



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS
MATERIALES

**“CARACTERIZACIÓN NO DESTRUCTIVA Y ANÁLISIS EN LA RESISTENCIA AL
AGRIETAMIENTO POR CORROSIÓN Y ESFUERZO EN LA ALEACIÓN INCONEL
625 TRATADA TÉRMICAMENTE”**

Tesis que para obtener el Grado de Maestra en Metalurgia y Ciencias de los materiales presenta:

ING. MARÍA DEL SAGRARIO MERINO DURÁN

Director de tesis

DR. ALBERTO RUIZ MARINES
IIMM, UMSNH

Co-Director

DR. MARCO ANTONIO ESPINOSA MEDINA
FIM, UMSNH

Morelia, Michoacán abril del 2023

Hoja de título

Oficio de asignación de sinodales

Morelia, Mich., a 18 de Abril de 2023

C. VICTOR HUGO LOPEZ MORELOS
DIRECTOR DE Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la U.M.S.N.H.
P R E S E N T E

Asunto: Carta de solicitud de asignación de sinodales.

Tengo el agrado de dirigirme a usted para solicitarle considere la presente, ya que he concluido con mi Tesis, y deseo se me asigne la mesa de sinodales correspondiente; lo anterior en virtud de haber concluido con este requerimiento.

Sin más por el momento agradezco de antemano su atención.

ATENTAMENTE


Asesor: ALBERTO RUIZ MARINÉS
(97003948)


P. de METALURGIA Y CS DE LOS
MATERIALES 1538624X MARÍA
DEL SAGRARIO MERINO DURAN

Agradecimientos

Gracias a Dios por permitirme llegar a esta etapa de mi vida con salud para poder expresar mi gratitud a las personas e instituciones que me brindaron de su apoyo.

Agradezco a la máxima casa de estudios del estado de Michoacán, la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) por ser parte de su historia, primero como la primera egresada de la licenciatura de Ingeniería en Innovación Tecnológica de Materiales y ahora como la primera Maestra egresada con esta formación.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado el apoyo económico durante dos años que duro mi formación de maestría, recurso sin el cual no hubiera sido posible este proyecto.

Agradezco a mi asesor el Dr. Alberto Ruiz Marín por darme oportunidad de pertenecer a su gran equipo de trabajo, por la dedicación, paciencia y guía durante este proyecto de investigación, de él me llevo un aprendizaje invaluable mi admiración y respeto por ser una persona dedicada, responsable y estricta, de la misma manera agradezco a mi co-asesor el Dr. Marco Antonio Espinoza Medina, por sus consejos, su dedicación, aprendizaje y el apoyo brindado para que este proyecto se llevara a cabo.

Agradezco a los miembros del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales que fueron responsables de impartirme clases, a los técnicos encargados del Microscopio Electrónico de Barrido, así como a los miembros que forman parte de mi mesa sinodal, gracias a todos ellos por el aprendizaje adquirido, sus consejos, paciencia y por guiarme durante mi formación en la maestría.

Agradezco al Dr. Antonio Contreras miembro del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por el apoyo brindado para que parte de este proyecto fuera posible.

Por último, pero no menos importante a mis compañeros de laboratorio Martín, Heriberto, Vania, Rodrigo, Fernando, Sergio y mi novio Arturo por su apoyo académico, moral y sus consejos, me llevo un gran aprendizaje de ustedes, se convirtieron en mis amigos de vida, gracias.

Dedicatoria

Dedico esta tesis de maestría a mis abuelitos Elena y Agustín, a mi mamá Maria Concepción y a mi hermano Armando Durán, esta tesis es fruto y esfuerzo de la dedicación que mi familia ha puesto en mí.

Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber. (Albert Einstein)

Índice General

Hoja de titulo	i
Oficio de asignación de sinodales.....	ii
Agradecimientos	iii
Dedicatoria.....	iv
Índice General.....	v
Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tablas	x
Glosario de Términos.....	xi
Resumen.....	xiv
Abstract.....	xv
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación	2
1.2 Objetivo general.....	2
1.2.1 Objetivos específicos	3
1.3 Hipótesis	3
CAPITULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Metalurgia física de las supera aleaciones base níquel.....	5
2.2 Microestructura.....	6
2.3 Tratamientos térmicos.....	8
2.3.1 Tratamientos térmicos del Inconel 625.....	9
2.3.2 Tratamiento térmico de solubilizado.....	9
2.3.3 Tratamiento térmico de envejecido	9
2.3.4 Temple.....	10
2.4 Mecanismos de endurecimiento en la aleación Inconel 625.....	11
2.5 Corrosión	11
2.5.1 Técnicas electroquímicas	12
2.5.2 Funcionamiento del potencióstato.....	13
2.5.3 Polarización.....	14
2.5.3.1 Polarización de activación (η AC) (V)	14
2.5.4 Pasividad	14
2.5.5 Curvas de polarización TAFEL y LPR	15
2.6 Pruebas mecánicas	16

2.5.2 Agrietamiento por corrosión y esfuerzo (Stress Corrosion Cracking (SCC)).....	17
2.5.3 Ensayo de dureza.....	19
2.6 Ensayos no destructivos.....	19
2.6.1 Ultrasonido.....	20
2.6.2 Velocidad ultrasónica.....	22
2.6.3 Atenuación ultrasónica.....	22
2.6.4 Potencial termoelectrico.....	26
2.7 Estado del arte.....	28
CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	34
3.1 Material.....	35
3.2 Caracterización microestructural.....	35
3.2.1 Microscopia óptica (MO).....	36
3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	36
3.3 Tratamiento térmicos.....	36
3.3.1 Tratamiento térmico de envejecido.....	36
3.4 Caracterización mecánica (destructiva).....	38
3.4.1 Ensayo de microdureza Vickers.....	38
3.5 Técnicas electroquímicas.....	38
3.5.1 Preparación de electrolito.....	38
3.5.2 Polarización potenciodinámica (Tafel).....	39
3.5.2 Resistencia a la polarización lineal (LPR).....	39
3.5.3 Pruebas de agrietamiento por corrosión y esfuerzos.....	39
3.6 Caracterización no destructiva.....	41
3.6.1 Medición del efecto del tratamiento térmico de solubilizado en el potencial termoelectrico.....	41
3.6.2 Medición de ultrasonido.....	42
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	48
4.1 Caracterización microestructural.....	48
4.1.1 Aleaciones en condición de recepción (Metal base MB).....	48
4.1.2 Evolución de la microestructura con el envejecimiento térmico de 700 °C.....	51
4.1.3 Evolución del crecimiento de grano con el tratamiento térmico de solubilizado en la muestra de In 625 con espesor de 6.35 mm.	54
4.2 Mediciones de dureza.....	60
4.2.1 Mediciones de dureza en tratamientos térmicos de envejecido.....	60
4.3 Mediciones de atenuación ultrasónica.....	62

4.4 Potencial termoelectrico	65
4.5 Evaluación en la resistencia a la corrosión	66
4.5.1. Evaluaciones de Tafel	66
4.5.2. Evaluaciones de LPR	68
4.6 Efecto del envejecimiento térmico a 700 °C en la resistencia al agrietamiento por corrosión y esfuerzos (SCC)	73
4.6.1 Caracterización microestructural de probetas sometidas a SCC.....	75
4.6.1.1 Comportamiento de la fractura.....	75
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	78
Trabajo futuro	78
CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍA.....	79

Índice de Figuras

Figura 2.1 Clasificación típica de las súper aleaciones [7].	5
Figura 2.2 Estructuras cristalinas a) tipo $L1_2$ [5, 9].	6
Figura 2.3 Microestructura de una superaleación base níquel con precipitados de la fase γ' y la presencia de carburos del tipo $M_{23}C_6$ en la frontera de grano [5].	7
Figura 2.4 Estructuras cristalinas a) tipo $D0_{22}$ [5, 9].	7
Figura 2.5 Diagrama aproximado de transformación de tiempo-temperatura para fases que se forman a altas temperaturas en la aleación Inconel 625 [13].	10
Figura 2.6 Esquema de aplicación del potencióstato/galvanostato [15].	13
Figura 2.7 Factores que producen la SCC [25].	18
Figura 2.8 Representación esquemática de partículas en una onda longitudinal [35].	21
Figura 2.9 Representación esquemática de partículas en una onda de corte [35].	22
Figura 2.10 Representación esquemática de la técnica de pulso-eco en modo inmersión para la medición de atenuación ultrasónica [35].	23
Figura 2.11 Representación esquemática del fenómeno de dispersión de la onda ultrasónica en la frontera de grano [35].	24
Figura 2.12 Coeficiente normalizado de atenuación para ondas longitudinales propagándose en hierro policristalino para: (a) teoría unificada (rojo), (b) límite de Rayleigh, (c) asíntota estocástica [38].	25
Figura 2.13 Diagrama esquemático de medición termoelectrica convencional con sonda de doble punta como forma más utilizada en la caracterización de ensayos no destructivos [39].	27
Figura 2.14 Dureza Vickers de Inconel 625 en función del tiempo de envejecimiento a tres diferentes temperaturas dadas [2].	28

Figura 2.15 (a-b) Imágenes SEM a diferentes magnificaciones de la aleación Inconel 625 en condición de recepción, la flecha blanca en (a) resalta un carburo primario (c) Análisis EBSD de fronteras de grano (negro) y twins (rojo), (d) Distribución del tamaño de grano [42].	29
Figura 2.16 Esquemas del SCC (a) temperatura subcrítica y (b) temperatura supercrítica [43].	30
Figura 2.17 a) Micrografía de microscopio óptico obtenida en la sección transversal de In600 después del ensayo de doblez donde se aprecia agrietamiento extensivo y (b) Descripción esquemática de corrosión intergranular además de diferentes tipos de grietas [44].	31
Figura 2.18 (a) Micrografía de TEM que muestra la grieta principal a principal crack (grieta 1) y (b) grieta principal aplastada en puntos triples (grieta 2) [44].	31
Figura 2.19 Atenuación de ondas ultrasónicas longitudinales versus frecuencia con microestructura como parámetro. Los datos se corrigieron por difracción [45].	32
Figura 2.20 Comparación de resultados experimentales del coeficiente de atenuación (α_l) longitudinal medido y modelos teóricos en función de la temperatura de autenticación. (b) Modelo propuesto para coeficiente de atenuación (línea continua) y el modelo de atenuación de Rayleigh (línea interrumpida) en función del número de onda normalizado (p_0d) para acero 550. (El punto de datos experimentales corresponde a $\alpha_l = 49.2$ Np/mm) [46].	33
Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología experimental	34
Figura 3.2 Rampa de calentamiento del tratamiento térmico de envejecimiento a 700 °C.	37
Figura 3.3 Rampa de calentamiento del tratamiento térmico de solubilizado para crecimiento de grano con temperatura variable y tiempo constante.	37
Figura 3.4 a) Potenciostato/galvanostato, b) celda electroquímica de 3 electrodos.	38
Figura 3.5 a) Esquema representativo de la evaluación del SCC, b) Muestra In 625 en H_2SO_4 al 0.5 molar, c) máquina Inter-Corr tipo M-CERT [50].	40
Figura 3.6 Espécimen de prueba estándar SSRT [50].	40
Figura 3.7 Equipo para la medición de potencial termoeléctrico.	41
Figura 3.8 Esquema de la medición para el potencial termoeléctrico [39].	41
Figura 3.9 Gráfica de calibración para mediciones de PTE.	42
Figura 3.10 Representación del fenómeno de difracción del haz ultrasónico.	44
Figura 3.11 Diagrama esquemático para las mediciones de atenuación ultrasónica y velocidad ultrasónica usando la técnica de inmersión <i>pulso-eco</i> [35].	45
Figura 3.12 Representación esquemática de la forma de realizar las medición del coeficiente de atenuación usando el método <i>pulso-eco</i> . (a) señales de radio frecuencia (RF), (b) transformada rápida de Fourier de señales de RF, (c) cálculo de pérdidas y (d) curva de coeficiente de atenuación.	46
Figura 4.1 Imágenes de la microestructura de la aleación Inconel 625 (izquierda) MO y (derecha) MEB de placas de Inconel 625 de (a y b) 12.7 mm y (c y d) de 6.35 mm respectivamente.	48
Figura 4.2 Micrografías de MEB, mapeos EDS de elementos químicos y composiciones de partículas indicadas en el metal base.	50

Figura 4.3 Micrografías de MEB para diferentes tiempos de envejecimiento térmico a 700 °C.....	51
Figura 4.4 Micrografías de MEB, mapeos EDS de elementos químicos y composiciones de partículas indicadas en la muestra tratada por 503 h.....	52
Figura 4.5 Evolución de precipitación de la fase γ'' en función del tiempo de tratamiento térmico de envejecido, a) 10 h, b) 90 h, c) 216 h y d) 503 h.	53
Figura 4.6 Análisis de EBSD de las probetas sometidas a tratamiento térmico de solubilizado, imágenes del patrón de calidad.	54
Figura 4.7 Análisis de EBSD de las probetas sometidas a tratamiento térmico de solubilizado, imágenes de los granos.....	55
Figura 4.8 (izquierda) Imagen de los granos y (derecha) figura inversa de polos (FIP) de las probetas MB, 950 y 1100 °C.	57
Figura 4.9 Figuras inversa de polos (FP) de las probetas MB, 950 y 1100 °C.	58
Figura 4.10 Mapas EBSD de (izquierda) desorientación promedio de granos y (derecha) desorientación promedio del Kernel de probetas de IN625 para MB y solubilizadas.	60
Figura 4.11 Gráficas de dureza relacionadas con la cantidad de elementos de precipitación, a) M.A. Shaikh y col, b) este proyecto.	61
Figura 4.12 Gráfica de dureza de las muestras con tratamiento térmico de solubilizado.	62
Figura 4.13 Curva de atenuación en función de la frecuencia en probetas de MB y tratadas térmicamente.	62
Figura 4.14 Comparación de resultados experimentales de atenuación ultrasónica y el modelo de Stanke y Kino [38].	63
Figura 4.15 Curvas de atenuación en función de la temperatura de tratamiento térmico para tres frecuencias ultrasónicas.	64
Figura 4.16 Curva de atenuación en función de la temperatura de tratamiento térmico para tres frecuencias ultrasónicas.	65
Figura 4.17 Mediciones de PTE en las probetas con tratamiento térmico de recocido de solución de baja y alta temperatura.	65
Figura 4.18 Curvas potenciodinámicas de la aleación Inconel 625 con diferentes tiempos de envejecido, inmersos en una solución 0.5M de H ₂ SO ₄ ; a) curvas en el rango amplio, b) Zoom de las curvas en la ventana de potencial de la región de activación, c) Ventana de potencial de la región de pasivación.....	67
Figura 4.19 Cinéticas de R_p de la de la aleación Inconel 625 en una solución de H ₂ SO ₄ 0.5 Molar.	69
Figura 4.20 Cinéticas de E_{corr} de la de la aleación Inconel 625 en una solución de H ₂ SO ₄ 0.5 Molar.	70
Figura 4.21 Cinéticas de i_{corr} y VC presentadas por la aleación Inconel 625 en una solución de H ₂ SO ₄ 0.5 Molar.	71
Figura 4.22 Imágenes de las superficies corroídas después de 24 h de inmersión de las muestras: a) MB, b) 10 h, c) 90 h, d) 216 h, e) 503 h y f) análisis químico elemental de la composición de los productos de corrosión sobre la superficie.....	72

Figura 4.23 Curvas de esfuerzo-deformación del análisis SCC de la aleación Inconel 625 de muestras envejecidas térmicamente a 700 °C, evaluadas mediante la técnica SSRT en la solución 0.5 M de H ₂ SO ₄ a temperatura ambiente.....	74
Figura 4.24 Morfología de fractura de la aleación Inconel 625 después de SSRT en aire.	75
Figura 4.25 Morfología de fractura de la aleación Inconel 625 sin tratamiento térmico, en la solución acuosa 0.5 M de H ₂ SO ₄	76
Figura 4.26 Superficie de la zona de estricción en dirección longitudinal a) y b) probeta en condición de material base ensayada en aire MB _{aire} , c) y d) probeta en condición de material base ensayada en solución acuosa MB H ₂ SO ₄	77

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Relación entre los coeficientes de atenuación ultrasónica, la longitud de onda y el tamaño de grano para sólidos elásticos policristalinos.	24
Tabla 3.1 Composición química de la súper aleación Inconel 625 en condición de recepción	35
Tabla 4.1 Tamaño de grano promedio de muestras con tratamiento de solubilizado.	55
Tabla 4.2 Constantes de ajuste de las curvas de atenuación ultrasónica y tamaño de grano por EBSD (R = Rayleigh, E = estocástica)	63
Tabla 4.3 Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas de la aleación in 625 obtenidas por el método de los interceptos [65].....	68
Tabla 4.4 Valores de los parámetros de las propiedades mecánicas de la aleación In 625 evaluada mediante SSRT en ensayo de corrosión bajo esfuerzos.....	74

Glosario de Términos

In 625	Inconel 625
ACE (SCC)	Agrietamiento por corrosión y esfuerzo (Stress Corrosion Cracking por sus siglas en ingles)
ASTM	American Society for Testing and Materials
CD	Corriente Directa
CERT	Constant Extension Rate Testing
EAC	Agrietamiento asistido por el ambiente (Environment Assisted Cracking)
EDS	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
EBSD	Difracción de electrones retrodispersados (Electron Backscatter Diffraction)
END (NDE)	Evaluación no destructiva (Nondestructive evaluation por sus siglas en ingles)
FC	Fatiga por corrosión
FCC	Cúbica centrada en las caras (Face Centered Cubic)
FCT	Tetragonal centrada en las caras
FH	Fragilización por hidrógeno
FIP	Figura inversa de polos
FP	Figuras de polos
HV	Dureza Vickers
Hz	Hertz (s^{-1})
In-situ	En el sitio
KAM	Desorientación promedio de kernel
LPR	Resistencia a la polarización lineal
MB	Material Base (condición de recepción del material)
MEB	Microscopia electrónica de barrido
MC	Carburo primario (“M” rico en Nb)
M ₆ C	Carburo secundario (“M ₆ ” rico en Nb y Mo)
M ₂₃ C ₆	Carburo secundario (“M ₂₃ ” rico en Cr)
MGM	Desorientación promedio de granos
MHz	Mega Hertz ($\times 10^6 s^{-1}$)
M.O	Microscopio óptico

NACE	Asociación nacional de ingenieros de corrosión (The National Association of Corrosion Engineers)
OCP	Potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential)
PTE	Potencial Termoeléctrico
QP	Patrón de calidad
SSRT	Pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta (Slow Strain Rate Testing)
TAFEL	Polarización potenciodinámica
TCP	Fases topológicamente empaquetadas (Topologically close-packed)
T.T.E	Tratamiento térmico de envejecimiento 700 °C
T.T.S	Tratamiento térmico de solubilizado
T.T.P	Temperatura, Tiempo, Precipitación
VC	Velocidad de Corrosión
% R.A	Porcentaje de Reducción de área
% ϵ	Porcentaje de deformación unitaria
a_{oxid}	Especies oxidadas
a_{red}	Especies reducidas
a	Ancho del transductor
c	Velocidad ultrasónica (Velocidad de onda o velocidad de propagación)
d	Espesor/ distancia de propagación
D	Diámetro del grano /diámetro del transductor
dB	Decibel
E	Potencial
E	Módulo elástico
E_O	Potencial redox
E_1	Voltaje de primer eco
E_2	Voltaje de segundo eco
E_{corr}	Potencial de corrosión
E_{pass}	Potencial de pasivación
E_{trans}	Potencial de transpasivación

F	Constante de Faraday 96,485.3383 coulomb/mol.
f	Frecuencia ultrasónica
i_{corr}	Densidad de corriente / velocidad de corrosión
k	Número de onda
L	Pérdida
n	Número de electrones transferidos
R	Coeficiente de reflexión
R	Constante de los gases 8.314 J/mol *K
R_p	Resistencia a la polarización
T	Temperatura absoluta
z	Distancia entre el transductor y la muestra
Z	Impedancia acústica
α	Coeficiente de atenuación ultrasónica
α_d	Coeficiente de dispersión
α_a	Coeficiente de absorción
β	Constante de Tafel
β_a	Constante Anódica
β_c	Constante Catódica
γ	Fase matriz con estructura cubica centrada en las caras
γ'	Fase de endurecimiento primario
γ''	Fase meta estable con estructura DO_{22} tetragonal centrada en el cuerpo (Ni_3Nb)
δ	Fase de equilibrio de γ'' , estructura ortorrómbica (Ni_3Nb)
η	Sobrepotencial
λ	Longitud de onda
ρ	Densidad
σ_y	Esfuerzo a la fluencia
σ_{max}	Esfuerzo máximo

Resumen

El Inconel 625 es una aleación base níquel, la microestructura y el tamaño del grano de esta aleación tienen un impacto significativo en sus propiedades mecánicas y por ende en su comportamiento mecánico. Estas aleaciones son usadas a altas temperaturas en donde su microestructura puede cambiar gradualmente. Es por ello que, la predicción de los cambios en la microestructura de esta aleación una vez en servicio es de gran importancia debido a la susceptibilidad a la formación de precipitados intermetálicos ya sea durante su fabricación y/o durante su servicio por periodos extendidos de tiempo a condiciones de temperaturas altas. Es conocido el efecto del tamaño de grano sobre las propiedades mecánicas tales como: la resistencia al creep y la resistencia mecánica, entre otras. Además de esto, y debido a que la aleación es susceptible a el envejecimiento térmico, el conocer la fracción de las fases presentes, es de gran interés, ello para predecir el comportamiento mecánico en función del tiempo de servicio de los componentes fabricados con esta aleación. En muchas ocasiones, los componentes de maquinaria son fabricados con materiales en condición de recocido (libre de precipitados) y posteriormente durante su funcionamiento a temperaturas altas pueden ser susceptibles al fenómeno de envejecimiento térmico. En este proyecto se realizaron tratamientos térmicos de solubilizado a diferentes temperaturas, esto con la finalidad de hacer crecer el tamaño de grano y se encontró que cuando el material en condición de recepción (MB) es sometido a una temperatura de 950 °C su tamaño de grano disminuye por efecto de un fenómeno de recrystalización y que a una temperatura de 1100 °C el tamaño de grano aumenta con respecto al valor que tenía a 950 °C pero este es menor que el del MB, además, se comprobó por medio de la técnica de EBSD que este tratamiento disminuye gradualmente la textura cristalográfica del MB. Con la técnica no destructiva de atenuación ultrasónica se comprobó que conforme la frecuencia ultrasónica aumenta el coeficiente de atenuación también aumenta en forma de potencia, además de que la atenuación ultrasónica es sensible a el fenómeno de recrystalización isotérmica que ocurre en el material. Por otra parte, se estudió el efecto de diferentes tiempos de envejecimiento térmico a una temperatura de 700 °C sobre la resistencia al agrietamiento por corrosión y esfuerzo (SCC por sus siglas en inglés), donde se encontró que el envejecimiento térmico incrementó la resistencia mecánica del material después de 10 horas de envejecimiento, el efecto del envejecimiento en la ductilidad disminuyó a lo largo del tiempo.

Palabras clave: Inconel 625, superaleación, atenuación ultrasónica, SCC, técnica no destructiva.

Abstract

Inconel 625 is a nickel-based alloy, the microstructure and grain size of this alloy have a significant impact on its mechanical properties and therefore on its mechanical behavior. These alloys are used at high temperatures where their microstructure can gradually change. For this reason, the prediction of changes in the microstructure of this alloy once in service is of great importance due to its susceptibility to the formation of intermetallic precipitates either during its manufacture and/or during its service for extended periods of time. under high temperature conditions. The effect of grain size on mechanical properties such as creep resistance and mechanical resistance, among others, is known. In addition to this, and because the alloy is susceptible to thermal aging, knowing the fraction of the phases present is of great interest, in order to predict the mechanical behavior as a function of the service time of the components manufactured with this alloy. . On many occasions, machinery components are manufactured with materials in an annealed condition (free of precipitates) and later during operation at high temperatures they may be susceptible to the phenomenon of thermal aging. In this project, solubilized heat treatments were carried out at different temperatures, this in order to increase the grain size and it was found that when the material in reception condition (MB) is subjected to a temperature of 950 °C, its grain size grain decreases due to the effect of a recrystallization phenomenon and that at a temperature of 1100 °C the grain size increases with respect to the value it had at 950 °C but this is less than that of MB, in addition, it was verified by means of the EBSD technique that this treatment gradually decreases the crystallographic texture of the MB. With the non-destructive technique of ultrasonic attenuation, it was verified that as the ultrasonic frequency increases, the attenuation coefficient also increases in the form of power, in addition to the fact that ultrasonic attenuation is sensitive to the phenomenon of isothermal recrystallization that occurs in the material. On the other hand, the effect of different thermal aging times at a temperature of 700 °C on the resistance to stress corrosion cracking (SCC) was studied, where it was found that thermal aging increased the mechanical resistance. of the material after 10 hours of aging, the effect of aging on ductility decreased over time.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de Inconel base níquel son usadas en las industrias nuclear, aeroespacial y química en componentes que por su aplicación deben resistir la corrosión y tener un buen comportamiento mecánico (alta resistencia mecánica, alta tenacidad a la fractura) [1]. La aleación de Inconel 625 (In 625) fue desarrollada como una aleación Cr-Ni y que por la adición de Mo y Nb endurece por solución sólida [1, 2]. Shoemaker [1], describe que la aleación tiene dos áreas principales de aplicación, siendo la primera la resistencia a la corrosión en ambientes acuosos en rangos de temperatura entre ambiente y ligeramente alta. La segunda en aplicaciones que demanden una alta resistencia mecánica, buena resistencia al creep y a la corrosión a temperaturas elevadas.

El agrietamiento por corrosión y esfuerzo (ACE), o stress corrosión cracking (SCC por sus siglas en inglés) es un fenómeno que produce la falla en servicio de componentes de ingeniería y es caracterizado por un proceso lento de formación y de propagación de grietas inducidas por esfuerzos de tensión que actúan en los componentes que trabajan en un medio de ambientes agresivos [3]. Las fallas por ACE ocurren de manera inesperada y son difíciles de predecir ya que dependiendo de las condiciones, pueden ocurrir muy rápido (unos meses) o pueden ocurrir después de que estos han estado en servicio durante muchos años [4].

Debido a que la aleación In 625 tiene dos áreas principales de aplicación, es muy importante que durante la fabricación de la aleación se controle la microestructura y el tamaño de grano, los cuales están relacionados a diferentes propiedades mecánicas del material. Con el propósito de garantizar la integridad estructural de un material o componente, es importante determinar las características microestructurales del material o componente. En la industria existe gran interés por determinar de manera no destructiva e *in-situ* dichas características entre ellas el tamaño de grano, especialmente en componentes que han estado en servicio y expuestos a altas temperaturas. Los métodos no destructivos ofrecen una alternativa a esta problemática de caracterización de materiales, a través de variables no destructivas como la atenuación ultrasónica.

Debido a la complejidad del fenómeno ACE, en la industria también existe la necesidad de determinar *in-situ* la integridad estructural de los componentes y los métodos no destructivos como el ultrasonido ofrecen una alternativa a esta problemática. Algunas técnicas como el ultrasonido no lineal han mostrado su potencial por su alta sensibilidad para detectar diferentes tipos de daño en materiales metálicos como la precipitación de fases, daño por fatiga, creep. Por otra parte, la

atenuación ultrasónica puede ser usada para determinar cambios microestructurales como el tamaño de grano.

1.1 Justificación

Con la demanda y necesidad de la industria para garantizar la seguridad de los componentes mecánicos fabricados de la aleación In 625 que operan en condiciones atmosféricas muy agresivas es imperativo identificar las características microestructurales que pueden promover fallas en servicio. El comportamiento al agrietamiento por corrosión y esfuerzo puede variar dependiendo del tipo de material, condición microestructural, ambiente, condiciones de operación entre otras variables. Actualmente, existe un gran número de investigaciones que se han dedicado a evaluar el efecto de los tratamientos térmicos en las propiedades mecánicas y microestructurales de diversas aleaciones metálicas. Se sabe que la aleación In 625 en específico presenta una evolución microestructural dinámica cuando durante el servicio es expuesta a altas temperaturas y que consiste en la precipitación de fases secundarias y carburos, y en la literatura no se cuenta con trabajos previos que reporten el efecto del envejecimiento térmico en la resistencia al agrietamiento por corrosión y esfuerzo para esta aleación, ni sus efectos en las variables no destructivas.

Este estudio permitirá ver los efectos del envejecimiento y pretende relacionar los resultados de la caracterización mecánica y microestructural a la de las pruebas no destructivas, destructivas (ACE) y sus resultados pueden repercutir en una reducción asociada a los costos de mantenimiento por un reemplazo anticipado de los componentes, a través de un monitoreo continuo de la microestructura del componente y con ello evitar fallas catastróficas que impliquen potenciales pérdidas económicas y de vidas humanas.

1.2 Objetivo general

Realizar tratamientos térmicos de solubilizado para determinar el efecto en el tamaño de grano, así como la identificación de los parámetros relevantes en la inspección no destructiva, y se realizó tratamiento térmico de envejecimiento a 700 °C para analizar la evolución microestructural en el agrietamiento por corrosión y esfuerzo.

1.2.1 Objetivos específicos

- Precipitar diferentes fracciones de la fase γ'' mediante la ejecución de una serie de tratamientos térmicos de endurecimiento por precipitación en muestras de una aleación de In 625.
- Identificar la precipitación de la fase γ'' mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Analizar y determinar el efecto de la precipitación de la fase γ'' en las propiedades mecánicas de la aleación mediante ensayos mecánicos de microdureza.
- Evaluar el efecto del envejecimiento en la resistencia al agrietamiento por corrosión y esfuerzo.
- Caracterizar las superficies de fractura de las probetas sometidas al agrietamiento por corrosión y esfuerzo.
- Lograr diferentes tamaños de grano mediante tratamientos térmicos de solubilizado.
- Analizar el efecto de la precipitación de las fases en las variables no destructivas de la aleación mediante ensayos ultrasonido y termoelectricidad.
- Hacer mediciones de coeficiente de atenuación ultrasónica en las probetas con tratamientos térmicos de solubilizado.
- Comparar los resultados experimentales de coeficiente de atenuación ultrasónica con modelos teóricos.

1.3 Hipótesis

La súper aleación Inconel 625 al operar a alta temperatura puede sufrir una recristalización de la estructura inicial y cuando es expuesta por tiempos prolongados es susceptible a la precipitación gradual de fases como la γ'' , la fase δ así como de carburos secundarios del tipo $M_{23}C_6$, produciendo todo ello un aumento en las propiedades mecánicas y un endurecimiento que tiende a fragilizar el material. Por lo que ésta precipitación gradual puede afectar de manera diferente la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo, a el comportamiento mecánico y las variables no destructivas como el coeficiente de potencial termoeléctrico y la atenuación ultrasónica.

CAPITULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Las aleaciones base níquel de Inconel son usadas en las industrias nuclear, aeroespacial y química en componentes que por su aplicación deben resistir la corrosión y tener un buen comportamiento mecánico (alta resistencia mecánica, alta tenacidad) [1].

Las súper aleaciones son empleadas ampliamente en diversas aplicaciones, como ejemplo: Las plantas de energía ultra-súper-criticas (con combustibles fósiles o nucleares), motores diésel e inclusive celdas combustibles. Su uso se debe a la estabilidad de propiedades por encima de los 750 °C y tienden a sustituir a los aceros ferríticos los cuales presentan una marcada degradación de propiedades a estas temperaturas [5].

