleaciones con alto contenido de N, dentro de los cuales se encuentran los AID. Considerando que los AID presentan dos fases principales, se recomienda utilizar la ecuación (9) ya que se muestra que el límite máximo de solubilidad de N en la fase  $\delta$  es de máximo 0.05%, y en la fase  $\gamma$  se diluye el resto mejorando la resistencia al picado esta fase en comparación con la fase  $\delta$  [217]. En estudios recientes Yang y col. [122] muestran su uso en soldadura de AID, mientras que Merello y col. [218] demuestran que el uso de la ecuación (8) puede ser aplicable a AID de bajo contenido de Ni y alto contenido de Mn y N no convencional y comparado con las aleaciones de AID 2205 y 2304. De lo anterior, debe tenerse cuidado en el manejo de estas ecuaciones cuando se comparan estos aceros con otras aleaciones, y tomar en cuenta los factores antes mencionados en este un cálculo empírico.

$$PREN_{16} = \% Cr + 3.3 (\% Mo) + 16 (\%N) \quad (8)$$

$$PREN_{30} = \% Cr + 3.3 (\% Mo) + 30 (\%N) \quad (9)$$

En el caso de los AID, cuando se exponen a electrolitos conteniendo iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), estos desestabilizan y rompen la capa pasiva, Figura 2.8, la cual tiende a ser más débil en la fase  $\delta$  de acuerdo a cálculos de PREN e iniciar en estos sitios la corrosión por picadura, mecanismo conocido como nucleación. Se presenta la penetración de iones  $\text{Cl}^-$  o bien adsorción y formación de complejos que reducen la tensión superficial de la capa pasiva. El mecanismo se muestra en la Figura 2.12a para la picadura en la fase  $\delta$  y en la Figura 2.12b para una picadura que se inicia en una inclusión no metálica la cual se disuelve primeramente activando la superficie que la rodea para que se inicie el ataque localizado, pudiendo también generar microceldas galvánicas si se encuentra cerca de un límite de fase  $\delta$ - $\gamma$  [219].



**Figura 2.15** Diagrama esquemático de corrosión por picadura en a) superficie libre de inclusiones, b) a partir de una inclusión en AID. Modificado de [2].

De acuerdo con Burstein y col. [220] la iniciación de la corrosión por picadura en aceros inoxidables tiene lugar en dos etapas sucesivas. La primera etapa es la nucleación: ruptura de la película pasiva en una escala microscópica. Este proceso involucra pequeños y repentinos incrementos de la corriente anódica, los cuales son caracterizados por picos de corriente, resultando en la oxidación y disolución de por lo menos  $0.01 \mu\text{m}^3$  de metal. El proceso de nucleación es inestable y en la mayoría de los casos se detendrá por la regeneración de la película pasiva. Otra posibilidad es que un evento de nucleación progrese en la segunda etapa de iniciación, es decir el crecimiento de una picadura metaestable. Durante esta etapa, un aumento



gradual y más grande de la corriente anódica tiene lugar. Esta etapa se detiene si ocurre una repasivación de la micro-picadura. Un volumen de hasta varios  $\mu\text{m}^3$  de metal puede ser disuelto en el acero inoxidable durante el crecimiento metaestable. En algunos casos el crecimiento de una picadura metaestable precede a una picadura estable.

El efecto de picaduras metaestables observado en estas aleaciones [221], se presentan en la región de pasivación en un ensayo de polarización potenciodinámica en soluciones de 3.5% NaCl y 1 M HCl + 0.6 M NaCl, reportando inestabilidad a diferentes potenciales (400 mV y entre 200 y 400 mV) dependiendo de la temperatura de la prueba.

En los AID se ha observado que la RCPP depende tanto de la condición metalúrgica, como de la composición química de la aleación [9, 203, 208, 222-232], donde el incremento de Cr, N y Ni mejoran esta característica en estado de solubilizado al tener una relación de fases  $\delta/\gamma$  cercana al 50/50, pero pueden precipitar fases como  $\sigma$  más fácilmente tras un ciclo térmico, donde la formación de esta fase remueve Cr y Mo de la matriz  $\delta$  haciendo a esta fase más susceptible a la nucleación y propagación de picaduras [174, 197, 233].

Por lo anterior, el estudio de las condiciones metalúrgicas de juntas soldadas por procesos por fusión de AID es importante y se ha realizado una amplia investigación en este sentido debido a la heterogeneidad microestructural que estas juntas soldadas presentan. Así, aunque Ku y col. [161] observaron que la soldadura de estas aleaciones tiene una resistencia al picado equiparable al MB en medios ácidos, (1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), esto no aplica en medios conteniendo iones cloruro. Ogawa y Koseki [97] estudiaron la RCPP del MS en juntas soldadas y observaron que la resistencia en la fase  $\delta$  es menor que en la fase  $\gamma$ , atribuyéndolo a la influencia del N en esta última fase. En un trabajo posterior [93] observaron que las picaduras se forman en la ZAT, debido a la alta cantidad de fase  $\delta$  (alrededor del 75%) y a la formación de fase  $\sigma$  y  $\text{Cr}_2\text{N}$  a causa del alto contenido de Cr y Mo en la aleación. Estos autores reportan que el potencial de picado a 80 °C en agua de mar sintética disminuía de 0.6 a 0.5 V a medida que aumentaba el calor aportado (de 0.6 a 1.5 kJ/mm), ocurriendo la picadura en la fase  $\delta$ .

Bath y col. [101] indicaron que la adición de N en el gas de protección induce una mejora de la resistencia a la corrosión por picadura. Así, establecieron que con la adición de 5 a 10 % en

volumen de N en diferentes procesos aumenta la fase  $\gamma$  en el MS pero el daño por corrosión persiste en la ZAT. De manera similar, Hertzman y col. [234] encontraron que el MS mejora la RCPP en diferentes aleaciones por el aumento de fase  $\gamma$ , utilizando hasta 8 % en volumen de N en el gas de protección y calor de aporte de hasta 0.6 kJ/mm con el proceso GTAW. Sin embargo estos autores mencionan que la actividad del N a alta temperatura puede provocar difusión de N del MS hacia la ZAT en la región adyacente a la LF. Aunque se ha observado que en AIHD el precipitado  $\text{Cr}_2\text{N}$  actúa como cátodo en la matriz de la fase  $\delta$  afectando a la ZAT inclusive utilizando como gas de protección mezclas con N de hasta 5 % en volumen como lo reporta Jang y col. [235] en el proceso GTAW de AIHD con aporte térmico de 0.08 kJ/mm.

Wang y col. [139] encontraron que en la región de la ZATBT es posible la precipitación de fase  $\sigma$  en soldaduras por GTAW de AISD con precalentamiento entre pasadas de 100 °C al superar calores de aporte de 1.4 kJ/mm, debido a que la velocidad de enfriamiento es más lenta con este proceso, el cual permite la regeneración de fase  $\gamma$  con la consecuente precipitación de  $\sigma$  reduciendo la RCPP. Por su parte, Tavares y col. [164] refieren que la soldadura multipasadas en AISD se refleja en la reducción de la RCPP del MS principalmente en el pase de raíz donde precipitan  $\text{Cr}_2\text{N}$  y fase  $\gamma_2$  concordando con lo reportado por Cervo y col. [236] en soldadura multipasadas por SAW de AISD en la que se mejora la RCPP tras TT de solubilizado a las juntas soldadas por la disolución de fases detrimentales. Este fenómeno ha sido reportado en otras aleaciones y procesos como soldadura por PAW de la aleación 2304 [105] o LBW en la aleación de AID 2205 [16] o bien GTAW en la aleación de AIHD 2707 [127, 205].

Debido al reducido volumen de la ZATAT, se han realizado diferentes investigaciones en simulación del ciclo térmico para evaluar la influencia de la microestructura y su relación con la RCPP. Liou y col. [88] simularon los ciclos de soldadura en la ZAT con calores de aporte de 0.57 a 2.55 kJ/mm en una aleación 2205 con variaciones de 0.095 a 0.165 % de N, y observaron que al aumentar la velocidad de enfriamiento precipita una mayor cantidad de  $\text{Cr}_2\text{N}$  lo que reduce la RCPP. Este autor reportó que el aumento de N en el MB permite una mayor regeneración de fase  $\gamma$  que suprime la precipitación de  $\text{Cr}_2\text{N}$  y reduce el tamaño de grano de la fase  $\delta$  tras el ciclo térmico. Entonces la regeneración de fase  $\gamma$  en la ZATAT es importante para reducir la susceptibilidad a la corrosión localizada intergranular o por picaduras. Garzón y col. [126] reportaron a partir de la simulación de la ZATAT en la aleación de AID 2304 que la

precipitación de  $\text{Cr}_2\text{N}$  reduce la RCPP de la matriz  $\delta$ . Respecto del efecto en el metal de aporte y las variables operativas de soldadura, se observa que estas tienen gran influencia en la microestructura final de la junta soldada por lo que se prefiere inducir una microestructura con mayor cantidad de fase  $\gamma$ . Muñoz y col. [237] determinaron que utilizando diferentes metales de aporte en soldadura por GMAW (ER-2209, ER-316LSi y ER-308LSi) el aumento de fase  $\gamma$  por arriba del 70 % en el MS disminuye la RCPP atribuyéndolo a una mayor sinergia entre las fases  $\delta$  y  $\gamma$  en las juntas soldadas. Estudios sobre soldadura por fusión de AID y su efecto sobre la RCPP se concentran en el control de la velocidad de enfriamiento para favorecer la generación de fase  $\gamma$  tanto en la ZAT como en el MS para aproximarse al 50 % cuidando que esta velocidad de enfriamiento no promueva la precipitación de fases perjudiciales [11, 122, 128, 238-239].

La adición de elementos en el MS mejora la resistencia a la corrosión como lo reportan Kang y Lee [240], quienes observaron que la adición de Si en el metal de aporte mejora la RCPP en el MS aún para procesos de pasadas múltiples. Una composición del metal de aporte semejante a la aleación 2209 con una concentración de Si de 0.65 hasta 1.76 % en peso estabiliza a la fase  $\delta$  disminuyendo la precipitación de  $\text{Cr}_2\text{N}$  y  $\gamma_2$ , con la presencia de  $\text{SiO}_2$  en la película pasiva que se forma, lo que provoca que se incremente el potencial de picado a altas temperaturas. Park y Lee [241], adicionaron 3.3 % de Mo y 2.2 % de W en el metal de aporte y observaron que el W induce mayor formación de fase  $\delta$  pero limita la precipitación de  $\text{Cr}_2\text{N}$  y fase  $\gamma$  lo que resulta en el incremento de la RCPP aún en pasadas múltiples tanto en medios conteniendo 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como en medios con 3.5 % NaCl. Sin embargo concluyen que estas adiciones aceleran la formación de fase  $\sigma$  tras el envejecido de juntas soldadas.

## **2.5 Influencia de campos magnéticos y electromagnéticos en el procesamiento de materiales.**

El uso de campos magnéticos en el procesamiento de materiales es un método efectivo para el mejoramiento de la microestructura y con ello obtener de estos las propiedades necesarias para la función requerida y es ampliamente estudiado en la actualidad. Algunos de los logros obtenidos empleando esta técnica son el refinamiento de grano ya sea en procesos de fundición o soldadura, control en la fluidez del metal fundido, mejoramiento en la morfología de la interfase

sólido/líquido para la homogenización de la composición química, control de la orientación de cristales, purificación de fundiciones, fabricación de nuevos materiales, etcétera [25].

Las funciones más aplicadas para el control microestructural involucran a la fuerza de Lorentz en el procesamiento desde el estado líquido promoviendo la agitación electromagnética (AEM) o bien fuerzas de magnetización controlando los cambios microestructurales en estado sólido [25]. De estos efectos se realiza una breve introducción a continuación referente al refinamiento de grano durante la solidificación, AEM en soldadura y de los efectos de la aplicación de campos magnéticos y electromagnéticos en estado sólido para el control de las transformaciones de fases en aleaciones metálicas.

Es sabido que una corriente eléctrica impuesta en un metal fundido induce un campo magnético y la fuerza electromagnética es el resultado generado del acoplamiento de las fuerzas del flujo magnético  $B$  y la corriente eléctrica  $J$  denominada fuerza de Lorentz ecuación (10). Esta fuerza electromagnética promueve el movimiento del metal líquido, por lo que a este fenómeno se reconoce como AEM [242].

$$\mathbf{F} = \mathbf{B} \times \mathbf{J} \quad (10)$$

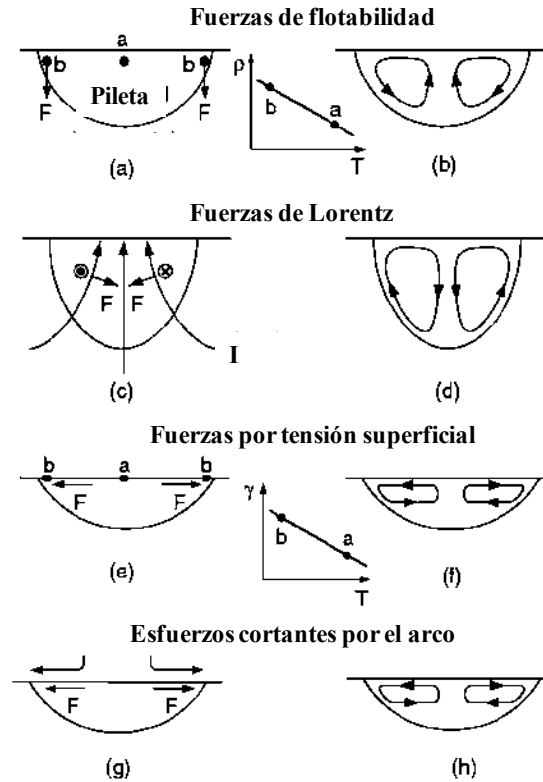
Este aspecto del control de la convección del metal líquido se ve reflejado en la estructura final solidificada gracias a que la AEM actúa como una fuerza motriz extra ya sea para minimizar la convección o bien incrementar el movimiento del metal líquido [25]. El estudio de la aplicación de campos magnéticos y electromagnéticos es muy amplio. Como ejemplo se menciona en el control de crecimiento de cristales el efecto producido al eliminar impurezas durante la solidificación y crecimiento de monocristales con el uso de campos magnéticos transversales al disminuir el efecto de la convección [243]. O bien la eliminación de defectos superficiales en coladas de aluminio mediante el uso de campos magnéticos alternos de alta frecuencia [244]. Además, se ha aplicado el uso de campos magnéticos para la eliminación de inclusiones durante coladas [245] y el control de la velocidad de llenado de moldes [246]. Asimismo, el uso de campos magnéticos para refinamiento de grano y la mejora de las propiedades mecánicas es ampliamente utilizado en la industria de la metalurgia [247-250], y basado en este efecto se traslada a la aplicación en procesos de soldadura como se menciona a continuación.

### ***2.5.1 Aplicación de campos magnéticos en procesos de soldadura por fusión.***

Dentro de la investigación en el mejoramiento de las características de juntas soldadas se ha observado que el control de los flujos convectivos de la pileta de soldadura puede ayudar a mejorar su microestructura promoviendo el refinamiento de grano, homogenización de la composición química del metal de soldadura y con ello la mejora en propiedades mecánicas de las juntas soldadas [62].

La aplicación de campos magnéticos para el refinamiento de grano en soldadura se ha utilizado en diversos procesos y diferentes aleaciones basados en el análisis de la interacción que puede haber por la corriente inherente al proceso de soldadura y el CME. Esto debido a que el refinamiento de grano de la estructura de soldadura se puede reflejar en la mayor resistencia a la tensión ya que el incremento de la densidad de fronteras de grano al refinar la estructura puede actuar como barrera en la migración de dislocaciones y relacionar su efecto además con la relación de Hall Pech [251]. Lo anterior, se basa además en el efecto que se tiene en los flujos convectivos en el MS durante el proceso de soldadura, ya que al incrementar este por efecto de la AEM mejora las características de una junta solada. La Figura 2.16 muestra las fuerzas y los flujos convectivos que generan estas en el metal líquido. Algunos ejemplos del uso de la AEM en soldadura son el proceso GTAW en juntas de aleaciones de titanio obteniendo una estructura más homogénea con la aplicación de 0.01 a 0.03 T [252], en aleaciones de aluminio los trabajos de Matsuda y col. [253-254] refieren también el refinamiento de grano y eliminación de la porosidad en este mismo proceso con bajas intensidades de CME encontrando que la interacción con 100 G con variaciones de frecuencia entre 5 y 15 Hz es suficiente para mejorar las características del metal de soldadura, ya que al incrementar la intensidad del CME observó que la apariencia superficial ya no es tan buena debido a algunos problemas de socavado.

Por otro lado Pearce y Kerr [24] utilizan adición de inoculantes como Zr y Ti en la soldadura de diferentes aleaciones de aluminio soldando con CME y atribuyen que el efecto de la AEM es que arranca los granos parcialmente fundidos y los arrastra hacia el centro del MS. Ahí, estos pueden servir como sustratos para la nucleación y crecimiento de nuevos granos aun con bajos contenidos de inoculante, coincidiendo esta observación con lo encontrado por Mausavi y col. [255] en una aleación de aluminio AA7020.



**Figura 2.16** Efecto de las fuerzas que afectan la convección en el metal líquido en un proceso de soldadura. Izquierda Fuerzas, derecha convección [256].

En otras aplicaciones de CME durante la soldadura, Chernysh y col. [257] observaron un importante incremento en la tenacidad al impacto en la soldadura de aceros de baja aleación por el proceso de electroescoria con CME de 0.02 T, atribuyendo a que la mejora de esta junta soldada es por el refinamiento de grano.

El uso de CME en soldadura de AI se ha aplicado a AIA con efectos benéficos en términos microestructurales, tal como lo realiza Matsuda y col. [23] en el refinamiento de grano con baja frecuencia (5 a 20 Hz) y bajos CM (hasta 400 G) en depósitos de diferentes electrodos de AIA (304, 310, 316 y 321), correlacionando de manera semejante con los resultados obtenidos por Watanabe y col. [258], en depósitos de la aleación 310S con intensidades de CME de hasta 0.05 T y frecuencia de 0.1 a 10 Hz. Se atribuye el refinamiento de grano al cambio del frente de solidificación de material durante el proceso en presencia de CME hasta frecuencias de 5 Hz.

Por su parte Malinowski y col. [22] observan las diferencias entre campos magnéticos constantes y alternos. La simetría del cordón de soldadura disminuye al incrementar CME constantes mientras que con los CME alternos la simetría mejora con frecuencias a partir de 5 Hz y el refinamiento de grano es mayor con estos campos. Utilizó hasta 40 mT y observó que con el incremento de la velocidad de soldadura y la frecuencia disminuyen estas características. Por otro lado, Villafuerte y Kerr [21] realizaron comparaciones entre la posición del CME en la unión de placas de AIF y AIA de 1 a 4 mm de espesor, mediante el proceso de soldadura GTAW con intensidades de CME de hasta 150 G y variación de frecuencia. Ellos reportan que cual sea la posición del CME tiene similitud en el efecto de refinamiento de grano atribuyendo esto a los cambios de solidificación local del metal de soldadura, pero que la adición de inoculantes en el metal de soldadura como titanio y aluminio promueve una nucleación heterogénea con mayor efecto en el AIF.

Dentro del uso de CME en soldadura, se ha observado que la oscilación del arco eléctrico con este método mejora las características microestructurales del metal de soldadura debido a los cambios en la longitud del arco, los cuales repercuten en incrementos de voltaje locales que cambian el frente de solidificación [259-260]. El uso de esta técnica se ha extendido además en aleaciones base Ni observando que la oscilación magnética del arco eléctrico refina la estructura de grano gracias a estos cambios de solidificación local [18-19].

Otro de los aspectos importantes donde se ha aplicado el uso de CME es en evitar el agrietamiento en caliente de aleaciones de aluminio, tal como lo realizó Xu y col. [261] donde observan que el CME puede evitar este defecto atribuyendo esto a que la fuerza electromagnética impuesta comprime de manera axial al metal de soldadura durante el enfriamiento en el rango de temperatura frágil.

Por otro lado dentro de los efectos benéficos que se han estudiado en la modificación microestructural con influencia de fuerzas externas como la vibración electromagnética del metal de soldadura se ha aplicado en soldadura disímil observando la reducción de la zona de no mezcla en súper-aleaciones, en la cual persiste la segregación elemental que deteriora las propiedades mecánicas de estas juntas soldadas [262], mientras que en AIF se han mejorado las propiedades mecánicas en el proceso GTAW con vibración ultrasónica debido al refinamiento de

grano en el metal de soldadura [263]. Mientras que en procesos como el laser se ha modelado el efecto de la AEM para reducir la porosidad en aleaciones de aluminio [20].

Dentro del estudio de soldadura de AI se hace referencia siempre a las propiedades a la corrosión de juntas soldadas en la ZAT, sin embargo esta información es limitada, ya que en este sentido en la literatura abierta no hay reportes del efecto de la interacción electromagnética en la ZAT limitándose a las observaciones donde se reporta la mejora en la RCI en soldadura de AIA 304 con interacción electromagnética en el proceso GMAW [264].

### ***2.5.2 Transformaciones de fase en estado sólido.***

El uso de campos externos como son campos de esfuerzos, eléctricos o magnéticos puede ayudar a controlar la microestructura de los materiales debido a que estos campos pueden generar cambios selectivos en la energía libre de Gibbs de las fases y cambiar la cinética de algunas reacciones, esto es por la interacción de las fuerzas de Lorentz o bien la fuerza de magnetización [25]. En el caso de las transformaciones de fase en estado sólido, estas involucran fenómenos cinéticos con difusión de especies y se requiere la espontaneidad determinada por el cambio de la energía libre de Gibbs para actuar como fuerza motriz en la reacción [265].

De lo anterior, Cahn [266] observó que un CME permite que la descomposición espinoidal se lleve a cabo en la dirección paralela al sentido de magnetización, efecto conocido como magnetostricción debido a que los cambios en la energía de activación para la transformación de la fase magnética a partir de la fase no magnética obedecen a la dirección de la imposición del CME denominando a esta energía magnetostática. A este efecto se le atribuye la transformación a martensita a partir de la fase paramagnética austenita utilizando en recocido con campos magnéticos de alta intensidad [267-268].

De forma similar Yamamoto y col. [269] atribuyen también que la influencia de la magnetización depende de la composición química de la aleación y su estructura cristalina, refiriendo que la anisotropía magnética de los materiales se ve influenciada con la presencia de CME siendo más fácil la saturación magnética en la dirección paralela a dirección del CME. Por



ejemplo, en aleaciones base Fe con Mn y Cr, se forma perlita alineada en dirección del gradiente magnético, mientras que este efecto no se observa en la aleación conteniendo solo Fe y C [270].

Li y colaboradores [271] observaron que la aplicación de gradientes magnéticos influye de la misma manera en el retardo de la difusión del Zn en el Cu. En materiales paramagnéticos se ha reportado un retardo en la difusión del Cu sobre el Al al aplicar CME estático a alta temperatura [272].

Se ha reportado que la aplicación de CME de alta intensidad proporciona un cambio importante en la energía libre de Gibbs y el mecanismo de difusión elemental en la transformación de fases en aleaciones base Fe [273-282]. El mecanismo planteado se basa en el incremento de la temperatura de transformación, acelerando o disminuyendo la transformación de la fase con menos energía magnética [283].

Del modelo termodinámico que gobierna la transformación de fases en los AID, el total de energías presentes en el sistema, se indica en la ecuación (11) de acuerdo a Hillert y col. [83]:

$$\Delta G_{m_{total}a \rightarrow b} = \Delta G_{químicaa \rightarrow b} + \Delta G_{extraa \rightarrow b} + \Delta G_{magnéticaa \rightarrow b} \quad (11)$$

De la ecuación anterior, las transformaciones de fase se presentan del estado  $a \rightarrow b$ , donde  $a$  es el estado inicial, que corresponde a la fase  $\delta$  durante el enfriamiento y a  $\gamma$  en el calentamiento, y  $b$  la fase transformada.  $\Delta G_{químicaa \rightarrow b}$  corresponde a los cambios de energía libre de Gibbs dependientes de la composición química y temperatura. La  $\Delta G_{extraa \rightarrow b}$  corresponde al exceso de energía no magnética en el sistema dependiente de la composición y los gradientes de energía inducidos por heterogeneidades en la microestructura. Mientras que  $\Delta G_{magnéticaa \rightarrow b}$  considera dos tipos de energía libre actuando en el sistema en presencia de un campo magnético externo los cuales se representan en la ecuación (12) de acuerdo a la revisión en el procesamiento electromagnético de materiales [25, 273-274, 278, 284-285].

$$\Delta G_{magnéticaa \rightarrow b} = \Delta G_{magnéticainternaa \rightarrow b} + \Delta G_{magnéticaexternaa \rightarrow b} \quad (12)$$

Donde la  $\Delta G_{magn\acute{e}tica\ interna\ a\rightarrow b}$  se refiere a los cambios de estado magnético de una fase, es decir de estado ferromagnético a paramagnético o viceversa, y  $\Delta G_{magn\acute{e}tica\ externa\ a\rightarrow b}$  es el cambio de energía libre por la presencia de un CME en el procesamiento de materiales.

### CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

#### 3.1 Materiales: Metal base y metal de aporte.

El metal base (MB) utilizado fue placa de 6.35 x 150 mm de un acero inoxidable dúplex Outokumpu 2205 con designación correspondiente a la UNS-31803/AISI-2205. Este material se procesó, de acuerdo al historial del proveedor, rolado en caliente con tratamiento térmico de recocido con un acabado final de desoxidado.

La Tabla 3.1 lista la composición química nominal del MB de acuerdo a la norma ASTM A 240M-04 [286] la reportada por el proveedor. Para verificar esta información una muestra de MB fue analizada por espectroscopia de emisión óptica en el laboratorio Metaltest Inc. y el resultado del análisis también se incluye en la Tabla 3.1.

Como metal de aporte se utilizó alambre sólido de 1.2 mm de diámetro de una aleación FSH Welding Group 2209 con designación AWS ER-2209. La composición química se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla3.1 Composición química de metal base y metal de aporte (% en peso).

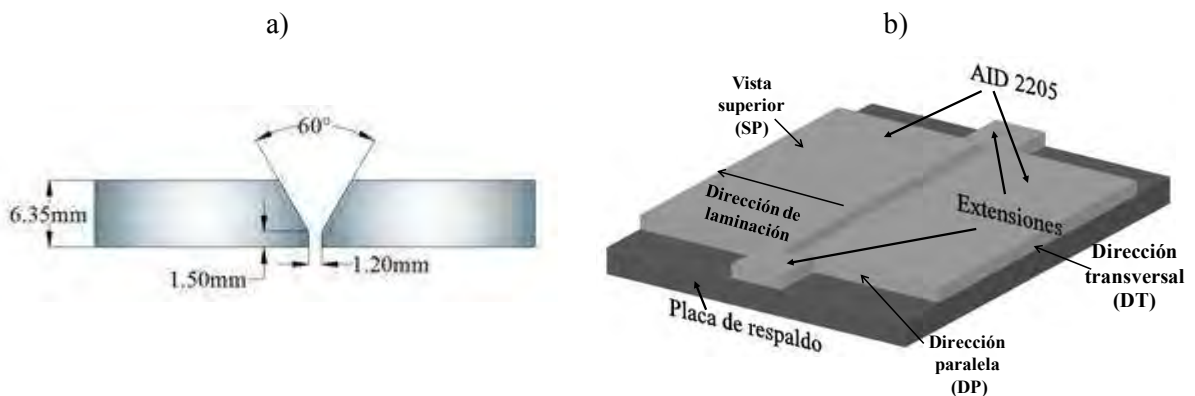
Material	C	P	Si	Ni	Cu	N	Mn	S	Cr	Co	Mo	Fe
2205 Proveedor	0.016	.0021	0.400	5.720	0.150	0.170	1.370	0.001	22.420	0.240	3.130	Bal.
2205 METALTEST	0.030	.021	0.413	5.62	0.149	---	1.353	0.007	22.94	0.223	3.015	Bal.
UNS S31803 A 240M-04	0.030 max.	0.030 max.	1.00 max.	4.5- 6.5	----	0.08- 0.20	2.00 max.	0.020 max.	21.00- 23.00	---	2.50- 3.50	Bal.
ER-2209 AWS	0.030 max	0.030 max	0.90 max	7.50- 9.50	0.75 max	0.08- 0.20	0.50- 2.00	0.03 max	21.50- 23.50	---	2.50- 3.50	Bal.
ER-2209 Proveedor	0.012	0.02 max.	0.50	8.80	0.10	0.14	1.75	0.01 max,	23.00	---	3.20	Bal.

Se observa que la composición química del MB de acuerdo a MetalTest Inc, se encuentra dentro del rango de composición química al observar la designación estándar ASTM A 240M-04, en este mismo sentido, el metal de aporte ER-2209 se encuentra dentro de los rangos de la designación AWS, por lo que los resultados de la investigación aseguran un correcto análisis.

### 3.2 Proceso de soldadura.

Para llevar a cabo la unión de las plaacas, se utilizó el proceso de soldadura con protección de gas y electrodo metálico consumible (por sus siglas en inglés GMAW), con el cual se unieron placas con dimensiones de 6.35 x 70 x 150 mm de la aleación 2205 con preparación en simple  $\nabla$ ” como se muestra en la Figura 3.1a. Se utilizó corriente directa y electrodo positivo (CD-EP). El proceso se realizó de manera semiautomatizada acoplando la antorcha a un motor de velocidad variable para el desplazamiento constante. Las características de la máquina son de una capacidad de 300 A, con una eficiencia aproximada al 75%, voltaje a circuito abierto de 50 V y rangos de trabajo de 0 a 40 V.

Se adaptaron placas de extensión para el comienzo y el final del arco en el proceso de soldadura con la finalidad de obtener un cordón integro a lo largo de las juntas soldadas con una placa de respaldo de acero al carbono como se ilustra en la Figura 3.1b. Previo a la soldadura se realizó una limpieza mecánica con un cepillo de cerdas de acero inoxidable para evitar inclusiones no metálicas que no correspondan a los materiales en el estudio.



**Figura 3.1** a) Preparación en simple V de las juntas soldadas, b) diagrama esquemático de la preparación de placas de acuerdo al sentido de laminación.

Como gas de protección se utilizaron las mezclas de gases:

- 98% Ar + 2% O<sub>2</sub> (M1). Este porcentaje de O<sub>2</sub> en el gas de protección proporciona una mejor estabilidad del arco eléctrico para la transferencia metálica, mayor fluidez al metal líquido de soldadura y con ello una mejor penetración gracias a una mejor ionización del gas para generar el plasma en el arco eléctrico [287].
- 97% Ar + 3% N<sub>2</sub> (M2). Mezcla que es recomendada para realizar una soldadura de AID con un mejor balance de fases en el metal de soldadura [93-94, 98-99].

Los campos electromagnéticos externos (CEME) se indujeron en forma axial mediante el uso de una fuente de poder de amperaje variable y la colocación de una bobina alrededor de la junta, paralela a la antorcha en la dirección de avance, como se aprecia en la Figura 3.2a. La Figura 3.2b muestra las dimensiones de la bobina utilizada, mientras que en la Figura 3.2c puede observarse el perfil transversal del arreglo experimental. La densidad de flujo magnético se midió con un dispositivo de efecto Hall, que consiste de una laminilla delgada de un material semiconductor por el que pasan las líneas de flujo a través de sus costados y mediante un dispositivo electrónico traduce esta señal. Las intensidades de CEME fueron 0, 3, 6, 9, 12 y 15 mT, los cuales se aplicaron a las soldaduras en donde se utilizó la mezcla de gas de protección M1.

Las variables operativas del proceso de soldadura se muestran en la Tabla 3.2. Se ajustaron para realizar la unión de las placas en un solo paso de soldadura, con una transferencia de calor de aproximadamente 1.4 kJ/mm calculado de acuerdo a la ecuación (13), donde la eficiencia,  $\eta$ , es considerada de acuerdo a cálculos previos realizados por Lu y Kou en aluminio con variaciones 75 a 80% [288] y a DuPont y Marder en depósitos de acero inoxidable austenítico sobre acero al carbono con variaciones en eficiencias de 75 a 89% [289]. En ambas referencias se consideró lo observado por los autores cuando se utilizan corrientes y voltajes similares a los descritos para este trabajo de investigación.

$$Q = \eta \frac{EI}{V} \quad (13)$$

Donde:

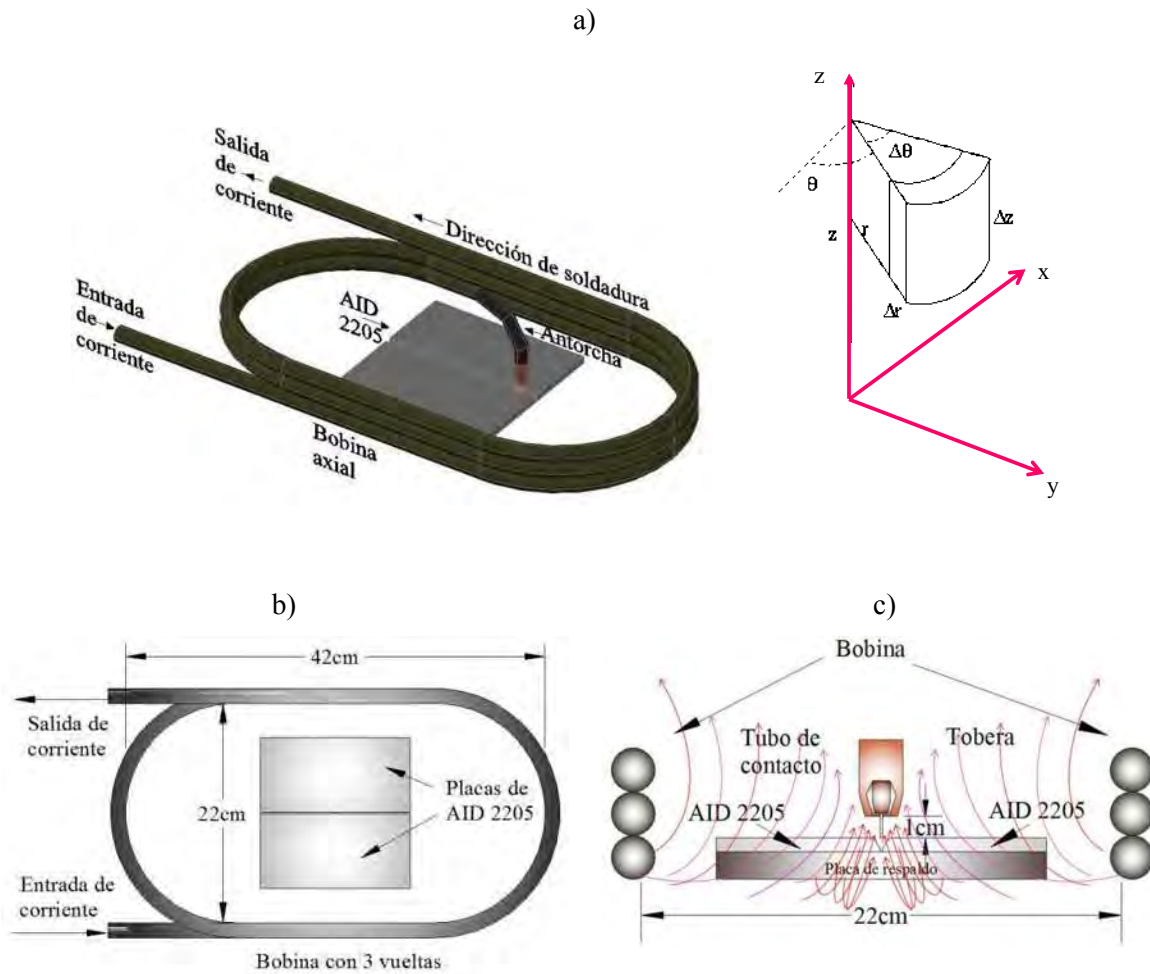
$Q$ .- Aporte térmico, J/mm

$\eta$ - Eficiencia del proceso de soldadura GMAW 75%

$E$ - Voltaje, V

$I$ - Corriente, A

$V$ - Velocidad de avance de la antorcha, mm/s



**Figura 3.2** Arreglo experimental. a) Vista en 3 dimensiones de la configuración del experimento y sistema de coordenadas cilíndricas, b) dimensiones de la bobina y c) perfil transversal del arreglo experimental donde las flechas indican la dirección de las líneas de flujo magnético.

**Tabla 3.2** Variables operativas del proceso de soldadura. El calor de aporte fue estimado con 75 % de eficiencia para el proceso.

Condición de soldadura	Corriente (A)	Voltaje (V)	Velocidad de alimentación del electrodo (mm/s)	Distancia libre del electrodo (mm)	Flujo de gas (L/min)	Velocidad de soldadura (mm/s)	Calor aportado (kJ/mm)
0 mT	248	27.5	160	10	17	3.6	1.420
3 mT	240	27.5	160	10	17	3.6	1.375
6 mT	246	27.5	160	10	17	3.6	1.409
9 mT	244	27.5	160	10	17	3.6	1.397
12 mT	244	27.7	160	10	17	3.6	1.408
15 mT	236	27.5	160	10	17	3.6	1.352
3 % N <sub>2</sub>	226	29	160	10	17	3.6	1.365

Este arreglo experimental permaneció durante la transferencia de metal en el proceso de soldadura para mantener un campo magnético constante. Con esto se logró la interacción entre el campo magnético inherente al proceso de soldadura y el CME aplicado.

La inducción del CEME se mantuvo durante 60 segundos posterior al proceso de soldadura, estimando que después de este tiempo, las transformaciones a alta temperatura han terminado, principalmente en la ZATAT, basando esta suposición en el modelo empírico de Lindblom y col. [85], con las ecuaciones (4) y (5) presentadas en el Capítulo 2, utilizando  $K = 22.52 \text{ J/mm}^2\text{s}^{1/2}$ .

### 3.3 Caracterización macroestructural de las juntas soldadas.

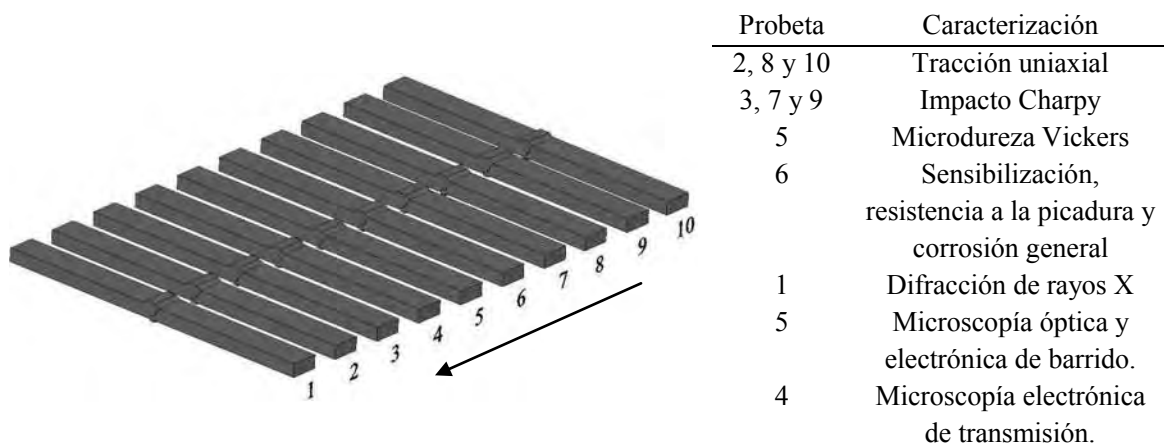
#### 3.3.1 Apariencia superficial.

Para la valoración superficial de las juntas se soldadas se llevó a cabo una inspección visual, con la cual se buscaron defectos tales como socavados, falta o exceso de penetración,

salpicaduras y macrogrietas. Esto con la finalidad de obtener soldaduras con una apariencia aceptable.

### 3.3.2 Análisis de la sección transversal de las juntas soldadas.

Este análisis consta de evaluar las características de las diferentes zonas de las uniones limitándose este aspecto solo a la apariencia macroestructural y detalles de la sección transversal de las juntas soldadas. Esta evaluación se llevó a cabo tras realizar cortes transversales de 1.25 cm de ancho de las juntas soldadas con una sierra cinta. Las piezas seleccionadas fueron destinadas para los diferentes estudios en este trabajo de investigación como se muestra en la Figura 3.3. La caracterización microestructural, mecánica y electroquímica se llevó a cabo en secciones equivalentes en posición para cada soldadura.



**Figura 3.3** Cortes transversales para las diferentes caracterizaciones de las juntas soldadas. La flecha indica la dirección de soldadura.

Se tomó la probeta 5 para observar y analizar las dimensiones de las diferentes zonas de la unión, zona de fusión (ZF) y zona afectada térmicamente de alta (ZATAT) y baja temperatura (ZATBT). Para delimitar las diferentes zonas en la unión, se llevó a cabo un ataque electroquímico en una solución acuosa con 20 % NaOH aplicando un voltaje constante de 6 V con una fuente de poder durante 40 segundos y usando como cátodo una lámina de acero inoxidable 304.



Para calcular el porcentaje de dilución en las soldaduras, se realizaron mediciones mediante la ayuda del software AutoCad, delimitando cada una de las diferentes zonas y tomando en cuenta las relaciones de área de cada región como lo muestra la Figura 3.4. La estimación el análisis del porcentaje de metal base fundido se llevó a cabo de acuerdo a la ecuación (14), considerando la dimensión inicial de la configuración de las juntas.

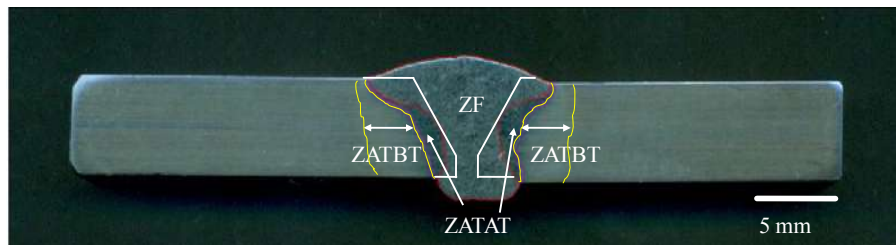
$$\% MB_F = \frac{A_T - G_I}{A_T} \quad (14)$$

Donde:

$MB_F$ - Metal base fundido

$A_T$ - Área total de la zona de fusión (ZF).

$G_I$ - Área correspondiente a la geometría inicial de las juntas en preparación de simple V correspondiendo a las medidas indicadas en la Figura 3.1a.



**Figura 3.4** Medición de las regiones involucradas en la zona de soldadura. Las líneas blancas delimitan la configuración inicial de las juntas.

Para determinar la eficiencia del proceso de soldadura en términos de metal de aporte depositado en cada condición, se llevó a cabo la relación de metal de aporte depositado contra metal transferido de acuerdo a la ecuación (15). Esta relación fue una constante en todos los experimentos.

$$\eta = \frac{(A_T - G_I)(3.6 \text{ mm/s})}{M_T} \times 100 \quad (15)$$

Donde:

$$M_T = \left( \frac{(\phi_{electrodo})^2 \pi}{4} \right) (v) \quad (16)$$

$\phi_{electrodo}$ - Diámetro del electrodo = 1.2 mm

$v$ - Velocidad de alimentación del electrodo = 160 mm/s

Por lo tanto resulta un valor constante para  $M_T$ :

$$M_T = \left( \frac{(1.2mm)^2 \pi}{4} \right) (160 mm/s) = 180.95 mm^3/s$$

La diferencia  $A_T - G_I$  representa el área de la sección de la soldadura con metal de aporte depositado, la cual solo tiene que ser multiplicada por el avance de la antorcha en 1 segundo ( $V = 3.6 mm/s$ ) para determinar su volumen total en relación al transferido en este mismo tiempo, estimando así la eficiencia del proceso ( $\eta$ ) con y sin la aplicación de campos magnéticos.

Por otro lado, se realizaron los cálculos empíricos del  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$  con las ecuaciones (1) y (2) con la finalidad de evaluar el resultado del contenido de fase  $\delta$  con el metal de aporte utilizando el diagrama WRC-1992 [68] con los valores de la composición química mostrada en la Tabla 2.1 y los valores del porcentaje de metal base disuelto calculados con la ecuación (13).

### 3.4 Caracterización microestructural.

La caracterización microestructural del MB y las juntas soldadas se realizó utilizando difracción de rayos-X (DRX), microscopía óptica convencional (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET). Con estos análisis se evaluaron los efectos presentes en las diferentes condiciones de soldadura para correlacionar los resultados con el comportamiento mecánico y electroquímico de las juntas soldadas. El detalle de la metodología seguida en esta caracterización se presenta a continuación.

### 3.4.1 Difracción de rayos-X.

Se llevaron a cabo experimentos de DRX para identificar las fases presentes en el MB en condición de llegada. Este análisis se realizó en la sección plana de la laminación. Para la preparación, se realizó un desbaste burdo con un cortador hasta una profundidad de 3.5 mm, posteriormente se utilizó papel de carburo de silicio de diferentes granulometrías hasta una granulometría de 1500. Se utilizó un portamuestras con dimensiones 4 x 4 x 1 cm. Las condiciones de la corrida se muestran en la Tabla 3.3, las cuales se consideraron de acuerdo al análisis realizado por Jiménez y colaboradores [290].

**Tabla 3.3** Condiciones de la corrida de difracción de rayos X.

<b>2θ Inicial (°)</b>	<b>2θ Final (°)</b>	<b>Voltaje (kV)</b>	<b>Amperaje (mA)</b>	<b>Paso (°)</b>	<b>Incremento (°/s)</b>	<b>Apertura de filtros</b>
30	120	25	20	3	0.1	0.6, 0.6, 6

Los datos adquiridos fueron indexados con ayuda del software Match introduciendo al análisis los elementos principales que componen las fases posibles de este material y con apoyo de las tarjetas cristalográficas de la base de datos.

### 3.4.2 Microscopía óptica.

Se realizaron cortes del MB en dirección paralela (DP), transversal (DT) y en la sección plana (SP) al sentido de laminación. Mientras que de las muestras soldadas se utilizó la probeta 5 de la Figura 3.3 para cada condición de soldadura.

#### *3.4.2.1 Preparación metalográfica.*

Se llevó a cabo una preparación metalográfica convencional de las piezas del MB y las soldaduras mediante el uso de papeles de carburo de silicio de diferentes granulometrías para desbaste burdo llegando hasta el uso de pasta de diamante de 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$  y finalmente una limpieza de las muestras con etanol en una tina ultrasónica. Posteriormente, se realizó un ataque electroquímico con una solución acuosa al 20% de NaOH diluido en agua destilada por un tiempo de 15 segundos y 6 V utilizando como cátodo placa de acero inoxidable 304. Este ataque electrolítico genera un contraste de fases provocando que la fase de ferrita se vea de color oscuro mientras que la austenita se mantiene en un color más claro [291].

Utilizando la misma configuración de ataque electrolítico, se utilizó una solución acuosa con 1M de HCl y 10 N de KOH, 5V por 5-6 s, con la finalidad de revelar los bordes de grano de las fases  $\gamma$  y  $\delta$  además de identificar la presencia de fases detrimentales. Este electrolito contrasta con un tono verde a los nitruros de cromo y café muy oscuro a la fase  $\sigma$  y a los carburos de cromo, siempre y cuando existan en gran cantidad y sean de un tamaño suficientemente grande para ser detectados con esta técnica [292-293].

Una vez obtenido el resultado del ataque electrolítico en las muestras de MB y de las probetas de las diferentes condiciones de soldadura, se observaron en el MO y se adquirieron imágenes digitalizadas de las diferentes regiones de las muestras de MB y las juntas soldadas para su posterior análisis.

#### *3.4.2.2 Análisis microestructural por microscopía óptica convencional.*

De las imágenes digitales obtenidas a partir de las muestras del MB y de las diferentes condiciones de soldadura, con ayuda de software SigmaScan Pro5 se realizaron mediciones de tamaños de grano ferrítico y austenítico en el MB, mientras que en las juntas soldadas este análisis solo se centró en el tamaño de grano ferrítico en la zona de soldadura, abarcando la ZATAT y MS, ya que por las diferentes morfologías de la fase  $\gamma$  es difícil determinar un tamaño de grano promedio.

Por otro lado, con la ayuda del software AutoCad, se determinó la relación de área que ocupa la fase  $\gamma$  tanto en el MB como en las diferentes regiones de la soldadura. Con esta cuantificación se generaron histogramas de la variación de fase  $\gamma$  para cada región en las diferentes condiciones de soldadura.

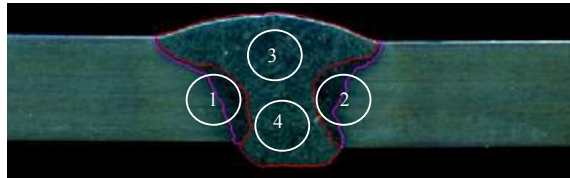
### ***3.4.3 Microscopía electrónica de barrido.***

Para observar la microestructura en el MEB, estas fueron atacadas electrolíticamente con una solución acuosa al 10 N KOH, 6 V y tiempos de 5 a 9 segundos. El estudio realizado se basó en el análisis de imágenes capturadas en modo de electrones secundarios revisando a detalle las morfologías de la fase  $\gamma$  en el MS y en la ZATAT. Además, para obtener la variación de la composición de fases de manera semicuantitativa en el MB y en las regiones de interés de las diferentes muestras soldadas, se realizaron análisis elementales puntuales por espectroscopía de rayos X por dispersión de la energía (EDX por sus siglas en inglés) y mapeos elementales. Este análisis resalta a detalle la morfología y composición química elemental de las fases presentes en el MB y en las juntas soldadas en sus diferentes regiones.

### ***3.4.4 Microscopía electrónica de transmisión.***

La preparación de las muestras para microscopía electrónica de transmisión (MET), se realizó en un corte de la sección transversal del MB y las juntas soldadas de 500  $\mu\text{m}$  de espesor, con un disco de diamante de alta concentración. De los cortes obtenidos, las muestras fueron desbastadas hasta aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  con papel de carburo de silicio de granulometría 600, para luego seccionar discos de 3 mm de diámetro. En la Figura 3.5 se observan las regiones de donde fueron adquiridas las muestras para el análisis de la ZAT y del MS. Una vez obtenidos dichos discos se desbastaron hasta lograr espesores de alrededor de 20 a 30  $\mu\text{m}$  con papel de carburo de silicio de granulometría 1000 y 1500. Posterior a esto, se realizó un electropulido de la muestra con un equipo de doble chorro a  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  y 40 V utilizando como electrolito una solución al 10 % de ácido perclórico diluido en metanol. El análisis de las muestras se llevó a cabo con las

técnicas de campo claro, alta resolución y EDX. Las imágenes obtenidas fueron procesadas con el uso del software DigitalMicrograph.



**Figura 3.5** Secciones consideradas para los discos de 3 mm de diámetro de la ZAT (1 y 2) y ZF (3 y 4) para la caracterización por MET.

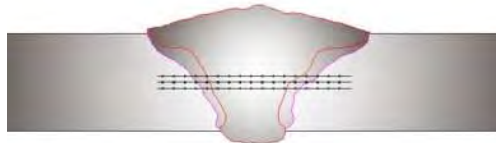
### 3.5 Caracterización mecánica.

Los ensayos mecánicos realizados se hicieron en diferentes muestras que representan tanto al MB en condición de llegada como a las probetas después del ciclo térmico de soldadura en las diferentes condiciones utilizadas. Estas pruebas sirven para correlacionar la microestructura obtenida con su desempeño mecánico. Estos ensayos se basaron en el análisis de perfiles de microdureza Vickers, ensayos de tracción uniaxial y de tenacidad a la fractura mediante ensayos de impacto Charpy. La descripción del modo de caracterización se describe a continuación para cada prueba.

#### 3.5.1 Evaluación de microdureza Vickers.

Para las mediciones de microdureza Vickers (HV), se utilizaron las muestras caracterizadas microestructuralmente tanto del MB como de las juntas soldadas. Las mediciones se realizaron aplicando una carga de 100 g durante 15 s, de acuerdo a la norma ASTM E384-99 [294]. En el MB se realizaron 10 mediciones en forma diagonal en las diferentes caras de acuerdo a la dirección de laminado con separación entre ellas de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . Mientras que para las juntas soldadas, se hicieron barridos en la sección transversal en la unión soldada como se ilustra en la Figura 3.6. La distancia entre indentaciones fue de 200  $\mu\text{m}$  en tres líneas paralelas

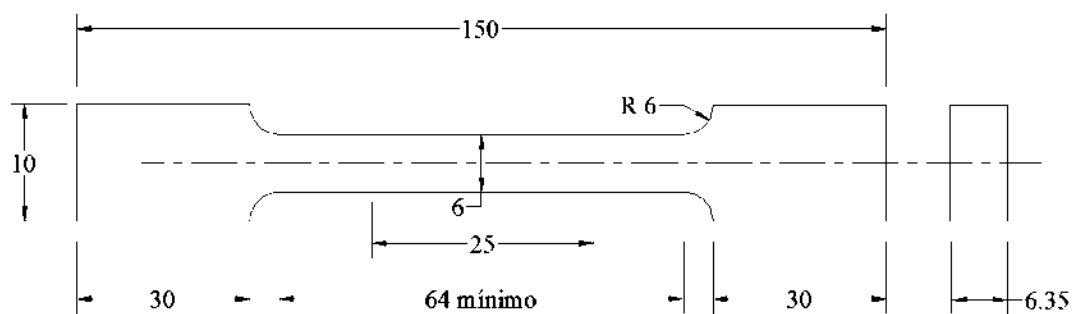
a la altura media de la soldadura con una separación de 200  $\mu\text{m}$  entre línea. Es decir, se realizó un barrido en un ancho de aproximadamente 400  $\mu\text{m}$  en la sección transversal de la unión soldada, con la finalidad de poder valorar con esto una mayor área y generar perfiles de microdureza promedio representativa del centro de la junta y determinar el efecto de las diferentes condiciones de soldadura.



**Figura 3.6** Barrido de microdureza  $\text{HV}_{100}$  realizado a las soldaduras.

### 3.5.2 Ensayos de tracción uniaxial.

Se llevaron a cabo ensayos de tracción uniaxial en probetas rectangulares en el MB en condición de llegada y en probetas de las juntas soldadas de acuerdo a la recomendación de la norma ASTM E8/E8M [295]. Las probetas se maquinaron con la configuración y dimensiones que se ilustran en la Figura 3.7 considerando las subdimensiones para especímenes planos. La zona de soldadura en las probetas correspondientes equivale a zona de la sección reducida.



**Figura 3.7** Probetas para ensayo de tracción uniaxial de acuerdo a norma ASTM E8/E8M [295], dimensiones en mm.

Para los ensayos del MB se tomaron probetas correspondientes al sentido de laminación y al sentido transversal. Por otro lado, las probetas ensayadas de las juntas soldadas con esta prueba, fueron tomadas de cortes equivalentes en las posiciones 2, 8 y 10 de acuerdo a la Figura 3.3. Todas las pruebas se realizaron en una maquina universal Zwick/Roell Z100 con una capacidad de 100 kN. La velocidad de avance del cabezal fue de 0.016 mm/s. Además, se tomaron micrografías en la dirección del ensayo de tracción uniaxial de la zona de fractura en el MO y se observaron los detalles de la fractura en el MEB.

### ***3.5.3 Ensayo de tenacidad al impacto.***

La evaluación de la tenacidad a la fractura se llevó a cabo mediante ensayos de impacto Charpy en probetas rectangulares en el MB en condición de llegada y en probetas de las juntas soldadas de acuerdo a la recomendación de la norma ASTM E23-02a [296] utilizando las subdimensiones de viga simple Tipo A para especímenes planos de 5 mm de espesor.

