



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

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

**COMPORTAMIENTO MICROESTRUCTURAL, MECÁNICO Y ELECTROQUÍMICO DE
UNA UNIÓN DISÍMIL DE INCONEL 600 ENVEJECIDO Y UNO DE FABRICACIÓN**

**Tesis que para obtener el Grado de Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los
Materiales**

MC Heriberto Granados Becerra

Director de tesis

Dr. Víctor Hugo López Morelos

Morelia, Mich., Febrero del 2021

Dedicatoria

A mis padres que amo y los quiero mucho por haberme dado todo en esta vida.

A mis hermanos que son mi mayor motivación, que amo y quiero mucho.

A mis abuelos, tíos y primos por su gran apoyo.

*Una dedicatoria especial a los hermanos y cuñados de mi papá que se encuentran ahora
acompañándolo en el cielo.*

Agradecimientos

Agradezco a mis padres, Salud y Heriberto, así como a mis hermanos, Miguel Alfredo y José Israel, por todo el amor, ánimo y cariño incondicional que me han brindado todos los días.

Me gustaría expresar cuan agradecido estoy con mi asesor el Dr. Víctor Hugo López Morelos, que a pesar de la carga de trabajo siempre tuvo la disponibilidad de atenderme y depositó en mi la confianza de desarrollar la presente investigación. Agradezco sus regaños porque siempre tuvieron la intención de hacerme mejorar. El Dr Víctor siempre me brindó apoyo económico para desarrollar el presente proyecto de investigación. El tiempo que se tomó para siempre al pendiente de todo lo que me hiciera falta y siempre pude contar con su apoyo.

Me queda más que decirle por siempre le estaré agradecido. A la MC Teresita Sánchez, por todo su tiempo, su ánimo, su cariño y su apoyo que día con día me brindó. A mi comité tutorial Dr. Alberto Ruíz Marines, Dr. Rafael García Hernández, el Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde, el Dr. Francisco Fernando Curiel López y el Dr. Carlos Rubio González por el tiempo que se prestaron en leer y discutir el presente trabajo de investigación, sus consejos y retroalimentación. Una fuerte gratitud es expresada para los Dr. Jorge González Sánchez, Dr. Luis Román Dzib y el Dr. Antonio Contreras Cuevas, por permitirme las facilidades en las estancias de investigación además de transmitir su conocimiento en el área de corrosión. Así mismo quiero agradecer a los Doctores que me impartieron clases durante mi estancia en el programa de doctorado, con sus conocimientos y enseñanzas ampliaron mi conocimiento.

Agradezco a mis compañeros y buenos amigos Fernando, Francisco R, Martin, Leoncio, Anilú, Vania, Yareth, Cinthya, Emilio, Saul, Ricardo, Luis y muchos más compañeros y amigos del departamento de soldadura, fundición y materiales compuestos, por brindarme su amistad, apoyo y hacer con su compañerismo muy agradable la estadía en el posgrado.

Siempre le estaré agradecido con el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales y a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, a su personal técnico y de apoyo el cual no terminaría de nombrar, pero entre ellos se encuentran Antonio, Sayil, Francisco, Jorge y Fernando. Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo, CDMX. En especial a la Gerencia de Ductos y Materiales. Al Centro de Investigación en Corrosión, Campeche. En especial al laboratorio de electroquímica y el departamento de Ciencia e Ingeniería de Corrosión y al CIITEC del IPN por el apoyo en los ensayos de impacto Charpy. Finalmente me gustaría agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico y el financiamiento de mis estudios.

Índice

Dedicatoria.....	i
Agradecimientos.....	ii
Índice de figuras.....	vi
Índice de tablas.....	xi
Resumen.....	xii
Abstract.....	xiii
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	14
1.1 Justificación.....	16
1.2 Objetivos.....	17
1.2.1 Objetivo general.....	17
1.2.2 Objetivos particulares.....	17
1.3 Hipótesis.....	17
CAPÍTULO 2 REVISIÓN ESTADO DEL ARTE.....	18
2.1 Aleaciones y superaleaciones.....	18
2.2. Metalurgia y propiedades de las aleaciones base níquel.....	20
2.2.1 Aleaciones endurecidas por precipitación.....	20
2.2.2 Aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos.....	21
2.2.3 Aleaciones endurecidas por solución sólida.....	21
2.4 Cambios físicos y químicos en el Inconel 600 por efecto del tratamiento térmico.....	24
2.5 Metalurgia de la soldadura de las superaleaciones base-Ni ESS y el IN600.....	26
2.6 Metalurgia del ERNiCrMo-3 y/o IN625.....	31
2.6.1 Modos de solidificación, endurecimiento, fases secundarias Laves, carburos, óxidos, segregación interdendrítica Mo y Nb.....	31
2.7 Metalurgia de los aceros inoxidable austeníticos 310.....	34
2.7.1 Modos de solidificación, endurecimiento, fases secundarias, segregación interdendrítica Mn.....	34
2.8 Estudios de soldabilidad en materiales con daño inducido.....	35
2.8.1 Reparación y reemplazo de secciones de materiales.....	35
2.8.2 Efecto en las propiedades mecánicas.....	38
2.9 Corrosión localizada en aleaciones base-Ni y sus soldaduras.....	38

2.10 Agrietamiento por corrosión y esfuerzo en materiales soldados y monolíticos.	44
CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	48
3.1 Materiales.	48
3.2 Caracterización microestructural, mecánica, electroquímica y corrientes de Eddy del IN600 en condición de fabricación y tratado térmicamente.	49
3.2.1 Tratamiento térmico de envejecido.	49
3.2.2 Caracterización microestructural.	49
3.2.3 Microdureza Vickers.	49
3.2.4 Deformación ingenieril y deformación verdadera.	50
3.2.5 Grado de sensibilización.	50
3.2.6 Conductividad eléctrica.	53
3.3 Caracterización microestructural, mecánica y electroquímica de las soldaduras.	53
3.3.1 Proceso de soldadura y caracterización microestructural.	53
3.3.2 Ensayo de microdureza Vickers.	54
3.3.3 Ensayo tensión.	55
3.3.4 Ensayo instrumentado de impacto.	55
3.3.5 Grado de sensibilización.	56
3.3.6 Polarización en agua de mar.	56
3.3.7 Temperatura crítica de picado en agua de mar.	57
3.3.8 Ensayo de agrietamiento por corrosión y esfuerzo monitoreado por ruido electroquímico.	58
3.3.9 Polarización en NaOH y Na ₂ S ₂ O ₃	59
CAPÍTULO 4 ANALÍISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	61
4.1 Caracterización del IN600 en sus diferentes condiciones.	61
4.1.1 Microestructura.	61
4.1.2 Microdureza Vickers en el IN600 DF y TT.	75
4.1.3 Efecto del TT en la resistencia mecánica a la tracción.	76
4.1.4 Fractografía de los especímenes ensayados por tensión.	81
4.1.5 El efecto del TT en la susceptibilidad al ataque localizado.	81
4.1.6 Efecto del TT en la conductividad eléctrica.	86
4.2 Macrografías de las soldaduras de IN600.	88

4.2.1 Apariencia de las soldaduras y % de dilución.	88
4.3 Caracterización microestructural de las uniones soldadas de IN600.	90
4.3.1 Soldaduras en IN600 DF e IN600 DF con IN600 TT.	90
4.4 Perfiles de microdureza de IN600.	112
4.4.1 Soldadura Inconel 600 de fabricación.	112
4.4.2 Soldadura entre Inconel 600 de fabricación e Inconel 600 TT.	115
4.5 Comportamiento mecánico a la tensión y al impacto de las soldaduras.	116
4.5.1 Soldadura Inconel 600 de fabricación y soldadura entre Inconel 600 de fabricación e Inconel 600 TT.	116
4.5.2 Ensayo de impacto Charpy instrumentado.	121
4.5.3 Fractografía de especímenes de tensión.	122
4.6 Caracterización electroquímica de las soldaduras.	124
4.6.1 Corrosión intergranular y grado de sensibilización.	124
4.6.2 Resistencia a la corrosión localizada por picadura en agua de mar.	128
4.6.3 Temperatura crítica de picado.	137
4.7 Agrietamiento por corrosión y esfuerzo en soluciones de NaOH y Na ₂ S ₂ O ₃	139
4.7.1 Polarización en NaOH y Na ₂ S ₂ O ₃	139
4.7.2 Ensayo de tensión a velocidades bajas de deformación (SSRT).	141
4.7.3 Fractografía.	144
4.7.4 Análisis de resultados de la técnica de ruido electroquímico generado durante el ensayo de susceptibilidad al ACS.	146
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES	153
Recomendaciones	157
Bibliografía.....	158
Anexos.....	169
Uso de 2 pendientes en el modelado de la región plástica por medio de Ramberg-Osgood.....	169
Anexo A1 Clasificación de las fases secundarias encontradas en el MS NiCrMo-3.	170
Anexo A2 Apariencia superficial y posterior, izquierda y derecha respectivamente, de las soldaduras.	177
Anexo A3 ubicación o zona donde ocurrió la falla en especímenes ensayados por SSRT y tensión.....	178

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1 Categoría de elementos que se pueden encontrar en las superaleaciones base-Ni [12].	19
Figura 2. 2 Cambio del módulo elástico con el incremento de soluto en Ni [17].	23
Figura 2. 3 Efecto de la temperatura en los cambios observados en la aleación hipo eutéctica Fe-Cr-C, de [31].	26
Figura 2. 4 Representación de la disolución de carburos.	29
Figura 2. 5 Diagrama típico de tiempo-temperatura- transformación del IN625 [59].	33
Figura 2. 6 Micrografías del IN600 soldado con el proceso TIG y expuesto a 0.01 M H ₂ SO ₄ + 20 ppm de KSCN a temperatura ambiente a) MB, b) ZAT y c) MS mostrando ataque IG [8].	42
Figura 2. 7 Representación de los mecanismos de ACS a) disolución de la punta de la grieta y b) absorción de hidrógeno [95].	45
Figura 3. 1 Diseño y dimensiones de probetas para el ensayo de tensión, (cotas en mm).	50
Figura 3. 2 Arreglo de la celda electroquímica común para todas las pruebas electroquímicas. ...	52
Figura 3. 3 Representación de las curvas DL-EPR para materiales a) no sensibilizados y b) sensibilizados.	52
Figura 3. 4 Diseño de junta utilizado, cotas en mm.	54
Figura 3. 5 Dimensiones de las probetas para el ensayo de impacto Charpy, dimensiones en mm.	55
Figura 3. 6 Arreglo de celda para evaluar la TCP y polarización.	58
Figura 3. 7 Dimensiones probeta para el ensayo de agrietamiento por corrosión y esfuerzo, cotas en mm.	59
Figura 4. 1 Micrografías del IN600 a) DF y TT a 700 °C por b) 1 h, c) 24 h, d) 100 h, e) 150 h, f) 200 h y g) 300 h.	63
Figura 4. 2 Imágenes por MEB de la evolución microestructural del IN600 a) DF, b) 1 h, c) 5 h, d) 24 h, e) 25 h, f) 100 h, g) 150 h, h) 200 h, i) 300 h y j) 300 h imagen por contraste de número atómico.	66
Figura 4. 3 Análisis elemental de los precipitados IN600 DF a) imagen de electrones secundarios y b) composición química de los puntos imagen a).	67
Figura 4. 4 Análisis elemental de los carburos después del TT a 700 °C por 5 h a) IES y b) composición química de los puntos imagen a).	68