Entre estas aleaciones tenemos a la aleación Inconel 625, la cual endurece por solución sólida debido a sus aleaciones de Cr, Ni y Mo y por precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ por las adiciones de C, Al y Ti. Esta precipitación de fases impacta de manera diferente a la aleación, mientras que la fase γ'' aumenta la resistencia a la corrosión la precipitación de los carburos impacta la dureza y por lo tanto la fragilización de la aleación [6].

Usualmente, la aleación 625 se clasifica en dos grados, el grado 1, se refiere a una condición de recocido en el rango de 871 a 982 °C, este tipo de aleación presenta una microestructura fina. Por otra parte, la aleación grado 2, tiene un tratamiento de solución (110 a 1150 °C) con el objetivo de ser usados a temperaturas por encima de 593 °C [1].

Dependiendo del elemento principal, las súper aleaciones se pueden caracterizar en tres grupos (base hierro, base cobalto, base níquel) como se muestra en la Figura 2.1. El mecanismo de endurecimiento, puede ser por endurecimiento por solución sólida, endurecimiento por precipitación o una combinación de ambos. Finalmente, el conformado o forma final de la pieza puede ser por medio de forja o laminación, fundición y por medio de metalurgia de polvos.

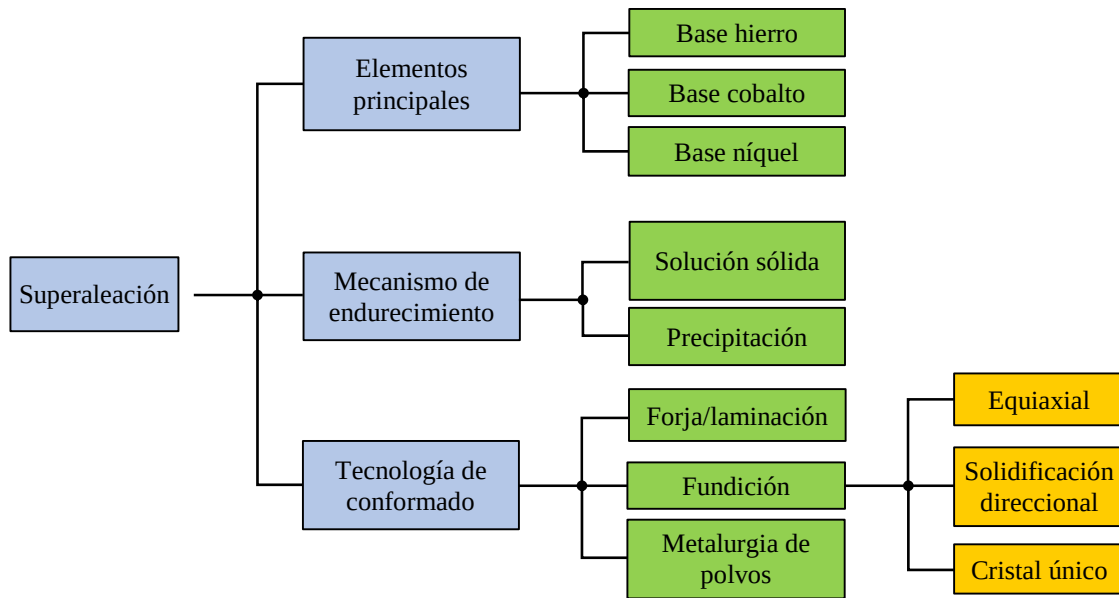


Figura 2.1 Clasificación típica de las súper aleaciones [7].

Las aleaciones base níquel pueden operar con una relación de *temperatura/esfuerzos* ($\sim 85\%$ de su punto de fusión), lo cual, les permite ser usadas en alabes de turbinas o discos en motores aéreos. Se ha encontrado que la aleación In 625 expuesta a amónico, presenta después de 60,000 h a 873 K una mayor resistencia y menor ductilidad comparada con el material virgen [8].

2.1 Metalurgia física de las supera aleaciones base níquel

En las diferentes ramas de la ingeniería en las que se usan, las aleaciones base níquel presentan una gran complejidad metalúrgica debido a que llegan a estar fabricadas por más de 10 elementos químicos de aleación, los cuales se pueden agrupar en tres categorías diferentes. La relación entre las diferentes composiciones, propiedades mecánicas/físicas y la microestructura resultante ha impactado las diferentes ramas de la ciencia en los últimos 70 años.

Los elementos pueden agruparse en tres categorías principales. La primera Ni, Fe, Cr, Ru, Mo, Re y W (todos ellos, con radio atómico similar al del níquel), su función es distribuirse en la matriz austenítica γ y estabilizarla. El segundo grupo, conformado por los elementos Al, Ti, Nb y Ta; los cuales tiene un radio atómico mayor y promueven la formación ordenada de las fases como la del compuesto $\text{Ni}_3(\text{Al, Ta, Ti})$ denominada γ' , la cual presenta una estructura cristalina $L1_2$. Una

consecuencia de la formación de este compuesto, es que el esfuerzo de fluencia aumenta con la temperatura el cual está relacionado al comportamiento de las estructuras de planos (fallas de apilamiento) [5].

Finalmente, el tercer grupo, con los elementos B, C y Zr, los cuales, por su radio atómico, tienden a segregar a los límites de grano de la fase γ . Estos elementos pueden promover la formación de carburos. Los elementos Cr, Mo, W, Nb, Ta y Ti son particularmente fuertes y formadores de carburos, también el Cr y Mo son promotores para la formación de boruros. Así mismo, las adiciones de Cr y Al, proveen la resistencia a la corrosión y oxidación. Los contenidos de O, N y S deben de ser muy pequeños en las súper aleaciones.

2.2 Microestructura

La microestructura de las súper aleaciones base níquel está compuesta de diferentes fases [7]:

- (1) La fase matriz γ , la cual tiene una estructura cubica centrada en las caras (FCC Face Centered Cubic) y forma una fase matriz continua en la cual otras fases residen.
- (2) Dependiendo de la súper aleación, la fase γ contienen concentraciones significativas de elementos químicos como el Co, Cr, Mo y Re.
- (2) La fase de endurecimiento primario para aleaciones con Ti y Ta se denomina γ' . Esta es una fase intermetálica que se basa en $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta}, \text{Ti})$, la cual presenta una estructura cristalina FCC tipo L1_2 . La fase γ' es coherente con la matriz de la súper aleación y tiene un parámetro de celda que fluctúa en alrededor de 70.5%. Las fases $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta}, \text{Ti})$ son sistemas ordenados con átomos de níquel posicionados en las caras del cubo y ya sea átomos de aluminio o tántalo en los vértices del cubo como se muestra en la Figura 2.2.

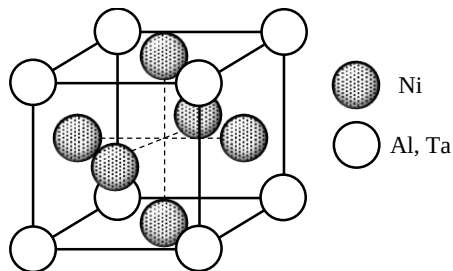


Figura 2.2 Estructuras cristalinas a) tipo L1_2 [5, 9].

La Figura 2.3, muestra la imagen microscópica de un cristal de aleación base níquel en condición de tratamiento térmico que muestra la presencia de precipitados γ' con morfología cubica.

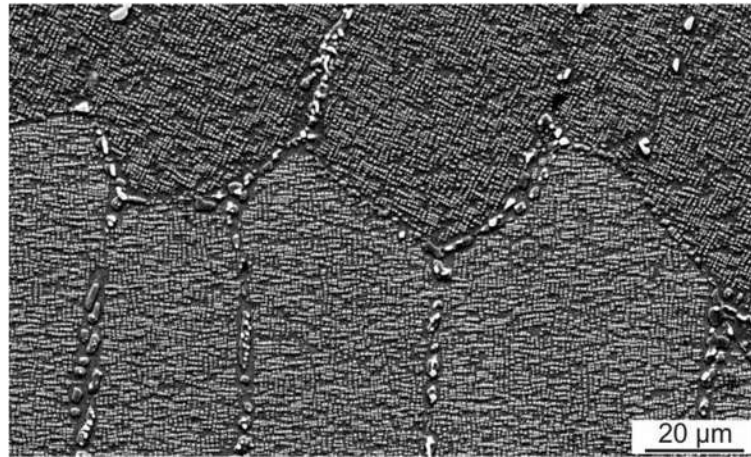


Figura 2.3 Microestructura de una superaleación base níquel con precipitados de la fase γ' y la presencia de carburos del tipo $M_{23}C_6$ en la frontera de grano [5].

- (3) La fase γ'' de endurecimiento en aleaciones que contienen Nb. Esta fase se encuentra en las aleaciones base Ni-Fe y en aquellas ricas en Nb como la In 718. Esta fase posee una composición de Ni_3Nb estructura tetragonal centrada en las caras (FCT) $D0_{22}$ como se muestra en la Figura 2.4. Esta fase precipita como discos de 60 nm por 10 nm (diámetro por espesor) con los planos (001) en γ'' paralelos a la familia de planos 001 en γ . Estos discos anisotrópicos se forman como resultado de un desajuste de la red entre los precipitados TCC y la matriz CCC. Si las aleaciones base níquel contienen Nb más Ti $D0_{22}$ y/o Al (IN 706 y IN 909) tienen endurecimiento por precipitación de fases γ' y γ'' .

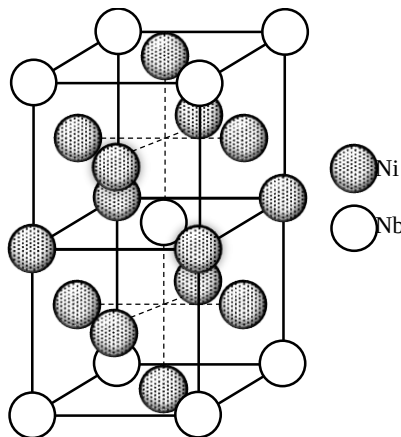


Figura 2.4 Estructuras cristalinas a) tipo $D0_{22}$ [5, 9].

- (4) Carburos y boruros, el carbono presente (en concentraciones hasta del 0.2% (p/p)), se combina con elementos reactivos como el Ti, Ta y Hf para formar carburos tipo MC. Estos carburos pueden descomponerse ya sea durante un tratamiento térmico o en servicio a altas temperaturas en especies como la $M_{23}C_6$ y M_6C , los cuales prefieren residir en la frontera de grano γ/γ , estos carburos son ricos en Cr, Mo y W. El Boro puede combinar para formar boruros los cuales residen en las fronteras de grano γ/γ .
- (5) Debido a los altos contenidos de Cr, Mo, W y Re, se pueden precipitar fases que son no deseables en súper aleaciones base níquel, en condiciones de servicio como nitruros, los carbonitruros, laves, Topologically Close-Packed (TCP) por la adición excesiva [5], sigma (σ) y delta (δ). Estas fases aparecen en la microestructura en una menor porción y tienden a ser perjudiciales para propiedades mecánicas de la aleación.

2.3 Tratamientos térmicos

El níquel y las aleaciones de níquel son más fáciles de tratar térmicamente que muchas de las aleaciones a base de hierro, debido a que estas dependen de los cambios microestructurales relacionados con el carbono para lograr las propiedades deseadas. El níquel es un formador de austenita, y en la familia de aleaciones de níquel y alto contenido de níquel, no se producen transformaciones de fase alotrópica; las aleaciones son austeníticas desde la temperatura de fusión hasta el cero absoluto. Si bien se pueden formar algunos precipitados, como carburos y la fase de endurecimiento γ' , estos no cambian la estructura básica de tipo austenítico de la matriz [10].

El tratamiento térmico es el encargado de la generación de propiedades óptimas para muchas aplicaciones de las superaleaciones, este tratamiento se realiza con la finalidad de efectuar cambios microestructurales, se da a una temperatura lo suficientemente alta para lograr lo siguiente:

- Reducir las tensiones.
- Permitir que el movimiento atómico redistribuya los elementos de la aleación existentes.
- Promover el crecimiento del grano.
- Promover el nuevo grano recristalizado para medición.
- Disolver fases.
- Producir nuevas fases, debido a la precipitación de una solución sólida.
- Provocar la formación de nuevas fases [11].

2.3.1 Tratamientos térmicos del Inconel 625

La aleación Inconel 625 tiene dos tratamientos térmicos, el primero es el solubilizado y sirve para solubilizar fases indeseables en el material y el segundo se denomina envejecido el cual nos ayuda para la precipitación de fases de endurecimiento como γ' y γ'' , después del solubilizado y de los tratamientos se hace un temple [12].

2.3.2 Tratamiento térmico de solubilizado

Como primer paso en el tratamiento térmico de las superaleaciones In 625 usualmente es el tratamiento de solubilizado, la temperatura de este tratamiento depende directamente de las propiedades deseadas. Específicamente a mayor temperatura se obtiene una óptima resistencia a la termofluencia, mientras que a temperaturas menores se buscan propiedades óptimas para la resistencia a la tensión a acorto plazo a temperaturas altas, por medio de tamaño de grano más fino, se mejora las propiedades de resistencia a la fatiga y también se mejora la resistencia a la ruptura sensible de grietas. Una alta temperatura en el tratamiento de solubilizado resulta en un crecimiento de grano y una extensiva disolución de carburos. El principal objetivo es poner en solución segundas fases endurecedoras. Una baja temperatura en el tratamiento de solubilizado resulta en la disolución de las principales fases envejecidas sin crecimiento de grano.

El tratamiento de solubilizado es usado para disolver fases del proceso de maquinado y así garantizar la estructura deseada para un forjado o un trabajo mecánico posterior con una ductilidad adecuada. Los rangos de temperatura más frecuentes usados para los tratamientos térmicos de solubilizado se encuentran entre 980 °C a 1300 °C [10].

2.3.3 Tratamiento térmico de envejecido

Los tratamientos de envejecido ayudan a fortalecer la matriz γ en ocasiones retenida gracias a un enfriamiento rápido o controlado posterior al solubilizado (temple), por la vía de precipitación de una o más fases secundarias (γ' y γ''). La temperatura de envejecido determina el tipo, la distribución y el tamaño de los diferentes precipitados. Los tratamientos de envejecido son efectuados a temperaturas isotérmicas, efectuándose con un rango de temperatura y tiempo muy amplio. La temperatura puede variar desde 600 °C hasta 800 °C, y el tiempo en comparación con el tratamiento de solubilizado es mucho mayor [10].

Se muestra el diagrama de transformación de tiempo-temperatura para fases que se forman a altas temperaturas en la aleación In 625 Figura 2.5.

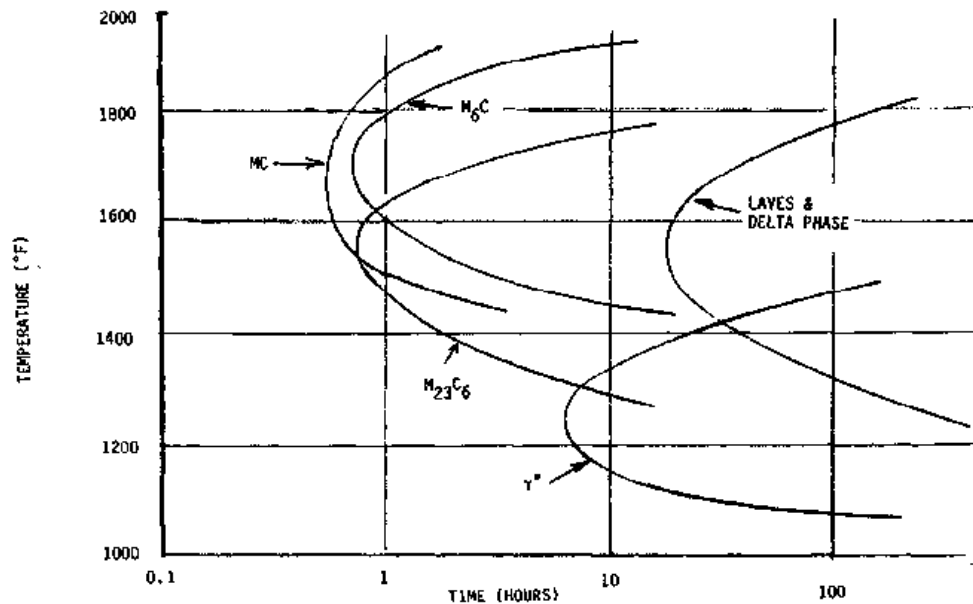


Figura 2.5 Diagrama aproximado de transformación de tiempo-temperatura para fases que se forman a altas temperaturas en la aleación Inconel 625 [13].

Los factores que influyen en el número de pasos de envejecimiento, el tiempo y la temperatura de precipitación son:

- Tipo y número de fases de precipitación disponibles.
- Temperatura de servicio anticipada
- Tamaño de precipitado deseado
- La combinación de resistencia y ductilidad deseada
- Tratamiento térmico de aleaciones similares [10, 11].

2.3.4 Temple

El propósito de templar las aleaciones resistentes al calor, es mantener a temperatura ambiente, la solución sólida sobresaturada que se obtuvo durante el tratamiento en solución de las aleaciones endurecidas por precipitación. Este enfriamiento rápido permite lograr un tamaño de partícula más fino γ' con el envejecimiento posterior. Los métodos de enfriamiento comúnmente utilizados incluyen enfriamiento con aceite y agua, así como varias formas de enfriamiento con agua o gas inerte.

El objetivo del enfriamiento es retener los elementos endurecedores (Al, Ti y Nb) en solución tanto como sea posible para permitir el desarrollo de una solución óptima γ' y γ'' más γ' durante uno o más tratamientos térmicos de precipitación. Las tensiones internas resultantes del temple pueden acelerar el sobre envejecimiento en algunas aleaciones endurecibles por envejecimiento [11].

2.4 Mecanismos de endurecimiento en la aleación Inconel 625

Los mecanismos de endurecimiento empleados en superaleaciones base níquel son tres y son presentados a continuación:

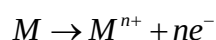
- 1) *Endurecimiento por solución sólida*: grandes adiciones de Cr, Mo y W, pequeñas adiciones de Ta, Zr, Nb y B proporcionan el endurecimiento por solución sólida. Estos efectos son estables, ya que los bordes de grano actúan como un freno en el avance de las dislocaciones, lo que provoca la resistencia a la termofluencia.
- 2) *Endurecimiento por dispersión de carburos*: pequeñas cantidades de C contienen todas las superaleaciones, el C en combinación con otros elementos aleantes produce una red de finas partículas de carburos (carburo de titanio: TiC, carburo de boro BC, carburo de zirconio ZrC, carburo de tantalio TaC, etc.) muy estables que poseen una extraordinaria dureza.
- 3) *Endurecimiento por precipitación*: algunas aleaciones base níquel que contienen Al y Ti forman precipitados endurecedores, coherentes con la matriz del tipo γ' (Ni_3Al , Ni_3Ti , $\text{Ni}_3(\text{Al, Ti})$) durante el envejecimiento, que aumentan la resistencia de la aleación, sobre todo a temperaturas muy altas [9].

2.5 Corrosión

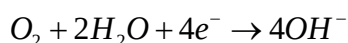
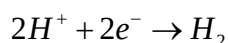
El mecanismo de corrosión que tiene lugar en fase acuosa es de carácter electroquímico. Por tanto, se ha desarrollado una amplia gama de técnicas electroquímicas. Las mediciones electroquímicas se utilizan tanto en el laboratorio como en el campo. Las técnicas de polarización electroquímica utilizadas comúnmente, incluyen métodos de resistencia a la polarización, métodos de extrapolación de Tafel, métodos potenciodinámicos cíclicos, métodos potenciostáticos, métodos galvanostáticos y métodos de corriente galvánica. Los métodos de polarización electroquímica se utilizan para monitorear cuantitativamente la corrosión general y la corrosión galvánica. También se pueden usar cualitativamente para monitorear la corrosión localizada (picaduras y grietas).

2.5.1 Técnicas electroquímicas

La corrosión de los metales y aleaciones en solución acuosa o en cualquier otro medio conductor iónico se produce mediante un mecanismo electroquímico. La reacción de corrosión electroquímica requiere cuatro elementos: ánodo, cátodo, conductor metálico y conductor electrolítico. En el ánodo, los iones metálicos abandonan la superficie del metal y se disuelven. En este proceso, deja electrones en la superficie del metal. Por lo tanto, el metal se oxida (pérdida de electrones) en el ánodo (A). Este proceso es corrosión. La reacción anódica (de corrosión) se puede escribir como:



Los iones metálicos u otras especies reactivas o iones son transportados desde el ánodo al cátodo por el electrolito conductor iónico. Los electrolitos son en su mayoría líquidos, pero también pueden ser sólidos. Si el electrolito tiene más iones, entonces tiene una conductividad más alta y, por lo tanto, es un mejor electrolito. Hay dos tipos de iones: aniones y cationes. Los aniones están cargados negativamente y se mueven hacia el ánodo. Los cationes están cargados positivamente y se mueven hacia el cátodo. El electrolito puede contener varias especies que podrían sufrir una reducción. Las reacciones de reducción que ocurren con más frecuencia en el cátodo son: reducción de iones de hidrógeno o reducción de oxígeno:



Los electrones dejados por los iones metálicos en el sitio del ánodo son transportados al sitio catódico por el conductor metálico. Para que tenga lugar la corrosión electroquímica, los cuatro procesos deben ocurrir simultáneamente. La ausencia de cualquiera de los cuatro elementos evita que se produzca corrosión. En presencia de los cuatro elementos se establece un equilibrio, de modo que la velocidad de la reacción anódica (oxidación) sea igual a la de la reacción catódica (reducción). Las mediciones de polarización electroquímica se utilizan para determinar la velocidad de reacciones anódicas o catódicas individual o colectivamente [14].

Precisamente, las técnicas electroquímicas están basadas en la posibilidad de poder medir las señales de corriente en respuesta de un potencial aplicado (o viceversa), y para este fin se utiliza principalmente un aparato conocido con el nombre de potencióstato. El potencióstato es un instrumento electrónico que permite imponer un potencial constante o variable, positivo o negativo, a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, con respecto a un electrodo de referencia (electrodo de Calomel saturado) Figura 2.6. Este electrodo de referencia no forma parte

del circuito de electrolisis y por el mismo no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta que se está ensayando. Para cerrar el circuito de electrolisis se utiliza un tercer electrodo (electrodo de platino o grafito), que es generalmente de un material inatacable por el medio en el que se realiza la prueba.

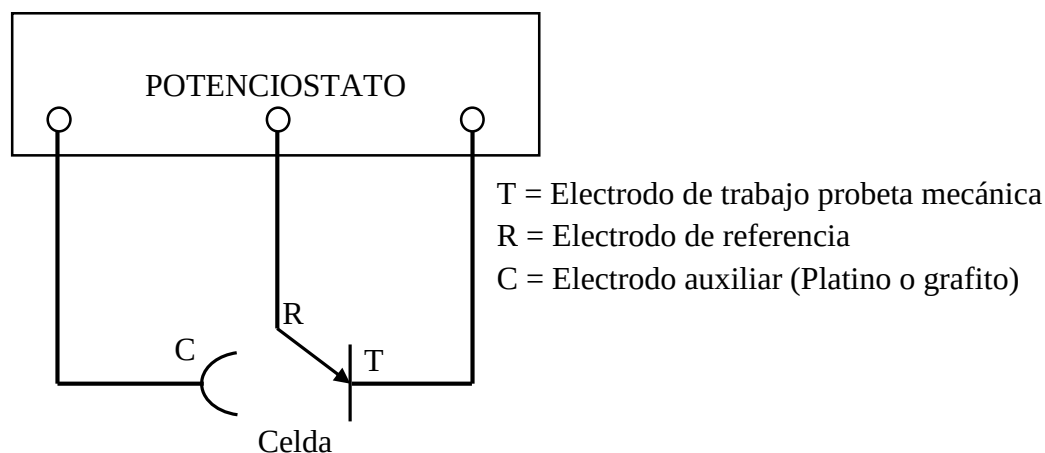


Figura 2.6 Esquema de aplicación del potencióstato/galvanostato [15].

2.5.2 Funcionamiento del potencióstato

Teniendo un metal de prueba y una solución muy agresiva con el metal, el ataque del metal producirá un paso de electrones, en forma de iones del metal cargados positivamente a la solución. Esta producción de electrones es responsable del alto potencial negativo de disolución del metal en un medio agresivo. Con la ayuda de una fuente externa de corriente es posible acelerar o frenar esta emisión de electrones y por lo tanto aumentar o detener la corrosión del material por modificación de su potencial.

A partir del valor de potencial de corrosión (E_{corr}), mediante la fuerza externa del potencial y polarizando a una velocidad adecuada, desde un potencial catódico en la dirección positiva (anódica) hasta un sobrepotencial definido, se puede llegar a tener el diagrama o curva de polarización potenciodinámica, la cual es de suma utilidad ya que ayuda a proveer y predecir el comportamiento de materiales metálicos en condiciones dadas [16-18].

2.5.3 Polarización

Se le conoce como polarización a el cambio de los potenciales de su valor de equilibrio también conocido como potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en ingles Open Circuit Potential), causado por la corriente aplicada o extraída de un electrodo.

Cuando un electrodo de un metal está en equilibrio, la corriente parcial para las reacciones de óxido-reducción es precisamente igual y opuesta, es decir, no hay flujo de corriente neto. Si la caída de potencial se ve alterada por la superposición de una fuerza electromotriz externa, el electrodo es polarizado y por lo tanto hay una desviación de la condición de equilibrio (OCP) y el grado de polarización se mide por el cambio en la caída de potencial, llamado también sobrepotencial (η) que, medido en voltios expresa la diferencia que existe entre el potencial de electrodo (E_{corr}) a una intensidad de corriente determinada (i_{corr}), y el OCP.

La representación gráfica del sobrepotencial en función de la intensidad de corriente que atraviesa el electrodo se denomina curva de polarización. Hay tres clases fundamentales de polarización: de resistencia, de activación y de concentración.

2.5.3.1 Polarización de activación (η AC) (V)

Es la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una velocidad dada y es el resultado de la barrera de energía en la interface metal/electrolito. Este fenómeno plantea una relación E vs. i no lineal, de tipo semi logarítmico, E vs $\log(i)$, descrito por Tafel en 1906, la activación por polarización se describe de la siguiente manera:

$$\eta_{AC} = \pm \beta \log(i) \quad (1)$$

β : Pendiente de Tafel (mV)

$+\beta$: Pendiente anódica, cuando el sentido de la corriente es del electrodo al electrolito.

$-\beta$: Pendiente catódica, cuando el sentido de la corriente es del electrolito al electrodo.

i : Densidad de corriente (A/cm^2)

2.5.4 Pasividad

Es la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, se deben comportar como metales activos y, por lo tanto, disolverse a través de un mecanismo de disolución

electroquímica. Actualmente se acepta que el fenómeno puede ser consecuencia de la formación de una capa de óxidos de muy pequeño espesor, pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio. Así la capa pasiva es una barrera formada por una capa de productos de reacción, conocida como “teoría de la película de óxido”.

A lo largo de los años, una variedad de técnicas como: curvas de polarización potencio dinámicas, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica, han sido utilizadas para representar valores representativos del desarrollo de corrosión en un ambiente particular [19, 20].

2.5.5 Curvas de polarización TAFEL y LPR

Los métodos que miden la polarización, basados en conceptos electroquímicos, permiten la determinación de rangos de reacciones instantáneas en la interface electrodo/electrólito, como la densidad de corriente de corrosión. Existen dos métodos que se basan en la medición de la polarización para obtener valores de corrosión los diagramas de Tafel y LPR, ambos se basan en el uso de señales de corriente directa (CD)[21].

Los diagramas de Tafel son gráficos en donde se presenta el potencial (E o también η) en función del logaritmo de la densidad de corriente total $\log(i_{corr})$ y se muestran, en sentido anódico y catódico un comportamiento lineal, estos diagramas son utilizados para obtener la densidad de corriente de corrosión y en base a las leyes de Faraday, calcular la velocidad de corrosión.

La técnica de LPR es una variación del método de extrapolación de Tafel. Hace unos 50 años, Stern and Geary [14] encontraron que la pendiente de la gráfica de potencial de corriente alrededor del potencial de corrosión es esencialmente lineal; cuya pendiente se denomina resistencia de polarización (R_p). R_p se define matemáticamente como ecuación (2). Propusieron una ecuación en donde se relaciona la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización (R_p). Esta ecuación recuerda la conocida ley de Ohm. Empleando esta técnica se puede obtener una velocidad de corrosión instantánea.

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{E_{corr}} \quad (2)$$

R_p está relacionado con la corriente de corrosión (i_{corr}) como en la ecuación (3):

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

La constante B se define en la ecuación (4):

$$B = \frac{\beta_a - \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (4)$$

Donde β_a y β_c son constantes de Tafel anódicas y catódicas (en voltios). Combinando las ecuaciones (3) y (4), obtenemos la ecuación (5):

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \times \frac{\beta_a - \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

Si se conocen los valores de β_a y β_c , la velocidad de corrosión se puede calcular a partir de R_p .

Dónde: i_{corr} : es esta en mA/cm², y R_p en Ohm·cm² [22].

2.6 Pruebas mecánicas

Para medir las propiedades mecánicas de los materiales que se definen como la forma en que un material soporta fuerzas aplicadas, incluyendo de tensión, compresión, impacto, cíclicas (de fatiga) o fuerzas a altas temperaturas, se utilizan los ensayos destructivos, los cuales determinan las características mecánicas de los materiales en condiciones de esfuerzo y deformación de las piezas que estarán sometidos durante su funcionamiento real.

El ensayo destructivo es aquel en donde la pieza que se inspecciona puede experimentar desde una leve marca, una deformación permanente o incluso una ruptura parcial o total, dependiendo del tipo de ensayo que se le realice [23, 24]. Las propiedades principales que pueden ser determinadas mediante estos ensayos son las siguientes:

- Dureza
- Tenacidad
- Fragilidad
- Cohesión
- Elasticidad o ductilidad
- Plasticidad o deformación plástica
- Resistencia última de tensión
- Resistencia a la Fatiga.

2.5.2 Agrietamiento por corrosión y esfuerzo (Stress Corrosion Cracking (SCC))

El agrietamiento por corrosión y esfuerzo es un término utilizado para describir fallas de servicio en materiales de ingeniería [25], se refiere al agrietamiento causado por la presencia simultánea de esfuerzo y un medio corrosivo específico. Muchos investigadores han clasificado todas las fallas de agrietamiento que ocurren en medios corrosivos como agrietamiento asistido por corrosión y tensión, incluidas las fallas debidas a la fragilización por hidrógeno [26].

El agrietamiento es el modo más común de falla total de un material, este mecanismo de falla es de los más peligrosos ya que la fractura puede ocurrir instantáneamente y sin previo aviso. Los ambientes altamente corrosivos agravan el problema del agrietamiento y aceleran la velocidad de falla. El agrietamiento asistido por el ambiente (EAC, por sus siglas en inglés) es un término genérico utilizado para describir varios mecanismos de este fenómeno.

Se clasifican en tres formas diferentes:

- 1) Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos /Stress Corrosion Cracking (SCC)
- 2) Fatiga por corrosión (FC)
- 3) Fragilización por hidrógeno (FH)

Las tres formas de corrosión pueden ser de naturaleza muy similar a pesar de algunas diferencias fundamentales [25]. La corrosión bajo esfuerzo se define ligeramente diferente en varias fuentes: Jones define el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos como un término utilizado para describir fallas de servicio en materiales de ingeniería que ocurre por propagación lenta de grietas inducida por el medio ambiente y carga aplicada [3]. El laboratorio nacional de física del Reino Unido menciona que el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo podría definirse como el agrietamiento debido a un proceso que involucra corrosión conjunta y deformación de un material debido a tensiones residuales o aplicadas [27].