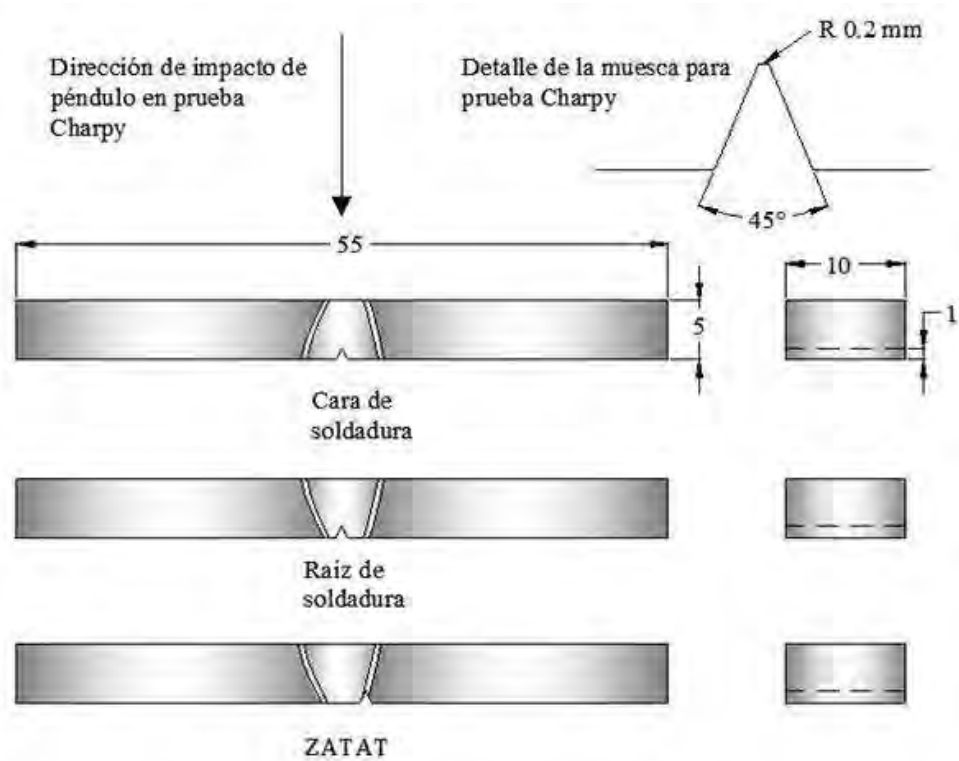
Las probetas tanto del MB como de las juntas soldadas fueron maquinadas con la configuración y dimensiones como se ilustra en la Figura 3.8, donde las probetas para impacto del MB tuvieron la misma morfología que las que se muestran de las juntas soldadas, aunque en estas últimas se realizó la muesca en la cara y raíz de la soldadura y la ZATAT para evaluar el efecto de la microestructura sin y con CEME en las diferentes regiones de la junta soldada. Para ubicar el maquinado de la muesca, las piezas fueron desbastadas con papel de carburo de silicio hasta una granulometría de 1200 y atacadas electroquímicamente con la solución de 20 % NaOH y 6 V durante 10 s.

Para los ensayos del MB se tomaron probetas correspondientes al sentido de laminación y al sentido transversal. Por otro lado, las probetas ensayadas de las juntas soldadas con esta prueba, fueron tomadas de cortes equivalentes en las posiciones 3 y 9 para la soldadura y 7 para la ZATAT de acuerdo a la Figura 3.3.

Todas las pruebas se realizaron a  $-40\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  de acuerdo a la Norma ASTM 923 A [297], para lo cual los valores mínimos aceptables de energía absorbida en esta prueba en especímenes escalados a subdimensiones para el MB, el MS y la ZATAT son 27, 27 y 17 J



respectivamente. Cercano a esta temperatura se ha observado una disminución importante en la tenacidad a la fractura en juntas soldadas [5, 63, 113, 151-153]. Para este ensayo se mantuvieron las muestras en una cámara frigorífica a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 8 horas y para alcanzar la temperatura de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  permanecieron a temperatura ambiente. En el momento que se alcanzó la temperatura deseada, la cual fue monitoreada con un medidor de temperatura infrarrojo, se realizó la prueba en una maquina con péndulo Charpy con una capacidad de 358 J.



**Figura 3.8** Configuración y posición de muesca para probetas de impacto Charpy.

De los resultados obtenidos se realizó la comparación del MB en condición de llegada en términos de la tenacidad a la fractura por impacto (energía absorbida) comparando la condición inicial del MB con las diferentes regiones de las juntas soldadas. Los detalles de las fracturas fueron observadas en el MEB.

### **3.6 Caracterización electroquímica.**

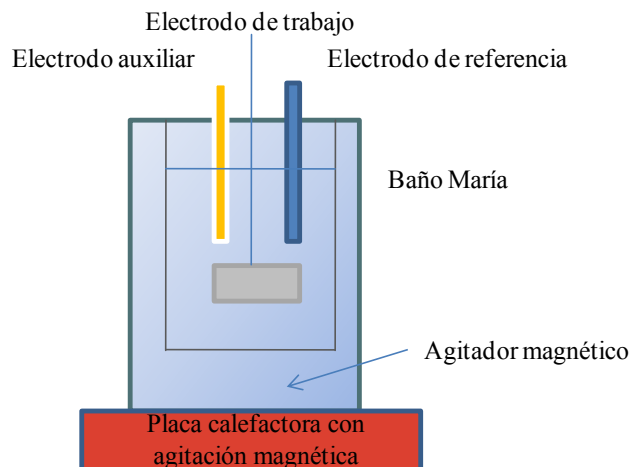
Para evaluar el comportamiento electroquímico del MB en condición de llegada y de las probetas soldadas en las diferentes condiciones, se realizaron ensayos que determinan la resistencia a la corrosión localizada intergranular y por picaduras. Estos ensayos permiten relacionar el efecto del ciclo térmico y las transformaciones microestructurales con la resistencia a la corrosión de las soldaduras.

Las probetas utilizadas de las juntas soldadas, se tomaron de regiones equivalentes correspondientes a la posición 6 de la Figura 3.3, las cuales son adyacentes a las probetas utilizadas para el análisis microestructural.

A las muestras metálicas, que sirvieron como electrodo de trabajo se les conectó un alambre de cobre en la cara posterior para hacer la conexión eléctrica al potencióstato y se embebieron en resina epóxica, para evitar la formación de par galvánico entre la muestra y el conductor. Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos con un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia, una barra de grafito como electrodo auxiliar y las muestras embebidas como electrodos de trabajo. Para mantener una temperatura específica constante durante las pruebas se usó una placa calefactora como lo muestra la Figura 3.9. El equipo utilizado para estas pruebas fue un Potencióstato/Galvanostato Princeton Applied Research EG&G 273 A controlado por software comercial a través de una computadora personal.

Antes de llevar a cabo cada una de las pruebas, las superficies de las muestras se desbastaron con papel de carburo de silicio hasta granulometría 1200, se enjuagaron con agua y se desengrasaron con acetona de grado reactivo.

Al final de los ensayos electroquímicos de resistencia a la corrosión intergranular (RCI), resistencia a la corrosión por picadura (RCP) y análisis de la temperatura crítica de picado (TCP), se llevaron a cabo análisis de la superficie con MO y MEB para documentar el daño producido a las muestras.



**Figura 3.9** Diagrama esquemático para el análisis electroquímico de CIG, RCPP y TCP.

### 3.6.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión intergranular.

Para evaluar la resistencia a la corrosión intergranular (CIG), se determinó el grado de sensibilización (GDS) de las probetas. Para ello se utilizó la técnica de reactivación electroquímica potenciocinética de doble ciclo (DL-EPR, por sus siglas en inglés). Con esta técnica se mide la relación  $I_r/I_a$ , donde  $I_r$  es el valor del pico máximo de la corriente anódica en la reactivación, mientras que  $I_a$  es el valor del pico máximo en la corriente anódica en la activación, como se muestra en la Figura 3.10. Esta técnica la utilizó Majidi y Streicher para medir el grado de sensibilización de un acero inoxidable austenítico 304 [211]. Se utilizó primeramente como electrolito la solución de 0.5 M  $H_2SO_4$  + 0.01 M KSCN, con una velocidad de barrido de 1.67 mV/s a 30°C, pero debido a dispersión en los resultados de GDS, se decidió cambiar las variables del método: un electrolito más agresivo, cambio en la velocidad de barrido y cambio en la temperatura.

Teniendo en consideración los antecedentes presentados en la revisión de la literatura, se hicieron pruebas DL-EPR en el MB con los electrolitos que se muestran en la Tabla 3.4. Los ensayos fueron realizadas a  $30 \pm 1$  °C. Las dimensiones de la región expuesta al electrolito en las pruebas preliminares en el MB fue de 1 cm<sup>2</sup>.

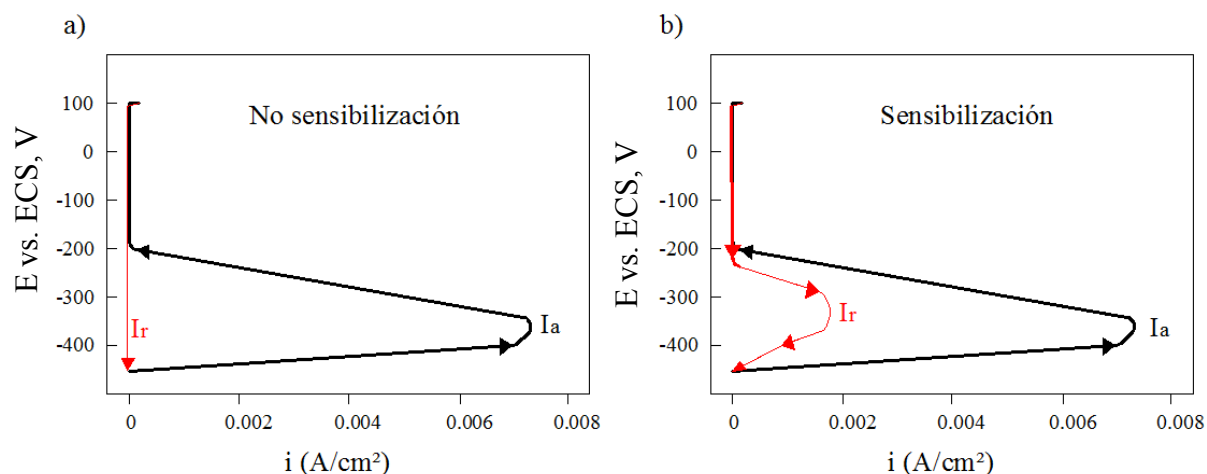


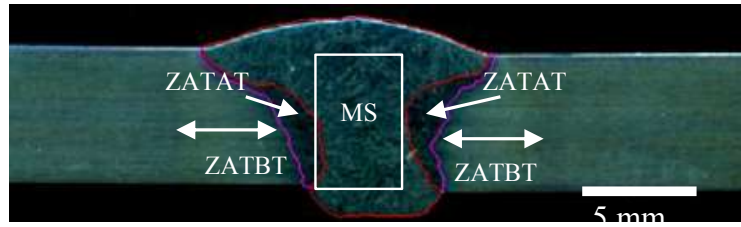
Figura 3.10 Representación de las curvas DL-EPR en materiales a) no sensibilizado y b) sensibilizado.

Tabla 3.4 Condiciones experimentales preliminares de la prueba DL-EPR para el MB.

Electrolito	Composición Química	Referencia	Velocidad de barrido (mV/s)
1	2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01 M KSCN + 0.5 M NaCl	[198, 213]	1.67
2	2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 M HCl	[216]	1.67
3	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01 M KSCN	Modificada de [211]	1.67
4	2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 M HCl	[216]	1

Una vez establecidas las condiciones de velocidad de barrido y el electrolito, el área expuesta del MB se aproximó a las áreas expuestas para el análisis de las muestras soldadas con áreas aproximadas a 4 x 6 mm, similares a las que se presentan en la sección transversal de una soldadura.

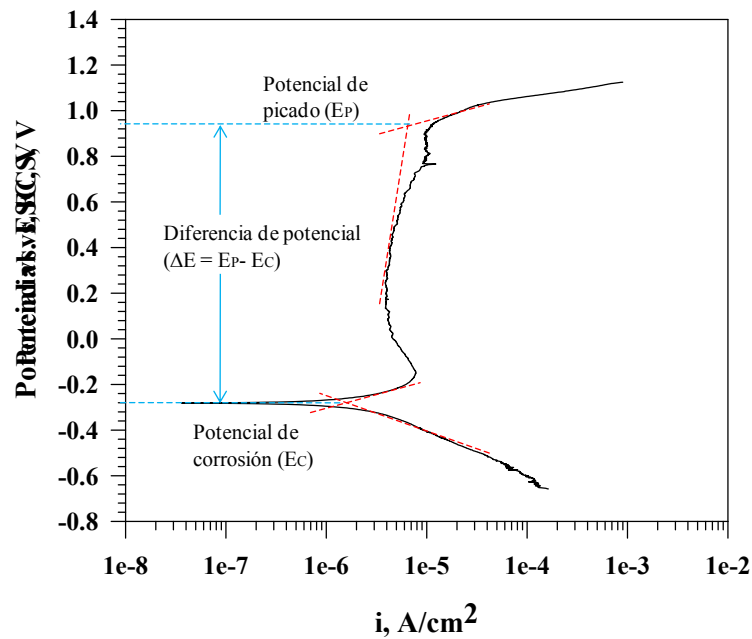
Durante el análisis, se expusieron solo las áreas de las juntas con las características específicas del resultado del proceso de soldadura, como se muestra en la Figura 3.11. La polarización potenciodinámica se llevó a cabo desde el potencial de circuito abierto hasta 200 mV vs ECS con una velocidad de barrido de 1 mV/s. La Figura 3.9 muestra la configuración del experimento.



**Figura 3.11** Secciones consideradas para el análisis electroquímico de GDS, RCP y TCP de la ZATAT y MS Y ZATBT.

### 3.6.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión localizada por picadura.

Las pruebas de RCP se realizaron aplicando polarización potenciodinámica en una solución de 3.5 % en peso de NaCl a temperatura de  $40 \pm 1$  °C utilizando la misma configuración de celda electroquímica esquematiza en la Figura 3.9. El sobrepotencial catódico aplicado fue de 300 mV y se aplicó la polarización potenciodinámica en dirección anódica a una velocidad de 0.833 mV/s, hasta que se alcanzó el potencial de picadura asociado a una densidad de corriente anódica mayor o igual a  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  como lo determina do Nascimento y col. [227] y se ilustra en la Figura 3.12.



**Figura 3.12** Determinación de  $E_p$  y  $E_c$  en una curva potenciodinámica.

El experimento fue basado en la norma ASTM G48-99a [298], modificando el electrolito. Por medio de MO y MEB se observaron a detalle las regiones donde se encontraron picaduras metaestables analizando la composición química de las fases donde se generó el daño.

### ***3.6.3 Evaluación de la temperatura crítica de picadura en agua de mar.***

Una vez obtenidas las curvas de polarización en la solución 3.5 % en peso NaCl para las diferentes condiciones de soldadura y el MB, se evaluó la TCP con la técnica de cronoamperometría, la cual consiste en aplicar una polarización potencioestática durante un tiempo determinado. Se aplicó un potencial de 750 mV vs. ESC, ya que este valor de potencial se encuentra dentro de la región pasiva de las curvas potenciodinámicas de RCP basados en la norma ASTM G150-99 [299]. La celda electroquímica, con agua de mar natural (pH = 8.2) como electrolito fue colocada en un baño María para control de la temperatura la cual se incrementó a una velocidad de  $\sim 1$  °C/minuto, desde temperatura ambiente, 28 °C, hasta la TCP, la cual fue establecida al alcanzarse una densidad de corriente de al menos  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . El experimento se realizó usando la configuración mostrada en la Figura 3.9. Además, al finalizar cada ensayo se realizó un análisis con MO para observar el ataque producido en la superficie de las muestras y verificar la fase que sufre mayor daño.

### ***3.6.4 Evaluación de la corrosión generalizada mediante cronoamperometría.***

Para determinar la cantidad de metal disuelto por polarización potencioestática anódica se consideró la disolución elemental y global de las juntas soldadas. Se realizaron pruebas de polarización potencioestática de las cuales se obtuvieron las cronoamperometrías, a un potencial de 1050 mV vs ESC utilizando la misma configuración de celda electroquímica de la Figura 3.9 y como electrolito la solución  $2\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{M HCl}$  a  $30 \pm 1^\circ \text{C}$  por 30 minutos.

De las cronoamperometrías resultantes de la polarización potencioestática, se determinó la cantidad de carga eléctrica asociada a la disolución del metal (área bajo la curva). Con estos resultados y las leyes de Faraday [300], ecuación (17), se determinó la cantidad de masa metálica

disuelta en dicho proceso, que aunque no es una prueba estandarizada puede ayudar a determinar el comportamiento electroquímico general de las diferentes zonas de la junta soldada, considerando a los principales elementos de aleación Fe, Cr, Ni y Mo con valencias 2, 3, 2 y 6, respectivamente.

$$m_i = \frac{QM}{v_e F} \quad (17)$$

donde:

$m_i$  - Masa transferida o disuelta, (g).

$Q$  - Carga eléctrica, (C).

$M$  - masa molecular elemental, (g/mol).

$v_e$  – valencia del elemento en la reacción.

$F$  – Constante de Faraday = 96 487 C/mol.

Con el microscopio óptico estereográfico se analizó el detalle de profundidad de daño en las muestras después de la polarización potenciostática considerando que se produjo corrosión generalizada. Esto permite por efecto de borde y profundidad evaluar la fase con mayor disolución en esta prueba.

### ***3.6.5 Evaluación del número equivalente de resistencia al picado.***

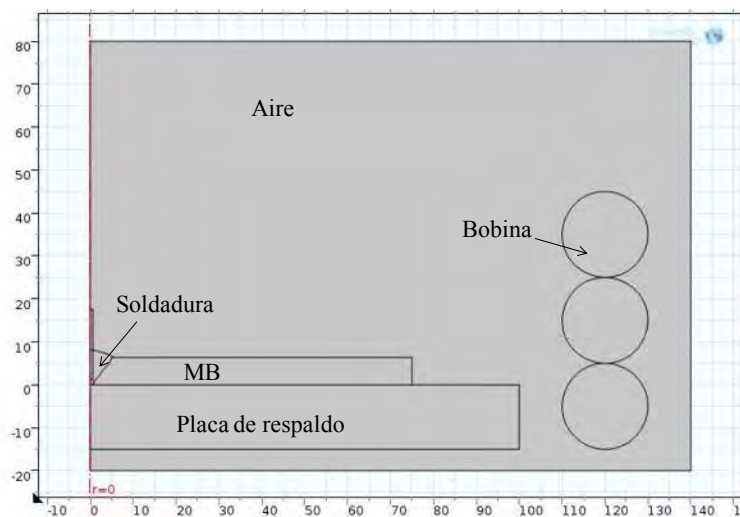
Una vez determinada la composición química de las fases  $\gamma$  y  $\delta$  presentes en el MB y en las diferentes zonas de las muestras soldadas de AID mediante EDRX en el MEB, se realizó un perfil de la partición de los principales elementos de aleación, así como el cálculo del número equivalente de resistencia al picado (PREN por sus siglas en Inglés), estas valoraciones se basaron tanto en el  $PREN_{16}$ , que se utiliza para materiales con bajo contenido de N como los AIA [27], ecuación (8), y  $PREN_{30}$ , que le da más importancia al efecto del contenido de N en la iniciación de la picadura en el material [27], utilizando la ecuación (9), descritas en la revisión

bibliográfica en el Capítulo 1. En ambas formulaciones lineales se considera el porcentaje en peso de la aleación, tomando en cuenta la composición elemental de cada fase de manera individual. Se asume que la solubilidad máxima del N en la fase  $\delta$  es del 0.05 %, mientras que el resto se encuentra disuelto en la fase  $\gamma$  [4-5].

Esto puede ayudar a determinar el efecto de la composición química de la aleación y relacionarla con la resistencia a la corrosión localizada por picadura.

### 3.7 Simulación de la interacción electromagnética en el proceso de soldadura

Para la simulación de la IEMBI durante el proceso de soldadura se utilizó el software COMSOL Multiphysics 4.4. Esta simulación se realizó considerando la mitad de la sección transversal de la geometría real del perfil de soldadura y la configuración del experimento incluyendo la placa de respaldo de la aleación de acero 1040 como se muestra en la Figura 3.13.

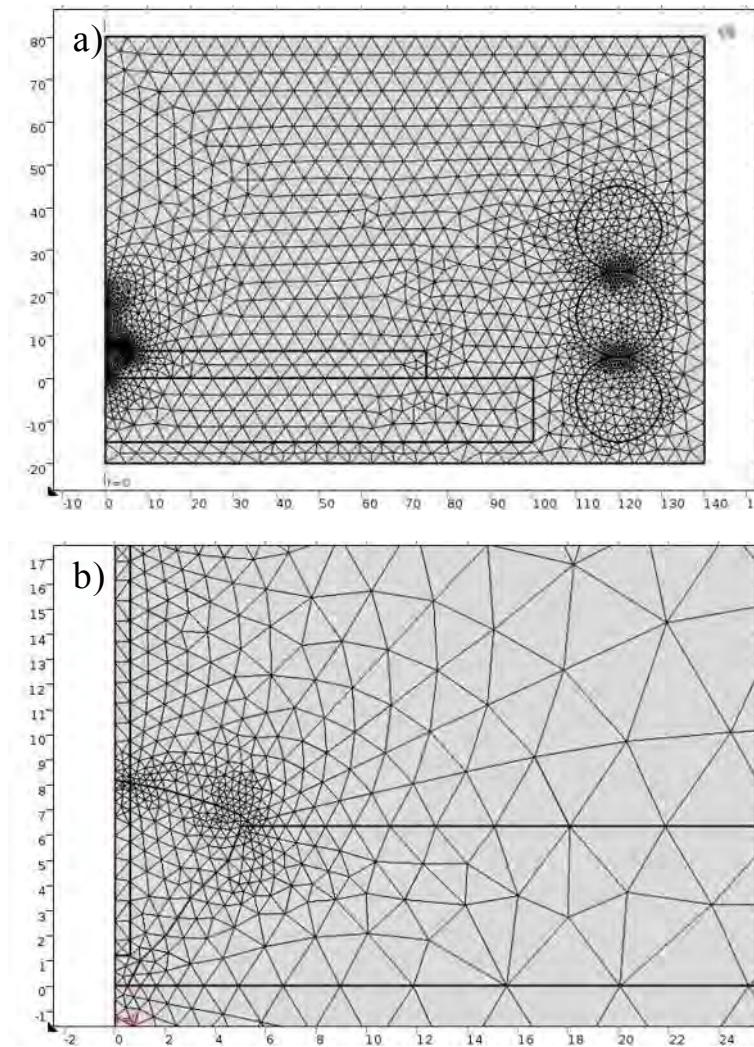


**Figura 3.13** Esquema utilizado para la simulación 2D del la IEMBI con el CM del proceso de soldadura.

Esta simulación se realizó en 2D de manera axisimétrica utilizando la interfase campos magnéticos. La discretización del problema consistió de diferentes tamaños de mallado, para lo que se empleó mallado fino en los límites de la zona de soldadura de 0.0175 mm, mientras que en



el MS y la ZATAT se malló con tamaños de elementos de 0.06 mm. En las regiones más alejadas del sistema planteado se utilizó un mallado más burdo, que varía de 1.25 mm a 5 mm y en los límites de la bobina el mallado fue de 0.05 mm. Este modo de discretización se utilizó para todos los experimentos. La Figura 3.14 muestra el mallado del sistema planteado.



**Figura 3.14** a) Discretización del sistema, b) detalle de zona de soldadura para la IEMBI.

Para la solución de la simulación se establecieron condiciones de borde reales, donde la corriente de soldadura suministrada en el proceso se tomó de los valores de la Tabla 3.2, mientras que la corriente de alimentación de la bobina externa se tomó de lecturas realizadas durante el planteamiento del experimento. Las intensidades de CEME simuladas fueron 0, 3, 6 y 15 mT,

para lo cual la corriente de alimentación de la bobina externa corresponde a 0, 50, 150 y 750 A respectivamente. La consideración respecto de las propiedades electromagnéticas de los materiales se listan en la Tabla 3.5. La  $T_C$  de la aleación del MB 2205, 706 °C, se basa en el análisis realizado por Klančnik y col. [82] detectado mediante la técnica de análisis térmico considerando este mismo valor para el metal de aporte ER-2209. Así en la región del MS y la ZATAT durante las transformaciones de fase se asume un estado paramagnético, mientras que el resto del MB se considera en su estado ferromagnético. La finalidad de esta simulación es determinar el efecto de la fuerza de magnetización en la morfología del MS.

**Tabla 3.5** Propiedades electromagnéticas de los materiales en el sistema de simulación.

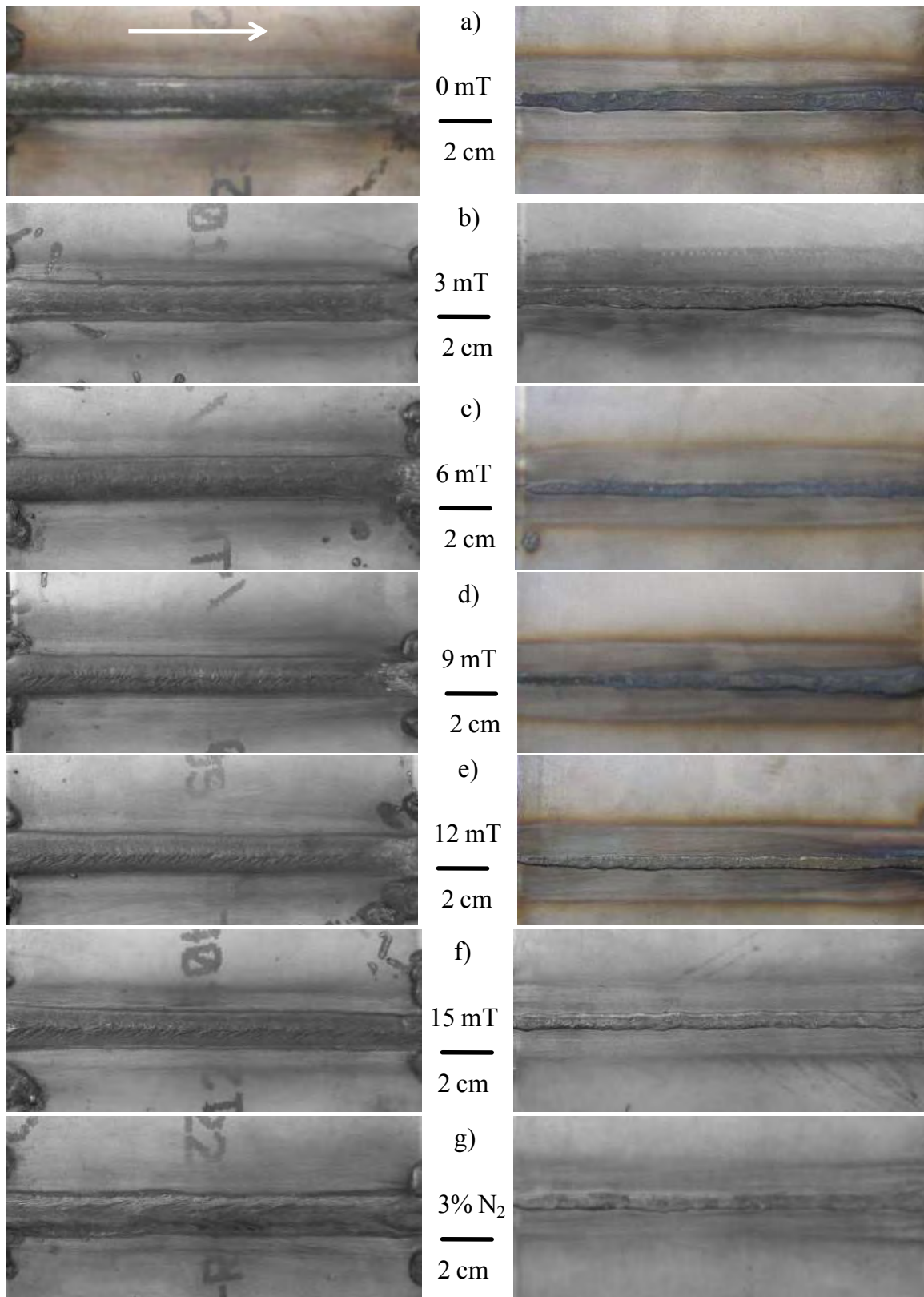
<b>Material</b>	<b>Permeabilidad magnética relativa</b>
Aire [301]	1
Bobina, cobre [301]	1
Placa de acero 1040 [301]	4000
AID 2205 ferromagnético < $T_C$ [301]	36
AID 2209 paramagnético > $T_C$ [301]	1

## CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### 4.1 Caracterización macroestructural de las juntas soldadas.

#### 4.1.1 Apariencia superficial.

La apariencia superficial de los cordones de soldadura de las uniones se muestra en las Figuras 4.1 a-g. En las imágenes se puede apreciar que la aplicación de un campo magnético axial (CMA) durante la soldadura se recomienda hasta intensidades de 12 mT, Figura 4.1e, puesto que es cuando aún se mantiene una buena apariencia del cordón de soldadura, como se aprecia en las Figuras 4.1 a-e. En la soldadura donde se aplicó un mayor CME, 15 mT, Figura 4.1f, se aprecia poca sobremonta y socavados, que pueden llegar a ocasionar una concentración de esfuerzos y provocar una falla en una estructura en servicio. Esto es debido a que durante el proceso de soldadura con 15 mT, la transferencia de metal de aporte resultó inhomogénea por la inestabilidad del arco eléctrico. La apariencia de los cordones de soldadura en los experimentos donde se aplicó CMA con intensidades de hasta 12 mT, son comparables con la que se llevó a cabo sin CMA, con la mezcla de gas de protección M1, Figura 3.1a. Estas soldaduras tuvieron una mejor apariencia superficial comparadas con la junta soldada con gas de protección M2, Figura 4.1g, ya que esta presenta un cierto alargamiento del metal de soldadura, efecto que se debe a lo observado durante el proceso donde se produjo en partes una transferencia de tipo globular, mientras que en las soldaduras con la mezcla de gas de protección M1 la transferencia tendía a ser por rocío con interferencia en la estabilidad del arco eléctrico en las muestras soldadas con IEMBI. Un detalle que puede notarse es que la mezcla M1, genera una zona oxidada mucho más marcada que en la que se utiliza la mezcla M2, aunque la penetración en las soldaduras es de mejor apariencia que con la mezcla M2, ya que se observan partes de la unión con menor penetración, hecho que se constata con la mayor fluidez del metal de aporte que le proporciona el O<sub>2</sub> en la mezcla [302].



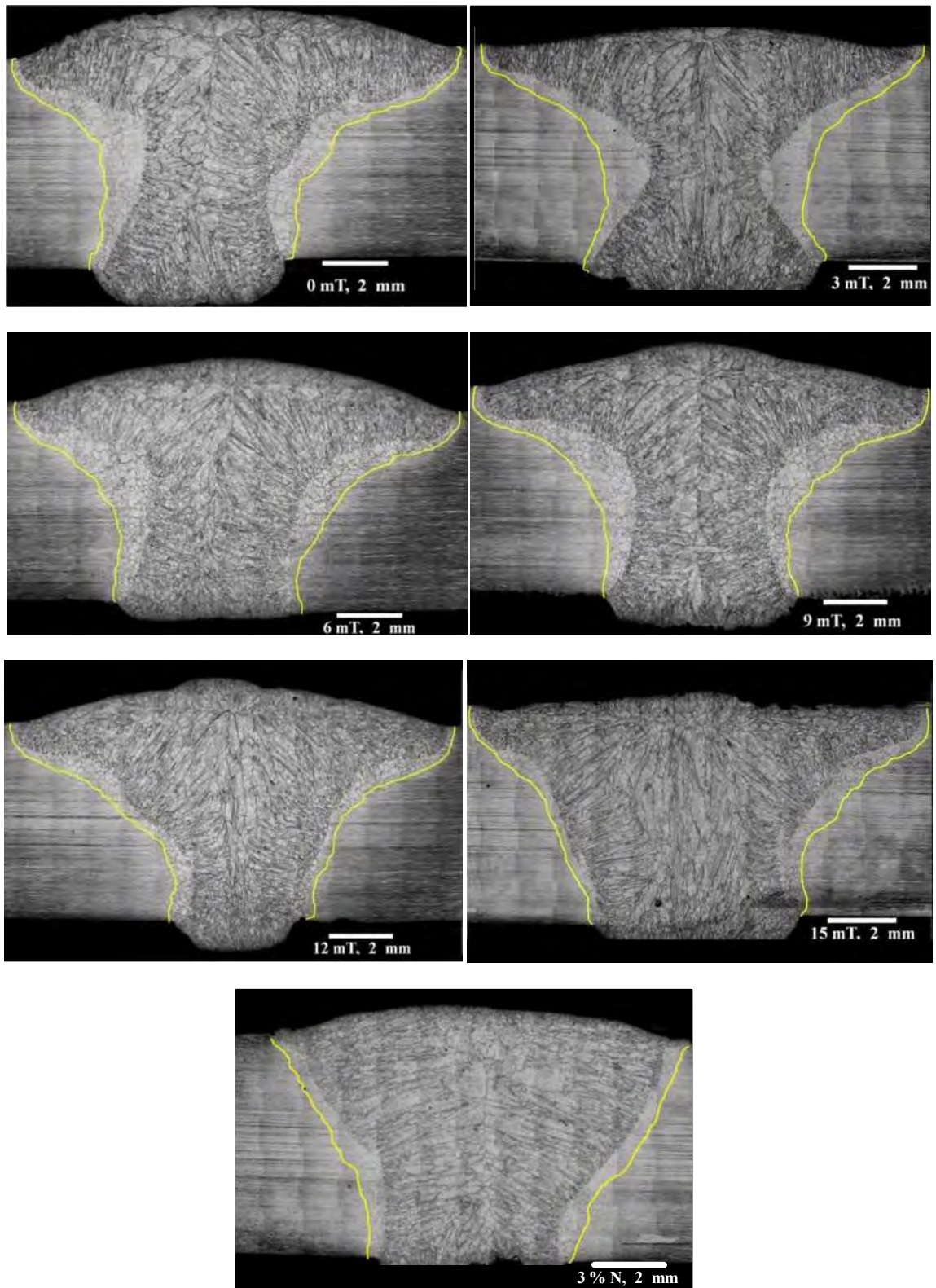
**Figura 4.1** Apariencia superficial y posterior, izquierda y derecha respectivamente, de las soldaduras. La flecha indica la dirección de avance de las soldaduras.

#### ***4.1.2 Análisis de la macroestructura de la sección transversal de las uniones.***

La Figura 4.2 muestra los ensambles de micrografías de las secciones transversales de las juntas soldadas y en la Figura 4.3 se representan gráficamente las dimensiones de algunas zonas de interés de las soldaduras. Puede observarse en las imágenes y en las gráficas que a medida que incrementa el CME, el tamaño de la ZATAT se reduce. Esto puede ser debido a que MB parcialmente fundido (MBPF) fue arrastrado hacia el centro de la pileta de soldadura al incrementar la agitación electromagnética del metal líquido [21-23, 255, 258], lo cual reduce los gradientes térmicos entre el centro de la pileta y la región adyacente, aunado a una posible constricción de los granos ferritizados de la ZATAT por efecto de la IEMBI. Durante la soldadura, la presencia del CME promueve una fuerza de magnetización,  $M$ , en el MB, relacionada con la expresión  $M = \chi H$ , donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética y  $H$  el CEME, y sabiendo que  $H$  se relaciona con el flujo magnético ( $B$ ) con la expresión  $H = B/\mu_m$ , donde  $\mu_m$  es la permeabilidad magnética relativa del material y es mayor en estado sólido por debajo de la temperatura de Curie ( $T_C$ ) que en estado líquido o en estado paramagnético por arriba de  $T_C$ , por lo tanto, debido a las diferencias de susceptibilidad magnética entre el MS y el MB puede generarse esta constricción.

Se observa en la Figura 4.2 la diferencia en el perfil macroestructural de la sección transversal entre las juntas soldadas sin CMA, 0 mT y 3%N, donde la soldadura realizada con la mezcla M2 es más ancha, mientras que con la mezcla M1 (0 mT) tiene un perfil más angosto hacia la parte media de la sección transversal de la ZF. Este efecto se atribuye al  $O_2$  en la mezcla del gas de protección, ya que de acuerdo a Jonsson y col. [302], con esta mezcla además de mejorar la mojabilidad entre el MB y el MA en el proceso de soldadura, se lleva a cabo una reacción de oxidación en la superficie de la pileta líquida que repercute en la tensión superficial del líquido modificando la convección de la pileta generando este perfil, mientras que el efecto del  $N_2$  en el gas de protección provoca un mayor efecto refrigerante en la superficie de la pileta de soldadura que puede modificar además los flujos boyantes por cambio de la densidad del MS enfriado en la superficie en la interfase líquido y arco eléctrico [98-99].





**Figura 4.2** Ensamble de las micrografías de las diferentes zonas de las juntas soldadas. La línea amarilla delimita la extensión de la ZATAT a partir de la línea de fusión.

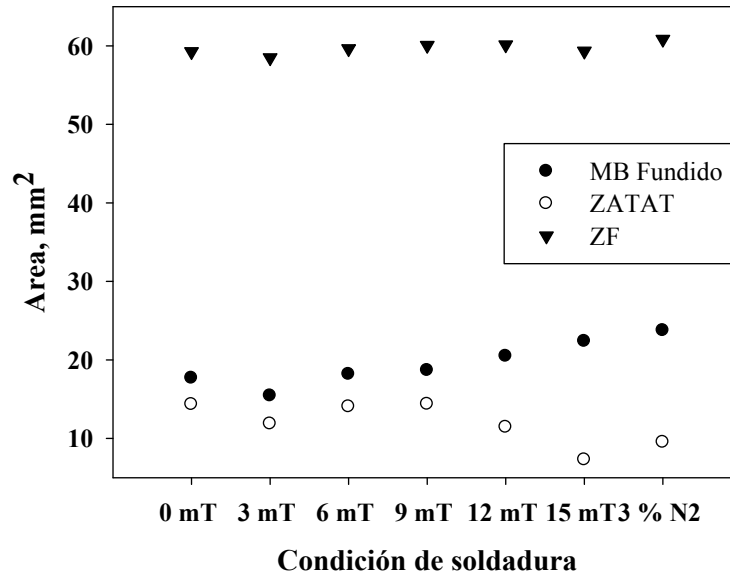
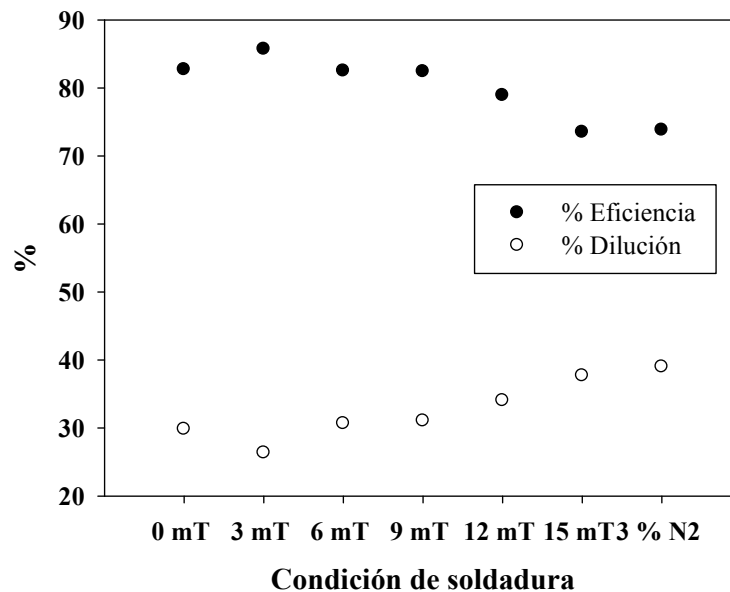


Figura 4.3 Dimensiones de las regiones de soldadura de interés.

Se observa que el tamaño de la ZATAT en la soldadura con la mezcla M2 es menor comparada con la soldadura de 0 mT con la mezcla M1. Hacia la sección media del perfil mostrado, es notable el crecimiento de grano ferrítico y el ensanchamiento de la ZATAT. En la gráfica del tamaño de las diferentes regiones de soldadura se observa que el área transversal de la ZF es de aproximadamente 60 mm<sup>2</sup>. No existen grandes diferencias, pero indica de manera cuantitativa los efectos en el perfil de las juntas sin CEME tanto en la ZATAT como en el MBF, los cuales son atribuibles directamente al gas de protección. Sin embargo, al aplicar el CME y conforme la intensidad incrementa, se modifica la geometría de los perfiles. Al observar la soldadura con 3 mT de la Figura 4.2, existe una constricción de la parte media del perfil en la ZF, además de una reducción significativa tanto en el MBF como en la ZATAT de alrededor de 2 y 3 mm<sup>2</sup>, respectivamente. También, la longitud de los granos columnares, los cuales ya no crecen hasta el centro de la ZF, son bloqueados por la aparición de granos en el centro de la ZF. Las soldaduras de 6 y 9 mT presentan un perfil muy semejante a la de 0 mT en la ZATAT y la ZF, con valores semejantes de área de las regiones de soldadura y variación de unas cuantas décimas de mm<sup>2</sup>. De manera cualitativa se observa que los granos columnares nuevamente se extienden hacia el centro de la ZF y el perfil de la ZATAT presenta un ensanchamiento más prominente en la región media del perfil. Las soldaduras realizadas con CEME de 12 y 15 mT presentan una

reducción más notoria de la ZATAT, muy semejante al de la soldadura realizada con el gas de protección M2, y aumentando además el MBF. En este contexto puede expresarse que a medida que aumenta el MBF disminuye la ZATAT en las soldaduras con IEMBI.

La gráfica de la Figura 4.4 muestra de manera cuantitativa los efectos de las condiciones de soldadura en términos de porcentaje de dilución y eficiencias del proceso. Este efecto es también observado al comparar la eficiencia del proceso con y sin CEME, donde al disminuir la eficiencia del metal que logra depositarse aumenta el porcentaje de MB<sub>F</sub>. Es decir, el efecto de la IEMBI no permite depositar el total de metal transferido en el proceso pero si logra generar un aumento de la AEM que arranca una mayor cantidad de MB hacia el metal de soldadura. Lo anterior concuerda con lo estipulado en los trabajos de Matsuda y col. [23] y Malinowski y col. [22] en AIA y Villafuerte y Kerr [21] en AIF, como mecanismo de refinamiento de grano al arrancar MB parcialmente fundido por efecto del incremento de la convección de la piqueta de soldadura.

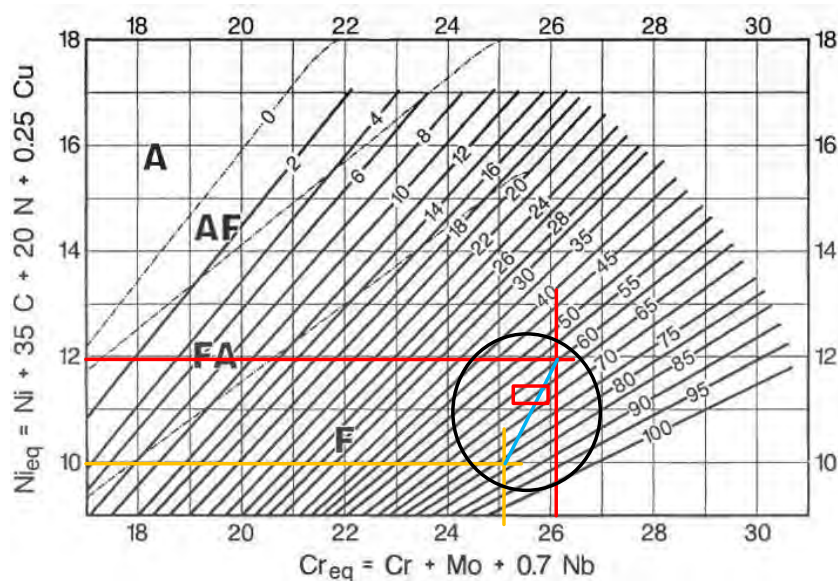


**Figura 4.4** Porcentaje de eficiencia en transferencia de metal de soldadura y dilución.



#### 4.2 Análisis empírico de contenido de ferrita en el metal de soldadura.

De los resultados obtenidos con el cálculo de  $Cr_{eq}$  y  $Ni_{eq}$ , de las ecuaciones (1) y (2) respectivamente, se obtuvo que para el metal de aporte (MA) el  $Cr_{eq} = 26.2$  y  $Ni_{eq} = 11.98$ , mientras que para el MB el  $Cr_{eq} = 25.95$  y  $Ni_{eq} = 9.95$ . En la Figura 4.5 se muestra el diagrama de la WRC-1992 [68]. La zona que se considera para el cálculo de NF se encuentra encerrada en el círculo negro abarcando los valores de MB, metal de aporte y ZF. El NF corresponde a 59, intersección de líneas rojas, y 82, intersección de líneas amarillas, para el metal (MA) y MB respectivamente en el diagrama. Así mismo, los valores de NF de la ZF, indicados por el recuadro rojo, oscilan entre 64 y 67 para las diferentes condiciones de soldadura tomando en cuenta el porcentaje de dilución obtenido en el proceso GMAW con y sin la IEMBI.



**Figura 4.5** Valores de NF que corresponden al MB, MA y ZF en el diagrama WRC-1992 [68].

Considerando el factor de Kotecki [69] de 1.45, se muestran en la Tabla 4.1 los valores del NF y su equivalente calculado con el porcentaje de fase  $\delta$  para el MB, MA y ZF. Se puede observar que el incremento en la dilución del MB aumenta el NF, ya que el MB tiene en este cálculo un mayor NF que el MA. Sin embargo, esto no quiere decir que disminuya la cantidad de fase  $\gamma$  en la ZF, ya que este cálculo empírico puede ayudar a determinar el tipo de microestructura que puede obtenerse mediante el uso de diagramas. Aunque de estos resultados, se entiende en la

relación de fases que en la ZF existe una tendencia a incrementar la fase  $\gamma$ , factor atribuible al exceso en el contenido de Ni en el MA, considerado así para compensar la pérdida de N a causa del ciclo térmico de soldadura [8, 73, 93-95], reflejando su contribución en el cálculo del  $Ni_{eq}$ . Además, este cálculo empírico, muestra el reflejo del  $MB_F$  en la ZF, ya que la relación de áreas difiere en cada condición de soldadura evidenciando el efecto del CEME.

El análisis macroestructural permitió observar que tanto las mezclas de gases como la IEMBI en la soldadura por GMAW promueven cambios significativos en relación con la cantidad de  $MB_F$  y tamaño de la ZATAT, por lo que se verá reflejado en la microestructura final en condición de tal como se sueldan las probetas. El análisis microestructural que se presenta a continuación brinda información metalúrgica importante para la valoración de la aplicación de CEME en soldaduras por GMAW.

**Tabla 4.1** Valores de NF, porcentaje de fase  $\delta$  y  $\gamma$  y relación de fases  $\delta/\gamma$  empíricos de acuerdo al diagrama WRC-1992 [68] considerando el factor de Kotecki [69] de 1.45.

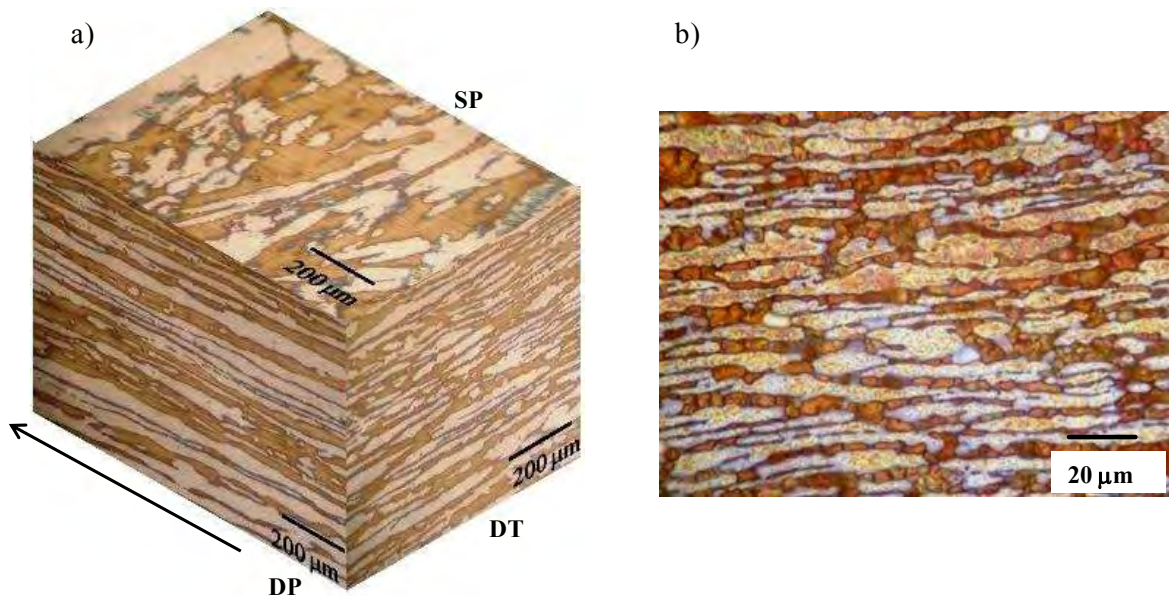
Material	NF	MBF (%)	Fase $\delta$ (%)	Fase $\gamma$ (%)	Relación $\delta/\gamma$
MB 2205	82	-	56.55	43.45	1.30
MA ER-2209	59	-	40.68	59.32	0.68
ZF 0 mT	66	29.82	45.51	54.49	0.83
ZF 3 mT	64	26.36	44.13	55.87	0.79
ZF 6 mT	65	30.66	44.82	55.18	0.81
ZF 9 mT	65	31.04	44.82	55.18	0.81
ZF 12 mT	66	34.04	45.51	54.49	0.83
ZF 15 mT	66	37.70	45.51	54.49	0.83
3% N	67	39.01	46.20	53.80	0.85

### 4.3 Caracterización microestructural.

#### 4.3.1 Microscopía óptica.

##### 4.3.1.1 Metal Base.

La distribución y relación de las fases  $\delta/\gamma$  en cantidades similares de los AID es la principal característica que debe considerarse para que cumplan con los requerimientos a los que serán exigidos tanto en comportamiento mecánico como electroquímico. Es por esto que es importante conocer estas características microestructurales en la condición de llegada del material. La Figura 4.6a muestra la microestructura del MB en sus diferentes caras. Se observa que en la sección paralela a la laminación (DP), las bandas de fase  $\gamma$  (fase clara) se encuentran alternadas con las de la fase  $\delta$  (fase oscura), siendo más alargados en el sentido DP que en la sección transversal al sentido de laminación (DT). Estos granos se ven más cortos y no continuos, pero a su vez delimita la morfología de la fase  $\gamma$ , mientras que en la vista superior de acuerdo al sentido de laminación (SP), se ven islas de fase  $\gamma$  en la matriz ferrítica. Estas morfologías se deben al trabajo mecánico de deformación a la cual fue sometido el MB.



**Figura 4.6** Micrografías del MB que muestran a) la distribución de fases y morfología en las diferentes caras, la flecha indica la dirección de laminación, y b) detalle de tamaño de grano de la fase  $\delta$ . La fase clara corresponde a la fase  $\gamma$ , mientras que la oscura es la fase  $\delta$ .

La Figura 4.6b muestra a detalle la microestructura del MB correspondiente a la sección DP. De acuerdo a la cuantificación de fases presentada en la Tabla 4.2, el material en la condición de llegada se aproxima satisfactoriamente a la relación 50/50 de cada fase, con una diferencia de acuerdo al diagrama de la WRC-1992 [68] de alrededor del 10% más de fase  $\gamma$ . Así mismo, en la cara DP la medición del tamaño de grano de la fase  $\delta$  oscila entre 1.8 y 22  $\mu\text{m}$ , con un tamaño promedio de 6.17  $\mu\text{m}$ .

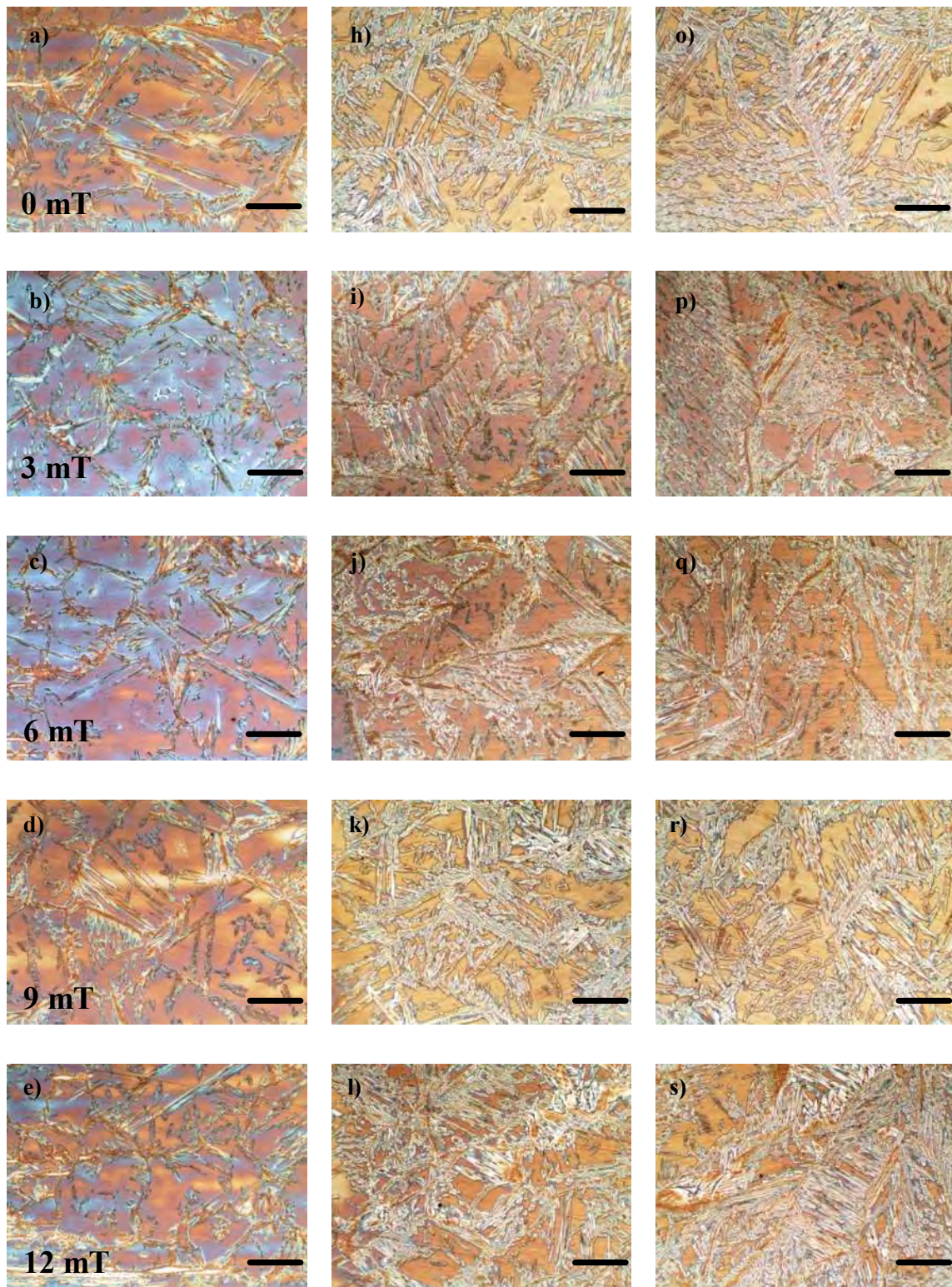
**Tabla 4.2** Cuantificación de fases en el MB.

<b>Sección del MB</b>	<b>Fase <math>\delta</math> (%)</b>	<b>Fase <math>\gamma</math> (%)</b>	<b>Desviación estandard</b>	<b>Relación <math>\delta/\gamma</math></b>
DP	47.82	52.18	1.16	0.91
DT	48.67	51.33	0.98	0.94
SP	45.97	54.03	3.28	0.85

#### 4.3.1.2 Tamaños de grano en las juntas soldadas.

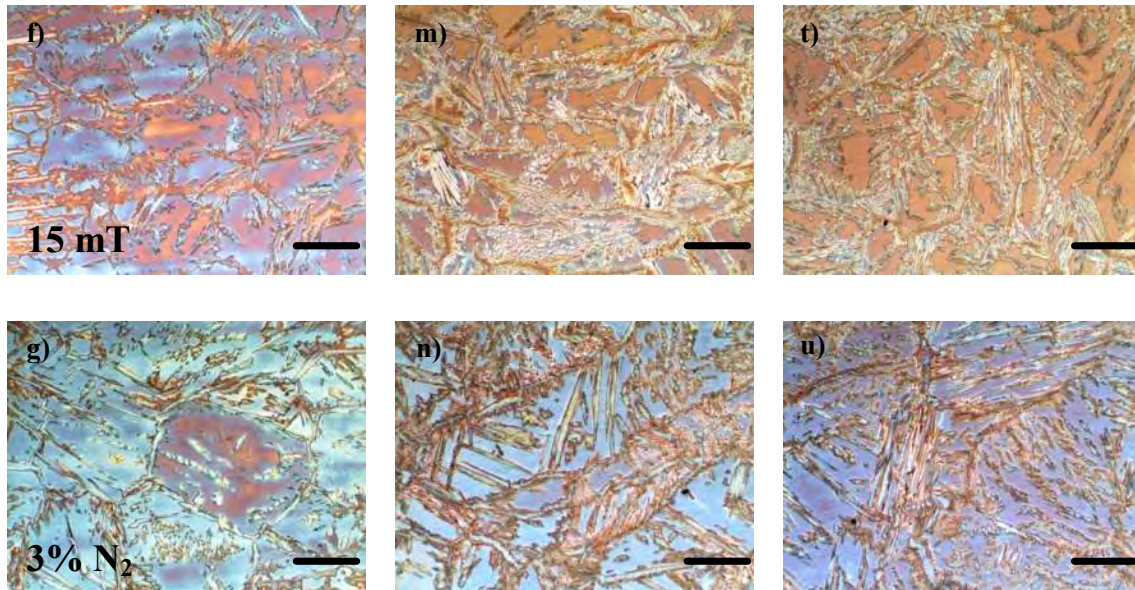
La Figura 4.7 muestra las microestructuras de la ZATAT y la ZF en la región adyacente a la línea de fusión y el centro de la sección transversal de las soldaduras. Puede observarse una estructura basta en la matriz de ferrita de la ZATAT, Figuras 4.7 a-g, que de acuerdo a Lindblom [85] se debe a la disolución de la fase  $\gamma$  y a la coalescencia de los granos de la matriz por la temperatura pico que se alcanza en esta región de la zona de soldadura, la cual llega a la temperatura de solvus. Se puede apreciar que a medida que incrementa el CEME, el tamaño de grano ferrítico tiende a disminuir en la ZATAT, Figuras 4.7 a-f. Esto puede ser debido al arrastre de metal parcialmente fundido del área de la ZATAT, donde al estar en movimiento la pileta líquida de soldadura, esta reduce los gradientes térmicos en esta región y se propicie con esto que la austenita durante su regeneración obstruya el crecimiento excesivo de grano ferrítico [21-23]. También, se observa que la microestructura de la fase  $\gamma$  en la ZF es de tipo Widmanstätten (AW) (Figuras 4.7 h-m y o-t). Sin embargo, a medida que aumenta el CEME, se genera mayor cantidad de austenita acicular (AA) e intragranular (AI), atribuible a la reducción de los gradientes térmicos por efecto de la agitación electromagnética en la pileta líquida [21-23, 255], lo que genera un mayor sobre-enfriamiento constitucional. Por otro lado, la IEMBI puede influir durante la transformación de la fase  $\gamma$  durante el enfriamiento.