Figura 4. 5 Análisis elemental de los carburos después del TT a 700 °C 25 h a) IES y b) composición química de los puntos imagen a).	69
Figura 4. 6 Análisis elemental de los carburos después del TT a 700 °C por 100 h a) IES y b) composición química de los puntos imagen a).	70
Figura 4. 7 Análisis elemental de los carburos después del TT a 700 °C por 300 h a) IES y b) composición química de los puntos imagen a).	70
Figura 4. 8 Variación del tamaño de grano con el tiempo de envejecido a) DF, b) 1 h, c) 24 h, d) 100 h, f) 200 h, g) 300 h y h) frecuencia acumulada.....	73
Figura 4. 9 Variación de la dureza en función del tiempo de TT.	75
Figura 4. 10 Propiedades mecánicas del IN600 TT a) esfuerzo-deformación ingenieril, b) detalle cambio esfuerzo en TT y c) esfuerzo-deformación verdadera.	76
Figura 4. 11 Exponente de endurecimiento en función del tiempo de envejecido.....	79
Figura 4. 12 Modelado aplicando la ecuación de Ramberg-Osgood.....	79
Figura 4. 13 Tasa de endurecimiento del IN600 a) DF, y tratado térmicamente por b) 1 h, c) 5 h, d) 25 h, e) 100 y f) 300 h.	80
Figura 4. 14 Modo de fractura en diferentes condiciones a – b) DF, c – d) 1 h, e – f) 24 h, g – h) 100 h, i – j) 200 h y k – l) 300 h.	82
Figura 4. 15 a) Resultados del ensayo de polarización potenciocinética para determinar el GDS y b) resistencia a la polarización.	83
Figura 4. 16 Micrografías de las muestras después de la prueba de polarización potenciocinética a) DF, TT por b) 1 h, c) 24 h y d) 300 h.	83
Figura 4. 17 Mediciones de conductividad eléctrica IACS (%) contra a) tamaño de grano, b) microdureza, c) $\sigma_{y, 0.2\%}$ y d) GDS.....	88
Figura 4. 18 Macrografías de las uniones soldadas de IN600 con ERNiCrMo-3 a) DF – NiCrMo-3, b) 100 – NiCrMo-3, c) 300 – NiCrMo-3 y con ER310 d) DF – 310, e) 100 – 310 y f) 300 – 310.	90
Figura 4. 19 Micrografías de las soldaduras empleando ERNiCrMo-3 a – c) DF – NiCrMo-3, d – e) 100 – NiCrMo-3 y g – i) 300 – NiCrMo-3.....	94
Figura 4. 20 Micrografías de las soldaduras empleando ER310 a – c) DF – 310, d – f) 100 – 310 y g – h) 300 – 310.....	98

Figura 4. 21 Mapeo elemental de la unión DF – NiCrMo-3 a), d), g) imágenes de electrones secundarios de precipitación en corona, medio y raíz respectivamente, b), e), h) distribución de Mo y c), f) e i) distribución de Nb.	101
Figura 4. 22 Fases secundarias encontradas en el MS de la unión DF – NiCrMo-3 a) y c) localización de las partículas analizadas y c) y d) % atómico obtenido de las fases señaladas en a) y c).....	102
Figura 4. 23 Mapeo elemental de la soldadura 100 - NiCrMo-3 a), d), g) imágenes de electrones secundarios de precipitación en corona, medio y raíz respectivamente, b), e), h) distribución de Mo y c), f), i) distribución de Nb.	103
Figura 4. 24 Fases secundarias encontradas en el MS NiCrMo-3 de la soldadura 100 – NiCrMo-3 a) y c) localización de las partículas analizadas y c) y d) % atómico obtenido de las fases señaladas en a y c.....	106
Figura 4. 25 Mapeo elemental de la soldadura 300 – NiCrMo-3 a), d), g) imágenes de electrones secundarios de precipitación en corona, medio y raíz respectivamente, b), e), h) distribución de Mo y c), f), i) distribución de Nb.	107
Figura 4. 26 Fases secundarias encontradas en el MS NiCrMo-3 de la soldadura 300 – NiCrMo-3 a y c) localización de las partículas analizadas y c y d) % atómico obtenido de las fases señaladas en a y c.....	108
Figura 4. 27 Mapeo elemental de la unión DF – 310 a) imagen de electrones secundarios, distribución de b) Ti, y análisis composicional de las partículas señaladas en a), c) 1 y d) 2.....	109
Figura 4. 28 Barrido lineal elemental en la interfase de la soldadura DF –310 a) ZATAT / MS y b) MS.	110
Figura 4. 29 Mapeo elemental Ti – Al de la soldadura 100 – 310 a) – b) corona, c) – d) centro y e – f) raíz, g) – h) distribución de N en los 3 niveles.	111
Figura 4. 30 Mapeo elemental Ti – Al de la soldadura 300 – 310 a) – b) corona, c) – d) centro y e – f) raíz, g – h) distribución de N en los 3 niveles.....	112
Figura 4. 31 Perfiles de microdureza en tres niveles: a) – b) lado de cara, c) – d) centro y d) – e) raíz de las soldaduras IN600 DF – IN600 DF.	114
Figura 4. 32 Perfiles de microdureza en tres niveles: a) – b) lado de cara, c) – d) centro y d) – e) raíz de las soldaduras IN600 DF – IN600 TT 100 h.	117

Figura 4. 33 Perfiles de microdureza en tres niveles: a) – b) lado de cara, c) – d) centro y d) – e) raíz de las soldaduras IN600 DF – IN600 TT300 h.	118
Figura 4. 34 Curvas típicas del ensayo de tracción uniaxial en soldaduras de IN600 a) DF – DF y b) DF – TT.....	119
Figura 4. 35 Modelo R-O aplicado a las soldaduras de IN600 DF – IN600 TT de 300 h con un % $\epsilon_p = 10\%$ a) 300 – NiCrMo-3 y b) 300 – 310.....	121
Figura 4. 36 Curvas fuerza - tiempo obtenidas del ensayo de impacto Charpy instrumentado para soldaduras de IN600 a) DF – DF y b) DF – TT.	122
Figura 4. 37 Fractografía de las superficies de falla en el ensayo de tracción de las soldaduras a) – b) DF – NiCrMo-3, c) – d) 100 – NiCrMo-3, e) – f) 300 – NiCrMo-3, g) – h) DF – 310, i) – j) 100 – 310 y k) – l) 300 – 310.	124
Figura 4. 38 Curvas de polarización potenciocinética de las soldaduras a) DF – NiCrMo-3, b) DF – 310, c) 100 – NiCrMo-3, d) 100 – 310, e) 300 – NiCrMo-3 y f) 300 – 310.	127
Figura 4. 39 Curvas de polarización potenciodinámica en agua de mar natural a 25 °C de las soldaduras a) DF – NiCrMo-3, b) DF – 310, c) 100 – NiCrMo-3, d) 100 – 310, e) 300 – NiCrMo-3 y f) 300 – 310.	131
Figura 4. 40 Superficie después del ensayo de polarización potenciodinámica en el IN600 a) DF, b) 300 - NiCrMo-3 lado TT y c) 300 - 310 lado TT.....	132
Figura 4. 41 Curvas de polarización potenciodinámica en agua de mar natural a 35 °C de las soldaduras a) DF – NiCrMo-3, b) DF – 310, c) 100 – NiCrMo-3, d) 100 – 310, e) 300 – NiCrMo-3 y f) 300 – 310.	134
Figura 4. 42 Picaduras formadas en el IN600 a) DF, b) 100 h, c) 300 h, soldadura d) DF – NiCrMo-3, e) 300 – NiCrMo-3DF, f) 300 – 310TT, g) 100 – 310TT y h) 100 – 310DF.....	135
Figura 4. 43 Comparativa de los resultados de polarización potenciocinética y potenciodinámica en cada una de las condiciones analizadas, a) GDS, b) RCLPP a 25 °C y c) RCLPP 35 °C.....	136
Figura 4. 44 TCP obtenida para cada condición.....	138
Figura 4. 45 Micrografías de la morfología de las picaduras encontradas en el IN600 después de TCP; a) DF, b) 100 h, c) 300 h, d) DF – NiCrMo-3, e) 300 – NiCrMo-3 TT, f) DF – 310, g) 100 – 310 TT y h) 300 – 310 TT.....	139
Figura 4. 46 Curvas de polarización potenciodinámica a 25 °C y 80 °C para las soldaduras de IN600 DF -IN600 TT por 300 h, en a) tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) y b) NaOH.....	140

Figura 4. 47 Resultados de SSRT para las soldaduras IN600 DF – IN600 TT 300 h a) NiCrMo-3 y b) 310.....	143
Figura 4. 48 Fractografías de la soldadura 300 – NiCrMo-3 después del ensayo SSRT a), f) aire, b), g), k) tiosulfato a 25 °C, c), h), l) NaOH a 25 °C, d), i), m) tiosulfato a 80 °C y e), j), n) NaOH a 80 °C.	145
Figura 4. 49 Fractografías de la soldadura 300 – 310 después del ensayo SSRT a), f) aire, b), g), k) Tiosulfato a 25 °C, c), h), l) NaOH a 25 °C, d), i) m) Tiosulfato a 80 °C y e), j), n) NaOH a 80 °C.	147
Figura 4. 50 Transitorios de corriente (marcador negro) y voltaje (marcador azul) de la soldadura 300 – NiCrMo-3 inmersa en tiosulfato a 25 °C para las propiedades, a) – b) $\sigma_{y, 0.2\%}$ y c) – d) RT.	149
Figura 4. 51 Transitorios de corriente (marcador negro) y voltaje (marcador azul) de la soldadura 300 – NiCrMo-3 inmersa en NaOH a 80 °C para las propiedades, a) – b) $\sigma_{y, 0.2\%}$ y c) – d) RT.	150
Figura 4. 52 Transitorios de corriente (marcador negro) y voltaje (marcador azul) de la soldadura 300 – 310 inmersa en Tiosulfato a 80 °C para las propiedades, a) – b) $\sigma_{y, 0.2\%}$ y c) – d) RT.	151
Figura 4. 53 Transitorios de corriente (marcador negro) y voltaje (marcador azul) de la soldadura 300 – 310 inmersa en NaOH a 80 °C para las propiedades, a) – b) $\sigma_{y, 0.2\%}$ y c) – d) RT.	152
Figura A1 1 Ajuste de la ecuación R-O con el uso de dos pendientes.	169
Figura A2 1 Macrografías mostrando la apariencia superficial de las juntas soldadas a) DF – NiCrMo-3, c) DF – 310 b) 300 – NiCrMo-3 y d) 300 – 310. La flecha en la imagen indica la dirección de soldeo.	177

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2. 1 Secuencia de transformación observadas en soldaduras por fusión de algunas aleaciones de Ni ESS [1].	22
Tabla 3. 1 Composición química de los materiales utilizados (% en peso).	48
Tabla 4. 1 Análisis de composición química de los precipitados de Cr encontrados en los TT. ..	72
Tabla 4. 2 Tamaño de grano promedio en cada tiempo de permanencia.	74
Tabla 4. 3 Grado de sensibilización (I_r/I_a).	85
Tabla 4. 4 Conductividad eléctrica medida después del tratamiento térmico.	87
Tabla 4. 5 Porcentaje de dilución de las diferentes soldaduras.	90
Tabla 4. 6 Comportamiento mecánico de las soldaduras.	119
Tabla 4. 7 GDS (%) de las soldaduras de IN600.	125
Tabla 4. 8 Resultados de la diferencia entre $E_p - E_{corr}$ (ΔE) en agua de mar a 25 °C.	130
Tabla 4. 9 Resultados de la diferencia entre $E_p - E_{corr}$ (ΔE) en agua de mar a 35 °C.	133
Tabla 4. 10 Índices de susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo de las juntas soldadas.	144
Tabla 4. 11 Correlación entre el índice de localización y el tipo de corrosión [195].	148
Tabla A1 1 Composición elemental de las partículas secundarias encontradas en el MS de la junta DF-DF.	170
Tabla A1 2 Composición elemental de las partículas secundarias encontradas en el MS de la junta 100-NiCrMo-3.	173
Tabla A1 3 Composición elemental de las partículas secundarias encontradas en el MS de la junta 300-NiCrMo-3.	175
Tabla A3 1 Falla de probetas ensayadas en las soldaduras.	178