A pesar de la diferencia en las definiciones, existe un requisito en común para la aparición del SCC, tres factores esenciales deben suceder simultáneamente como se muestra en la Figura 2.7 [25]. Un material susceptible, un ambiente corrosivo y una superficie bajo esfuerzo.

El esfuerzo requerido para causar SCC es de gran preocupación en metales resistentes a la corrosión expuestos a entornos corrosivos y generalmente está por debajo del límite elástico de un metal. Los ambientes que causan SCC son generalmente de características acuosas, y pueden ser capas condensadas de humedad o soluciones en general.

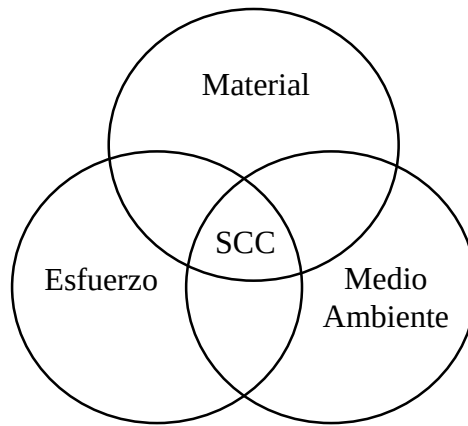


Figura 2.7 Factores que producen la SCC [25].

2.5.2.1 Combinaciones específicas de metal y ambiente

El SCC no es un proceso inevitable. Para la mayoría de los metales, en la mayoría de los entornos, no ocurrirá. Por lo tanto, se pueden identificar las combinaciones específicas entre, esfuerzo, metal y medio ambiente que están sujetas al fenómeno.

2.5.2.2 Efecto de la resistencia de los materiales en la resistencia al agrietamiento por corrosión y esfuerzo

Se ha mal entendido como un aumento en la resistencia de los materiales, como un aumento en la susceptibilidad a la resistencia al agrietamiento por corrosión y esfuerzo, sin embargo, hay pocas reglas que gobiernen la influencia de la resistencia del material en la susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo [27]. Ejemplo, para el proceso de fragilización por hidrógeno, una alta resistencia aumenta la susceptibilidad del material. Sin embargo, el proceso de agrietamiento por corrosión y esfuerzo a partir de la deformación plástica en la punta de la grieta, será más fácil para materiales de menor resistencia [25].

2.5.2.3 Efecto del tratamiento térmico en la resistencia al agrietamiento por corrosión y esfuerzo

Los cambios en los procesos de tratamiento térmico de una aleación pueden cambiar su sensibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo, el modo de fractura, inclusive el mecanismo de fractura. Por ejemplo, los aceros inoxidable austeníticos sufren del SCC transgranular en soluciones de cloruros, sin embargo, en aceros tratados térmicamente de manera adecuada, el modo de falla en el SCC podría presentarse de cambiar de forma intergranular a transgranular, si se lamina la misma

aleación, debido a que se formará una proporción de martensita inducida por la deformación. Esto es, por la combinación de una alta resistencia del material endurecido por trabajado mecánico y el ambiente, conduciendo a una susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno [25, 28, 29].

2.5.3 Ensayo de dureza

La dureza es definida como la resistencia que opone un material a ser penetrado por un cuerpo más duro, y esta micropenetración se realiza mediante una punta, este ensayo es de alto rendimiento no destruye la muestra y es particularmente útil para evaluar propiedades de los diferentes componentes microestructurales del material.

Los métodos existentes para la medición de la dureza se distinguen por la forma de la herramienta empleada (penetrador o indentador), por las condiciones de aplicación de la carga y por la propia forma de calcular la dureza. La elección adecuada del método para determinar la dureza depende de los siguientes factores: tipo, dimensiones de la muestra, y espesor de la misma, hay diferentes formas que varían en función de los resultados que se esperan conseguir, se pueden diferenciar los siguientes tres métodos [23]:

1. Por la reacción elástica de los cuerpos que se ensayan al dejar caer sobre dicho cuerpo un metal duro.
2. Por la resistencia que oponen los cuerpos a ser rayados por otros más duros.
3. Por la resistencia que oponen los cuerpos a dejarse penetrar por otros más duros.

2.5.3.1 Microdureza Vickers

Consiste en una máquina acoplada a un microscopio de medición que soporta la probeta permitiendo un contacto gradual y suave entre esta y el penetrador, bajo una carga predeterminada (para la pieza de In 625 se aplicó una carga de 5 kg) y durante un periodo de tiempo dado (15 s), el cuerpo del penetrador tiene forma de pirámide cuadrangular de diamante, cuyo ángulo en el vértice es de 136° . El valor de la dureza es calculado relacionando la fuerza de aplicación sobre la superficie de la impresión en el material en que se midió [24].

2.6 Ensayos no destructivos

La evaluación no destructiva END o NDE por sus siglas en inglés (Nondestructive Evaluation), utiliza diferentes principios físicos en diferentes métodos de prueba que son utilizados para

examinar, inspeccionar una pieza, material o sistema sin afectar su integridad microestructural, en aplicaciones industriales es común utilizar estas pruebas para determinar la presencia de defectos o discontinuidades, pero actualmente se hacen esfuerzos para relacionar alguna variables no destructiva a características microestructurales como el tamaño, la composición química de la aleación, dureza, tamaño de grano que pueden tener efecto sobre su rendimiento y operación. Cabe mencionar que toda END realizada a un objeto no altera permanentemente sus propiedades físicas, químicas, mecánicas o dimensionales, ya que algunas investigaciones de materiales implican tomar una muestra de la pieza inspeccionada para realizar pruebas que son intrínsecamente destructivas [30-32].

En los ensayos no destructivos el material de ensayo se somete a la acción de ciertos fenómenos físicos, debido a que se fundamentan principalmente en principios de física que se relacionan con las propiedades físicas de los materiales ensayados, estos fenómenos hacen que la energía fluya bajo diferentes formas a través del material. Las heterogeneidades y discontinuidades provocan anomalías en el flujo de esa energía (distorsión, reflexión, absorción, etc.) que se detectan desde el interior de la muestra [33].

Las pruebas no destructivas son una tecnología valiosa que puede proporcionar información sobre el estado del objeto que se examina. Las técnicas no destructivas empleadas en este proyecto fueron: ultrasonido, potencial termoeléctrico.

2.6.1 Ultrasonido

Una técnica no destructiva volumétrica importante son las pruebas ultrasónicas de materiales, que utilizan vibraciones mecánicas con frecuencia por arriba de 20 kHz y que se propagan en un medio físico. Estas vibraciones son imperceptibles para el oído humano y está compuesta por oscilaciones de las partículas discretas de un material [34].

El uso más común de los ensayos ultrasónicos es la detección de discontinuidades (defectos) en los cuales las vibraciones se reflejan. En aplicaciones de caracterización de materiales, el ultrasonido se emplea en rangos de frecuencia que van desde los 100 Hz hasta frecuencias del orden de los 100 MHz. Las ondas ultrasónicas tienen la propiedad de propagarse en los materiales y ser reflejadas parcialmente por discontinuidades o totalmente en sus fronteras, por lo que es ideal para detectar discontinuidades (defectos) u otras imperfecciones (grietas) en componentes que han estado en servicio durante un periodo de tiempo largos.

Recientemente, se han incrementado los esfuerzos para desarrollar y perfeccionar algunas técnicas no destructivas con la intención de monitorear *in situ* procesos de fabricación de materiales (soldaduras, laminación/forja, tratamientos térmicos) y con ello, evaluar la integridad de los materiales, también para evaluar los materiales que se encuentran en servicio y en condiciones atmosféricas muy demandantes.

De forma general la teoría predice que existen diferentes tipos de ondas que se pueden propagar en forma volumétrica, o en la superficie libre de un material:

- 1) *Ondas longitudinales o de presión*: se caracterizan porque las partículas del material vibran (polarizan) en la misma dirección en la que la onda ultrasónica se propaga. Es tipo de onda puede propagarse en sólidos y líquidos, estas ondas son empleadas en la caracterización de materiales, en la medición de espesores y detección de discontinuidades.

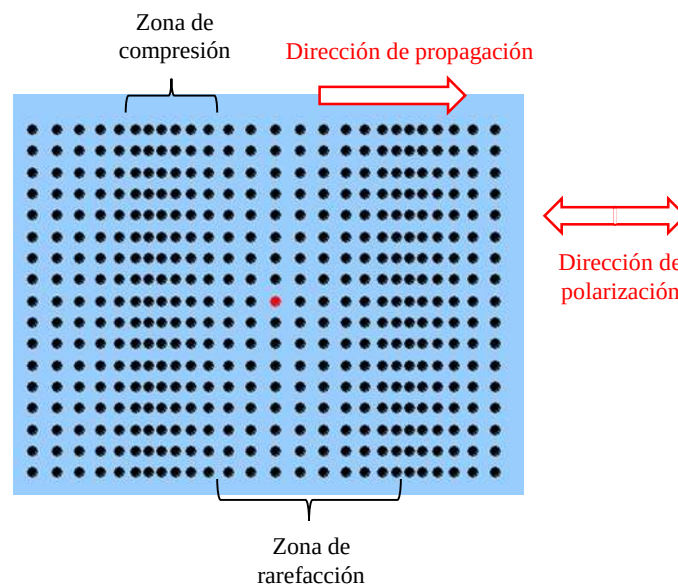


Figura 2.8 Representación esquemática de partículas en una onda longitudinal [35].

- 2) *Ondas de corte o transversales*: se caracterizan porque las partículas del material vibren transversalmente a la dirección en la que la onda ultrasónica se propaga.

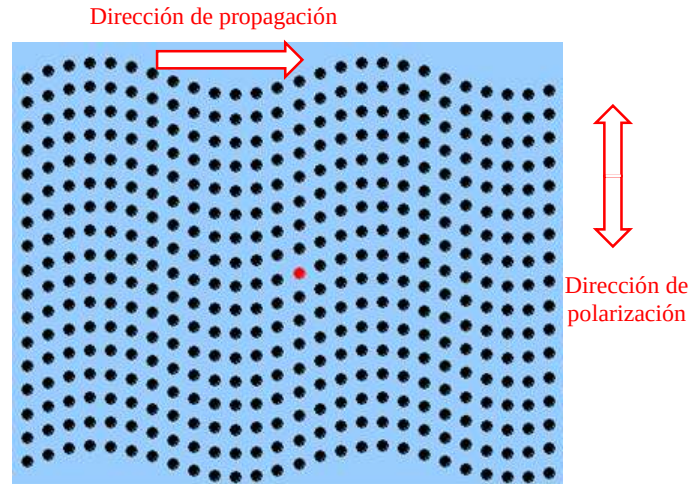


Figura 2.9 Representación esquemática de partículas en una onda de corte [35].

Estas ondas se propagan aproximadamente a la mitad de la velocidad de la onda longitudinal y no pueden propagarse en líquidos. En medios anisotrópicos estas dos ondas, generalmente no son modos puros, es decir que su velocidad dependen de la dirección en la que se propaga [36, 37].

2.6.2 Velocidad ultrasónica

En un medio isotrópico, la velocidad de onda o velocidad de propagación c es constante en todas las direcciones del material. La velocidad ultrasónica se correlaciona directamente a la densidad ρ del material y a su módulo elástico E a través de la fórmula:

$$c = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad [35]. \quad (6)$$

2.6.3 Atenuación ultrasónica

Es causada por la interacción de la onda ultrasónica con la microestructura del material conforme la onda ultrasónica se propaga una distancia en este. La atenuación ultrasónica en materiales se representa a través de un coeficiente llamado coeficiente de atenuación con unidades de dB por unidad de longitud (por ejemplo, en dB/mm o Neper/mm). En la pérdida de energía intervienen principalmente dos mecanismos: 1) la dispersión (α_d) que principalmente ocurre en materiales policristalino. Aquí, en esta pérdida intervienen dos factores: i) en los límites de grano, debido a esto, la onda sufre fenómeno de *reflexión/transmisión* en la interfase de estos y ii) también sufre desviación localizada en su dirección de propagación debido a la anisotropía local de los granos.

2) El mecanismo de absorción (α_a) se presenta cuando la onda acústica viaja en el material y la energía acústica al propagarse en este y se transforma en calor. Es una perdida irreversible debido a que el calor se disipa en el medio. El coeficiente de atenuación puede ser representado como la suma de los coeficientes de absorción y dispersión como: $\alpha = \alpha_a + \alpha_d$.

En materiales policristalinos la perdida por absorción es muy pequeña y puede despreciarse por lo que la atenuación por dispersión es mayor. La medición de la atenuación es usada generalmente para predecir el tamaño de grano ya que este es un factor muy importante en la dispersión y generalmente a mayor tamaño de grano mayor es el coeficiente.

El coeficiente de atenuación ultrasónica se puede obtener mediante mediciones experimentales usando la técnica de pulso-eco en su modo de contacto o en inmersión. En la Figura 2.10 se muestra en forma esquemática un arreglo experimental para la medición de la atenuación de ondas longitudinales.

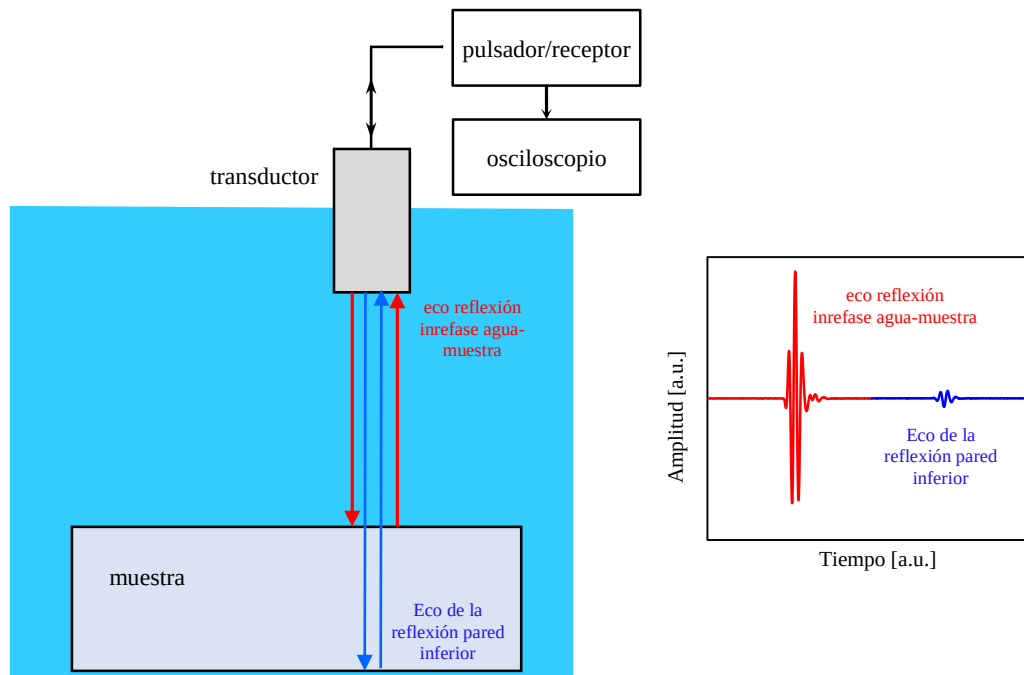


Figura 2.10 Representación esquemática de la técnica de pulso-eco en modo inmersión para la medición de atenuación ultrasónica [35].

Para la medición experimental se necesitan las amplitudes de voltaje de las señales ultrasónicas de tal forma que el coeficiente de atenuación α se obtiene de:

$$\alpha = \frac{20}{d} \log \frac{E_1}{E_2} \quad (7)$$

Donde, E_1 es el voltaje del primer eco, E_2 es el voltaje del segundo eco y d es el doble del espesor (distancia de propagación de la onda)[35].

Al viajar por el material la onda ultrasónica interactúa con la microestructura en donde se da una reflexión en las fronteras de grano producto de la diferencia en impedancia acústica de los granos por lo que la onda se dispersa en diferentes direcciones dándose una pérdida de la señal ultrasónica como se muestra en la Figura 2.11

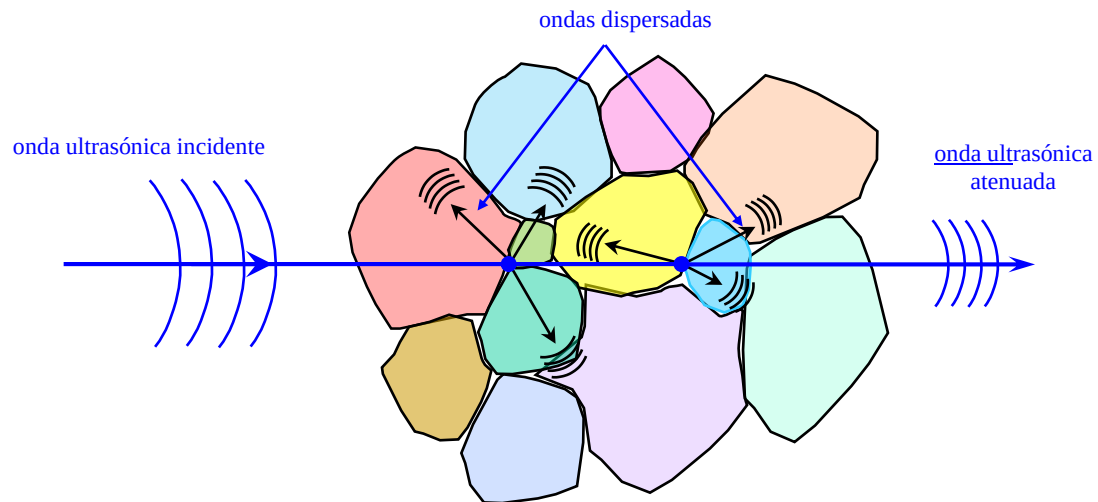


Figura 2.11 Representación esquemática del fenómeno de dispersión de la onda ultrasónica en la frontera de grano [35].

La atenuación inducida por dispersión aumenta conforme la frecuencia aumenta. La teoría predice tres regiones de atenuación las cuales están separadas de acuerdo al mecanismo pérdida de energía que gobierna. En ensayos no destructivos la *región de baja frecuencia o región de Rayleigh* es la más importante ya que abarca el rango de frecuencia de la mayor parte de los ensayos ultrasónicos en función del tamaño de grano. La Tabla 2.1 muestra los coeficientes de atenuación en las tres regiones del coeficiente de atenuación y su relación con el tamaño de grano.

Tabla 2.1 Relación entre los coeficientes de atenuación ultrasónica, la longitud de onda y el tamaño de grano para sólidos elásticos policristalinos.

Relación de longitud de onda a diámetro del grano	Mecanismo de atenuación	Coeficiente de atenuación
$\lambda \gg D$	Dispersión de Rayleigh	$\alpha = \Delta^2 D^3 f^4$
$\lambda \cong D$	Estocástica	$\alpha = \Delta^2 D f^2$
$\lambda \ll D$	Geométrica	$\alpha = \Delta^2 D^{-1}$

La relación entre los coeficientes de atenuación ultrasónica, la longitud de onda y el tamaño de grano para sólidos elásticos policristalinos fue demostrada por F. E. Stanke y G. S. Kino [38] en su *teoría unificada para la propagación de ondas elásticas en materiales policristalinos*, los autores utilizaron técnicas estadísticas de tamaño de grano y frecuencia ultrasónica para obtener la atenuación inducida por dispersión como función de la frecuencia sin asumir ninguna relación de tamaño de grano y longitud de onda. En su teoría, Stanke y Kino toman en cuenta la anisotropía de granos en forma individual y usan una función de auto correlación para caracterizar la geometría de los granos. Se asume que un material policristalino está formado de granos discretos, cada uno de ellos con una estructura cristalina regular. Las propiedades elásticas de los granos son anisotrópicas con respecto a los granos vecinos y sus ejes cristalográficos orientados en forma aleatoria con respecto a ejes fijos de laboratorio.

Stanke y Kino [38] realizaron cálculos numéricos complejos para materiales que tienen granos sin textura, equiaxiales y que tienen simetría cúbica.

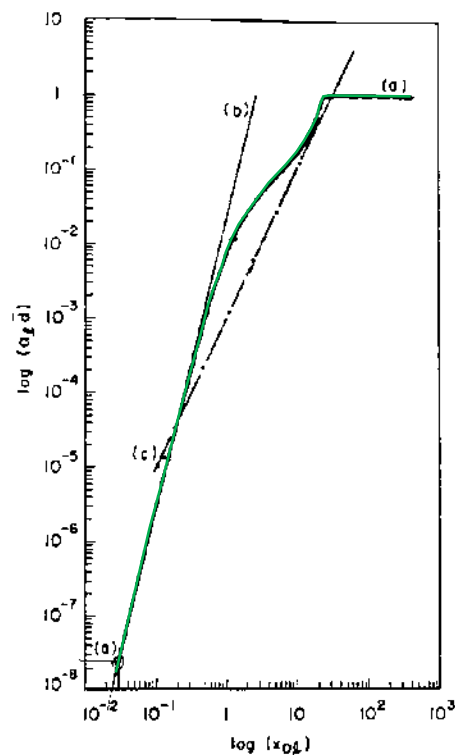


Figura 2.12 Coeficiente normalizado de atenuación para ondas longitudinales propagándose en hierro policristalino para: (a) teoría unificada (rojo), (b) límite de Rayleigh, (c) asíntota estocástica [38].

Sus cálculos son consistentes con cálculos previos hechos por otros autores en la región de Rayleigh, Estocástica y geométrica, la solución del modelo para determinar el coeficiente de atenuación para hierro se muestra en la Figura 2.12 (línea verde), en ella se indican las tres regiones de dispersión (Tabla 2.2) que caracterizan la propagación de ondas elásticas en sólidos policristalinos.

2.6.4 Potencial termoeléctrico

Las mediciones de potencial termoeléctrico han sido utilizadas como un método eficaz para evaluar el estado metalúrgico de diversas aleaciones [39]. La termoelectricidad es considerada como una rama de la termodinámica que es paralela a la de la electricidad en donde se estudian fenómenos en los que interviene el calor y la electricidad, el fenómeno que más se conoce es el de la generación de electricidad mediante la aplicación de calor en la unión de dos materiales diferentes, a este fenómeno se le conoce como efecto Seebeck [40].

2.6.4.1 Efecto termoeléctrico o efecto Seebeck

El efecto termoeléctrico tiene una serie de fenómenos muy interesantes, de los cuales algunos pueden explotarse para ensayos no destructivos y caracterización de materiales. Todos los métodos termoeléctricos que existen se basan en el efecto Seebeck [39].

El efecto Seebeck es un fenómeno que consiste en la generación de energía eléctrica a partir de la diferencia de temperatura que existe entre dos metales distintos, cuando se calienta un conductor en un extremo, los electrones de la unión que está caliente se encuentran excitados por lo tanto incrementarán su energía con respecto a los de la unión fría, creando con ellos una situación de desequilibrio. Los electrones de la unión caliente fluirán a la parte fría (temperatura ambiente) en donde disminuirá su energía. Este flujo de electrones genera una diferencia de potencial que continuará existiendo hasta que se llegue un estado de equilibrio dinámico entre los electrones que fluyen por el gradiente de temperaturas de la unión caliente a la fría y la repulsión electrostática debido al exceso de carga negativa de la unión fría [40, 41].

Para determinar el potencial termoeléctrico (PTE) de los materiales, se utiliza un sensor con dos puntas a temperaturas distintas, uno a temperatura ambiente denominado punta fría y el otro con temperatura elevada denominado punta caliente, ambas puntas se colocan en contacto con la muestra de tal manera que interactúan con la estructura electrónica de esta, como lo muestra el diagrama esquemático de la Figura 2.13. La medición de esta diferencia de potencial producido por la

diferencia de temperaturas, hacen posible conocer el potencial termoeléctrico (PTE) de la muestra utilizando la siguiente relación:

$$S_{muestra} - S_{referencia} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (8)$$

Donde, $S_{referencia}$ es el potencial termoeléctrico conocido de un material, ΔV es la diferencia de voltaje medida, ΔT es la diferencia de temperatura entre los dos electrodos. Las unidades en que se mide el coeficiente de potencial termoeléctrico es de $\mu V/^{\circ}C$. Debido a que es una técnica de contacto, para determinar la precisión en la medición es necesario realizar un número grande de mediciones. En la figura 2.13 se muestra un diagrama de PTE [39].

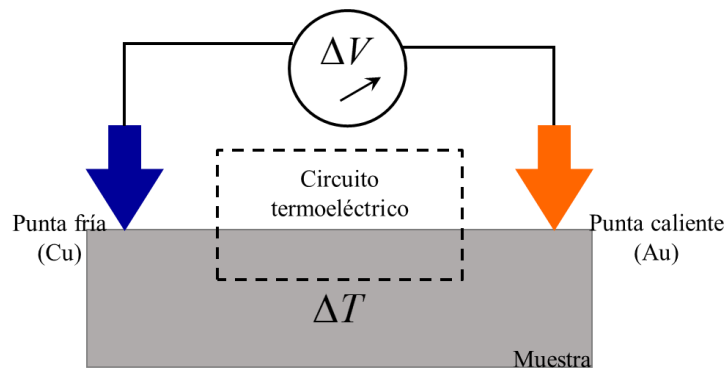


Figura 2.13 Diagrama esquemático de medición termoeléctrica convencional con sonda de doble punta como forma más utilizada en la caracterización de ensayos no destructivos [39].

2.7 Estado del arte

M.A. Shaikh y col. [2], midieron la dureza a muestras de 1 x 1 x 3 mm de espesor de Inconel 625, primero realizaron un tratamiento térmico de solubilizado a 1200 °C durante una hora, templaron en agua después realizaron tratamiento térmico de envejecimiento a tres temperaturas diferentes (625, 700 y 760 °C) con intervalos de tiempo que van de 1 hasta 335 h. En la Figura 2.14 se muestran las curvas de dureza obtenidas en donde encontraron que el endurecimiento máximo ocurre antes a 760 °C que, a 700 °C, la dureza máxima es mayor a 700 °C que a 760 °C.

A 700 °C han observado precipitados γ' además de precipitados γ'' .

Ellos describen sus resultados en términos de precipitación, en donde por medio de MEB se reveló la presencia de precipitados en especímenes envejecidos a 760 °C durante más tiempo. Los precipitados encontrados en muestras envejecidas a 700 °C son ricos en Ni, Nb y Mo, son precipitados γ'' del tipo $\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Mo})$, encontraron también que la nucleación tiene lugar de forma heterogénea en dislocaciones y fallas de apilamiento y que los formadores de γ' y γ'' dependen de la cantidad de elemento de aleación (Al, Ti, Nb y Mo) respectivamente.

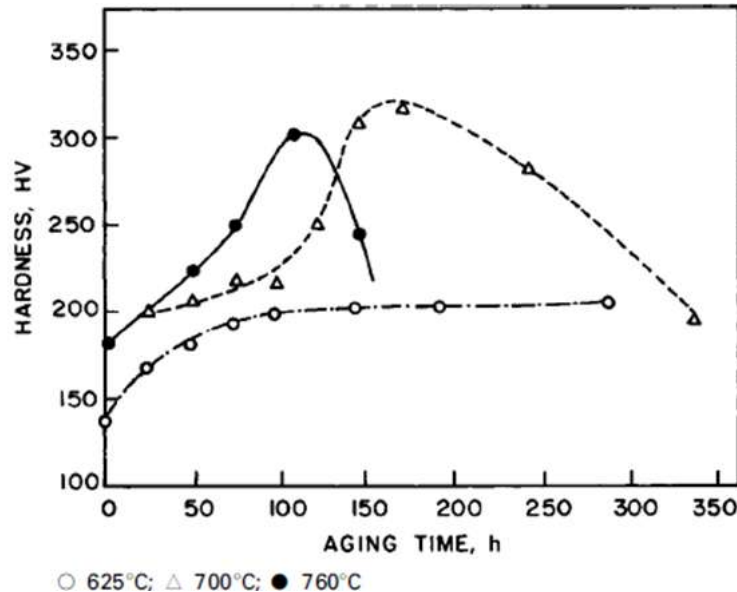


Figura 2.14 Dureza Vickers de Inconel 625 en función del tiempo de envejecimiento a tres diferentes temperaturas dadas [2].

Lorena Mataveli Suave *et. al.* [42], Estudiaron la evolución microestructural que se produce tras el envejecimiento térmico de la aleación Inconel 625 en un rango de temperatura de (550 °C a 900 °C) y para duraciones de 2000 h. Observaron que los dominios de precipitación de γ'' son (550 °C a 750 °C) y δ son (650 °C a 900 °C) respectivamente y que el inicio del crecimiento de grano va acompañado de un aumento en el índice de textura. En la Figura 2.15 a) y b) se muestran micrografías de MEB a diferente magnificación en condición de recepción se observan carburos primarios aislados (flecha blanca) y carburos secundarios intragranulares, así como en los límites de grano, en la Figura 2.15 c) se muestra una imagen por medio del Análisis de EBSD en donde se observan las fronteras de grano (color negro) y las maclas que tiene el material (color rojo), por último en la Figura 2.15 d) muestran la distribución del tamaño de grano.

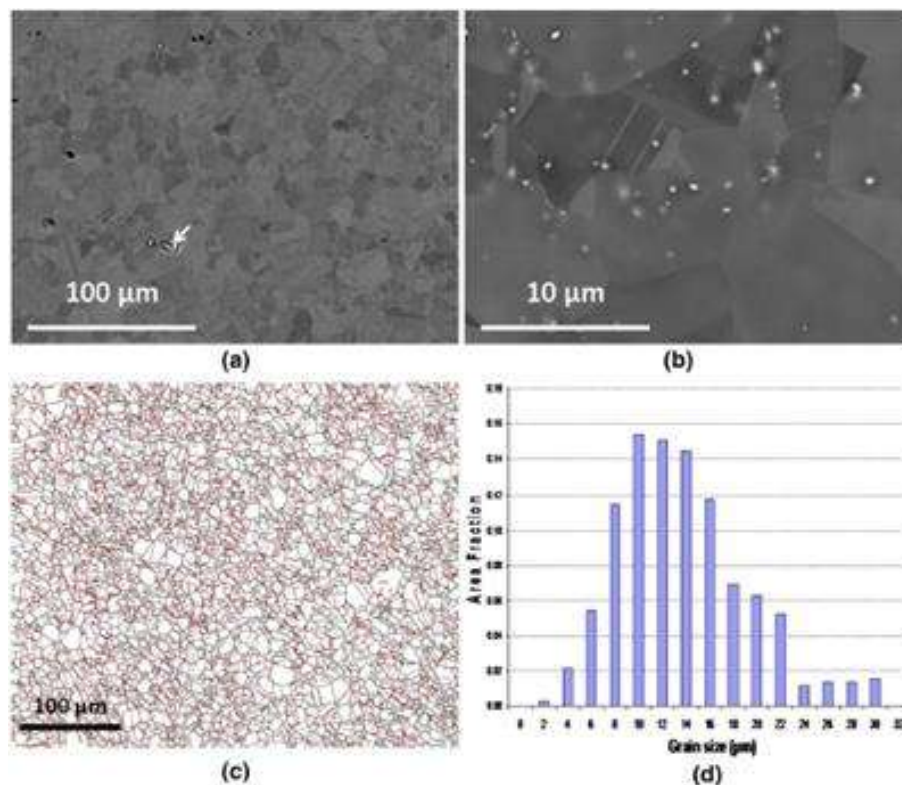


Figura 2.15 (a-b) Imágenes SEM a diferentes magnificaciones de la aleación Inconel 625 en condición de recepción, la flecha blanca en (a) resalta un carburo primario (c) Análisis EBSD de fronteras de grano (negro) y twins (rojo), (d) Distribución del tamaño de grano [42].