**Figura 4.7** Microestructuras representativas de las diferentes zonas de las juntas soldadas. La cota equivale a 100  $\mu\text{m}$ .



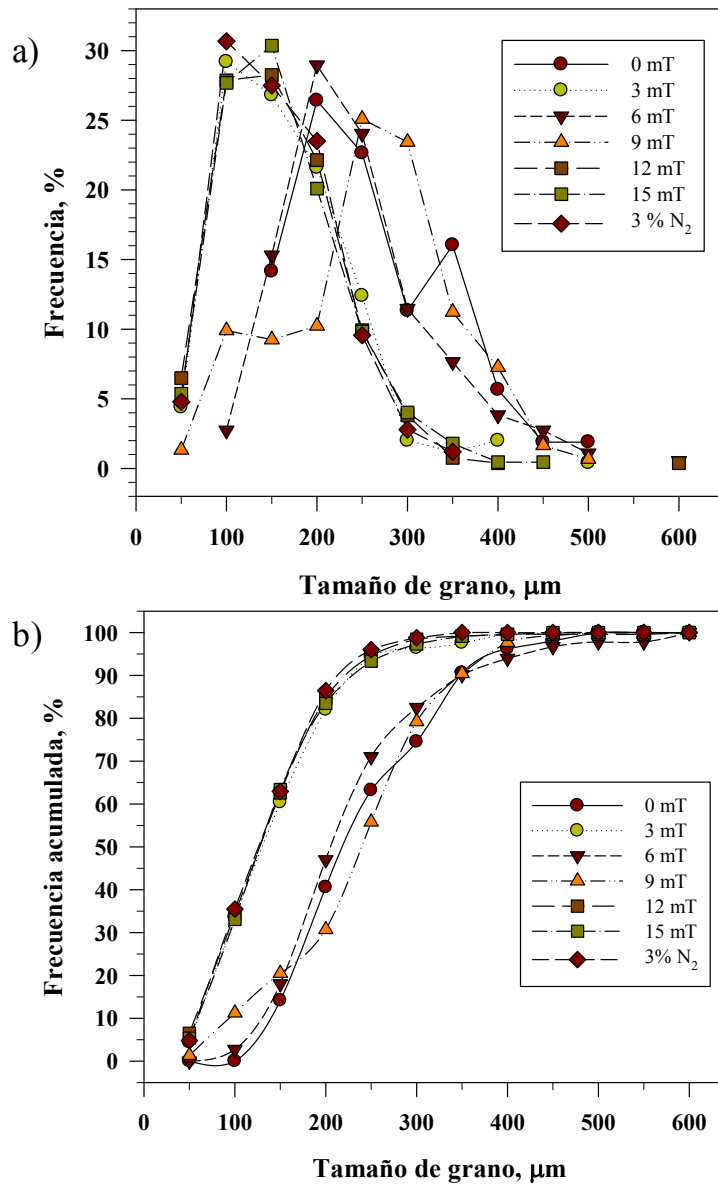


**Continuación Figura 4.7.** Microestructuras representativas de las diferentes zonas de las juntas soldadas. La cota equivale a 100  $\mu\text{m}$ .

En lo que se refiere a la estructura de la unión realizada con la mezcla M2, se aprecia un tamaño de grano en la ZATAT, Figura 4.7 g, semejante a las realizadas con IEMBI. En la línea de fusión hacia el centro del cordón, Figura 4.7 n, se aprecia que los granos de fase  $\delta$  son rodeados por la fase  $\gamma$  generada, en apariencia son de tipo columnar, aunque angostos, presentando fase  $\gamma$  con una estructura Widmanstätten y Aliotromorfica. Sin embargo, en la micrografía del centro del cordón, Figura 4.7u, se observa también AA y AI.

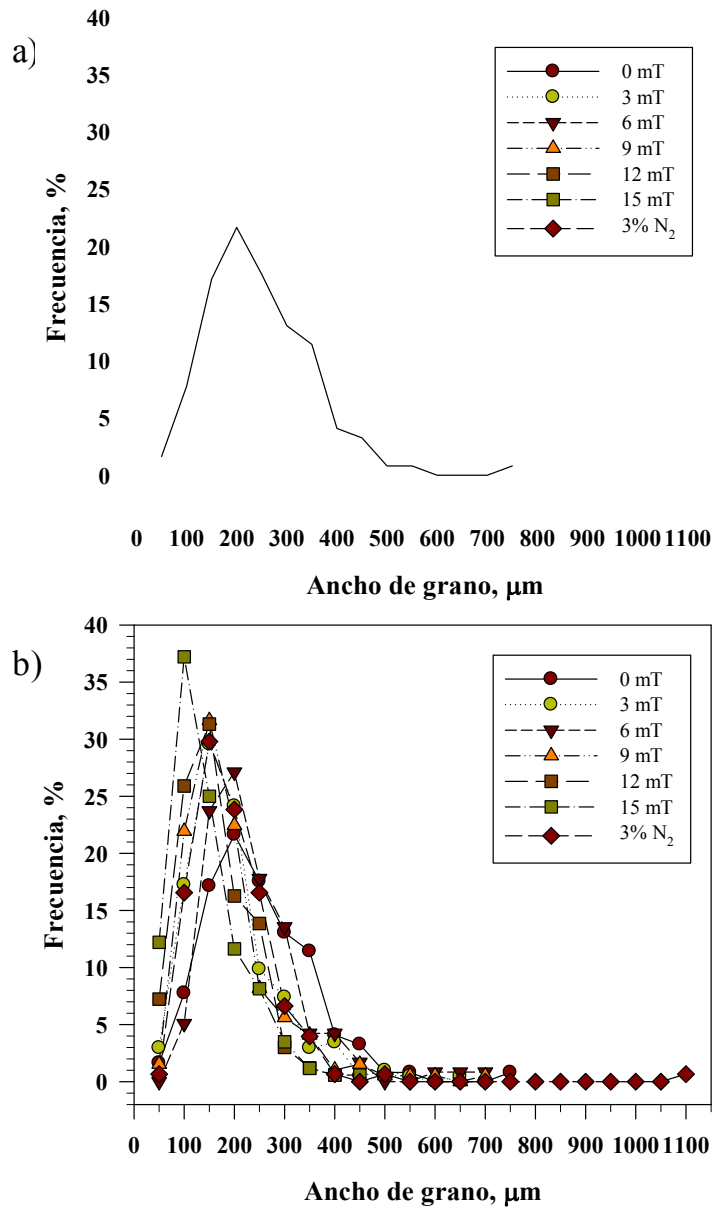
A partir de secciones equivalentes en la ZATAT y la ZF se llevó a cabo la medición de tamaño de grano ferrítico. Los resultados se presentan gráficamente en las Figuras 4.8 para ZATAT y Figuras 4.9 y 4.10 para la ZF. Estas mediciones muestran que además de la reducción de área de la ZATAT cuando se aplica IEMBI, Figuras 4.3 y 4.4, existe una reducción en el crecimiento de grano ferrítico en la ZATAT cuando se aplica el CEME, Figura 4.8. La frecuencia de tamaños de grano tiene valores semejantes a los observados en la soldadura realizada con la mezcla de gas M2, a excepción de las soldaduras con 6 y 9 mT, las cuales presentan estructuras más bastas con valores semejantes a los de la soldadura sin CEME. Esto se refleja en la frecuencia acumulada con un desplazamiento hacia la izquierda refiriendo a una reducción de tamaño de grano, Figura 4.8b. Esto puede ser debido a la constricción de la matriz ferrítica,

donde al magnetizarse esta fase pudo haber modificado la cinética de difusión en la disolución de la fase  $\gamma$  en un proceso semejante al descrito por Liu y col. [273-274], donde sugiere que la magnetización limita la difusión de elementos sustitucionales, el cual concuerda con lo observado por Zhang y col. [303-304] en la transformación de austenita a ferrita. Por medio de este fenómeno se bloquea el crecimiento de grano en la temperatura de ferritización durante el calentamiento y enfriamiento en el proceso de soldadura con la IEMBI.



**Figura 4.8** a) Frecuencia y b) frecuencia acumulada de tamaño de grano en la ZATAT de las juntas soldadas.

Del análisis anterior, en las soldaduras de 6 y 9 mT parece haberse reducido el efecto de la IEMBI, ya que existe la posibilidad de que la presencia de gradientes magnéticos en las soldaduras de 3, 12 y 15 mT generaran estas constricciones y expansiones, mientras que en las soldaduras de 6 y 9 mT estos gradientes magnéticos pueden ser mínimos, de tal forma que no afectan la cinética de difusión.



**Figura 4.9** Frecuencia de tamaños de grano en la ZATAT de las juntas soldadas a) longitud y b) ancho.



De la medición de la distribución de longitud, ancho y tamaño medio de los granos de la ZF presentados en las gráficas de la Figura 4.9 a y b respectivamente, puede deducirse que con la aplicación de CEME de baja intensidad es factible refinar el tamaño de grano de la ZF, como se puede apreciar en la disminución de la longitud y ancho de los granos de fase  $\delta$ .

Puede observarse en la Figura 4.9 a y b que la longitud y ancho de los tamaños de granos en la soldadura con la mezcla de gas de protección M2 es de hasta 3300 y 1100  $\mu\text{m}$  respectivamente, mientras que la mayor longitud de los granos columnares con el gas de protección M1 es de 2100  $\mu\text{m}$  con un ancho máximo de 750  $\mu\text{m}$ , es decir que el efecto del gas de protección es significativo en la reducción de la longitud de los granos columnares.

Así, la reducción de tamaño de grano promedio en la ZF, cuando se aplica el CEME es significativa en comparación con las soldaduras donde no se aplica tal como se observa en la Figura 4.10. La frecuencia de tamaños de grano menores a 200  $\mu\text{m}$  se observa con intensidades de 3, 12 y 15 mT, donde en la soldadura con 3 mT se midieron tamaños máximos de hasta 1350  $\mu\text{m}$ . El menor efecto se presenta con intensidades de 6 y 9 mT, donde la mayor frecuencia se da en 300  $\mu\text{m}$  con tamaños máximos de hasta 1100  $\mu\text{m}$ . Aún así, los tamaños de grano medidos para las soldaduras con CEME están por debajo de las soldaduras sin CEME. Para este último caso, la frecuencia máxima se observa en tamaños de 350  $\mu\text{m}$  con máximos de 1700  $\mu\text{m}$ . En este mismo contexto se observa en la Figura 4.11 que la frecuencia acumulada tiene un desplazamiento en la curva representando el 90 % de los tamaños de grano menores a 600  $\mu\text{m}$  con 3, 9, 12 y 15 mT, y con 6 mT alcanzando esta representación en tamaños de 750  $\mu\text{m}$  junto con la soldadura de 0 mT. Es interesante observar que con el gas de protección M1 la estructura de grano es menos basta que con la mezcla de gas de protección M2, ya que con esta última se alcanza el 90 % de tamaños menores a 1050  $\mu\text{m}$  en frecuencia acumulada, esto puede atribuirse a que por la presencia de  $\text{O}_2$  en el gas de protección M1 genera inclusiones de óxidos que incrementan el subenfriamiento constitucional y partir de las cuales se lleva a cabo la nucleación y crecimiento de granos de la matriz ferrítica y en el enfriamiento durante la precipitación de fase  $\gamma$ . Lo anterior se equipara a un mecanismo semejante al observado en aceros al carbono de baja aleación [74-80].

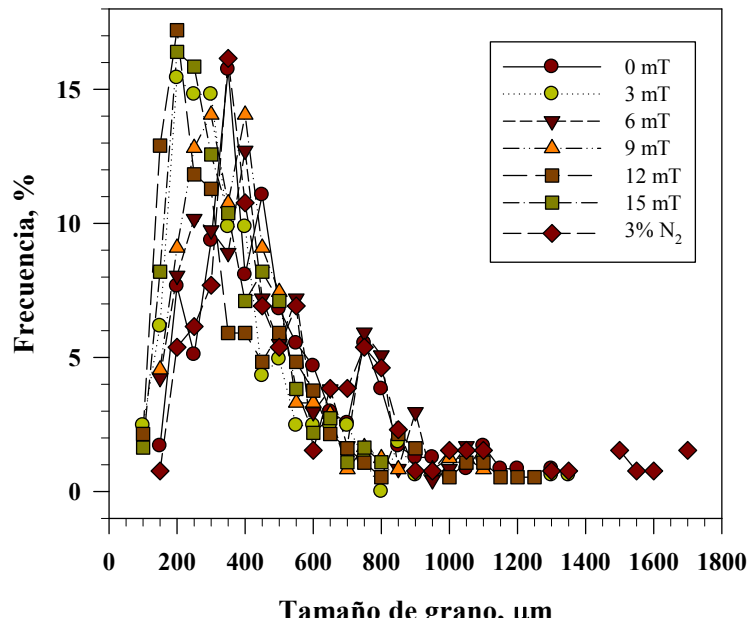


Figura 4.10 Frecuencia de la medición de tamaño de grano medio en el MS.

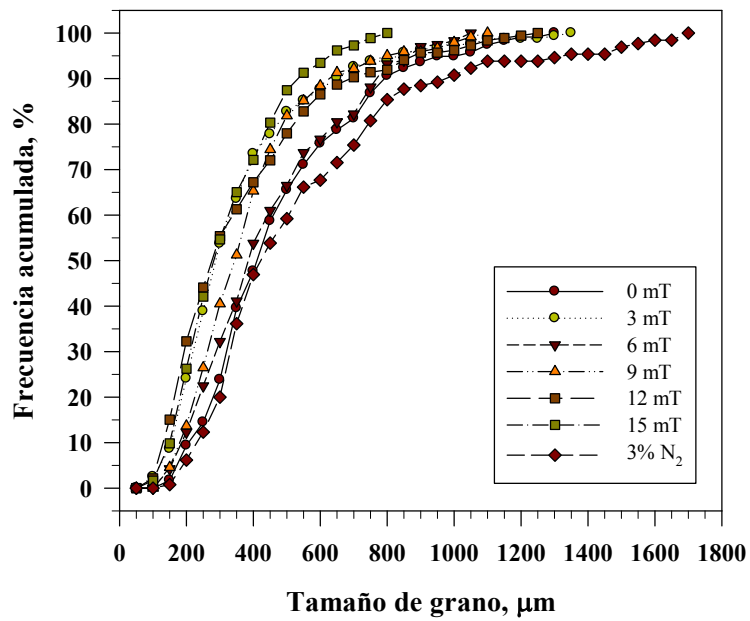


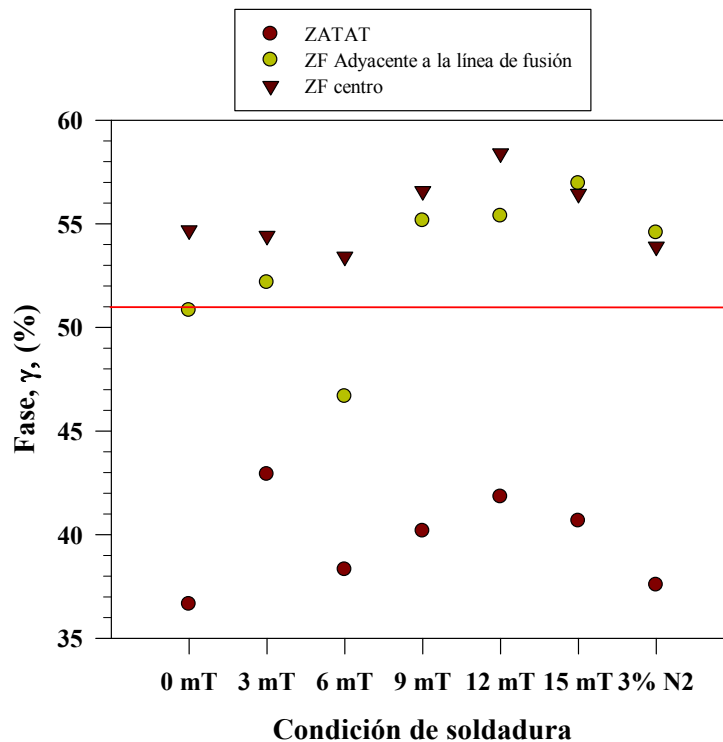
Figura 4.11 Frecuencia acumulada de la medición de tamaño de grano medio en la ZF.

El efecto en la diferencia de mezclas de gases se puede atribuir a la posible nucleación y crecimiento de grano a partir de inclusiones de óxidos en la ZF cuando se utiliza la mezcla de gas M1 tal como lo describen en su revisión DebRoy y David [305] con la formación de óxidos a alta temperatura. En los AID puede darse la nucleación y crecimiento a partir de estas inclusiones de manera similar a lo observado por Harrison y Farrar [75] en soldaduras de aceros de baja aleación. Por otro lado, cuando se utiliza CEME, el refinamiento de grano se atribuye directamente a la AEM de la pileta líquida generando el refinamiento de grano de la estructura matriz correspondiente a la fase  $\delta$ . De acuerdo a Villafuerte y Kerr [21] en la soldadura de AIF, considerando que la fase matriz es semejante a la de los AID, la oscilación del arco eléctrico debido al CEME genera cambios en el movimiento de la pileta líquida arrastrando metal parcialmente fundido, el cual sirve como sustrato para la nucleación y crecimiento de granos, aunado al efecto inoculante del aluminio y titanio, donde de manera similar la inclusiones de óxido servirían de sustrato para que se lleve a cabo un fenómeno similar. Este mismo efecto se ha observado en soldaduras de AIA [22-23, 258] y en soldadura de aleaciones de aluminio por citar algunos casos [24, 253-255]. El consenso indica que este efecto de incremento en la convección de la pileta líquida disminuye los gradientes térmicos, con ello se aumenta el subenfriamiento constitucional y en consecuencia se obtienen estructuras menos bastas. Además, se ha observado una mayor homogenización del MS, donde en el caso de los AID, puede evitar la segregación elemental a la vez de reducir los gradientes de composición química entre las fases  $\delta$  y  $\gamma$  y contribuir a la mejora de la resistencia a la corrosión localizada en el MS.

#### *4.3.1.3 Cuantificación de fases $\delta$ y $\gamma$ en las juntas soldadas.*

La gráfica de la Figura 4.12 presenta la cuantificación de fases en las juntas soldadas. Se observa que en las soldaduras realizadas con la aplicación del CEME la regeneración de fase  $\gamma$  es mayor, excepto en la soldadura de 6 mT. También, la cantidad de fase  $\gamma$  en el centro de la ZF es mayor que en el MB en todas las soldaduras. En la región adyacente a la línea de fusión en el MS de la soldadura con 3 mT presenta valores muy cercanos a los del MB. En general, con las intensidades CEME aplicado se llegó a obtener un refinamiento de la estructura de grano de la matriz de ferrita permitiendo un aumento de sitios de nucleación y crecimiento para la fase  $\gamma$ , esto

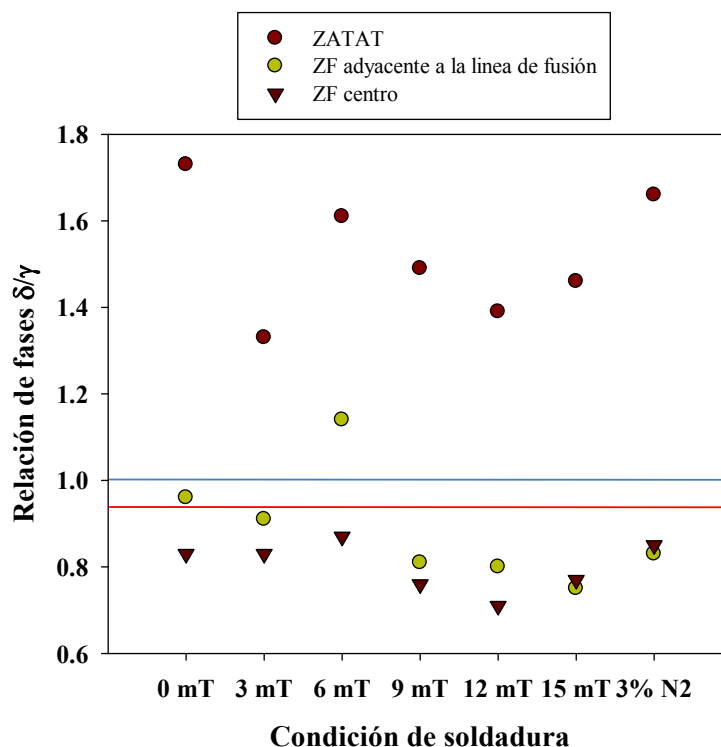
porque su generación está muy vinculada con la relación de fronteras de grano que actúan como sitios de nucleación y crecimiento para esta fase. Este comportamiento se correlaciona bien con lo observado por otros autores [31, 84]. Con respecto a las soldaduras sin CEME, la soldadura con la mezcla de gas M1 genera la misma cantidad de fase  $\gamma$  que contiene el MB y es muy cercano al 50%. Con la mezcla M2, la cantidad de fase  $\gamma$  generada es aproximadamente 55%. Este resultado muestra claramente el efecto del N como estabilizador de la fase  $\gamma$  y esta bien documentado en la literatura [98] para el MS sin efecto importante en la ZATAT.



**Figura 4.12** Medición de fase  $\gamma$  en las diferentes regiones de la zona de soldadura. La línea roja indica el porcentaje de fase  $\gamma$  en el MB en condición de llegada.

En el área que comprende la ZATAT, en la Figura 4.12 se observa que existe una disminución importante de la fase  $\gamma$  regenerada, donde al no aplicar el CEME el total de fase  $\gamma$  regenerada tiene valores de alrededor del 15 % menos que en el MB. Este valor representa una reducción de casi el 30 % menos del 100 % de fase  $\gamma$  que se desea obtener, pero se observa que al aplicar CEME de 3mT, la reducción en fase  $\gamma$  en esta región es alrededor del 10 %, representando

entonces un incremento en la regeneración de fase  $\gamma$  en la ZATAT de más del 10 % comparada con las soldaduras sin CEME. Esto se correlaciona bien con la valoración cualitativa de las microestructuras de la Figura 4.7 y con la cuantificación de tamaño de zona y tamaño de grano, Figuras 4.3 y 4.8, respectivamente.



**Figura 4.13** Relación de fases  $\delta/\gamma$  en las diferentes regiones de la zona de soldadura. La línea roja indica la relación del MB y la azul indica la relación deseada en estas aleaciones.

Lo más trascendente hasta la fecha en el refinamiento de grano y efecto de tamaño de grano en la microestructura de los AID con efecto en la relación de fases  $\delta/\gamma$  se ha realizado en tratamientos térmicos tal como lo reporta Jiang y col. [306], donde parte de la formación de fase  $\sigma$  primeramente con la posterior disolución de la misma y generación de fase  $\gamma$  a partir de esta fase, o bien la adición de inoculantes como el Cu [51], que actúa como sustrato para la generación de fase  $\gamma$  al segregar de la matriz de fase  $\delta$  sobresaturada de este elemento. Con respecto a la soldadura, lo más cercano en la literatura con los resultados de este trabajo, son trabajos realizados recientemente en modificación de estructura de solidificación en diferentes

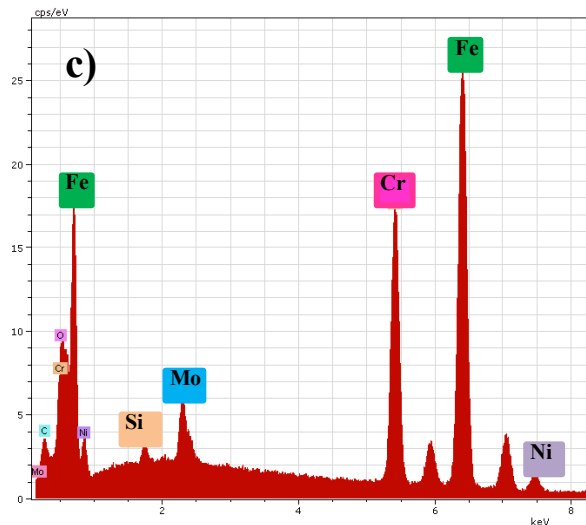
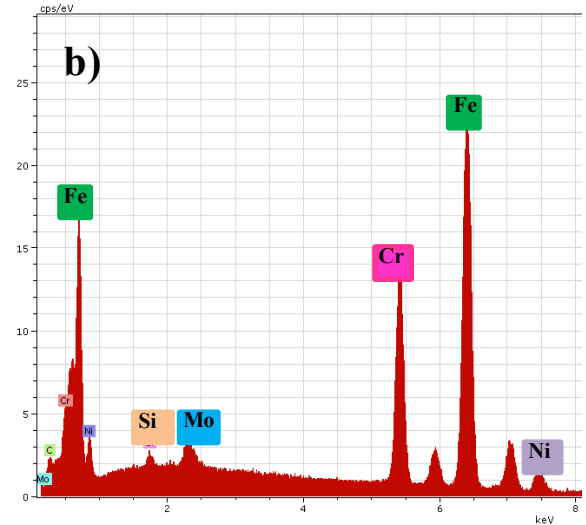
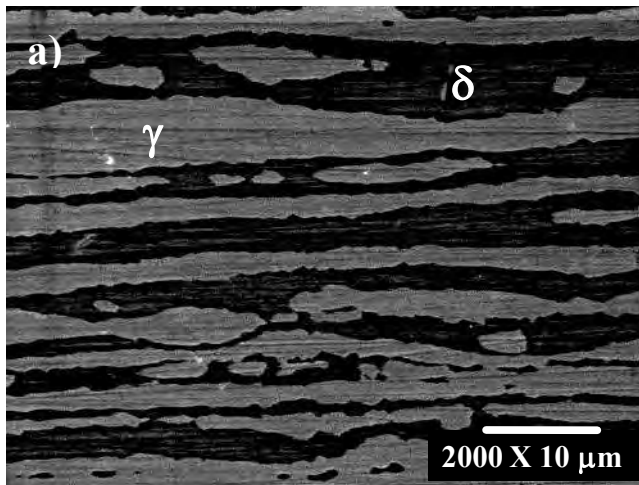
procesos de soldadura tal como el trabajo de Mirakhorli y col. [158] en soldadura laser por pulsos y Wang y col. [104] en el proceso GTAW pulsado, donde ambos refieren a que se observa refinamiento de la matriz debido a que tras cada pulso se arrastra metal base que actúa como sustrato para el crecimiento de granos nuevos. Por otro lado, se observa que con la reducción de la ZATAT puede obtenerse una estructura de grano ferrítico de menor tamaño y con ello el aumento de sitios de nucleación para la fase  $\gamma$ . Es por esto que se facilita alcanzar un mejor balance de  $\delta/\gamma$  del 50/50 concordando con lo reportado en la literatura abierta [5, 14, 86-87, 109, 117, 123].

El efecto de refinamiento de grano en la ZF y la restricción de crecimiento de la zona de ferritización en la ZATAT se refleja en la relación de fases  $\delta/\gamma$ . Al aplicarse CEME en el proceso de soldadura esta relación tiende a aproximarse a la unidad, lo cual es deseable en estas aleaciones, tal como se ilustra en la gráfica de la Figura 4.13, donde la tendencia es que al aplicar CEME, se logra una mejora significativa en la relación de fases  $\delta/\gamma$ , hecho que se reflejará en las propiedades mecánicas y electroquímicas.

### ***4.3.2 Microscopía electrónica de barrido.***

#### ***4.3.2.1 Metal Base.***

La Figura 4.14 muestra las fases presentes en la microestructura del MB. La fase  $\gamma$  aparece más clara que la fase  $\delta$ , lo cual se corroboró con los microanálisis puntuales por EDRX en el MEB. Cabe mencionar que no fue posible detectar la presencia de fases perjudiciales mediante esta técnica, debido a que su tamaño es nanométrico. La composición elemental de ambas fases se muestra en la Tabla 4.3, donde se consideran los elementos principales de aleación para la relación de partición elemental entre las fases.

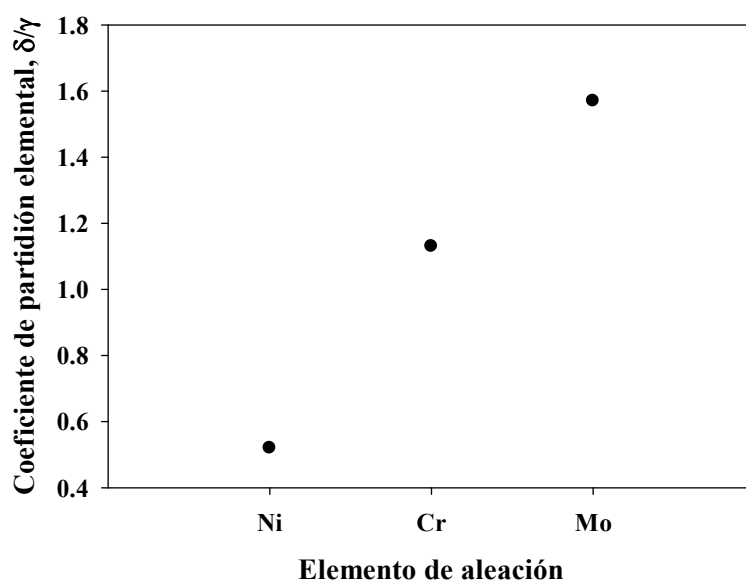


**Figura 4.14** a) Microestructura del metal base en la dirección paralela a la laminación por MEB. b) y c) espectros de los microanálisis puntuales de las fases  $\delta$  y  $\gamma$ , respectivamente.

Se observa una gran similitud en composición química entre ambas fases de acuerdo a los resultados que se muestran en la Tabla 4.3, hecho por el cual estas fases pueden coexistir. Sin embargo, el mayor contenido de Ni y menor cantidad de Cr de la fase  $\gamma$  corresponde con el reportado en la literatura [84], mientras que el mayor contenido en peso de Cr y Mo es lo que caracteriza a la fase  $\delta$  como se muestra además en el  $CPE_{\delta/\gamma}$  considerando los principales elementos de aleación (Cr, Mo y Ni) en la Figura 4.15. Se establece entonces que la composición química satisface correctamente lo reportado por el distribuidor con la revisión además de la Norma ASTM A 240M-04 [286].

**Tabla 4.3** Cuantificación de elementos por EDX de las fases  $\delta$  y  $\gamma$  (% en peso).

<b>Elemento</b>	<b><math>\delta</math></b>	<b><math>\gamma</math></b>
Silicio	0.34	0.29
Cromo	23.75	20.85
Hierro	65.22	68.39
Níquel	3.67	7.02
Molibdeno	3.55	2.25



**Figura 4.15** Coeficiente de partición elemental  $\delta/\gamma$  en el MB.

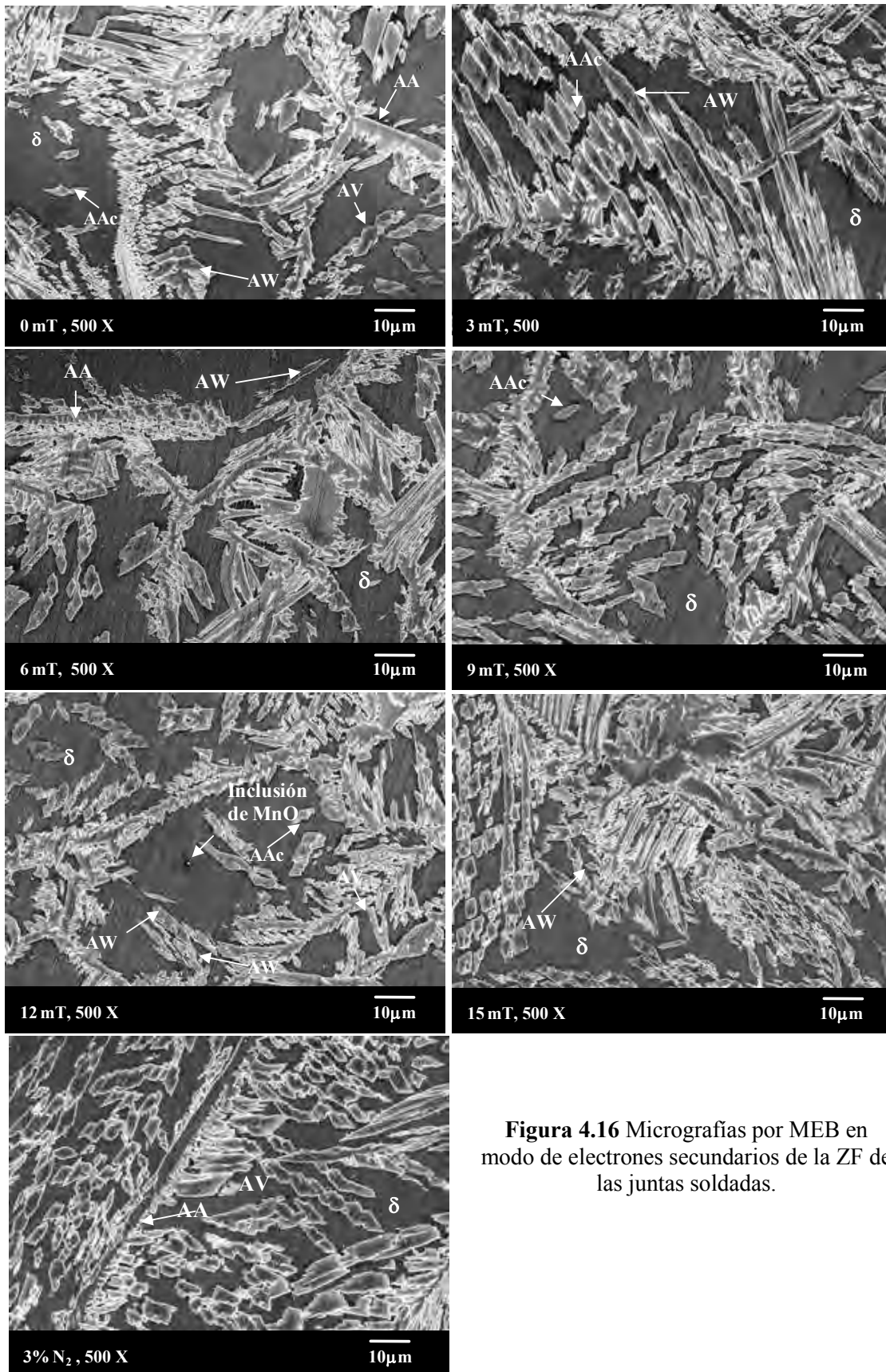
#### 4.3.2.2 Juntas soldadas.

Para el análisis se tomaron como comparación inicial las muestras de referencia soldadas sin CEME con las dos mezclas de gases, M1 y M2, y posteriormente las juntas realizadas con la mezcla M1 con aplicación del CEME. La caracterización se realizó en la ZATAT y en la ZF.

La Figura 4.16 muestra las características de la ZF, donde se observa que la morfología de la fase  $\gamma$ , fase ligeramente más clara, es muy similar en las diferentes muestras, correspondiendo al tipo Widmanstatten (AW). Sin embargo, se aprecia que la distribución de la fase  $\gamma$  en la matriz

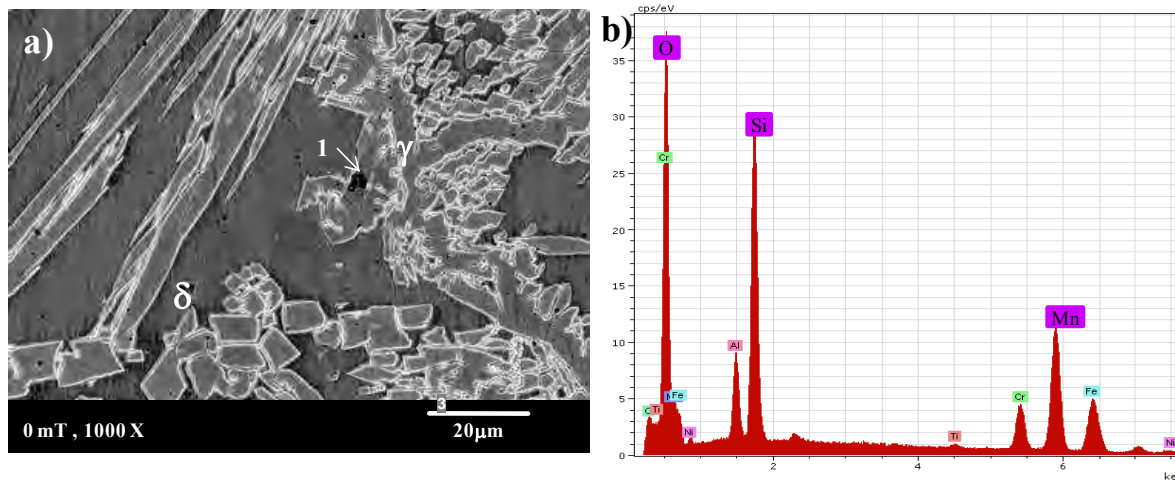


de la fase  $\delta$ , fase más oscura, es ligeramente mayor en la soldadura realizada con la mezcla M2, creciendo dentro del grano de ferrita de modo alotriomorfa (AA), y vermicular (AV), mientras que con la mezcla M1, la cantidad de AA es menor supliéndose esta morfología por AW. Estas observaciones concuerdan con lo reportado por Muthupandi y col. [73]. En el caso de la aplicación del campo magnético de 3 mT, la austenita tiene forma de placas aciculares (AAc) extendidas e interconectadas formando una red semicontinua de AW en algunas regiones de la ZF. Al aumentar la intensidad de CEME entre 6 y 15 mT, la interconexión de los brazos de AW aumenta aunado al incremento de AAc, esto sugiere que aumenta el subenfriamiento constitucional del metal de soldadura en un modo de solidificación similar al encontrado en los aceros al carbono de baja aleación. En estas condiciones la formación de la ferrita acicular requiere de un enfriamiento constitucional mayor que la de tipo alotriomorfa y vermicular y la presencia de inclusiones promueve con mayor facilidad este mecanismo de solidificación [74-80]. En este trabajo, la explicación de estas morfologías, además del efecto de inclusiones, se debe a que a medida que aumenta el CEME, se forma una mayor cantidad de AAc e intragranular observable cualitativamente. Este efecto es atribuible a la reducción en los gradientes térmicos por efecto del campo magnético en estado líquido [21-23, 73, 94, 254-255], lo que genera un mayor subenfriamiento constitucional.

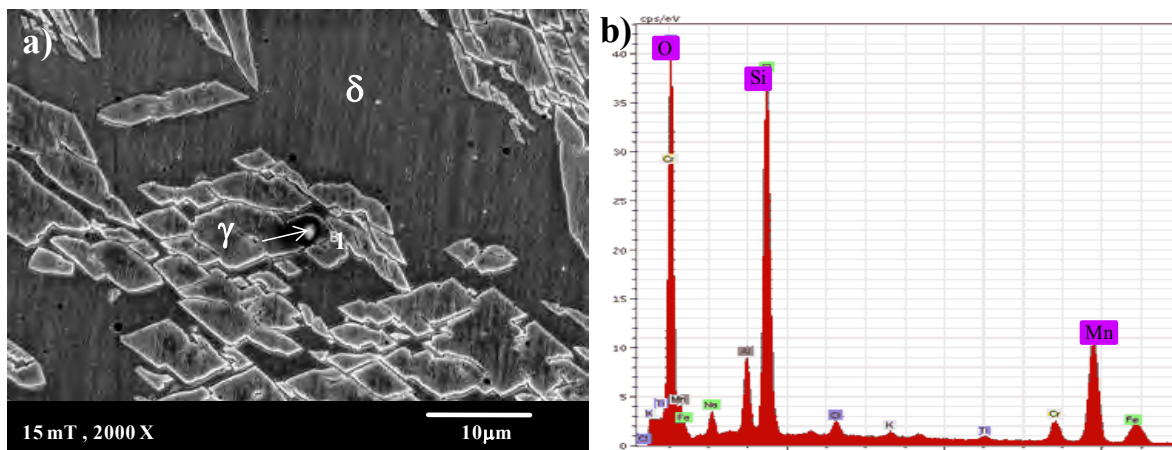


**Figura 4.16** Micrografías por MEB en modo de electrones secundarios de la ZF de las juntas soldadas.

Aunado al incremento del subenfriamiento constitucional que genera los cambios morfológicos en la fase  $\gamma$ , se puede atribuir además al CEME la redistribución de inclusiones de óxidos de Mn y Si en la fase  $\gamma$  en la ZF observados en las juntas donde se usó como gas de protección la mezcla M1 sin y con CEME, Figuras 4.17 y 4.18, respectivamente. Abdallah-Haddad [123] reporta que la principal fuente de generación de fase  $\gamma$  de tipo AAc precipita a partir de estas inclusiones. Además, estas inclusiones sirven como sitios de nucleación y crecimiento de la fase  $\gamma$  con lo que se puede tener un mejor balance de fases [51, 306].

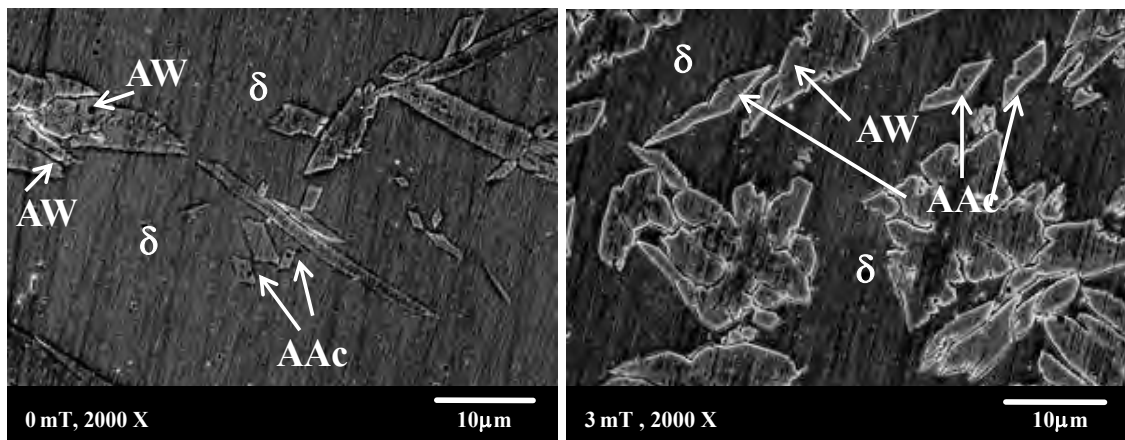


**Figura 4.17** Inclusión de óxido incrustada en la fase  $\gamma$  en el metal de soldadura con mezcla de gas M1 sin CEME; a) micrografía por MEB y b) microanálisis elemental de la partícula.



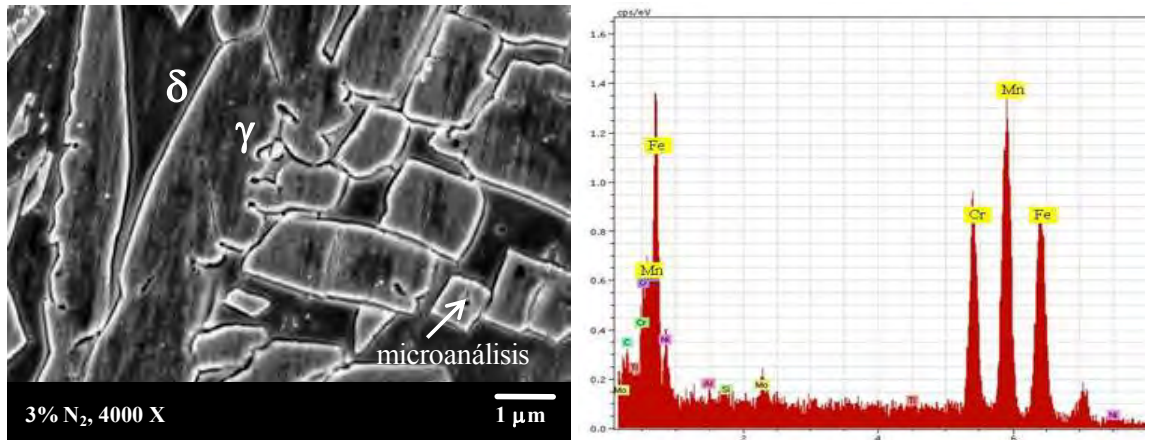
**Figura 4.18** Inclusión de óxido incrustada en la fase  $\gamma$  en el metal de soldadura con mezcla de gas M1 con 15 mT; a) micrografía por MEB y b) microanálisis elemental de la partícula.

Referente a detalles observados en la ZF de las muestras soldadas, en la Figura 4.19 se muestra la estructura de fase  $\gamma$  correspondiente a la generada por influencia de nucleación y crecimiento a partir de inclusiones de óxido, sin y con la influencia de CEME. Es evidente la morfología correspondiente a placas con forma acicular como lo sugiere Muthupandy y col. [73] en estructuras generadas a menor temperatura o por aumento del subenfriamiento constitucional. Sin embargo, en estas soldaduras la morfología esférica de los microhuecos observados son vestigios de inclusiones tanto en la matriz de fase  $\delta$  como en el centro de la fase  $\gamma$  de tipo AAc. Esto coincide con observaciones en formación de ferrita con esta morfología en aceros de baja aleación cuando se utiliza como gas de protección una mezcla con  $O_2$  [75, 77]. Respecto a las soldaduras con CEME estas estructuras aciculares se observaron distribuidas de manera uniforme, lo que sugiere que el efecto del CEME aumenta la AEM de la pileta líquida generando un incremento importante en la convección de la misma.



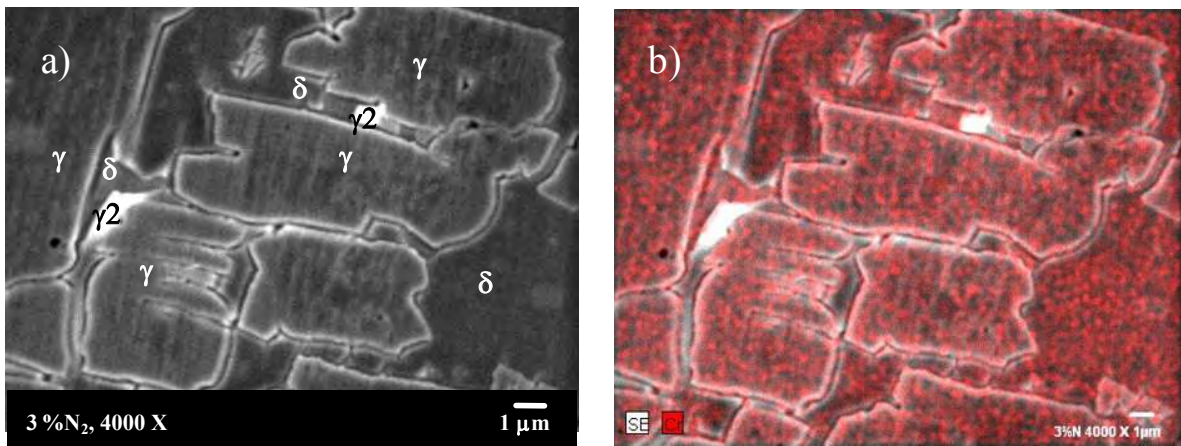
**Figura 4.19** Micrografías por MEB que muestran la morfología de fase  $\gamma$  de tipo AAc en el metal de soldadura sin CEME y con 3 mT, izquierda y derecha respectivamente

Con respecto a la soldadura con gas de protección M2, no se apreció el crecimiento de AAc a partir de inclusiones. No obstante, si se observaron placas con una morfología más semejantes a una estructura de tipo vermicular, que crece a partir de partículas ricas en Mn como se aprecia en la Figura 4.20. Es muy posible que el Mn que se segregó durante la solidificación y el posterior enfriamiento de la fase matriz, como lo observó Bennet y Mills [103] en soldadura de Al con alto contenido de Mn y N.



**Figura 4.20** Micrografía por MEB que muestran la morfología de fase  $\gamma$  de tipo AV en el metal de soldadura con la mezcla de gas M2 y microanálisis elemental, izquierda y derecha respectivamente.

Por otro lado, se observó la presencia de una fase con bajo contenido de Cr en los límites de grano  $\gamma$ - $\delta$ , Figura 4.21a, la cual asemeja a la fase  $\gamma_2$ . El análisis mediante mapeo elemental por EDX en el MEB, Figura 4.21b, muestra la deficiencia en Cr en la región donde se observa la fase  $\gamma_2$ . Se ha reportado que la presencia de fase  $\gamma_2$  está acompañada por la presencia de nitruros de cromo en soldaduras multipasadas, debido a la difusión parcial de elementos gamágenos en la descomposición  $\delta + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \gamma_2$  [34].



**Figura 4.21** a) Micrografía por MEB que muestra la presencia de fase  $\gamma_2$  en el metal de soldadura de la junta con gas de protección M2. b) Mapeo elemental con deficiencia en Cr en las partículas de fase  $\gamma_2$ .

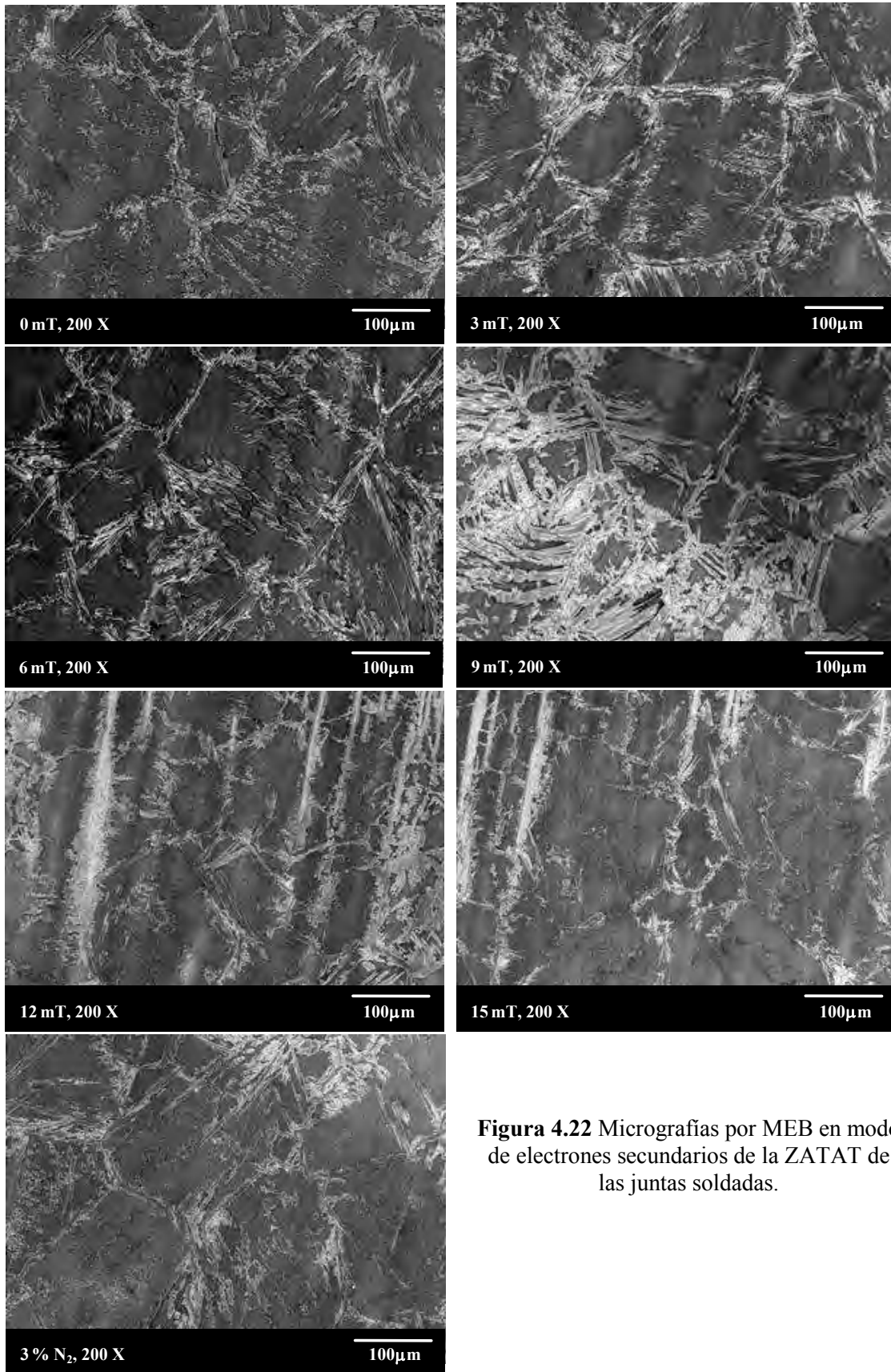
La Figura 4.22 muestra la microestructura de la zona de ferritización en la ZATAT. Se observa que el crecimiento de grano ferrítico se bloquea por la presencia de fase  $\gamma$  en los límites de grano. Además, comparando las soldaduras sin IEMBI, estas no muestran mayor diferencia, ya que la regeneración de fase  $\gamma$  en estas micrografías tiene morfologías semejantes, mientras que en las soldaduras con IEMBI puede observarse que efectivamente la fase  $\gamma$  se encuentra regenerada principalmente en los límites de grano de la matriz ferrítica, donde de acuerdo a las cuantificaciones de tamaño de grano en esta región, Figura 4.8, se favorece su regeneración. En adición, se puede observar un mayor volumen de la fase  $\gamma$  de tipo intergranular con una morfología acicular, que aunque esta morfología puede ser producto de la velocidad de enfriamiento en esta región, puede atribuirse además al efecto de la IEMBI en cuanto el análisis cualitativo de esta fase, ya que tiene menor tamaño y está mayormente dispersa en el interior de los granos de matriz ferrítica.

La media aritmética del microanálisis semicuantitativo por EDX tanto en la ZATAT como en la ZF se ilustra en la Tabla 4.4 y 4.5, respectivamente. Referente al oxígeno del gas de protección al parecer entra en solución en la pileta líquida, quedando atrapado en la matriz ferrítica y precipita formando óxidos de Mn y Si durante la solidificación como se mostró en la Figura 4.17 y 4.18. En la soldadura realizada con gas de protección M2 no se observó la presencia de óxidos.

**Tabla 4.4** Análisis elementales semicuantitativos por EDX en el MEB de las fases presentes en la ZATAT de las diferentes juntas soldadas (% en peso).