RESUMEN

La soldadura de componentes nuevos a partes en servicio puede reducir costos de fabricación, esta soldadura puede resultar un poco compleja por las transformaciones microestructurales que el material sufrió con el tiempo de operación. En el presente trabajo de investigación se envejecieron térmicamente placas de Inconel 600 a 700 °C por varios tiempos de permanencia desde 0 a 300 h. Así mismo, se soldaron placas de Inconel 600 de 6.35 mm de espesor por medio del proceso de soldadura con electrodo metálico consumible y protección gaseosa (GMAW) usando como materiales de relleno ERNiCrMo-3 y ER310. Las placas tratadas y soldadas se caracterización microestructuralmente por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Se realizaron ensayos mecánicos de tracción uniaxial e impacto Charpy péndulo instrumentado. Por otro lado, se usaron técnicas electroquímicas como reactivación potenciocinética de doble ciclo (DL-EPR) en una solución 0.01M H₂SO₄ + 0.0002M KSCN, polarización para corrosión localizada por picadura y temperatura crítica de picado en agua de mar. La caracterización microestructural reveló la formación de carburos de cromo en el IN600 tratado y de fabricación, por otro lado, la formación de fase Laves se encontró en el metal de soldadura ERNiCrMo-3. Los resultados de las pruebas DL-EPR en las muestras tratadas mostraron que a medida que incrementa el tiempo de permanencia el grado de sensibilización (GDS) disminuye y la resistencia a la corrosión por picadura aumenta, el menor GDS se obtuvo a 200 h de envejecido y la mayor resistencia a la picadura fue a 100 h de envejecido. En las soldaduras la resistencia a la corrosión intergranular y por picadura mejoró significativamente. De los resultados de las muestras soldadas se encontró que la probabilidad de formación de fases Laves que pueden presentarse en el NiCrMo-3 es para la soldadura DF – NiCrMo-3 con 7.2%, para la soldadura 100 – NiCrMo-3 se reduce a 4.1% y en la soldadura 300 – NiCrMo-3 un porcentaje en volumen de 2.2 %. Las propiedades mecánicas de las soldaduras tuvieron valores de resistencia a la tensión y esfuerzo de fluencia mayores a las recomendaciones mínimas de la Norma ASTM. En cuanto a los ensayos electroquímicos no se pudo determinar una relación entre el GDS, la resistencia a la corrosión localizada por picadura y la temperatura crítica de picado, una relación como con el material TT y de fabricación, esto a causa de los gradientes de composición en las diferentes zonas de la soldadura. Los ensayos de corrosión y esfuerzo mostraron pérdida relativa de la plasticidad de las soldaduras en NaOH y Na₂S₂O₃. A partir de los resultados obtenidos, se concluye que la reparación de IN600 envejecido es viable.

ABSTRACT

The welding of new components to service parts can be difficult because the complex microstructural changes that suffer the material in service condition. In this study, Inconel 600 plates were aged at 700 °C for various dwell times from 0 to 300 h. Inconel 600 plates of 6.35 mm in thickness were gas metal arc welded (GMAW) using ERNiCrMo-3 and ER310 as filler materials. The aged and welded plates were microstructurally characterized by optical microscopy and scanning electron microscopy. Uniaxial tensile and Charpy instrumented pendulum impact tests were performed at a strain rate of 0.005 mms⁻¹ for all conditions. On the other hand, electrochemical techniques such as double cycle potentiokinetic reactivation (DL-EPR) in a 0.01 M H₂SO₄ + 0.0002 M KSCN solution, and potentiodynamic polarization was used for localized pitting corrosion resistance and critical pitting temperature natural in seawater. Microstructural characterization revealed the formation of chromium carbides in the IN600 heat treated and as-received conditions. In the welds, the formation of Laves phase was found in the ERNiCrMo-3 weld metal. The results of the DL-EPR in the aged samples tested, showed that as the aging time increases the degree of sensitization (DOS) decreases and the resistance to pitting corrosion increases, the lowest DOS was obtained at 200 h and the highest pitting resistance at 100 h. While an improvement was observed in the welded conditions. From the results of the welded samples, it was found that the probability of formation of Laves phases that can occur in NiCrMo-3 is for the DF - NiCrMo-3 weld with 7.2%, for the 100 - NiCrMo-3 weld it is reduced to 4.1% and in the 300 - NiCrMo-3 weld to 2.2 vol. %. The mechanical properties of the welds had tensile strength and yield strength values higher than the minimum recommendations of the ASTM Standard. As for the electrochemical tests, it was not possible to determine a relationship between the DOS, the resistance to localized pitting corrosion and the critical pitting temperature, as it was found in the as-received and aged treated IN600, this is because of the composition gradients in the weld zones. Corrosion and stress tests showed relative loss of weld plasticity in NaOH and Na₂S₂O₃. Based on the findings of this study, it is concluded that repair of aged IN600 is viable.

Palabras clave: Inconel 600, GMAW, propiedades mecánicas y electroquímicas, envejecido, fases secundarias, daño y reparación de soldadura.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Un material es el producto químico que puede sufrir transformaciones físicas. Cuando el material se pone a prueba por primera vez en alguna aplicación y sin saberlo estos llegan a funcionar, surge el cuestionamiento de por qué funcionaron. Las aleaciones base níquel son uno de los materiales más importantes en ingeniería porque se han utilizado ampliamente en diversos medios y aplicaciones debido a que estas aleaciones tienen buena resistencia a alta y baja temperatura. Con la adición de elementos de aleación se puede mejorar su resistencia a la corrosión. Por tanto, industrias como la de generadores, petroquímica y aeronáutica justifican el uso de aleaciones base níquel [1].

Una de sus aplicaciones de las aleaciones base níquel es dentro de las plantas nucleares. Existen ejemplos donde ocurrió la degradación de estos materiales provocando fallas en reactores de agua ligera (LWR) y reactores de potencia de agua pesada (HWPR). La falla en materiales generalmente está relacionada con la combinación de materiales, fabricación, diseño, esfuerzo y el entorno en el que se encuentran. La fragilización del material en el proceso de degradación no es un fenómeno bien conocido. El uso de agua supercrítica como medio de transferencia de calor requiere que los materiales de construcción y sus componentes sean compatibles térmicamente, químicamente y mecánicamente con él. [2]. Los medios de agua supercrítica difieren de las aplicaciones fósiles y de LWR convencionales de la siguiente forma:

El punto crítico del agua es a una temperatura y presión de 374 °C y 22.06 MPa, respectivamente. Y cuando se habla de medio supercrítico las condiciones de presión y temperatura exceden el punto crítico del agua. Las plantas nucleares convencionales operan a 330 °C y 13.8 MPa. Las tuberías de equipos fósiles convencionales, sobrecalentados y supercríticos se calientan en el exterior usando agua caliente y en el interior con vapor de agua. En los calentadores nucleares el agua y el vapor circulan en el interior y en el exterior el combustible. El material debe ser capaz de soportar estas temperaturas y presiones. El agua supercrítica tiene baja solubilidad de impurezas. La baja solubilidad de impurezas produce acumulación de depósitos sobre la superficie caliente. Las temperaturas de operación con agua supercrítica es el rango de temperatura que va desde los 600°C a los 800°C [2].

Existe una gran cantidad de aleaciones base níquel, el Inconel 600 (IN600) es una de ellas. El IN600 es utilizado en una variedad de aplicaciones porque soporta baja temperatura ($< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) y alta temperatura ($\sim 1093\text{ }^{\circ}\text{C}$). Las industrias que usan esta aleación son la industria química, de tratamiento térmico, aeronáutica, electrónica y nuclear. Por sus cualidades de resistencia a la corrosión esta aleación es muy rentable en todos estos sectores. La alta resistencia a la corrosión se debe al alto contenido de níquel (que favorece la resistencia a la corrosión en condiciones reductoras) y cromo (para condiciones oxidantes) [3, 4].

El IN600 es una aleación con alto contenido de Ni, Cr y Fe endurecida por solución sólida usado en aplicaciones químicas, aeronáuticas y nucleares [4-6]. Los elementos empleados en la industria química y aeronáutica que son fabricados con IN600 tienen alta resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión y además buena maquinabilidad [6]. Como es una aleación resistente a la corrosión la composición química y la microestructura son determinantes en cómo se comportará una aleación a la corrosión intergranular. El IN600 es susceptible a la corrosión intergranular porque posee de 15 a 17 % en peso de Cr y además tiene baja solubilidad de C a temperaturas de 500 a 800 $^{\circ}\text{C}$ [7]. La elevada actividad química en el límite de grano influye para que se dé la formación de precipitados ricos en Cr en ese lugar, lo que provoca empobrecimiento en la matriz, produciendo la corrosión intergranular (CI).

El IN600 al ser una aleación de uso industrial para que pueda ser satisfactorio su uso debe tener la capacidad de poderse soldar. La soldadura de esta aleación puede provocar que se formen los precipitados de Cr (en esta aleación comúnmente carburos de Cr) por efecto de la difusión de este elemento. La difusión de Cr es causada por el calor de aporte agregado durante el proceso de soldadura [8]. Las aleaciones endurecidas por solución sólida solidifican en fase austenítica y se conservan esta fase durante todo el proceso de enfriamiento [1]. Cuando este tipo de aleaciones son suministradas en la condición de recocido por solución, la soldadura por fusión puede resultar en crecimiento del tamaño de grano en la zona afectada térmicamente (ZAT). El grado de crecimiento en el tamaño de grano dependerá de la microestructura del material base (MB) y del calor aporte. Por ejemplo, si el tamaño de grano del MB es pequeño y la cantidad de deformación plástica es alta, se espera que ocurra crecimiento de grano mayor. Algunas aleaciones pueden tener zonas de disolución de frontera de grano dentro de la región de la ZAT adyacente a la línea de

fusión. Esta dilución es resultado de impurezas y/o segregación de soluto a lo largo de la frontera de grano presentando fusión parcial de granos y solidificación epitaxial también conocido como solidificación constitucional. Cuando los materiales suministrados están en condición de recocido tienen mayor segregación de soluto debido al tamaño de grano burdo [1].

En las últimas dos décadas ha crecido el desarrollo y la investigación para el soldeo de materiales con propiedades y características diferentes, esto porque este tipo de soldadura tiene buenos beneficios como por ejemplo reducir costos y perfeccionamiento en el diseño. La soldadura disímil se usa en transiciones de materiales donde se requiera cambios como por ejemplo de mejora de propiedades mecánicas y de desempeño. Este tipo de soldadura se puede encontrar en las tuberías para la conducción de gas y petróleo y en recipientes a presión para el almacenamiento de alimentos [9].

1.1 Justificación

En años recientes el empleo de las aleaciones base níquel en la industria se ha incrementado debido a la gran variedad de propiedades que estos poseen. En la industria del gas y el petróleo, por ejemplo, la instalación de estructuras y tubería de proceso se hace una unión de material de fabricación (DF) con uno de operación, estos mismos procesos se pueden implementar en otras industrias, lo cual daría lugar a disminución de costos de operación. Ante este preámbulo, existe la necesidad de realizar estudios de investigación referentes a la soldadura de materiales disímiles (por tener ya otra condición metalúrgica, daño por operación) y estos estudios tengan innovación tecnológica por ser de una aplicación real. El desarrollo de la presente investigación tiene la finalidad de proporcionar este conocimiento científico y tecnológico para la unión del IN600 mediante un proceso de soldadura económico y de fácil aplicación como es el proceso de arco eléctrico con electrodo consumible y protección gaseosa (GMAW por sus siglas en inglés). Además de que este material se sigue fabricando para venta e instalación, la literatura es reducida con lo que respecta a elementos soldados en el Inconel 600 tanto en uniones similares como disímiles.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Identificar y analizar las propiedades de una unión soldada entre un Inconel 600 de fabricación y un Inconel 600 envejecido por diferentes periodos de tiempo a una temperatura de 700 °C con el fin de desarrollar nuevo conocimiento para mitigar las posibles fallas que puedan ocurrir durante la soldadura y empleo de estos materiales en la industria, después de una reparación.