H. Kim *et. al.* [43], investigaron el agrietamiento por corrosión y esfuerzo de la aleación 625 en una solución acuosa de pH 2 a temperaturas altas de 300 °C a 426 °C y alta presión (24.1 MPa) para comprender el comportamiento de la corrosión en agua supercrítica. Encontraron que el agrietamiento por corrosión y esfuerzo proviene de la estabilidad química de los elementos, esto produce una capa de óxido inestable donde el Ni se disuelve selectivamente y el Cr forma compuestos estables. Encontraron que su crecimiento es preferente a lo largo de los límites de grano donde se desarrolla el agrietamiento por corrosión y esfuerzo durante los ciclos operativos. Además, mencionan que, como resultado de la estructura defectuosa de la capa de óxidos inestables, la difusividad del Ni es más rápida. El SCC a temperatura supercrítica proviene del ataque químico directo de las moléculas asociadas de ácido clorhídrico (HCl). Hacen mención que en la solución de pH 2 HCl a alta temperatura, el SCC se desarrolla a lo largo de los límites de grano de la aleación, como se presenta en la Figura 2.16.

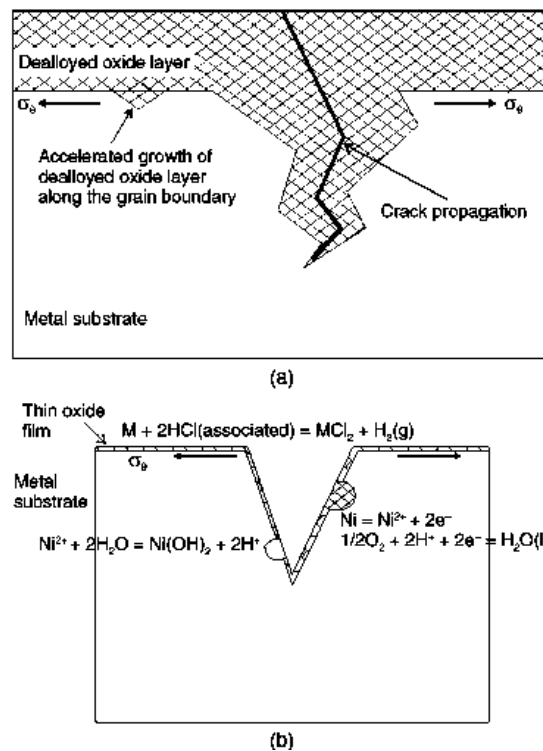


Figura 2.16 Esquemas del SCC (a) temperatura subcrítica y (b) temperatura supercrítica [43].

Sennour y colaboradores [44] utilizaron técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) para investigar el agrietamiento por corrosión y esfuerzos en una aleación de Inconel 600.

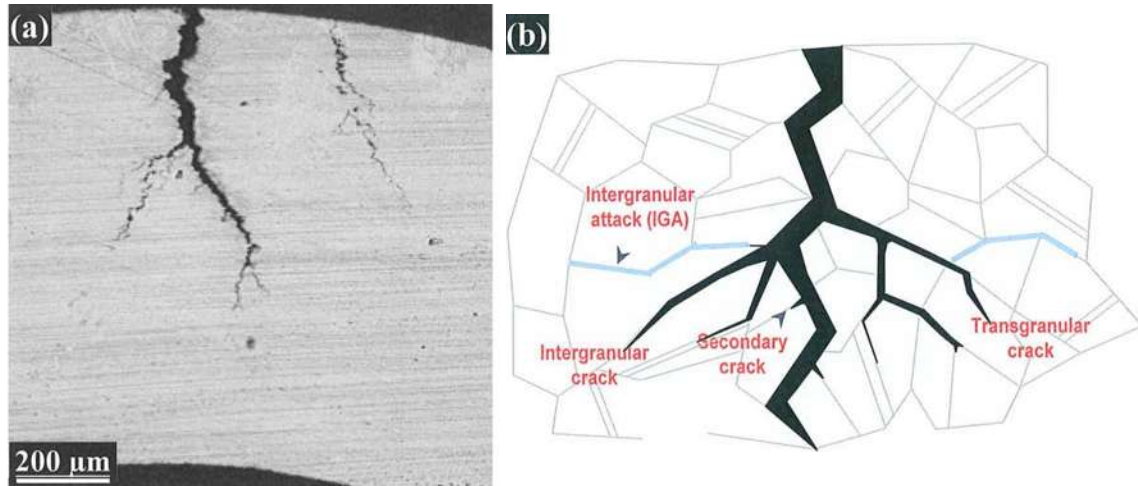


Figura 2.17 a) Micrografía de microscopio óptico obtenida en la sección transversal de In600 después del ensayo de doblez donde se aprecia agrietamiento extensivo y (b) Descripción esquemática de corrosión intergranular además de diferentes tipos de grietas [44].

Usando imágenes de alta resolución y métodos de análisis químicos para caracterizar óxidos ultrafinos en tamaño que estaban presentes dentro de las grietas y ataque intergranular a nivel de nanoescala. También encontraron que la deformación puede promover cinética de transporte y formación de óxidos al aumentar el número de dislocaciones.

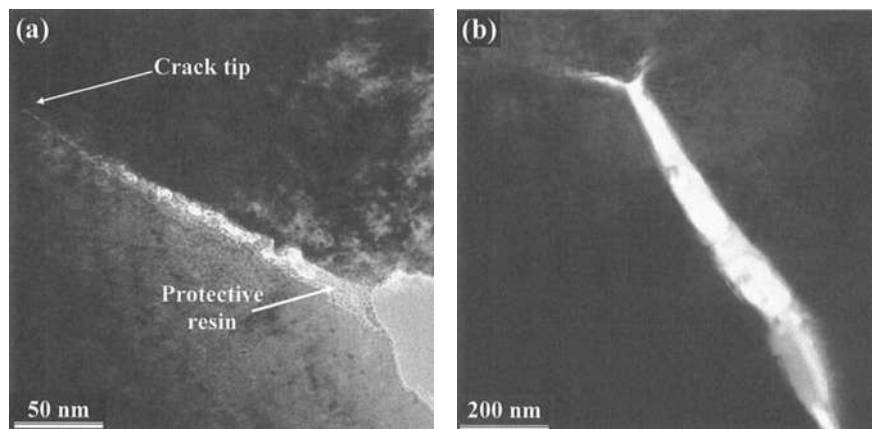


Figura 2.18 (a) Micrografía de TEM que muestra la grieta principal a principal crack (grieta 1) y (b) grieta principal aplastada en puntos triples (grieta 2) [44].

Emmanuel P. Papadakis [45], Realizó mediciones de atenuación ultrasónica en productos de transformación perlíticos más ferríticos, bainíticos y martensíticos en acero SAE 4150, Figura 2.19.

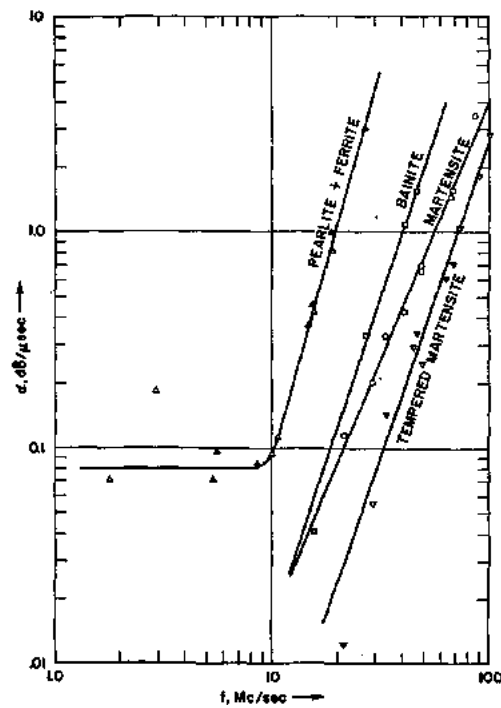


Figura 2.19 Atenuación de ondas ultrasónicas longitudinales versus frecuencia con microestructura como parámetro. Los datos se corrigieron por difracción [45].

Christopher M. Kube [46] utilizó las predicciones del modelo de Stanke y Kino [38] y las comparó a mediciones experimentales halladas en la literatura, también validó sus cálculos y los comparó con otros modelos teóricos. En la Figura 2.20 (a), se presentan algunos de los modelos teóricos que encontró en la literatura. Encontró que algunos los modelos teóricos proveen resultados de cálculos del coeficiente de atenuación que coinciden en forma cualitativa, pero otros modelos tienden a sobre estimar los valores de atenuación encontrados en la literatura.

La Figura 2.20 (b) muestra los cálculos numéricos hechos por el autor usando la teoría de Stanke y Kino [38] junto con un solo punto experimental de atenuación, en ella se observa un mejor ajuste entre el modelo propuesto y los datos experimentales. El autor concluye que el modelo pueda ser aplicado en aplicaciones en tiempo real en la fabricación o procesamiento de metales.

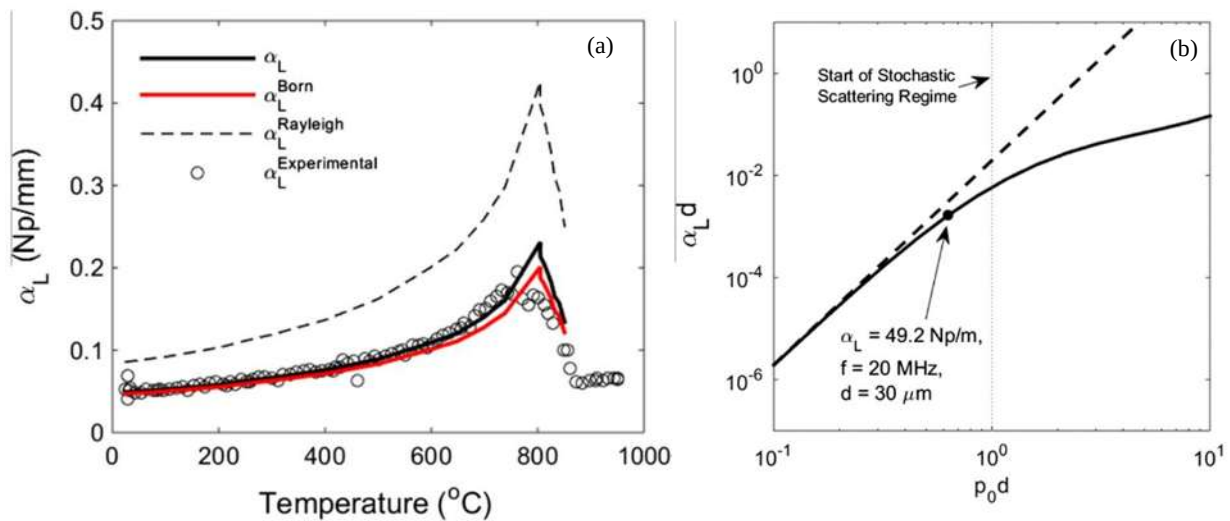


Figura 2.20 Comparación de resultados experimentales del coeficiente de atenuación (α_l) longitudinal medido y modelos teóricos en función de la temperatura de autenticación. (b) Modelo propuesto para coeficiente de atenuación (línea continua) y el modelo de atenuación de Rayleigh (línea interrumpida) en función del número de onda normalizado ($p_0 d$) para acero 550. (El punto de datos experimentales corresponde a $\alpha_l = 49.2$ Np/mm) [46].

CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

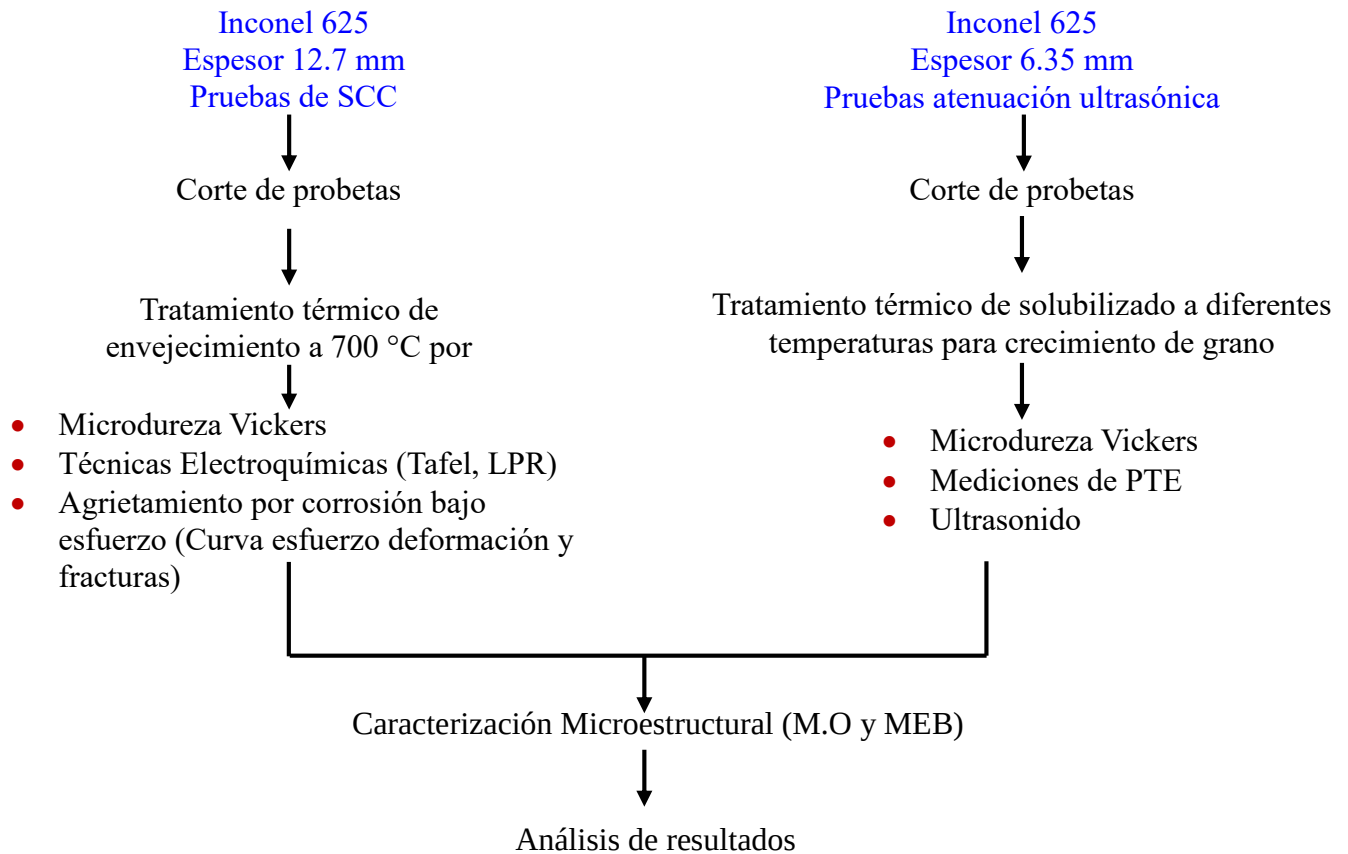


Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología experimental

3.1 Material

Para llevar a cabo esta investigación se emplearon diversos tipos de probetas de extraídas de placas una súper aleación de Inconel 625 con espesores de 0.5 in (12.7 mm) probetas para envejecimiento térmico y pruebas de corrosión y esfuerzo y 0.25 in (6.35 mm) probetas para mediciones de atenuación y velocidad ultrasónica. De acuerdo con el certificado de calidad proporcionado con el proveedor, el historial termo mecánico de la aleación tal como se recibió se describe como placa laminada en caliente, recocida y decapada, dicha placa fue manufacturada por ATI flat rolled products (Washington, Pensilvania) con identificación “heat” 529912-02. La composición química que reporta el fabricante y el análisis químico se realizó por Espectroscopia de Emisión Óptica (chispa) se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición química de la súper aleación Inconel 625 en condición de recepción [% en peso].

Placa de 12.7 mm:

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Al	Mo	Cu	Nb	Ta	Ti	Co	Fe
Fab.	0.06	0.35	0.009	<0.001	0.17	22.53	60.18	0.9	8.27	0.07	3.46	0.002	0.20	0.11	4.40
IIM²	0.059	0.391	<0.0010	<0.010	0.257	21.87	61.15	0.152	7.149	0.097	3.389	0.067	0.253	0.113	4.45

Placa de 6.35 mm:

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Al	Mo	Cu	Nb	Ta	Ti	Co	Fe
Fab.	0.06	0.31	0.002	<0.001	0.14	21.92	60.99	0.11	8.35	0.7	3.43	0.01	0.18	.04	4.39
IIM²	0.089	0.344	<0.001	<0.010	0.234	21.73	61.27	0.126	7.493	0.096	3.413	0.065	0.234	0.09	4.42

3.2 Caracterización microestructural

Para efectos de realizar la caracterización microestructural en la placa de la aleación Inconel 625 de ½ y ¼ de pulgada, se cortaron probetas con un área de 1 cm²; Las probetas fueron desbastadas de forma progresiva con lija de carburo de silicio desde un tamaño de malla de 80 hasta 2000, moviendo la pieza 90° en cada cambio de lija. Posteriormente se realizó pulido espejo con paño y suspensión de partículas de alúmina de 0.3 µm. Las probetas pulidas a espejo se enjuagaron con agua destilada y alcohol para ser secadas con aire caliente y almacenadas en un contenedor para su uso posterior. Se realizó un ataque químico para revelar la microestructura de la aleación, utilizando

un reactivo químico conocido como agua regia [47]; el cual se preparó con 15 ml de ácido clorhídrico HCl y 10 ml de ácido nítrico HNO₃. En un vaso de precipitados se colocó la solución, la parte pulida de la pieza fue sumergida en el ácido durante 30 segundos, en este tiempo con ayuda de unas pinzas la pieza se movió de izquierda a derecha, una vez pasado el tiempo se sacó del ácido, se enjuagó con agua destilada y alcohol para ser secadas con aire caliente. Se observó la microestructura en el microscopio óptico (MO) y en el microscopio electrónico de barrido (MEB), la cual se denominó como Material Base (MB).

3.2.1 Microscopia óptica (MO)

Se tomaron imágenes a magnificaciones de 5, 10, 20, 50 y 100 X para cada una de las probetas, con un microscopio óptico de la marca Carl Zeiss equipado con software, para un posterior análisis. Los parámetros que se determinaron mediante el software del microscopio fueron tamaño de grano y distribución de partículas.

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El análisis de las probetas se llevó a cabo mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de la marca JEOL modelo JSM-7600F operando a 5 y 15 kV, con el propósito de identificar la precipitación de las fases presentes en las muestras, así mismo se realizaron mapeos y análisis puntuales en zonas de interés.

3.3 Tratamiento térmicos

3.3.1 Tratamiento térmico de envejecido

En muestras de la aleación In 625 de 0.5 in (1.27 cm) de espesor, se le realizó tratamiento térmico de envejecido, esta aleación presenta un endurecimiento por precipitación, en base al diagrama TTP en la Figura 2.5. Para el tratamiento térmico de envejecido las dimensiones de las muestras fueron de 1cm × 1 cm × 1.27 cm y consistió en mantener una temperatura constante de 700 °C durante 10, 90, 216 y 503 horas, seguido de un temple. La rampa de calentamiento fue de 20 °C/min hasta llegar a la temperatura establecida lo anterior se realizó en un horno programable marca Termolyne, Thermo scientific modelo No. F48055-60 y el medio de enfriamiento utilizado fue agua a temperatura ambiente como se muestra en la Figura 3.2.

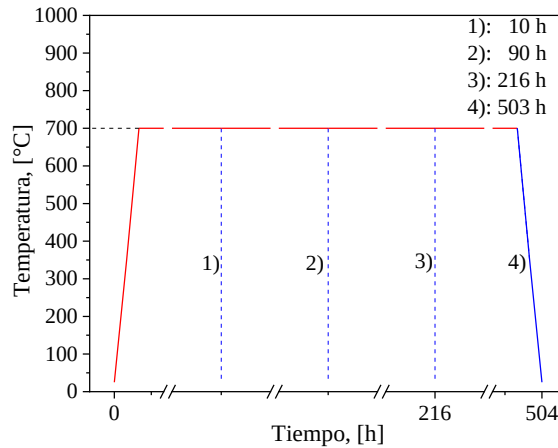


Figura 3.2 Rampa de calentamiento del tratamiento térmico de envejecimiento a 700 °C.

3.3.2 Tratamiento térmico de solubilizado para crecimiento de grano

Para medir mediante atenuación ultrasónica los cambios en el tamaño de grano producidos por tratamientos térmicos de solubilizado, se obtuvieron 4 muestras de dimensiones $3 \times 4 \times 0.65 \text{ cm}^3$ cada una de la placa de la aleación In 625. Para ello, una muestra denominada Metal Base MB no se le trató térmicamente y se dejó para tenerla como referencia, las muestras restantes se trataron térmicamente a 950, otra 1000 y 1100 °C respectivamente por 2 horas cada una.

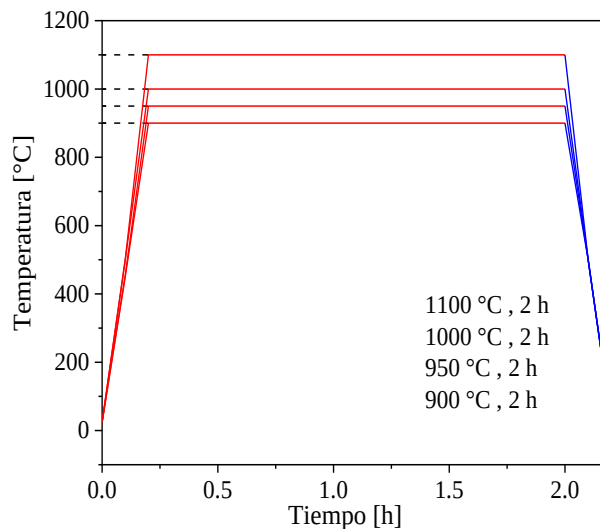


Figura 3.3 Rampa de calentamiento del tratamiento térmico de solubilizado para crecimiento de grano con temperatura variable y tiempo constante.

La rampa de calentamiento fue de 20 °C/ min hasta llegar a la temperatura establecida lo anterior se realizó en un horno programable marca Termolyne, Thermo scientific modelo No. F48055-60 y

el medio de enfriamiento utilizado fue temple en agua como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.3.

3.4 Caracterización mecánica (destructiva)

3.4.1 Ensayo de microdureza Vickers

Como complemento a las técnicas de caracterización microestructural, se llevaron a cabo ensayos de microdureza con la finalidad de evaluar los cambios microestructurales haciendo uso de un microdurómetro Vickers de la marca Mintuyo modelo HM-220B, con una carga de 500 HV en cada muestra. Se realizaron 10 indentaciones por muestra con una separación de 5 μm entre ellas con un tiempo de carga de 15 segundos por ensayo.

3.5 Técnicas electroquímicas

3.5.1 Preparación de electrolito

En la Figura 3.4 se muestra el equipo utilizado, así como la celda electroquímica la cual contaba con un área expuesta a la corrosión de 0.52 cm^2 .

El electrolito utilizado en las técnicas electroquímicas, así como en las pruebas de corrosión bajo esfuerzo está formado de ácido sulfúrico H_2SO_4 al 0.5 M.

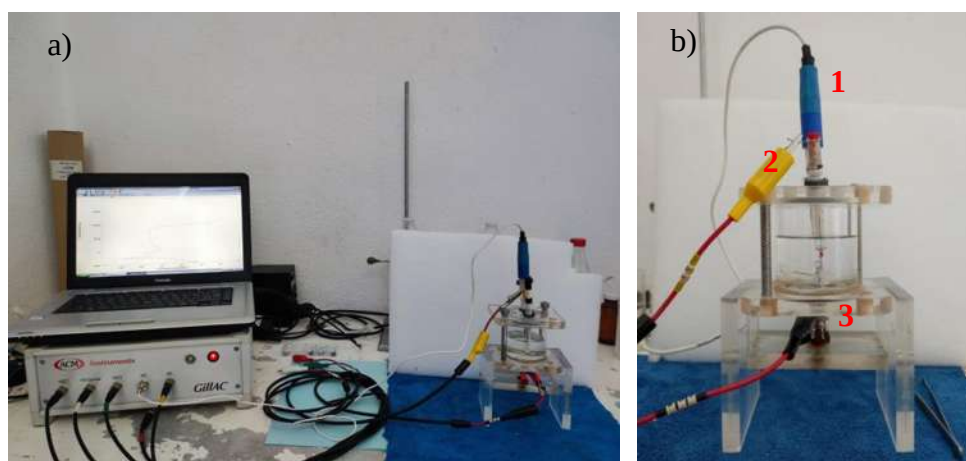


Figura 3.4 a) Potenciostato/galvanostato, b) celda electroquímica de 3 electrodos.

Para complementar las pruebas de corrosión bajo esfuerzo en la aleación Inconel 625 se utilizó la técnica de polarización potenciodinámica y resistencia a la polarización lineal utilizando un potenciostato/galvanostato y una celda electroquímica compuesta por los electrodos siguientes:

1.- Electrodo de Calomel utilizado como electrodo de referencia.

- 2.- Un alambre de Platino utilizado como electrodo auxiliar.
- 3.- Probetas de Inconel 625 utilizadas como electrodo de trabajo.

3.5.2 Polarización potenciodinámica (Tafel)

Las curvas de corrosión por la técnica de polarización potenciodinámica se obtuvieron en un rango de potencial de polarización desde -500 hasta 2000 mV en referencia del potencial de circuito abierto aplicando una velocidad de barrido de 20 mV/min.

3.5.2 Resistencia a la polarización lineal (LPR)

Las curvas de LPR se obtuvieron aplicando un rango de potencial de ± 15 mV a $+ 15$ mV en función del potencial de circuito abierto con una velocidad de 1 mV/s, tomando lecturas cada 15 minutos durante un intervalo de 24 horas aproximadamente.

3.5.3 Pruebas de agrietamiento por corrosión y esfuerzos

El estudio de agrietamiento por corrosión y esfuerzo (ACE) o Stress Corrosion Cracking (SCC, por sus siglas en inglés) se realizó utilizando muestras de Inconel 625 con tratamiento térmico de envejecido, por medio de pruebas de tensión a velocidad de deformación lenta por sus siglas en inglés (*slow strain rate testing SSRT*), también conocido por sus siglas en inglés como: (*constant extension rate tensile testing CERT*), a una velocidad de deformación de 10^{-6} cm/s de acuerdo al procedimiento recomendado en la norma NACE [48] y ASTM [49].

Después del maquinado de las muestras, se pulieron y desengrasaron, la superficie de la muestra en la sección donde se calibra se pulió en orientación paralela a la dirección de carga, esto con el fin de asegurar condiciones superficiales similares para todas las muestras debido a que el inicio de grieta en la superficie depende de la microestructura y la solución corrosiva. Las muestras se realizaron en una autoclave de vidrio, primero en aire (como entorno inerte y punto de referencia) después en una solución de ácido sulfúrico H_2SO_4 a 0.5 M a 25 °C Figura 3.5 (a-b). Las pruebas se complementaron con curvas de polarización potenciodinámicas y la técnica de resistencia a la polarización lineal, todas las pruebas se realizaron a potencial de circuito abierto.

La susceptibilidad a SCC se expresó en términos del porcentaje de reducción de área (%R.A.) calculado mediante la siguiente expresión de acuerdo con las normas NACE y ASTM

$$R.A = \frac{A_i - A_f}{A_f} \times 100 \quad (9)$$

En donde A_i y A_f son el área inicial y final respectivamente.

Las pruebas de SCC se realizaron en una máquina Inter-Corr tipo M-CERT como se muestra en Figura 3.5 c). La máquina tiene capacidad de carga de 44 kN y extensión total de 50 mm y de acuerdo a los requerimientos que marcan las normas NACE TM-0198 y ASTM G-129.

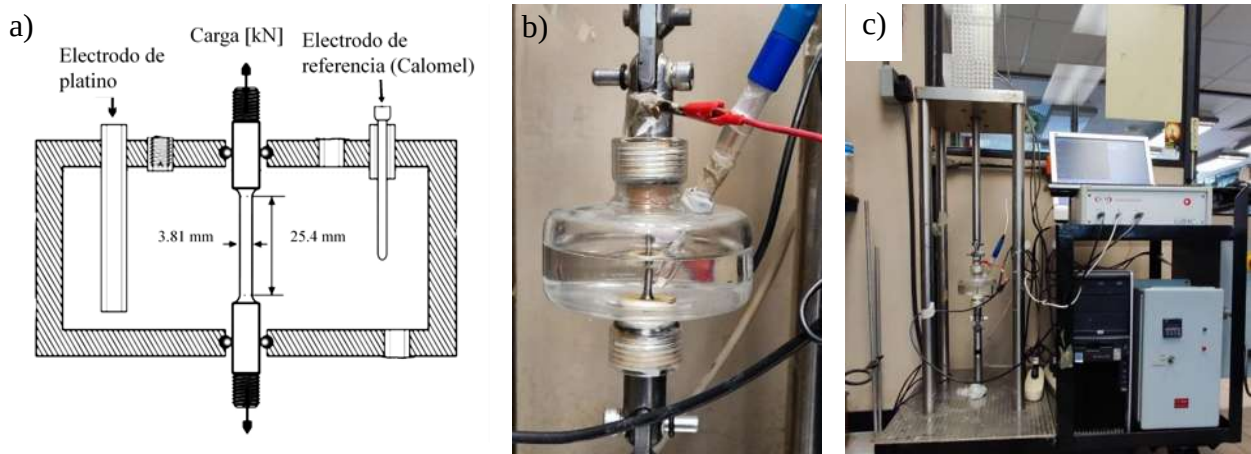


Figura 3.5 a) Esquema representativo de la evaluación del SCC, b) Muestra In 625 en H_2SO_4 al 0.5 molar, c) máquina Inter-Corr tipo M-CERT [50].

Las probetas envejecidas se sometieron a ensayo de tensión, se fabricaron bajo la norma NACE Standard TM0198-98, en la siguiente Figura 3.5 se muestra un esquema representativo de las dimensiones de las probetas que fueron maquinadas con este fin.

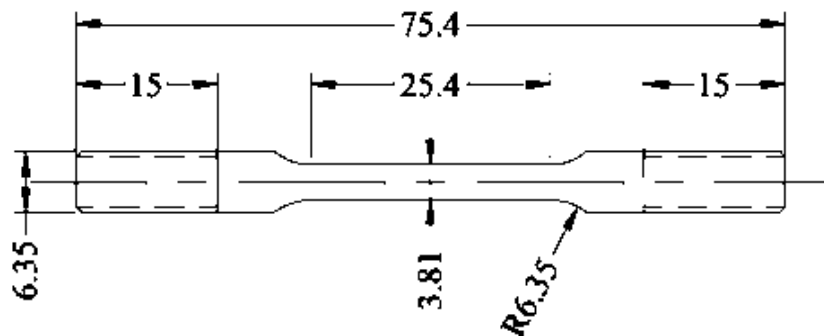


Figura 3.6 Espécimen de prueba estándar SSRT [50].

3.6 Caracterización no destructiva

3.6.1 Medición del efecto del tratamiento térmico de solubilizado en el potencial termoeléctrico.

Para la medición de Potencial termoeléctrico PTE se utilizó el equipo Marca Walker Scientific Inc., modelo AST-6044T, como se muestra en la Figura 3.7. Las mediciones se realizaron mediante la técnica de punta caliente, se empleó un electrodo de punta Au-Cu, en donde se utilizaron dos puntas metálicas, una punta fría (temperatura ambiente) y una punta caliente (temperatura mayor a 50 °C) teniendo con ello un diferencial Termoeléctrico Figura 3.8. En éste ensayo primero se colocó la punta fría sobre la probeta de Inconel 625, después se colocó la punta caliente con un tiempo aproximado de 2 a 3 segundos, tiempo suficiente para capturar los valores de micro-voltaje generado al cerrar el circuito.