	M1 0mT		M2		M1, 3 mT		M1, 6 mT		M1, 9 mT		M1, 12 mT		M1, 15 mT	
	$\delta$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$
Cr	22.54	22.22	22.71	21.86	23.32	22.52	22.59	21.76	21.20	20.98	23.15	21.67	22.71	20.16
Mn											1.41			2.24
Fe	66.10	65.47	66.77	65.36	67.20	67.36	66.64	66.84	66.43	66.65	67.08	66.49	66.96	63.72
Ni	5.65	5.74	5.05	5.52	5.93	5.55	5.80	5.78	5.64	6.32	4.91	5.68	5.39	7.42
Mo	2.90	2.81	2.92	2.61	3.12	2.93	3.13	2.90	3.16	2.89	3.07	2.91	2.94	2.46
Si	0.42	0.27	0.50	0.37	0.48	0.32	0.33	0.31	0.38	0.29	0.31	0.42	0.37	0.36



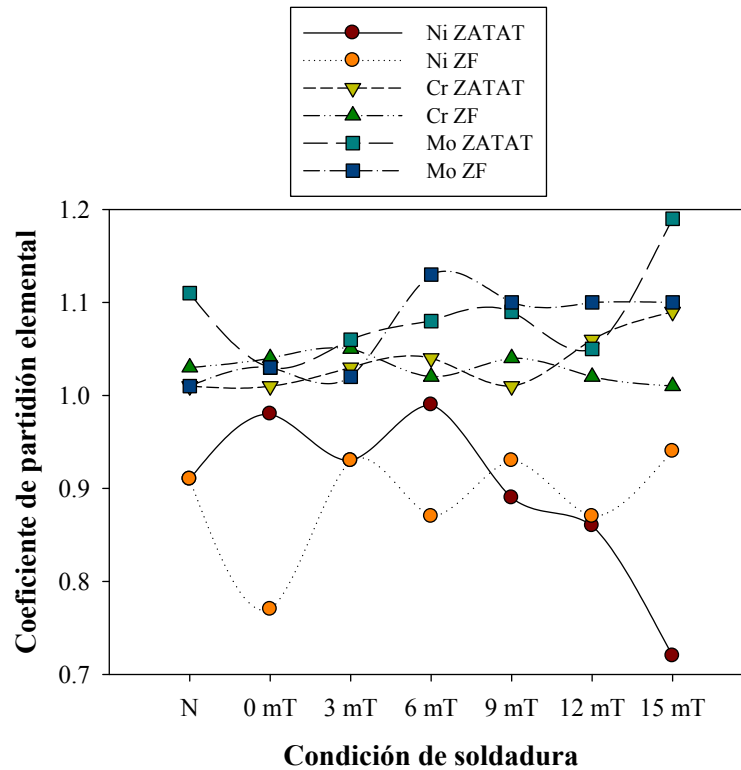


**Figura 4.22** Micrografías por MEB en modo de electrones secundarios de la ZATAT de las juntas soldadas.

**Tabla 4.5** Análisis elementales semicuantitativos por EDX en el MEB de las fases presentes en la ZF de las diferentes juntas soldadas (% en peso).

	M1 0mT		M2			M1, 3 mT		M1, 6 mT		M1, 9 mT		M1, 12 mT		M1, 15 mT	
	$\delta$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\gamma_2$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$	$\delta$	$\gamma$
Cr	22.9	21.88	20.92	20.12	14.21	21.73	20.51	20.77	20.38	21.76	20.09	20.93	20.47	21.01	20.68
Mn			1.16	2.97											
Fe	65.5	66.18	62.32	62.26	66.72	61.05	62.07	62.42	62.39	63.22	61.1	62.55	62.31	62.95	62.03
Ni	6.72	8.69	6.87	7.57	10.89	7.67	8.16	7.01	8.05	7.51	8.06	7.32	8.4	7.59	8.05
Mo	2.97	2.87	2.77	2.81	2.11	2.74	2.69	2.81	2.48	2.83	2.56	2.79	2.52	2.81	2.55
Si	0.36	0.35				3.03	0.32								
O	1.16					1.07		1.15		0.96		1.11		0.72	

Con la media de 5 microanálisis elementales en cada una de las muestras tanto en la ZATAT como en la ZF se evaluó el  $CPE_{\delta/\gamma}$  como se muestra en la gráfica de la Figura 4.23.



**Figura 4.23**  $CPE_{\delta/\gamma}$  en las diferentes zonas de las juntas soldadas.

Con esta evidencia, se puede ver que el efecto del CEME en el  $CPE_{\delta/\gamma}$  es más notable en la ZATAT, ya que se observa una disminución significativa en el  $CPE_{\delta/\gamma}$  del Ni, mientras que en



el Cr y Mo aumenta, sin ser tan evidente este comportamiento en la ZF, Figura 4.23. Esto indica que se afecta la cinética de difusión, debido a la presencia de un gradiente magnético,  $\nabla B$ , durante el proceso de soldadura, formado por el campo magnético inherente al proceso GMAW y al CEME, repercutiendo de esta manera en la regeneración de fase  $\gamma$  en la ZATAT al disminuir el  $CPE_{\delta/\gamma}$  del Ni. Atamer y King [58, 110] establecen que valores como estos indican una mayor estabilidad en la fase  $\gamma$ . Este hecho repercute directamente en la resistencia a la corrosión como se expone en el subcapítulo correspondiente.

#### 4.3.3 Difracción de rayos X del metal base.

La Figura 4.24 presenta el patrón de DRX característico de la aleación 2205 del MB. En él se observan las reflexiones de las fases principales  $\gamma$  y  $\delta$ , sin apreciarse la difracción de fases secundarias, que de encontrarse representan menos del 5% que pudiera detectarse con esta técnica de acuerdo a Jimenez y col. [307].

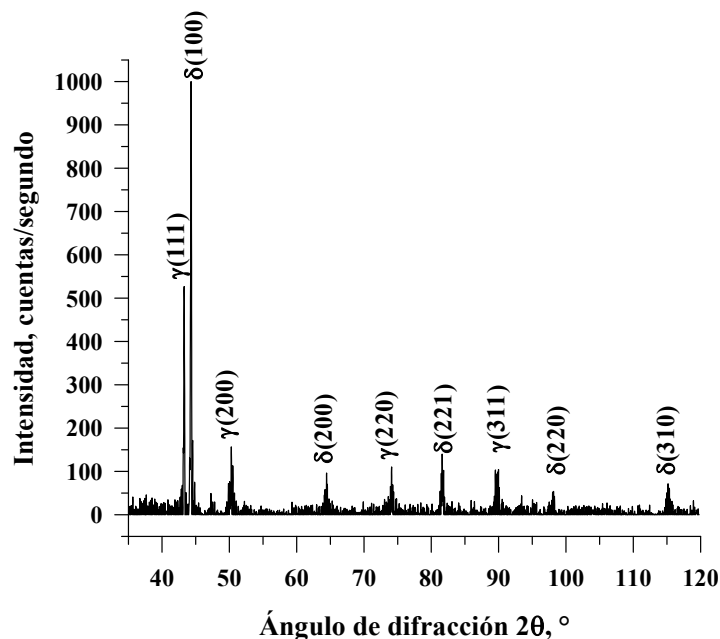


Figura 4.24 Difractograma típico del AID 2205 en condición de llegada.

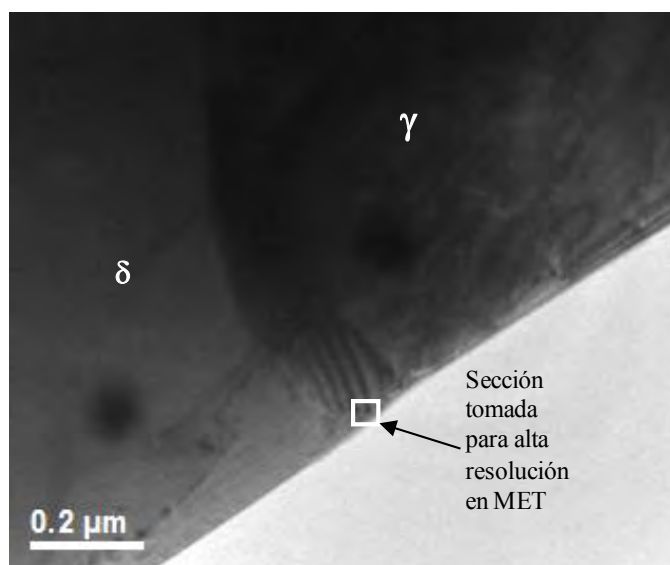
El indexado de la fase  $\gamma$  presenta una estructura fcc, grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , parámetro de red  $a = 3.598 \text{ \AA}$  y volumen de celda de  $46.58 \text{ \AA}^3$  y la fase  $\delta$  una estructura bcc, grupo espacial  $Im\bar{3}m$ , parámetro de red  $a = 2.876 \text{ \AA}$  y volumen de celda de  $23.79 \text{ \AA}^3$ . Con estos datos

cristalográficos, se indexaron los patrones de difracción en las transformadas rápidas de Fourier de imágenes adquiridas por la técnica de alta resolución en el MET (HRTEM por sus siglas en inglés) que se presentan en el siguiente subtema siguiente.

#### 4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión.

##### 4.3.4.1 Metal base.

La Figura 4.25 muestra la imagen de campo claro obtenida en el MET a relativamente altas magnificaciones del AID 2205. Se aprecia el límite de grano entre las fases  $\gamma$  y  $\delta$ , cuya composición química se determinó con EDRX y las cuantificaciones se muestran en la Tabla 4.6. Se observa que los resultados correlacionan muy bien con la cuantificación obtenida en el MEB, donde la fase  $\gamma$  tiene mayor contenido de Ni y menor contenido de Cr y Mo, mientras que la fase  $\delta$  presenta una ligera mayor cantidad de Cr y Mo con menos Ni.



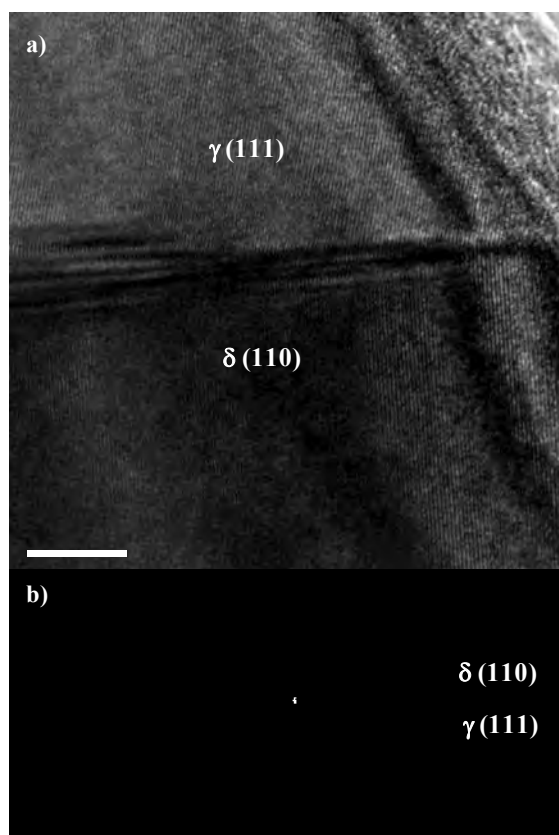
**Figura 4.25** Imagen en campo claro en el MET del metal base en la sección PL. La fase clara corresponde a la fase  $\delta$  y la oscura a la fase  $\gamma$ .

**Tabla 4.6** Cuantificación de elementos de los EDX en el MET de las fases  $\delta$  y  $\gamma$  (% en peso).

Elemento	$\delta$	$\gamma$
----------	----------	----------

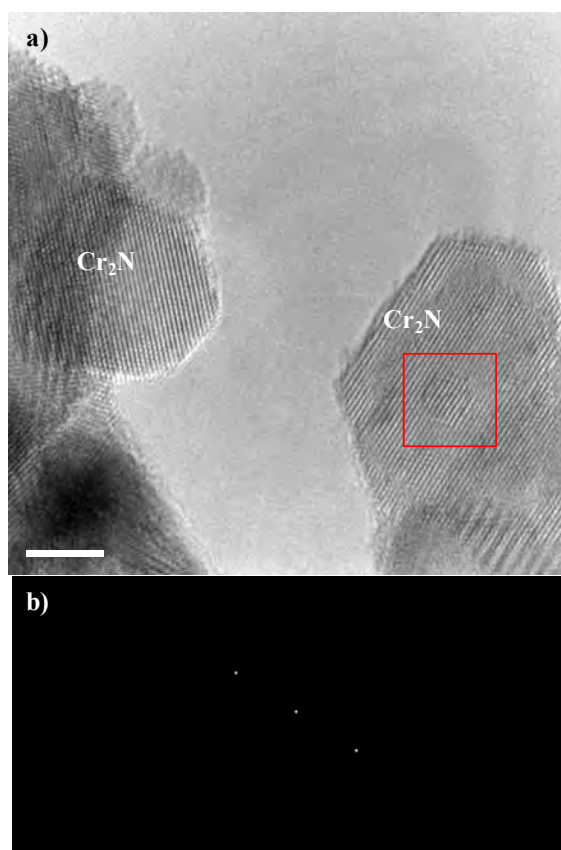
Cr	21.87	18.03
Mn	3.03	2.97
Fe	66.34	69.62
Ni	3.75	6.89
Mo	5.03	2.49

En la imagen de la Figura 4.26a por MET de alta resolución, se muestra una situación de límite de grano, de la que se interpreta de acuerdo a las mediciones con el software Digital Micrograph del inverso de la transformada rápida de Fourier (TRF), Figura 3.26 b, que las distancias interplanares,  $\gamma = 0.2078$  nm y  $\delta = 0.2032$  nm, corresponden a las reflexiones principales de las fases  $\gamma$  y  $\delta$  en el difractograma de rayos-X. La imagen de alta resolución corresponde a la sección señalada por el recuadro en la Figura 4.25.



**Figura 4.26** a) MET de alta resolución del borde de grano  $\gamma$ - $\delta$ , b) espectro TRF.  $\gamma$  Tarjeta 00-065-5131,  $\delta$  Tarjeta 00-035-1375.

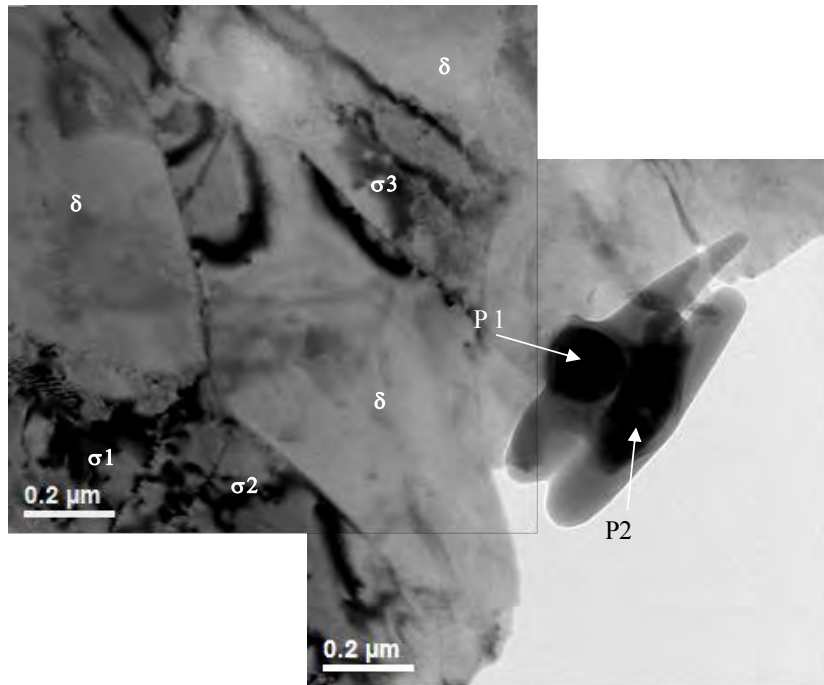
Durante esta caracterización, se observaron partículas aisladas en el límite de la muestra, de las cuales se tomaron imágenes de alta resolución con la finalidad de identificar estos grupos de partículas, Figura 4.27. Se determinó que estas partículas corresponden a cúmulos de nitruros de cromo segregadas por efecto del tratamiento termomecánico al que se sometió el material durante su fabricación [308]. Esta característica microestructural es semejante al efecto encontrado en la deformación de placas de acero inoxidable superaustenítico, donde por efecto de la recristalización de este material, se presentan carburos de cromo en los límites de grano por la segregación como consecuencia de este proceso [309] y que en los AID podrían ser precursores de fases como  $\sigma$ ,  $\epsilon$ -Cu ó  $\alpha'$  [129]. La consecuencia es que puede presentar disminución en la resistencia a la corrosión o cierto de grado de sensibilización y/o fragilidad.



**Figura 4.27** a) Imagen de alta resolución por MET donde se observan partículas de nitruros tipo Cr<sub>2</sub>N, de estructura hexagonal, b) TRF obtenida del recuadro en a) para su indexado de acuerdo a la tarjeta CCD 00-035-0803 correspondiente a las distancias del plano (101), o bien en sistema hexagonal (**2113**)

4.3.4.2 Juntas soldadas.

La caracterización minuciosa de la ZAT reveló la presencia de la fase  $\sigma$  en la matriz de la fase  $\delta$  y cerca del límite de grano  $\delta$ - $\delta$  en la junta realizada con la mezcla M1 sin CMA. Este detalle se muestra en la Figura 4.28 y la composición química por EDRX en el MET se muestra en la Tabla 4.7. Esta evidencia sugiere que la temperatura pico alcanzada en esta zona promovió la formación de esta fase, donde el aporte térmico provoca un enfriamiento lo suficientemente lento para propiciar su formación [36, 110, 128, 139].



**Figura 4.28** Micrografía por MET que muestra la fase  $\sigma$  creciendo en los límites de grano  $\delta$ - $\delta$  y partículas enriquecidas de Mn y Cr en la ZATAT de la soldadura con la mezcla de gas M1.

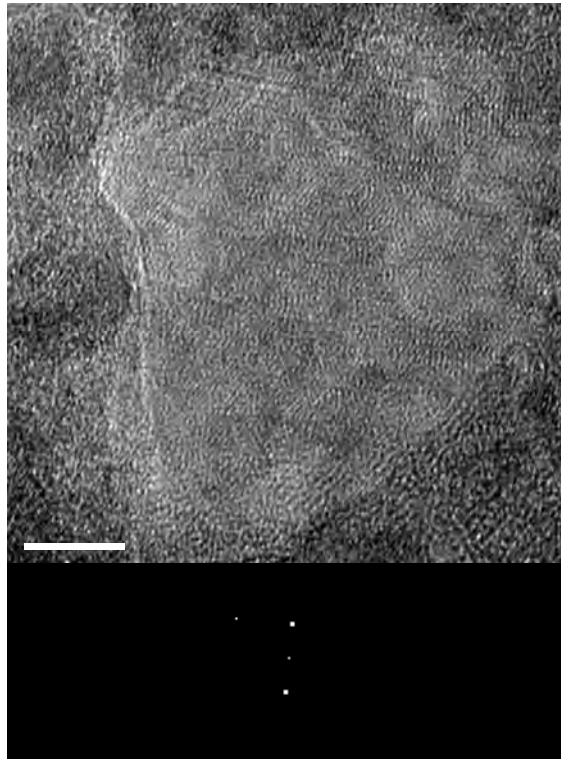
**Tabla 4.7** Composición química de las fases  $\sigma$  y P de la micrografía de la Figura 4.28 (% en peso).

Fase	Fe	Cr	Mo	Ni	Mn
$\sigma$ 1	54.08	30.65	10.35	1.51	3.40
$\sigma$ 2	55.92	30.05	8.77	1.35	3.90
$\sigma$ 3	60.52	24.90	7.87	2.82	3.89
P1	32.97	8.77	1.87	2.33	40.26
P2	48.24	42.57	3.92	0.68	4.57

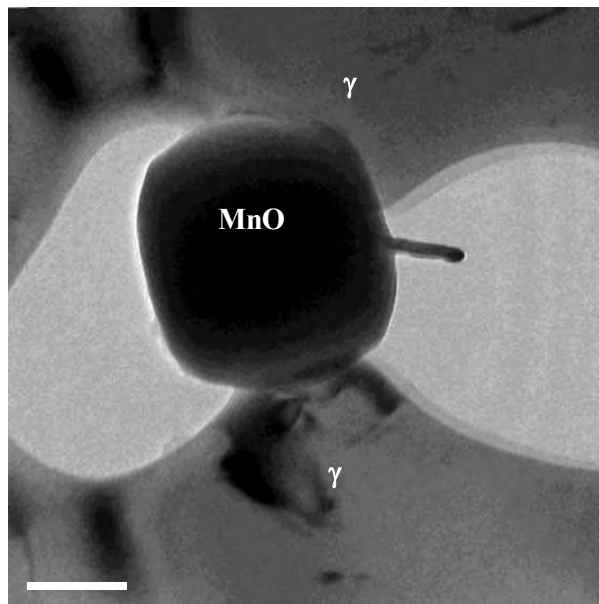
En esta misma soldadura sin CMA y con la mezcla de gas M1, se encontraron partículas aisladas ancladas a la matriz de la fase  $\delta$  ricas en Mn y Cr, Figura 4.28. Estas pudieran ser precursoras de la formación de nitruros o carburos de Cr ó Fe, o bien, precipitados de Fe-Mn, generados por segregación de estos elementos por efecto del ciclo térmico de soldadura [34, 49, 118, 120-121]. La composición química de estas partículas se muestra en la Tabla 4.7. Cabe mencionar que no se encontraron fases secundarias en la ZAT de la junta soldada con la mezcla M1 con CME, lo que indica que de existir en la junta soldada se encontrarán de manera aislada y su efecto se verá mejor reflejado en el comportamiento mecánico y electroquímico.

En lo que respecta a la soldadura hecha con la mezcla de gas de protección M2, de las fases secundarias encontradas se observó la precipitación de cúmulos de partículas de carburos de cromo, como se muestra en la Figura 4.29, al parecer por efecto de la segregación durante el ciclo térmico [49, 119-120]. Esto es posible ya que el efecto benéfico reportado al adicionar hasta un 5 % en volumen de  $N_2$  a la mezcla con Ar, es sustituir el nitrógeno evaporado por el aporte térmico, el cual puede difundir y estabilizar a la fase  $\gamma$  en el MS [5, 63, 92-94, 96, 98, 100-101, 106, 226] pero no hay reportes que indiquen beneficios directos en la ZAT de acuerdo a la literatura revisada. Así, la formación de estos carburos es factible, ya que la movilidad del carbono a las temperaturas generadas en una soldadura por fusión es mayor que la del N, así como su afinidad por el Fe y el Cr, aunque repercutirán en la junta soldada por efecto de la sensibilización.

Se observó en las imágenes de la Figura 4.16, que a medida que aumenta el CME, se forma una mayor cantidad de AAc e intragranular, atribuido a la reducción en los gradientes térmicos por efecto del campo magnético en estado líquido [21-24, 253-254, 258], lo que genera un mayor subenfriamiento constitucional, aunado a la redistribución de inclusiones de óxidos de Mn y Si en el MS observados en todas las juntas donde se usó como gas de protección la mezcla M1, como la mostrada en la Figura 4.30 observada en el MET. Estas inclusiones sirven como sitios de nucleación y crecimiento de la fase  $\gamma$  con lo que se puede tener un mejor balance de fases con una distribución más homogénea.



**Figura 4.29** Arriba micrografía de alta resolución de partículas de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  indexados con el inverso de la medición interplanar de la TRF correspondiendo al plano (420), abajo, tarjeta CCD 00-089-2724.



**Figura 4.30** Imagen por MET de una inclusión de MnO en el metal de soldadura, a partir de la cual se observa el crecimiento de la fase  $\gamma$ .

#### 4.4 Caracterización mecánica.

Los resultados de esta sección se correlacionan con las observaciones descritas anteriormente en términos microestructurales, donde se conjuga la relevancia con respecto al tamaño de grano, distribución de fases en las juntas soldadas y precipitación de fases detrimentales, comparando con el patrón del MB en condición de recibido.

##### 4.4.1 Perfiles de microdureza Vickers ( $HV_{100}$ ).

Las mediciones de microdureza sirvieron para corroborar en qué proporción se deteriora esta propiedad mecánica en función de la microestructura de la junta soldada al aplicar los CME durante el proceso de soldadura. El punto de referencia es la microdureza del metal base.

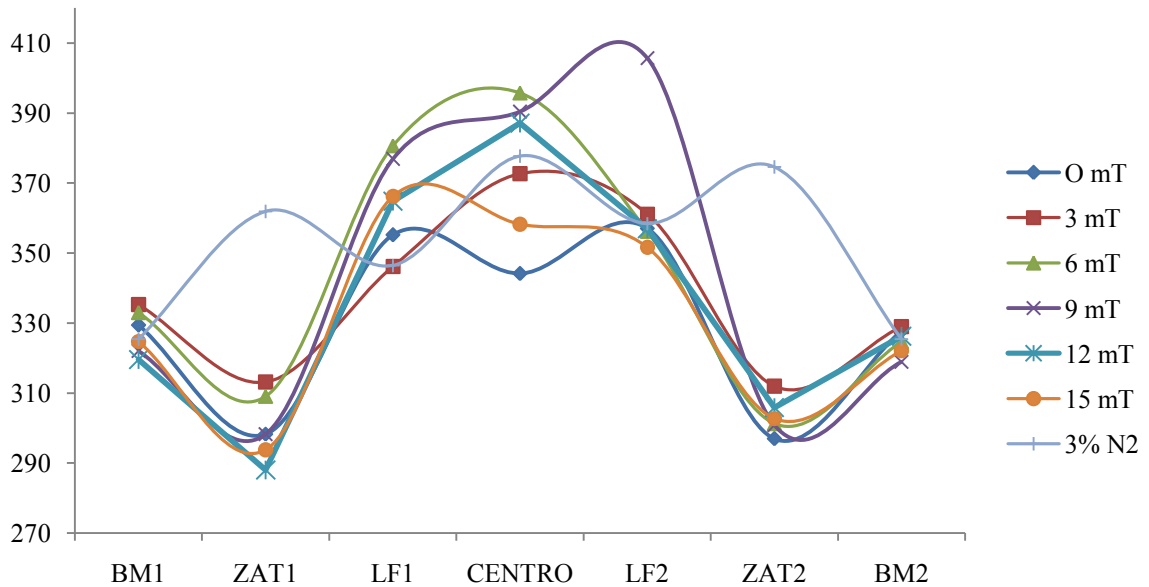
Al MB en condición de llegada se le hizo un total de 10 indentaciones, 5 en la fase  $\delta$  y 5 en la fase  $\gamma$ . Los resultados se muestran en la Tabla 8. De los resultados se observó que los valores oscilan entre los 298 y 329 para la fase  $\gamma$  con un valor promedio de 309 y entre los 311 y los 340 en la fase  $\delta$  con un valor promedio de 329. Estos resultados coinciden con diversas observaciones recientes por medio de evaluación de la dureza en cada fase [140-141], donde reportan que la dureza de ambas fases es muy similar, aunque ligeramente mayor en la fase  $\delta$ . Así, los resultados del valor medio de la microdureza  $HV_{100}$  entre ambas fases es 319, valor que se tomará para la comparación entre las diferentes regiones de las juntas soldadas.

**Tabla 4.8** Valores de microdureza  $HV_{100}$  del MB.

Fase	Promedio	Desviación estándar
$\gamma$	309	12.7
$\delta$	329	11.1

Considerando los valores de  $HV_{V100}$  del MB como punto de referencia, la gráfica de la Figura 4.31 muestra un esquema general de los perfiles de esta propiedad en la sección transversal de la zona de soldadura de las juntas soldadas. Se consideran los valores promedio de cada una de estas partes de interés de acuerdo a la microestructura del perfil de soldadura ya que se dificulta apreciar de forma completa este barrido de microdureza para su comparación.





**Figura 4.31** Análisis de microdureza por secciones de la unión soldada.

De las juntas soldadas sin CEME se puede observar en el MS valores más elevados al utilizar el gas de protección M2 que con el gas de protección M1 tanto en el centro como en la región adyacente a la LF. Esto puede atribuirse a que el N extra del gas de protección M2 promueve que el modo de solidificación sea de tipo  $\delta$ - $\gamma$  aumentando la cantidad de fase  $\gamma$  en el MS donde el N entra en solución. Este efecto promueve la sobresaturación elemental de la fase  $\delta$  que puede generar la precipitación de  $\gamma_2$  y/o nitruros de cromo [34-35]. Sin embargo, debido a que no se observó la precipitación de fases ricas en cromo en esta región, se puede atribuir el incremento en la microdureza a dos fenómenos relacionados: primero a que la composición química del metal de aporte es ligeramente diferente al del MB en cuanto al contenido de Ni y segundo que esto puede generar la sobresaturación de elementos en el MS debido a la relativamente rápida solidificación que se llevó a cabo [5, 93, 153]. Se ha reportado que este efecto puede promover la segregación de elementos como Ni, Mn y Mo en los límites de grano  $\delta$ - $\gamma$  que incrementan la dureza del MS al formar compuestos entre estos elementos [8, 98].

Referente a las soldaduras con CME, se observa que los valores de microdureza incrementan ligeramente en el MS. Esto es atribuible a la disminución de tamaño de grano ferrítico por efecto de la AEM como se observa en la frecuencia de tamaño de grano en las

Figuras 4.10 y 4.11, y a la generación de fase  $\gamma$  en el MS de acuerdo a la Figura 4.12. Para las intensidades de 6 a 12 mT se tienen los valores más elevados de microdureza y una disminución muy clara en la soldadura con 15 mT. Esta última presenta un mayor refinamiento de grano, con contenidos de fase  $\gamma$  por arriba de las otras juntas soldadas. Así, esta reducción en microdureza se atribuye al exceso de esta fase en el MS, mientras que en la soldadura de 3 mT se tienen valores con menos dispersión. Este comportamiento se relaciona con la generación de fase  $\gamma$ , ya que mientras la fase  $\gamma$  es mayor en intensidades de 6 a 15 mT, la relación de fases  $\delta/\gamma$  en la soldadura con 3 mT es más cercana a la del MB como se observa en la Figura 4.13.

La disminución de la microdureza en la ZATAT en las soldaduras con gas de protección M1 con y sin CEME, como se observa en las regiones de ZAT1 y ZAT2 de la Figura 4.31, es atribuida al crecimiento de grano ferrítico por la temperatura pico que se alcanza disolviendo a la fase  $\gamma$  total o parcialmente [5, 85, 98, 106, 110, 112, 152, 160]. Este evento promueve la coalescencia de los granos de fase  $\delta$ . Durante el enfriamiento, la regeneración de fase  $\gamma$  es limitada debido a que no hay suficiente tiempo para que se lleve a cabo su total formación encontrándose este efecto con y sin CMA. Sin embargo, al aplicar CMA la dureza es aproximadamente 15 unidades superior en esta región para la soldadura con 3 mT. Esta diferencia puede relacionarse con el aumento en la regeneración de fase  $\gamma$  y al menor tamaño de grano ferrítico. Con respecto a la soldadura con gas de protección M2, se observó que la microdureza en la ZATAT incrementa drásticamente, lo que conlleva a que la existencia de precipitados duros como lo son los nitruros de cromo en esta zona es mayor que con el gas de protección M1 y esto repercutirá entonces en la tenacidad y comportamiento electroquímico de la unión.

De acuerdo a estos resultados, la aplicación de un CME tiene efecto favorable en la microestructura del cordón de soldadura, observándose que es mayor la microdureza en el centro y zona cercana a la línea de fusión correlacionándose así el efecto de refinamiento de grano del metal de soldadura que promueve una mayor cantidad de fase  $\gamma$  y con esto mejor comportamiento mecánico.

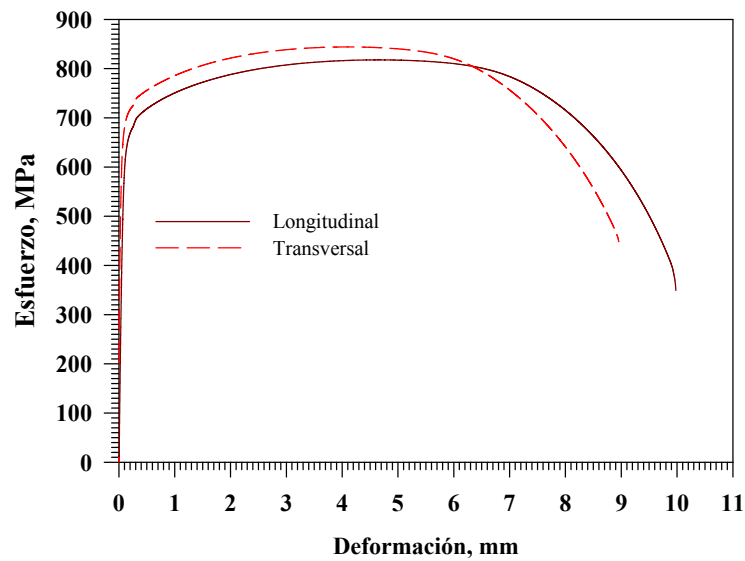
#### 4.4.2 Resistencia a la tensión de las juntas soldadas.

Los resultados de la Tabla 4.9 muestran la media aritmética de los promedios obtenidos en tres pruebas realizadas para cada sentido de ensayo del MB. De acuerdo con el fabricante, los valores experimentales corresponden con una diferencia no muy significativa. Sin embargo, se observa la diferencia en cuanto a las probetas en las diferentes direcciones ensayadas. La anisotropía se puede atribuir a la diferencia en la morfología de la distribución de fases en cada sentido, ya que la de mayor resistencia a la tensión y límite de fluencia debe este efecto a que las fases son menos alongadas en el sentido transversal a la laminación, lo cual está sacrificado en la disminución del 3 % en la máxima elongación a la rotura.

**Tabla 4.9** Resultados de los ensayos de tensión del MB 2205 comparadas con las propiedades nominales según el fabricante.

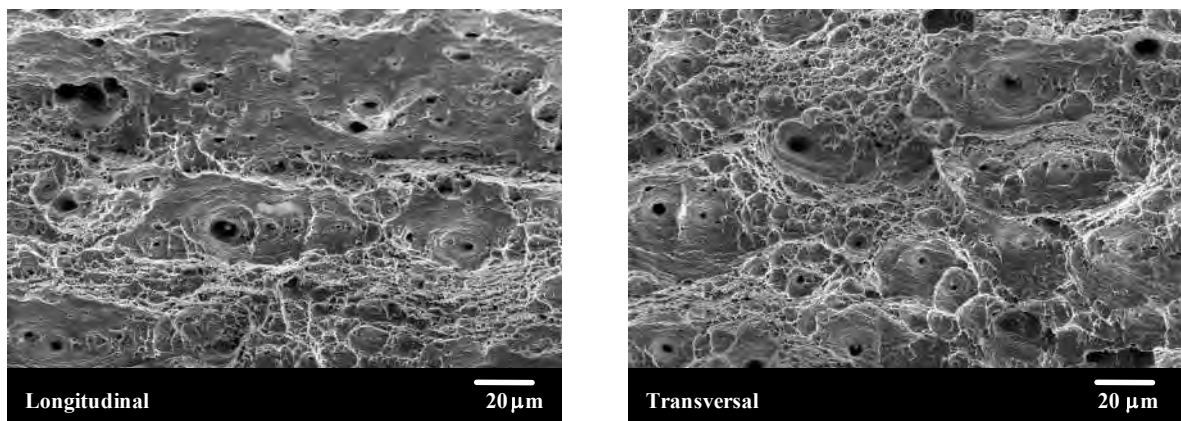
<b>Sentido con respecto a la laminación</b>	<b>Resistencia máxima a la tensión (MPa)</b>	<b>Límite de fluencia (MPa)</b>	<b>Elongación a la rotura (%)</b>
Nominal	821	634	32
Paralela	811.7	675.7	39.5
Perpendicular	848.7	725	36.6

La comparación directa de estas características puede observarse en la gráfica esfuerzo contra deformación de la Figura 4.32, de la cual se calculó el porcentaje de deformación presentado en la Tabla 4.9.



**Figura 4.32** Gráfica de esfuerzo vs. deformación del MB en la dirección longitudinal y transversal respecto al sentido de laminación.

Las imágenes de la Figura 4.33 muestran que el tipo de fractura en ambos sentidos es de tipo dúctil, característico en este material, y se observa la nucleación de microhuecos tipo copa como efecto del ensayo a la tracción con características muy similares aunque con fractura con regiones más planas en la dirección longitudinal debido a la elongación de la microestructura por la deformación del laminado.

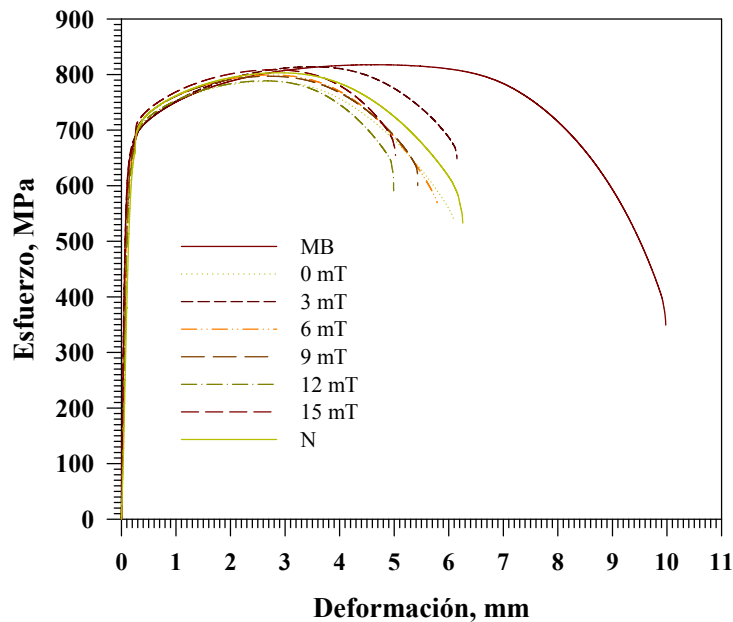


**Figura 4.33** Fractografías de las superficies fracturadas en el ensayo de tensión.

En la Tabla 4.10 se presentan los resultados promedio de la resistencia máxima, límite de fluencia y porcentaje de elongación a la rotura obtenidos en el sentido longitudinal a la laminación en el MB y de las juntas soldadas, esto para evaluar la eficiencia mecánica de las juntas soldadas y correlacionar el efecto de la microestructura con la respuesta mecánica. Las curvas de los ensayos de tracción uniaxial comparados entre el MB y las juntas soldadas se muestra en Figura 4.34. El porcentaje de elongación se calculó de la deformación en la gráfica de la Figura 4.34. De los datos tomados de estas gráficas se observa una disminución significativa en la elongación de las juntas soldadas ensayadas en comparación con el MB, además se aprecia una ligera disminución en la resistencia mecánica y el límite de fluencia, aunque se observa un incremento en estas propiedades en la soldadura con 3 mT. Con esta intensidad de CEME se obtiene una resistencia máxima y límite de fluencia mayor al del MB obteniendo en este sentido una eficiencia mecánica mayor al 100 %. El incremento en la resistencia mecánica de las soldaduras con CEME es atribuible al refinamiento de tamaño de grano en el MS, ya que se genera una mayor cantidad de fase  $\gamma$  intragranular que refuerza a los granos bastos de fase  $\delta$  como se ha observado en otros trabajos en presencia de estas morfologías microestructurales [98, 161, 163].

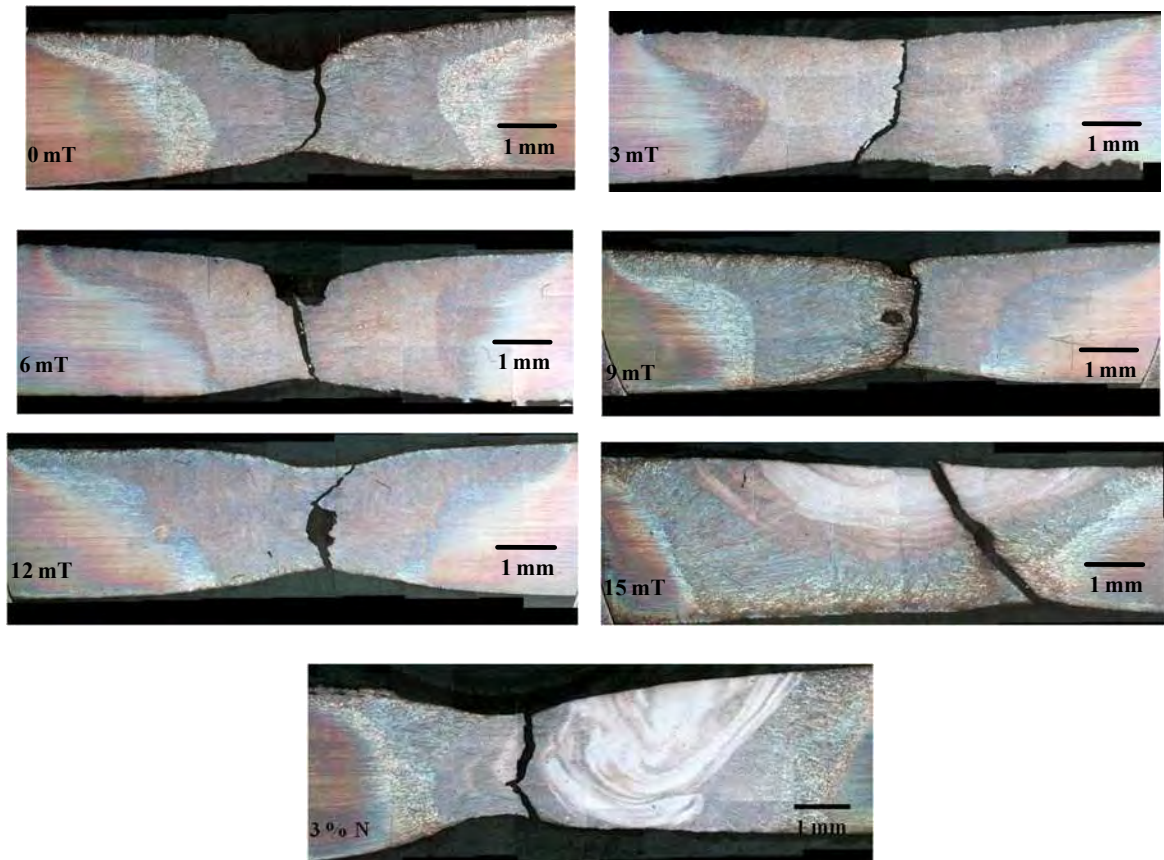
**Tabla 4.10** Resultados de los ensayos de tensión de las juntas soldadas y MB.

<b>Condición</b>	<b>Límite de fluencia (MPa)</b>	<b>Resistencia máxima a la tensión (MPa)</b>	<b>Elongación a la rotura (%)</b>	<b>Desviación estándar de la resistencia máxima</b>	<b>Eficiencia mecánica (%)</b>
Metal base	675.7	811.7	39.5	----	---
0 mT	629.5	751	23.85	52.32	92.52
3 mT	680.66	814.66	24.03	3.05	> 100
6 mT	673	799.33	22.36	12.50	98.47
9 mT	653.66	797.33	23.93	9.504	98.22
12 mT	655.33	791.66	21.66	11.23	97.53
15 mT	645.66	797	20.46	5.19	98.18
3 % N <sub>2</sub>	641.33	799.33	25.8	16.80	98.47



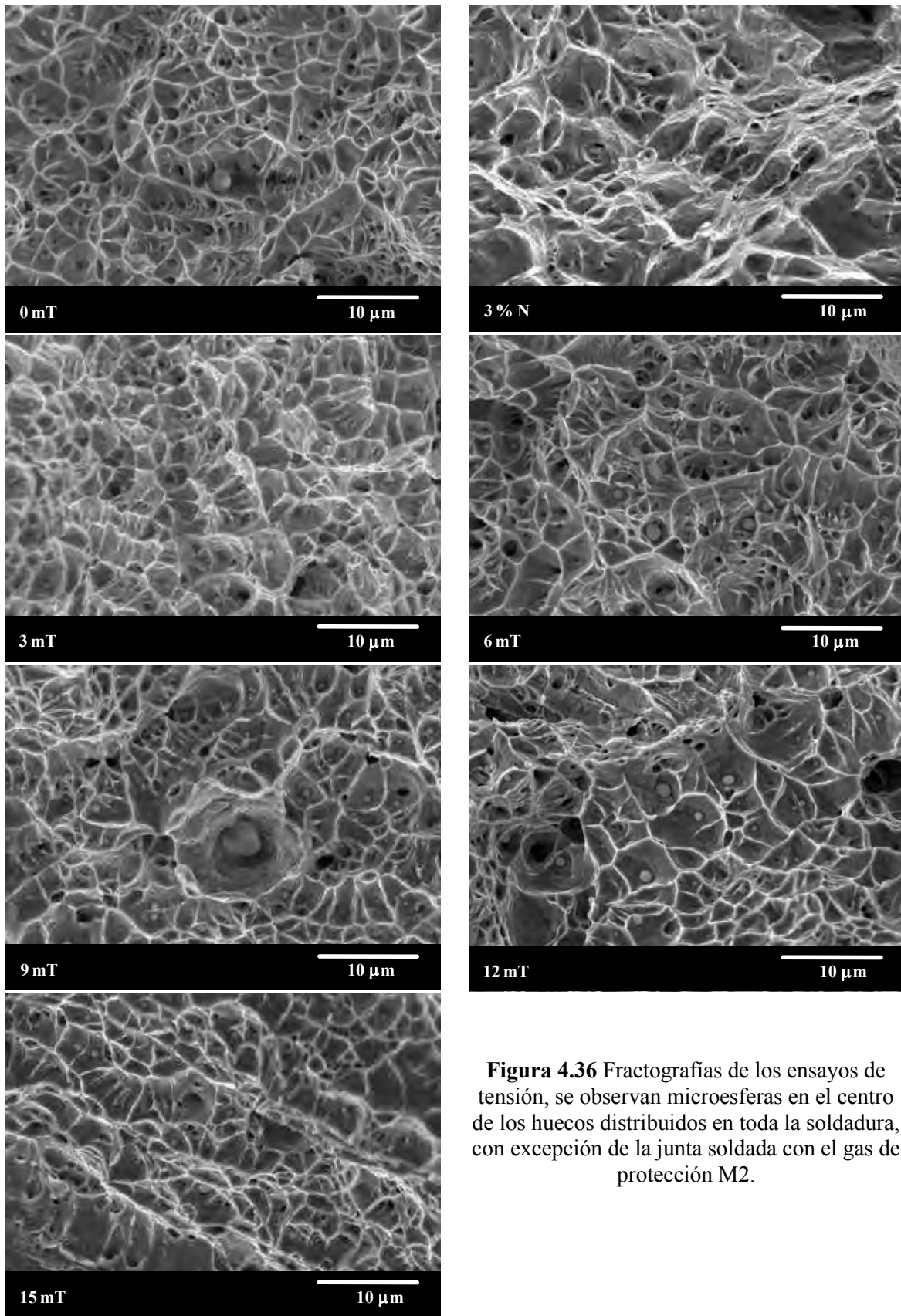
**Figura 4.34** Gráficas de Esfuerzo vs. deformación del MB en la dirección longitudinal comparada con las juntas soldadas.

La falla en las pruebas realizadas se generó en el MS como se observa en las imágenes de la Figura 4.35, donde puede apreciarse además como se llevó a cabo la deformación del MS hasta que se generó la fractura muy cerca del centro de esta región. Esto puede relacionarse con los granos columnares que se extienden hasta el centro del MS como se observó en la Figura 4.2, sin embargo en las soldaduras de 12 y 15 mT, de acuerdo al modo de fractura, se aprecia como sigue la trayectoria ligeramente alejada del centro del MS, coincidiendo con lo observado en el perfil de la Figura 4.2 donde estos granos columnares son bloqueados por los granos semiequiaxiados que crecieron en el centro del MS por efecto de la AEM, motivo que pudo haber reducido la elongación de estas juntas. Las variaciones en la ligera disminución de estas propiedades coinciden con varios reportes en la literatura abierta [5, 8, 29, 63, 93, 98, 100, 161], donde se atribuye que la disminución en la elongación es debida a que las microestructuras generadas con el ciclo térmico de soldadura, que consisten de granos bastos de fase  $\delta$  y fase  $\gamma$  intra e intergranular, estas se encuentran sobresaturadas de elementos de aleación y no se encuentran en un estado de equilibrio. Es decir, la fase  $\delta$  tiene un exceso de elementos estabilizadores de fase  $\gamma$  como es el Ni y el N y la fase  $\gamma$  es además rica en Cr y Mo, siendo el exceso de estos elementos en solución sólida precursores de endurecimiento en ambas fases disminuyendo su ductilidad.



**Figura 4.35** Fracturas de la sección transversal de las juntas soldadas producto del ensayo de tracción uniaxial.

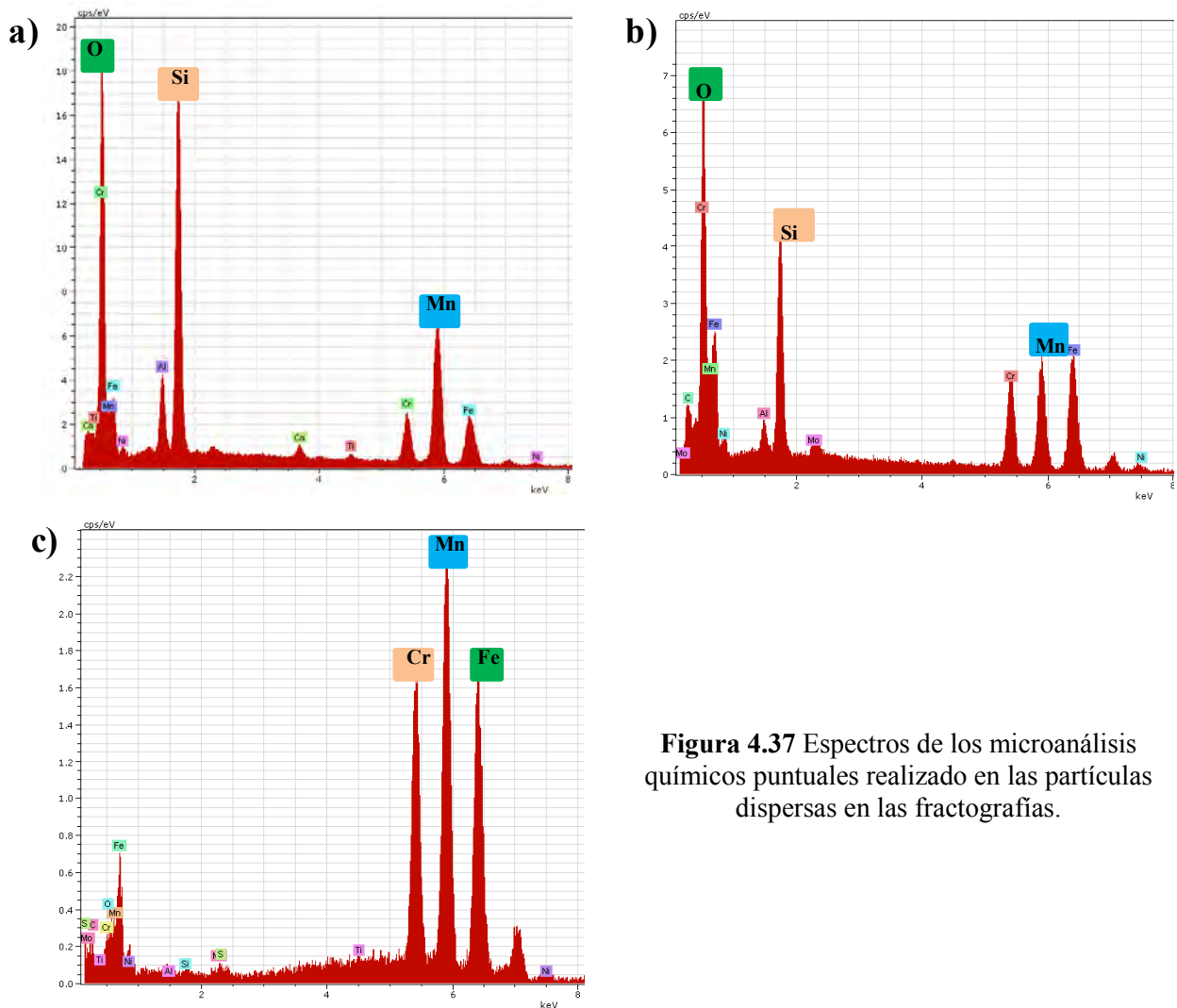
Las fractografías de las muestras ensayadas en tracción uniaxial se muestra en las imágenes de la Figura 4.36. Se observa que el tipo de fractura es de tipo dúctil como se observó en el MB. Las características son similares en todas las fracturas de las soldaduras con gas de protección M1, donde debe notarse que dentro de los microhuecos aparecen partículas esféricas distribuidas en toda la soldadura. Al parecer estas actúan como núcleo de los microhuecos durante el ensayo a tracción. Sin embargo, en la soldadura con la mezcla de gas de protección M2 no se observan dichas partículas.



**Figura 4.36** Fractografías de los ensayos de tensión, se observan microsferas en el centro de los huecos distribidos en toda la soldadura, con excepción de la junta soldada con el gas de protección M2.



Los espectros de composición de las esferas encontradas en los microhuecos corresponden a tres tipos de intermetálicos diferentes, óxidos de silicio y manganeso, Figura 4.37 a y b respectivamente, y otro un precipitado rico en Mn y Fe y Cr, Figura 4.37 c. Este efecto de los óxidos se atribuye a la mezcla del gas de protección M1, ya que al disociarse el oxígeno es fácil que se formen estas inclusiones, las cuales fueron observadas también en las micrografías de MEB y MET.



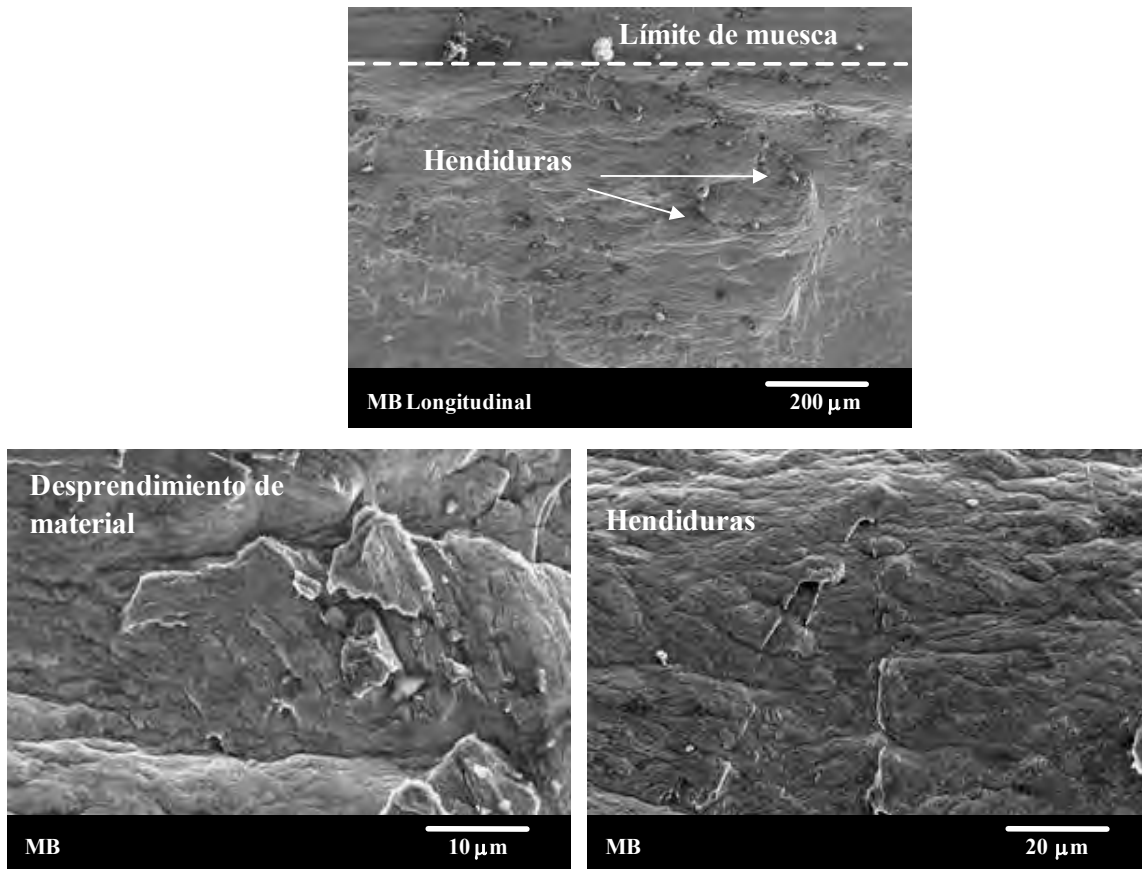
**Figura 4.37** Espectros de los microanálisis químicos puntuales realizado en las partículas dispersas en las fractografías.

Puede notarse en la Tabla 4.10 que las propiedades mecánicas más bajas a la tensión fueron obtenidas en la soldadura realizada sin la aplicación del CEME con el gas M1, con la máxima resistencia y eficiencia mecánica en la soldadura con 3 mT. Esto correlaciona bien de cierta manera con lo que se observó en el comportamiento a la microdureza y el aumento de la

fase austenita en el MS y la ZATAT en comparación con la soldada sin CEME con la mezcla de gas de protección M1. Así, el pequeño incremento en la eficiencia mecánica de las uniones con la aplicación del CMA, indica que hay un efecto benéfico con la aplicación de campos magnéticos durante el proceso.