1.2.2 Objetivos particulares

- Δ Definir tiempos y temperatura para el tratamiento térmico de envejecido.
- Δ Definir los parámetros de soldadura para obtener juntas sanas.
- Δ Conocer el comportamiento mecánico (tensión, SCC, dureza e impacto) de la unión soldada como un conjunto.
- Δ Caracterización microestructural de las juntas soldadas para comprender su comportamiento.
- Δ Realizar pruebas electroquímicas en la unión soldada.

1.3 Hipótesis

De acuerdo a la información disponible, la realización de una unión disímil entre una aleación base níquel endurecida por solución sólida (IN600) y una con daño térmico se puede lograr con el empleo adecuado de un procedimiento de soldadura con materiales de aporte (MA) que no afecte de manera negativa a el material que ya tienes un daño térmico previo. Al definir este procedimiento se podrán controlar los cambios microestructurales, las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de la junta, y esto se verá reflejado en la vida útil en servicio.

CAPÍTULO 2 REVISIÓN ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se hará un recorrido de las investigaciones que se han realizado respecto a cada tema y subtema en específico, se exponen temas referentes a tratamientos térmicos, metalurgia física, comportamiento mecánico y electroquímico.

El uso del Ni data el inicio del siglo anterior y su aplicación se popularizó porque además de ser un elemento abundante en la naturaleza, el Ni tiene propiedades que lo hacen resistente a la corrosión (por su habilidad de formar capas pasivas) y ser un material resistente y dúctil, pero aunque esas propiedades son importantes la capacidad de mantener gran cantidad de elementos de aleación en solución es su mayor virtud [10].

2.1 Aleaciones y superaleaciones.

No existe una definición exacta de lo que es una superaleación, pero la más comúnmente utilizada define una superaleación como una aleación que se compone de elementos, principalmente del grupo VIII B, principalmente Ni, Fe y Co, y la cual tiene una infinidad de elementos aleantes, se desarrollaron principalmente para resistir elevadas temperaturas y aunque existan materiales refractarios son la primera elección de materiales con esta aplicación [11].

Las superaleaciones se clasifican principalmente en tres grupos aleaciones base Ni, Fe y Co y estas tienen una característica común que tienen una red cristalina similar FCC. Otra característica de las superaleaciones es que pueden ser endurecidas por diferentes mecanismos tales como por solución sólida, precipitación y dispersión, además del refinamiento de grano [11]. En las superaleaciones se considera que debe existir siempre la presencia de Ni en mayor o menor cantidad [12]. Aunque muchos elementos se pueden agregar las aleaciones base-Ni en su mayoría contienen cantidades significante de Cr, Co, Al y Ti [12]. La Figura 2.1 presenta una sección de la tabla periódica de los elementos aleantes que se pueden encontrar en las superaleaciones, cabe destacar que en las principales aleaciones base-Ni los elementos aleantes pueden tener al menos 10 elementos y por ello constituyen uno de los grupos más importantes y complejos que se pueden fabricar [12].

Estos elementos pueden ser clasificados dentro de las aleaciones base-Ni como elementos formadores de γ , formadores de γ' , formadores de carburos y elementos que segregan a las fronteras de grano [13].

	-21														-27					
	B														C					
	6																			
			7.7	IVB	5	VB					VIB				VIIIB					
				9	Ti	6.66	5	V	3	Cr	4.66	3	Fe	1	Co	0	Ni	0.66	N _v	
	45	28	18	5.66	12	4.66							3	2.22	1.71					
	Y	Zr	Nb	5.66	Mo	4.66							Ru	2.66						
		27	18	5.66	13	4.66														
		Hf	Ta	5.66	W	4.66										10	Re	1	Ir	1.66

Fración de elementos para γ'	Fración de elementos segregantes en límites de grano	Fración de elementos para γ
-------------------------------------	--	------------------------------------

Figura 2. 1 Categoría de elementos que se pueden encontrar en las superaleaciones base-Ni [12].

Cada elemento de aleación les da a las superaleaciones base-Ni ciertas propiedades físicas y químicas, el efecto de algunos elementos de aleación se dan a continuación [13]:

- Δ Ni → Estabiliza la fase FCC, formador de γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$) e inhibe la formación de fases detrimentales.
- Δ Cr → Da resistencia a la oxidación y sulfuración, es un endurecedor por solución sólida y forma carburo en los límites de grano.
- Δ Co → Aumenta la temperatura solvus de la γ' y baja la energía por falla de apilamiento (esto hace que las dislocaciones de tornillo no puedan deslizarse fácilmente).
- Δ Mo, Ta y W → generan endurecimiento por solución sólida y forman carburos tipo MC.
- Δ Ti → Formador de fase γ' y de carburos tipo MC
- Δ Al → Formador de fase γ' y mejora la resistencia a la oxidación.
- Δ B y Zr → Mejoras la resistencia mecánica y retarda la formación de Ni_3Ti .
- Δ La e Y → Mejoran la resistencia a la oxidación.
- Δ C → Formador de carburos.
- Δ Nb y Ta → Forman γ'' (Ni_3Nb) y carburos tipo MC.

2.2. Metalurgia y propiedades de las aleaciones base níquel.

Como ya se mencionó previamente las superaleaciones base-Ni principalmente solidifican en red cristalina FCC, pero existe una pequeña posibilidad de que se pueda dar una transformación de estructura cristalina, esta transformación se podría dar a elevadas temperaturas y puede ser en dos tipos de redes BCC y HCP [12]. Los cristales no son perfectos en los materiales y las superaleaciones no son la excepción en estas se pueden presentar defectos tales como fallas de apilamiento, dislocaciones y vacancias.

2.2.1 Aleaciones endurecidas por precipitación.

Las aleaciones base níquel endurecidas por precipitación consisten en una matriz de austenita (FCC) que contiene fases secundarias y algunos intermetálicos (δ , Laves, γ' , γ'' y carburos MC). Su principal característica es la adición de elementos de aleación que producen el endurecimiento por precipitación bajo las condiciones adecuadas de tratamiento térmico. El precipitado primario que endurece este tipo de aleación es conocido como γ' el cual se forma debido a la adición de Al y Ti, su estequiometría es $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$. Otro precipitado que también produce el efecto de endurecimiento es γ'' de la forma Ni_3Nb . La resistencia total de las aleaciones base níquel depende de diversos factores tales como la cantidad de γ' , la energía de los límites de anti-fase γ/γ' (límite que se forma a través del plano de deslizamiento que representa una capa atómica con una unión incorrecta), y el grado de desorientación de la fase γ' con respecto a la matriz austenítica rica en níquel γ [1]. Las aleaciones base níquel tienen la característica única de presentar un incremento en el esfuerzo de cedencia al incrementar la temperatura alrededor de los 800 °C. El origen del endurecimiento por precipitación es complejo. El tamaño y el espaciado de los precipitados y, por tanto, su fracción de volumen son factores importantes. Generalmente, el endurecimiento aumenta con mayores cantidades de precipitados, y también aumenta, hasta un valor máximo, al aumentar el tamaño del precipitado [13].

2.2.2 Aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos.

Las aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos son producidas usando un proceso mecánico de aleación en un molino de bolas para obtener una mezcla del metal y los óxidos. Posteriormente la mezcla formada es tratada térmicamente para obtener las propiedades mecánicas necesarias. Los aluminuros base níquel están basados en los sistemas intermetálicos NiAl y Ni₃Al. Ambas aleaciones intermetálicas son consideradas de buena resistencia y ligereza debido a su alto contenido de aluminio, sin embargo, no poseen buena ductilidad [1].

2.2.3 Aleaciones endurecidas por solución sólida.

Las aleaciones endurecidas por solución sólida (ESS) son principalmente endurecidas por la adición de elementos sustitucionales que incluyen Cr, Fe, Mo, W y Cu. La adición de Co, Ta y Re pueden contribuir al endurecimiento por solución sólida. Nb también puede contribuir un poco en este endurecimiento, pero se agrega principalmente como formador de carburos o el precipitado Ni₃Nb (fase γ'' y δ) [1]. Existe un fenómeno que le puede dar endurecimiento a este tipo de aleaciones y es el de agrupamiento atómico o agrupamiento de corto alcance, este endurecimiento se obtiene porque estas agrupaciones impiden el movimiento de dislocaciones y los elementos que pueden dar este tipo de endurecimiento pueden ser elementos tales como Mo, Cr, Al, Re y W. Pero se ha encontrado por ejemplo que en Re en una aleación base níquel no podría dar un incremento en la resistencia a la fluencia [14]. Este tipo de endurecimiento tiene un mayor efecto en temperaturas por debajo de $0.6 T_m$ [13].

Ejemplos de aleaciones base-Ni comerciales endurecidas por solución sólida tenemos por citar algunas el IN600, Monel 400, IN625, C276, Incoloy[®] 800, etc. La secuencia de transformación de fase de algunas superaleaciones base-Ni ESS se presentan en la Tabla 2.1. Se puede observar en la Tabla 2.1 que dentro de las fases que podemos encontrar en este tipo de superaleaciones destacan principalmente la fase γ , Laves, TiC, M₂₃C₆, P, σ , M₆C, NbC y μ [1]. Las superaleaciones y aleaciones endurecidas por solución sólida se pueden clasificar en dos categorías de acuerdo con las interacciones que existen entre las dislocaciones y el soluto a) anclaje de dislocaciones y b)

deslizamiento de dislocaciones. La principal diferencia es que en el primer tipo las dislocaciones están en reposo y en el segundo se encuentran en movimiento [15, 16].

Tabla 2. 1 Secuencia de transformación observadas en soldaduras por fusión de algunas aleaciones de Ni ESS [1].

Aleación	Secuencia de transformación
Monel	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$
IN52	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{TiC} \rightarrow \gamma + \text{TiC} \rightarrow \gamma + \text{TiC} + \text{M}_{23}\text{C}_6$
800	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{TiC} \rightarrow \gamma + \text{TiC}$
B-2	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{M}_6\text{C} \rightarrow \gamma + \text{M}_6\text{C}^1$
W	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{P} \rightarrow L + \gamma + \text{P} + \text{M}_6\text{C} \rightarrow \gamma + \text{P} + \text{M}_6\text{C} \rightarrow \gamma + \mu + \text{M}_6\text{C}^2$
C-4	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{TiC} \rightarrow \gamma + \text{TiC}$
C-22	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{P} \rightarrow L + \gamma + \text{P} + \sigma \rightarrow \gamma + \text{P} + \sigma \rightarrow \gamma + \text{P} + \sigma + \mu$
C-276	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{P} \rightarrow \gamma + \text{P} \rightarrow \gamma + \text{P} + \mu$
242	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{M}_6\text{C} \rightarrow \gamma + \text{M}_6\text{C}^3$
Ni-20Cr-12Mo	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$
Ni-20Cr-24Mo	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{P} \rightarrow \gamma + \text{P}$
Ni-44Fe-20Cr-12Mo	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \sigma \rightarrow \gamma + \sigma$
625 (0.03 Si, 0.009 C)	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{NbC} \rightarrow L + \gamma + \text{NbC} + \text{Laves} \rightarrow \gamma + \text{NbC} + \text{Laves}$
625 (0.03 Si, 0.038 C)	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{NbC} \rightarrow \gamma + \text{NbC}$
625 (0.38 Si, 0.008 C)	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{NbC} \rightarrow L + \gamma + \text{NbC} + \text{M}_6\text{C} \rightarrow L + \gamma + \text{NbC} + \text{M}_6\text{C} + \text{Laves} \rightarrow \gamma + \text{NbC} + \text{M}_6\text{C} + \text{Laves}$
625 (0.46 Si, 0.035 C)	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{NbC} \rightarrow L + \gamma + \text{NbC} + \text{Laves} \rightarrow \gamma + \text{NbC} + \text{Laves}$
HR-160	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + (\text{Ni,Co})_{16}(\text{Ti,Cr})_6\text{Si}_7 \rightarrow \gamma + (\text{Ni,Co})_{16}(\text{Ti,Cr})_6\text{Si}_7$
C-4 Gd	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{Ni}_5\text{Gd} \rightarrow \gamma + \text{Ni}_5\text{Gd}$

1 identificación por definir.