Figura 3.7 Equipo para la medición de potencial termoeléctrico.

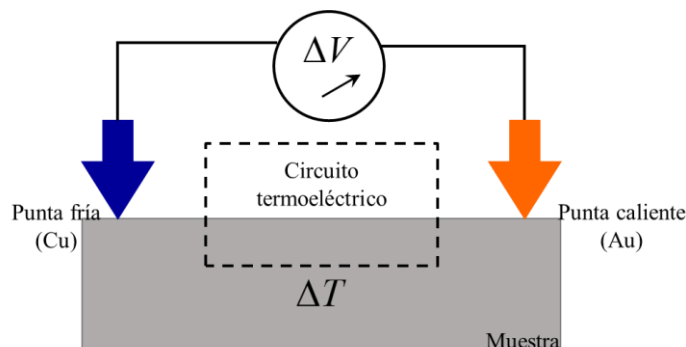


Figura 3.8 Esquema de la medición para el potencial termoeléctrico [39].

Las mediciones del voltaje hechas con este equipo son relativas, es decir el equipo no mide directamente el potencial termoeléctrico, sino que únicamente mide el voltaje generado por el efecto Seebeck, por lo que, para obtener el potencial termoeléctrico, es necesario hacer una calibración midiendo el voltaje en materiales con valores de PTE conocidos, metales como cobre,

Alumel y Cromel son usados generalmente ya que su PTE es conocido para una amplia gama de temperaturas. En este caso se utilizaron 4 materiales con PTE conocido Cromel, cobre, Ti6-Al4-V y Alumel. Los resultados de voltaje obtenidos para estos materiales son graficados en función del voltaje como se muestra en la Figura 3.9.

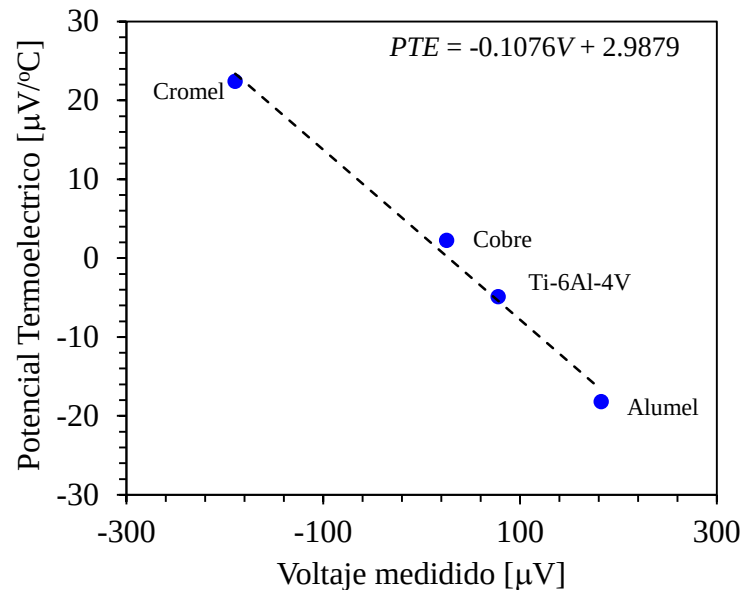


Figura 3.9 Gráfica de calibración para mediciones de PTE.

3.6.2 Medición de ultrasonido

Las mediciones de ultrasonido para velocidad de onda y atenuación ultrasónica se realizaron en las muestras solubilizadas, con el propósito de evaluar el crecimiento del tamaño de grano, esto se realizó en un escáner ultrasónico con un sistema de posicionamiento con resolución de 0.01. Para ello se utilizó un osciloscopio Lecroy modelo HDO 4034 de alta definición con cuatro canales análogos, una resolución de 12-bit, un ancho de banda de 350 MHz y una frecuencia de muestreo de 2.5 GS/s. Para excitar el transductor ultrasónico se utilizó un pulsador receptor marca Panametrics modelo 5072 PR. Se utilizaron transductores de inmersión con diferentes frecuencias ultrasónicas nominales.

La medición de atenuación ultrasónica se calculó mediante una modificación de la siguiente ecuación:

$$L = \alpha d \quad (10)$$

Donde d es la distancia de propagación, α es el coeficiente de atenuación y L es una pérdida como resultado de una interacción de onda con una discontinuidad del material.

Con la finalidad de tener en cuenta todas las pérdidas de energía ultrasónica causadas por el arreglo experimental propuesto, debido a que el transductor mide una pérdida total (L_{total}) de energía que incluye:

- Pérdida de energía por la dispersión del haz ultrasónico ($L_{difracción}$)
- Pérdida de energía causada por la diferencia de impedancias acústicas del agua (medio de acople) y la muestra ($L_{impedancia}$)
- Pérdida causada por la microestructura del material ($L_{material}$)

Así tenemos que:

$$L_{total} = L_{difracción} + L_{impedancia} + L_{material} \quad (11)$$

Para calcular el coeficiente de atenuación del material, primero se calcula en forma individual cada una de las pérdidas, la pérdida por inmersión acústica (es el producto de la velocidad y la densidad del material) se determina mediante el cálculo del coeficiente de reflexión R (cuanta energía se refleja por la superficie del material en contacto con el agua), mediante:

$$R = \frac{Z_{In625} - Z_{agua}}{Z_{In625} + Z_{agua}} \quad (12)$$

Donde:

la impedancia acústica del agua (medio de acople) está dada por $Z_{agua} = \rho_{agua} c_{agua}$, ρ_{agua} densidad del agua y c_{agua} es la velocidad del sonido en el agua y la impedancia acústica del Inconel 625 es

$$Z_{In625} = \rho_{In625} c_{In625}.$$

Como se habla de energía, para un haz incidente en forma perpendicular a la probeta, $R_{energía} = R^2$.

de acuerdo a la ley de conservación de energía, la energía acústica que se refleja en las caras de la probeta y la energía acústica que se transmite (T) del agua a la probeta y de la probeta al agua, debe conservarse por lo que el balance de energía está dado por:

$$R^2 + T^2 = 1 \quad (13)$$

La pérdida por impedancia acústica se calcula de la siguiente forma:

$$L_{impedancia} = 20 \log \left(\frac{R_n}{R_{n+1}} \right) \quad (14)$$

Para este proyecto R_n es igual a R_0 , debido a que en el experimento se utiliza el eco de la reflexión en la pared frontal del espécimen (superficie superior del espécimen) y R_{n+1} es el eco de la reflexión posterior del espécimen por lo que la ecuación (14) se convierte en:

$$L_{impedancia} = 20 \log \left(\frac{R_0}{R_1} \right) \quad (15)$$

Sabiendo que $R_1 = RT^2$ y que $R_0 = R$ y sustituyendo estos valores en la ecuación anterior, obtenemos que la pérdida por impedancia acústica para esta configuración está dada por:

$$L_{impedancia} = 20 \log \left(\frac{1}{T^2} \right) \quad (16)$$

Por otro lado la perdida por difracción se debe a que el haz ultrasónico se origina por un número de puntos en la cara del transductor, la intensidad del sonido en el campo sonoro se ve afectada por el fenómeno de interferencia constructiva y destructiva, por lo que el haz ultrasónico sufre un efecto de difracción del haz ultrasónico, lo que quiere decir que el haz ultrasónico no permanece como un cilindro sino que se ensancha conforme aumenta la distancia de propagación (z); este fenómeno es también conocido como divergencia del haz y sus efectos son función de la frecuencia ultrasónica (f) y el campo cercano ($N = \frac{D^2}{4\lambda}$) del transductor, donde D es el diámetro del transductor, y λ es la longitud de onda ultrasónica. La Figura 3.10 muestra el fenómeno de difracción del haz ultrasónico de forma esquemática.

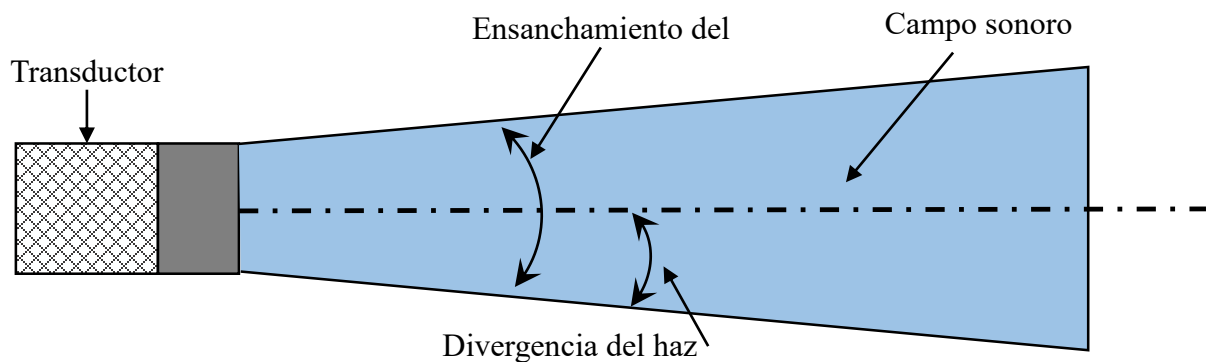


Figura 3.10 Representación del fenómeno de difracción del haz ultrasónico.

En este arreglo experimental, se hace presente el fenómeno de difracción en el agua, este fenómeno es amplificado en el material que se está ensayando debido a que se da una transmisión de la onda ultrasónica en el agua (medio de acople) hacia la muestra de Inconel 625, la diferencia en las velocidades del sonido en los medios de propagación da lugar a una refracción de la onda que incrementa aún más la divergencia del haz en la muestra, por los fenómenos de difracción y de refracción que inducen una pérdida de energía ultrasónica que recibe el transductor, por lo que es necesario realizar una corrección que compensa esta pérdida de energía por difracción ($L_{difracción}$), en esta tesis, la corrección se realizó en forma experimental usando un cristal de vidrio comercial con el mismo espesor de las probeta de atenuación.

Como se mencionó con anterioridad la atenuación es la pérdida que ocurre en un medio ocasionada por la propagación de la onda en el material. Para poder calcular esta pérdida en el material es necesario utilizar la siguiente ecuación

$$L_{material} = 2\alpha d \quad (17)$$

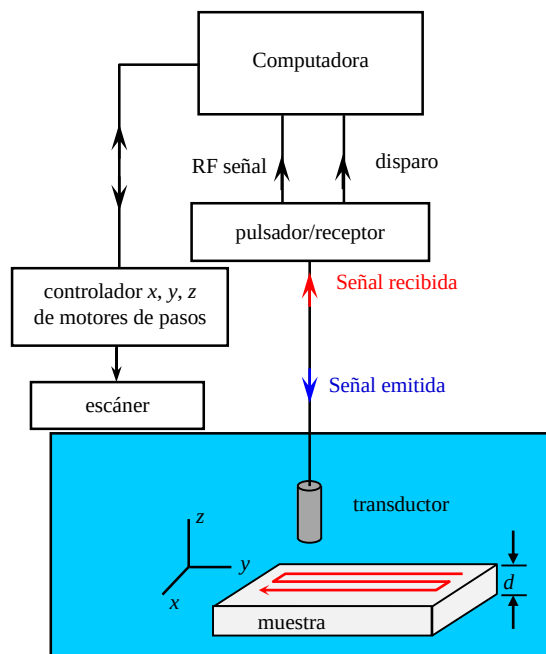


Figura 3.11 Diagrama esquemático para las mediciones de atenuación ultrasónica y velocidad ultrasónica usando la técnica de inmersión *pulso-eco* [35].

El número 2 es porque el arreglo experimental es una medición con la técnica de *pulso-eco* donde la onda debe viajar 2 veces la distancia de propagación antes de regresar al transductor, el

coeficiente de atenuación puede ser calculado utilizando la siguiente ecuación una vez calculadas todas las pérdidas de energía que ocurren en la medición.

$$L_{total} = 2\alpha d + L_{impedancia} + L_{difracción} \quad (18)$$

Para este proyecto las mediciones de atenuación se realizaron empleando la técnica *pulso-eco* como se muestra en la Figura 3.11. Para garantizar una incidencia perpendicular del haz ultrasónico a la pieza, el transductor se montó a un goniómetro (x, y) esto para medir el coeficiente de atenuación (α) causado por la dispersión de grano con una alta precisión se extrae de la pérdida total medida por el transductor la pérdida por impedancia acústica y por difracción del haz ultrasónico.

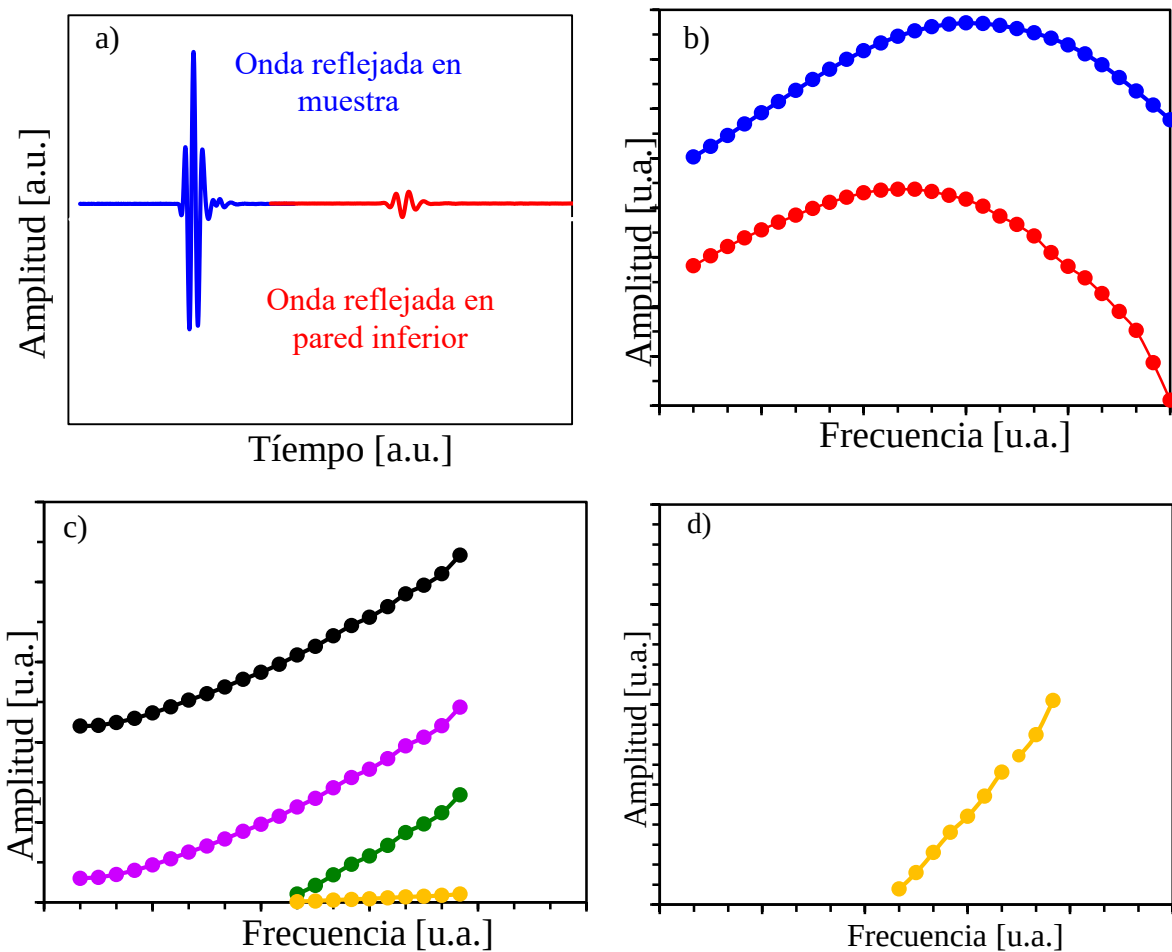


Figura 3.12 Representación esquemática de la forma de realizar las medición del coeficiente de atenuación usando el método *pulso-eco*.(a) señales de radio frecuencia (RF), (b) transformada rápida de Fourier de señales de RF, (c) cálculo de pérdidas y (d) curva de coeficiente de atenuación.

La Figura 3.12 muestra una representación esquemática de las señales que se obtienen utilizando la técnica de pulso eco en donde el a) muestras las señales obtenidas con el osciloscopio, estas

señales representan las amplitudes de voltaje en el dominio del tiempo, con ellas es posible obtener una medición de atenuación, pero esta no es exacta debido a que no se conoce la frecuencia exacta de ese pulso, b) muestra la transformada rápida de Fourier de las señales cambiando el dominio del tiempo al dominio de la frecuencia (la señal es representada en un espectro de frecuencia), c) muestra la pérdida total, resultado de restar aritméticamente la señales del primer y segundo eco en el dominio de la frecuencia, d) Muestra el coeficiente de atenuación una vez hecho las correcciones anteriormente mencionadas y realizando un mejor ajuste con los datos que se obtienen en las mediciones.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Caracterización microestructural

Se realizó la caracterización metalográfica para las dos placas de In 625 debido a que durante el tratamiento térmico envejecimiento se generaron cambios microestructurales importantes. Los resultados obtenidos mediante las diversas técnicas de caracterización utilizada son mostrados a continuación.

4.1.1 Aleaciones en condición de recepción (Metal base MB)

En la Figura 4.1 se muestran las imágenes de la microestructura de MO (izquierda) y MEB (derecha) obtenidas de la probeta en condición de recepción (MB) de las placas con espesores de 12.7 mm Figura 4.1 a) y b) y de 6.5 mm Figura 4.1 c) y d). Las imágenes de los dos materiales presentan una matriz γ .

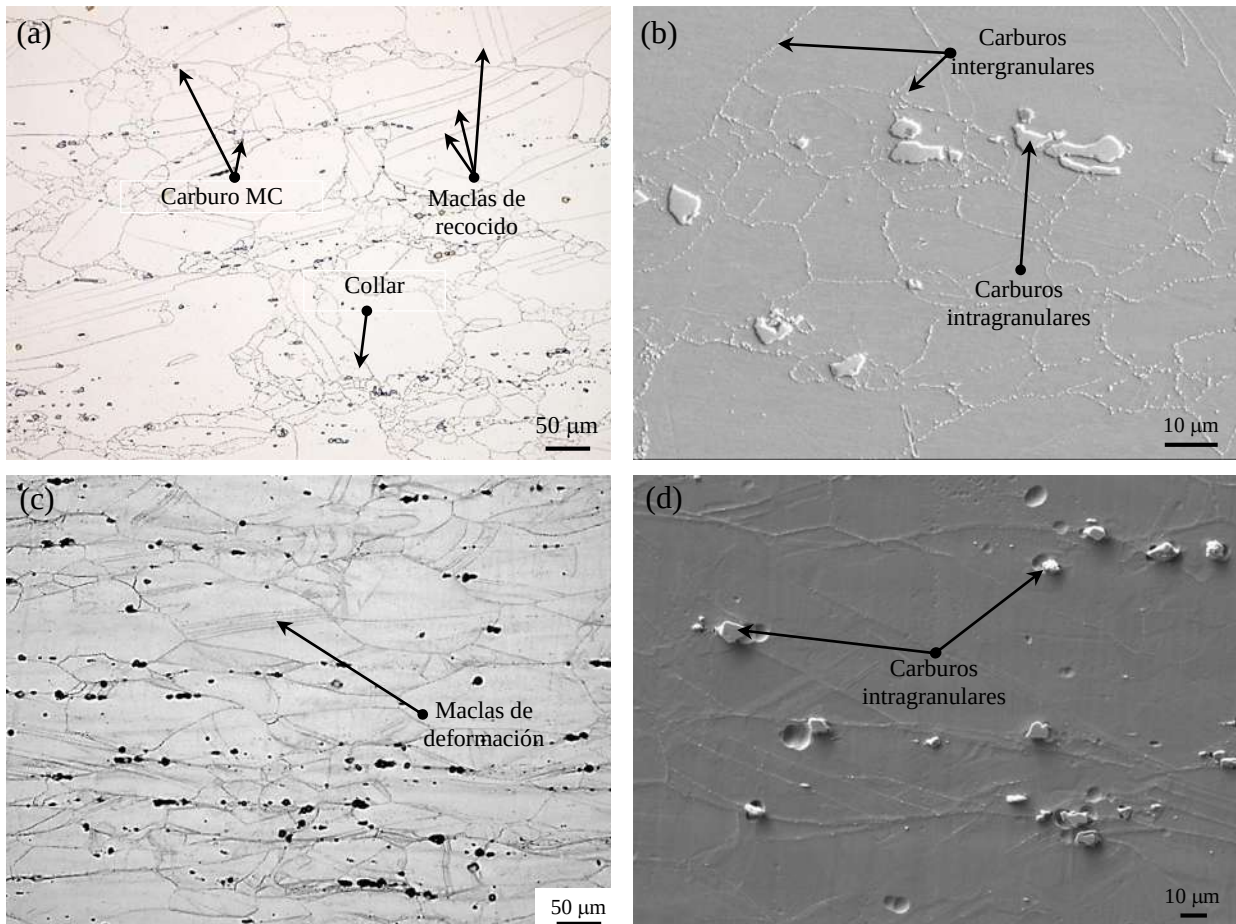


Figura 4.1 Imágenes de la microestructura de la aleación Inconel 625 (izquierda) MO y (derecha) MEB de placas de Inconel 625 de (a y b) 12.7 mm y (c y d) de 6.35 mm respectivamente.

El proceso de fabricación le da características microestructurales diferentes dependiendo del espesor. Por ejemplo, en la placa de 12.7 mm de espesor se observa que tiene granos relativamente grandes, pero con tamaño variable y morfología poligonal, además de algunos granos recrystalizados en los límites de grano en forma de collar [51] fenómeno que se debe a la recrystalización dinámica que ocurrió en el proceso de laminación en caliente, es posible observar también maclas de recocido.

En las imágenes de MEB Figura 4.1 b) y d) se observan los carburos que precipitaron durante el proceso de fabricación del tipo MC, algunos en forma intragranular y otros en los límites de granos, en estas dos imágenes no se observaron otras fases antes del envejecimiento térmico. La Figura 4.1 c) muestra que la placa de menor espesor presenta una deformación más severa dando como resultado que los granos de austenita estén más alargados. En la Figura 4.1 d) se observaron carburos intragranulares y muy pocos carburos en los límites de grano.

La Figura 4.2 muestra imágenes de MEB de un carburo primario MC intragranular y una red de carburos intergranulares, también se presentan un análisis puntual con los correspondientes mapeos de % en peso para determinar los elementos presentes en las partículas precipitadas en la microestructura de MB de la aleación In 625 por medio de EDS, este análisis muestra que la matriz (punto 3) es casi consistente con la composición química nominal de la superaleación.

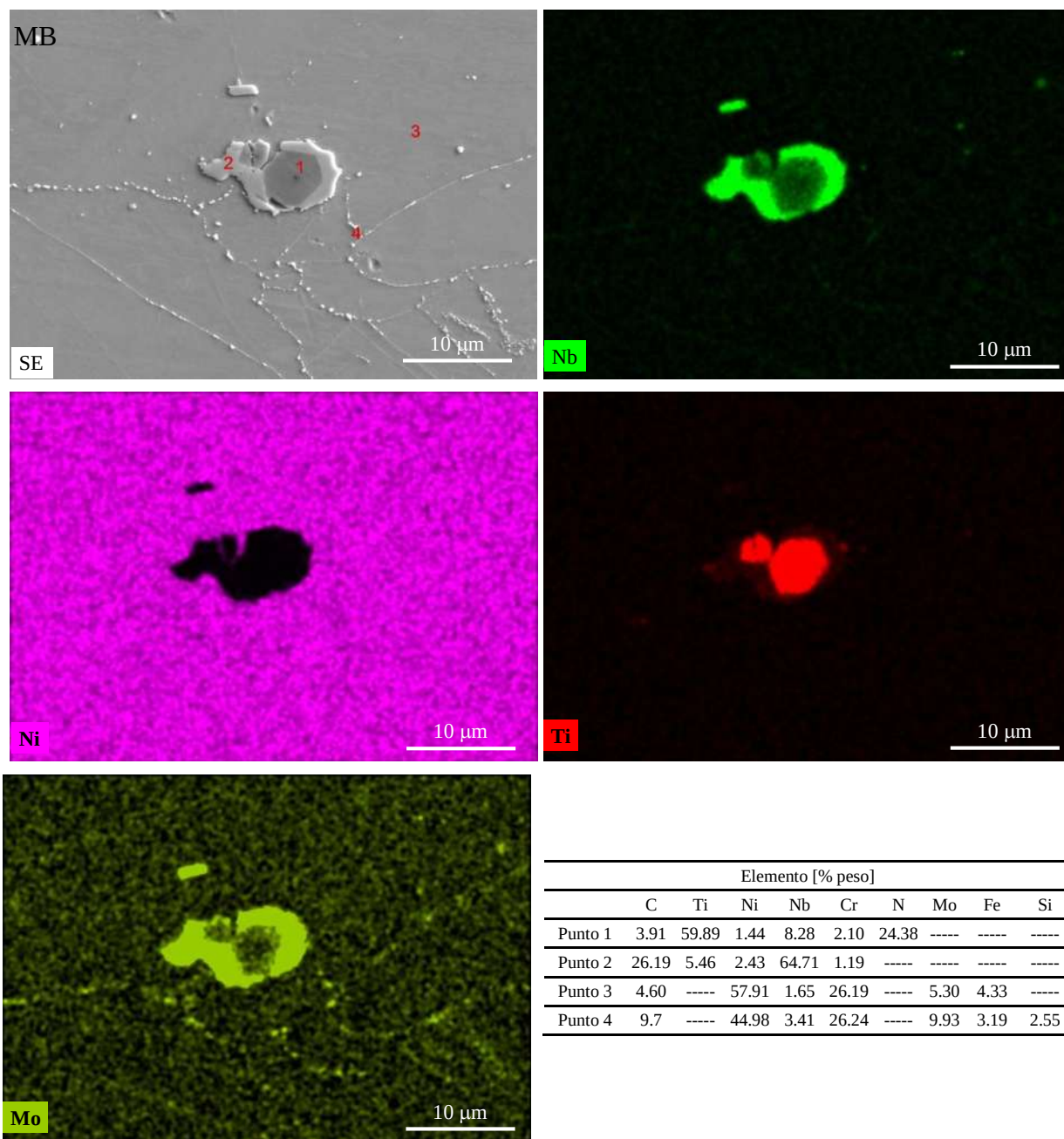


Figura 4.2 Micrografías de MEB, mapeos EDS de elementos químicos y composiciones de partículas indicadas en el metal base.

4.1.2 Evolución de la microestructura con el envejecimiento térmico de 700 °C

En esta sección se describe el efecto del tratamiento de envejecimiento en las muestras de Inconel 625 con espesor de 12.7 mm a una temperatura de 700 °C por 10, 90, 216 y 503 horas.

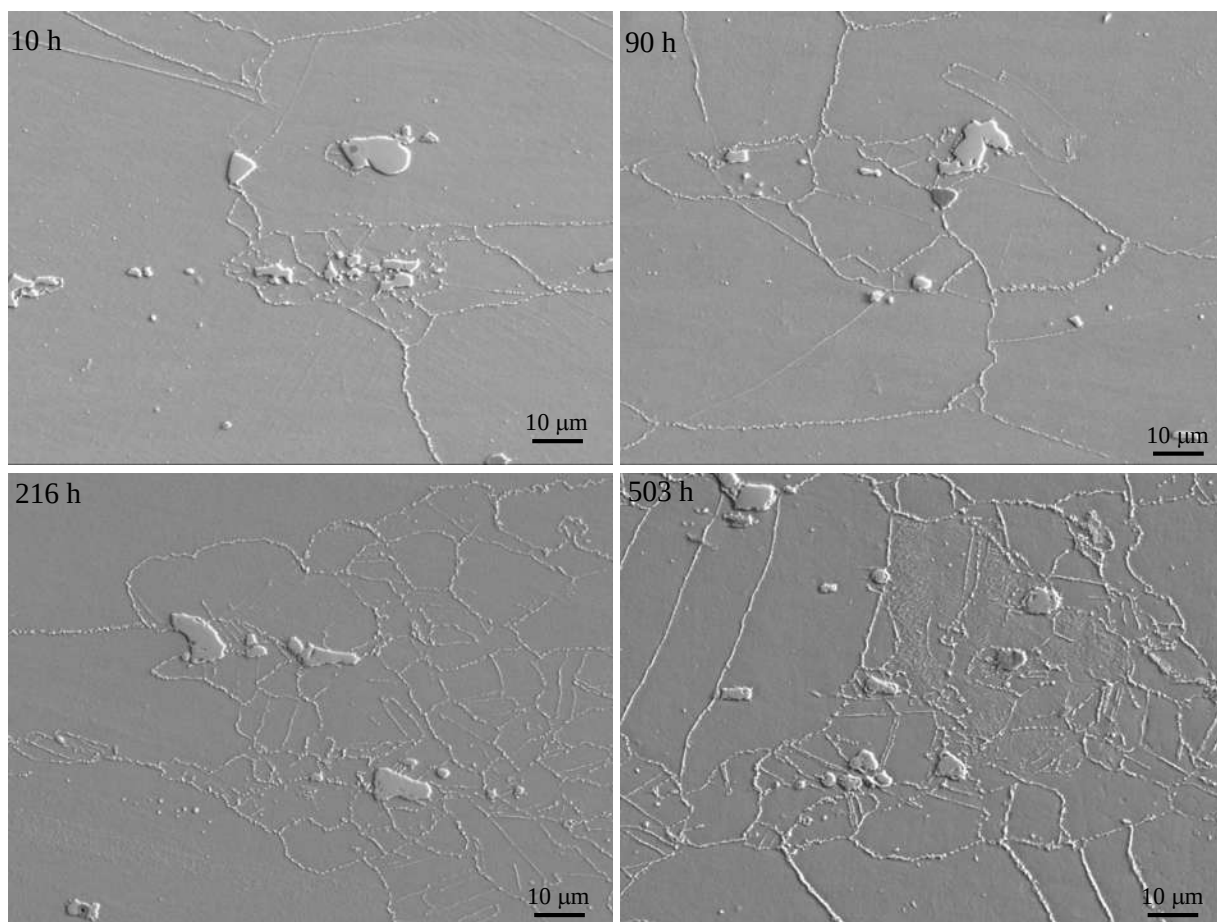


Figura 4.3 Micrografías de MEB para diferentes tiempos de envejecimiento térmico a 700 °C.

En la Figura 4.3 se presentan imágenes obtenidas mediante MEB con las micrografías de la microestructura para tiempos de envejecimiento de 10, 90, 216 y 503 horas. En las primeras tres imágenes correspondientes a 10, 90 y 216 h los cambios microestructurales son difícilmente observables debido y como lo reportan algunos autores se debe a que la estabilidad térmica del carburo MC primario disminuye con el aumento de temperatura la degradación primaria de los carburos MC es un proceso que está controlado por difusión de elementos, debido a que el principal elemento de la aleación de los carburos MC es el Nb que se difunde en la matriz, mientras que el elemento Cr en la matriz se difunde en el carburo MC para aumentar la relación Cr/Nb en los

carburos MC [6, 52] es entonces que hasta el tiempo de 503 h la microestructura muestra cambios significativos.