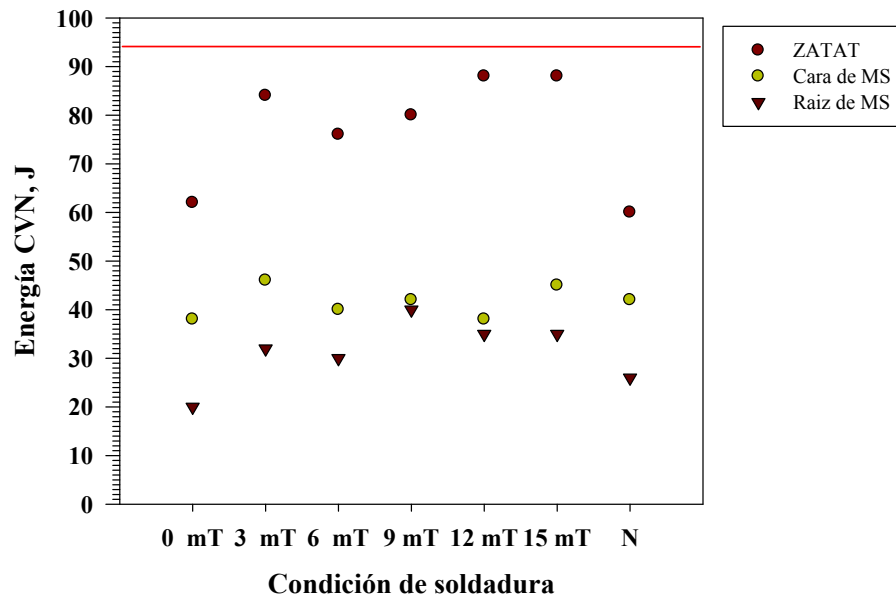
#### 4.4.3 Absorción de energía al impacto de las soldaduras.

Los resultados de la evaluación del MB en la dirección longitudinal a la laminación en las pruebas de impacto Charpy muestran resultados satisfactorios en términos de energía absorbida en prueba Charpy con muesca en V (CVN por sus siglas en inglés), para lo cual se obtuvo un valor de 96 J, superior a lo mínimo deseado de 27 J de acuerdo a la norma ASTM 923 A [297]. Los detalles de la morfología en la fractura se muestran en la Figura 4.38.



**Figura 4.38** Fractografías de MB en la dirección longitudinal al sentido de laminación tras ensayo de impacto Charpy.

Se observa de la Figura 4.38 una fractura por clivaje en la región adyacente a la muesca con algo de desprendimiento de material, pero tipo dúctil en la zona más alejada a ella al observarse la presencia de algunos huecos y hendiduras de fractura en la dirección del impacto. Esta es la morfología típica que presentan estas aleaciones en ensayos de impacto Charpy. En estas fracturas no se observaron grietas secundarias.



**Figura 4.39** Tenacidad a la fractura en ensayo Charpy de las diferentes regiones de soldadura. La línea roja indica la energía CVN del MB.

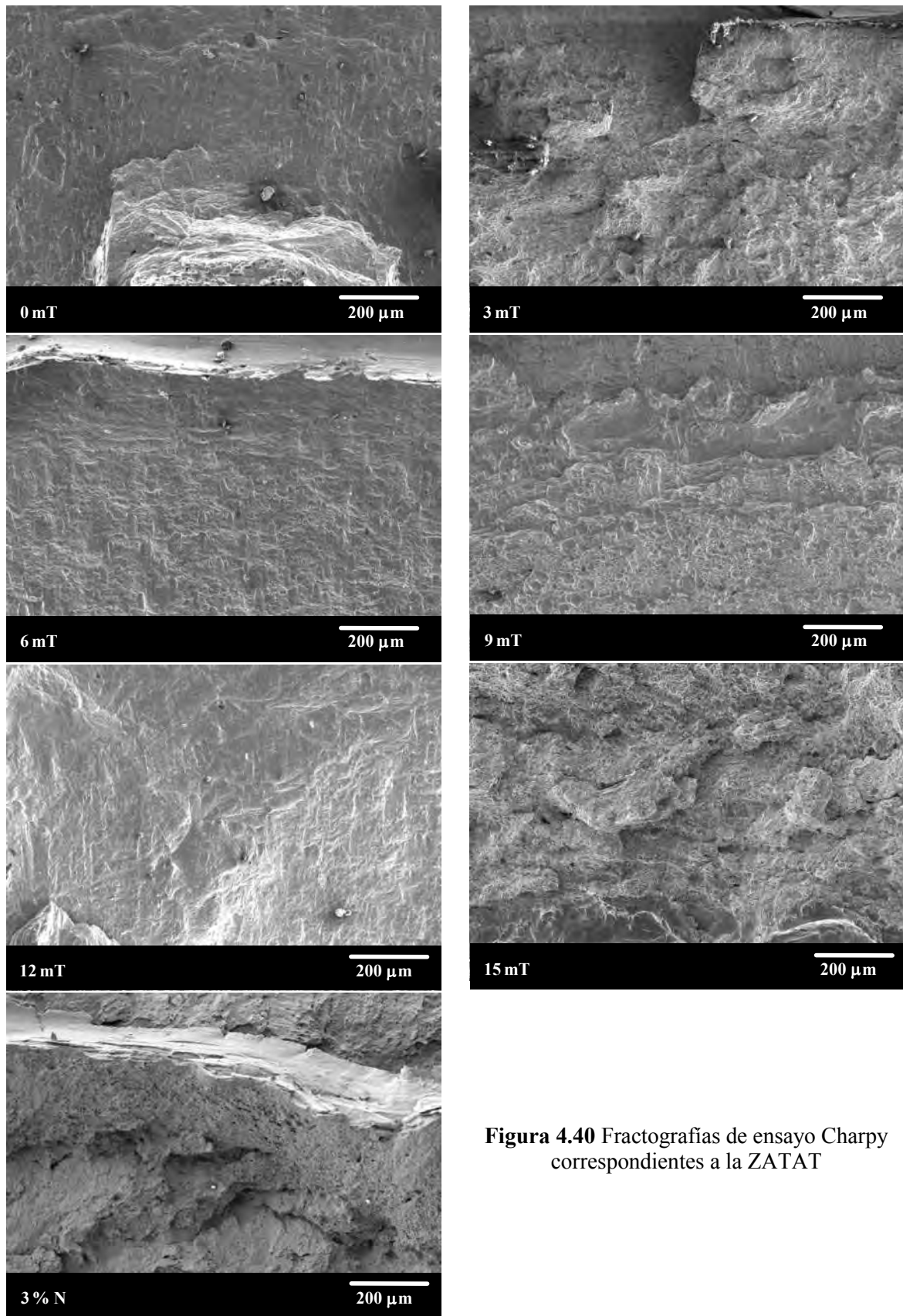
Los resultados del ensayo de impacto Charpy de las zonas de la soldadura en comparación con el MB se muestran en la gráfica de la Figura 4.39. Puede observarse una drástica disminución en la energía CVN en el MS en todas las condiciones, aunque se encuentran aceptables dentro del criterio de la Norma ASTM 923 A [297], que acepta un mínimo de 27 J. Por otro lado, de la gráfica puede señalarse el efecto del CME en el proceso GMAW, ya que al realizar estas soldaduras con la IEMBI, el incremento en tenacidad a la fractura es evidente. Observando los valores en la ZATAT se puede ver la pérdida en tenacidad de más del 30 % en las soldaduras sin CME, la cual puede atribuirse a la presencia de fases detrimentales como son  $\sigma$  y carburos de cromo de acuerdo a las observaciones en el MET. En las soldaduras con IEMBI la mayor pérdida se tiene en la soldadura con 6 mT, alrededor del 20 %, y los mejores resultados se observaron en

las soldaduras con 3, 12 y 15 mT con una reducción en esta propiedad de aproximadamente el 10 %. En estos casos, la pérdida en tenacidad es atribuida al crecimiento de grano y la presencia de nitruros de cromo [112-113, 121]. Por otro lado, en el MS se obtuvieron valores más bajos para la raíz en comparación con la cara de la soldadura, y al observar las soldaduras sin CME se obtienen los valores más bajos en tenacidad observándose una ligera mejora en esta propiedad con CEME.

Los resultados anteriores correlacionan con las observaciones en la disminución del tamaño de grano de la microestructura de la ZATAT y el MS, Figuras 4.9 y 4.10 respectivamente, además de la mejora en la relación de fases al aplicar el CME como se observa en la Figura 4.13.

De esta forma, la mejora en la tenacidad a la fractura de la ZATAT es debida a la reducción de crecimiento de grano ferrítico y al aumento en la regeneración de fase  $\gamma$  de acuerdo a observaciones de diferentes investigaciones [7, 89, 113, 152, 167-171]. Así mismo, en el MS se observa un efecto similar aunque menos notorio aunque coincide en lo referente a la mejora en la relación de fases aunado al refinamiento de grano producido por la AEM.

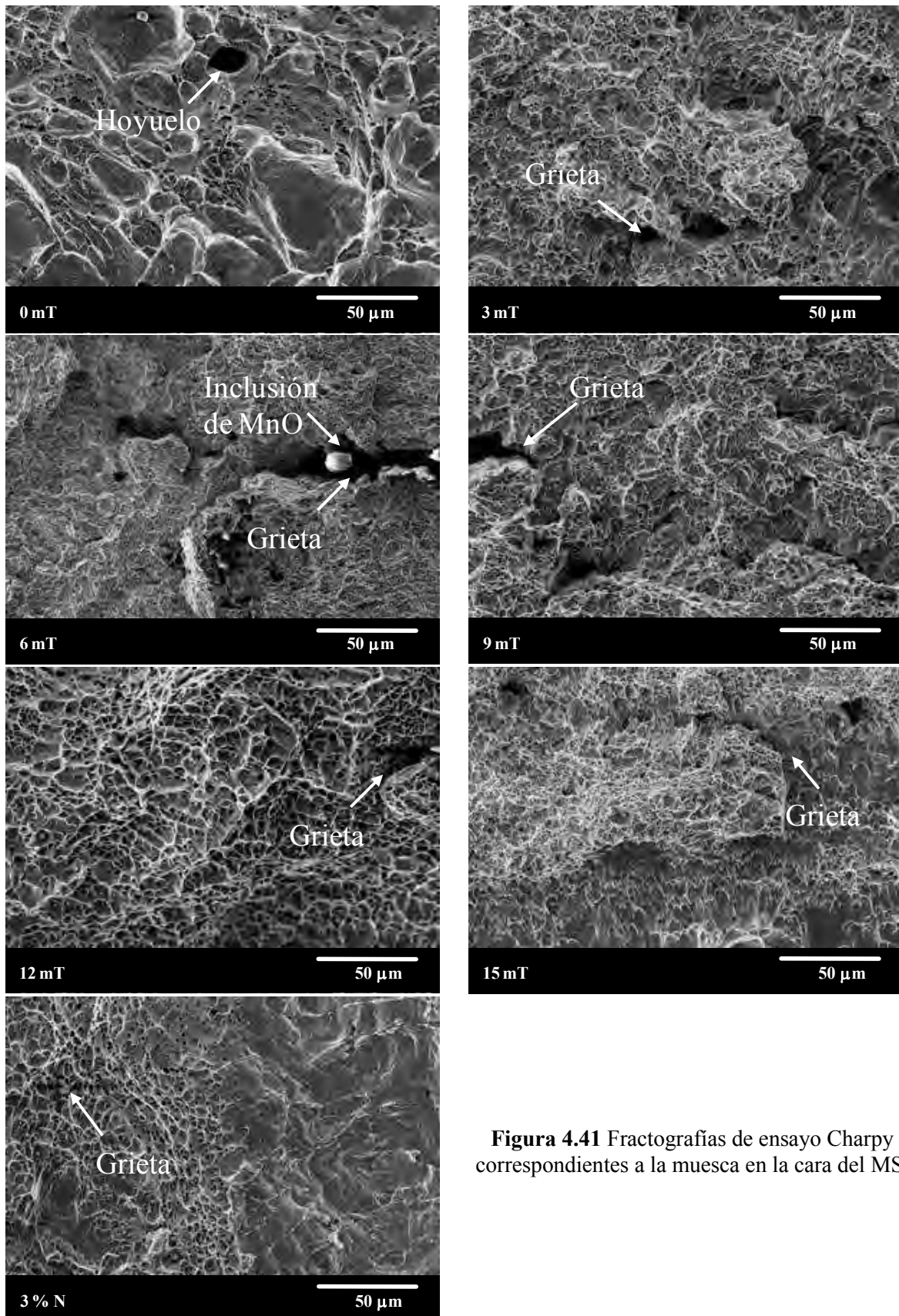
El análisis de las fracturas de las diferentes regiones se muestra en las Figuras 4.40 a 4.42. De este análisis se observa que la fractura de la ZATAT en las juntas soldadas es de tipo dúctil, Figura 4.40, pero puede verse desprendimiento de material en las soldaduras de 3 mT, 15 mT y la realizada con gas de protección M2 ya que en las dos últimas la ZATAT es más angosta pero en la de 3 mT puede ser debido a la morfología del perfil de soldadura que tiene una constricción hacia el centro y este puede ser del MS.



**Figura 4.40** Fractografías de ensayo Charpy correspondientes a la ZATAT

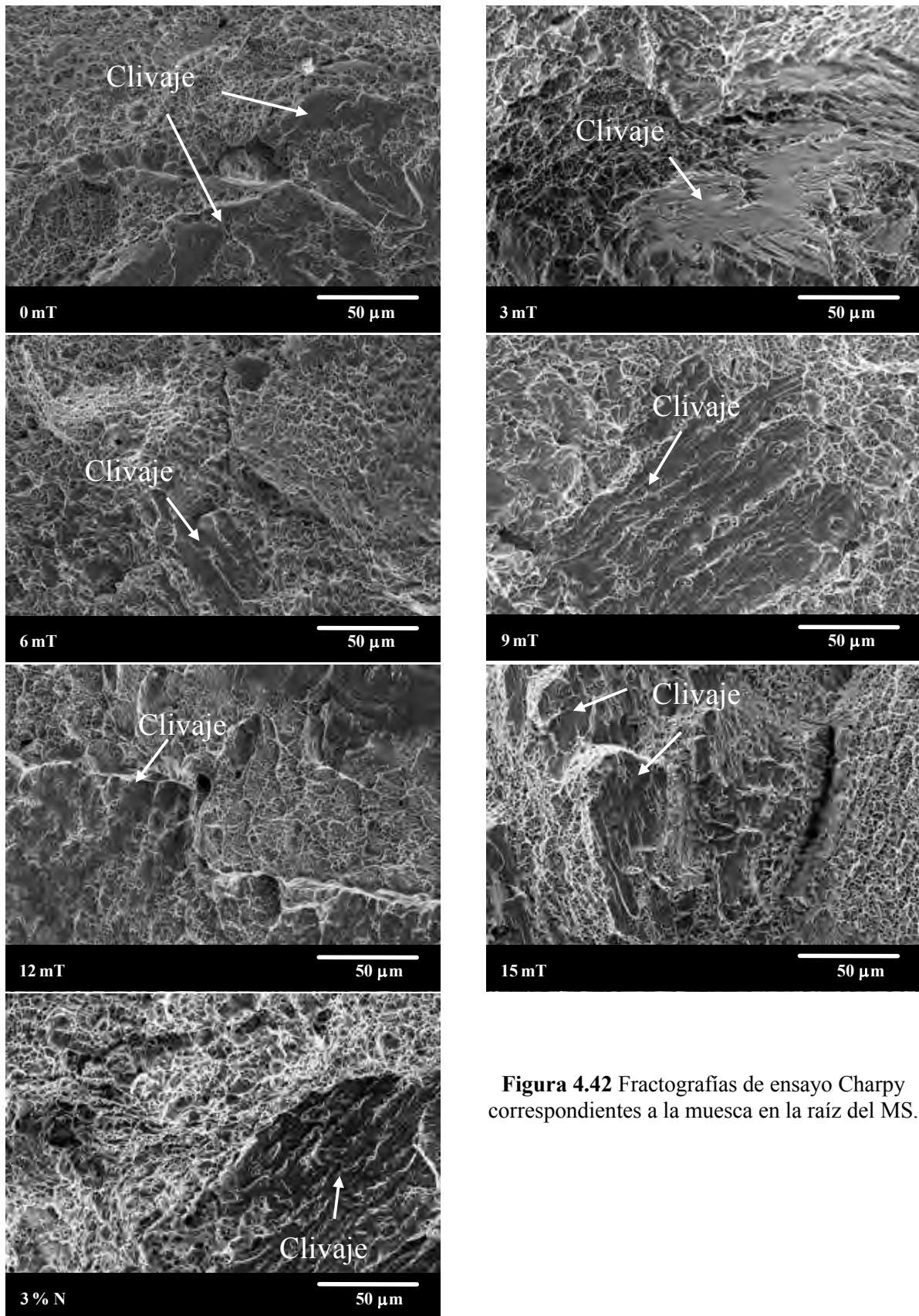
Referente a las fracturas del MS, Figuras 4.41 y 4.42, donde las fracturas son de tipo dúctil predominantemente, se observó que las diferencias que pudieron resultar en la mejor tenacidad al impacto cuando la muesca es en la cara de la soldadura son por un lado la distribución de una mayor cantidad de microhuecos y las pequeñas microgrietas, como se observa en la Figura 4.41, posiblemente debido a la desviación de la fractura por el incremento de fase  $\gamma$  intra e intergranular cuando se suelda con CEME. Esto concuerda con la propuesta de Kamiya y col. [152], quienes establecen que cuando se incrementa el volumen y tamaño de la fase  $\gamma$  incrementa la tenacidad a la fractura de estas aleaciones debido a que esta fase bloquea y desvía a la fractura de forma transgranular a intergranular. Este efecto se ha observado en tratamientos térmicos post-soldadura [30, 89, 135-136, 150, 154, 160, 165, 168, 172] o al adicionar elementos estabilizadores de esta fase [7-8, 73, 93-94, 96, 98, 169]. Por otro lado, en la soldadura con gas de protección M1 no se observaron estas grietas, solo la presencia de hoyuelos que pueden ser debido a las inclusiones de MnO dispersas en todo el MS. Al observar de manera más detallada esta fractura se puede ver que se llevó a cabo de manera transgranular por las paredes correspondientes a los granos columnares de fase  $\delta$  rodeados de microhuecos que pueden ser de la fase  $\gamma$  que creció en estos límites de grano. De forma semejante la soldadura con gas de protección M2 presenta esta microgrieta aunque se observa que también la falla por clivaje, esto debido a que en la microestructura se observa una menor cantidad de fase  $\gamma$  intragranular, por lo que durante el ensayo de impacto Charpy se desprenden los granos columnares de fase  $\delta$  de modo transgranular más fácilmente que cuando se aplica CEME.

Por otro lado, observando las fracturas con la muesca en la raíz de la soldadura, Figura 4.42, estas presentan una morfología mixta, fractura por clivaje y dúctil, esto tal vez debido al modo de solidificación, ya que la microestructura de la raíz de la soldadura presenta la intersección de granos columnares a causa de la solidificación a partir de la placa de respaldo y del crecimiento a partir del MB. Esta pudo ser la razón por la que la tenacidad al impacto de la raíz de la soldadura es menor que en la cara, ya que mientras en la dirección contraria la intersección de los granos puede además desviar la fractura, en el sentido de la dirección del impacto con la muesca en la raíz puede presentar menos tenacidad.



**Figura 4.41** Fractografías de ensayo Charpy correspondientes a la muesca en la cara del MS.





**Figura 4.42** Fractografías de ensayo Charpy correspondientes a la muesca en la raíz del MS.

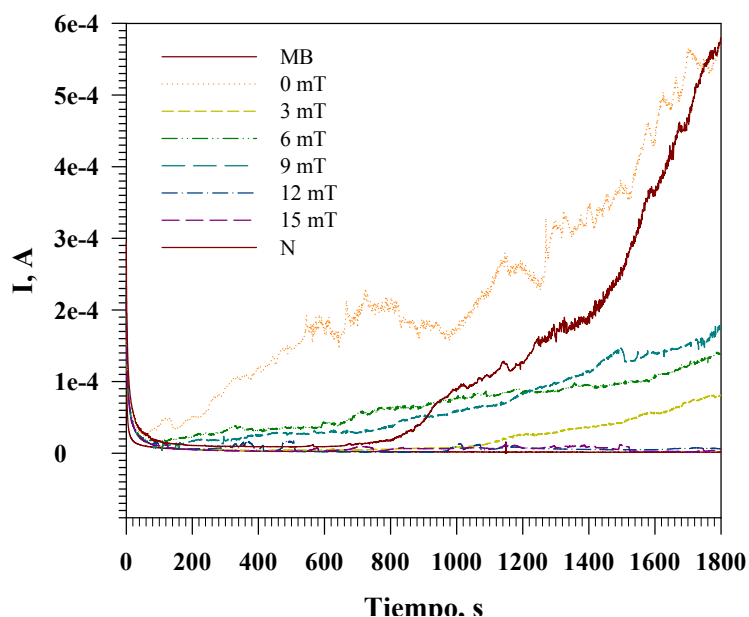


#### **4.5 Caracterización electroquímica.**

El análisis de la resistencia a la corrosión en las diferentes pruebas se relaciona con la microestructura resultante del proceso de soldadura bajo las diferentes condiciones de CEME. En este sentido se realiza la valoración del efecto de la relación de fases y la precipitación de fases detrimentales en las juntas soldadas. Esta valoración parte con las condiciones iniciales del MB. Las pruebas realizadas tanto al MB como a las juntas soldadas se relacionan para obtener valores cuantitativos en pruebas electroquímicas en los diferentes electrolitos observando si existen mejoras significativas al soldar con CEME.

##### ***4.5.1 Polarización potencioestática (cronoamperometría).***

El resultado de la polarización potencioestática y las correspondientes cronoamperometrías para evaluar cuantitativamente la corrosión uniforme en la zona de soldadura de las juntas soldadas se muestra en la Figura 4.43. El potencial aplicado induce la disolución metálica en límites de grano en medios ácidos [187-188]. De la Figura 4.43 se observa que el MB y las muestras soldadas con CEME de 12 y 15 mT presentaron alta resistencia a la corrosión en el electrolito de ensayo como lo indica la despreciable corriente anódica asociada a la polarización. Valores tan bajos de corriente anódica indican que no se presentó disolución generalizada ni localizada durante el tiempo que se aplicó la polarización, lo cual está asociado a una capa pasiva estable y una microestructura con cantidad insignificante de fases detrimentales. En cambio, la muestra soldada sin CEME con la mezcla M1 y la muestra soldada con la mezcla M2 presentaron severa disolución metálica como lo indican los altos valores de corriente anódica. El ataque en estas muestras se sugiere fue localizado tanto de forma intergranular como por picaduras y finalmente se generalizó consumiendo a la fase más débil. La región que presentó este comportamiento puede corresponde a la ZATAT, donde se encontró fase  $\sigma$ , Figura 4.28, que empobrece de Cr a la matriz adyacente debilitando la capa pasiva [59, 192, 197, 204, 310]. Este efecto también se observó pero después de los 800 s en la soldadura con gas de protección de mezcla M2, que se puede atribuir a la presencia tanto de fase  $\gamma_2$  presente en el metal de soldadura [190], y a los grupos de partículas aisladas de  $M_{23}C_6$  en la ZATAT, Figura 4.29, promoviendo un efecto similar al observado en la junta descrita anteriormente [192].

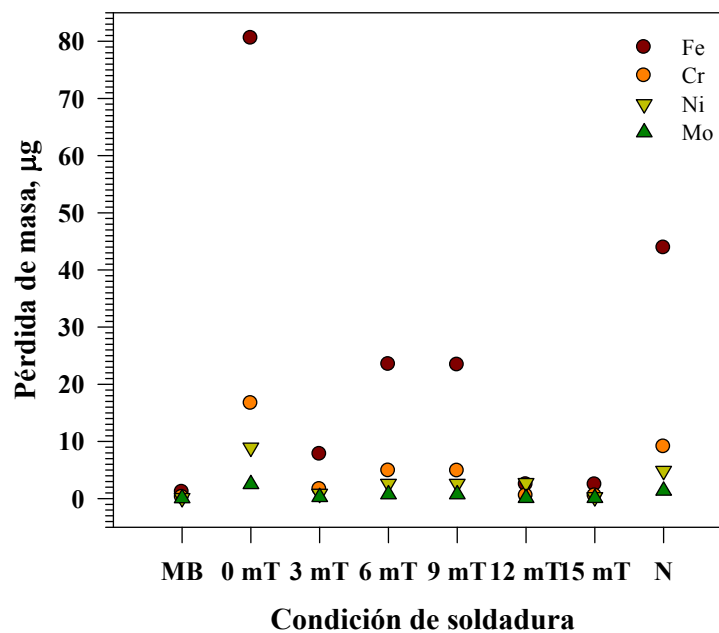


**Figura 4.43** Cronoamperometría de las diferentes juntas soldadas y el MB.

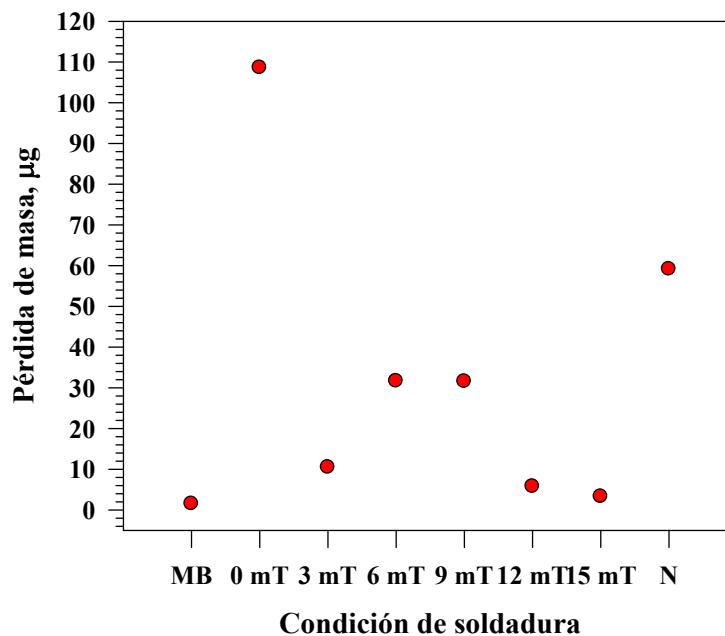
La aplicación del IEMBI provocó un comportamiento más resistente a la corrosión como lo muestran los valores de carga de las cronoamperometría, Figura 4.43. Aunque se observa un aumento de corriente en las cronoamperometrías de las juntas realizadas bajo la acción simultánea de IEMBI de 6 y 9 mT después de aproximadamente 100 s de polarización, este incremento es mucho menor que en las soldaduras sin IEMBI, lo que indica que existen regiones con capas pasivas más estables y continuas que dificultan la disolución del metal. Además, se observa que con la aplicación de IEMBI de 3 mT, la disolución comienza alrededor de los 1100 s, mientras que la aplicación de intensidades de CEME mayores, 12 y 15 mT, no se aprecian incrementos importantes de corriente presentando valores muy próximos a los del MB. A estas intensidades de IEMBI la evolución microestructural durante el ciclo térmico logra mantener la pasividad del metal existiendo solo una muy baja corrosión generalizada en la superficie del sustrato, esto atribuible a la ausencia de zonas activas puntuales que permitan la iniciación y propagación de corrosión localizada.

En la Figura 4.44 se muestra el resultado del cálculo de cantidad de metal disuelto considerando la composición química en % en peso promedio de los principales elementos de aleación, Fe, Cr, Ni y Mo, de la junta soldada, tanto del metal base como del metal de aporte. De

estos resultados se puede ver que el metal que más se disolvió fue el Fe en todas las juntas, ya que es el elemento base de la aleación, siguiendo el Cr, el Ni y finalmente el Mo, considerando la composición porcentual en peso, los cuales disminuye notoriamente en las juntas con aplicación de IEMBI durante la soldadura. Este efecto se refleja en la suma total de metal disuelto de la junta soldada, Figura 4.45, donde se observa que la menor pérdida de material por la disolución anódica es obtenida con un IEMBI de 3 mT y a las más altas intensidades de 12 y 15 mT, mientras que con 9 y 6 mT la interacción electromagnética tiene menos efecto, sin embargo con mejores características que las junta soldadas sin IEMBI.



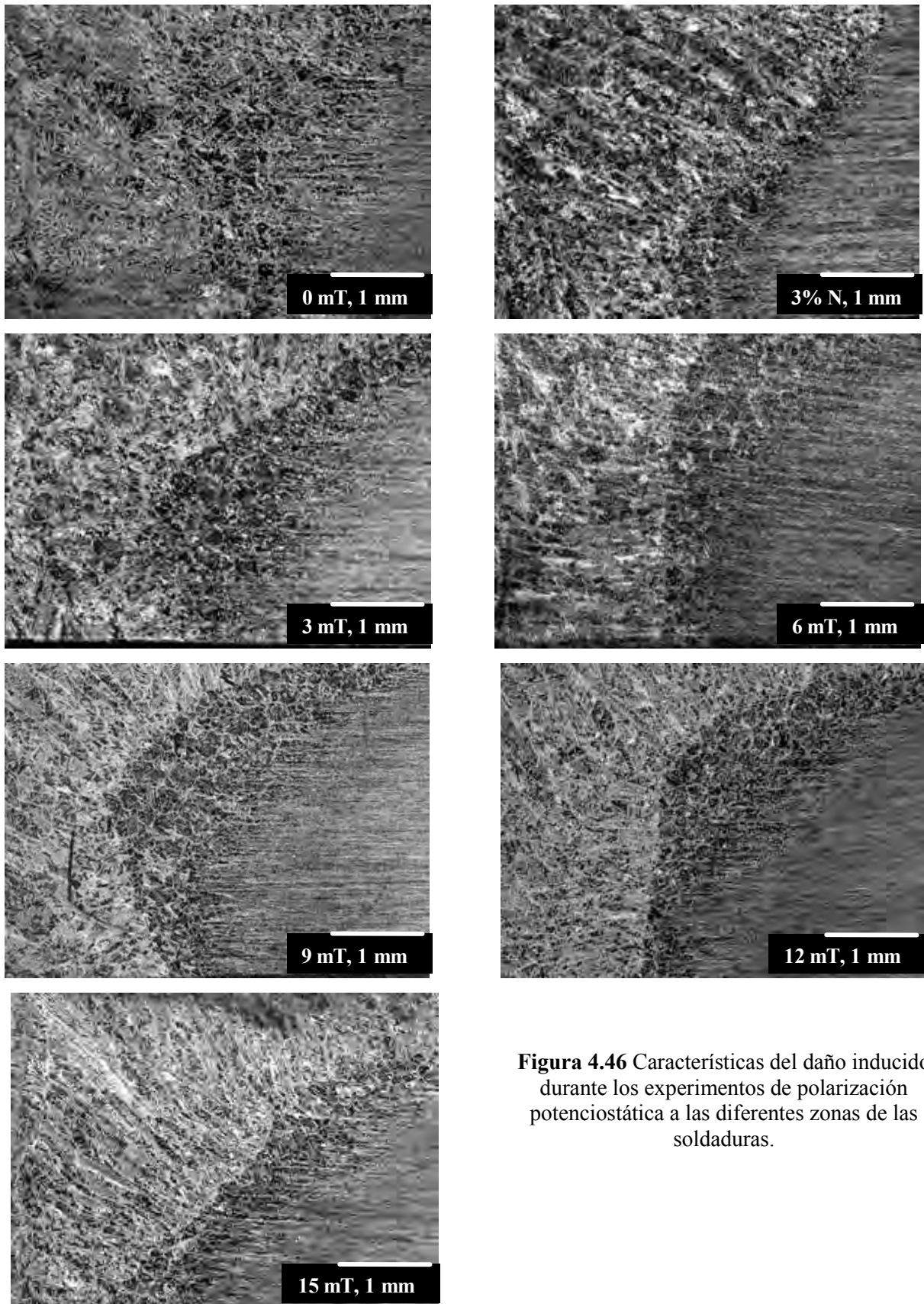
**Figura 4.44** Pérdida de peso elemental de las diferentes juntas soldadas considerando el % de aleación promedio de MB y metal de aporte.



**Figura 4.45** Pérdida de peso total de las diferentes juntas soldadas considerando el % de aleación promedio del Ni, Cr, Mo y Fe de las diferentes zonas de la junta soldada y del MB.

Al analizar la cantidad de metal disuelto por polarización anódica potencioestática, se observó que la aplicación de IEMBI mejora la resistencia a la corrosión generalizada, esto debido a la homogenización elemental en la pileta de soldadura y a la posible disminución del movimiento de Cr en la ZATAT, lo cual impide que se formen fases detrimentales que induzcan discontinuidad de la capa pasiva en las zonas adyacentes.

Para corroborar que efectivamente, la región más corroída después de la polarización anódica potencioestática es la ZATAT, se observaron las características del daño inducido en las diferentes zonas de las soldaduras con microscopía estereoscópica cuyas imágenes se muestran en la Figura 4.46. Se observó que la región más dañada por efecto de borde es la correspondiente a la ZATAT, aunque es posible también apreciar que la fase más deteriorada es la  $\delta$ .



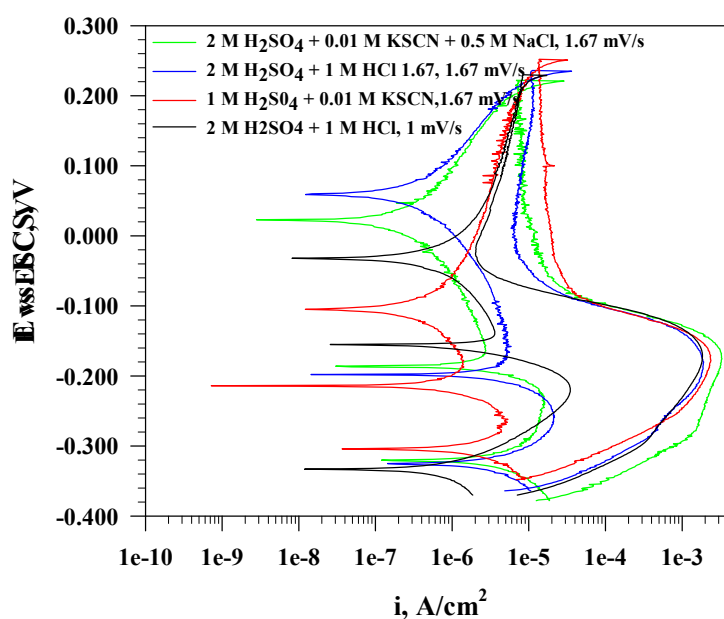
**Figura 4.46** Características del daño inducido durante los experimentos de polarización potencioestática a las diferentes zonas de las soldaduras.

#### 4.5.2 Evaluación de la resistencia a la corrosión intergranular.

Los resultados de la evaluación de la RCIG se presentan en términos de grado de sensibilización comparando los valores del MB en condición de llegada con las diferentes regiones de la zona de soldadura. Esta prueba muestra el efecto benéfico que se tiene en esta propiedad al realizar las soldaduras con la IEMBI.

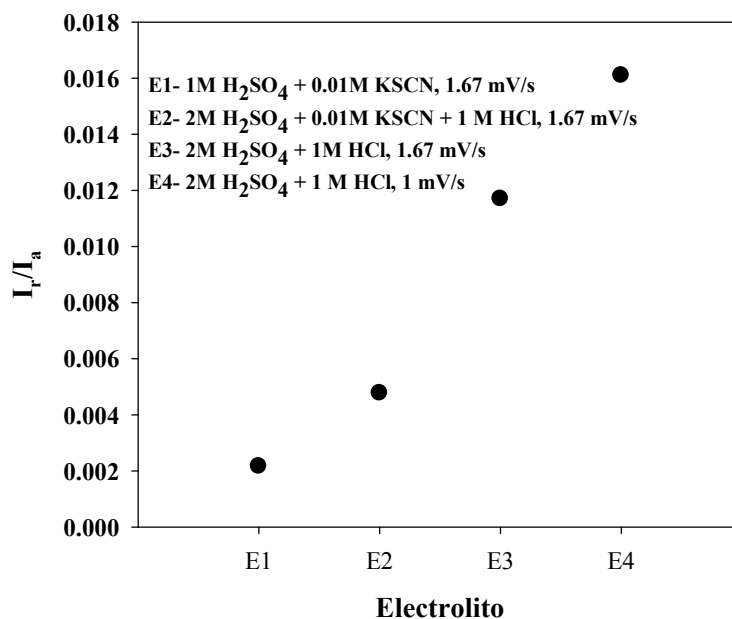
##### 4.5.2.1 Metal Base.

En la Figura 4.47 se muestra el resultado más significativo de las pruebas preliminares realizadas al metal base en secciones de  $1 \text{ cm}^2$ , en las que se hicieron las variaciones de composición química y concentración del electrolito respecto al usado en la prueba estándar de Majidi y Streicher [211]. Se modificó la concentración de KSCN y NaCl como agentes despasivantes e incluso se sustituyó por HCl, de acuerdo a lo reportado por Gong y col. [216].



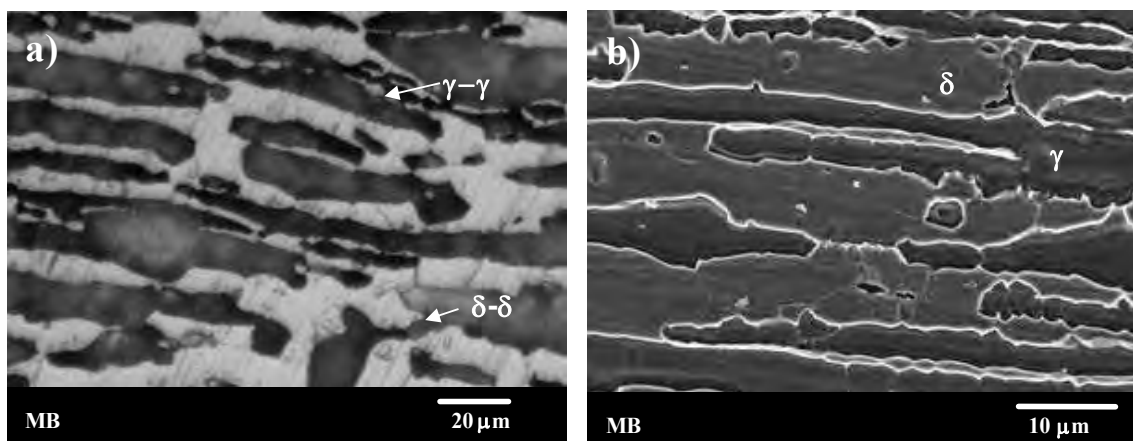
**Figura 4.47** Comportamiento de las curvas DL-EPR de los experimentos preliminares en el MB para seleccionar el electrolito.

El tipo de electrolito y la velocidad de barrido tiene una fuerte influencia en la determinación del GDS, ya que aunque las curvas DL-EPR son muy parecidas, solo cuando se utilizó un electrolito muy agresivo (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M HCl), fue posible detectar mínimos GDS, de acuerdo a la relación  $I_r/I_a$ , Figura 4.48. Esto correlaciona con el análisis en MET donde se encontraron partículas de Cr<sub>2</sub>N, como se muestra en la Figura 4.27. Con el uso de los otros electrolitos, el GDS es menor de acuerdo a la relación  $I_r/I_a$ , tal como se observa en la gráfica de la Figura 4.48, que aunque esto no indica que no pueda ser correcto, si sugiere que su uso no permitirá detectar ligeros grados de sensibilización debida a pequeñas cantidades de fases detrimentales que generan zonas empobrecidas de Cr por debajo del 13 % en peso. Es importante señalar que el contenido de Cr en ambas fases del AID es tan alto que, aún cuando se formen fases detrimentales y haya empobrecimiento de Cr en las zonas adyacentes a estas fases, el contenido de Cr sigue por arriba de 13% por lo que la aleación en conjunto sigue siendo pasiva aunque en medios muy agresivos como el 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M HCl se presenta algún grado de ataque localizado y general.



**Figura 4.48** GDS de acuerdo a la relación  $I_r/I_a$  de los diferentes electrolitos y variación de barrido en el MB.

La micrografía de la Figura 4.49 muestra el resultado después de la prueba de RCIG, donde se observa que los límites de grano más afectados son los  $\delta$ - $\delta$ , y con menor efecto en los límites de grano  $\gamma$ - $\gamma$ .



**Figura 4.49** Daño en el MB por la prueba de sensibilización en el electrolito 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 M HCl y velocidad de barrido 1 mV/s; a) MO, b) MEB.

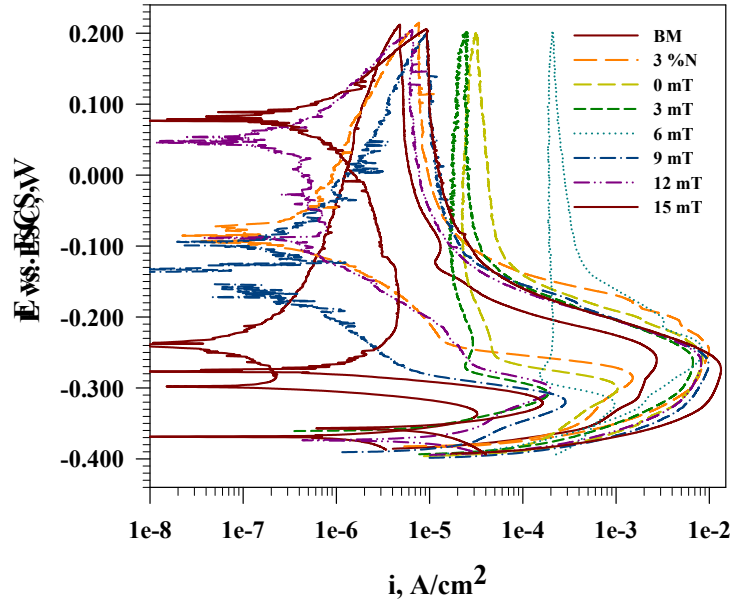
#### 4.5.2.2 Juntas soldadas.

Las Figuras 4.50 a la 4.52 presentan las curvas de polarización anódica de las pruebas DL-EPR para la ZATAT, ZATBT y MS, respectivamente. Puede observarse que las diferentes regiones de la junta soldada tienen un comportamiento distinto al del MB en condición de llegada, ya que la densidad de corriente de activación es menor en el MB que el de las diferentes zonas de las juntas soldadas afectadas por el ciclo térmico y la diferencia microestructural inherente del proceso de soldadura.

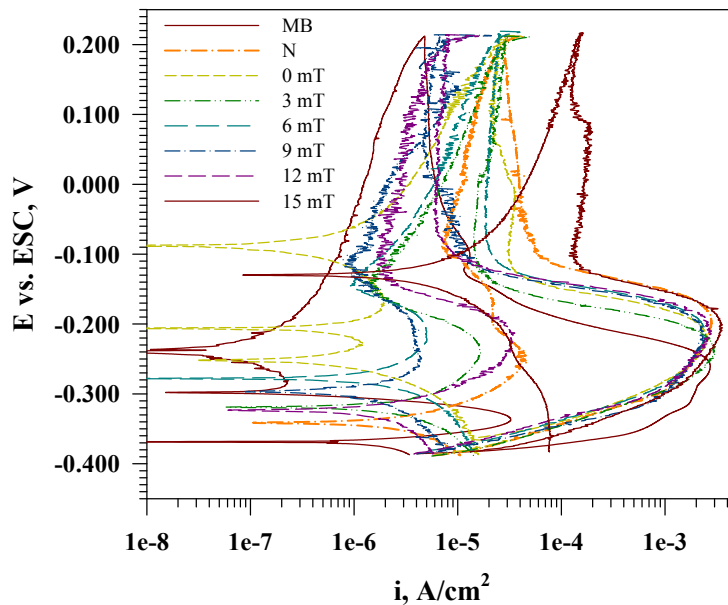
Se observa en la Figura 4.51 que la densidad de corriente de activación en el potencial de transición activo-pasivo, tiene poca variación entre las soldaduras realizadas bajo diferentes intensidades de CEME y el MB. El cambio en la densidad de corriente de activación en función de la intensidad de CEME es mucho más evidente en la ZATAT, con variaciones de hasta 50 veces como se observa en la Figura 4.50. La variación en el comportamiento electroquímico de las juntas soldadas se debe a la heterogeneidad microestructural inducida por el ciclo térmico de



soldadura [5, 12-13, 28, 93, 98, 101, 174, 192, 210, 225] y la aplicación del CEME de diferente intensidad, lo que promovió diferente crecimiento de grano ferrítico asociado a una mayor recrystalización parcial en estas juntas.

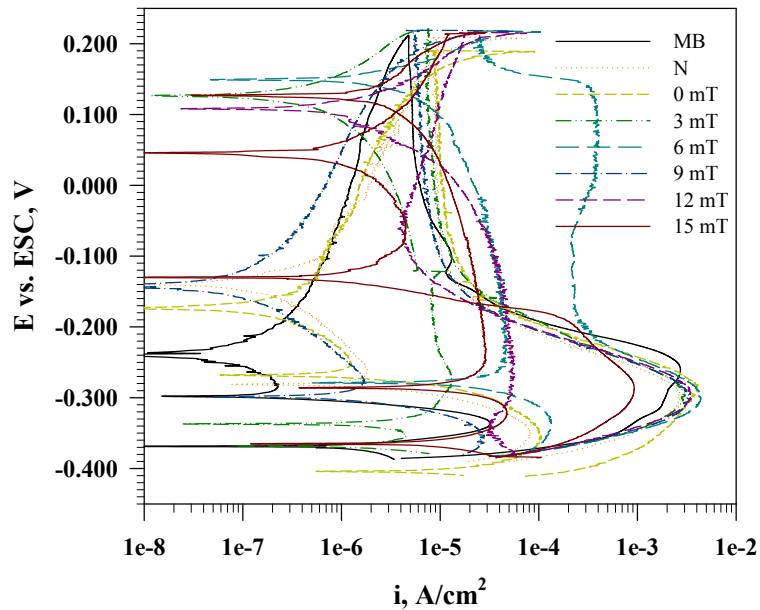


**Figura 4.50** Curvas características DL-EPR de la ZATAT de las juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada.



**Figura 4.51** Curvas características DL-EPR de la ZATBT de las juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada.

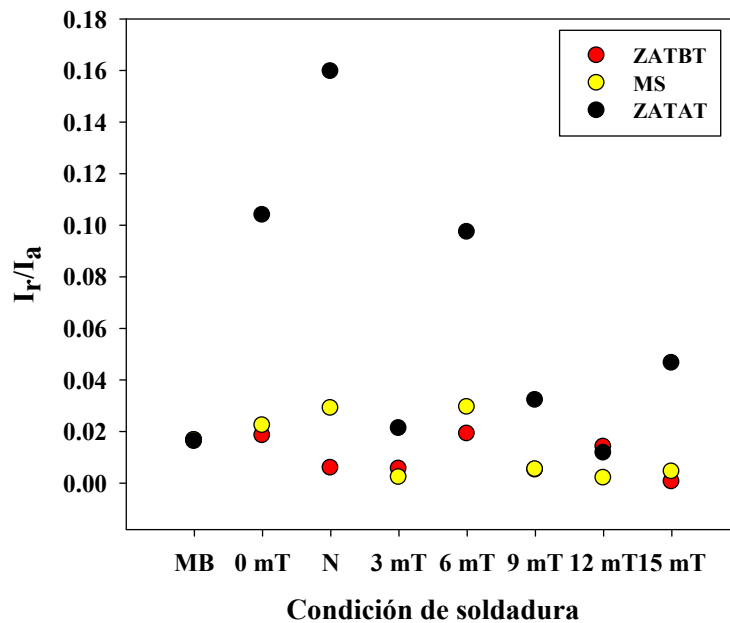
Referente al ensayo DL-EPR del MS, Figura 4.52, se puede observar un comportamiento electroquímico similar comparado con el del MB en condición de llegada. Por ejemplo, la densidad de corriente de activación presenta valores semejantes al aplicar CEME, que puede relacionarse el primero al aumento de contenido de fase  $\gamma$ , por el efecto de la disminución del tamaño de grano columnar en el MS. Lo anterior propicia menos fronteras de grano  $\delta$ - $\delta$ , lo que se corrobora con los efectos microestructurales observado en tratamientos térmicos post-soldadura y modificación de relación de fases con la adición de elementos gamágenos en los AID [5, 16, 93-94, 101, 107-108, 192]. Lo anterior se aprecia en la junta soldada con la mezcla M2, donde la adición de  $N_2$  en el gas de protección promueve una mayor generación de fase  $\gamma$ , comportándose el MS de esta junta de forma muy semejante al MB en condición de llegada.



**Figura 4.52** Curvas características DL-EPR del MS de las juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada.

Resumiendo las mediciones de GDS respecto a la relación  $I_r/I_a$ , los resultados se muestran en la gráfica de la Figura 4.53, donde las soldaduras realizadas sin IEMBI presentan un alto GDS en la ZATAT. Esto correlaciona con los resultados del análisis microestructural, donde se encontró en la junta soldada con la mezcla M1 y 0 mT la precipitación de fase  $\sigma$  en los límites de grano de fase  $\delta$  aunado a la segregación de partículas enriquecidas de Cr y Mn ancladas a esta

fase. Por otro lado, en la junta soldada con la mezcla M2, se encontraron grupos de partículas de  $Cr_{23}C_6$ , siendo estas fases la causa de la disminución de la RCIG por que su formación empobrece de Cr y Mo la matriz  $\delta$  principalmente abatiendo la capacidad de formar capas pasivas protectoras en estas regiones facilitando la disolución metálica de la matriz vecina a ellos [3, 27, 48-49, 60, 120, 173, 196, 211].



**Figura 4. 53** Relación  $I_r/I_a$  de las pruebas DL-EPR en las diferentes regiones de las juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada.

Se observó de la cuantificación del GDS en la Figura 4.53, que las juntas soldadas con la aplicación de CEME mostraron un aumento en la RCIG en comparación con las soldaduras sin CEME. Uno de los precursores de este comportamiento es la cantidad de fase  $\gamma$  regenerada en la ZATAT, que es mayor en todas las juntas con CEME, la cual suprime el crecimiento de fases detrimantales en la ZAT, mientras que en el MS, se observó una disminución de la continuidad de fronteras de grano  $\delta$ - $\delta$ , las cuales son más propensas a la corrosión intergranular por la segregación elemental que se presenta. Este efecto no trascendió en la ZATAT de la soldadura con CEME de 6 mT, esta junta presentó un aumento de GDS de manera abrupta semejándose a los valores de las juntas soldadas sin CEME. Esto es posiblemente debido a que la interacción de los campos magnéticos, externo y el inherente al proceso de soldadura, donde se pueden anular

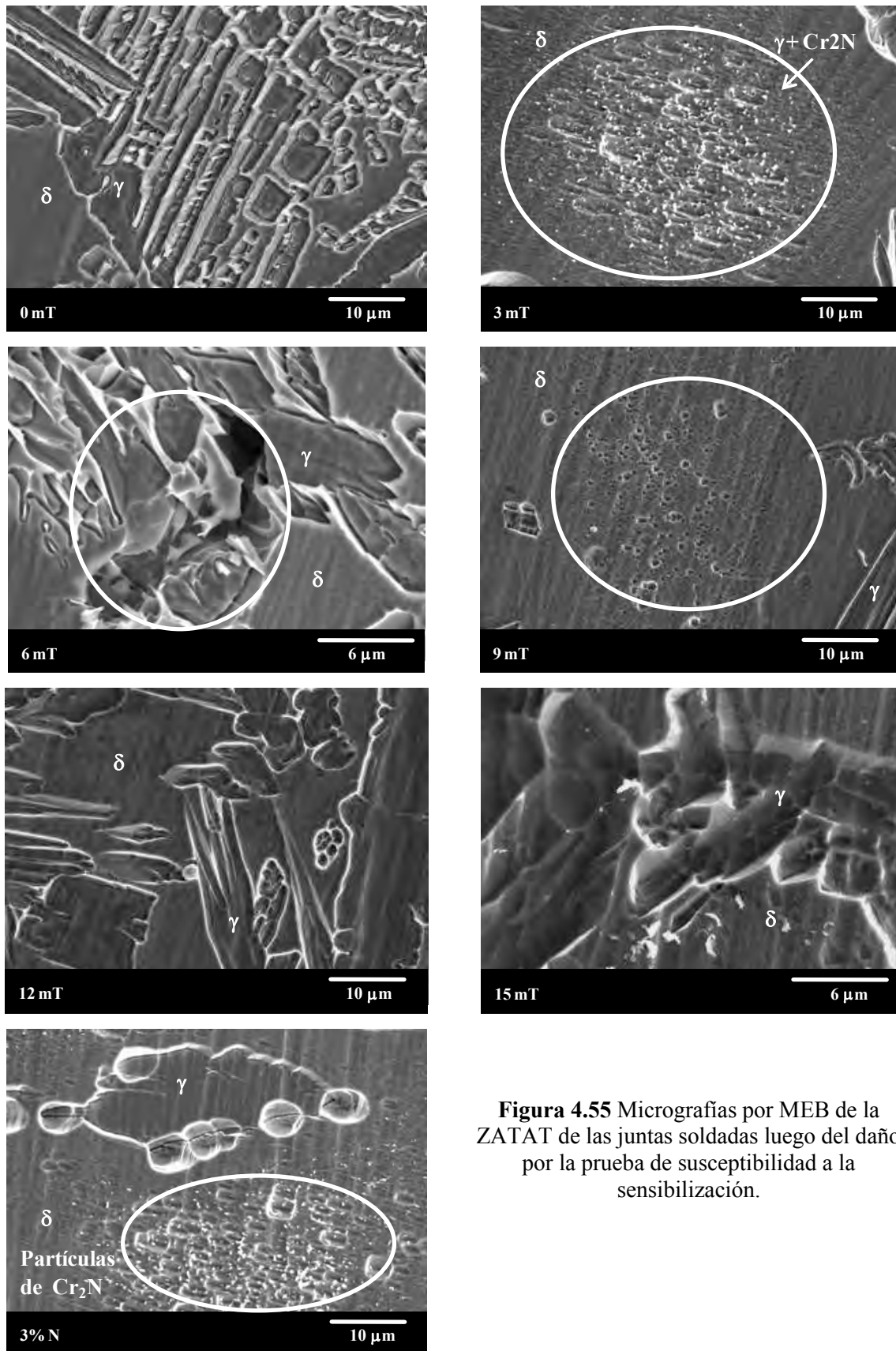
en esta intensidad, efecto que se muestra con la magnetización de la ZATAT propiciado por la IEMBI en el apartado 4.6.

De las micrografías por MO de la Figura 4.54, correspondientes a la ZATAT de las juntas soldadas, puede observarse que las que presentan mayor daño son las que corresponden al mayor grado de sensibilización (3%N, 0 y 6 mT). Estas observaciones microestructurales después de la prueba DL-EPR concuerdan con los resultados de la gráfica de la Figura 4.53, observándose en las otras micrografías que el daño en los límites de grano es menor. Estos detalles de daño pueden observarse además en las micrografías por MEB de la Figura 4.55, donde al parecer, no se observa CIG profunda en los límites de grano cuando se aplica IEMBI. En el caso de 3 mT, se observó de manera localizada que en la matriz  $\delta$  precipita fase  $\gamma + \text{Cr}_2\text{N}$  de forma intragranular dispersa de manera homogénea, mientras que con 9 mT no se observa la fase  $\gamma$  intragranular de la misma forma, por lo cual la RCIG es mayor en la muestra de 3 mT. Por otro lado, con 12 y 15 mT, se observó que los  $\text{Cr}_2\text{N}$  son menos de manera cualitativa en la matriz de ferrita, hecho al que se atribuye la mejora en la RCIG. Lo anterior se correlaciona con el incremento en la regeneración de fase  $\gamma$  que se observó en la ZATAT de estas juntas soldadas, Figura 4.12, además de la supresión de crecimiento de fases detrimentales como  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  como lo reporta Curiel y col. [264, 311] en soldadura de AIA con interacción electromagnética. Aunque la ZATAT de las soldaduras sin IEMBI y con 6 mT si presentan daño más severo presentándose en límites de grano  $\delta$ - $\gamma$  cuando esta última fase crece de forma intragranular al utilizar la mezcla de gas de protección M1, mientras que con el uso de gas de protección M2 el daño se produjo de manera localizada alrededor de la fase  $\gamma$  intragranular, donde precipitan los  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . Se observaron partículas dentro de la matriz de fase  $\delta$ , las cuales pueden corresponder a nitruros de Cr, fase que también propicia la formación de capas pasivas menos resistentes alrededor de estos, aunque en el caso de la muestra con 6 mT, se atribuye a la disminución de la magnetización con valores semejantes a los de las soldaduras sin IEMBI, lo cual no muestra efecto en la supresión de fases detrimentales.



**Figura 4.54** Micrografías por MO de la ZATAT  
*Figura 4.54* Las juntas soldadas de la ZATAT en juntas  
prueba de susceptibilidad a la sensibilización.  
*sensibilización.*



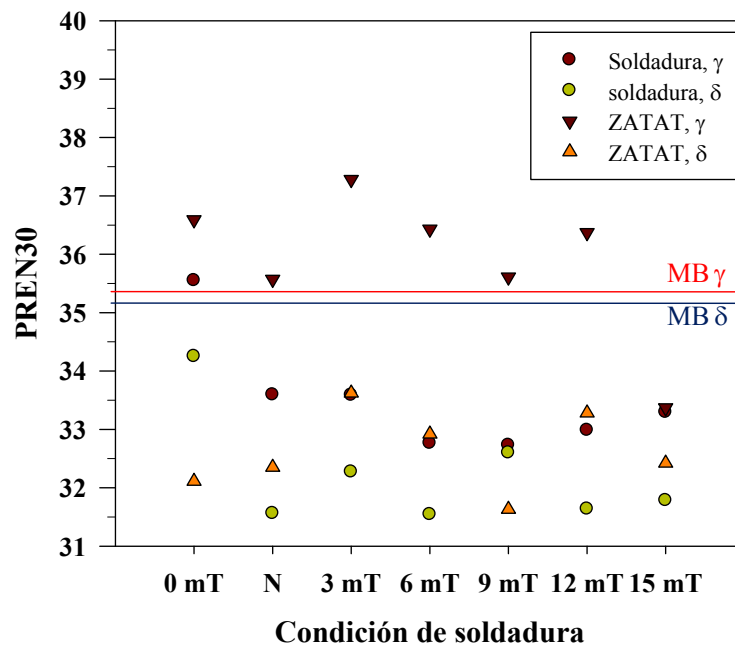


**Figura 4.55** Micrografías por MEB de la ZATAT de las juntas soldadas luego del daño por la prueba de susceptibilidad a la sensibilización.