2 secuencia actual no determinada.

3 se observó M_6C en pequeñas cantidades.

Existen interacciones entre el soluto y la red cristalina, que hacen que esta sea modificada, dentro de las modificaciones están por ejemplo a) cambio en el parámetro de red, b) cambio en módulo de corte, c) variación en el arreglo u orden atómico, d) efectos químicos alrededor de las fallas de apilamiento y e) oscilaciones electrónicas (oscilaciones de Friedel) [16]. Estudios del efecto del soluto en aleaciones base-Ni se han llevado a cabo por Mishima y colaboradores [17], ellos prepararon varias aleaciones con elementos de soluto de los grupos IVB-VIII B y IIIA y IVA y

estudiaron el efecto de estos elementos en las propiedades mecánicas como fueron el módulo elástico (E) y en resistencia a la fluencia $\sigma_{0.2}$. Encontraron tres comportamientos de los cuales elementos del grupo A disminuyen el E, por otro lado, elementos de los grupos IVB al VIII B como el W, Co y Rh aumentan este parámetro, Cr, Fe, Mo lo mantienen casi constante (Ni, E = 210 GPa). Además, el efecto de todos estos elementos en el Ni favorece en su resistencia a la fluencia. Se debe recalcar que para metales con red cristalina FCC el principal mecanismo que controla el endurecimiento por solución es el del movimiento de dislocaciones [18]. Sistemas binarios como el Ni-Cr y Ni-Mo se consideran ideales para el endurecimiento por solución sólida debido a la poca diferencia entre el tamaño atómico y valencia, aunque se puede destacar que el sistema Ni-Cr tiene menor grado de ESS debido a que posee mayor energía por falla de apilamiento (EFA) [19]. El tamaño atómico influye en la EFA, por ello la adición de elementos como Fe en el IN600 producirá poco efecto para el ESS en esta aleación y por lo tanto las propiedades no mejoraran respecto a un sistema Ni-Cr incluso se verán reducidas [19], además la distorsión que se producirá en la red cristalina ya que el tamaño de los átomos el Ni y Fe son muy similares 1.62 Å y 1.72 Å respectivamente [19].

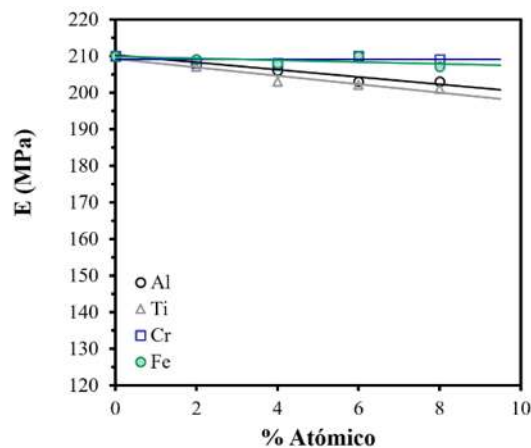


Figura 2. 2 Cambio del módulo elástico con el incremento de soluto en Ni [17].

En las aleaciones ESS es importante señalar que la muchas veces en estas precipitan carburos del tipo $M_{23}C_6$ o M_7C_3 en los límites de grano, y para evitar esta formación, se realiza un enfriamiento rápido en agua. Como las aplicaciones de la mayoría de las aleaciones base-Ni son a elevadas temperaturas no tendrá o servirá de mucho el enfriamiento en agua ya que volverán a precipitar estas fases a la temperatura de operación [1, 20]. Dupont y colaboradores [1] mencionan que

cuando se sueldan aleaciones ESS si se da un enfriamiento rápido para evitar la formación de carburos, estos también precipitaran en la zona afectada térmicamente (ZAT) si se requiera alguna reparación. Existirán beneficios de la formación de estos carburos por ejemplo en aplicaciones de termofluencia y de agrietamiento por corrosión.

2.4 Cambios físicos y químicos en el Inconel 600 por efecto del tratamiento térmico.

Como se mencionó en la sección anterior, un ejemplo de aleaciones ESS es el Inconel 600 (IN600). El IN600 es una superaleación principalmente constituida por Ni-Cr-Fe en ese orden en cuanto a su composición química. El IN600 es una aleación de alto contenido de níquel-cromo-hierro ampliamente usada en aplicaciones químicas, aeronáuticas y nucleares [4-6]. Los elementos empleados en la industria química y aeronáutica que son fabricados con IN600 tienen alta resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión y además buena maquinabilidad [6] y es un material paramagnético a temperatura ambiente y puede ser empleado en un rango de temperatura bajas y hasta los 100° °C [21], el IN600 cuando tiene precipitación de carburos de cromo en su matriz se vuelve ferromagnético en las zonas donde están precipitados estos carburos [22]. Al tratarse de una superaleación ESS, el IN600 puede obtener un endurecimiento adicional por el proceso de rolado o deformación en frío o caliente. Se ha confirmado en varios estudios que la única transformación microestructural que surge por el efecto del tratamiento térmico es la formación de carburos ricos en cromo y que estequiométricamente pueden ser de los tipos M_7C_3 y $M_{23}C_6$ [23-25], estos carburos, principalmente el $M_{23}C_6$ puede surgir de la descomposición del carburo MC, como se ha reportado por Lvov y colaboradores [26-28] ya que se han encontrado en los alrededores del carburo MC [29, 30]. Otra forma de que surjan los carburos $M_{23}C_6$ puede ser a partir de la descomposición del carburo M_7C_3 [31, 32]. Además de la existencia de estos 3 tipos de carburos el Cr tiende a formar otro carburo en las aleaciones y el cual corresponde al M_3C_2 . Las energías libres de Gibbs de estos carburos, las cuales fueron calculadas usando la técnica de equilibrio de gas metano-hidrógeno [33]:

Para el carburo Cr_7C_3 es

$$\Delta G_f^0 \langle Cr_7C_3 \rangle = -92067 - 41.5T \quad (\pm 2800) \text{ J/mol} \quad (2.1)$$

Para el Cr_{23}C_6 es

$$\Delta G_f^0 \langle \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rangle = -236331 - 86.7T \quad (\pm 10000) \text{ J/mol} \quad (2.2)$$

Y para el Cr_3C_2

$$\Delta G_f^0 \langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = -54344 - 19.57T \quad (\pm 9400) \text{ J/mol} \quad (2.3)$$

Por otro lado, tres fenómenos importantes ocurren durante el envejecimiento del IN600 entre las temperaturas de 500 y 800 °C el primero es la formación de estos carburos de cromo en los límites de grano, que ocasiona empobrecimiento de cromo en la matriz cerca de las fronteras de grano y además ocurre la segregación de elementos traza en límites de grano como S, B, Ti, C y Si [34] lo que provoca el cambio en la actividad química del Cr y C y/o cambiando el comportamiento electroquímico del material [35]. Zhang y colaboradores [23, 25] mencionan que la red cristalina del carburo M_7C_3 en el IN600 presenta un arreglo hexagonal cuyos parámetros de red son $a=b=1.401$ nm y $c=0.453$ nm, por su parte el carburo M_{23}C_6 tiene un arreglo atómico FCC y por lo tanto es coherente a la matriz del IN600, las dimensiones de sus lados son $a=b=c=1.06$ nm. Wang and Gan [36] mostraron que los carburos de Cr formados en el IN600 aumentan la resistencia pero disminuyen la ductilidad, además desarrollaron un diagrama de precipitación de estos precipitados dentro del IN600 encontrando que se pueden encontrar de forma continua a lo largo de los límites de grano en un rango de temperaturas que van desde los 550 °C hasta los 1050 °C. Por su parte la formación de los carburos de Cr es importante en el diseño de materiales estructurales y se ha encontrado que la dureza de estos carburos tiene el orden de dureza $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 < \text{Cr}_7\text{C}_3 < \text{Cr}_3\text{C}_2$ [31]. Ernest y Clyde [37] estudiaron el efecto de diferentes tratamientos térmicos en el IN600 en un rango de temperaturas de 400 y 650 °C, en la condición DF (mill annealing) encontraron que la precipitación puede ocurrir en líneas de dislocaciones cerca de la frontera de grano, cuando se aplicó el tratamiento a 400 °C no se encontró efecto alguno en las características microestructurales, pero a 650 °C hubo crecimiento y nucleación de carburos de cromo Cr_7C_3 . La disolución completa de estos precipitados se logró a 1190 °C por 1 h cuando el contenido de C fue ~ 0.07 , pero en contenidos menores la disolución se logró a 1100 °C. La evolución de los carburos de cromo en una aleación Fe-Cr-C es presentada en la Figura 2.3, como se puede observar el crecimiento y formación del Cr_{23}C_6 a partir de Cr_7C_3 inicia a temperaturas cercanas a los 600 °C. Cambios en el volumen y en la conductividad térmica en el IN600 en el rango de temperaturas desde -100 °C hasta 1100 °C fueron realizados por Blumm y colaboradores [21], encontrando que

la conductividad térmica del IN600 es de ~ 10.5 W/mK y 30 W/mK a -100 °C y 1000 °C respectivamente.

Xu y colaboradores [38] mencionan que la interacción entre los carburos $M_{23}C_6$ y M_6C cuando se encuentran inmersos entre sí, el Mo será desprendido del $M_{23}C_6$ y será absorbido por el M_6C y se describe en la Figura 2.3.

La adición de elementos sustitucionales expande la matriz de Ni. Los carburos $M_{23}C_6$ son promovidos por el Cr, Mo y W [39]. Los carburos más comunes que se pueden encontrar en las aleaciones ESS son MC y $M_{23}C_6$ [1].

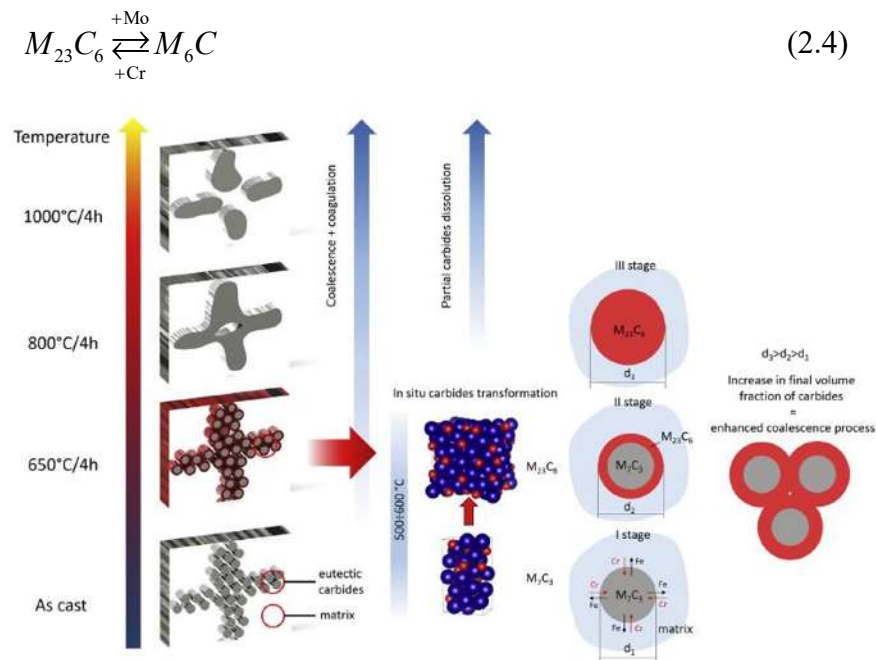


Figura 2. 3 Efecto de la temperatura en los cambios observados en la aleación hipoeutéctica Fe-Cr-C, de [31].