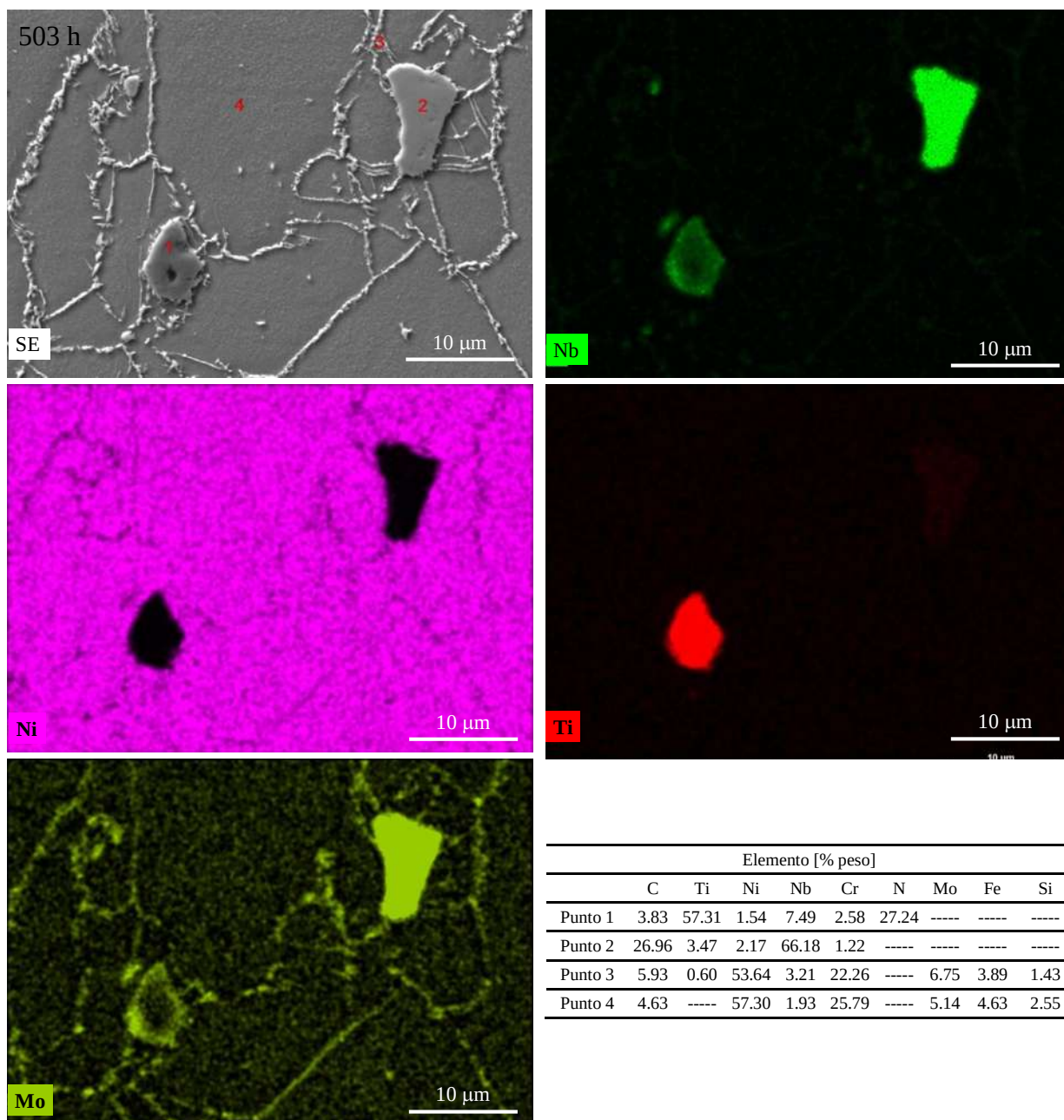


Figura 4.4 Micrografías de MEB, mapeos EDS de elementos químicos y composiciones de partículas indicadas en la muestra tratada por 503 h.

Para indagar a mayor detalle se realizaron análisis EDX puntuales en los puntos indicados. En los EDX de la Figura 4.4, se puede observar que los precipitados son ricos en Ti, Nb y Mo y esto está en correspondencia con otro trabajo de investigación lo cual sugiere la presencia de carburos ricos en niobio y titanio [2, 53]. Por la forma de los precipitados intergranulares se podría decir que se

empieza a tener la presencia de la fase δ como lo reportan otros autores [6, 42]. En este caso estos precipitados crecen a lo largo de sus límites y en granos pequeños como se observa, lo cual sugiere que la nucleación de los precipitados tenga lugar en los defectos secundarios, como lo son los límites de grano. Además, a una mayor magnificación es posible observar la precipitación gradual de partículas en forma de lentejuelas o disco que precipita dentro del grano lo que sugiere la presencia de la fase γ'' a partir de 90 h como se observa en la Figura 4.5. y que a medida que pasa el tiempo de envejecimiento la fase γ'' se engrosa significativamente como lo reportan otros autores [6].

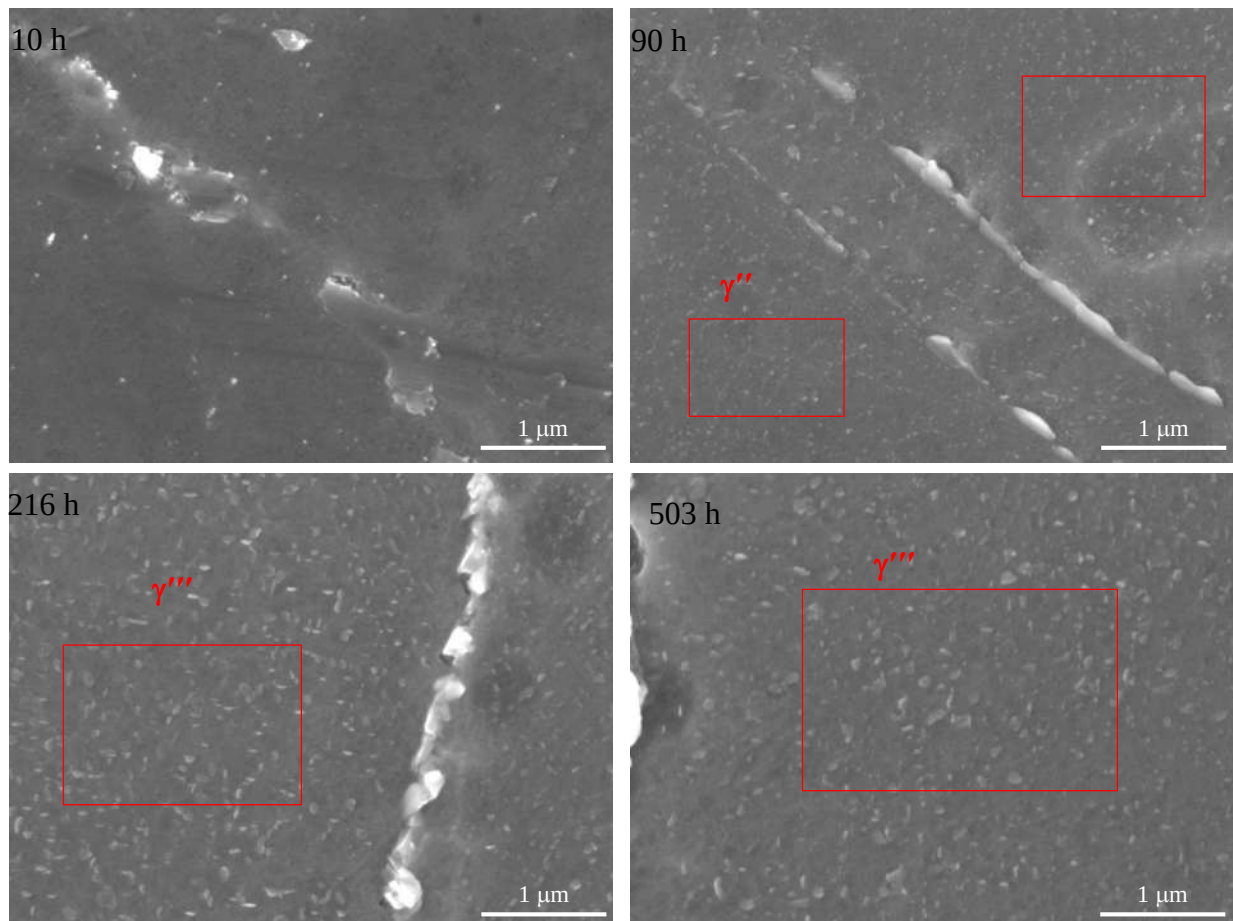


Figura 4.5 Evolución de precipitación de la fase γ'' en función del tiempo de tratamiento térmico de envejecido, a) 10 h, b) 90 h, c) 216 h y d) 503 h.

4.1.3 Evolución del crecimiento de grano con el tratamiento térmico de solubilizado en la muestra de In 625 con espesor de 6.35 mm.

La tecnología de análisis de microscopia electrónica de barrido a través de la difracción de electrones retrodispersados (EBSD por sus siglas en inglés) es utilizada para caracterizar la evolución microestructural de las probetas sometidas a un tratamiento térmico de solubilizado de 900, 950, 1000, 1050 y 1100 °C, así como de material base MB respectivamente.

Los datos de EBSD se obtuvieron con un voltaje de aceleración de 20 kV y un tamaño de paso de 0.5 μm . Posteriormente se utilizó el software ESPRIT 2.3 para analizar los resultados del EBSD. En las siguientes imágenes obtenidas mediante MEB. En la Figura 4.6 se muestra el patrón de calidad (QP por sus siglas en inglés) y la Figura 4.7 muestra la imagen de los granos de la fase γ , donde indica que MB tiene granos gruesos de deformación, al aumentar por ejemplo la temperatura a 950 °C son remplazados de forma gradual por muchos granos finos austeníticos equiaxiales después del tratamiento térmico de solución. El programa SPRIT calcula el tamaño de grano de las probetas.

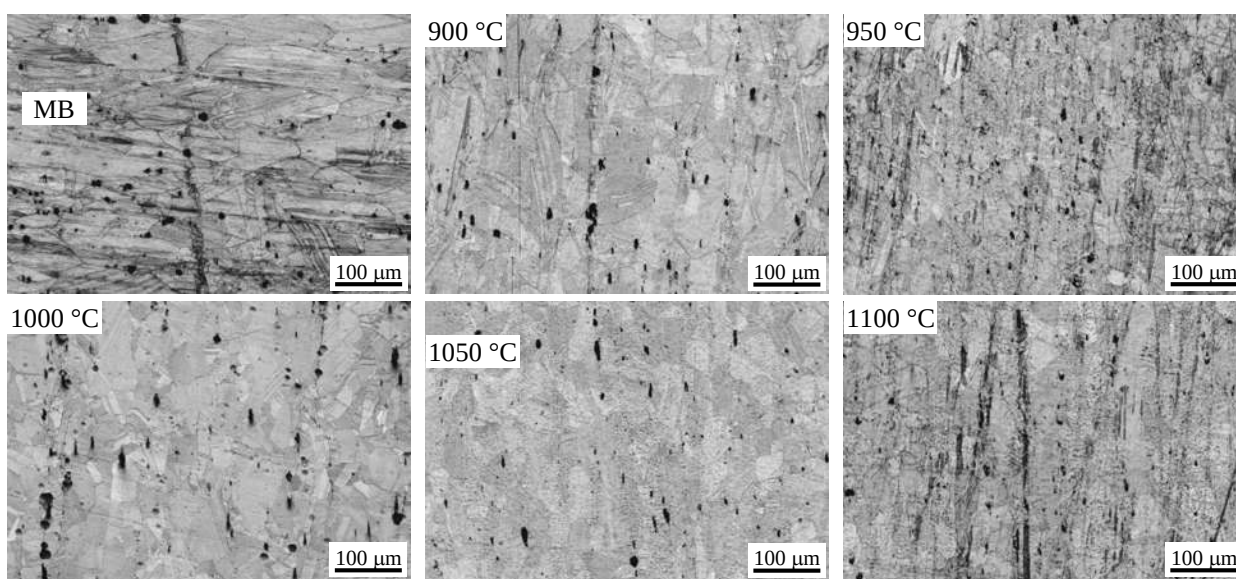


Figura 4.6 Análisis de EBSD de las probetas sometidas a tratamiento térmico de solubilizado, imágenes del patrón de calidad.

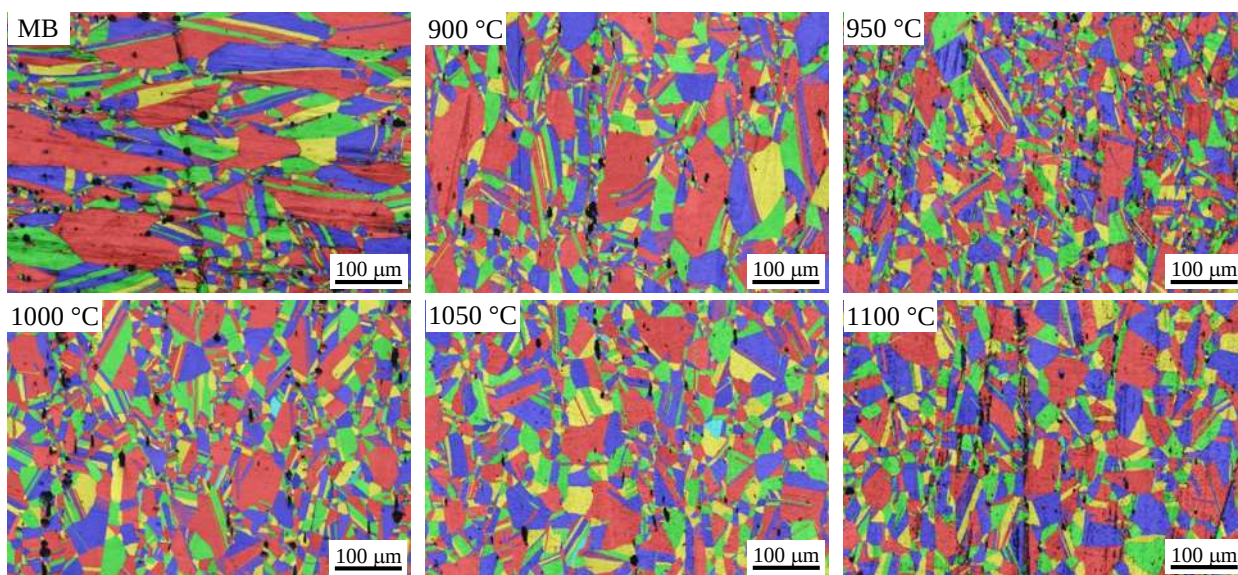


Figura 4.7 Análisis de EBSD de las probetas sometidas a tratamiento térmico de solubilizado, imágenes de los granos.

En la Tabla 4.1 se muestra los resultados de la medición de tamaño de grano donde se observa que el T.T.S a 950 °C presenta una disminución en el tamaño de grano (26.7 μm) en comparación con la probeta MB (56.5 μm), posteriormente se observa ligeramente un aumento en el tamaño de grano de la probeta tratada a 1100 °C (35.2 μm). Este comportamiento ha sido reportado por otros autores [54] que afirman que el crecimiento del grano siempre va acompañado de la migración del límite de grano, lo que quiere decir que la migración del límite de grano es más fácil cuando la temperatura de tratamiento de solución alcanza los 1150 °C.

Tabla 4.1 Tamaño de grano promedio de muestras con tratamiento de solubilizado.

Muestra	MB	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C
Tamaño de grano [μm]	56.5	48.6	26.7	31.2	35.1	35.2

Mientras que los carburos aumentan la energía de activación de la difusión del límite de grano que fija el límite de grano e inhibe el crecimiento del grano [54, 55]. Por eso mismo cuando la temperatura de tratamiento de solución es inferior a 1100 °C, la existencia de una gran cantidad de fases secundarias en el límite de grano evita la migración del límite de grano y el tamaño de grano no cambia significativamente [54, 56]. Además, la morfología de la fase secundaria cambia gradualmente de cadenas a puntos.

El mínimo de temperatura de los carburos tipo MC es inferior a 1150 °C; como resultado, cuando la temperatura de tratamiento de la solución sube, todos los carburos se disuelven en la matriz y el tamaño de grano se desarrolla rápidamente.

Las imágenes de granos no brindan información de la orientación cristalográfica, esto puede ser determinado a través de imágenes inversas de polos FIP. En la Figura 4.8 se muestran las imágenes de los granos (izquierda) y las FIP en la dirección z (derecha). Como se observa, en la FIPz del MB los granos ligeramente alargados (muestran los efectos de la deformación del proceso de fabricación) la mayoría con orientación en la dirección [111], otros en la dirección [101].

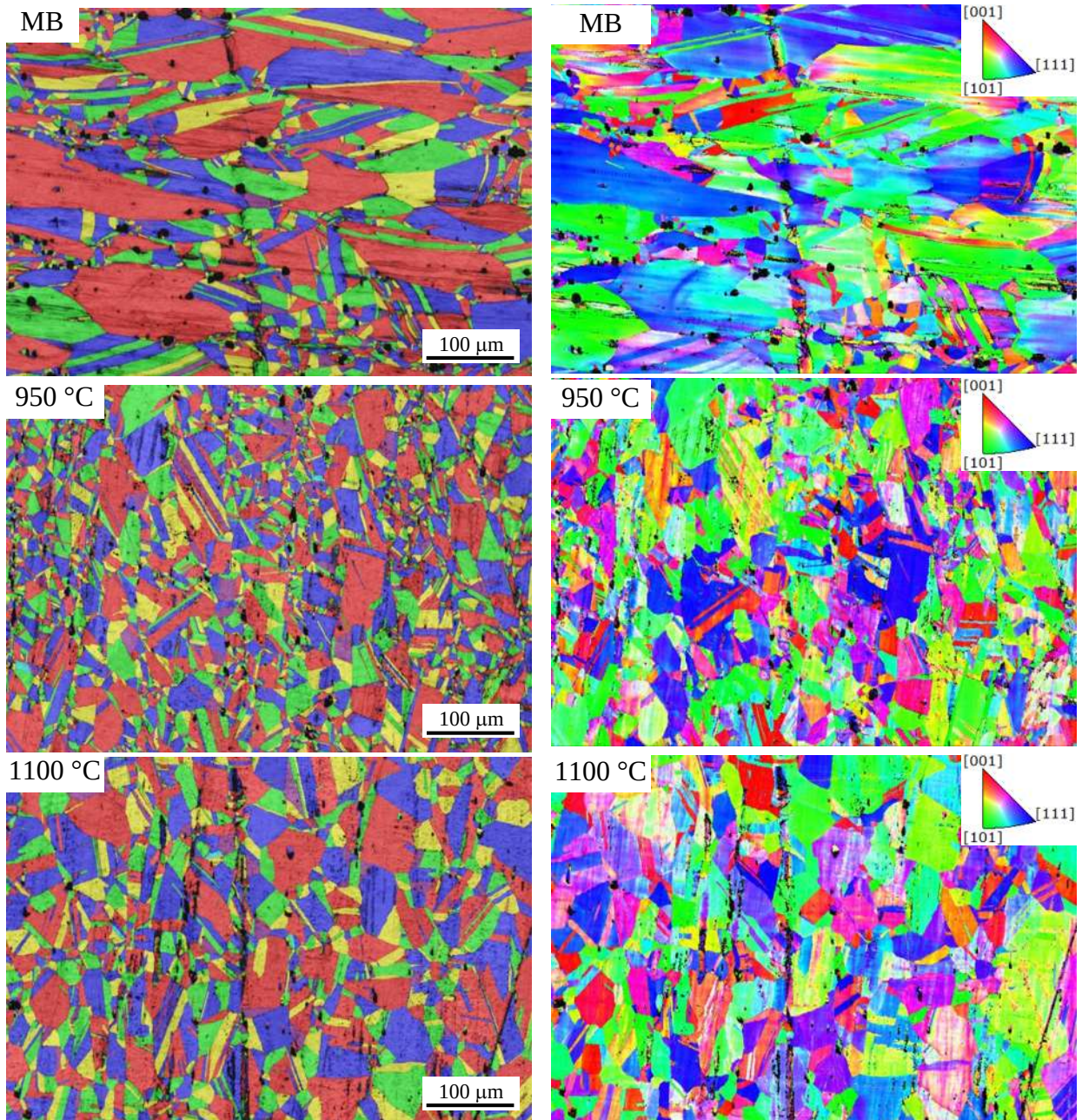


Figura 4.8 (izquierda) Imagen de los granos y (derecha) figura inversa de polos (FIP) de las probetas MB, 950 y 1100 °C.

En el T.T.S a 950 °C, se observa que los granos γ presentan recristalización dando como resultado a granos finos con orientación cristalográfica mayormente en la dirección [101]; además de esto, más granos aparecen en la dirección [001] lo que indica el proceso de recristalización disminuye la textura cristalográfica.

MB

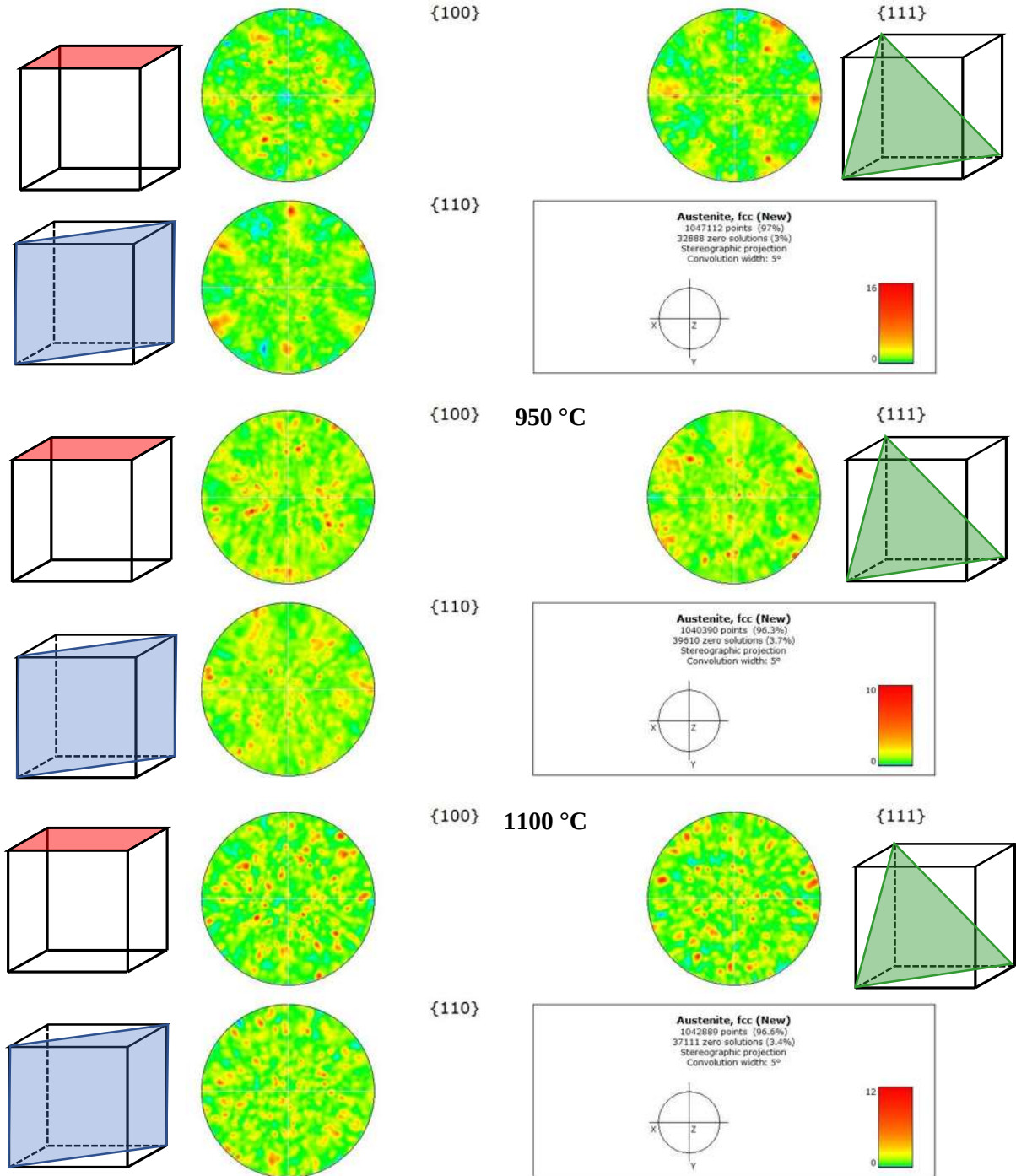


Figura 4.9 Figuras inversa de polos (FP) de las probetas MB, 950 y 1100 °C.

Finalmente, la imagen de la muestra tratada a 1100 °C se pudo ver que los granos han crecido y presentan una geometría equiaxial con orientaciones menos preferenciales, es decir una menor textura cristalográfica.

Los cambios en la textura cristalográfica pueden ser observados a través de las figuras de polos (FP) (Figura 4.9). En la Figura se puede apreciar que los granos de austenita cuyas familias de planos 100 se encuentran paralelos a la superficie de la muestra, mientras que las familias de planos 110 y 111 presentan una mayor textura cristalográfica con planos cristalográficos orientados paralelos a la superficie de la muestra. Como puede observarse, el tratamiento térmico va disminuyendo gradualmente la textura hasta que la probeta solubilizada a 1100 °C muestra una orientación preferencial menos marcada lo cual indica que la textura cristalográfica ha prácticamente desaparecido.

El post procesamiento de datos de EBSD también puede dar información del estado de deformación elástica y plástica de la microestructura. La Figura 4.10 muestra los mapas EBSD de desorientación promedio de granos (MGM por sus siglas en ingles) y desorientación promedio del Kernel (KAM por sus siglas en ingles) de probetas de In 625 de MB y solubilizadas. En el caso de las imágenes de color del MGM la transición de colores está relacionada con el ángulo de desorientación siendo el color azul un indicativo de muy poca desorientación mientras que el color rojo indica la mayor desorientación local. De tal forma que, la imagen de MB muestra que algunos granos presentan una mayor desorientación comparada con las probetas de 950 y 1100 °C lo que indica que la muestra de MB tiene una mayor deformación elástica residual inducida por el proceso de fabricación de la placa. Así mismo, las imágenes de KAM indican que en el T.T.S a 950 °C, presenta una mayor desorientación de Kernel relacionada a una mayor cantidad de dislocaciones que pudieron ser introducidas durante el temple de la muestra; Marcadon y colaboradores y Herrera y colaboradores [57, 58] reportan este efecto en uniones soldadas de Inconel 600.

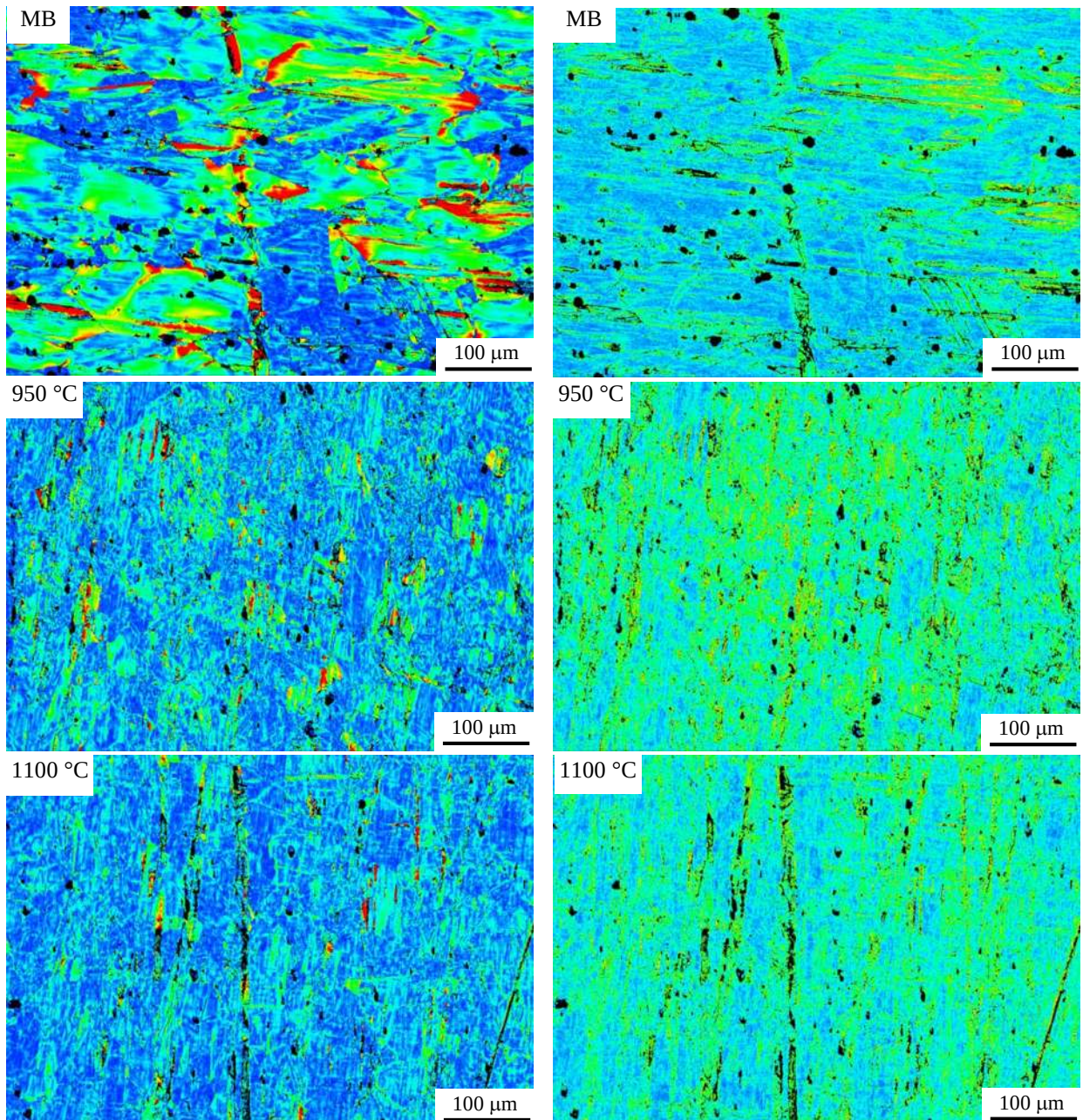


Figura 4.10 Mapas EBSD de (izquierda) desorientación promedio de granos y (derecha) desorientación promedio del Kernel de probetas de IN625 para MB y solubilizadas.

4.2 Mediciones de dureza

4.2.1 Mediciones de dureza en tratamientos térmicos de envejecido

Las mediciones de microdureza Vickers se realizaron en la muestra antes (MB) y después del tratamiento térmico de envejecimiento a 700 °C, la fuerza utilizada durante las mediciones de dureza fue de 4.90 N. El aumento de la dureza de las muestras con tratamiento térmico de

envejecimiento se atribuye a la precipitación de la fase γ'' , y esta precipitación tanto como la precipitación de γ' depende de la cantidad de elementos Al, Ti, Nb y Mo [2]. La dureza Vickers está relacionada con la resistencia de los materiales contra la deformación plástica permanente y elástica [59, 60]. El aumento de la dureza de las muestras envejecidas térmicamente durante más de 10 h se atribuye a la precipitación de la fase γ'' en la matriz γ Figura 4.11, en comparación con otros Informes [2].