**4.5.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión por picaduras.**

**4.5.3.1 Numero equivalente de resistencia al picado.**

Los valores calculados de PREN30 calculados para el MB a partir de su composición química son 35.1 y 35.3 para las fases  $\delta$  y  $\gamma$  respectivamente, con valores muy parecidos como puede notarse aunque con el valor de PREN30 para la fase  $\gamma$  ligeramente mayor que el de  $\delta$ . En la gráfica de la Figura 4.56 se muestra el resultado de la evaluación del PREN30 del MS y la ZATAT de las juntas soldadas.



**Figura 4.56** PREN30 del MS y la ZATAT de acuerdo a los valores de las Tablas 4.4 y 4.5.

Se observa que el valor de PREN30 para ambas fases en el MS es más cercano entre ellos que en la ZATAT, lo que sugiere mayor resistencia al picado, aunque los valores de la fase  $\gamma$  son ligeramente superiores al de los de la fase  $\delta$ . Lo anterior difiere de manera significativa en la ZATAT, donde los valores de PREN30 entre las fases están muy alejados cuando no se aplica CME, 4.5 para 0 mT y 3 para N, pero a medida que aumenta la IEMBI estos son más cercanos como puede verse en la soldadura con 15 mT, donde la diferencia entre estos valores es de apenas 1. Estas diferencias en el PREN30 de las regiones de la junta soldada sugieren que la fase  $\delta$  tiene mayor susceptibilidad a presentar la corrosión por picado, ya que en este caso es la fase menos

resistente de acuerdo a este cálculo empírico y correlaciona con observaciones reportadas por otros investigadores [122, 217]. La correlación con el PREN30 puede sustentarse con lo observado, en la relación de fases  $\delta/\gamma$  de las Figuras 4.13, ya que al reducir la fracción expuesta de esta fase al medio agresivo puede mejorarse entonces la RCPP [126].

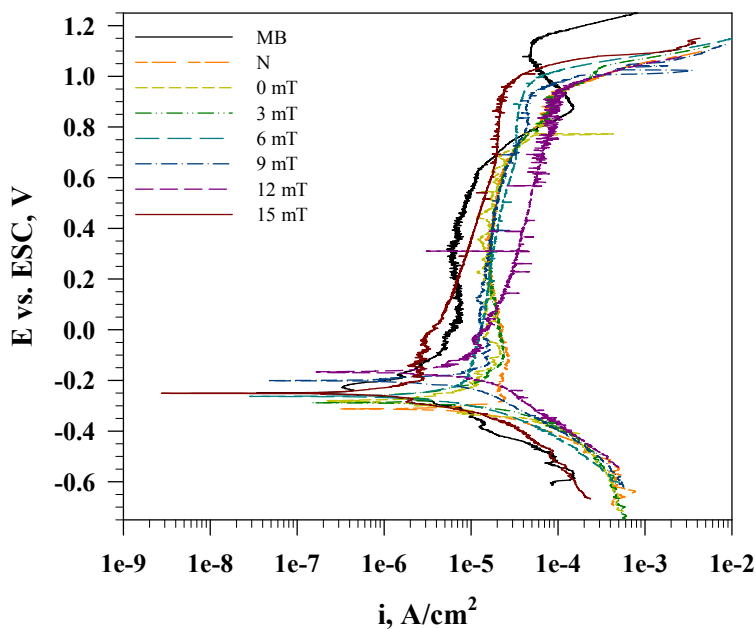
#### 4.5.3.2 Potencial de picado en solución de 3.5 % NaCl.

En las Figuras 4.57 a 4.59 se muestra la comparación del resultado de las pruebas de potencial de picado realizadas con la técnica de polarización potenciodinámica a 40 °C en solución acuosa con 3.5 % NaCl realizadas al MB y a las juntas soldadas en la ZATAT, ZATBT y MS. Se observa de estas curvas potenciodinámicas que el MB sufre un efecto de transpasivación alrededor de 800 mV vs. ESC, esto debido a que no logró estabilizarse la picadura en este medio así el material logró protegerse [220], pero ocurre el rompimiento la capa pasiva finalmente alrededor de los 1200 mV vs ESC.

En la comparación de la ZATAT, Figura 4.57, se presentaron valores de potencial de picado,  $E_p$ , más bajos debido al aumento de la fracción volumétrica de la fase  $\delta$ . Esta fase es más susceptible a este tipo de corrosión por las transformaciones que se presentan y debido a su menor PREN30 comparado con el de la fase  $\gamma$  la cual puede además bloquear el crecimiento de las picaduras en esta región [12, 88, 122, 126, 208, 225, 312]. Los  $E_p$  se midieron de acuerdo al análisis de do Nacimiento [227] considerando la intersección entre las líneas de pasivación y de incremento súbito de la densidad de corriente en las pruebas potenciodinámicas. Se observa una ligera mejora al aplicar CEME, sobre todo en las muestras con 15 m y 3 mT, que además muestran una mayor estabilidad en la capa pasiva semejante a la del MB. Por otro lado, se puede ver que la variación del potencial de corrosión,  $E_c$ , respecto del MB (-250 mV vs. ESC) oscila en las diferentes muestras dependiendo tanto del gas de protección utilizado como de la IEMBI. Esto se atribuye a las diferencias microestructurales y de composición química que presentan las juntas soldadas en esta región [9, 208, 222-232]. Se observa que de las muestras sin CEME la mejor resistencia al picado la presenta la soldadura realizada con la mezcla de gas de protección M2, con un mayor  $\Delta E$ ,  $E_p - E_c$ , como se observa en la Figura 4.60. Este resultado puede estar relacionado con la disminución del tamaño de esta región y al enriquecimiento de N en la

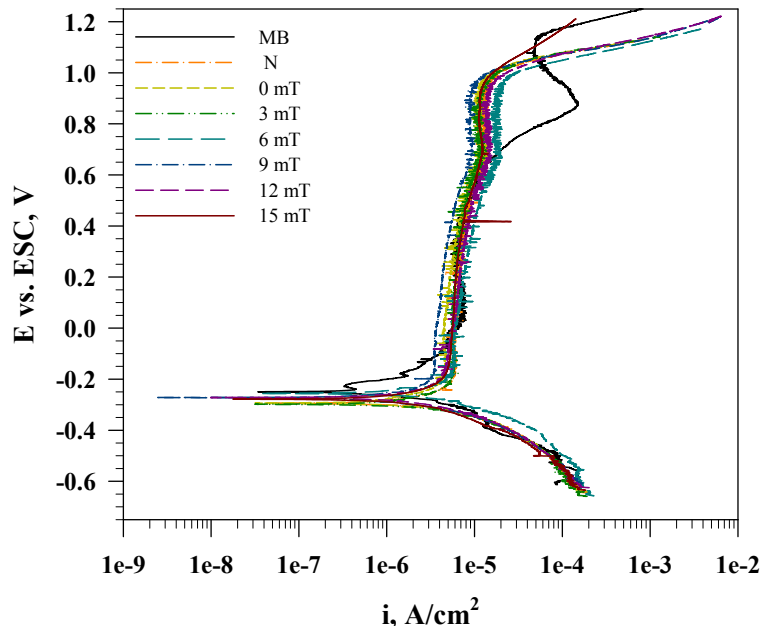


ZATAT durante el proceso de soldadura como sugiere Hertzman y col. [234], aunque se sabe que la presencia del N mejora la RCPP al entrar en solución sólida [88, 95, 101, 174, 226], pero no se ha confirmado que en soldadura tenga un efecto directo en la ZATAT cuando se suministra en el gas de protección.



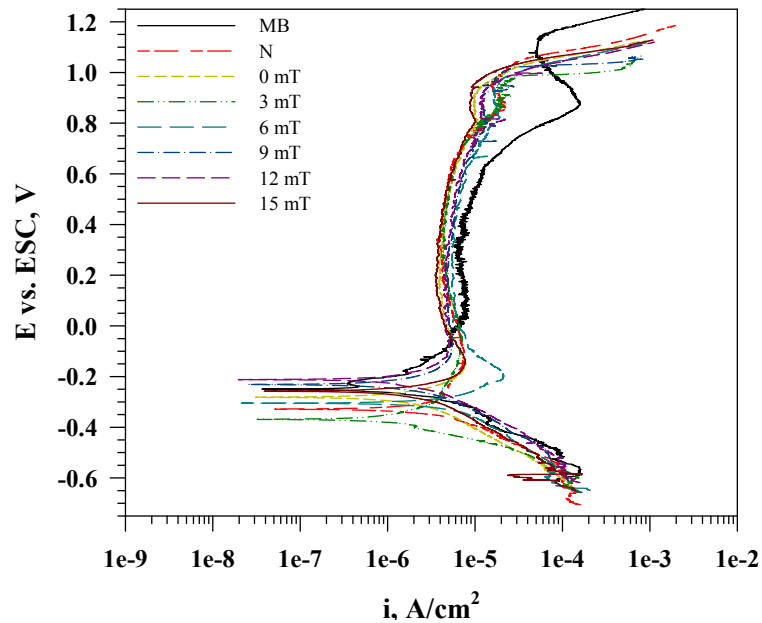
**Figura 4.57** Curvas de las pruebas potenciodinámicas de picado en la ZATAT de juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada.

Referente a la ZATBT, Figura 4.58, no se observa una variación significativa en el  $E_p$  ni de  $\Delta E$ , resultado mostrado en la Figura 4.60, esto puede ser debido a que en esta región la microestructura tiene una composición química similar a la del MB y una distribución de fases  $\delta/\gamma$  que prácticamente no se modificó tras el ciclo térmico de soldadura. Se ha reportado que el ciclo térmico de soldadura tiene un marcado efecto negativo si se realizan múltiples pasadas para realizar la junta soldada [139, 164, 236], por lo que es de mencionar que el efecto en la ZATAT repercute más significativamente en el comportamiento electroquímico en estas aleaciones.



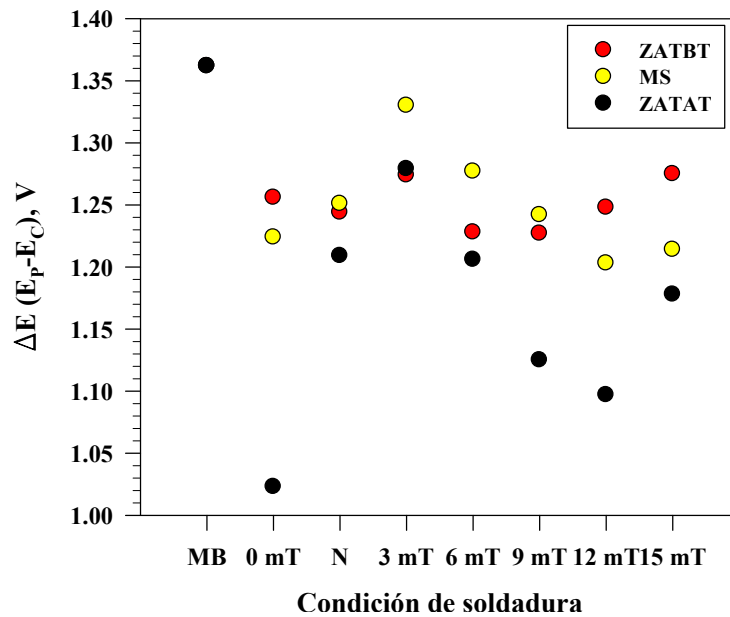
**Figura 4.58** Curvas de las pruebas potenciodinámicas de picado en la ZATBT de juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada.

Las curvas potenciodinámicas del MS presentan el mismo efecto de transpasivación que el MB alrededor de los 800 mV vs. ESC como se observa en la Figura 4.59, lo que sugiere que presentan muy buena RCPP con valores al menos superiores que en la ZATAT. Se aprecia que el  $\Delta E$  de la junta soldada con la mezcla M2, Figura 4.60, es ligeramente mayor que el de la mezcla de gas de protección M1, pero menor al del MB, contrario a lo que se espera por la adición de N en el gas de protección, efecto que debe estar relacionado con el tamaño de grano y distribución de fase  $\gamma$  en el MS y a la presencia de la fase  $\gamma_2$  observada en el MEB. Las soldaduras con CEME, tienen una mayor resistencia a este tipo de ataque en el MS, donde las juntas soldadas con IEMBI de 3 a 9 mT, presentan una mayor resistencia a la picadura, hecho relacionado con la relación de fases  $\delta/\gamma$  aproximada al 50/50 que se logra en el MS con estas condiciones de soldadura. Se observó que con intensidades de 12 y 15 mT la RCPP disminuye ligeramente, tal vez por el mayor contenido de fase  $\gamma$  observado en el MS de estas juntas soldadas.

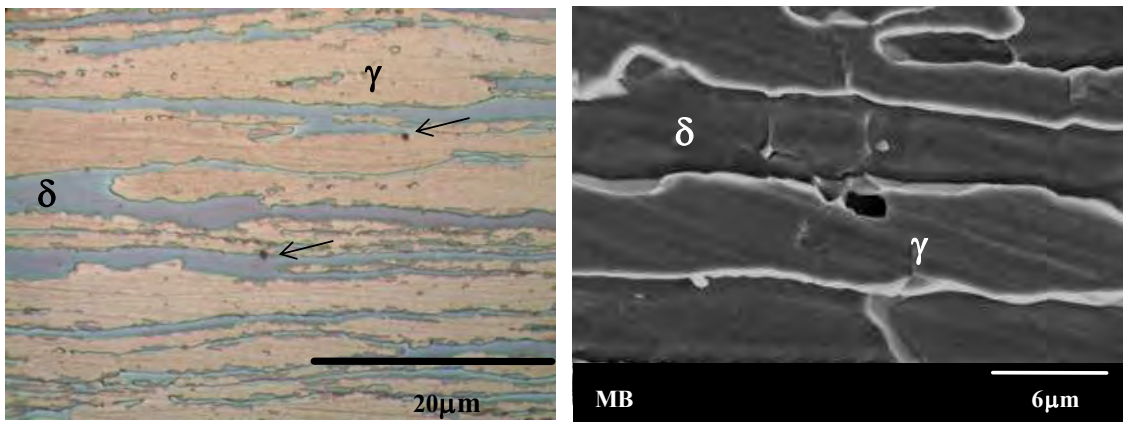


**Figura 4.59** Curvas de las pruebas potenciodinámicas de picado en MS de juntas soldadas comparadas con el MB en condición de llegada.

La micrografía por MO de la Figura 4.61 muestra que las picaduras formadas son pequeñas y se forman en el límite de grano  $\delta$ - $\gamma$  consumiendo parte de la fase  $\gamma$  pero extendiéndose hacia la fase  $\delta$  como se muestra a mayores magnificaciones en la micrografía por MEB. Este resultado pudo darse por el efecto de la condición metalúrgica con la presencia de los  $\text{Cr}_2\text{N}$  encontrados por MET, Figura 4.27, alrededor de los cuales puede originarse la microcelda, romper la película pasiva del metal y ocurrir el fenómeno autocatalítico que permite el crecimiento de la picadura luego de la transpasivación [220].



**Figura 4.60** Comportamiento de DE en función de la condición de soldadura en las diferentes zonas de la junta soldada.



**Figura 4.61** Micrografía por MO, izquierda, y MEB, derecha, del MB que muestra picadura después de la prueba potenciodinámica.

En las micrografías por MEB de la ZATAT, Figura 4.62, se observa que las micropicaduras se originan en la matriz ferrítica de la ZATAT en todas las juntas soldadas. El mismo fenómeno está presente en el MS, Figura 4.63, aunque en la soldadura realizada con la mezcla de gas M2 estas son menores en tamaño debido posiblemente a la presencia de N. En las soldaduras realizadas con la mezcla de gas M1, las picaduras aparecen tanto en la matriz ferrítica

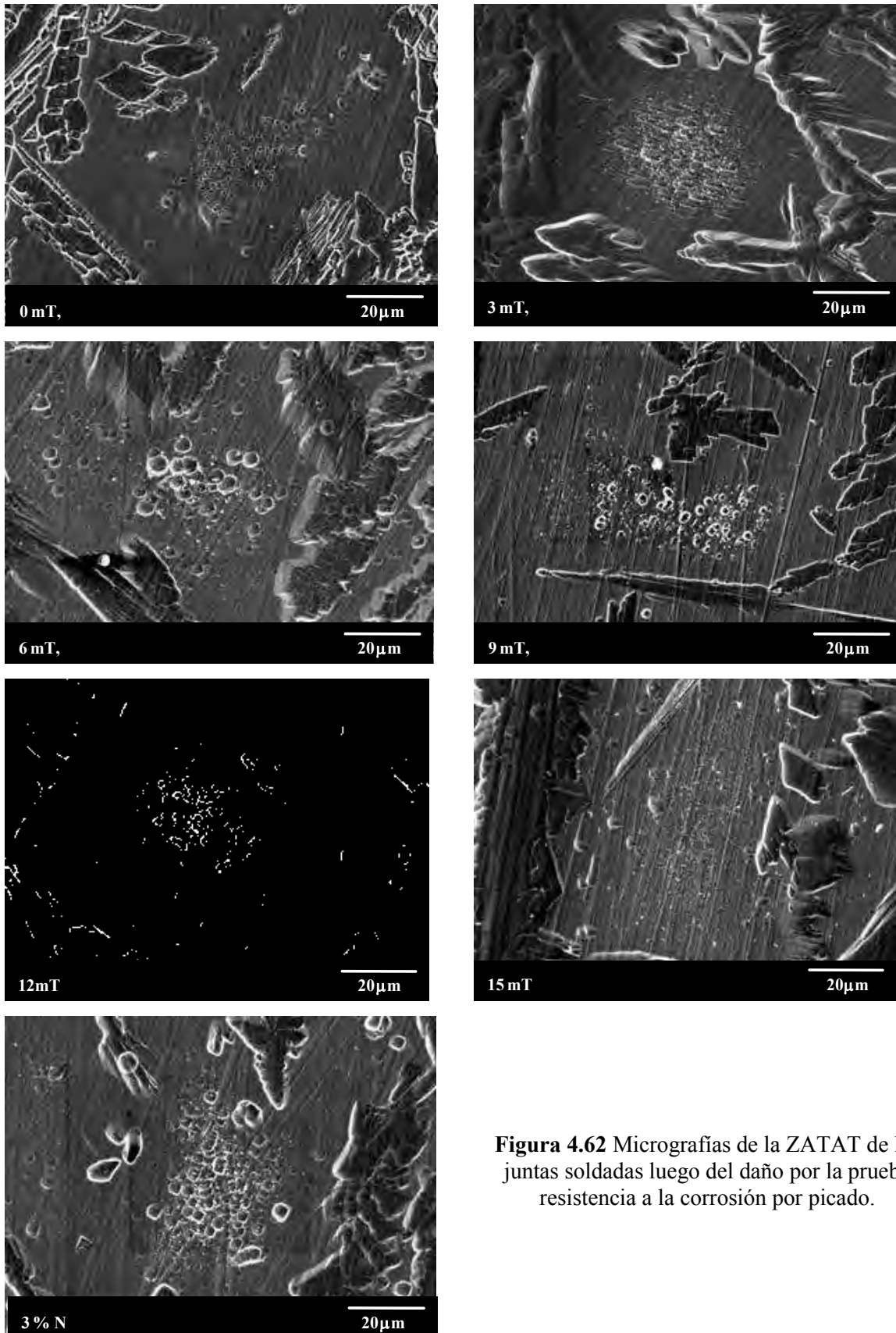
como en la fase  $\gamma$ , donde se observa que estas se originan en inclusiones de óxidos de Mn y Si, los cuales son parcialmente disueltos sirviendo como sitios de nucleación para las picaduras [203, 219].

Cuando se aplica el CEME en las soldaduras realizadas con la mezcla M1, la distribución de micropicaduras en los granos de la matriz de ferrita en la ZATAT, Figura 4.62, tiende a ser mas dispersa. Es decir, disminuye la acumulación de picaduras, lo cual está relacionado con el  $\Delta E$  calculado en la gráfica de la Figura 4.60. Estos efectos se correlacionan con la disminución de área de la ZATAT y a la reducción del tamaño de grano de la fase  $\delta$ , ya que al disminuir la matriz expuesta de fase  $\delta$ , se reducirá también la posibilidad de que se lleve a cabo la corrosión por picadura. Así, estas micropicaduras aparentemente tienden a ser más de tipo metaestable al incrementar el CEME.

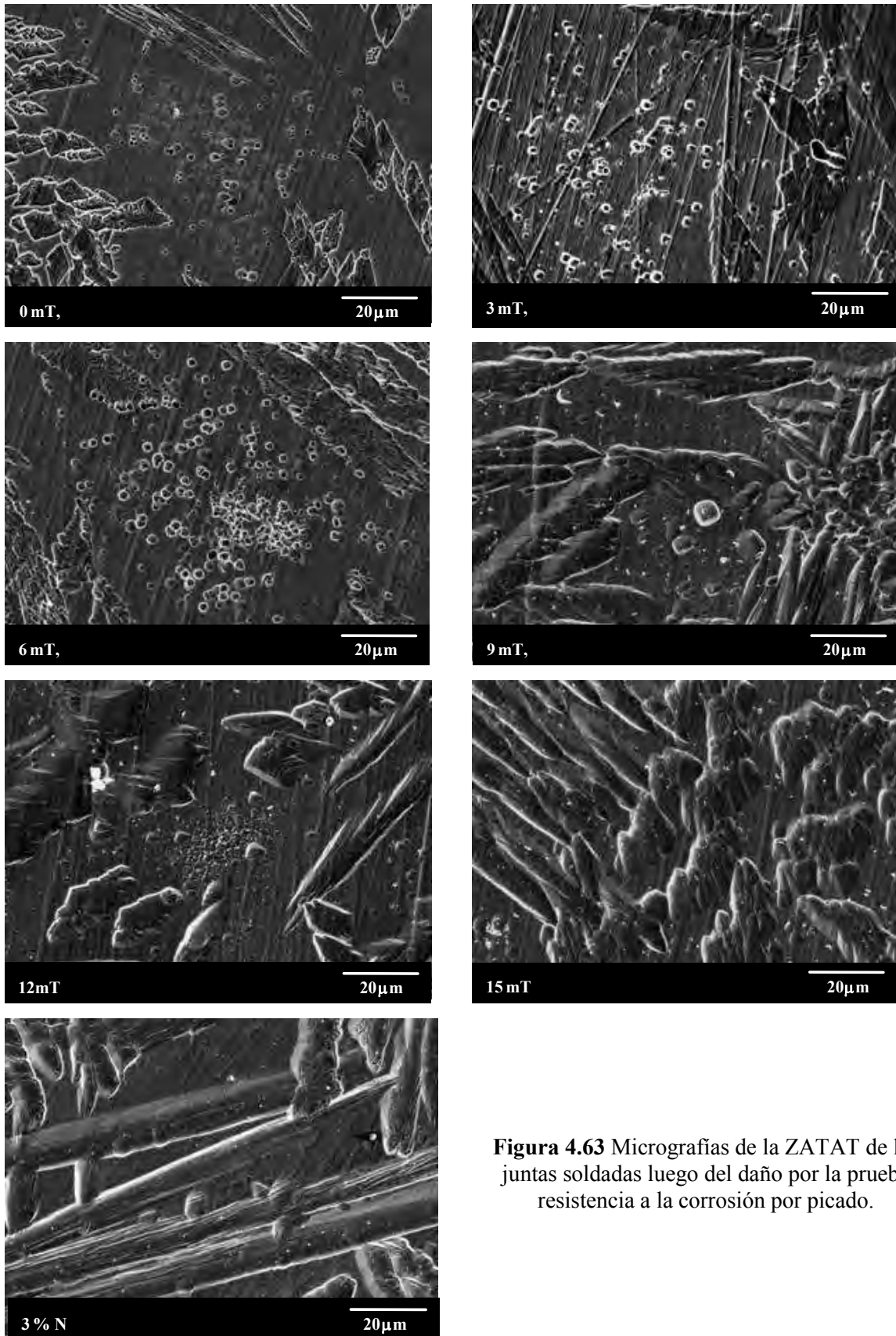
En las micrografías de la Figura 4.64 se presenta la misma región con micropicaduras de la ZATAT de la soldadura 0 mT a mayores aumentos observándose compuestos dentro de las picaduras, Figura 4.64a. De acuerdo a la composición química, obtenida mediante EDX en el MEB, corresponde a un nitruro de cromo, el espectro de la matriz y el compuesto se muestra en la Figura 4.64 b y c respectivamente. Las composiciones químicas se pueden apreciar en la Tabla 4.11.

**Tabla 4.11** Análisis elementales semicuantitativos por EDX en el MEB de las fases presentes en la ZATAT de la junta soldada con 0 mT y gas de protección M1 (% en peso).

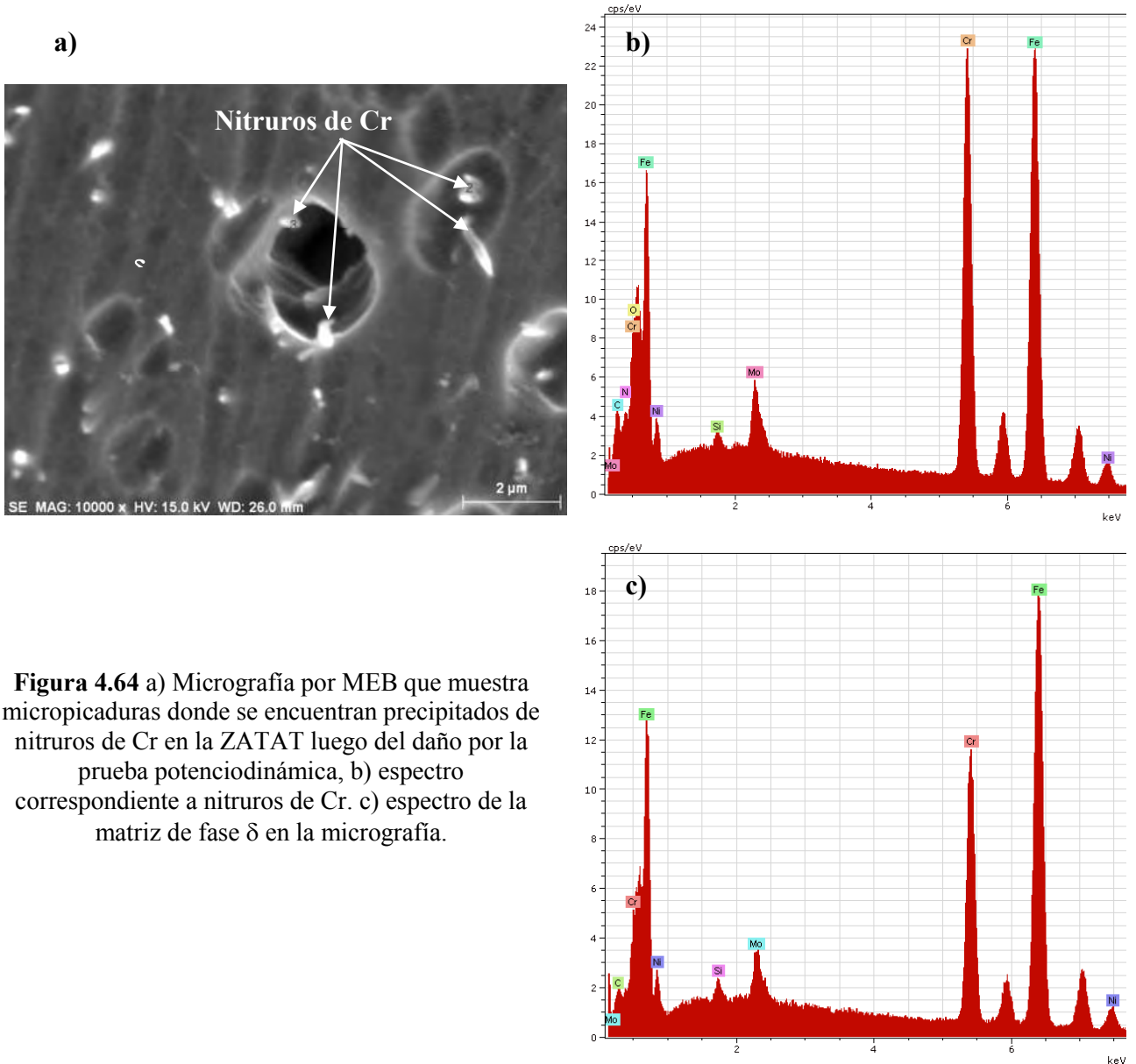
Fase	Composición química					
	N	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
$\delta$	---	0.42	22.54	66.1	5.62	2.9
Cr <sub>2</sub> N	6.61	0.23	28.91	53.28	4.83	2.72



**Figura 4.62** Micrografías de la ZATAT de las juntas soldadas luego del daño por la prueba resistencia a la corrosión por picado.



**Figura 4.63** Micrografías de la ZATAT de las juntas soldadas luego del daño por la prueba resistencia a la corrosión por picado.

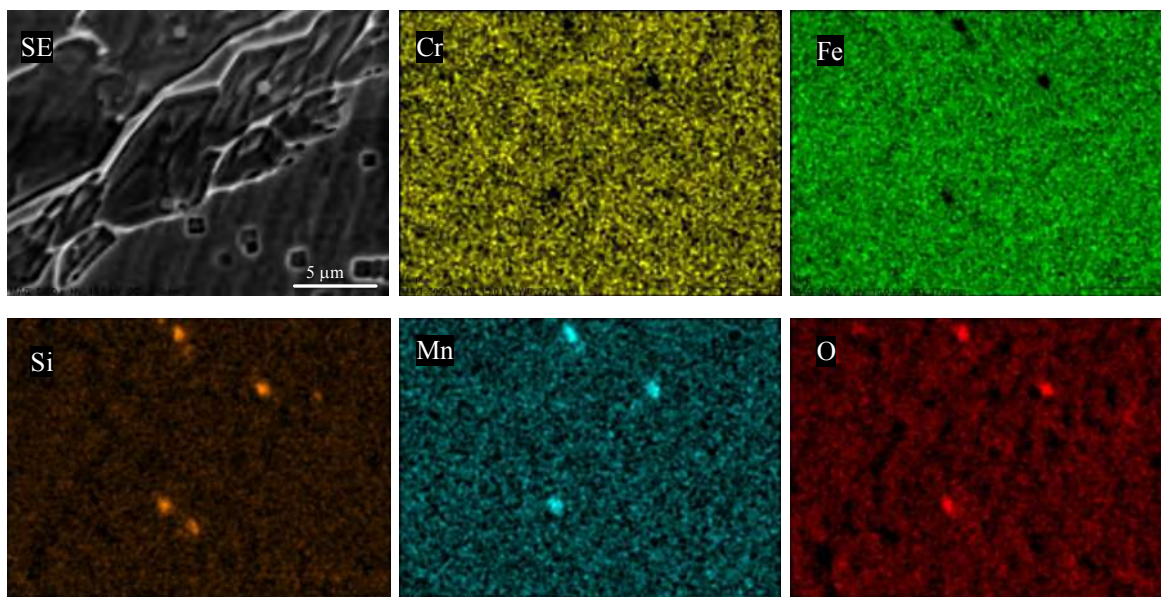


**Figura 4.64** a) Micrografía por MEB que muestra micropicaduras donde se encuentran precipitados de nitruros de Cr en la ZATAT luego del daño por la prueba potenciodinámica, b) espectro correspondiente a nitruros de Cr. c) espectro de la matriz de fase  $\delta$  en la micrografía.

En el mapeo elemental realizado en el MEB, Figura 4.65, se ilustra el modo en que se encuentran distribuidas las partículas de óxidos de Mn y Si en la ZF de la junta soldada con la mezcla de gas M1 sin CEME. Se puede apreciar que estos compuestos están presentes tanto en la matriz de ferrita como en la fase  $\gamma$ , es posible que estas partículas actuaran como sitios de nucleación para la solidificación de la fase ferrítica y/o para la nucleación y crecimiento de la fase  $\gamma$ , pero no se vio reflejado que estas partículas disminuyeran la RCPP. De acuerdo a la



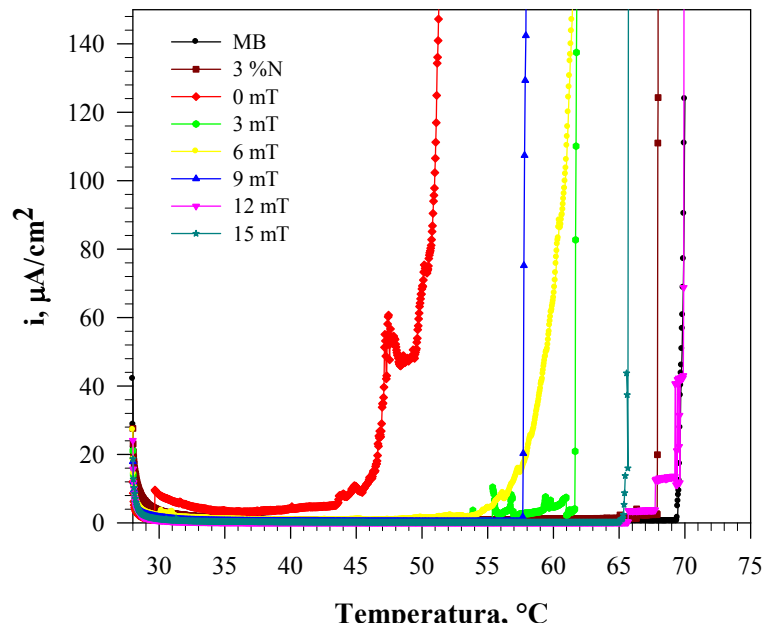
micrografía en modo de electrones secundarios, estos contrastes ajustan a las partículas en los huecos y en la superficie de la fase  $\gamma$  y  $\delta$ , respectivamente



**Figura 4.65** Mapeo elemental en la ZF de la junta soldada con el gas M1 din CEME.

#### 4.5.3.3 Evaluación de la temperatura crítica de picado en agua de mar natural.

Los resultados de la TCP de la ZATAT de las juntas soldadas comparada con la del MB se muestran en la Figura 4.66. Se observa que la TCP es 18 °C menor para la ZATAT de la soldadura sin CEME y con la mezcla de gas M1 que la del MB. Para la ZATAT los valores de TCP aumentan al utilizar el CEME con esta mezcla de gas de protección, hecho relacionado con el aumento de la regeneración de fase  $\gamma$ . El uso de la mezcla M2 induce también una disminución de TCP de 1 °C, valor que no es realmente significativo comparado con la mezcla M1 que disminuye significativamente ésta condición. Sin embargo, la aplicación de CEME con intensidades de 12 y 15 mT, mejoran este comportamiento acercándose al valor del MB de la misma manera que con el uso de la mezcla de gas M2 sin CEME. Además, puede verse que la TCP no tiene variación importante en comparación con el MB, Figura 4.67, lo que indica que el uso de ambas mezclas de gas de protección y el proceso de soldadura son adecuados.



**Figura 4.66** Perfiles de la pruebas potenciodinámicas de picadura de juntas soldadas comparadas con el MB en la ZATAT.

Los resultados en términos de TCP contra condición de soldadura en las diferentes regiones se muestra en la gráfica de la Figura 4.68. De estos resultados, se observa que existe correlación importante con el  $\Delta E$  de la Figura 4.60 y el tamaño de la ZATAT de la Figura 4.3. Al obtenerse una reducción en el tamaño de la ZATAT y del tamaño de grano medio en esa región de acuerdo a lo observado en la Figura 4.9. Las Figuras 4.69 y 4.70 muestran el modo de picaduras después de la prueba de TCP para el metal base, ZATAT y MS para las diferentes condiciones de soldadura respectivamente. Así, la posibilidad de exponer a la fase  $\delta$  menos resistente a la corrosión por picaduras, en el sentido de PREN30 y a lo observado en la TP y RCPP, disminuye el riesgo de tener problemas de este tipo de corrosión después del proceso de soldadura a relativamente alta temperatura.

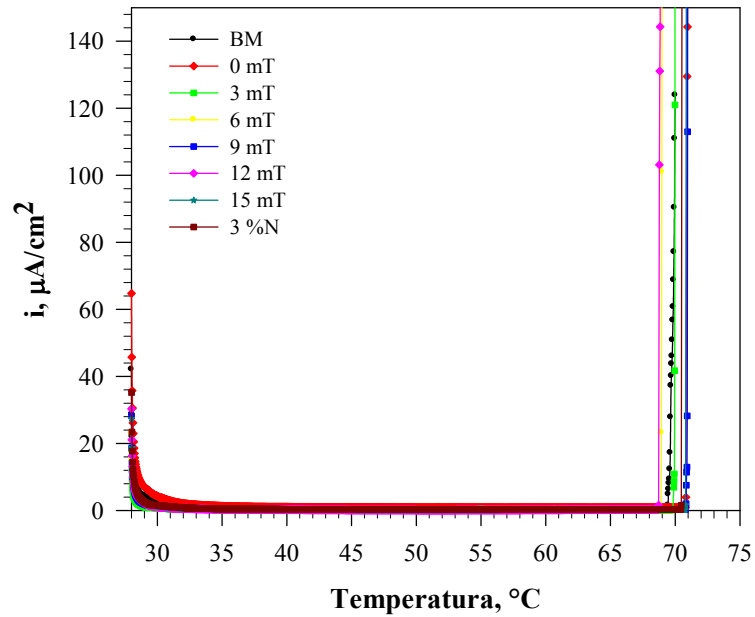


Figura 4.67 Perfiles de la pruebas potenciodinámicas de picadura de juntas soldadas comparadas con el MB en el MS.

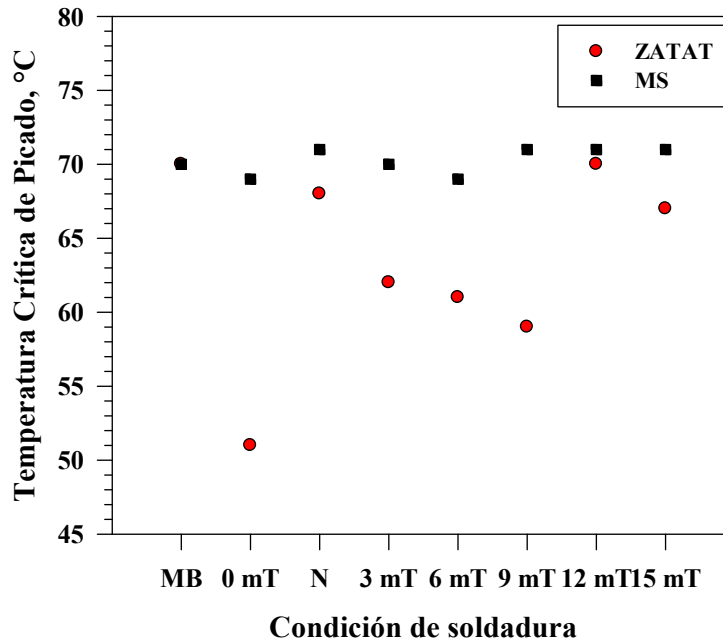
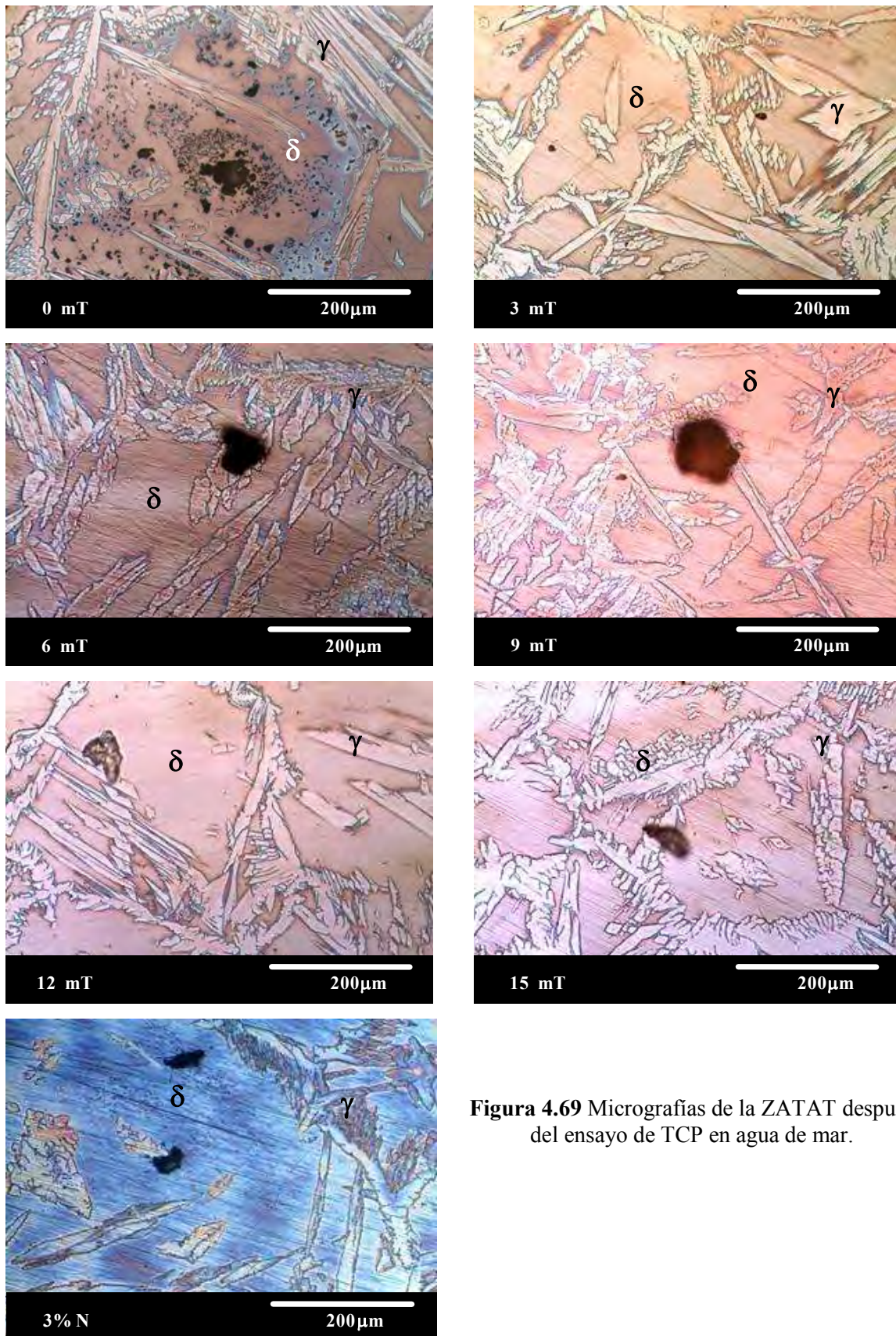


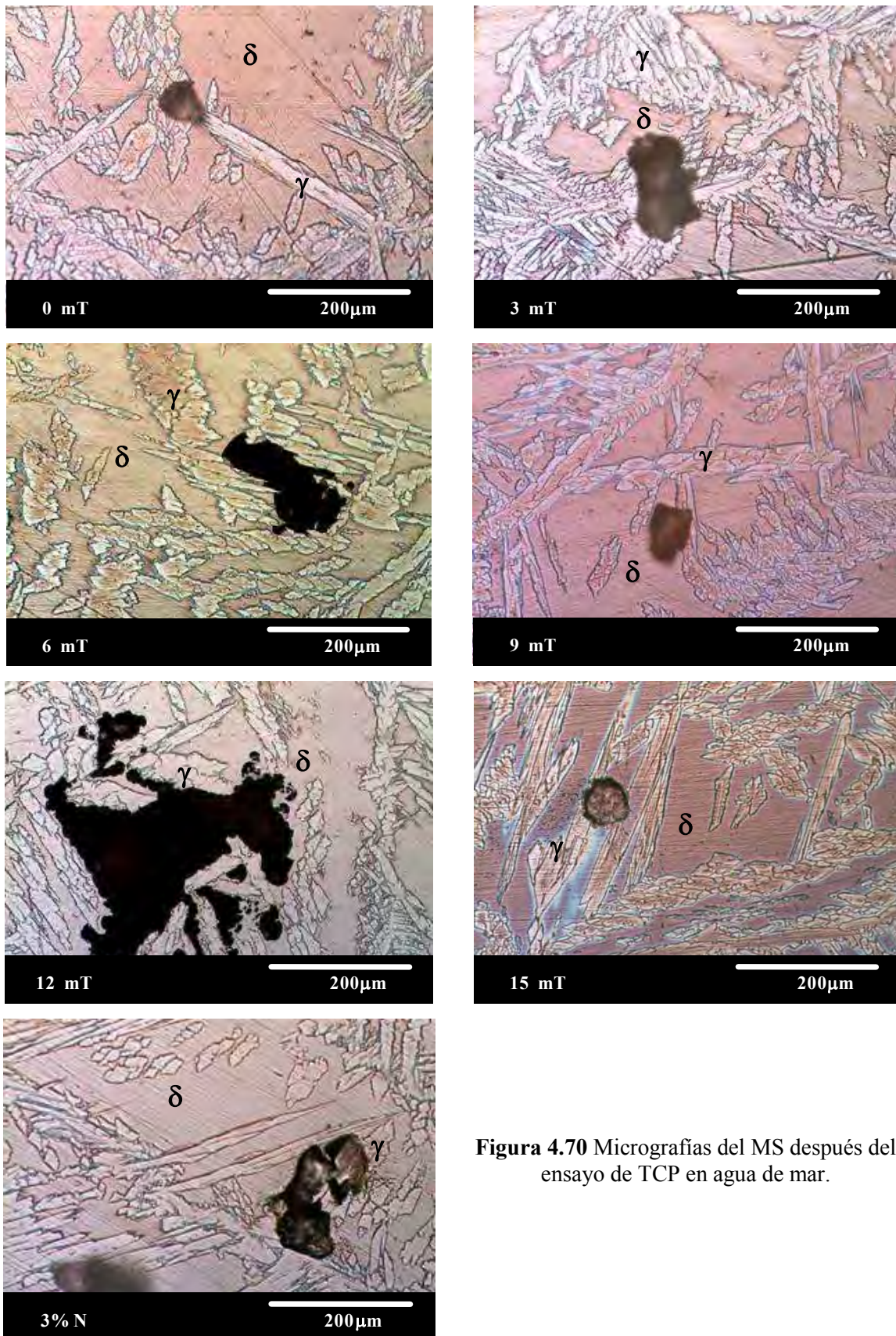
Figura 4.68 Comportamiento de la TCP en función de la condición de soldadura.





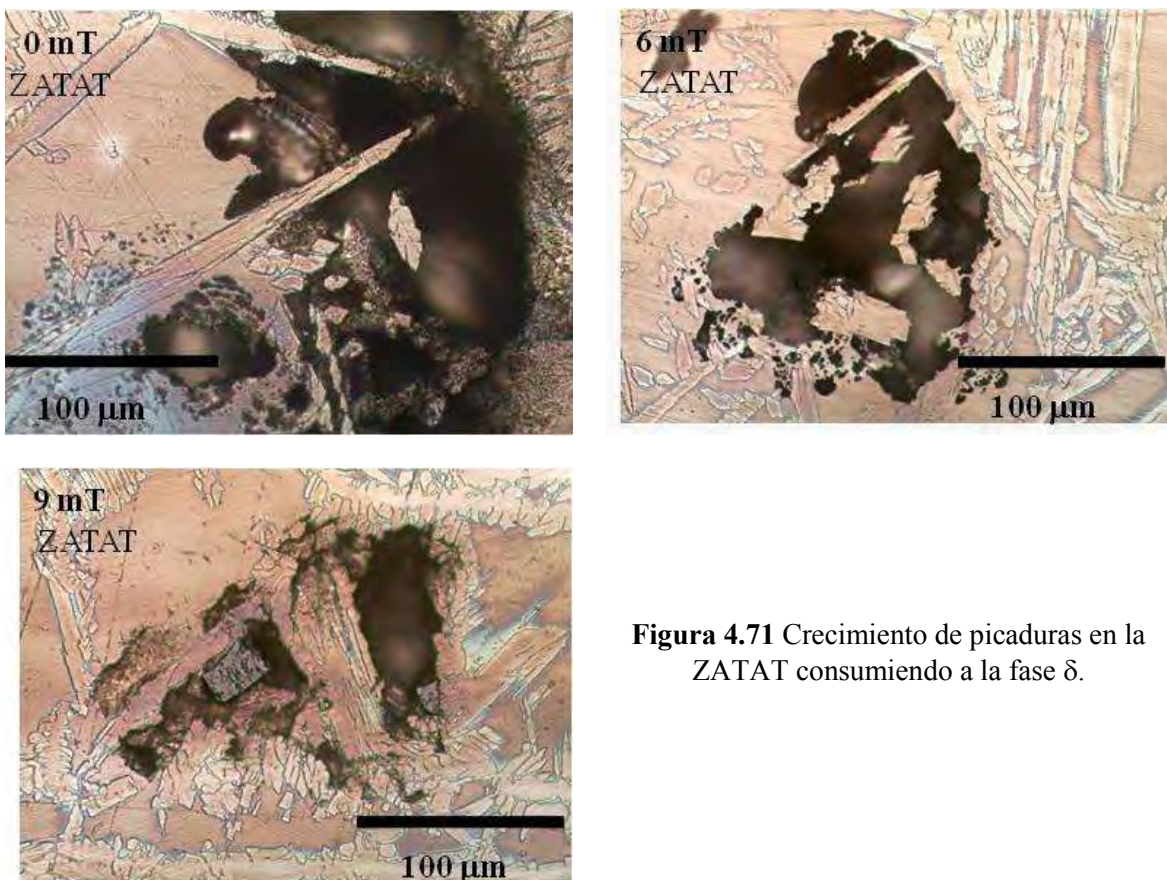
**Figura 4.69** Micrografías de la ZATAT después del ensayo de TCP en agua de mar.





**Figura 4.70** Micrografías del MS después del ensayo de TCP en agua de mar.

De las figuras anteriores puede observarse que el sitio preferencial para que se lleve a cabo la corrosión por picadura es la fase  $\delta$ , tanto en el MB, como en la ZATAT y ZF, correlacionando con el resultado del menor valor de PREN30, correspondiendo a esta fase  $\delta$ , donde la fase  $\gamma$  parece bloquear el crecimiento de las picaduras, como ha sido reportado en la literatura [10, 73, 88, 97, 126, 174, 208, 236, 238]. De esta forma, se observó el crecimiento de las picaduras en la ZATAT de las muestras con gas de protección M1 con y sin CEME que resistieron menos este tipo de corrosión localizada, corroborando este efecto como se ilustra en la Figura 4.71, donde se puede observar como fase  $\delta$  es consumida mientras la fase  $\gamma$  persiste. Por este hecho, se puede sugerir que a medida que se reduce la región de fase  $\delta$  expuesta a ambientes con iones  $\text{Cl}^-$ , se obtendrá un mejor comportamiento a la corrosión localizada.



**Figura 4.71** Crecimiento de picaduras en la ZATAT consumiendo a la fase  $\delta$ .



#### 4.6 Simulación del proceso de soldadura con interacción electromagnética.

La IEMBI entre el CEME ( $\vec{B}_{ext}$ ) y el CM generado por la corriente de soldadura ( $\vec{B}_{GMAW}$ ) en la pileta líquida se relaciona con la suma total de las fuerzas de Lorentz ( $\vec{F}_T$ ), ecuación (18), donde las fuerzas de Lorentz por el campo magnético inherente al proceso de soldadura ( $\vec{F}_{GMAW}$ ) y por el CME ( $\vec{F}_{CME}$ ) se representan en las ecuaciones (19) y (20) respectivamente.

$$\vec{F}_T = \vec{F}_{GMAW} + \vec{F}_{CME} \quad (18)$$

$$\vec{F}_{GMAW} = \vec{B}_{GMAW} \times \vec{J} \quad (19)$$

$$\vec{F}_{CME} = \vec{B}_{ext} \times \vec{J} \quad (20)$$

Donde  $\vec{J}$  corresponde a la corriente de soldadura. De acuerdo a la ley de Gauss en un campo eléctrico semiestable la ecuación de continuidad de la densidad de corriente se representa por la ecuación 21, mientras que para un medio conductor isotrópico de acuerdo a la Ley de Ohm se representa en función del campo eléctrico ( $\vec{E}$ ) de acuerdo a la ecuación (22), donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica.

$$\nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (21)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (22)$$

Definiendo  $\vec{E} = -\nabla\phi$ , en coordenadas cilíndricas ( $r, z, \theta$ ), a partir de las ecuaciones (21) y (22) se define  $\vec{E}$  con la ecuación (23), asumiendo que a lo largo de  $z$  se distribuye la corriente eléctrica y  $\sigma$  es constante.

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = 0 \quad (23)$$

Por lo tanto, a partir del  $\vec{E}$  calculado se tiene que la distribución de  $\vec{J}$  en  $r$  y  $z$  en la pileta de soldadura corresponde a las ecuaciones (24) y (25), respectivamente.

$$J_r = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad (24)$$

$$J_z = -\sigma \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (25)$$

Así,  $\vec{B}_{GMAW}$  de acuerdo a la ley de Ampere se representa con la ecuación (26) donde  $\mu_m$  representa la permeabilidad magnética.

$$\nabla \vec{B}_{GMAW} = \mu_m \vec{J} \quad (26).$$

Donde  $\vec{B}_{GMAW} = [0, B_\theta(r, z), 0]$  y  $\vec{J} = [J_r, 0, J_z]$  por lo que por simetría, solamente la componente circunferencial  $B_\theta(r, z) \neq 0$  tiene efecto, y con ayuda de las ecuaciones de Maxwell, se describe el  $\vec{B}_{GMAW}$  en términos de la componente  $B_\theta$  con la ecuación (27) y (28), respectivamente:

$$\frac{\partial B_\theta}{\partial z} = \mu_m J_r \quad (27)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r B_\theta) = \mu_m J_r \quad (28)$$

De las ecuaciones (27) y (28) con condiciones de borde  $B_\theta = 0$  en  $r = 0$ ,  $\vec{B}_{GMAW}$  se obtiene de la ley de Ampere resultando en la ecuación (29), con la cual se puede calcular el  $B_\theta$  local:

$$\vec{B}_{GMAW} = B_\theta = \frac{\mu_m}{r} \int_0^r J_z r \partial r \quad (29)$$

Así,  $\vec{F}_{GMAW} = \vec{B}_{GMAW} \times \vec{J}$  en la pileta de soldadura se calcula combinando y resolviendo las ecuaciones (23) a (29) resultando en

$$(\mathbf{B} \times \mathbf{J})_r = -J_r B_\theta \quad (30)$$

y

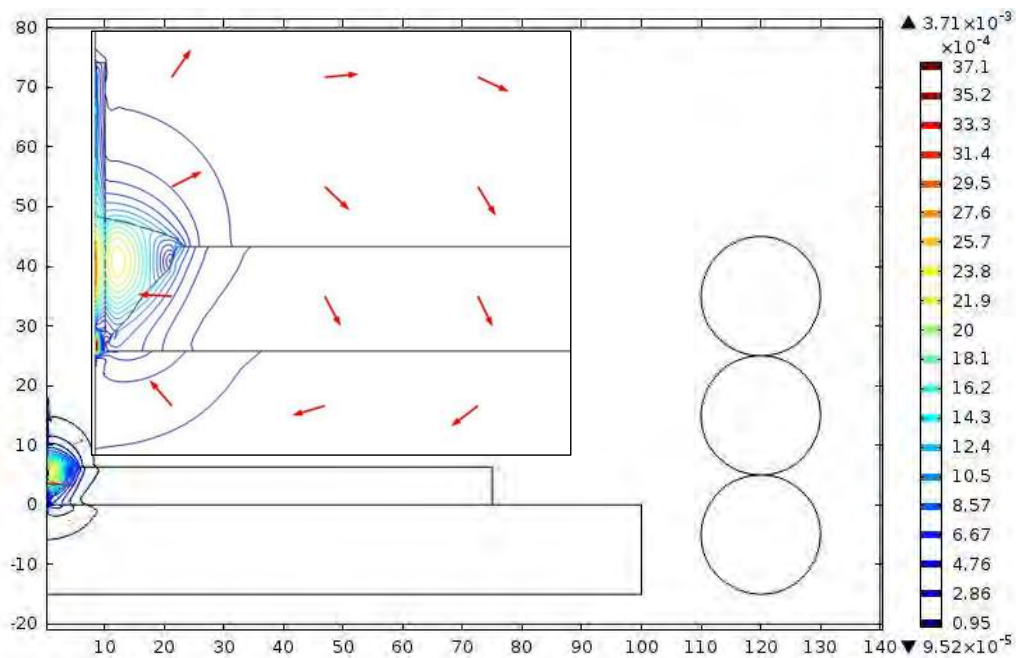


$$(\mathbf{B} \times \mathbf{J})_z = -J_z B_\theta \quad (31).$$

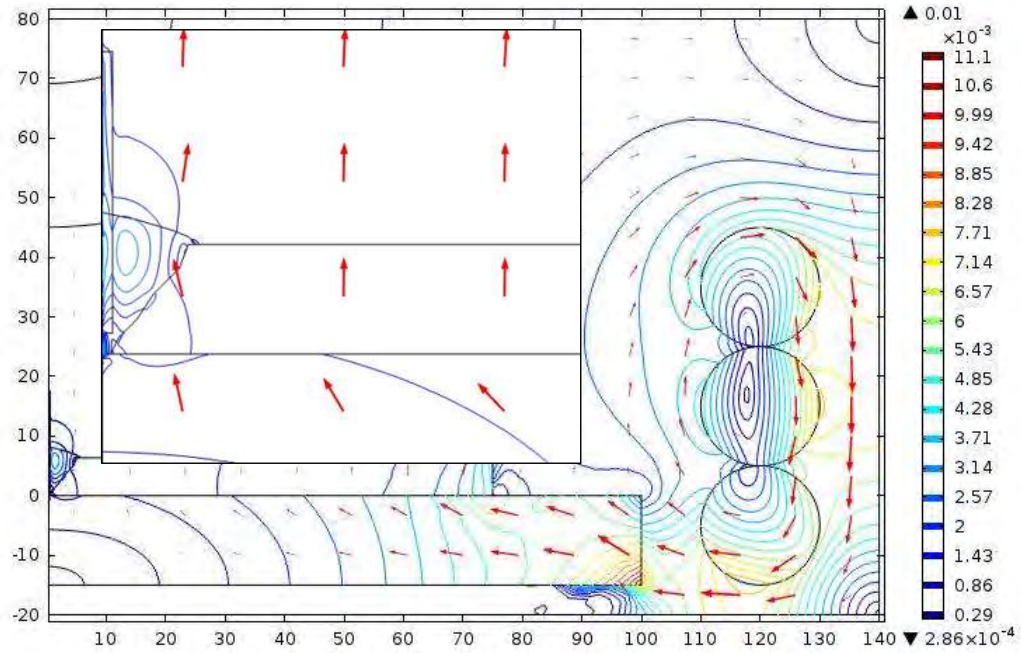
Por lo tanto, el incremento en la convección de la pileta líquida se atribuye al CEME con un aumento en las  $\vec{F}_T$ , cuando  $\vec{F}_{CME} = \vec{B}_{ext} \times \vec{J}$  interactúa con las componentes de  $\vec{J} = [J_r, 0, J_z]$  de la corriente de soldadura, considerando que la dirección de flujo magnético del CEME es constante en  $z$ , variando con la componente radial de acuerdo a la posición de la bobina externa.