2.5 Metalurgia de la soldadura de las superaleaciones base-Ni ESS y el IN600.

En las aleaciones ESS en el MS de soldadura una vez solidificado puede existir una serie de cambios microestructurales que pueden ir desde formación de fases secundarias y gradientes de composición, además se pueden presentar tres tipo de límites de grano de solidificación que pueden

ser debidos al crecimiento celular y dendrítico competitivo (SGBs por sus siglas en inglés) en este tipo de grano va a existir concentración de soluto [40], las intersecciones o límites de dendritas (SSGBs por sus siglas en inglés) y los límites de grano que se forman por la desorientación cristalográfica, formación de fases secundarias que sirven para cambiar la dirección de los SGB y que están entre SGB y SSGB (MGB por sus siglas en inglés) [1]. Los límites SSGBs son las estructuras más finas [9]. Comúnmente la dirección de solidificación en el MS es dirección cristalográfica $\langle 100 \rangle$ en los sistemas cúbicos [25]. Las zonas que podemos encontrar en una soldadura son: Zona afectada térmicamente (ZAT) donde puede ocurrir recristalización, crecimiento de grano, disolución de partículas, precipitación de fases, segregación. El crecimiento de grano en la ZAT dependerá del calor aportado en el proceso de soldadura, tamaño de grano del material base (MB) y deformación plástica inicial del MB, se considera que si el tamaño de grano es pequeño, la deformación inicial es grande y el aporte térmico elevado, habrá un crecimiento del grano en la ZAT grande [1]. La tendencia al agrietamiento en el MS incrementa cuando las fases secundarias en las zonas interdendríticas solidifican en pequeñas cantidades ya que a grandes cantidades puede rellenar las grietas formadas en caliente, ya que estas aún son fases que solidifican al final [41]. Durante el proceso de soldadura es importante conocer parámetros que pueden dar una mejor calidad de las juntas, por ejemplo, se ha demostrado que mejorando la eficiencia en el proceso y la energía de flujo se puede lograr este efecto. La eficiencia puede ser mejorada, aumentado en el proceso GMAW aumentando la distancia libre (stick out length en inglés), utilizar CO₂ como gas de protección, con un flujo alto de gas y disminuyendo la velocidad de alimentación, los parámetros como I y V pueden disminuir la eficiencia [42]. La zona de no mezcla se produce cuando el rango de temperatura de fusión del material de aporte (MA) es similar o mayor a la del MB y en ella no existe dilución en el proceso de re solidificación [40].

Las aleaciones base-Ni y sus respectivos MA pueden soldarse empleando casi todo tipo de proceso de soldadura, por mencionar algunos ejemplos, Herrera y colaboradores [43] emplearon el proceso de arco eléctrico con electrodo consumible y protección gaseosa (GMAW por sus siglas en inglés). Xu y colaboradores [38] soldaron IN617B con el proceso de arco eléctrico con electrodo de tungsteno y protección de gas (GTAW por sus siglas en inglés). Xu y colaboradores [44] depositaron IN625 por plasma, Kourdani y Derakhshandeh-Haghighi [45] unieron IN625 con acero

inoxidable 316L utilizando los procesos GTAW y el de arco eléctrico con electrodo revestido. Neves y colaboradores [46] unieron IN600 con acero inoxidable 304 por medio de laser pulsado. Xu y colaboradores [38] soldaron IN617B mediante el proceso NG-GTAW empleando material de aporte (MA) ENiCrMo-1 (IN617) además realizaron tratamiento post-soldadura a 980 °C por 10 h con el fin de evitar agrietamiento por alivio de esfuerzos una vez puesto en servicio, ellos obtuvieron que hubo una disolución de los carburos $M_{23}C_6$ conforme se acercaban a la línea de fusión, liberación de átomos de Cr y C que difunden de nuevo a la matriz γ . Los carburos reaccionan con los alrededores de la matriz γ bajo la influencia del ciclo térmico, provocando la formación de películas líquidas que vuelven a solidificar conforme disminuye la temperatura. La disolución de los carburos $M_{23}C_6$ en la ZAT se puede explicar porque inicialmente se tiene el carburo $M_{23}C_6$ y cuando se tiene una temperatura cercana a la temperatura solvus (T_p) del carburo este se disuelve parcialmente (esta temperatura se alcanza en la interfase MS-ZAT) y este proceso de disolución parcial es controlado por una rápida velocidad de calentamiento, si la velocidad de calentamiento fuese baja habría disolución total. Este fenómeno se puede observar en la Figura 2.4.

Por su parte el IN600 es una aleación ESS y es empleada en las toberas o inyectores de los recipientes a presión de los reactores, las cuales se sueldan con una preparación de ranura de junta tipo J y con la aleación 182 como material de aporte (MA) ya que tiene una composición similar al IN600 [25]. El IN600 en la industria aeronáutica se usa como líneas de escape, sellos de turbina y cables de seguridad [47], por esta razón es importante estudiar la soldabilidad de esta aleación, uno de los estudios similares al presente trabajo de investigación, es el realizado por Herrera y colaboradores [43]. Ellos unieron placas de IN600 por medio del proceso GMAW y MA el electrodo ERNiCrMo-3 (IN625), caracterizaron la unión por medio de microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Encontraron que en la unión hubo un descenso de las propiedades mecánicas en un valor de 100 MPa y la falla ocurrió en el IN600 en el metal base (MB). Respecto a la caracterización microestructural en el metal de soldadura (MS) encontraron el crecimiento columnar competitivo y la presencia de fases secundarias en las regiones interdendríticas, estas fases secundarias son enriquecidas en Nb y Mo, ya que su coeficiente de segregación fue calculado en valores de 0.45 a 0.66 para el Nb y Mo respectivamente. Precipitados de Ti y Nb en forma de carburos se encontraron con forma cubica y romboidal y hasta ahora es la única investigación que propone soldar el IN600 mediante el proceso GMAW.

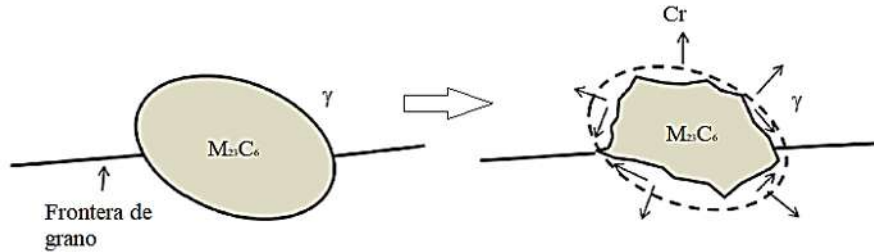


Figura 2. 4 Representación de la disolución de carburos.

Yun Soo et.al [25] soldaron placas de IN600 con material de aporte ENiCrFe-3 por medio del proceso SMAW y aplicaron un enmantecillado de ERNiCr-3 con un espesor de 1 mm. Las soldaduras fueron caracterizadas microestructuralmente mediante MEB, EDS y EBSD (por sus siglas en inglés). Encontraron que la desorientación entre cada grano en el MS fue menor a 2° , además encontraron gran cantidad de precipitados ricos en Cr en el interior del MS, carburos de Nb y Ti alrededor de óxidos de Al (aproximadamente Al_2O_3 de acuerdo con el % atómico) y Ti (TiO_2 de igual manera al anterior). Los óxidos de Al presentaron pequeñas cantidades de Mg en el espectro de EDS.

Srikanth y Manikandan [47] soldaron placas de IN600 con tres diferentes materiales de aporte con el fin de encontrar el material más adecuado para evitar la formación de carburos de Cr en la unión, usando los procesos GTAW y PCGTAW (por sus siglas en inglés de soldadura por electrodo de tungsteno protegido por gas con corriente pulsada). Con el proceso GTAW se ha reportado mejora en la propiedades metalúrgicas y mecánicas en aleaciones base-Ni esto debido a la disminución de segregación generada en este proceso. Debido al gradiente térmico desde la interfase de la soldadura y el centro del MS, las estructuras de grano cambiaron de columnar a celular y equiaxial. Se formó una zona de no mezcla (ZNM) cuando se empleó ERNiCrMo-3 debido a la diferencia en composición química.

Harinadh y colaboradores [48] trabajaron en fabricar juntas doble V de placas de IN600, soldadas por el proceso PCGTAW empleando como MS la aleación ERNiCrMo-3 donde observaron la presencia de precipitados de Nb y Ti en la ZAT los cuales se presentaron como zonas oscuras en

el interior y a lo largo de los límites de grano. Y la presencia de Nb, Mo y Ti ayudan a mejorar las propiedades mecánicas [39].

Song y colaboradores [49] soldaron placas de IN600 con el proceso híbrido de fricción y laser (HFSW por sus siglas en inglés) encontraron refinamiento de grano en la ZAT debido a la recristalización dinámica que sufrió el material cuando se soldó, es decir que la deformación y el calentamiento que sufrió el material cuando se soldó provocó esta recristalización. Materiales con baja energía de falla de apilamiento pueden tener recristalización dinámica más fácilmente que cuando la energía de falla de apilamiento es mayor como en el caso del Al.

Chandrasekar, Kailasanathan y Vasundara [50] soldaron placas de IN600 con AISI 316 L por medio del proceso de arco eléctrico activado con electrodo de tungsteno y protección de gas de ATIG (por sus siglas en inglés) sin material de aporte encontraron en el cordón de soldadura partículas ricas en Mo, Cr y C que probablemente pertenecen a las fases intermetálicas Mo_2C , Cr_{23}C_6 , $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ and Laves.

Una aleación base-Ni similar al IN600 es el Inconel 690 (IN690), los estudios de soldabilidad en esta aleación es el realizado por ejemplo por Lee y colaboradores [51] soldaron placas de IN690 con placas de acero inoxidable 304L empleando el proceso de soldadura SMAW, los MA fueron de diferente composición, donde principalmente cambió la composición de Nb. Ellos observaron durante la caracterización microestructural que la adición de Nb cambia el modo de solidificación, presentándose tres modos de solidificación diferentes, el primero solidificación celular-dendrítico para adiciones de Nb de $\sim 0.01\%$, este cambió a columnar-dendrítico cuando el Nb fue menor a 3.35% y por último el dendrítico-equiaxial para composición de Nb mayor a 3.35% . Como es de esperarse la cantidad de precipitación en el interior de MS incrementó. Además, mencionan que la adición de Al y Ti ayudan a la reducción de porosidad, pero algunos óxidos que se forman con estos elementos permanecen en el interior del MS solidificado y forman óxidos complejos.

Estudios en unión de IN625 con acero dúplex UNS S32205 se realizaron por Tümer y colaboradores [52], la unión la hicieron con tres pasadas, encontrando que la cantidad de

precipitación en el MS es menor en la pasada de raíz, provocado por el efecto de la temperatura, la distribución de fases secundarias fue homogénea en la pasada central.

En la práctica, como ejemplo en el área de taller y campo, cuando se sueldan aleaciones base-Ni ESS por lo general no se requiere aplicar un tratamiento post soldadura a las uniones, sin embargo, si existe un preacuerdo entre el cliente y proveedor de realizar este procedimiento será permisible. Debe considerarse que cuando se unen materiales disímiles (diferentes propiedades metalúrgicas y físicas), se recomienda realizar precalentamiento y post tratamiento para reducir los problemas de soldabilidad entre los diferentes materiales. Además, los carburos que se formaron pueden ser disueltos por el efecto del tratamiento térmico [1, 49, 53].