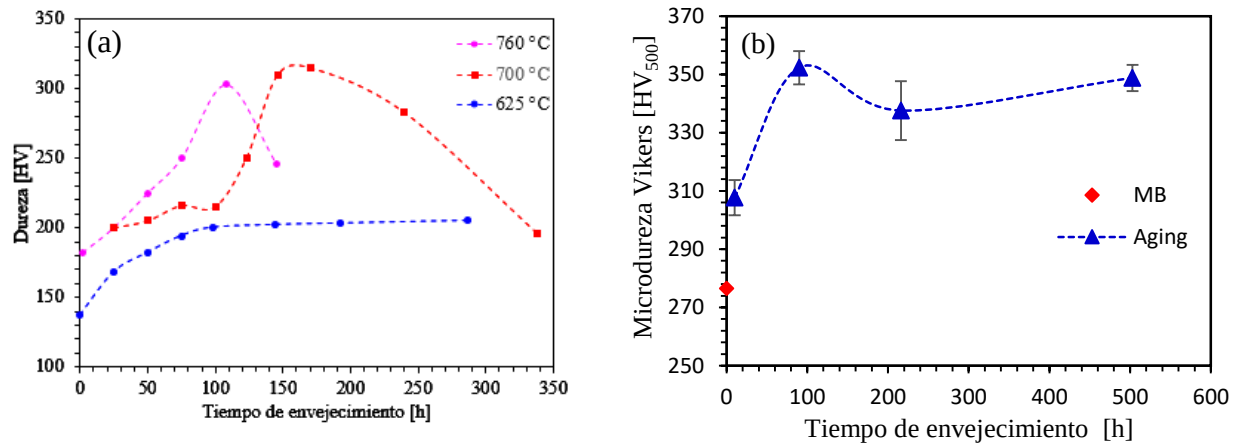


Figura 4.11 Gráficas de dureza relacionadas con la cantidad de elementos de precipitación, a) M.A. Shaikh y col, b) este proyecto.

4.2.2 Microdureza en muestras con tratamiento térmico de solubilizado

La Figura 4.12 muestra las mediciones de microdureza de la muestra MB y de las muestras con tratamiento térmico de solubilizado a (900 °C, 950 °C, 1000 °C y 1100 °C) durante 2 h. Partiendo de la muestra MB se observa que, para la muestra tratada a 900 °C, tiene un aumento en la microdureza del 5% (280 HV).

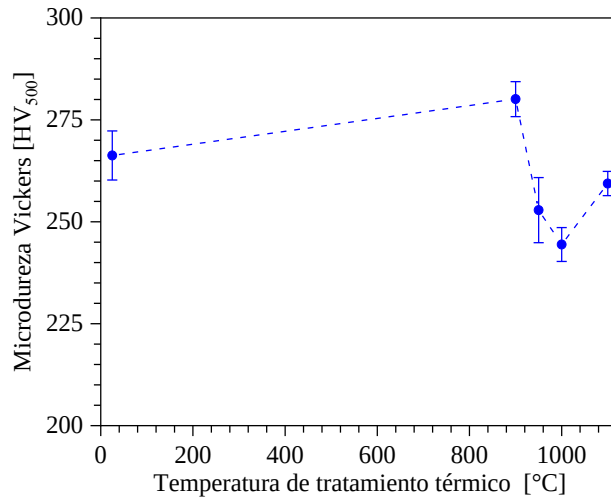


Figura 4.12 Grafica de dureza de las muestras con tratamiento térmico de solubilizado.

A partir del T.T.S de 950 °C la microdureza Vickers comienza a disminuir para alcanzar un mínimo en 1000 °C (244 HV). Por otra parte, el tratamiento de 1100 °C produce un aumento en la microdureza a 259 HV un valor similar al de la muestra MB. Los cambios en la microdureza están relacionados a: los cambios microestructurales por la recrystalización, por la relajación de deformaciones (disminución de dislocaciones), por crecimiento carburos y del tamaño de grano.

4.3 Mediciones de atenuación ultrasónica

Las Figura 4.14 muestra las curvas de atenuación ultrasónica en función de la frecuencia de las muestras con tratamiento térmico de solubilizado.

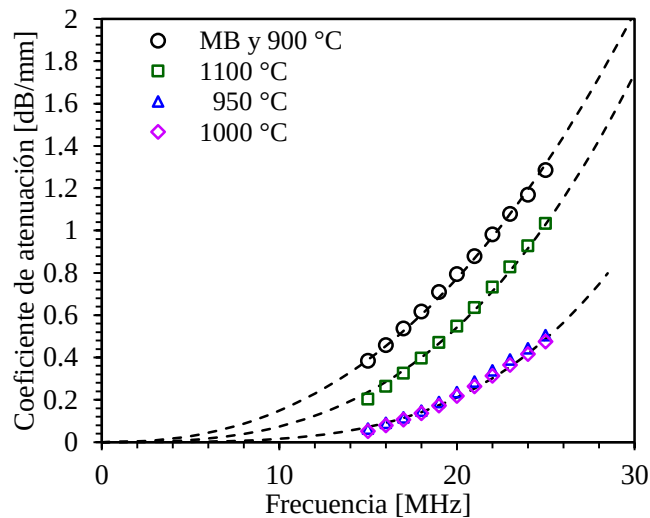


Figura 4.13 Curva de atenuación en función de la frecuencia en probetas de MB y tratadas térmicamente.

En la gráfica es posible apreciar que conforme la frecuencia ultrasónica aumenta, el coeficiente de atenuación aumenta en forma de potencia por lo tanto los puntos experimentales fueron ajustados a un modelo del tipo $\alpha = D f^n$ con la finalidad de definir el mecanismo de atenuación (ver Tabla 2.2).

Tabla 4.2 Constantes de ajuste de las curvas de atenuación ultrasónica y tamaño de grano por EBSD (R = Rayleigh, E = estocástica)

Condición de la probeta	D [$\times 10^{-6}$]	n	Región de teórica dispersión de acuerdo a Tabla 2.2	Tamaño de grano [μm], (EBSD)
MB	620	2.38	E	44.8
900 °C	620	2.38	E	
950 °C	2.73	3.76	R	26.7
1000 °C	2.73	3.76	R	
1100 °C	97.2	2.88	Transición R-E	35.2

Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 4.3. En ella se puede observar que la probeta de MB y de 900 °C presentan las mismas constantes de ajuste y el exponente n indica que se encuentran localizadas en la región estocástica.

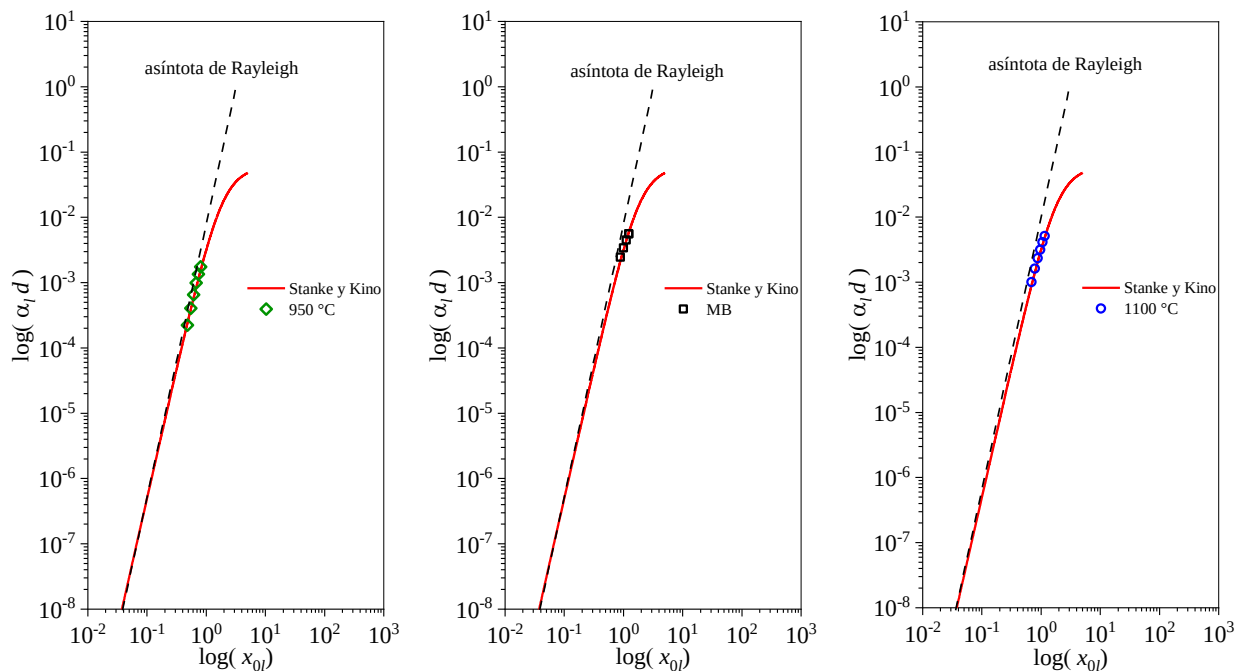


Figura 4.14 Comparación de resultados experimentales de atenuación ultrasónica y el modelo de Stanke y Kino [38].

Comparando los datos experimentales de atenuación ultrasónica y las predicciones teóricas de Stanke y Kino (ver Figura 2.12) las gráficas de la Figura 4.15 muestra los ajustes al modelo. Ya

que las probetas MB y 900 °C, tienen la misma curva de atenuación y las probetas 950 y 1000 °C también, en la Figura 4.13 solamente se grafica uno de cada uno. En la Figura 4.14, la probeta de 950 °C tiene un comportamiento similar con un exponente n que cae en la región de Rayleigh. La probeta 1100 °C presenta un n que la sitúa en la región de transición Rayleigh/estocástica y finalmente, la probeta MB está más próxima a la región estocástica. Es decir, que tanto la constante D como el exponente n son sensibles a los cambios microestructurales que sufren las probetas. Un análisis, para determinar la frecuencia ultrasónica que pudiera ser más sensible a los cambios de tamaño de grano, en la Figura 4.16 se presentan los resultados del coeficiente de atenuación para tres frecuencias (15, 20 y 25 MHz) se observa que la frecuencia ultrasónica más alta tiene una mejor sensibilidad.

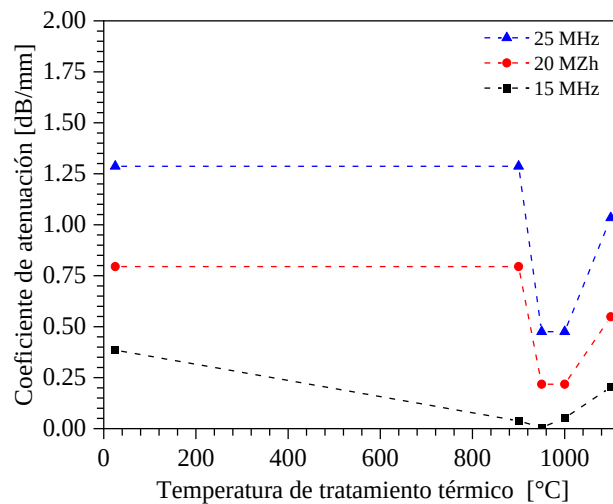


Figura 4.15 Curvas de atenuación en función de la temperatura de tratamiento térmico para tres frecuencias ultrasónicas.

Finalmente, comparando los valores de tamaño de grano obtenido por medio de EBSD y el coeficiente de atenuación para una frecuencia de 25 MHz se puede considerar que presentan un comportamiento similar en los puntos de la muestra MB y de las muestras de TT de 950 y 1100 °C como se muestra en la Figura 4.16.

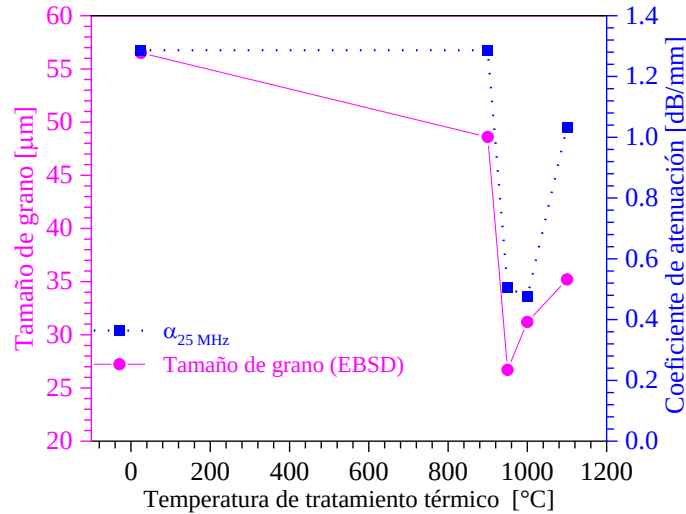


Figura 4.16 Curva de atenuación en función de la temperatura de tratamiento térmico para tres frecuencias ultrasónicas.

4.4 Potencial termoelectrico

En la Figura 4.18 se muestran las mediciones de las piezas con tratamiento térmico de solubilizado durante 2 horas a diferentes temperaturas una a 900, 950, 1000 y 1100 °C, partiendo de la condición de MB.

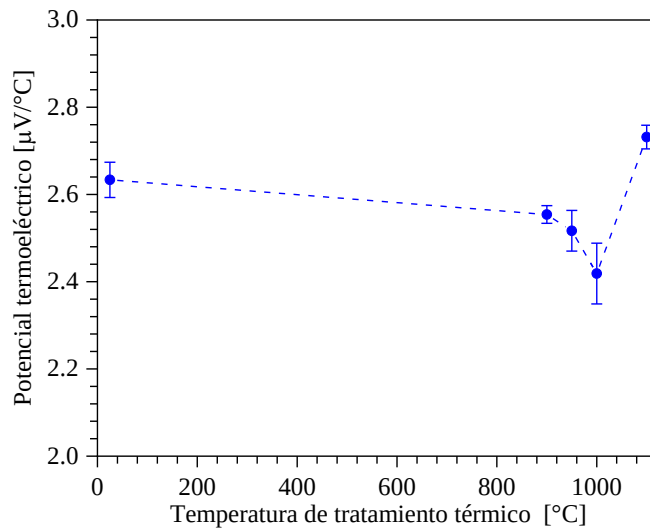


Figura 4.17 Mediciones de PTE en las probetas con tratamiento térmico de recocido de solución de baja y alta temperatura.

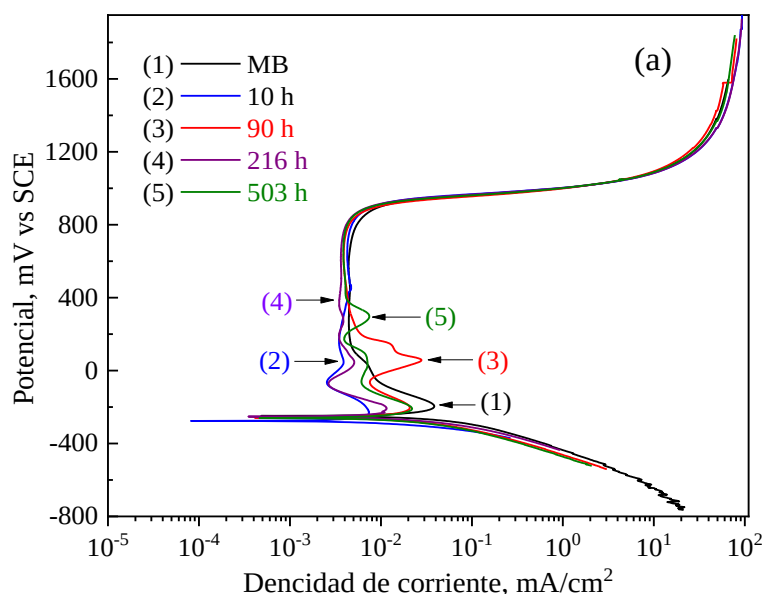
En la gráfica de la Figura anterior, se puede observar que el efecto de los tratamientos de solubilizado es el de disminuir el coeficiente de potencial termoelectrico alcanzando el valor más bajo en 1000 °C, este efecto puede deberse a la disminución de la textura, a la formación de nuevos

granos y movimiento de las fronteras de grano. Posterior, el valor del coeficiente aumenta considerablemente en la muestra de 1100 °C, en esta temperatura, y de acuerdo a las imágenes de MEB, comienza la precipitación de la fase δ en los límites de grano.

4.5 Evaluación en la resistencia a la corrosión

4.5.1. Evaluaciones de Tafel

El efecto del tratamiento térmico de envejecido aplicado a la aleación Inconel 625 sobre el comportamiento de la corrosión mediante evaluaciones electroquímicas, en una solución acuosa de 0.5M de H_2SO_4 a 25 °C, mediante el uso de evaluaciones electroquímicas, se presenta y analiza en esta sección. Los resultados de las evaluaciones potenciodinámicas se muestran en la Figura 4.18. Las curvas de polarización de la muestra de la aleación Inconel 625 en condición base (como referencia) y las tratadas térmicamente, en lo general, presentan un comportamiento de activación en los primeros estados de sobrepotencial anódico (alrededor de +40 mV vs OCP; Figura 4.18 b) seguidas de un comportamiento de pasivación en un rango de potencial amplio (alrededor de 1050 mV; acercamiento en la ventana de la región de pasivación: Figura 4.18 c) [61].



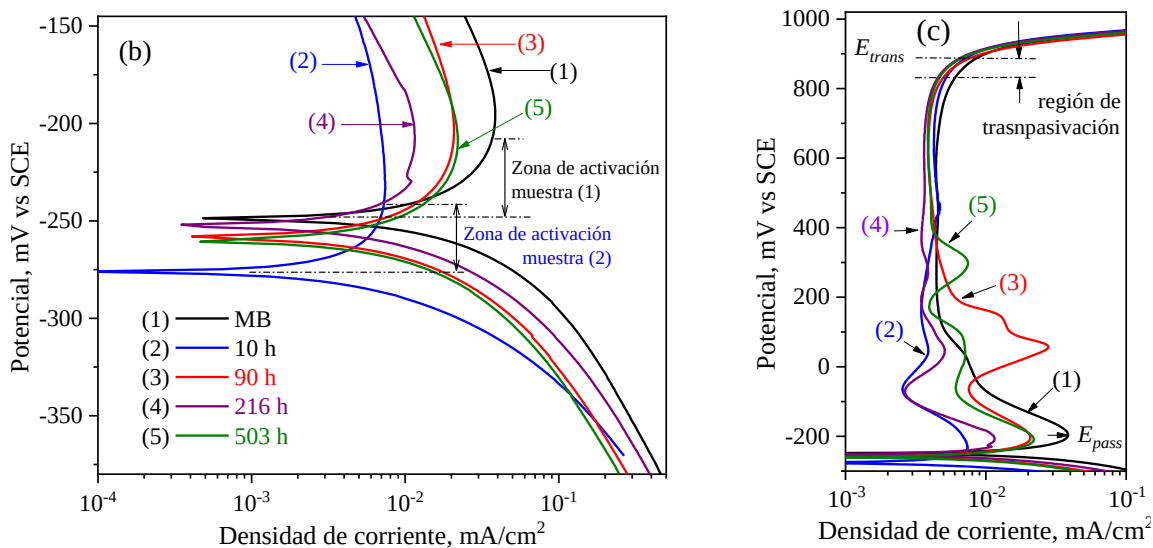


Figura 4.18 Curvas potenciodinámicas de la aleación Inconel 625 con diferentes tiempos de envejecido, inmersos en una solución 0.5M de H_2SO_4 ; a) curvas en el rango amplio, b) Zoom de las curvas en la ventana de potencial de la región de activación, c) Ventana de potencial de la región de pasivación.

El tratamiento térmico de envejecido promovió un ligero desplazamiento del potencial de corrosión (E_{corr}) hacia valores más negativos (de -249 a -260 mV vs OCP), siendo la muestra tratada a 10 horas la de mayor desplazamiento (-275 mV), similar a lo reportado previamente [62]. Sin embargo, esto no representa una diferencia significativa en el incremento de la actividad de las muestras durante el tiempo de inmersión corto que representa la duración de éstas evaluaciones. En contraste, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en relación con lo presentado por el MB, disminuyó en función del tiempo de envejecido, siendo la muestra envejecida a 10 horas la de menor densidad de corriente: con valores de $7.684 \mu A/cm^2$ a $2.233 \mu A/cm^2$, para el MB [62] y la muestra envejecida a 10 h respectivamente; valores inferiores a los presentados por Jung and Lee en su estudio de SCC sobre las aleaciones Inconel 600 y 625 en una solución compuesta por 2 M H_2SO_4 , 2 M HCl, y 0.5 M NaCl [63]. Como una presentación inicial del comportamiento general en la primera hora de inmersión Figura 4.18 a), las curvas potenciodinámicas, son muy similares, y lo más destacable, es el rango de potencial del comportamiento de pasivación que se presenta en un rango muy amplio: superior a 1000 mV, simplemente reportado [63] presentando valores de densidad de corriente de pasivación (i_{pass}) alrededor de $4 \mu A/cm^2$, indicando, en general, un comportamiento de autoprotección Figura 4.18 c) [63, 64]. En la Tabla 4.3 se presentan los

parámetros electroquímicos de E_{corr} , i_{corr} , β_a , β_c , E_{pass} , E_{trans} , i_{pass} obtenidos mediante el método de interceptos [65].

Tabla 4.3 Parámetros electroquímicos de las curvas potenciodinámicas de la aleación in 625 obtenidas por el método de los interceptos [65].

Muestra	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV_{SCE})	β_a ($\text{mV}_{\text{Decada}}$)	β_c ($\text{mV}_{\text{Decada}}$)	E_{pass} (mV_{SCE})	E_{trans} (mV_{SCE})	i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
MB	7.684	-249.3	70	60	-198	831	4.501
10 h	2.233	-275.8	67	45	-235	862	4.346
90 h	3.557	-258.6	65	45	-205	850	4.057
216 h	3.557	-252.1	65	53	-203	861	3.665
503 h	4.018	-260.8	66	53	-205	859	3.968

4.5.2. Evaluaciones de LPR

Las mediciones de LPR se obtuvieron aplicando un rango de potencial de ± 15 mV vs el potencial de circuito abierto (OCP) con una velocidad barrido de 1 mV/s, y registrando una lectura cada 15 minutos durante 24 horas aproximadamente. Las pendientes de Tafel, anódica y catódica (β_a y β_c) obtenidas previamente por el método de los interceptos a partir de las curvas potenciodinámicas Figura 4.18, mostradas en la Tabla 4.3; se utilizaron para calcular las cinéticas de i_{corr} con la ecuación de Stern y Geary, al igual que las cinéticas de la velocidad de corrosión (VC) [66]. La Figura 4.19 presenta el comportamiento de la resistencia a la corrosión, típicamente conocida como resistencia a la polarización (R_p). En general, todas las cinéticas de R_p presentaron un incremento gradual en los valores de R_p cercanos al 35% sobre su valor inicial Figura 4.19, asociados a la formación de una capa de productos de corrosión estable y suficientemente compacta para presentar un comportamiento pasivo bien definido (como se muestra en la Figura 4.18)[63]. Los valores más bajos de R_p los presentó la aleación envejecida a 90 horas (curva 3, Figura 4.19), mientras que los valores mayores fueron generados por las muestras envejecidas durante 216 y 10 horas, similarmente a la muestra base.

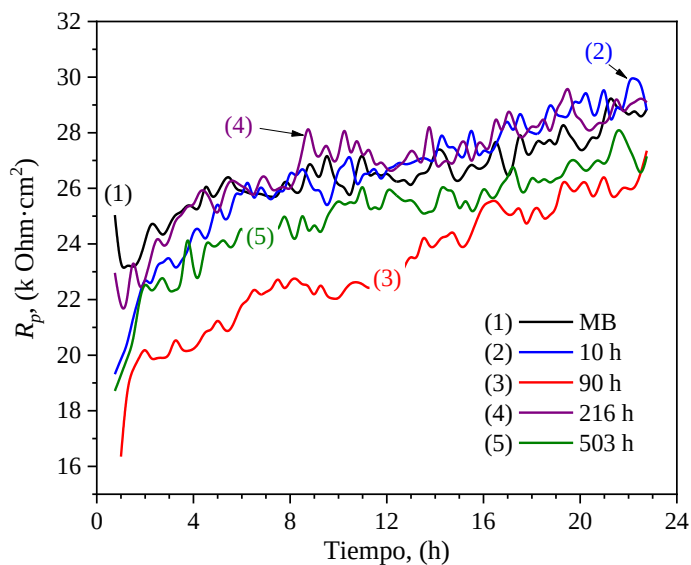


Figura 4.19 Cinéticas de R_p de la de la aleación Inconel 625 en una solución de H_2SO_4 0.5 Molar.

La Figura 4.20 presenta el comportamiento del potencial de corrosión (E_{corr}) en función del tiempo de inmersión en la solución 0.5 M de H_2SO_4 , después de una permanencia de 1 hora aproximadamente, lo cual permitió la formación de una capa de productos de corrosión que modificaron la relación de las actividades (concentraciones) de especies oxidadas y reducidas (a_{oxid} y a_{red}), que de acuerdo con la ecuación de Nernst (ecuación 19), el potencial se vuelve cada vez más positivo a medida que aumenta la cantidad de especies oxidadas, es decir la capa pasiva:

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{oxid}}{a_{red}} \quad (19)$$

Donde E es el potencial, E_0 es el potencial *redox* estándar, R es la constante del gas, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday y a_{oxid} y a_{red} son las actividades (concentraciones) de especies oxidadas y reducidas respectivamente. Como se indica en la Ecuación 19, el potencial se vuelve cada vez más positivo a medida que aumenta la cantidad de especies oxidadas, por lo tanto, al formarse una capa pasiva el valor de E_{corr} presentado por las muestras envejecidas, se incrementó gradualmente, hasta permanecer estables al final de la inmersión.

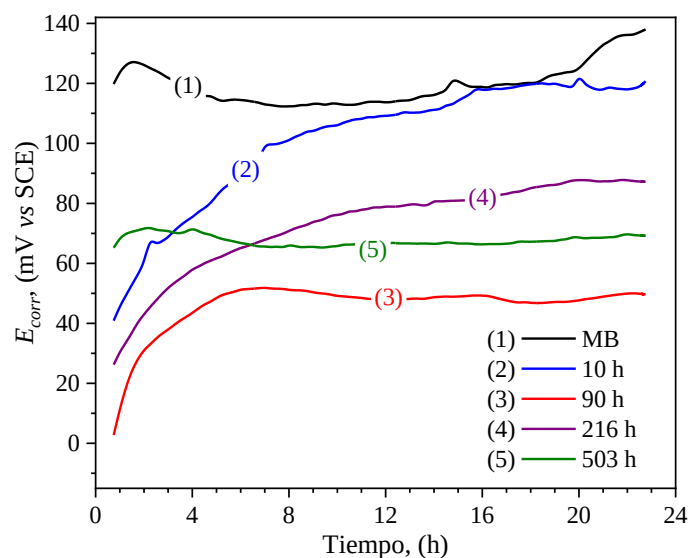


Figura 4.20 Cinéticas de E_{corr} de la de la aleación Inconel 625 en una solución de H_2SO_4 0.5 Molar.

De acuerdo con los resultados de la evolución de las cinéticas de E_{corr} , la muestra envejecida por 10 horas, presentó el mayor cambio en el potencial de corrosión, moviéndose hacia valores más positivos respecto a los medidos al inicio de la inmersión (curva 2, Fig.4.20), lo cual, eventualmente promovió una disminución de la actividad electroquímica, y en consecuencia una menor densidad de reacciones de oxidación, reflejadas en una menor velocidad de corrosión.

De acuerdo a la ley de Ohm, la relación entre el potencial y la resistencia a la polarización presente en la interface metal/electrolito, la densidad de corriente asociada a la densidad de las reacciones electroquímicas, es inversamente proporcional a la R_p . Aplicando la ecuación de Stern & Geary [66] para calcular la densidad de corriente de corrosión y mediante la ley de Faraday, para el cálculo de la velocidad de corrosión (VC), se obtuvieron las cinéticas respectivas mostradas en la Figura 4.21. De acuerdo a lo observado y derivado de la combinación de una mayor R_p y la presencia de valores de E_{corr} más positivos, la muestra envejecida durante 10 horas, presentó los valores de las cinéticas de i_{corr} y VC más pequeños, mientras que los valores más altos fueron presentados por la muestra MB.

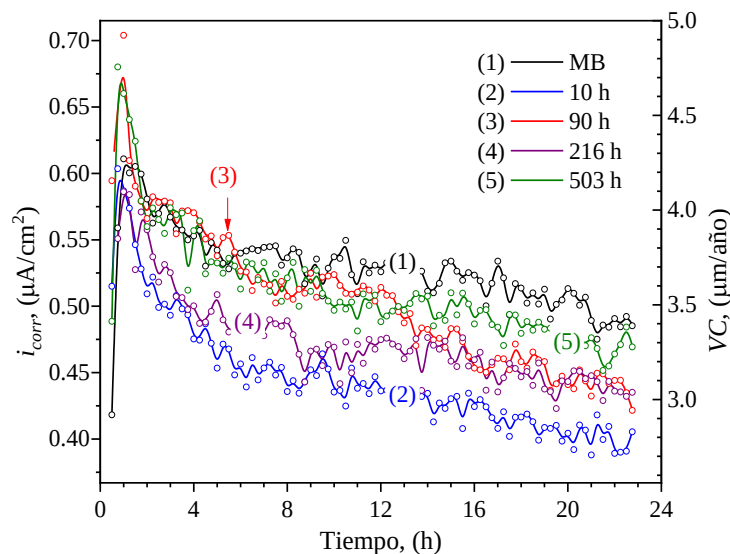


Figura 4.21 Cinéticas de i_{corr} y VC presentadas por la aleación Inconel 625 en una solución de H_2SO_4 0.5 Molar.

Es importante observar, en lo general, que las velocidades de corrosión son muy pequeñas y estas son atribuidas a una alta resistencia a la corrosión, presentada por la aleación Inconel 625, la cual es promovida por el comportamiento auto-protector de la aleación, al formar una capa pasiva. Los valores de velocidad de corrosión debajo de los $3.5 \mu\text{m/año}$ (0.0035 mm/año de penetración), son sustancialmente muy pequeños comparados con la VC máxima aceptable a nivel industrial, que es de 0.125 mm/año (5 mm/año).

La Figura 4.22 representa la morfología de las superficies corroída de las pruebas ensayadas con LPR durante una inmersión de 24 horas aproximadamente. No se observa una capa de productos de corrosión espesa que cubriría las líneas de desbaste con lija durante la preparación de las muestras esto es indicativo de que se formó una capa de productos de corrosión delgada que sigue los contornos superficiales Figura 4.22 a) y d).

En la Figura 4.22 f) se presenta el análisis químico elemental EDS, de las superficies corroídas de las diferentes muestras, donde se observa la mayor concentración de elementos que corresponde a la señal obtenida de la aleación debajo de la capa delgada de productos de corrosión (dado el alcance del haz de electrones del MEB). Es interesante observar que, de esta capa exterior, la presencia de oxígeno y azufre representan la formación de óxidos y sulfatos como reacciones anódicas en la interfaz, principalmente como: Cr_2O_3 , NiO , $FeSO_4$, y MoS_2 .