La simulación del proceso de soldadura con IEMBI se basa en el análisis de las ecuaciones anteriores y se muestra a continuación en términos de la densidad de flujo magnético ( $B$ ) y magnetización en la componente radial.

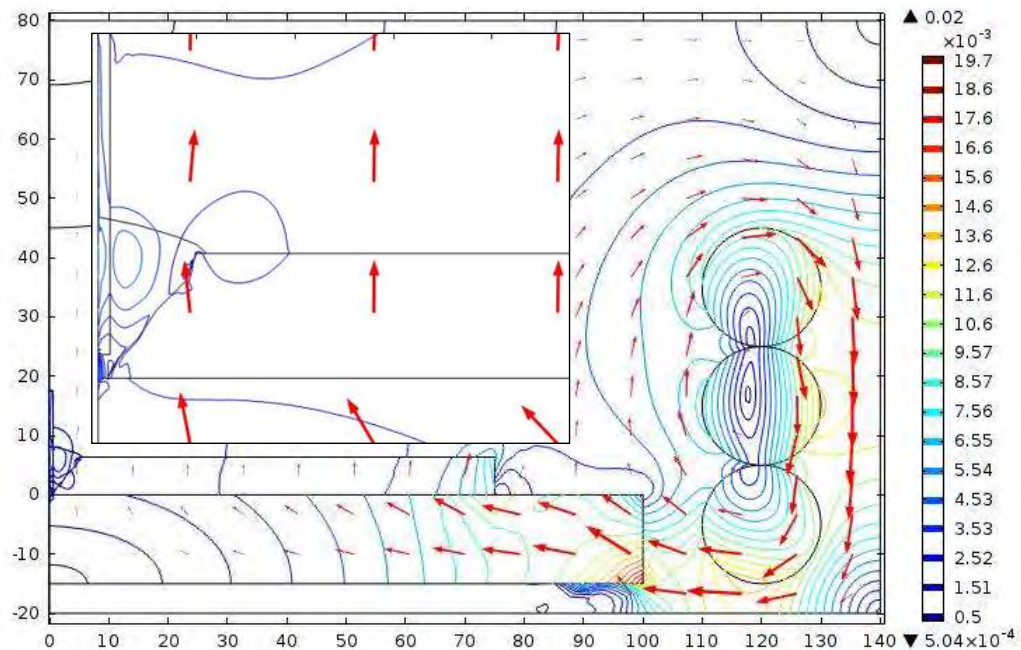
En las Figuras 4.72 a 4.77 se muestra el cálculo de  $B$  con y sin CME. De la Figura 4.72 puede observarse que  $B$  presenta valores hacia el centro del MS de 3.7 mT. Donde la dirección de las líneas de  $B$  rodean directamente al MS influyendo hacia el MB cerca de la región que comprende la ZATAT con  $B$  de 0.1 mT y en la región cercana a la línea de fusión esta  $B$  es de alrededor de 1 mT, así la distribución de  $B$  en la pileta de soldadura varía en estas intensidades. En las Figuras 4.73 a 4.75 se presentan los resultados de la simulación de la IEMBI por el CEME y el proceso GMAW.



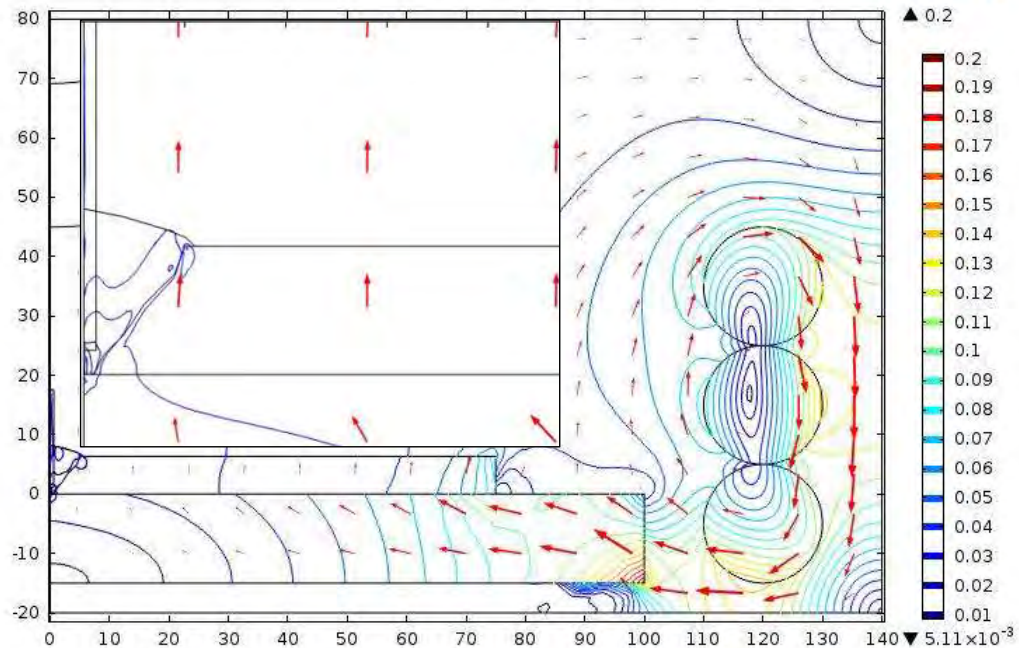
**Figura 4.72** Densidad de flujo magnético  $B$  del proceso de soldadura GMAW. Unidades en T.



**Figura 4.73** Interacción entre la densidad de flujo magnético  $B$  del proceso de soldadura GMAW con el CEME de 3 mT. Unidades en T.



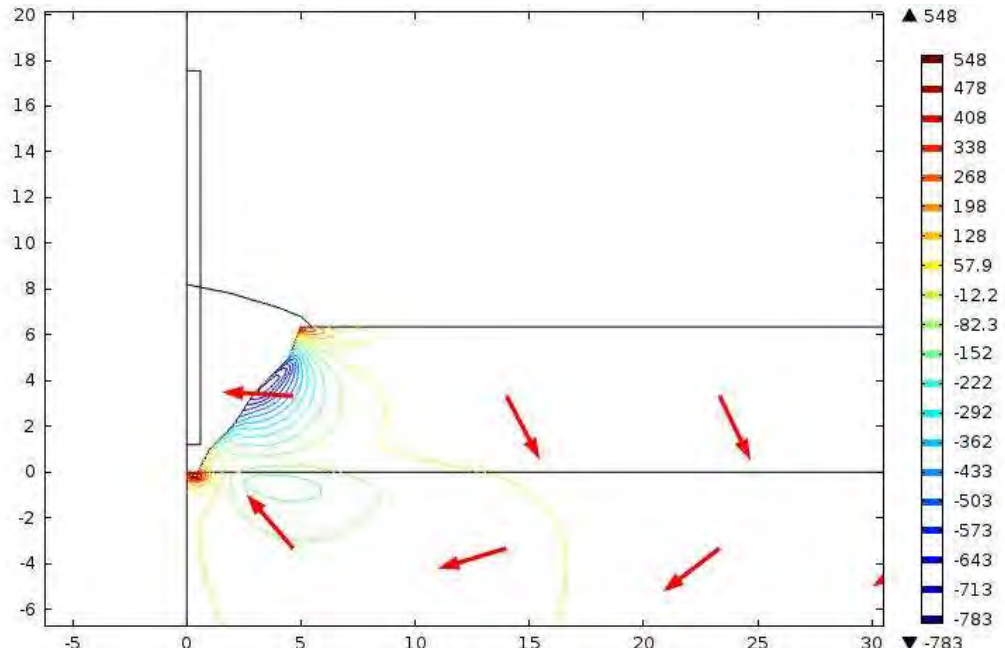
**Figura 4.74** Interacción entre la densidad de flujo magnético  $B$  del proceso de soldadura GMAW con el CEME de 6 mT. Unidades en T.



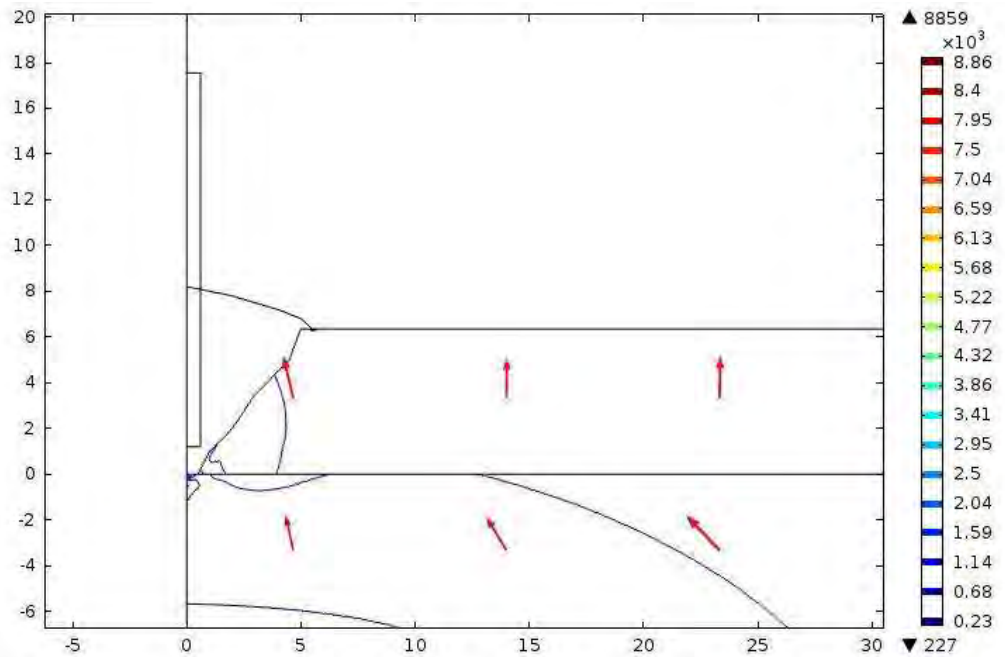
**Figura 4.75** Interacción entre la densidad de flujo magnético  $B$  del proceso de soldadura GMAW con el CEME de 15 mT. Unidades en T.

De las Figuras 4.73 a 4.75 se observa que a medida que incrementa el CEME,  $B$  en el MS se distribuye de manera menos dispersa, gobernando los valores de  $B$  en el MS en el extenso de la sección transversal de esta región, aunque se aprecia que  $B$  es mucho mayor en la proximidad de la bobina y la placa de respaldo de acero, la cual permite que las líneas de flujo viajen a través de esta hasta el centro de la configuración del arreglo experimental gracias a la mayor permeabilidad en relación con el aire del ambiente y el MB. Puede además apreciarse que el  $B$  tiende a ser mayor en la dirección del eje  $z$  positivo, ya que es de esta forma que se plantea el experimento en la configuración de la bobina y alimentación de la corriente en la misma.

El efecto de la magnetización por la IEMBI se muestra en las Figuras 4.76 a 4.79. En la Figura 4.76 puede observarse que los mayores valores de magnetización se concentran en la parte inferior y posterior de la soldadura sin CEME, presentando valores de magnetización negativos en la ZATAT del perfil de soldadura, lo que indica que la dirección del vector de magnetización ocurre del MS en estado paramagnético hacia regiones más alejadas del MB en su estado ferromagnético, este valor varía en esta región de -783 a -12 A/m.

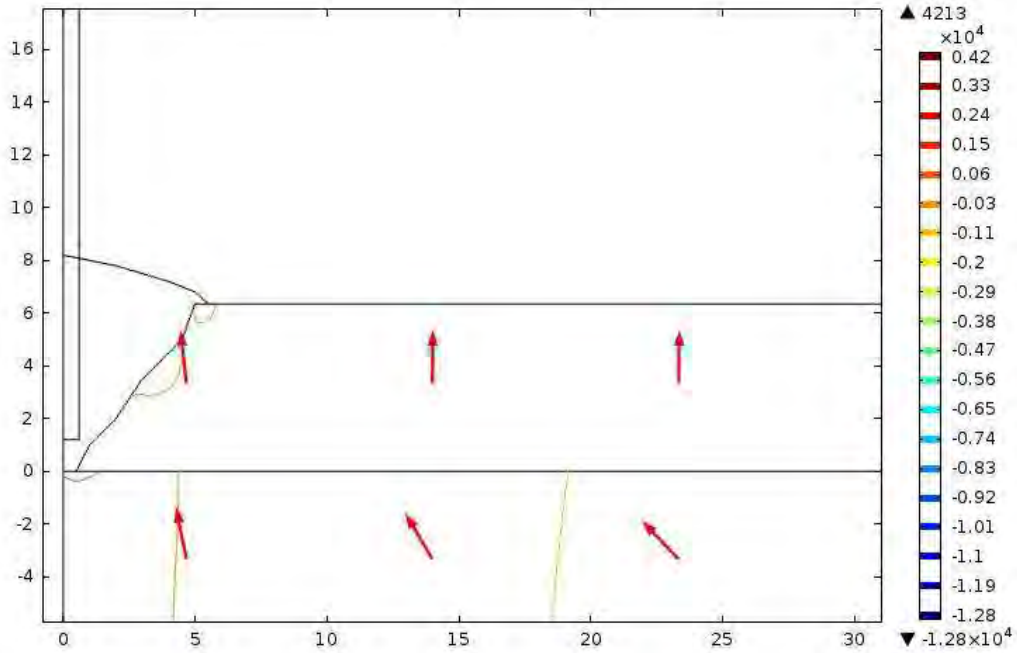


**Figura 4.76** Magnetización en la dirección radial por efecto del CM del proceso de soldadura en el experimento sin CEME. Unidades en A/m.

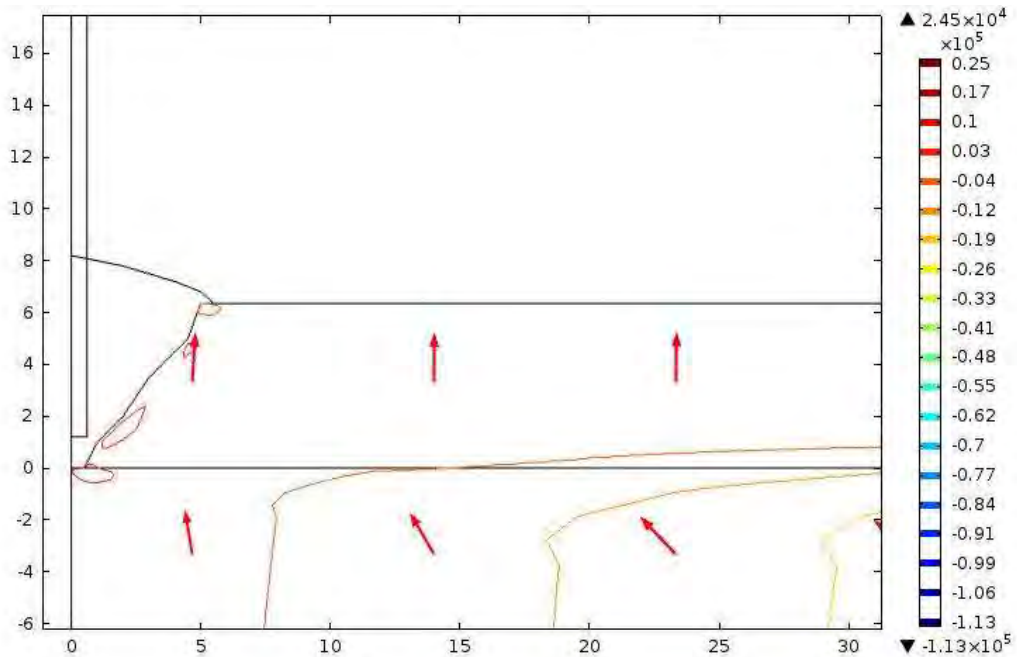


**Figura 4.77** Magnetización en la dirección radial por efecto de la IEMBI entre el CM del proceso de soldadura y el CEME de 3 mT. Unidades en A/m





**Figura 4.78** Magnetización en la dirección radial por efecto de la IEMBI entre el CM del proceso de soldadura y el CEME de 6 mT. Unidades en A/m.



**Figura 4.79** Magnetización en la dirección radial por efecto de la IEMBI entre el CM del proceso de soldadura y el CEME de 15 mT. Unidades en A/m.

Puede verse de las imágenes anteriores que dependiendo de la intensidad de CEME cambia el valor de magnetización en la ZATAT. Es decir, cuando se presenta un CEME de 3 mT, Figura 4.77, el valor de magnetización es de 2300 A/m en dirección del MB hacia el MS considerando que la punta del vector indica el sentido positivo de la fuerza de magnetización, lo que explica la constricción observada en el perfil correspondiente a esta soldadura en la Figura 4.2. Similarmente, en la soldadura con 6 mT, Figura 4.78, el valor de magnetización corresponde en la ZATAT a -300 A/m, valor semejante al de la soldadura sin CEME, de ahí el parecido en el perfil de soldadura entre 0 y 6 mT en la Figura 4.2, esto al anularse de cierta forma el CEME en esta intensidad. Además, este efecto explica porque es posible la disminución en RCIG a esta intensidad de CEME como se observó anteriormente. Así, en el análisis del valor de magnetización en la soldadura con CEME de 15 mT, Figura 4.79, este es mucho mayor que en las soldaduras sin CEME y la soldadura con 6 mT, donde el valor corresponde a 3000 A/m del MS hacia el MB. Esto explica la expansión lateral del MS con esta intensidad de CEME, junto con la reducción en el tamaño de la ZATAT, ya que este efecto pudo promover el mayor arrastre de MB parcialmente fundido hacia el interior de la pileta líquida de soldadura.

Los efectos de la magnetización en el MB y la ZATAT se explican gracias a que esta región tiene un estado magnético con mayor permeabilidad, ya que el MS tiene una permeabilidad magnética correspondiente a un estado paramagnético, lo que genera que estos gradientes actúen en diferentes direcciones dependiendo de la intensidad de CEME. Este puede ser el factor que además contribuya en las transformaciones de fase en términos de los efectos en el cambio de energía libre magnética.

#### **4.7 Análisis de la transformación de fases con interacción electromagnética.**

Los AID solidifican primero como una estructura ferrítica (bcc),  $L \rightarrow \delta$ , pero a medida que procede el enfriamiento segregan elementos estabilizadores de la fase  $\gamma$ , dando lugar a la transformación  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ . La temperatura que cruza la región de una sola fase  $\delta$ , a la región de coexistencia de las fases  $\delta$  y  $\gamma$  depende de la composición química de la aleación, en particular del Cr, Ni, Mo y N. Para la aleación 2205 es considerada de aproximadamente 1316°C [90]. Sin embargo, cuando la transformación de la fase  $\gamma$  aún no es completa (fin de transformación de fase

$\gamma$  aproximadamente 855 °C [90]), pueden comenzar a formarse fases detrimentales en diferentes rangos de temperatura como son la fase  $\sigma$  (650-1000 °C),  $\chi$  alrededor (700-900 °C),  $\text{Cr}_2\text{N}$  (700-900 °C) y carburos de tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$  y  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  (650-1050 °C) [5]. La formación de estas fases detrimentales puede estar presente en la ZATAT de las soldaduras por fusión de estas aleaciones, como ya se ha mencionado [4, 58, 110, 293].

El cambio en la fracción de volumen  $x$  de cada una de estas fases durante la transformación puede expresarse de acuerdo a la ecuación (32) Johnson-Mehl-Avrami [265] para partículas esféricas en condiciones isotérmicas como:

$$x = \frac{V}{V_{eq}(T)} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}N_r G_r^3 t^4\right) \quad (32)$$

Donde  $T$  es la temperatura,  $V$  es la fracción de volumen transformado en el tiempo  $t$ ,  $V_{eq}$  es la cantidad de precipitados en equilibrio,  $N_r$  es la velocidad de nucleación y  $G_r$  es la velocidad de crecimiento. Esta ecuación de forma más general se expresa como:

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (33)$$

$K$  es la constante asociada con la nucleación y crecimiento, que es evaluada para cada temperatura,  $n$  es el exponente de tiempo correspondiente al exponente de Avrami y varía de 1 a 4 dependiendo de la forma o de la saturación de sitios de nucleación cuando la velocidad de nucleación o crecimiento es constante. Considerando las diferentes morfologías que pueden presentar los precipitados en las transformaciones, Li y col. [43] ajustaron esta expresión para los AID partiendo del análisis de Hiller y col. [83] en una aleación Fe-Cr-Ni-C y por Klančnik y col. [82] en el análisis termodinámico de equilibrio de fases en aceros inoxidable operando en condiciones de estado estables con la ecuación (34) y cuando se alcanza la saturación de sitios de nucleación, se propone la ecuación (35):

$$x = 1 - \exp\left(-f \frac{l_c^{3-p}}{p+1} N_r G_r^p t^{p+1}\right) \quad (34)$$

$$x = 1 - \exp(-f l_c^{3-p} N_0 G_r^p t^n) \quad (35)$$

Donde  $f$  es el factor de forma,  $p$  el valor para el tipo de precipitado que va de 1 a 3,  $N_0$  es el número de sitios potenciales para la nucleación y  $l_c$  es la dimensión crítica que equivale a 50 nm de acuerdo a [43] para las fases  $\sigma$  y  $\chi$ .

Considerando que el enfriamiento del sistema se da en forma continua, se puede aplicar la regla acumulativa Scheil tomada de la literatura [265], ecuación (36), considerando los eventos de la fracción de fase transformada desde la temperatura de inicio de transformación,  $T_{inicio}$ , hasta la temperatura de transformación final,  $T_{fin}$ , durante los diferentes intervalos de tiempo en el enfriamiento de la ZATAT en las soldaduras.

$$f(T) = \sum_{T_{fin}}^{T_{inicio}} \frac{\Delta t}{t} \quad (36)$$

En las transformaciones en estado sólido, los cambios de energía actúan como la fuerza motriz en transformaciones en estado sólido afectando el coeficiente de difusión elemental en las aleaciones. Así, el coeficiente de difusión  $D_{ef}$ , dependiente de la energía de activación,  $Q_{ef}$ , se define de acuerdo a [265], donde  $R$  es la constante de los gases (8.314 J/mol) y  $T$  es la temperatura:

$$D_{ef} = D_0^\alpha \exp\left(-\frac{Q_{ef}}{RT}\right) \quad (37)$$

Donde la constante de aproximación  $D_0^\alpha$  se expresa

$$D_0^\alpha = \sum_i x_i D_i^0 \quad (38)$$

y

$$Q_{ef} = \sum_i x_i Q_i \quad (39)$$

En las ecuaciones (38) y (39)  $x_i$  es la fracción molar del elemento  $i$  en el precipitado y  $D_i^0$  y  $Q_i$  son el coeficiente de difusión y la energía de activación para la difusión del elemento  $i$  en la



matriz de ferrita, fase a partir de la cual precipitan la fase  $\gamma$  y las diferentes fases detrimentales. La velocidad de crecimiento de las fases precipitadas puede calcularse de acuerdo a [265]:

$$G_r = \mu \Delta G \quad (40)$$

Donde  $\mu$  es la movilidad de la interfase y combina factores tales como la difusividad y la frecuencia de vibración. La fuerza motriz para el crecimiento es  $\Delta G$  que se calcula directamente con la energía libre molar,  $\Delta G_m$ . Entonces la ecuación que explica la difusividad y la fuerza motriz molar se expresa de acuerdo a la ecuación (41) [265]:

$$G_r = \kappa D_{ef} \left( \frac{\Delta G_m}{RT} \right) \quad (41)$$

Siendo  $\kappa$  una constante del coeficiente de difusión que es calculada empíricamente.

Partiendo del modelo de Hillert y col. [83], ecuación (11) como ya se mencionó:

$$\Delta G_{m_{total_{a \rightarrow b}}} = \Delta G_{química_{a \rightarrow b}} + \Delta G_{extra_{a \rightarrow b}} + \Delta G_{magnética_{a \rightarrow b}} \quad (11)$$

Donde las transformaciones de fase del estado  $a \rightarrow b$ , donde  $a$  es el estado inicial, que corresponde a la fase  $\delta$  durante el enfriamiento y a  $\gamma$  en el calentamiento, y  $b$  la fase transformada, se obtiene el valor de la  $\Delta G_{magnética_{a \rightarrow b}}$ , la cual es igual a la ecuación (12).

$$\Delta G_{magnética_{a \rightarrow b}} = \Delta G_{magnética_{interna_{a \rightarrow b}}} + \Delta G_{magnética_{externa_{a \rightarrow b}}} \quad (12)$$

Donde

$$\Delta G_{magnética_{interna_{a \rightarrow b}}} = RT \ln(\beta + 1) f(\tau) \quad (42)$$

$\tau = \frac{T}{T_c}$  y  $\beta$  anisotropía magnética.

Para  $\tau < 1$

$$f(\tau) = \frac{1}{\tau A} \left[ \tau A - \frac{79}{140p} - \frac{158}{497} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \left( \frac{\tau^4}{2} + \frac{\tau^{10}}{45} + \frac{\tau^{16}}{200} \right) \right] \quad (43)$$

Para  $\tau > 1$

$$f(\tau) = -\frac{1}{\tau A} \left[ \frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] \quad (44)$$

siendo

$$A = \frac{518}{1125} \left[ 1 + \frac{790}{497} \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \right] \quad (45)$$

y  $p = 0.4$ .

La temperatura de Curie,  $T_C$ , y la anisotropía magnética,  $\beta$ , se calculan con las ecuaciones (46) y (47) respectivamente [25]:

$$T_C = x_a {}^\circ T_a + x_b {}^\circ T_b + x_a x_b \sum_{i=0}^n {}^i T_{a,b} (x_a - x_b)^i \quad (46)$$

$$\beta = x_a {}^\circ \beta_a + x_b {}^\circ \beta_b + x_a x_b \sum_{i=0}^n {}^i \beta_{a,b} (x_a - x_b)^i \quad (47)$$

Donde  ${}^\circ T_a$ ,  ${}^\circ T_b$  y  ${}^\circ \beta_a$  y  ${}^\circ \beta_b$  son las temperaturas de Curie y los momentos magnéticos de Bohr de los elementos puros, respectivamente. Los términos  ${}^i T_{a,b}$  y  ${}^i \beta_{a,b}$  son los parámetros de interacción entre los átomos  $a$  y  $b$  para las temperaturas de Curie y los momentos magnéticos de Bohr, respectivamente. Para este sistema, el cálculo se limita al  $\Delta G_{magn\acute{e}tica\ externa\ a \rightarrow b}$ , ya que es la fuerza motriz extra que se aporta en el sistema, por lo que se considera el término anterior  $\Delta G_{magn\acute{e}tica\ interna\ a \rightarrow b}$  como constante.

Así, para determinar la  $\Delta G_{magn\acute{e}tica\ externa\ a \rightarrow b}$ , se recurre a la ecuación (48) [25]:

$$\Delta G_{magn\acute{e}tica\ externa\ a \rightarrow b} = -\frac{M^m}{\rho \mu_0} \int_0^B (M_a^B - M_b^B) dB \quad (48)$$

Donde  $B$ ,  $M^m$ ,  $\mu_0$  y  $\rho$  son la densidad de flujo magnético, peso atómico, permeabilidad magnética del vacío y densidad, respectivamente.  $M_a^B$  y  $M_b^B$  son las magnetizaciones de las fases en la transformación y pueden determinarse con la ecuación (49):

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (49)$$

Donde  $\chi_m$  es la susceptibilidad magnética y  $H$  el campo magnético. Además, el flujo magnético  $B$  puede expresarse en términos del campo magnético  $H$ ,  $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu_0$ , sustituyendo este término en la ecuación (49) resulta la ecuación (50)

$$\Delta G_{magnética_{externa_{a \rightarrow b}}} = -\frac{M^m}{\rho} \int_0^H (M_a^H - M_b^H) dH \quad (50)$$

Finalmente, sustituyendo ecuación (49) en ecuación (50)

$$\Delta G_{magnética_{externa_{a \rightarrow b}}} = -\frac{M^m}{\rho} \int_0^H (H\chi_{ma}^H - H\chi_{mb}^H) dH \quad (51)$$

Observando estas ecuaciones, puede deducirse que el efecto que genera la IEMBI durante la transformación de fases en los AID, se refleja cuando el término de la contribución de energía magnética,  $\Delta G_{magnética_{a \rightarrow b}}$ , cambia por la presencia del CEME, repercutiendo en la  $\Delta G_m$  cuando se considera que  $\Delta G_{m_{total}_{a \rightarrow b}} = \Delta G_m$ , alterando tanto la velocidad de nucleación,  $N_r$ , como la velocidad de crecimiento,  $G_r$ , de la fase transformada, releyéndose en un incremento o reducción en la fracción de volumen de fase transformada  $x$  dependiendo de la susceptibilidad magnética  $\chi$  de la fase en transformación. Así, la evaluación empírica de la  $T_C$  y  $\beta$  con las ecuaciones (46) y (47) respectivamente se desglosa a continuación considerando a los elementos de aleación principales Fe, Cr y Ni para las fases  $\delta$  y  $\gamma$ , correlacionandolos con los resultados de Hillert [83].

En este sentido el planteamiento y resultado para la fase  $\delta$  en esta aleación resulta en:

$$T_{C\delta} = -311(X_{Cr}) + 1043(X_{Fe}) + 575(X_{Ni}) + X_{Cr}X_{Fe}[1650 + 550(X_{Cr} - X_{Fe})] \\ + X_{Cr}X_{Ni}[2373 + 617(X_{Cr} - X_{Ni})] = \mathbf{1010 K}$$

$$\beta_\delta = -0.008(X_{Cr}) + 2.22(X_{Fe}) + 0.85(X_{Ni}) - 0.85(X_{Cr}X_{Fe}) + 4(X_{Cr}X_{Ni}) = \mathbf{2.22}$$

Mientras que el planteamiento y resultado para la fase  $\gamma$  resulta en:

$$T_{C\gamma} = -1109(X_{Cr}) - 201(X_{Fe}) + 633(X_{Ni}) - 3605(X_{Cr}X_{Ni}) \\ + X_{Fe}X_{Ni}[2133 + 682(X_{Fe} - X_{Ni})] = \mathbf{197\ K}$$

$$\beta_{\gamma} = -2.46(X_{Cr}) - 2.1(X_{Fe}) + 0.52(X_{Ni}) - 1.91(X_{Cr}X_{Ni}) \\ - X_{Fe}X_{Ni}[9.55 + 7.23(X_{Fe} - X_{Ni}) + 7.23(X_{Fe} - X_{Ni})^2 + 6.18(X_{Fe} - X_{Ni})^3] \\ = \mathbf{1.024}$$

El valor de la  $T_C$  para la fase  $\sigma$  se toma de la literatura, al igual que el de los  $\beta$ , correspondiendo a 77 K [1] y a 1.72 [301], respectivamente. Estos valores permiten determinar la  $\chi_m$  para cada fase con la ecuación (52):

$$\chi_m = \frac{C_C}{T - T_C} \quad (52)$$

Donde la constante de Curie,  $C_C$ , se calcula con las propiedades de cada fase con la ecuación (53):

$$C_C = \frac{\mu_0 \mu_B^2 \beta^2 N}{3K_B} \quad (53)$$

Donde

$\mu_0$  - Permeabilidad magnética del vacío =  $4\pi \times 10^{-7}$  Tm/A

$\mu_B$  - Magnetón de Bohr =  $9.274 \times 10^{-24}$  J/T

$K_B$  - Constante de Boltzman =  $1.387 \times 10^{-23}$  J/K

$N$  - Número de átomos o moléculas por unidad de volumen

$N$  puede calcularse con la relación de la ecuación (54), donde  $V_C$  es el volumen de celda correspondiente a cada fase y  $n$  el número de átomos de la celda correspondiente a las estructuras

$\delta$ ,  $\gamma$  y  $\sigma$ . Los parámetros de red de la Tabla 2.1 se utilizan en este cálculo. Los resultados para  $N$  y  $C_C$  se muestran en la Tabla 4.12.

$$N = \frac{n}{V_C} \quad (54)$$

Tabla 4. 12 Valores calculados para las fases  $\delta$ ,  $\gamma$  y  $\sigma$  para el cálculo de  $\chi_m$ .

Fase	$n$ (Átomos)	$V_C$ ( $10^{-29} \text{ m}^3$ )	$N$ ( $10^{28}$ Átomos/ $\text{m}^3$ )	$C_C$ (mK/TA)
$\delta$	2	4.6656	8.57	1.098
$\gamma$	4	2.3393	8.54	0.2326
$\sigma$	2	35.07	0.57	0.044

Determinado el  $C_C$  para cada fase, las ecuaciones para determinar  $\chi_m$  de las diferentes fases se calcula con las ecuaciones (55) para la fase  $\delta$ , (56) para la fase  $\gamma$  y (57) para la fase  $\sigma$  en base a la ecuación (53) y sustituyendo los valores de la Tabla 4.12.

$$\chi_{m\delta} = \frac{1.098}{T - 1010} [SI] \quad (55)$$

$$\chi_{m\gamma} = \frac{0.2326}{T - 197} [SI] \quad (56)$$

$$\chi_{m\sigma} = \frac{1.72}{T - 77} [SI] \quad (57)$$

Resolviendo la ecuación (51) y sustituyendo las ecuaciones (55), (56) y (57) se obtienen los valores de  $\Delta G_{magn \acute{e}tica \text{ externa } a \rightarrow b}$  para cada transformación de fase a partir de la fase matriz  $\delta$ . Esta consideración se hace debido a que la matriz de fase  $\delta$  es más metaestable a alta temperatura que la fase  $\gamma$ . Además, se asume que el  $M^m$  y la  $\rho$  son constantes, ya que sus valores son muy semejantes al observar que la  $M^m$  de la fase  $\delta$  oscila entre 55.13 a 55.19 g/mol, el de la fase  $\gamma$  entre los 55.2 a 55.37 g/mol y el de  $\sigma$  de 53.7 a 53.94 g/mol, mientras que los valores de  $\rho$

oscilan para la fase  $\delta$  de 7.300 a 7.328 g/cm<sup>3</sup>, el de la fase  $\gamma$  entre los 7.316 a 7.33 g/cm<sup>3</sup> y el de  $\sigma$  de 7.6 a 7.7 g/cm<sup>3</sup> por lo que el factor de  $M^m/\rho$  no es significativamente variable y se considera de 7.56/(cm<sup>3</sup>-mol).

Resolviendo la integral

$$\Delta G_{magnética_{externa_{a \rightarrow b}}} = -\frac{M^m}{\rho} \int_0^H (\chi_{ma}^H - \chi_{mb}^H) H dH$$

$$\Delta G_{magnética_{externa_{a \rightarrow b}}} = -\frac{M^m}{2\rho} (\chi_{ma}^H - \chi_{mb}^H) H^2$$

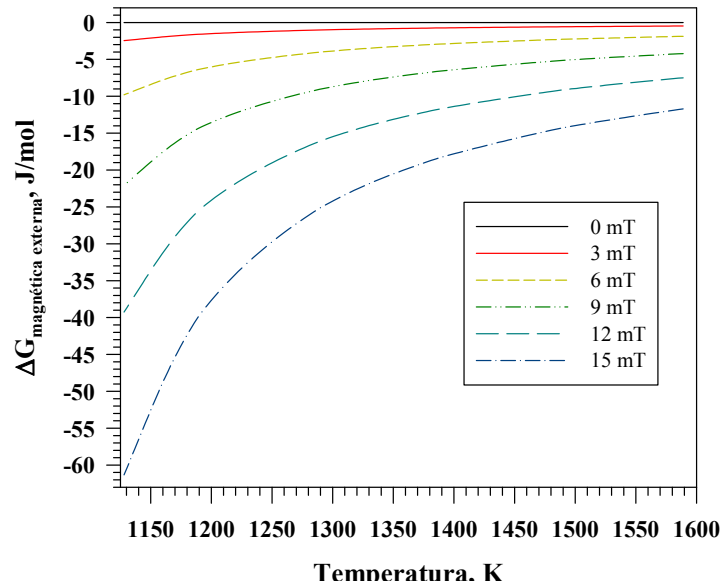
Sustituyendo  $H = B/\mu_0$

$$\Delta G_{magnética_{externa_{a \rightarrow b}}} = -\frac{M^m}{2\mu_0^2\rho} (\chi_{ma}^B - \chi_{mb}^B) B^2$$

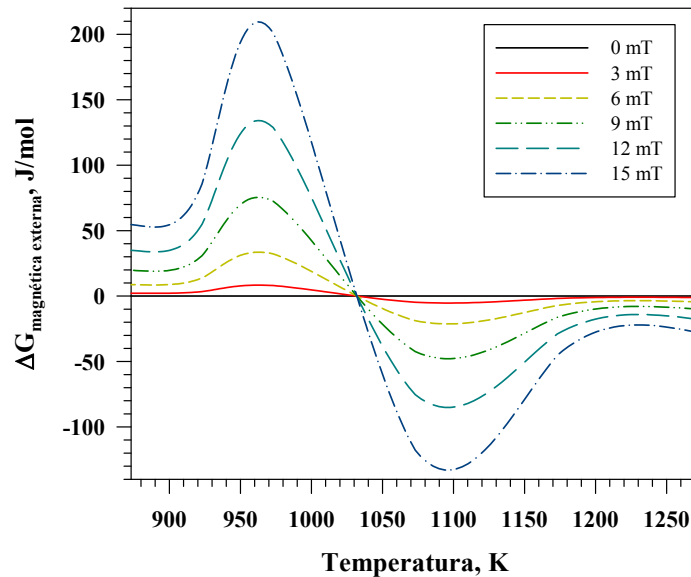
$$\Delta G_{magnética_{externa_{\delta \rightarrow \gamma}}} = -\frac{M^m}{2\mu_0^2\rho} (\chi_{m\delta}^B - \chi_{m\gamma}^B) B^2 \quad (58)$$

$$\Delta G_{magnética_{externa_{\delta \rightarrow \sigma}}} = -\frac{M^m}{2\mu_0^2\rho} (\chi_{m\delta}^B - \chi_{m\sigma}^B) B^2 \quad (59)$$

En las gráficas de las Figuras 4.81 y 4.82 puede observarse la contribución en la  $\Delta G_{magnética_{externa_{a \rightarrow b}}$  en las transformaciones de fase  $\delta \rightarrow \gamma$  y  $\delta \rightarrow \sigma$ , respectivamente. Este cálculo se realizó para las temperaturas de precipitación de estas fases. Puede apreciarse en la Figura 4.80 que el efecto de CEME incrementa la estabilidad de la energía de formación de la fase  $\gamma$  a medida que incrementa la intensidad de este. Por otro lado, en la Figura 4.81 se observa un abrupto incremento de la  $\Delta G_{magnética_{externa_{a \rightarrow b}}$  para la transformación de fase  $\delta \rightarrow \sigma$  al alcanzar la fase  $\delta$  la  $T_C$ , punto en el que se atribuye la magnetización de la fase  $\delta$  inhibiendo desde el punto de vista termodinámico que pueda precipitar la fase  $\sigma$  por debajo de esta temperatura.



**Figura 4. 80** Efecto del CME en la energía libre magnética externa en la transformación de fase  $\delta \rightarrow \gamma$ .

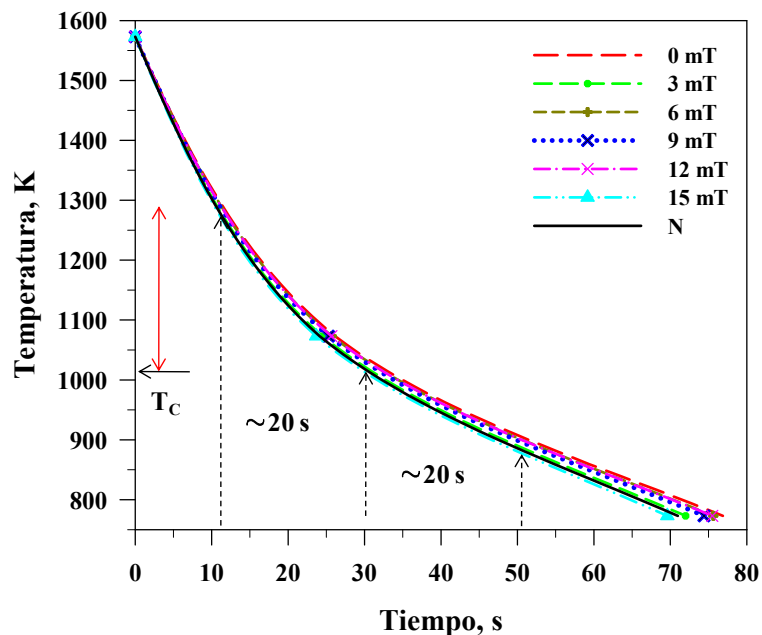


**Figura 4. 81** Efecto del CME en la energía libre magnética externa en la transformación de fase  $\delta \rightarrow \sigma$ .

Observando la Figura 4.81 en el rango de temperatura de los 1060 a 1170 K se puede decir que el CEME en intensidades de 12 y 15 mT incrementan la  $\Delta G_{magnética\ externa\ a \rightarrow b}$  a valores más negativos, sugiriéndose una mayor posibilidad de precipitación de fase  $\sigma$  en este rango de temperatura y a estas intensidades de CEME, pero al observar la gráfica de la Figura 4.80 en este mismo rango de temperaturas y a estas intensidades los valores de  $\Delta G_{magnética\ externa\ a \rightarrow b}$  para la precipitación de fase  $\gamma$  también son favorables, es decir que de acuerdo a los valores, existe

menos  $\Delta G_{magn\acute{e}tica\ externa\ a \rightarrow b}$  para la precipitación de  $\sigma$ , ya que es un evento simultáneo con el crecimiento de fase  $\gamma$ .

En la gráfica de la Figura 4.82, donde se muestra la velocidad de enfriamiento de las diferentes condiciones de soldadura calculado empíricamente con las ecuaciones (5) y (6). Se observa que la velocidad de enfriamiento es similar en todas las condiciones y que el tiempo de permanencia en el rango de temperaturas de formación de fase  $\sigma$  en presencia de CEME es muy corto, aproximadamente 20 s, ya que como se aprecia en la gráfica hasta la  $T_C$ , justo la mitad del tiempo de permanencia en el rango de formación de  $\sigma$  sin CEME, por lo que puede establecerse que en estas condiciones de soldadura es muy poco probable la precipitación de esta fase detrimental al aplicar CEME.



**Figura 4. 82** Velocidad de enfriamiento de las juntas soldadas calculado empíricamente.

Del análisis del efecto del CEME en el cambio de energía libre magnética, se puede deducir que existe un efecto en el enfriamiento en el ciclo térmico de soldadura por debajo de la  $T_C$  que disminuye la posibilidad de precipitación de la fase detrimental  $\sigma$ . Este efecto se corroboró en el análisis microestructural de las juntas soldadas, ya que en las muestras soldadas con las diferentes intensidades de CEME no se encontró esta fase detrimental, lo cual se corroboró mediante la caracterización electroquímica con especial énfasis en la ZATAT de las



soldaduras. Con esto se establece que puede determinarse el efecto de la IEMBI en términos de cambios de energía libre, lo cual permite predecir la contribución de la  $\Delta G_{magn \acute{e}tica \text{ externa } a \rightarrow b}$  en la espontaneidad con que se llevará a cabo una transformación en estado sólido. Cabe mencionar que estas contribuciones pueden reflejarse en la fuerza motriz de la cinética de difusión elemental, por lo que deben ser calculadas evaluando el efecto de las constantes  $D_0^{\alpha}$  y  $D_{ef}$  para cada elemento en cuestión durante la transformación como parte de recomendaciones y trabajos futuros en la investigación de la IEMBI y los fenómenos termodinámicos y cinéticos con esta interacción tanto en procesos de soldadura como en posibles aplicaciones en TT.

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Del presente trabajo de investigación se presentan las siguientes conclusiones en términos de los efectos macro y microestructurales de la IEMBI en la soldadura por GMAW de AID, lo anterior correlacionado además con el efecto en el comportamiento mecánico y electroquímico de las juntas soldadas, de esta forma puede concluirse lo siguiente:

1. La apariencia superficial de las soldaduras es aceptable hasta 12 mT, ya que por la inestabilidad del arco se generan socavados y un exceso de penetración, estos socavados pueden en una estructura en servicio provocar concentración de esfuerzos y a raíz de ello ocasionar la falla de la estructura.
2. Al observar la relación de la eficiencia en la transferencia de metal en el proceso, se nota solo un poco de pérdidas en este sentido. Sin embargo, se observa que existe un cambio importante en la zona de fusión y la zona afectada térmicamente, este efecto positivo se refleja en la mayor disolución de MB con una menor dimensión de ZATAT, que es importante al momento de evaluar una junta en su comportamiento electroquímico al tener menos área expuesta a medios agresivos esta zona de la junta soldada.
3. La microestructura del metal de soldadura tuvo un grado de refinamiento debido a que la cantidad de fase  $\gamma$  generada en esta región es ligeramente mayor que la soldadura a la que no se le aplicó CEME, ya que el refinamiento de grano en el MS genera más área de nucleación y crecimiento de fase  $\gamma$ .
4. Se observó que la extensión de la ZATAT disminuye con la aplicación del CEME, debido a la mayor disolución del MB por efecto del arrastre del metal parcialmente fundido adyacente a esta región por el incremento en la AEM y la magnetización de la región adyacente generando un efecto de constricción con 3 mT y a intensidades de 12 y 15 mT una expansión del mismo por efecto de la IEMBI.
5. El efecto del gas de protección tiene un alto impacto en la generación de austenita secundaria en el MS, tal como se observó en la junta realizada con la mezcla M2, la cual, aunque no se

refleja en la pérdida de propiedades mecánicas, si puede afectar las propiedades electroquímicas en esta región por el bajo contenido de Cr que presenta esta fase.

6. Dentro del metal de soldadura en las juntas realizadas con la mezcla M1, se observaron inclusiones de óxidos, los cuales sirven como sustrato para la nucleación y crecimiento de la fase  $\delta$  durante la solidificación, y de la misma manera ya en estado sólido, para la nucleación y crecimiento de la fase  $\gamma$ , la cual se logra redistribuir más homogéneamente al aplicar un CEME y por efecto del aumento de la convección, dispersar dichas inclusiones en la pileta líquida de soldadura reflejándose en una mayor generación de fase  $\gamma$  inter e intragranular mejorando el balance de fases.

7. En la ZATAT se observó la precipitación de la fase  $\sigma$  y de partículas compuestas de Fe-Cr y Fe-Mn en la soldadura con la mezcla M1 y cúmulos de partículas de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  en la soldadura realizada con la mezcla M2 que no fueron observadas al aplicar un CEME con la mezcla M1. Esto sugiere que la IEMBI durante el enfriamiento limita la precipitación de estas fases.

8. Es evidente que la interacción electromagnética con la pileta líquida de soldadura modifica la forma de solidificación, ya que se obtuvieron estructuras con un mayor contenido de austenita hacia el metal de soldadura, por lo que es una forma viable de obtener una buena relación de fases por este método de soldadura.

9. El comportamiento de la ZATAT en cuanto a microdureza se vio menos disperso con el CEME de 3 mT, sin embargo, no se aprecia una tendencia clara en esta zona aun estando por arriba los valores al aplicar CEME, esto se debe a que esta región es de apenas unos micrómetros, de ahí la complejidad de medir este efecto.

10. El comportamiento mecánico de las juntas soldadas con CEME fue mejor, ya que se tuvieron eficiencias al menos 5 % mayores que la soldada sin campo, además de mostrar un comportamiento más homogéneo al tener una desviación estándar de unas 40 unidades por debajo de la soldadura sin CEME, esto es una muestra de la inhomogeneidad de la estructura del metal de soldadura.

11 El análisis del metal base señala que existe un cierto grado de sensibilización en la condición de llegada, debido a las partículas de  $\text{Cr}_2\text{N}$  encontradas por MET, puesto que esta fase empobrece

de Cr la región adyacente a ellas tal como lo mostró el análisis de GDS donde se observó que la solución electrolítica conteniendo HCl, es capaz de detectar niveles mínimos de GDS.

12. De las juntas soldadas sin CEME, el análisis de la ZATAT resultó en un alto GDS, correlacionando esto a las fases detrimentales encontradas por MET, tal como la fase  $\sigma$  y partículas compuestas de Fe-Cr y Fe-Mn en la junta soldada con la mezcla M1, y aún mayor por la segregación de partículas de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  en la junta soldada con la mezcla M2. Mientras que en las juntas soldadas con CMA, este deterioro en el comportamiento electroquímico disminuyó considerablemente al soldar con una interacción de 3 mT. Este resultado indica que la aplicación de un CEME de baja intensidad es recomendable en la soldadura de AID. El GDS de la ZATBT y el MS en todas las juntas, es muy cercano al observado en el metal base en condición de llegada aunque ligeramente mayor en la junta soldada con la mezcla M2.

13. La resistencia a la corrosión por picaduras en la solución de NaCl de las juntas soldadas con la mezcla M1 disminuye en la ZATAT en comparación con la resistencia del MB, sin embargo, la aplicación de CEME eleva esta resistencia al picado comparada con la soldadura sin CEME.

14. La aplicación del CEME en el proceso de soldadura aumentó la TCP en agua de mar natural, la cual es comparable con la del MB en las mayores intensidades de CEME.

15. En el MS no se observó gran diferencia entre las juntas soldadas ni con el uso de las curvas de polarización, ni en la TCP, indicándose un proceso de soldadura aceptable con ambas mezclas de gas de protección y con el uso de CEME .

16. La aplicación de un CEME de baja intensidad disminuye las diferencias microestructurales en la zona de soldadura reflejándose en la disminución en el tamaño de la ZATAT, hecho que reduce la zona de fase  $\delta$  expuesta a medios agresivos, aunado a la regeneración de fase  $\gamma$  debida a la disminución de tamaño de grano.

17. Se observó que la regeneración de fase  $\gamma$  en la ZATAT puede ayudar a bloquear el crecimiento de picaduras, ya que la fase  $\delta$  es más susceptible a este efecto.

18. Al analizar la la cantidad de metal disuelto por polarización anódica potenciostática de las juntas soldadas calculado a partir de las cronoamperometrías, se observó que la aplicación de CMA mejora la resistencia a la corrosión generalizada, esto debido a la homogenización elemental en la pileta de soldadura y a la posible disminución del movimiento de Cr en la

ZATAT, lo cual impide que se formen fases detrimentales que debiliten la capa pasiva en las zonas adyacentes.

19. De la simulación de la IEMBI durante el proceso de soldadura, se observó la magnetización de la ZATAT en la región adyacente al MS, efecto que genera la constricción de la piletta con 3mT de CEME y la expansión de la misma con intensidades de CEME de 15 mT, mientras que cuando el CEME parece tener un mínimo efecto correlacionando esto con las observaciones microestructurales y corroborado con las pruebas de resistencia a la corrosión.

20. Del análisis de las ecuaciones referentes a la energía libre magnética, se concluye que el cambio en la fuerza motriz para la nucleación y crecimiento de fases puede ser afectada por la aplicación del CEME, repercutiendo en la solubilización de la fase  $\gamma$  a  $\delta$  en el calentamiento y en la regeneración de fase  $\gamma$  y precipitación de fases detrimentales durante el enfriamiento reflejándose así en el comportamiento mecánico y electroquímico de las juntas soldadas.

## CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES

Las recomendaciones que pueden hacerse a partir de este trabajo de investigación son que se utilicen intensidades menores a 12 mT, ya que con estas intensidades de CEME o superiores a esta puede presentarse la levitación de MS y no llevar a cabo a correcta transferencia metálica durante el proceso de soldadura generando defectos superficiales. Sin embargo, en términos de mejoras microestructurales en la zona de soldadura y considerando su efecto en las propiedades mecánicas y electroquímicas se recomienda el uso de 3 mT en soldadura por GMAW de AID, o bien que esta sea superior a los 6 mT, ya que se observa que con esta última intensidad de CEME se inhiben los efectos que puede reflejar la IEMBI. Además, como trabajo futuro es necesario realizar el análisis del efecto de la IEMBI en la cinética de difusión para la nucleación y crecimiento de fases detrimentales, ya que de acuerdo a este reporte la espontaneidad con que pueden precipitar se modifica con IEMBI. Cabe mencionar que los efectos de la IEMBI deben ser evaluados dependiendo de la composición química de la aleación que se suelde, pero esta práctica puede extenderse a otras aleaciones donde pueden precipitar fases no deseadas que deterioren las características de la aleación tras el ciclo térmico de soldadura.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R*, 65 (2009) 39s-104s.
- [2] I. Alvarez-Armas, S. Degallaix-Moreuil. *Duplex Stainless Steels*. John Wiley & Sons, 2009.
- [3] K.W. Chan, S.C. Tjong. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. *Materials*, 7 (2014).
- [4] R.N. Gunn. *Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications*. Woodhead Publishing LTD, 1997.
- [5] I. Varol, J.C. Lippold, W.A. Baeslack-III. Welding of duplex stainless steels. *Key Engineering Materials*, 69-70 (1992) 217-252.
- [6] L. Karlsson. Welding duplex and super duplex stainless steels. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 42 (1995) 30-35.
- [7] J. Pilhagen, R. Sandström. Influence of nickel on the toughness of lean duplex stainless steel welds. *Materials Science and Engineering A*, 602 (2014) 49-57.
- [8] K. Migiakis, G.D. Papadimitriou. Effect of nitrogen and nickel on the microstructure and mechanical properties of plasma welded UNS S32760 super-duplex stainless steels. *Journal of Materials Science*, 44 (2009) 6372-6383.
- [9] J.H. Potgieter, P.A. Olubambi, L. Cornish, C.N. Machio, E.S.M. Sherif. Influence of nickel additions on the corrosion behaviour of low nitrogen 22% Cr series duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 50 (2008) 2572-2579.
- [10] H. Tan, Z. Wang, Y. Jiang, Y. Yang, B. Deng, H. Song, J. Li. Influence of welding thermal cycles on microstructure and pitting corrosion resistance of 2304 duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 55 (2012) 368-377.
- [11] M. Yousefieh, M. Shamanian, A. Saatchi. Optimization of the pulsed current gas tungsten arc welding (PCGTAW) parameters for corrosion resistance of super duplex stainless steel (UNS S32760) welds using the Taguchi method. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 782-788.
- [12] J. Łabanowski, K. Krzysztofowicz. The Influence of welding thermal cycles on corrosion resistance of duplex stainless steel. *Advances in Materials Science*, 5.2(7) (2005) 55s-61s.
- [13] J.D. Kordatos, G. Fourlaris, G. Papadimitriou. The effect of cooling rate on the mechanical and corrosion properties of SAF 2205 (UNS 31803) duplex stainless steel welds. *Scripta Materialia*, 44 (2001) 401s-408s.