2.6 Metalurgia del ERNiCrMo-3 y/o IN625.

Las superaleaciones base-Ni pierden 1/3 de su esfuerzo de fluencia cuando la temperatura incrementa a 485 °C, pero mantienen su resistencia hasta 820 °C, el valor máximo se puede obtener a los 700 °C [52].

2.6.1 Modos de solidificación, endurecimiento, fases secundarias Laves, carburos, óxidos, segregación interdendrítica Mo y Nb.

El IN625 es una aleación base-Ni endurecida por solución sólida, sus principales elementos constituyentes son el Ni-Cr-Mo con adiciones de Nb [45]. Esta aleación posee excelentes propiedades mecánicas por la adición de Mo y Nb en la matriz de Ni-Cr. También es una aleación que puede incrementar sus propiedades después de ser tratada térmicamente entre las temperaturas de 550 a 850 °C y esto se debe a la precipitación de la fase metaestable γ'' -Ni₃Nb [39, 44]. Durante la soldadura con el electrodo de IN625 (NiCrMo-3) existe la micro segregación de elementos tales como el Nb y Mo, este fenómeno resulta en la precipitación de la fase Laves y de carburos NbC. La formación de una fase rica en Nb como la Laves puede provocar que surja agrietamiento durante la solidificación por el punto de fusión de esta fase [39]. La fase Laves es un intermetálico, producido por una reacción eutéctica [41], tiene una estructura cristalina compacta se menciona que puede ser hexagonal (HCP) y a partir de esta se puede dividir en tetragonal (TCP). Estas fases

cristalizan en una relación A_2B , el número de coordinación para A es 16 y para B es 12. La fase Laves se forma cuando el radio de los dos componentes tiene una relación equivalente a 1.05-1.68, una determinada valencia y electroneutralidad; el Si y Al también influyen en la formación y estabilización de la fase Laves, y la composición de la fase Laves la constituyen los elementos del grupo A de la tabla periódica [41, 44, 54-56]. En el IN625 la soldabilidad disminuye cuando incrementa el contenido de Nb + Si + C [41]. Dupont [41] encontró en un depósito de electrodo de IN625 sobre un acero Cr-Mo que la cantidad de fases Laves formadas en el MS fue de 1.3 a 2.2 %, además el rango de solidificación del electrodo 625 fue ~ 170 °C. La cantidad de fases Laves en el Inconel 718 (IN718) es de 6 a 10 %, además encontraron que el coeficiente de segregación o de distribución, k , del Nb en el MS IN625 es de 0.46 y es importante este valor ya que es el principal elemento que constituye la fase Laves, el C es un elemento que suprime la formación de fase Laves [55, 57], en análisis químicos realizados por microscopía electrónica de análisis (AEM por sus siglas en inglés) en la fase Laves la composición química no arrojó C y la suma del Nb + Mo 35 un % atómico [57]. Efecto similar se ha encontrado cuando se tiene Cu en el MB [52]. La formación de la fase Laves también es influenciada por la velocidad de enfriamiento [45] y la concentración de Fe [41, 55], mayor velocidad de enfriamiento menor cantidad de Nb segregado; y a mayor concentración de Fe mayor cantidad de Nb segregado ya que impide la solubilidad de este en el Ni, disminuyendo k . Es importante destacar que en el IN625 no solo se forman fases Laves, cuando esta aleación es sometida a tratamiento térmico pueden ocurrir una serie de reacciones o transformaciones en el rango de temperatura de 550-1100 °C, estas transformaciones pueden ser la que se observan el diagrama TTP de la Figura 2.5.

Durante la solidificación del MS de IN625 se han observado la formación de partículas secundarias con morfología cuboidal identificadas como carbonitruros de Ti y Nb. El Ti se presenta en las partículas precipitadas formando TiN. El TiN puede estar rodeado por Nb [55]. Durante la solidificación del ERNiCrMo-3 se han observado cambios en la forma de crecimiento de celular a dendrítico conforme el sobre enfriamiento constitucional incrementa, este incremento se da en mayor grado en el centro del MS [9, 45, 47, 51, 58]. El espaciamiento de los brazos dendríticos puede ser reducido con la cantidad de calor aportado y una microestructura más fina [45].

Se encontró que la conductividad térmica influye en la formación de fase Laves, un material con baja conductividad térmica como el IN625 (9.8 W/m °C) da lugar a baja velocidad de enfriamiento lo que da mayor posibilidad a la formación de esta fase [52]. La presencia de la fase Laves influye en la velocidad de corrosión en una unión además también influye en la cantidad de corriente de corrosión, cuando se obtuvieron grandes cantidades de precipitación en el MS la densidad de corrosión incrementó en un 60% [52].

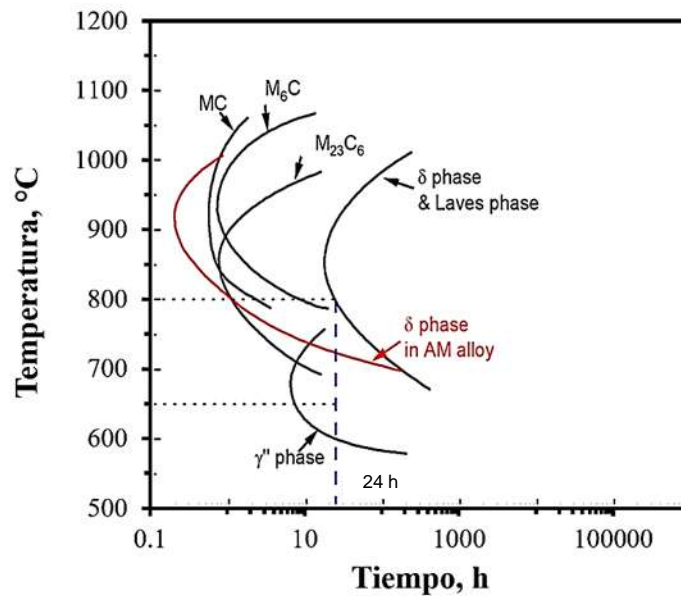


Figura 2. 5 Diagrama típico de tiempo-temperatura- transformación del IN625 [59].

Ruiz-Vela y colaboradores [60] soldaron IN625 con ERNiCrMo-3 usando los procesos GMAW transferencia por corto circuito controlado por robot (CMT por sus siglas en inglés) y GTAW, en ambos procesos encontraron un gran cantidad de fases secundarias en el interior del MS. Estas fases fueron Laves, NbC, NbC-TiN, pero hubo una reducción en la cantidad de precipitados en el proceso CMT fueron en menor cantidad, esto debido al porcentaje de dilución que se obtuvo en la unión, el espacio interdendrítico secundario se redujo por lo que la precipitación de fases fue menor (mayor velocidad de enfriamiento). Mayor cantidad de precipitación propago la grieta más rápido en los ensayos de tensión y fatiga.

2.7 Metalurgia de los aceros inoxidables austeníticos 310.

Los materiales como los aceros inoxidables austeníticos y las aleaciones base-Ni cuentan con una red cristalina FCC, cuando se sueldan ambos materiales puede ocurrir el crecimiento epitaxial debido a la similitud de los materiales en su red cristalina [40]. La presencia de Cr en este tipo de aleaciones disminuye la conductividad térmica conforme incrementa su contenido, esto puede producir agrietamiento, distorsión y fusión localizada [61].

2.7.1 Modos de solidificación, endurecimiento, fases secundarias, segregación interdendrítica Mn.

En la industria la reducción de costos en la operatividad es fundamental y una de las soluciones es el emplear materiales como los aceros inoxidables. Los aceros inoxidables son más económicos que las aleaciones base-Ni. Existe una gran cantidad de materiales de aporte de aceros inoxidables. Algunos investigadores han estudiado el uso de este tipo de materiales para unir aleaciones base-Ni [9, 45]. Conocer y entender la metalurgia en el MS es por tanto un factor importante para crear soldaduras libre de defectos (zanas). Las soldaduras de electrodos austeníticos pueden llegar a tener hasta un 10% en volumen de fase ferrita δ , la cual puede evitar el agrietamiento en caliente y en este tipo de MA se puede tener una estructura dendrítica fina la cual mejora la tenacidad a la fractura y ductilidad [61]. La ferrita δ generalmente se encuentra en la zona interdendrítica, la fase δ es estabilizada por elementos tales como el Cr y Mo y la agitación electromagnética puede disminuir la cantidad de esta fase en el MS y la presencia de elementos como el C, Ni y Mn estabilizan la fase austenítica [62]. El Mn se puede encontrar en el interior de las dendritas [25, 47, 63]. Chuaiphan y Srijaroenpramong [63] encontraron que la formación de la fase delta puede disminuir con el incremento del calor aportado y el uso de $H_2 + Ar$ como gas de protección.

El acero inoxidable 310 es una aleación austenítica principalmente conformada por Fe-Cr-Ni. El MA ER310 contiene Cu en su composición, lo cual hace que este tipo de MA sea propenso al agrietamiento en caliente por la formación de fases con bajo punto de fusión [9, 40, 61]. Otro tipo de fase que se pueden encontrar son los óxidos, cuando se soldó IN657 con ER310 se encontró el tipo de crecimiento de grano I, los cuales son columnares, este se forma por la similitud en la

estructura cristalina de ambos materiales [61]. Se pueden encontrar los tres tipos de crecimiento de grano (SGBs, SSGBs y MGBs) [62]. Generalmente SGBs y SSGBs se presentan en materiales que presentan una sola fase de solidificación (austenita). El acero inoxidable 310 presenta mayor coeficiente de expansión térmica que las aleaciones base-Ni en el rango de temperaturas desde la temperatura ambiente a la de temperatura de fusión. Hosseini y colaboradores [64] mencionan que cuando disminuyó la velocidad de enfriamiento se incrementa la formación de la ferrita δ en aceros con una relación Cr_{eq}/Ni_{eq} menor a 2.2.

La formación de ferrita δ puede transformarse a una fase frágil (σ) por efecto de la temperatura y esta se forma por la segregación de elementos estabilizadores de ella [65]. Así, el acero inoxidable 310 presentará pequeñas cantidades de ferrita δ debido a que la composición química de este material cuenta con mayor cantidad de elementos estabilizadores de la fase austenita. Los valores de Cr_{eq}/Ni_{eq} sirven para calcular el modo de solidificación, el cual puede ser: formación de 100% austenita $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1.25$, austenita-ferrita $1.23 > Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1.48$ y ferrita-austenita $1.48 > Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1.95$ [63].

2.8 Estudios de soldabilidad en materiales con daño inducido.

Después de mucho tiempo en operación algunas secciones de tubería se dañan debido al flujo que pasa a través de ellos esto es ocasionado por el desgaste provocado por el movimiento del fluido. Es por esta razón que los trabajos de supervisión en la realización de diagnósticos confiables y de raciocinio, así como reparaciones y renovación de los materiales en la industria es una tarea muy importante para la industria. Este tipo de supervisiones se deben dar principalmente a los materiales y equipos que han sido expuestos por mucho tiempo en servicio.