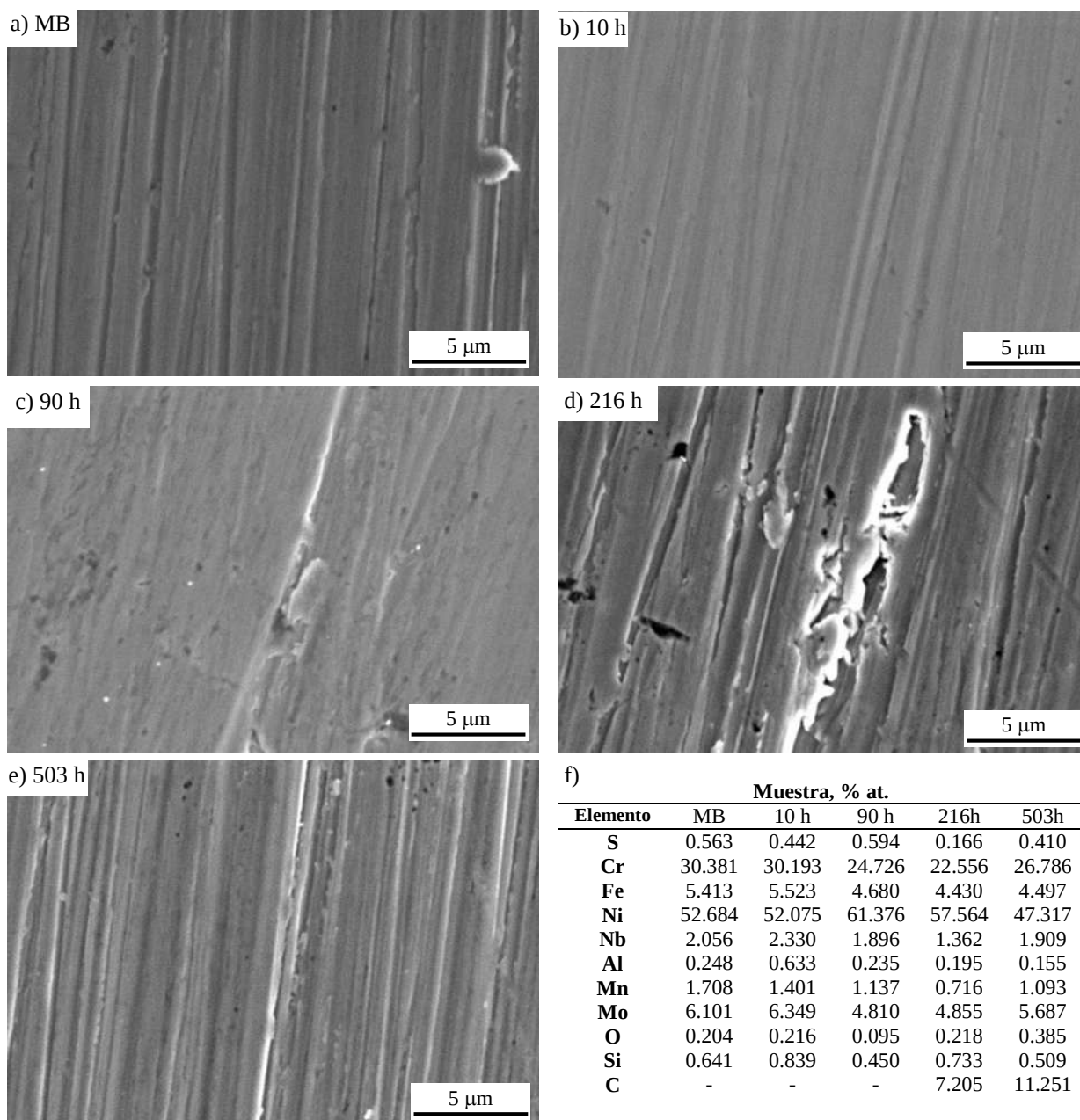


Figura 4.22 Imágenes de las superficies corroídas después de 24 h de inmersión de las muestras: a) MB, b) 10 h, c) 90 h, d) 216 h, e) 503 h y f) análisis químico elemental de la composición de los productos de corrosión sobre la superficie.

Sin embargo, la formación de la capa pasiva puede promover la formación de picaduras, corrosión intergranular (principalmente por la presencia de defectos microestructurales en los productos de corrosión generados por los sulfatos) [63] y micro fracturas iniciadas desde la capa pasiva y evolucionadas hacia adentro de la aleación, cuando el elemento estructural está sujeto a un estado

de esfuerzos, promoviendo el agrietamiento por corrosión y esfuerzos, el stress corrosión cracking (SCC), discutido más adelante.

4.6 Efecto del envejecimiento térmico a 700 °C en la resistencia al agrietamiento por corrosión y esfuerzos (SCC)

El efecto del envejecimiento térmico en la respuesta al agrietamiento por corrosión y esfuerzos fue evaluado, y los resultados son mostrados en la Figura 4.23 a través de la evolución de las curvas de esfuerzo-deformación unitaria (curvas ingenieriles), donde se pueden observar los cambios en la resistencia mecánica del Inconel 625 para diferentes tiempos de envejecimiento.

En la Figura 4.23 se puede observar el efecto de la solución en el comportamiento mecánico a una temperatura de 31.6 °C es mínima, ya que tanto la resistencia máxima (σ_{max}) como el porcentaje de la deformación unitaria ($\% \epsilon$) prácticamente no cambian, sin embargo, el esfuerzo a la fluencia (σ_y) muestra una disminución en la probeta sin envejecimiento inmersa en la solución 0.5 M de H_2SO_4 , con respecto a la probeta ensayada en aire.

El efecto del tiempo de envejecimiento térmico sobre la resistencia mecánica, promovió un incremento en sus valores en función del tiempo de permanencia del tratamiento térmico. Los resultados muestran que después del tratamiento a 216 horas, el comportamiento mecánico presentado mediante la curva esfuerzo deformación se mantiene muy similar con la muestra tratada a 503 h Figura 4.23. A partir de un tiempo de 90 horas del tratamiento térmico de envejecimiento, se presenta un incremento en el esfuerzo del límite elástico (σ_y) del 13 al 27 %, y también en el esfuerzo máximo (σ_{max}) hasta 17 %. En el caso del comportamiento elástico de la aleación, se puede observar que la probeta de 10 h no presenta cambios significativos en la ductilidad ($\% \epsilon$). El aumento en los tiempos de envejecimiento de 90, 216 y 503 h se da una disminución de la elongación máxima de aproximadamente 8% en la probeta de 216 h.

En términos generales, el envejecimiento térmico tiende a aumentar la resistencia mecánica debido a las fases que se precipitaron durante este tratamiento térmico como se mostró en la figura 4.5 en donde a partir de 90 h se tenía presencia de precipitados γ'' y hasta 503 h se precipito la fase δ y de acuerdo con Ning et [67] en su estudio en la superaleación Inconel 718 esta fase podría afectar en gran medida las propiedades mecánicas, la forma de en barra muestra buena plasticidad mientras que la forma de en aguja posee una alta resistencia.

de la aleación, y bajo las condiciones de carga y electrolito, el fenómeno del SCC, se evidencia al comparar las curvas esfuerzo-deformación de las muestras MB en aire y en la solución electrolítica. En este caso, el efecto del SCC se asoció a la disminución del σ_y y el $\% \epsilon$, que es una consecuencia de la formación y evolución de grietas a partir de la interfase metal/electrolito (superficie de la probeta), propio del fenómeno del SCC. Aunque, no se cuenta con las referencias de las curvas σ_y - $\% \epsilon$ de probetas tratadas y evaluadas en aire a los diferentes tiempos para compararlas con las evaluadas en el medio electrolítico, las caracterizaciones de las fractografías también presentan evidencia del fenómeno de SCC, lo cual se discute más adelante. En la Tabla 4.4 se muestran las propiedades mecánicas de la aleación en ensayo de corrosión bajo esfuerzos respectivamente.

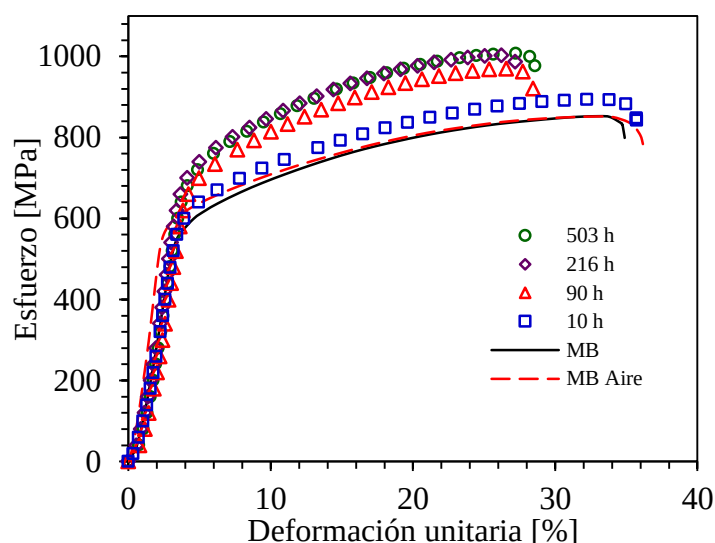


Figura 4.23 Curvas de esfuerzo-deformación del análisis SCC de la aleación Inconel 625 de muestras envejecidas térmicamente a 700 °C, evaluadas mediante la técnica SSRT en la solución 0.5 M de H_2SO_4 a temperatura ambiente.

Tabla 4.4 Valores de los parámetros de las propiedades mecánicas de la aleación In 625 evaluada mediante SSRT en ensayo de corrosión bajo esfuerzos

Condición	σ_y [MPa]	σ_{max} [MPa]	$\% \epsilon$
MB (Aire)	620	852	36.6
MB (solución)	560	852	38.1
10 h	600	893	38.2
90 h	680	970	31.0
216 h	700	1002	29.3
503 h	765	1007	32.8

4.6.1 Caracterización microestructural de probetas sometidas a SCC

4.6.1.1 Comportamiento de la fractura

Se realizó un análisis de las fractografías de las probetas de SCC ensayadas, para identificar las características y mecanismos de fractura, mediante la caracterización de la morfología superficial de la zona de falla, previamente limpia de productos de corrosión y utilizando la técnica de MEB. La Figura 4.24 a) muestra la morfología de fractura obtenida con MEB de la aleación Inconel 625 sin tratamiento térmico aplicado (MB), después de la evaluación SSRT en aire a temperatura ambiente, como evaluación de referencia. Se observa en la superficie de fractura, zonas con microhuecos (micro-dimples) distribuidos en la superficie de falla en forma de copa y cono Figura 4.24 b), que son asociadas a sitios de fractura dúctil [68], donde ocurre la deformación plástica antes en la última etapa de la falla total.

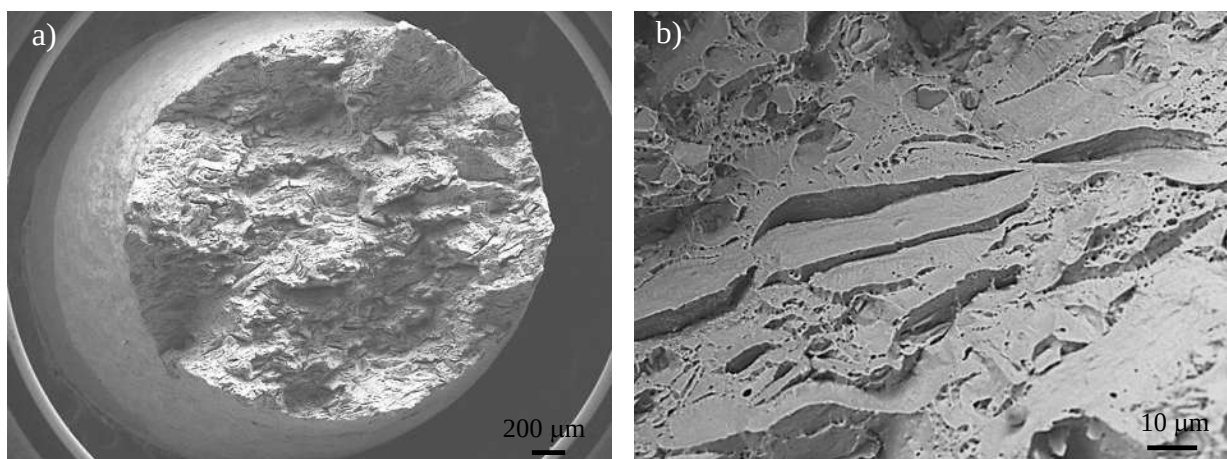


Figura 4.24 Morfología de fractura de la aleación Inconel 625 después de SSRT en aire.

La Figura 4.25 muestra la morfología de la sección transversal de la fractura por SEM de la aleación Inconel 625 sin tratamiento térmico aplicado, después de la evaluación de SCC (aplicando SSRT) en la solución acuosa 0.5 M de H_2SO_4 . Se observan dos zonas de modo de falla diferentes que se distribuyen en la superficie de fractura; una con características propagación de grieta plana desde la superficie hacia el centro de la muestra presentando un mecanismo de escisión y cizallamiento (cleavage and shearing mechanism mode) [68] y deslizamiento sobre los bordes de los granos de los granos orientados preferencialmente; así como zonas con características de fractura dúctil en el centro de la muestra, la cual fue la última zona en separarse. En comparación con la Figura 4.24 a), el porcentaje de reducción de área de la superficie de fractura después de las pruebas de SSRT

en H_2SO_4 es menor que la reducción de área en el aire Figura 4.25, indicando el efecto de la corrosión ocurrido en la interfase metal/solución y esfuerzo aplicado simultáneamente; con efecto en la reducción del σ_y y el $\%\epsilon$, observado en la Figura 4.23.

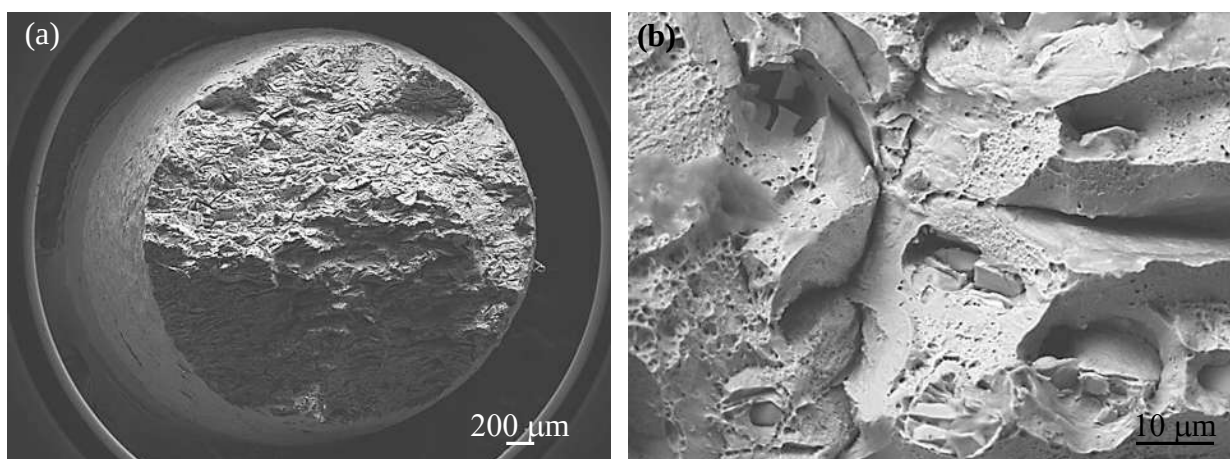


Figura 4.25 Morfología de fractura de la aleación Inconel 625 sin tratamiento térmico, en la solución acuosa 0.5 M de H_2SO_4 .

4.6.1.2 Morfologías de la superficie de las muestras en la dirección longitudinal de la zona de estricción

Complementariamente, en la Figura 4.26 se muestran las superficies de la zona de estricción (cuello) en la dirección longitudinal de las probetas de Inconel 625 fracturadas después de la evaluación SSRT. En las Figura 4.26 a) y b), se observa la superficie de la probeta en condición de recibido ensayada en aire, y en las Figuras 4.26 c) y d), se presenta la probeta en condición de recibido ensayada en la solución acuosa de H_2SO_4 . En la superficie de la zona de estricción, se observa la presencia de micro grietas secundarias propagadas perpendicularmente a la carga aplicada, asociadas a los planos de deslizamiento preferencial de los granos orientados coincidentemente. La formación y crecimiento de las grietas secundarias representa una condición previa de la etapa por la que paso la grieta principal (de falla), y proveen mucha información de la iniciación y propagación de estas, sobre el mecanismo de fractura gobernante Figura 4.26 b) y d), como característica típica inducida por el mecanismo de SCC [69]. Además, es notoria la concentración de nucleación y propagación de grietas en el área de la sección transversal del metal base por fractura en el aire es mucho mayor que en la solución corrosiva [69].

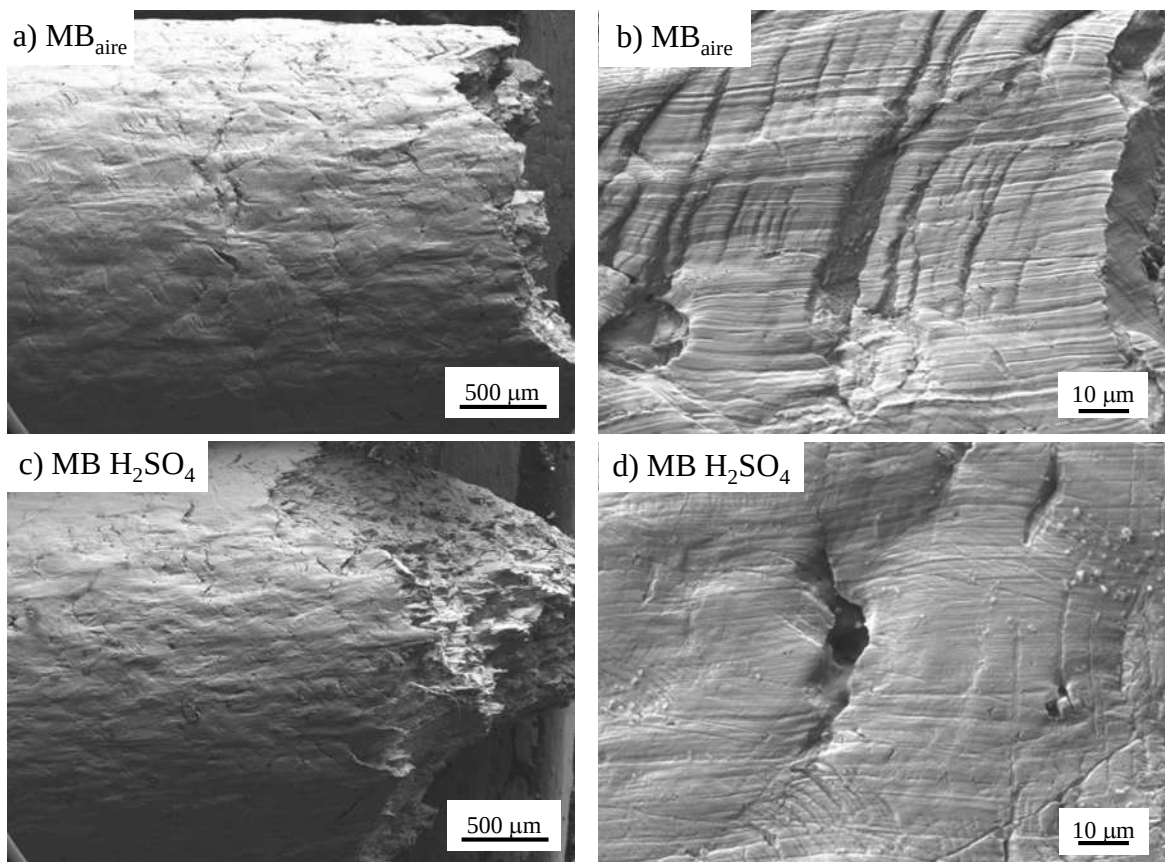


Figura 4.26 Superficie de la zona de estricción en dirección longitudinal a) y b) probeta en condición de material base ensayada en aire MB_{aire}, c) y d) probeta en condición de material base ensayada en solución acuosa MB H₂SO₄.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se pueden escribir las siguientes conclusiones para la placa Inconel 625 (12.7 mm):

- El tratamiento térmico al que se sometió la aleación generó cambios microestructurales como la precipitación de las fases secundarias γ'' y δ promoviendo cambios en los potenciales de corrosión.
- La precipitación de la fase γ'' y δ obtenidas con el tratamiento térmico de envejecimiento incrementaron la resistencia mecánica de la aleación Inconel 625 en función del tiempo de envejecido. Por ejemplo, a partir de 90 h se logró un incremento en el esfuerzo del límite elástico del 13 al 27% y en el porcentaje máximo hasta 17%.

En base a los resultados obtenidos se pueden escribir las siguientes conclusiones para la placa Inconel 625 (6 mm):

- Con ultrasonido se logró medir un fenómeno de recristalización en el material.
- El tratamiento térmico de solubilizado generó cambios en el tamaño de grano.
- En atenuación ultrasónica el exponente n es estable a cambios microestructurales (crecimiento de grano).
- Existe una correlación en el tamaño de grano obtenido por medio de EBSD con el coeficiente de atenuación.

Trabajo futuro

- Realizar tratamientos térmicos de solubilizado por tiempos más prolongados para crecimiento de grano y medirlo por medio de técnicas no destructivas.
- Realizar permeación de hidrógeno en probetas sin solubilizado y con solubilizado.

CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] International Symposium On S, Various Derivatives L E a M M and Materials Society S M D. *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives : proceedings of the Sixth International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives : held October 2-5, 2005*. Warrendale, Pa.
- [2] Shaikh M A, Ahmad M, Shoaib K A, Akhter J I and Iqbal M. *Precipitation hardening in Inconel 625*. **Materials Science and Technology**. 16, 2, 2000.
- [3] Jones R H. *Stress-corrosion cracking, materials performance and evaluation*. 2017.
- [4] Ahmad Z. *CHAPTER 4 - TYPES OF CORROSION: Materials and Environments*. Ahmad Z. Oxford. 120-270. 2006.
- [5] Reed R C and Rae C M F. *Physical Metallurgy of the Nickel-Based Superalloys*. Laughlin D E and Hono K. Oxford. 2215-2290. 2014.
- [6] Liu X, Fan J, Zhang P, Cao K, Wang Z, Chen F, Liu D, Tang B, Kou H and Li J. *Influence of heat treatment on Inconel 625 superalloy sheet: carbides, γ'' , δ phase precipitation and tensile deformation behavior*. **Journal of Alloys and Compounds**. 930, 2023.
- [7] Liu L, Zhang J and Ai C. *Nickel-Based Superalloys*. Caballero F G. Oxford. 294-304. 2021.
- [8] Shankar V, Rao K B S and Mannan S L. *Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy*. **Journal of nuclear materials**. 288, 2-3, 2001.
- [9] Reed R C. *The superalloys: fundamentals and applications*. Cambridge university press. 2008.
- [10] Committee A S M I H and American Society for Metals. Heat Treating D. *Heat treating*. ASM international. 1991.
- [11] Donachie M J and Donachie S J. *Superalloys: a technical guide*. ASM international. 2002.
- [12] Davis J R. *ASM specialty handbook: heat-resistant materials*. Asm International. 1997.
- [13] Floreen S, Fuchs G E and Yang W J. *The metallurgy of alloy 625*. **Superalloys**. 718, 625, 1994.
- [14] Stern M and Geary A L. *Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves*. **Journal of the electrochemical society**. 104, 1, 1957.
- [15] Réquíz R, Camero S, Aristizabal V and Rivas A. *Estudio del daño por hidrógeno en uniones soldadas de un acero API 5L X52*. **Revista de metalurgia**. 44, 2, 2008.
- [16] Askeland D R, Phulé P P, Wright W J and Bhattacharya D K. *The science and engineering of materials*. 2003.
- [17] Talbot D E J and Talbot J D R. *Corrosion science and technology*. CRC press. 2018.
- [18] Uscanga Cruz Y. *Estudio electroquímico de un acero X70 en agua de mar con inhibidor de corrosión*. 2014.
- [19] Ives M B, Luo J L and Rodda J R. *Passivity of Metals and Semiconductors: Proceedings of the Eighth International Symposium*.
- [20] Valdez Salas B and Schorr Wiener M. *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. **OmniaScience Monographs**. 2013.
- [21] Badea G E, Caraban A, Sebesan M, Dzitac S, Cret P and Setel A. *Polarisation measurements used for corrosion rates determination*. **Journal of sustainable energy**. 1, 1, 2010.
- [22] Genesca J, Mendoza J, Duran R and Garcia E. *Conventional DC electrochemical techniques in corrosion testing*.
- [23] Flinn R A, Trojan P K, Sánchez G T and Hernández H. *Materiales de ingeniería y sus aplicaciones*. McGraw-Hill. 1989.

- [24] Núñez C, Roca A and Jorba J. *Comportamiento mecánico de los materiales. Volumen II. Ensayos mecánicos. Ensayos no destructivos*. Edicions Universitat Barcelona. 2013.
- [25] Cheng Y F. *Stress corrosion cracking of pipelines*. John Wiley & Sons. 2013.
- [26] Fontana M G and Greene N D. *Corrosion engineering*. McGraw-hill. 2018.
- [27] Francis R, Turnbull A and Hinds G. *Corrosion control for pumps and valves (Guides to Good Practice in Corrosion Control No. 6)*. 2020.
- [28] Alyousif O M and Nishimura R. *On the stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of sensitized austenitic stainless steels in boiling saturated magnesium chloride solutions: effect of applied stress*. **Corrosion Science**. 50, 10, 2008.
- [29] Raja V S and Shoji T. *Stress corrosion cracking: theory and practice*. Elsevier. 2011.
- [30] McGonagle W J. *Nondestructive testing*. CRC Press. 1961.
- [31] Mix P E. *Introduction to nondestructive testing: a training guide*. John Wiley & Sons. 2005.
- [32] Hellier C J. *Handbook of nondestructive evaluation*. McGraw-Hill Education. 2013.
- [33] Stanley R K and Moore P O. *Nondestructive Testing Handbook V. 9: Special Nondestructive Testing Methods*. ASNT. 1995.
- [34] Krautkrämer J and Krautkrämer H. *Ultrasonic testing by determination of material properties*. 528-550. 1990.
- [35] Alberto R. *Apuntes de la materia de Introducción al Ultrasonido 1* 2017.
- [36] Miller P K and McIntire P. *Nondestructive testing handbook, 2nd edn., vol. 5. American Society for Nondestructive Testing, Columbus, OH, USA*. 1987.
- [37] Gómez F R, Zolder M a F and Morcillo G D. *Introducción a los métodos de ensayos no destructivos de control de La calidad de los materiales. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA). 2ª edición. Madrid*. 1990.
- [38] Stanke F E and Kino G S. *A unified theory for elastic wave propagation in polycrystalline materials*. **The Journal of the Acoustical Society of America**. 75, 3, 1984.
- [39] Ortiz N, Ruiz A, Carreón H, Medina A and Sánchez A. *Study of Aging Effects in 2205 Duplex Stainless Steel Using Thermoelectric Power Measurement*. **AIP Conference Proceedings**. 1211, 2010.
- [40] Seebeck T. *Termoelectricidad, la energía del desequilibrio*. **Técnica Industrial**. 262, 2006.
- [41] Kleber X, Simonet L, Fouquet F and Delnondedieu M. *Thermoelectric power of a two-dimensional metal/metal composite: a numerical approach*. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**. 13, 3, 2005.
- [42] Suave L M, Cormier J, Villechaise P, Soula A, Hervier Z, Bertheau D and Laigo J. *Microstructural evolutions during thermal aging of alloy 625: impact of temperature and forming process*. **Metallurgical and materials transactions A**. 45, 7, 2014.
- [43] Kim H, Mitton D and Latanision R M. *Stress Corrosion Cracking Of Alloy 625 In Ph 2 Aqueous Solution At High Temperature And Pressure*.
- [44] Sennour M, Laghoutaris P, Guerre C and Molins R. *Advanced TEM characterization of stress corrosion cracking of Alloy 600 in pressurized water reactor primary water environment*. **Journal of Nuclear Materials**. 393, 2, 2009.
- [45] Papadakis E P. *Ultrasonic attenuation and velocity in three transformation products in steel*. **Journal of Applied Physics**. 35, 5, 1964.
- [46] Kube C M. *Attenuation of laser generated ultrasound in steel at high temperatures; comparison of theory and experimental measurements*. **Ultrasonics**. 70, 2016.
- [47] Vander Voort G. *Metallography of superalloys*. 70, 2003.

- [48] Society N S I T C. *Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service* TM0198-98, 1998.
- [49] Astm G. *Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*. 2013.
- [50] Contreras A, Espinosa-Medina M A and Galvan-Martínez R. *Fracture behavior on SCC of API X52 pipeline steel under cathodic protection*. **MRS Online Proceedings Library (OPL)**. 1275, 2010.
- [51] Awan I Z. *GENERAL AND PHYSICAL*. **J. Chem. Soc. Pak.** 40, 04, 2018.
- [52] Sundararaman M, Mukhopadhyay P and Banerjee S. *Precipitation of the δ -Ni 3 Nb phase in two nickel base superalloys*. **Metallurgical transactions A**. 19, 1988.
- [53] Dupont J N and Robino C V. *The influence of Nb and C on the solidification microstructures of Fe-Ni-Cr alloys*. **Scripta Materialia**. 41, 4, 1999.
- [54] Yang F, Dong L, Hu X, Zhou X, Xie Z and Fang F. *Effect of solution treatment temperature upon the microstructure and mechanical properties of hot rolled Inconel 625 alloy*. **Journal of Materials Science**. 55, 13, 2020.
- [55] Wang P, Zhang B, Tan C C, Raghavan S, Lim Y-F, Sun C-N, Wei J and Chi D. *Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced Inconel 625 parts fabricated by selective laser melting*. **Materials & Design**. 112, 2016.
- [56] Hu Y L, Lin X, Zhang S Y, Jiang Y M, Lu X F, Yang H O and Huang W D. *Effect of solution heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy fabricated by laser solid forming*. **Journal of Alloys and Compounds**. 767, 2018.
- [57] Herrera-Chavez L Y, Ruiz A, López-Morelos V H and Rubio-González C. *Microstructural characterization and mechanical response of Inconel 600 welded joint*. **Materials characterization**. 157, 2019.
- [58] Marcadon V, Davoine C, Lévêque D, Rafray A, Popoff F, Horezan N and Boivin D. *High temperature mechanical behavior of tube stackings–Part I: Microstructural and mechanical characterization of Inconel® 600 constitutive material*. **Materials Science and Engineering: A**. 677, 2016.
- [59] Gong X, Xu W-W, Cui C, Yu Q, Wang W, Gang T and Chen L. *Exploring alloying effect on phase stability and mechanical properties of γ -Ni₃Nb precipitates with first-principles calculations*. **Materials & Design**. 196, 2020.
- [60] Chen X-Q, Niu H, Li D and Li Y. *Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses*. **Intermetallics**. 19, 9, 2011.
- [61] Meenakshi K S and Kumar S A. *Corrosion resistant behaviour of titanium–Molybdenum alloy in sulphuric acid environment*. **Materials Today: Proceedings**. 65, 2022.
- [62] Ismail A. *Corrosion Performance of Inconel 625 in High Sulphate Content*. 012010.
- [63] Jung E-J and Lee H-W. *Comparison of corrosion resistance and corroded surfaces of welding metal in overlay-welded Inconel 600 and Inconel 625 by gas metal arc welding*. **Int. J. Electrochem. Sci.** 11, 8, 2016.
- [64] Zhang D, Harris S J and McCartney D G. *Microstructure formation and corrosion behaviour in HVOF-sprayed Inconel 625 coatings*. **Materials Science and Engineering: A**. 344, 1-2, 2003.
- [65] Astm G. *Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*. **Annual Book of ASTM Standards**. 3, 2010.

- [66] Astm G. *Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements.* **G102-89**. 2004.
- [67] Ning Y, Huang S, Fu M W and Dong J. *Microstructural characterization, formation mechanism and fracture behavior of the needle δ phase in Fe–Ni–Cr type superalloys with high Nb content.* **Materials Characterization**. 109, 2015.
- [68] Cabrini M, Lorenzi S, Testa C, Carugo F, Pastore T, Manfredi D, Biamino S, Marchese G, Parizia S and Scenini F. *Stress Corrosion Cracking of Additively Manufactured Alloy 625.* **Materials**. 14, 20, 2021.
- [69] Weng S, Huang Y, Si X, Xuan F-Z and Kang Y. *SCC fracture location shifting affected by stress-controlled fatigue damage of NiCrMoV steel welded joints.* **Journal of Materials Research and Technology**. 21, 2022.