- [14] R.L. Hsieh, H.Y. Liou, Y.T. Pan. Effects of cooling time and alloying elements on the microstructure of the Gleeble-Simulated heat-affected zone of 22% Cr duplex stainless steels. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 10(5) (2001) 526s-536s.
- [15] Z. Zhang, Z. Wang, Y. Jiang, H. Tan, D. Han, Y. Guo, J. Li. Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless steel welds. *Corrosion Science*, 62 (2012) 42-50.
- [16] Y. Yang, Z. Wang, H. Tan, J. Hong, Y. Jiang, L. Jiang, J. Li. Effect of a brief post-weld heat treatment on the microstructure evolution and pitting corrosion of laser beam welded UNS S31803 duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 65 (2012) 472s-480s.
- [17] H. Liu, X. Lu, X. Jin. Phase transformation and mechanical properties in laser continuous heat treatment welds. *Materials and Design*, 32 (2011) 2269-2276.
- [18] Y.C. Lim, X. Yu, J.H. Cho, J. Sosa, D.F. Farson, S.S. Babu, S. McCracken, B. Flesner. Effect of magnetic stirring on grain structure refinement Part 2 – Nickel alloy weld overlays. *Science and Technology of Welding and Joining*, 15(5) (2010) 400-406.
- [19] Y.C. Lim, X. Yu, J.H. Cho, J. Sosa, D.F. Farson, S.S. Babu, S. McCracken, B. Flesner. Effect of magnetic stirring on grain structure refinement: Part 1.- Autogenous nickel alloys welds. *Science and Technology of Welding and Joining*, 15(7) (2010) 583-589.
- [20] J. Zhou, H.L. Tsai. Effects of electromagnetic force on melt flow and porosity prevention in pulsed laser keyhole welding. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50 (2007) 2217-2235.
- [21] J.C. Villafuerte, H.W. Kerr. Electromagnetic stirring and grain refinement in stainless steel GTA welds. *Welding Journal*, (1990) 1-13.
- [22] M. Malinowski-Brodnicka, G. Den-Ouden, W.J.P. Vink. Effect of electromagnetic stirring on GTA welds in austenitic stainless steel. *Welding Journal*, 69 (1990) 52-59.
- [23] F. Matsuda, K. Nakata, N. Sano. Effect of electromagnetic stirring on weld solidification structure of austenitic stainless steels. *Transactions of JWRI*, 15(2) (1986) 155s-166s.
- [24] B.P. Pearce, H.W. Kerr. Grain refinement in magnetically stirred GTA welds of aluminum alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*, 12B (1980) 479-486.
- [25] S. Asai. *Electromagnetic processing of materials*. Springer, 2012.
- [26] P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger. *Stainless Steels*. Les editions de physique, Les Ulis Cédex, France, 1993.
- [27] A.J. Sedriks. *Corrosion of stainless steels*. Second ed., John Wiley and Sons, 1996.
- [28] M. Pohl, O. Storz, T. Glogowski. Effect of intermetallic precipitation on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 58 (2007) 65s-71s.



- [29] B.I. Voronenko. Austenitic-ferritic stainless steels: A state of art review. *Metal Science and Heat Treatment*, 39 (1997) 428-437.
- [30] H.D. Solomon. Age hardening in a duplex stainless steel. *Journal of Heat Treating*, 3 (1983) 3-15.
- [31] J.W. Elmer, S.M. Allen, T.W. Eagar. Microstructural development during solidification stainless steel alloys. *Metallurgical Transactions A*, 20 (1989) 2117-2131.
- [32] Y. Maehara, Y. Ohmori, J. Murayama, N. Fujino, T. Kunitake. Effects of alloying elements on  $\sigma$  phase precipitation in  $\delta$ - $\gamma$  duplex phase stainless steels. *Metal Science*, 17 (1983) 541-548.
- [33] J.O. Nilsson. Super duplex stainless steels. *Material Science and Technology*, 8(8) (1992) 685-700.
- [34] A.J. Ramirez, J.C. Lippold, S.D. Brandi. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34(8) (2003) 1575s-1597s.
- [35] C.M. Garzón, A.J. Ramirez. Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel. *Acta Materialia*, 54 (2006) 3321-3331.
- [36] S. Atamert, J.E. King. Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steels. *Journal of Materials Science Letters*, 12 (1993) 1144-1147.
- [37] H. Sieurin, R. Sandström. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. *Materials Science and Engineering A*, 444 (2007) 271-276.
- [38] D.Y. Kobayashi, S. Wolyneć. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. *Materials Research*, 2 (1999) 239-247.
- [39] A. Redjaïmia, A. Prout, P. Donnadieu, J.P. Morniroli. Morphology, crystallography and defects of the intermetallic  $\chi$ -phase precipitated in a duplex ( $\delta + \gamma$ ) stainless steel. *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 2371-2386.
- [40] J. Michalska, M. Sozańska. Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 56 (2006) 355-362.
- [41] D.M. Escriba, E. Materna-Morris, R.L. Plaut, A.F. Padilha. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 60 (2009) 1214-1219.
- [42] I. Calliari, M. Zanesco, E. Ramous. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. *Journal of Material Science*, 41 (2006) 7643s-7649s.
- [43] X. Li, A.P. Miodownik, N. Sanders. Modelling of materials properties in duplex stainless steels. *Material Science and Technology*, 18 (2002) 861-868.

- [44] H. Solomon, L. Levinson. Mössbauer effect study of  $\gamma$ -475 °C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels. *Acta Metallurgica*, 26 (1978) 429-442.
- [45] B. Trindade, R. Vilar. Influence of nickel on 475 °C embrittlement of Fe–Cr–Ni alloys: Mössbauer effect study. *Hyperfine Interactions*, 66 (1991) 351-358.
- [46] S.S.M. Tavares, R.F.d. Noronha, M.R.d. Silvab, J.M. Neto, S. Pais. 475 °C embrittlement in a duplex stainless steel UNS S31803. *Materials Research*, 4(4) (2001) 237s-240s.
- [47] S. Hertzman, W. Roberts, M. Lindenmo, Microstructure and properties of nitrogen alloyed duplex stainless steel after welding treatments, in: *Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '86*, 1986, pp. 257-267.
- [48] T. Sourmail, C.H. To, H.K.D.H. Bhadeshia. Sensitisation and evolution of chromium-depleted zones in Fe–Cr–Ni–C systems. *ISIJ International*, 43(11) (2003) 1814-1820.
- [49] M. Knyazeva, M. Pohl. Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 2 (2013) 343-351.
- [50] K.M. Lee, H.S. Cho, D.C. Choi. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of  $\delta/\gamma$  interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds*, 285 (1999).
- [51] B. Soyly, R.W.K. Honeycombe. Microstructural refinement of duplex stainless steels. *Material Science and Technology*, 7 (1991) 137-145.
- [52] A.J. Sedriks. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. *Corrosion-NACE*, (1985) 376s-389s.
- [53] K. Hashimoto, K. Asami. An X-ray photo-electron spectroscopic study of the passivity of ferritic 19Cr stainless steels in 1 N HCl. *Corrosion Science*, 19 (1979) 251-260.
- [54] K. Hashimoto, K. Asami, M. Naka, T. Masumoto. The role of alloying elements in improving the corrosion resistance of amorphous iron base alloys. *Corrosion Science*, 19 (1979) 857-867.
- [55] H.M. Chung. Aging and life prediction of cast duplex stainless steel components. *International journal of Pressure Vessels and Piping*, 50 (1992) 179-213.
- [56] J.K. Sahu, U. Krupp, R.N. Ghosh, H.J. Christ. Effect of 475 °C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 508 (2009) 1-14.
- [57] K. Hashimoto, K. Asami, K. Teramoto. An X-ray photo-electron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HCl. *Corrosion Science*, 19 (1979) 3-14.

- [58] S. Atamert, J.E. King. Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal *Acta metall. mater.*, 39(3) (1991) 273s-285s.
- [59] G.S. Frankel, N. Sridhar. Understanding localized corrosion: Review. *Materials Today*, 11(10) (2008) 38s-44s.
- [60] C.F. Willis, R. Gronsky, T.M. Devine. Carbide precipitation in welds of two-phase Austenitic-Ferritic stainless steel. *Metallurgical Transactions A*, 22 A (1991) 2889s-2902s.
- [61] J.O. Nilsson, T. Huhtala, P. Jonsson, L. Karlsson, A. Wilson. Structural stability of super duplex stainless weld metals and its dependence on tungsten and copper. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27 (1996) 2196-2208.
- [62] S.A. David, J.M. Vitek. Correlation between solidification and weld microstructures. *International Materials Reviews*, 34(5) (1989) 213s-245s.
- [63] L. van-Nassau, H. Meelker, J. Hilkes. Welding duplex and super-duplex stainless steels. *Welding in the World*, 31 (1993) 322-343.
- [64] A.L. Schaeffler. Constitution diagram for stainless steel weld metal. *Metal Progress*, 56 (1949) 680-680B.
- [65] C.J. Long, W.T. DeLong. The ferrite content of austenitic stainless steel weld metal. *Welding Journal*, (1973) 281-297.
- [66] F.C. Hull. Delta ferrite and martensite formation in stainless steels. *Welding Journal*, (1973) 193-203.
- [67] T.A. Siewart, C.N. McCowan, D.L. Olson. Ferrite number prediction to 100FN in stainless steel weld metal. *Welding Journal*, (1988) 289-298.
- [68] D.J. Kotecki, T.A. Siewert. WRC-1992 Constitution Diagram for stainless steel weld metals: A modification of the WRC-1988 diagram. *Welding Journal*, (1992) 171-178.
- [69] D.J. Kotecki. Ferrite determination in stainless steel welds-Advances since 1974. *Welding Journal*, (1997).
- [70] ASTM, Standard Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy, Estimating Ferrite Content Thereof, in: A 800/A800M – 91, 1997.
- [71] D.J. Kotecki. Ferrite control in duplex stainless steel weld metal. *Welding Journal*, (1986) 273-278.
- [72] G.L. Leone, H.W. Kerr. The austenite to ferrite transformation in stainless steels. *Welding Journal*, (1982) 13-22.
- [73] V. Muthupandi, P. BalaSrinivasan, S.K. Seshadri, S. Sundaresan. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. *Materials Science and Engineering*, 358 (2003) 9-16.
-

- [74] S.S. Babu. The mechanism of acicular ferrite in weld deposits. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8 (2004) 267s-278s.
- [75] P.L. Harrison, R.A. Farrar. Influence of oxygen-rich inclusions on the  $\gamma \rightarrow \alpha$  phase transformation in high-strength low-alloy (HSLA) steel weld metals. *Journal of Materials Science*, 16 (1981) 2218-2226.
- [76] R.A. Ricks, P.R. Howell, G.S. Barritte. The nature of acicular ferrite in HSLA steel weld metals. *Journal of Materials Science*, 17 (1982) 732-740.
- [77] F.J. Barbaro, P. Krauklis, K.E. Easterling. Formation of acicular ferrite at oxide particles in steels. *Materials Science and Technology*, 5 (1989) 1057-1068.
- [78] R.E. Francis, J.E. Jones, D.L. Olson. Effect of shielding gas oxygen activity on weld metal microstructure of GMA welded microalloyed HSLA steel. *Welding Journal*, 69 (1990) 408-415.
- [79] K.T. Park, S.W. Hwang, J.H. Ji, C.H. Lee. Inclusions nucleating intragranular polygonal ferrite and acicular ferrite in low alloyed carbon manganese steel welds. *Metals and Materials International*, 17 (2011) 349-356.
- [80] S. Liu, D.L. Olson. The role of inclusions in controlling HSLA steel weld microstructures. *Welding Journal*, (1986) 139-149.
- [81] T. Koseki, H. Inoue, H. Morimoto, S. Ohkita. Prediction of solidification and phase transformation of stainless steel welds. *Nippon Steel Technical Report*, 65 (1995) 33-40.
- [82] G. Klančnik, D. Steiner-Petrovič, J. Medved. Thermodynamic calculation of phase equilibria in stainless steel. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall*, 48(3) (2012) 383-390.
- [83] M. Hillert, C. Qiu. A thermodynamic assessment of the Fe-Cr-Ni-C system. *Metallurgical Transactions A*, 22A (1991) 2187-2198.
- [84] P.D. Southwick, R.W.K. Honeycombe. Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel. *Materials Science and Technology*, 14 (1980) 253-261.
- [85] B.E.S. Lindblom, B. Lundqvist, N.E. Hanners. Grain growth in HAZ of duplex stainless steels. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 20 (1991) 305-315.
- [86] H. Hemmer, O. Grong. A process model for the heat-affected zone microstructure evolution in duplex stainless steel weldments: Part I. The model. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30(A) (1999) 2915s-2929.
- [87] S. Hertman, P.J. Ferreira, B. Brolund. An experimental and theoretical study of heat-affected zone austenite reformation in three duplex stainless steels. *Metall. Mater. Trans. A*, 28(A) (1997) 277-285.
- [88] H.Y. Liou, R.I. Hsieh, W.T. Tsai. Microstructure and pitting corrosion in simulated heat-affected zones of duplex stainless steel. *Materials Chemistry and Physics*, 74 (2002) 33-42.
-

- [89] T. Koruda, K. Ikeuchi, Y. Kitagawa. Role of austenite in weld toughness of super duplex stainless steel. *Welding in the World*, 49 (2005) 29-33.
- [90] T.A. Palmer, J.W. Elmer, J. Wong. In situ observations of ferrite – austenite transformations in duplex stainless steel weldments using synchrotron radiation. *Science and Technology of Welding and Joining*, 7 (2002) 159-171.
- [91] T.A. Palmer, T. Debroy. Numerical modeling of enhanced nitrogen dissolution during gas tungsten Arc welding. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31 (2000) 1371-1385.
- [92] S. Hertzman. The influence of nitrogen on microstructure and properties of highly alloyed stainless steel welds. *ISIJ International*, 41 (2001) 580-589.
- [93] K. Ogawa, Y. Komizo, S. Azuma, T. Kudo. Effects of Ni and N on mechanical and corrosion properties in high Cr and Mo duplex stainless steel weldment. *Transactions of the Japan Welding Society*, 23(1) (1992) 40s-45s.
- [94] V. Muthupandi, P. BalaSrinivasan, S.K. Seshadri, S. Sundaresan. Effect of nickel and nitrogen additions on the microstructure and mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld metals. *Materials Letters*, 59 (2005) 2305-2309.
- [95] M. Miura, M. Koso, T. Kudo, H. Tsuge. The effects of nickel and nitrogen on the microstructure and corrosion resistance of duplex stainless steel weldments. *Welding International*, 4 (1990) 200-206.
- [96] H.C. Wu, L.W. Tsay, C. Chen. Laser Beam Welding of 2205 duplex stainless steel with metal powder additions. *ISIJ International*, 44 (2004) 1720-1726.
- [97] T. Ogawa, T. Koseki. Effect of composition profiles on metallurgy and corrosion behavior of duplex stainless steel weld metal. *Welding Journal*, 68(5) (1989) 181s-191s.
- [98] J.M.G.d. Salazar, A. Soria, M.I. Barrena. The effect of N<sub>2</sub> addition upon the MIG welding process of duplex steels. *Journal of Material Science*, 42 (2007) 4892-4898.
- [99] P. Sathiya, S. Aravindan, R. Soundararajan, A.N. Haq. Effect of shielding gases on mechanical and metallurgical properties of duplex stainless-steel welds. *Materials Science*, 44 (2009) 114–121.
- [100] H. Kokawa, T. Kuwana, J. Okada. Nitrogen absorption and microstructure of duplex stainless steel weld metal. *Welding International*, 7 (1993) 384-389.
- [101] R.B. Bhatt, H.S. Kamat, S.K. Ghosal, P.K. De. Influence of nitrogen in the shielding gas on corrosion resistance of duplex stainless steel welds. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 8(5) (1999) 591s-597s.
- [102] T. Ogawa, K. Suzuki, T. Zaizen. The weldability of nitrogen-containing austenitic stainless steel: Part II—Porosity, cracking and creep properties. *Welding Journal*, 63 (1984) 213-223.

- [103] W.S. Bennett, G.S. Mills. GTA weldability studies on high manganese stainless steel. *Welding Journal*, (1974).
- [104] S.H. Wang, P.K. Chiu, J.R. Yang, J. Fang. Gamma ( $\gamma$ ) phase transformation in pulsed GTAW weld metal of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 420 (2006) 26-33.
- [105] H. Tan, Z. Wang, Y. Jiang, D. Han, J. Hong, L. Chen, L. Jiang, J. Li. Annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance of plasma arc welded joints of duplex stainless steel UNS S32304 in 1.0 M NaCl. *Corrosion Science*, 53 (2011) 2191-2200.
- [106] A. Ureña, E. Otero, M.V. Utrilla, C.J. Muñoz. Weldability of a 2205 duplex stainless steel using plasma arc welding. *Journal of Materials Processing Technology*, 182 (2007) 624-631.
- [107] E. Capello, P. Chiarello, B. Previtali, M. Vedani. Laser welding and surface treatment of a 22Cr-5Ni-3Mo duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 351 (2003) 334-343.
- [108] E. Capello, M. Castelnovo, B. Previtali, M. Vedani. Surface treatment of welded duplex stainless steels by diode laser. *Journal of Laser Applications*, 19 (2007) 133-140.
- [109] L. van-Nassau, H. Meelker, J. Hilkes, *Welding duplex and superduplex stainless steels*, in: Conference Duplex Stainless Steels'91, Beaune Bourcogne-France, 1991, pp. 303s-323s.
- [110] S. Atamert, J.E. King. Super duplex stainless steels: Part 1 Heat affected zone microstructures. *Material Science and Technology*, 8(10) (1992) 896s-912s.
- [111] S. Hertzman, P.J. Ferreira, B. Brolund. An experimental and theoretical study of heat-affected zone austenite reformation in three duplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28(A) (1997) 277s-285s.
- [112] S. Jana. Effect of heat input on the HAZ properties of two duplex stainless steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 33 (1992) 247-261.
- [113] T. Enjo, T. Koruda, R. Imanishi. Microstructure and Toughness in weld heat-affected zone of duplex stainless steel. *Transactions of JWRI*, 17(2) (1988) 385s-391s.
- [114] J.C. Lippold, D.J. Kotecki. *Welding metallurgy and weldability of stainless steel*. Wiley, 2005.
- [115] R.A. Farrar. The importance of microstructural transformations for welding and the stability of long term service properties. *Welding in the World*, 36 (1995) 143-151.
- [116] M.B. Cortie, J.H. Potgieter. The effect of temperature and nitrogen content on the partitioning of alloy elements in duplex stainless steels. *Metallurgical Transactions A*, 22A (1991) 2173-2179.

- [117] H. Sieurin, R. Sandstrom. Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205. *Material Science and Engineering A*, 418 (2006) 250-256.
- [118] J.M. Pardal, S.S.M. Tavares, M. Cindra-Fonseca, J.A. de-Souza, R.R.A. Côte, H.F.G. de-Abreu. Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in superduplex stainless steel UNS S32750. *Materials Characterization*, 60 (2009) 165-172.
- [119] J. Nowacki, A. Łukojc. Microstructural transformations of heat affected zones in duplex steel welded joints. *Materials Characterization*, 56 (2006) 436-441.
- [120] P.D. Southwick, R.W.K. Honeycombe. Precipitation of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> at austenite/ferrite interfaces in duplex stainless steel. *Materials Science and Technology*, 16 (1982) 475-482.
- [121] J. Liao. Nitride precipitation in weld HAZs of a duplex stainless steel. *ISIJ International*, 41(5) (2001) 460s-467s.
- [122] Y. Yang, B. Yan, J. Li, J. Wang. The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 53 (2011) 3756s-3763s.
- [123] N.I. Abdallah-Haddad, The development of microstructure in duplex stainless steel welds, in: *Department of Material Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, 1989*, pp. 60.
- [124] H. Hoffmeister, G. Quantitative effects of nitrogen contents and cooling cycles on  $\delta$ - $\gamma$  transformation, chromium nitride precipitation and pitting corrosion after weld simulation of duplex stainless steels, in: *Duplex Stainless Steel 94, 1994*.
- [125] T.H. Chen, J.R. Yang. Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 338 (2002) 161-181.
- [126] C.M. Garzón, C.A. Serna, S.D. Brandi, A.J. Ramirez. The relationship between atomic partitioning and corrosion resistance in the weld-heat affected zone microstructures of UNS S32304 duplex stainless steel. *Journal of Material Science*, 42 (2007) 9021s-9029s.
- [127] S.T. Kim, S.H. Jang, I.S. Lee, Y.S. Park. Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds. *Corrosion Science*, 53 (2011) 1939-1947.
- [128] M. Yousefieh, M. Shamanian, A. Saatchi. Influence of heat input in pulsed current GTAW process on microstructure and corrosion resistance of duplex stainless steel welds. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 18 (2011) 65-69.
- [129] F. Danoix, M. Hedina, P. Auger, F. Cortial, A. Buchon. Evidence of pre-precipitation stages during cooling of X2CrNiMoCuN 25.06.03 superduplex steel. *Materials Science and Engineering A*, 250 (1) (1999).

- [130] A. Gregori, J.O. Nilsson. Decomposition of ferrite in commercial superduplex stainless steel weld metals: Microstructural transformations above 700 °C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33 A (2002) 1009s-1018s.
- [131] J. Dobranszky, P.J. Szabo, T. Berecz, V. Hrotko, M. Portko. Energy-dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction analysis of isothermally aged SAF 2507 type superduplex stainless steel. *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 1781-1788.
- [132] Y.J. Kim, O. Ugurlu, C.Jiang, B. Gleeson, L.S. Chumbley. Microstructural evolution of secondary phases in the cast duplex stainless steels CD3MN and CD3MWCuN. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38 (2007) 203-211.
- [133] J.M. Pardal, S.S.M. Tavares, M.P. Cindra-Fonseca, J.A.d. Souza, A. Loureiro, E.P. Moura. Modeling of deleterious phase precipitation during isothermal treatments in superduplex stainless steel. *Journal of Materials Science*, 45 (2010) 616-623.
- [134] Y.S. Sato, H. Kokawa. Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal. *Scripta Materialia*, 40 (1999) 659-663.
- [135] R. Badji, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. *Materials Characterization*, 59 (2008) 447s-453.
- [136] R. Badji, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun, K. Bettahar, N. Kherrouba. Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of  $\sigma$ -phase in 2205 duplex stainless steel welds. *Material Science and Engineering A*, 496 (2008) 447-454.
- [137] I. Calliari, M. Zanesco, E. Ramous, P. Bassani. Effects of isothermal ageing and continuous cooling after solubilization in a duplex stainless steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 16(1) (2007) 109s-112s.
- [138] J.W. Elmer, T.A. Palmer, E.D. Specht. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. *Materials Science and Engineering A*, 459 (2007) 151-155.
- [139] H.S. Wang. Effect of welding variables on cooling rate and pitting corrosion resistance in super duplex stainless weldments. *Materials Transactions*, 46 (2005) 593-601.
- [140] K.R. Gadelrab, G. Li, M. Chiesa, T. Souier. Local characterization of austenite and ferrite phases in duplex stainless steel using MFM and nanoindentation. *Journal of Materials Research*, 27 (2012) 1573-1579.
- [141] L.Q. Guo, M.C. Lin, L.J. Qiao, A.A. Volinsky. Ferrite and austenite phase identification in duplex stainless steel using SPM techniques. *Applied Surface Science*, 287 (2013) 499-501.
- [142] J. Johansson, M. Odén. Load sharing between austenite and ferrite in a duplex stainless steel during cyclic loading. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31 (2000) 1557-1570.



- [143] N. Jia, R. Lin-Peng, G.C. Chai, S. Johansson, Y.D.Wang. Direct experimental mapping of microscale deformation heterogeneity in duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 491 (2008) 425-433.
- [144] Y. Cao, Y.B. Wang, X.H. An, X.Z. Liao, M. Kawasaki, S.P. Ringer, T.G. Langdon, Y.T. Zhu. Concurrent microstructural evolution of ferrite and austenite in a duplex stainless steel processed by high-pressure torsion. *Acta Materialia*, 63 (2014) 16-29.
- [145] P. Chandramohan, S.S.M. Nazirudeen, S.S. Ramakrishnan. Studies on production and thermo-mechanical treatment of 0.32% nitrogen alloyed duplex stainless steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17 (2008) 271-279.
- [146] A.I. Mendia, A.P. Juez, J.J. Urcola, I. Gutiérrez. Microstructural and mechanical behavior of a duplex stainless steel under hot working conditions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29 (1998) 2975-2986.
- [147] M. Nystrom, B. Karlsson. Fatigue of duplex stainless steel influence of discontinuous, spinodally decomposed ferrite. *Materials Science and Engineering A*, 215 (1996) 26-39.
- [148] K. Chandra, R. Singhal, V. Kain, V.S. Raja. Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: Correlation between mechanical and electrochemical behavior. *Materials Science and Engineering A*, 527 (2010) 3904-3912.
- [149] C.A. Della-Rovere, F.S. Santos, R. Silva, C.A.C. Souza, S.E. Kuri. Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 68 (2013) 84-90.
- [150] S.S.M. Tavares, V.F. Terra, J.M. Pardal, M.P.C. F. Influence of the microstructure on the toughness of a duplex stainless steel UNS 531803. *Journal of Material Science*, 40(1) (2005) 145-154.
- [151] T.A. DeBold. Duplex stainless steel—Microstructure and properties. *JOM*, 41 (1989) 12-15.
- [152] O. Kamiya, K. Kumagai, Y. Kikuchi, T. Enjo. Effect of microstructure on fracture toughness of SUS329J1 duplex stainless steel welds *transactions of Japan Welding Society*, 20 (1989) 76-83.
- [153] L. Karlsson, L. Ryen, S. Pak. Precipitation of intermetallic phases in 22% Cr duplex stainless weld metals. *Welding Journal*, (1995) 28-40.
- [154] O.M. Ibrahim, I.S. Ibrahim, T.A.F. Khalifa. Effect of aging on the toughness of austenitic and duplex stainless steel weldments. *Journal of Material Science and Technology* 26 (2010) 810-816.
- [155] Z. Sun, M. Kuo, I. Annergren, D. Pan. Effect of dual torch technique on duplex stainless steel welds. *Materials Science and Engineering A*, 356 (2003) 274-282.
-

- [156] K. Yurtisik, S. Tirkes, I. Dykhno, C. Hakan-Gur, R. Gurbuz. Characterization of duplex stainless steel weld metals obtained by hybrid plasma-gas metal arc welding. *Soldagem & Inspeção*, 18 (2013) 207-216.
- [157] M.C. Young, L.W. Tsay, C.S. Shin, S.L.I. Chan. The effect of short time post-weld heat treatment on fatigue crack growth of 2205 duplex stainless steel welds. *International Journal of Fatigue*, 29 (2007) 2155-2162.
- [158] F. Mirakhorli, F. Malek-Ghaini, M.J. Torkamany. Development of weld metal microstructures in pulsed laser welding of duplex stainless steel. *Journal of materials engineering and performance*, 21 (2012) 2173-2176.
- [159] E. Taban. Toughness and microstructural analysis of superduplex stainless steel joined by plasma arc welding. *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 4302-4315.
- [160] E. Taban, E. Kaluc. Welding behaviour of duplex and superduplex stainless steels using laser and plasma arc welding processes. *Welding in the World*, 55 (2011) 48-57.
- [161] J.S. Ku, N.J. Ho, C.T. S. Properties of electron beam welded SAF 2205 duplex stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 63 (1997) 770-775.
- [162] Z. Iždinská, F. Kolenič. The influence of postheat treatment on ferrite redistribution in duplex stainless steel electron beam welds. *Materials Engineering*, 16 (2009) 1-8.
- [163] T.S. Chern, K.H. Tseng, H.L. Tsai. Study of the characteristics of duplex stainless steel activated tungsten inert gas welds. *Materials and Design*, 32 (2011) 255-263.
- [164] S.S.M. Tavares, J.M. Pardal, L.D. Lima, I.N. Bastos, A.M. Nascimento, J.A.d. Souza. Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750. *Materials Characterization*, 58 (2007) 610-616.
- [165] O.H. Ibrahim, I.S. Ibrahim, T.A.F. Khalifa. Impact behavior of different stainless steel weldments at low temperatures. *Engineering Failure Analysis*, 17 (2010) 1069-1076.
- [166] K.D. Ramkumar, G. Thiruvengatam, S.P. Sudharsan, D. Mishra, N. Arivazhagan, R. Sridhar. Characterization of weld strength and impact toughness in the multi-pass welding of super-duplex stainless steel UNS 32750. *Materials and Design*, 60 (2014) 125-135.
- [167] J.C. Lippold, I. Varol, W.A. Baeslack. The influence of composition and microstructure on the HAZ toughness of duplex stainless steels at -20°C. *Welding Journal*, 73 (1994) 75-79.
- [168] Y. Kitagawa, T. Koruda, M. Takahashi, K. Ikeuchi. Impact fracture behavior of duplex stainless steel weldment. *Transactions JWRI*, 32 (2003) 119-120.
- [169] M.J. Huh, S.B. Kim, K.W. Paik, Y.G. kim. Effect of Mo substitution by W on impact property of heat affected zone in duplex stainless steels *Scripta Materialia*, 36 (1997) 775-781.

- [170] H. Sieurin, R. Sandstrom, E.M. Westin. Fracture toughness of the lean duplex stainless steel LDX 2101. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37 (2006) 2975-2981.
- [171] H. Sieurin, R. Sandstrom. Fracture toughness of a welded duplex stainless steel. *Engineering Fracture Mechanics*, 73 (2006) 377-390.
- [172] A.V. Jebaraj, L. Ajaykumar. Influence of microstructural changes on impact toughness of weldment and base metal of duplex stainless steel AISI 2205 for low temperature applications. *Procedia Engineering*, 64 (2014) 456-466.
- [173] C.O.A. Olsson, D. Landolt. Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1093s-1104.
- [174] V.S. Moura, L.D. Lima, J.M. Pardal, A.Y. Kina, R.R.A. Corte, S.S.M. Tavares. Influence of the microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. *Materials Characterization*, 59(8) (2008) 1127-1132.
- [175] T.J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, R.P. Nogueira. A XPS study of the Mo effect on passivation behaviors for highly controlled stainless steels in neutral and alkaline conditions. *Applied Surface Science*, 270 (2013) 90-97.
- [176] A. Wahid, D.L. Olson, D.K. Matlock. Corrosion of weldments. *ASM Handbook*, 6 (1996) 1065-1069.
- [177] C. Donik, A. Kocijan, D. Mandrino, I. Paulin. Initial oxidation of duplex stainless steel. *Applied Surface Science*, 255 (2009) 7056-7061.
- [178] C. Donik, A. Kocijan, J.T. Grant, M. Jenko, A. Drenik, B. Pihlar. XPS study of duplex stainless steel oxidized by oxygen atoms. *Corrosion Science*, 51 (2009) 827-832.
- [179] Y.X. Qiao, Y.G. Zheng, W. Ke, P.C. Okafor. Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions. *Corrosion Science*, 51 (2009) 979-986.
- [180] L.F. Li, Z.H. Jiang, Y. ves-Riquier. High-temperature oxidation of duplex stainless steels in air and mixed gas of air and CH<sub>4</sub>. *Corrosion Science*, 47 (2005) 57-68.
- [181] E. Symniotis. Galvanic effects on the active dissolution of duplex stainless steel. *Corrosion*, 46 (1990) 2-12.
- [182] A.J. Aldykiewicz-JR, H.S. Isaacs. Dissolution characteristics of duplex stainless steels in acidic environments. *Corrosion Science*, 40 (1998) 1627-1646.
- [183] W.T. Tsai, K.M. Tsai, C.J. Lin. Selective corrosion in duplex stainless steel. *Corrosion-NACE International*, paper number 03398 (2003).
- [184] H. Hwang, G. Lee, S. Jeon, Y. Park. Selective dissolution characteristics of 26Cr-7Ni-2.5Mo-3W duplex Stainless Steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl mixed solution. *Materials Transactions*, 50 (2009) 1214-1218.

- [185] H. Hwang, Y. Park. Effects of heat treatment on the phase ratio and corrosion resistance of duplex stainless steel. *Materials Transactions*, 50 (2009) 1548-1552.
- [186] I.H. Lo, Y. Fu, C.J. Lin, W.T. Tsai. Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl solutions. *Corrosion Science*, 48 (2006) 696-708.
- [187] M. Femenia, J. Pan, C. Leygraf. In situ local dissolution of Duplex stainless steels in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M NaCl by electrochemical scanning tunneling microscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (6) (2002) 187-197.
- [188] M. Femenia, J. Pan, C. Leygraf, P. Luukkonen. In situ study of selective dissolution of duplex stainless steel 2205 by electrochemical scanning tunneling microscopy. *Corrosion Science*, 43 (2001) 1939-1951.
- [189] T.G. Gooch. Corrosion behavior of welded stainless steel. *Welding Journal*, May (1995) 135-s154-s.
- [190] P. Ferro, A. Tiziani, F. Bonollo. Influence of induction and furnace postweld heat treatment on corrosion properties of SAF 2205 (UNS 31803). *Welding Journal*, 87 (2008) 298-306.
- [191] E. Angelini, F. Zucchi. Corrosion behaviour of various duplex stainless steels in welded condition. *British Corrosion Journal*, 21 (1986) 257-263.
- [192] H. Kajimura, K. Ogawa, H. Nagano. Effects of  $\alpha/\gamma$  phase ratio and N addition on the Si-bearing duplex stainless steel in Nitric acid. *ISIJ International*, 31 (1991) 216-222.
- [193] T.M. Devine. Influence of carbon content and ferrite morphology on the sensitization of duplex stainless steel. *Metallurgical Transactions A*, 11 (1980) 791-800.
- [194] C. Vladimir, K. Irena. Relation between carbide precipitation and intercrystalline corrosion of stainless steels. *Corrosion Science*, 10 (1970) 875-881.
- [195] G.S. Was, R.M. Kruger. Thermodynamic and kinetic basis for understanding chromium depletion in Ni-Cr-Fe alloys. *Acta Metallurgica*, 33 (1985) 841-854.
- [196] E.L. Hall, C.L. Briant. Chromium depletion in the vicinity of carbides in sensitized austenitic stainless steels. *Metallurgical Transactions A*, 15 (1984) 793-811.
- [197] K.N. Adhe, V. Kain, K. Madangopal, H.S. Gadiyar. Influence of sigma-phase formation on the localized corrosion behavior of a duplex stainless steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 5(4) (1996) 500s-506s.
- [198] N. Lopez, M. Cid, M. Puiggali, I. Azkarate, A. Pelayo. Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, 229 (1997) 123s-128.

- [199] E. Angelini, B.D. Benedetti, G. Maizza, F. Rosalbino. Sensitization phenomena on aged SAF 2205 duplex stainless steel and their control using the electrochemical potentiokinetic reactivation test. *Corrosion NACE*, 55(6) (1999) 606s-615s.
- [200] N. Sathirachinda, R. Pettersson, J. Pan. Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS. *Corrosion Science*, 51 (2009) 1850-1860.
- [201] J. Hong, D. Han, H. Tan, J. Li, Y. Jiang. Evaluation of aged duplex stainless steel UNS S32750 susceptibility to intergranular corrosion by optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. *Corrosion Science*, 68 (2013) 249-255.
- [202] T. Amadou, C. Braham, H. Sidhom. Double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test optimization in checking of duplex stainless steel intergranular corrosion susceptibility. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(A) (2004) 3499s-3513s.
- [203] T.G. Gooch. Corrosion behavior of welded stainless steel. *Welding Journal*, 75 (1996) 135-154.
- [204] B. Gideon, L. Ward, G. Biddle. Duplex stainless steel welds and their susceptibility to intergranular corrosion. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 7(3) (2008) 247s-263s.
- [205] S.T. Kim, I.S. Lee, J.S. Kim, S.H. Jang, Y.S. Park, K.T. Kim, Y.S. Kim. Investigation of the localized corrosion associated with phase transformation of tube-to-tube sheet welds of hyper duplex stainless steel in acidified chloride environments. *Corrosion Science*, 64 (2012).
- [206] H.J. Kim, S.H. Jeon, S.T. Kim, I.S. Lee, Y.S. Park, K.T. Kim, Y.S. Kim. Investigation of the sensitization and intergranular corrosion of tube-to-tubesheet welds of hyper duplex stainless steel using an electrochemical reactivation method. *Corrosion Science*, 87 (2014) 60-70.
- [207] E. Bettini, U. Kivisäkk, C. Leygraf, J. Pan. Study of corrosion behavior of a 22% Cr duplex stainless steel: Influence of nano-sized chromium nitrides and exposure temperature. *Electrochimica Acta*, 113 (2013) 280-289.
- [208] N. Ebrahimi, M. Momeni, M.H. Moayed, A. Davoodi. Correlation between critical pitting temperature and degree of sensitisation on alloy 2205 duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 53 (2011) 637s-644s.
- [209] A. Bhattacharya, P.M. Singh. Effect of heat treatment on corrosion and stress corrosion cracking of S32205 duplex stainless steel in caustic solution. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40A (2009) 1388s-1399s.
- [210] C.T. Kwok, K.H. Lo, W.K. Chan, F.T. Chen, H.C. Man. Effect of laser surface melting on intergranular corrosion behaviour of aged austenitic and duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 53 (2011) 1581-1591.

- [211] A.P. Majidi, M.A. Streicher. The double loop reactivation method for detecting sensitization in type 304 stainless steel. *Corrosion-NACE*, 40(8) (1984) 393s-394s.
- [212] J.R. Scully, R.G. Kelly. An electrochemical test for detecting the intergranular corrosion susceptibility of a duplex stainless steel. *Corrosion-NACE*, 42 (9) (1986) 537s-542s.
- [213] M.E. Arıkan, R. Arıkan, M. Doruk. Determination of susceptibility to intergranular corrosion of UNS 31803 type duplex stainless steel by electrochemical reactivation method. *International Journal of Corrosion*, 2012 (2012) 1s-10s.
- [214] T. Loučka, P. Janoš. Adsorption and oxidation of thiocyanate on a platinum electrode. *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 405s-410s.
- [215] T.F. Wu, W.T. Tsai. Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution. *Corrosion Science*, 45 (2003) 267s-280s.
- [216] J. Gong, Y.M. Jiang, B. Deng, J.L. Xu, J.P. Hu, J. Li. Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 5077s-5083s.
- [217] S. Bernhardsson, The corrosion of duplex stainless steels, in: *Duplex Stainless Steels '91 International Conference*, Les Editions de Physique, Beaune, 1991, pp. 185-210.
- [218] R. Merello, F.J. Botana, J. Botella, M.V. Matres, M. Marcos. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn-N duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 45 (2003) 909-921.
- [219] H.Y. Ha, C.J. Park, H.S. Kwon. Effects of misch metal on the formation of non-metallic inclusions and the associated resistance to pitting corrosion in 25% Cr duplex stainless steels. *Scripta Materialia*, 55 (2006) 991-994.
- [220] G.T. Burstein, P.C. Pistorius, S.P. Mattin. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel. *Corrosion Science*, 1 (1993) 57-62.
- [221] L.F. Garfias-Mesias, J.M. Sykes. Metastable pitting in 25 Cr duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 41 (1999) 959-987.
- [222] L.F. Garfias-Mesias, J.M. Sykes, C.D.S. Tuck. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. *Corrosion Science*, 38 (1996) 1319-1330.
- [223] L.F. Garfias-Mesias, J.M. Sykes. Effect of copper on active dissolution and pitting corrosion of 25% Cr duplex stainless steels. *Corrosion*, 54 (1998) 40-47.
- [224] H. Vannevik, J.O. Nilsson, F. J. P. Kangas. Effect of elemental partitioning on pitting resistance of high nitrogen duplex stainless steel. *ISIJ International*, 36 (1996) 807-812.

- [225] B. Deng, Z. Wang, Y. Jiang, T. Sun, J. Xu, J. Li. Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 51 (2009) 2969s-2975s.
- [226] G. Lothongkum, P. Wongpanya, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki. Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr–7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution. *Corrosion Science*, 48 (2006) 137s–153s.
- [227] A.M.d. Nascimento, M.C.F. Ierardi, A.Y. Kina, S.S.M. Tavares. Pitting corrosion resistance of cast duplex stainless steels in 3.5%NaCl solution. *Materials Characterization*, 59 (2008) 1736-1740.
- [228] D. Zou, Y. Han, W. Zhang, G. Fan. Phase transformation and its effects on mechanical properties and pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 17(11) (2010) 67s-72s.
- [229] L. Zhang, Y. Jiang, B. Deng, W. Zhang, J. Xu, J. Li. Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 60 (2009) 1522-1528.
- [230] J. Olsson. Stainless steels for desalination plants. *Desalination*, 183 (2005) 217-225.
- [231] Z. Cvijovic, G. Radenkovic. Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 48 (2006) 3887-3906.
- [232] B. Deng, Y. Jiang, J. Gong, C. Zhong, J. Gao, J. Li. Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5220-5225.
- [233] H.M. Ezuber, A. El-Houd, F. El-Shawesh. Effects of sigma phase precipitation on seawater pitting of duplex stainless steel. *Desalination*, 207 (2007) 268-275.
- [234] S. Hertzman, R.J. Pettersson, R. Blom, E. Kivineva, J. Eriksson. Influence of shielding gas composition and welding parameters on the N-content and corrosion properties of welds in N-alloyed stainless steel grades. *ISIJ International*, 36 (1996) 968-976.
- [235] S.H. Jang, S.T. Kim, I.S. Lee, Y.S. Park. Effect of shielding gas Composition on phase transformation and mechanism of pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds. *Materials Transactions*, 52 (2011) 1228-1236.
- [236] R. Cervo, P. Ferro, A. Tiziani, F. Zucchi. Annealing temperature effects on superduplex stainless steel UNSS32750 welded joints. II: pitting corrosion resistance evaluation. *Materials Science*, 45 (2010) 4378s-4389s.
- [237] C.J. Múñez, M.V. Utrilla, A. Ureña, E. Otero. Influence of the filler material on pitting corrosion in welded duplex stainless steel 2205. *Welding International*, 24(2) (2010) 105-110.

- [238] L. Chen, H. Tan, Z. Wang, J. Li, Y. Jiang. Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-affected zone of 2304 duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 58 (2012) 168s-174s.
- [239] A. Eghlimi, M. Shamanian, K. Raeissi. Effect of current type on microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steel claddings produced by the gas tungsten arc welding process. *Surface and Coating Technology*, 244 (2014) 45-51.
- [240] D.W. Kang, H.W. Lee. Study of pitting resistance of duplex stainless steel weldment depending on the Si content. *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 5864-5876.
- [241] H.J. Park, H.W. Lee. Effect of Alloyed Mo and W on the corrosion characteristics of super duplex stainless steel weld. *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 6687-6698.
- [242] H.K. Moffat. Electromagnetic stirring. *Physics of Fluids A*, 3 (1990) 1336s-1343s.
- [243] A.F. Witt, C.J. Herman, H.C. Gatos. Czochralski-type crystal growth in transverse magnetic fields. *Journal of Materials Science*, 5 (1970) 822-824.
- [244] Z.N. Getselev, Method of continuous and semicontinuous casting of metals and a plant for same, in: Patent and Trademark Office, U.S., 1969, pp. 166.
- [245] O.J. Ilegbusi, J. Szekely. Effect of magnetic field on flow temperature and inclusion removal in shallow tundishes  
Shallow Tundishes. *ISIJ International*, 29 (1989) 1031-1039.
- [246] K. Ayata, T. Fujimoto. Control of teeming rate of steel by rotary type electromagnetic stirrer. *ISIJ International*, 29 (1989) 1069-1075.
- [247] T. Watanabe, S. Tsurekawa, X. Zhao, L. Zuo, C. Esling. A new challenge: grain boundary engineering for advanced materials by magnetic field application. *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 7747s-7759s.
- [248] C. Vives. Effects of forced electromagnetic vibrations during the solidification of aluminum alloys: Part II. Solidification in the presence of colinear variable and stationary magnetic fields. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 27B (1996) 457-464.
- [249] Y. Yang, Q. Liu, Y. Jiao, Y. Ge, Z. Hu, Y. Gao, G. Jia, J. Zhang. Application of steady magnetic field for refining solidification structure and enhancing mechanical properties of 25Cr-20Ni-Fe-C alloy in centrifugal casting. *ISIJ International*, 35 (1995) 389-392.
- [250] X.Q. Wu, Y.S. Yang, J.S. Zhang, G.L. Jia, Z.Q. Hu. Structure characteristics in industrially centrifugally cast 25Cr20Ni stainless steel tubes solidified under different electromagnetic field intensity. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 8 (1999) 525-530.



- [251] R.W. Armstrong. Engineering science aspects of the Hall–Petch relation. *Acta Mechanica*, 225 (2014) 1013-1028.
- [252] G.M. Shelenkov, V.P. Chernysh, S.M. Gurevich, V.E. Blashchuk, V.E. Troyanovskii, L.M. Onoprienko. The structure and properties of weld joints of titanium and its alloys made with a tungsten electrode in an axial magnetic field. *Chemical and Petroleum Engineering*, 13(3) (1977) 241-244.
- [253] F. Matsuda, Y. Miyanaga, K. Nakata, K. Tsukamoto. Effect of electromagnetic stirring on weld solidification structure of aluminum alloys P2. Investigation on GTA in DCSP weld metal of 8mm thick plate. *Transactions of JWRI*, 7(2) (1978) 33-46.
- [254] F. Matsuda, H. Nakagawa, R. Ayani. Effect of Electromagnetic stirring on weld solidification structure of aluminum alloys P1. Investigation on GTA weld metal of thinsheet. *Transactions of JWRI*, 7(1) (1978) 111-127.
- [255] M.G. Mausavi, M.J. Hermans, M.I. Richardson, G.d. Ouden. Grain refinement due to grain detachment in electromagnetically stirred AA7020 welds. *Science and Technology of Welding and Joining*, 8(4) (2003) 309-312.
- [256] K. Sindo. *Welding Metallurgy*. Second ed., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2002.
- [257] V.P. Chernysh, V.D. Kuznetsov, N.K. Kazakov, A.N. Briskman, V.S. Gladysenko. The use of electromagnetic stirring for increasing the quality of electroslag joints. *Chemical and Petroleum Engineering*, 17(3) (1981) 160-162.
- [258] T. Watanabe, H. Nakamura, K. Ei. Grain refinement by TIG welding with electromagnetic stirring - a study of solidification control of austenitic stainless steel weld metal. *Welding International*, 3 (1989) 312s-317s.
- [259] C.D. Yoo, W. R. Richardson. An experimental study on sensitivity and signal characteristics of weld pool oscillation. *Transactions of the Japan Welding Society*, 24 (1993) 54-62.
- [260] Y.H. Kang, S.J. Na. A Study on the modeling of magnetic arc deflection and dynamic analysis of arc sensor. *Welding Journal*, (2002) 8-13.
- [261] W. Xu, H.Y. Fang, D. Xu, W.L. Xu, X.S. Liu, J.G. Yang. Controlling welding hot cracking based on electromagnetic force. *Science and Technology of Welding and Joining*, 12 (2007) 659-664.
- [262] R. Dehmolaei, M. Shamaniana, A. Kermanpura. Effect of electromagnetic vibration on the unmixed zone formation in 25Cr–35Ni heat resistant steel/Alloy 800 dissimilar welds. *Materials Characterization*, 59 (2008) 1814s-1817.
- [263] T. Watanabe, M. Shiroki, A. Yanagisawa, T. Sasaki. Improvement of mechanical properties of ferritic stainless steel weld metal by ultrasonic vibration. *Journal of Materials Processing Technology*, 210 (2010) 1646-1651.
-

- [264] F.F. Curiel, R. García, V.H. López, J. González-Sánchez. Effect of magnetic field applied during gas metal arc welding on the resistance to localised corrosion of the heat affected zone in AISI 304 stainless steel. *Corrosion Science*, 53 (2011) 2393s–2399s.
- [265] D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif. Phase transformation in metals and alloys. Third ed., CRS Press, 2009.
- [266] J.W. Cahn. Magnetic aging of spinoidal alloys. *Journal of Applied Physics*, 34 (1963) 3581-3586.
- [267] T. Koyano. Isothermal martensitic transformation of  $\gamma$ -FeN in a magnetic field. *Materials Transactions*, 44 (2003) 2541-2544.
- [268] E.X. Sun, D.Z. Yang, T.Y. Hsu, F.M. Yang, Y.W. Zhao. Pulsed magnetic field-induced martensitic transformation in an Fe-21Ni-4Mn alloy. *ISIJ International*, 29 (1989) 154-157.
- [269] M. Yamamoto, S. Taniguchi, K. Aoyagi. The additional magnetic anisotropy induced by magnetic anneal in ferromagnetic face-centered cubic solid solution: Part I. Dependence of the Induced Magnetic Anisotropy on the Temperature and Duration of Magnetic Anneal, on the Measuring Temperature, and on the Alloy Composition in Face-Centered Cubic Nickel-Cobalt Alloys. Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy, 13 (1961) 117-136.
- [270] M. Shimotomai. Influence of magnetic-field gradients on the pearlitic transformation in steels. *Materials Transactions*, 44 (2003) 2554-2528.
- [271] D. Li, Q. Wang, G. Li, X. Lv, K. Nakajima, J. He. Diffusion layer growth at Zn/Cu interface under uniform and gradient high magnetic fields. *Materials Science and Engineering A*, 495 (2008) 244-248.
- [272] W.V. Youdelis, D.R. Colton, J. Cahoon. On the theory of diffusion in a magnetic field. *Canadian Journal of Physics*, 42(11) (1964) 2217s-2237s.
- [273] X.J. Liu, Y.M. Fang, C.P. Wang, Y.Q. Ma, D.L. Peng. Effect of external magnetic field on thermodynamic properties and phase transitions in Fe-based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 459 (2008) 169s-173s.
- [274] X.J. Liu, Y. Lu, Y.M. Fang, C.P. Wang. Effects of external magnetic field on the diffusion coefficient and kinetics of phase transformation in pure Fe and Fe–C alloys. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 35 (2011) 66s-71s.
- [275] G.M. Ludtka, R.A. Jaramillo, R.A. Kisner, D.M. Nicholson, J.B. Wilgen, G. Mackiewicz-Ludtka, P.N. Kalu. In situ evidence of enhanced transformation kinetics in a medium carbon steel due to a high magnetic field. *Scripta Materialia*, 51 (2004) 171-174.
- [276] X. Zhou, R. Zhou, P. Zhang, Y. Jiang, Z. Li, H. Zhao. Magnetic field induced pearlite transformation in Fe–0.47C–2.31Si–3.15Mn steel above the eutectoid temperature. *Materials Science and Engineering A*, 525(1-2) (2009) 42-47.

- [277] T. Fukuda, M. Yuge, T. Terai, T. Kakeshita. Magnetic field dependence of  $\gamma$ - $\alpha$  equilibrium temperature in Fe-Co alloys. *Journal of Physics: Conference Series*, 51 (2006) 307-310.
- [278] T. Garcin, S. Rivoirard, E. Beaugnon. In situ characterization of phase transformations in a magnetic field in Fe-Ni alloys. *Journal of Physics: Conference Series*, 156 (2009) 1-5.
- [279] M.C. Gao, T.A. Bennett, A.D. Rollett, D.E. Laughlin. The effects of applied magnetic fields on the  $\alpha/\gamma$  phase boundary in the Fe-Si system. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39 (2006) 2890-2896.
- [280] X. Hao, H. Ohtsuka. Effects of a high magnetic field on transformation temperatures in Fe-based alloys. *ISIJ International*, 46 (2006) 1271-1273.
- [281] H. Guo, M. Enomoto. Influence of magnetic fields on  $\alpha/\gamma$  equilibrium in Fe-C(-X) alloys. *Materials Transactions*, 41 (8) (2000) 911s-916s.
- [282] S. Farjami, M. Yuge, T. Fukuda, T. Terai, T. Kakeshita. Effect of magnetic field on  $\gamma$ - $\alpha$  Transformation in Fe-Rh Alloys. *Materials Transactions*, 48 (11) (2007) 2821s-2825s.
- [283] T. Koyama. Phase-field modeling of microstructure evolutions in magnetic materials. *Science and Technology of advanced materials*, 9(013006) (2008) 1-9.
- [284] T. Garcin, S. Rivoirard, E. Beaugnon. Thermodynamic analysis using experimental magnetization data of the austenite/ferrite phase transformation in Fe-xNi alloys (x = 0, 2, 4 wt%) in a strong magnetic field. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44 (2011) 1-6.
- [285] F. Kormann, B. Grabowski, P. Soderlind, M. Palumbo, S.G. Fries, T. Hickel, J. Neugebauer. Thermodynamic modeling of chromium: strong and weak magnetic coupling. *J. Phys.: Condens. Matter*, 25 (2013) 1-7.
- [286] ASTM, Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications, in: ASTM A240/A240M-04, ASTM International, 2004.
- [287] J. Nadzam, Gas Metal Arc Welding guidelines, in: L. Electric (Ed.).
- [288] M.J. Lu, S. Kou. Power inputs in gas metal arc welding of aluminum —Part 2. *Welding Journal*, (1989) 452-456.
- [289] J.N. DuPont, A.R. Marder. Thermal efficiency of arc welding processes. *Welding Journal*, (1995) 406-416.
- [290] J.A. Jimenez, M. Carsi, O.A. Ruano. Characterization of a  $\delta/\gamma$  duplex stainless steel. *Journal of Materials Science*, 35 (2000) 907-915.
- [291] G.F.V. Voort. *Metallography, principles and practice*. ASM International, 2007.

- [292] D.E. Nelson, W.A. Baeslack-III. Characterization of the weld structure in a duplex stainless steel using color metallography. *Materials Characterization*, 39 (1997) 467-477.
- [293] I. Varol, W.A. Baeslack-III, J.C. Lippold. Characterization of weld solidification cracking in duplex stainless steel. *Metallography*, 23 (1989) 1-19.
- [294] ASTM, E 384 - 99e1: Standard test method for microindentation hardness of materials, in: ASTM International, 2002.
- [295] ASTM, Standard test methods for tension testing of metallic materials, in: ASTM E8/E8M, ASTM International, 2001.
- [296] ASTM, ASTM E23-02a: Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials, in, ASTM International, 2002.
- [297] ASTM, Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels 1, in: ASTM 923 A, ASTM International, 2006.
- [298] ASTM, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution1, in: ASTM G48-99, 1999.
- [299] ASTM, Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels, in: ASTM G150-99, 1999.
- [300] H.H. Uhlig. Uhlig's Corrosion Handbook. 3 ed., Wiley, Ottawa. Ontario, Canada, 2011.
- [301] J.M.D. Coey. Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2009.
- [302] P.G. Jonsson, A.B. Murphy, J. Szekely. The influence of oxygen additions on argon-shielded gas metal arc welding processes. *Welding Journal*, 74 (1995) 48-58.
- [303] Y. Zhang, C. He, X. Zhao, L. Zuo, C. Esling. Thermodynamic and kinetic characteristics of the austenite-to-ferrite transformation under high magnetic field in medium carbon steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 294 (2005) 267-272.
- [304] Y. Zhang, C. He, X. Zhao, L. Zuo, C. Esling, J. He. New microstructural features occurring during transformation from austenite to ferrite under the kinetic influence of magnetic field in a medium carbon steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 284 (2004) 287s-293s.
- [305] T. DebRoy, S.A. David. Physical processes in fusion welding. *Reviews of Modern Physics*, 67 (1995) 85-112.
- [306] Z.L. Jiang, X.Y. Chen, H. Huang, X.Y. Liu. Grain refinement of Cr<sub>25</sub>Ni<sub>5</sub>Mo<sub>1.5</sub> duplex stainless steel by heat treatment. *Material Science and Engineering A*, 363 (2003) 263s-267s.
- [307] J.A. Jimenez, M. Carsi, O.A. Ruano. Characterization of a d/g duplex stainless steel. *Materials Science*, 35 (2000) 907s-915s.
-

[308] E. Erisira, U. Prahla, W. Blecka. Effect of precipitation on hot formability of high nitrogen steels. *Materials Science and Engineering A*, 528 (1) (2010) 519s–525s.

[309] A. Momeni, K. Dehghani, H. Keshmiri, G.R. Ebrahimi. Hot deformation behavior and microstructural evolution of a superaustenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 527 (2009) 1605-1611.

[310] A. Kocijan, C. Donik, M. Jenko. The electrochemical study of duplex stainless steel in chloride solutions. *Materials and technology*, 43(1) (2009) 39s–42s.

[311] F.F. Curiel, R. García, V.H. López, M.A. García, J. Lemus. Transmission electron microscopy in the heat affected zone of an AISI 304 austenitic stainless steel welded with the application of a magnetic field of low intensity. *Metallurgical Transactions*, 54 (1) (2013) 122s-125s.

[312] L.F.G. Mesias, J.M. Sykes, C.D.S. Tuck. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions *Corrosion Science*, 38(8) (1996) 1319s-1330s.