2.8.1 Reparación y reemplazo de secciones de materiales.

Los esfuerzos residuales, la distorsión sufrida después de soldar y otros aspectos que son indeseables en las uniones, pueden llegar a costar mucho dinero en corregirlo y/o reparar [66] y una vez que se corrige esto y se pone en operación; la duración en operación de estos elementos

estructurales soldados (muchas veces se sueldan por medio de juntas de penetración completa), incrementa el deterioro de sus propiedades debido al daño operacional. Estas propiedades pueden ser mecánicas, como deformación y acumulación de esfuerzos y propiedades químicas como gradientes de composición por la formación de otras fases, muchas veces esos cambios ocurren en la ZAT de la unión por la diversidad de microestructuras que existen en ella [67, 68]. Cuando suceden este tipo de cambios físicos el material ha sido puesto en operación por más de 100 000 h [67, 69]. En ocasiones ocurre agrietamiento (formación de grietas) en el componente debido a esfuerzos, temperatura y el medio de operación [69]. Una solución que disminuye costos y que puede mantener la integridad mecánica es el uso de reparaciones y estas se hacen principalmente cuando no es posible reemplazar todo un componente degradado con uno totalmente nuevo. La reparación se hace de tal forma que se quita la sección dañada y se reemplaza con una sección nueva [67, 70]. Algunos ejemplos donde se han realizado este tipo de operaciones están en las referencias [68, 71]. En una reparación se deben conocer normas y procedimientos para realizarla ya que los materiales expuestos en servicio ya han sufrido cambios microestructurales y algunas veces el método de soldar puede cambiar en comparación a cuando se sueldan materiales de fabricación (DF). Rakoczy y colaboradores [72] realizaron una reparación en un componente de turbina y caracterizaron el material base y la reparación, la aleación que emplearon fue Hastelloy X y el MA ERNiCrMo-2. Encontraron que el envejecimiento por el servicio no afectó la soldabilidad de la aleación, además se observó que en la ZAT el material experimentó disolución de fases secundarias y que a medida que la distancia entre la LF y el MB iba alejándose este fenómeno desapareció. Nonoka y colaboradores [73] investigaron la reparación de una caldera de generación de potencia mediante el proceso de soldadura SMAW. Emplearon tratamiento pre y post - soldadura, encontrando que la dureza, ductilidad y la resistencia a la fluencia mejoraron, por ejemplo, la dureza incrementó en el material base (expuesto en servicio) y no fallaron en la ZAT de las probetas en el ensayo de fluencia presentando estos mejores resultados sin la aplicación del tratamiento post – soldadura. Cabe mencionar que el material sin exposición tuvo mayor resistencia a la fluencia por lo que se puede decir que el material expuesto sufrió algún cambio físico por la temperatura y el tiempo de exposición en servicio y el calor aportado recuperó la ductilidad del material. Los esfuerzos residuales son el factor más crítico en elementos que se sueldan ya que influyen en las propiedades como vida a la fatiga, los esfuerzos residuales se forman principalmente por el gradiente térmico y por el enfriamiento no uniforme [66].

Existen reparaciones completas y parciales, en una reparación parcial solo la sección de soldadura (MS) que se daña es removido y en cambio las reparaciones completas se reemplaza una sección que incluye la soldadura y los alrededores [74]. Pandey [75] caracterizó la unión entre un acero P92 y un 304L con diferentes condiciones de tratamiento térmico el acero P92 estaba en condición de revenido a 720 °C y el acero inoxidable 304L en condición de recocido. Encontraron que la ZAT del acero P92 fue mayor al ancho de la ZAT del 304L esto por la diferencia en conductividad térmica y el endurecimiento del acero P92 cercano a la línea de fusión fue mayor comparado con acero inoxidable 304L. Shi y colaboradores [76] mencionan que en los aceros inoxidables colados después de que son expuestos a servicio, su soldabilidad se ve reducida por la formación de $Cr_{23}C_6$ debido a la disminución de la ductilidad y esta reducción también se puede presentar en los aceros al Cr-Mo [70]. Además, en los aceros estudiados se presentó agrietamiento en el MS debido a la alta concentración de Si en la zona interdendrítica y al mecanismo de formación de NbC en la solidificación.

Generalmente existen cuatro métodos para incrementar la soldabilidad en materiales que están en servicio y así evitar el agrietamiento en caliente de la ZAT. Vekeman y De Waele [70, 77] mencionan que estos son; calentamiento previo hasta la temperatura de austenización (tratamiento de recocido por solución o tratamiento de solubilización), realizar un enmantequillado con MA base-Ni, realizar granallado y finalmente usar temperaturas elevadas de precalentamiento. El tratamiento de solubilizado es para disolver los carburos que se formaron durante el servicio. El enmantequillado se usa principalmente para evitar agrietamiento en la ZAT y funciona como recubrimiento del bisel de soldadura para depositar el cordón nuevo. El granallado se aplica para áreas donde quiera producir recristalización y la reducción de esfuerzos residuales. Por último, calentar a temperaturas elevadas para recuperar la ductilidad del material y así crear una reparación libre de agrietamiento. Ellos concluyen que para tubos sin carburización la soldadura puede ser reparada con un tratamiento térmico previo de 300 °C y empleando el método GTAW, por otro lado, cuando el material sufrió carburización por efecto del uso, recomiendan usar el método SMAW y precalentar el material a 600 °C. En el código de recipientes a presión y calderas de ASME en las sección III y XI se especifican los métodos que se deben realizar para la reparación para los componentes de servicio de agua presurizada y super calentada de los reactores [70]. Es importante mencionar un ejemplo práctico que se usa para reparación de tuberías y en ellas se

emplea una manga o camisilla que es soldada en la superficie de la tubería [78]. Srisuwan y colaboradores [53] mencionan que para la reparación de accesorios de tubería se debe realizar pre calentamiento antes de hacer la reparación de soldadura.

2.8.2 Efecto en las propiedades mecánicas.

Bhadury y colaboradores [70] realizaron una reparación en una soldadura de los aceros 2.25 Cr-1 Mo y 9 Cr-1 Mo utilizando el proceso SMAW, encontraron que la dureza incrementó después de realizar la operación de reparación tanto en la interfase de soldadura, el MS y la ZAT esto comparado con el metal en condición de cómo se suelda. Por otro lado, las propiedades mecánicas no se vieron afectadas por la reparación y la ductilidad se vio reducida ~15 %.

Wang y colaboradores [79] envejecieron un acero T23 después de ser soldado por 3000 h en un rango de temperaturas de 500 °C a 650 °C encontraron que cuando soldaron un material envejecido las propiedades como microdureza y tenacidad se vieron disminuidas comparado a cuando soldaron el material nuevo, esto por la precipitación de fases como carburos de Nb y V después del tratamiento térmico, por otro lado, a temperaturas bajas de envejecimiento la dureza no cambió significativamente debido a la presencia de carburos Cr₂₃C₆.

Rampat y Maharaj [80] soldaron para reparar tubos de una aleación base-Fe (HP-Mod resistente a la temperatura con altos contenidos Cr y Ni), proponen el empleo de la preparación de junto en tipo U, en lugar de la de doble bisel. Estos investigadores encontraron que las propiedades mecánicas en este tipo de unión se encuentran dentro los límites requeridos por la especificación ASTM A297, además la dureza fue muy similar a la dureza que tenía el material antes de soldar (envejecido), este tipo de preparación también les permitió obtener una soldadura libre de fisuras, porosidad y grietas en el interior del MS y la ZAT.

2.9 Corrosión localizada en aleaciones base-Ni y sus soldaduras.

La corrosión localizada (ataque intergranular) es un problema que surge principalmente en aleaciones austeníticas como los aceros inoxidable y las aleaciones base-Ni, esta corrosión

localizada se debe principalmente a la formación de carburos de cromo, como el Cr_7C_3 y el Cr_{23}C_6 . Lo que se ha realizado para disminuir este problema es incrementar la cantidad de Cr o disminuir el contenido de C para las aleaciones base-Ni y para los aceros inoxidable respectivamente [81]. Yin y colaboradores [81] compararon diferentes modelos para predecir el mecanismo para el crecimiento de estos carburos en las aleaciones base-Ni y los aceros inoxidable que sufren este tipo de ataque intergranular.

Por ejemplo, la teoría de reacción indica que la concentración de Cr entre dos zonas (interfacial) es inversamente proporcional a la concentración de C en la misma zona, de acuerdo con la siguiente ecuación [81]:

$$x_r^{\text{Cr}} = \frac{1}{\gamma_{\text{Cr}} \left[K (\gamma_{\text{C}} x_r^{\text{C}})^j \right]^{1/i}} = \frac{1}{\gamma_{\text{Cr}} \gamma_{\text{C}}^{j/i} K^{1/i}} \frac{1}{(x_r^{\text{C}})^{j/i}} \quad (3.4)$$

γ_{Cr} = coeficiente de actividad del Cr

γ_{C} = coeficiente de actividad del C

x_r^{Cr} = concentración del Cr

Donde x_r^{C} = concentración del C

K = constante dependiente de la T

i = átomos Cr

j = átomos C

La difusividad C en las aleaciones austeníticas es mucho mayor que la del Cr en esta fase. Tan pronto como se forman los carburos la concentración de C disminuye en la matriz y esto continúa hasta que la concentración de C es el límite de solubilidad de la matriz [81]. Por su parte la teoría cinética predice que hay un tiempo de retraso en alcanzar la concentración mínima de Cr en la frontera de grano. Por ejemplo, la concentración de Cr en el límite de grano disminuye y después incrementa con el tiempo de tratamiento térmico. Además, el grado de sensibilización (GDS) y grado de desensibilización es caracterizado por el ancho y la profundidad de la zona empobrecida de Cr, por ejemplo la mayor sensibilización ocurre cuando estas dos dimensiones se maximizan [34, 81]. Estudios en IN600 se han hecho en condición de fabricación (DF) (comúnmente en

recocido) y TT a temperaturas entre 650 y 700 °C en los cuales la resistencia al agrietamiento por corrosión y esfuerzo ha mejorado, pero el material fue más susceptible en ambientes oxidantes y con contenidos de sulfuro [37]. Latinitision [82] menciona que para cualquier temperatura, conforme el tiempo avanza, el Cr difunde y sana la frontera de grano eliminando la zona empobrecida, y los carburos forman partículas más discretas, y estas partículas si llegan a precipitar se formarán en el interior de los granos. Esto quiere decir que usando un periodo largo de tratamiento térmico (TT) la zona empobrecida de Cr alrededor de los carburos de Cr puede ser eliminada debido a la difusión de Cr [1]. Por su parte la presencia de una estructura de grano burdo incrementa la susceptibilidad a la corrosión y la presencia de oxígeno en el gas de protección disminuye las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de la unión [50].

En las curvas de polarización el potencial de corrosión (PC) es un indicador termodinámico de la resistencia a la corrosión y por lo tanto indica la susceptibilidad de que ocurra, por lo general los materiales que tienen un PC elevado son más resistentes. La parte cinética de la corrosión se atribuye a la densidad de corriente, una densidad de corriente menor genera resistencia a la corrosión [9, 52]. El PC relaciona lo que ocurre durante la reacción del medio corrosivo con el material [83].

Durante un largo periodo de tiempo se han estudiado los factores que pueden afectar la resistencia a la corrosión de los materiales. La precipitación de fases secundarias influyen en la resistencia a la corrosión, una menor cantidad de fases secundarias genera un potencial de corrosión mayor y una salida de corriente anódica menor lo que produce mayor resistencia a la corrosión [52]. La zona de no mezcla que se forma entre el MS y el MB causa disminución de la resistencia a la corrosión por picadura y también incrementa el grado de sensibilización en las soldaduras [84]. Se puede inferir que los gradientes de composición en la microestructura reduce la resistencia a la corrosión [9], en las soldaduras es muy probable que ocurran estos gradientes sobre todo si el MA tiene elementos con bajo k , como por ejemplo el IN718 y el IN625. El acero inoxidable puede formar una ventana de pasivación muy amplia en el NaCl al 3.5% por su alto contenido de Cr que forma una capa pasiva muy estable [9].

Banovic y colaboradores [85] soldaron placas de acero AL6XN, placas de IN625 e IN622 para calcular el porcentaje de dilución. Mencionan que se debe controlar el porcentaje de dilución para controlar la resistencia a la corrosión, de los elementos que ayudan a mejorar la resistencia a la corrosión localizada (por picadura y por hendidura) está el Mo [86] en agua de mar. Por el empobrecimiento de Cr una aleación puede ser perjudicada en ambientes oxidantes y ácidos [47]. En aplicaciones para medios corrosivos, las grietas formadas durante la solidificación son perjudiciales debido a que proveen un camino para el flujo de gases agresivos [41].

Lee y Wu [87] estudiaron la corrosión intergranular en uniones de IN690 soldadas por los procesos GTAW y láser por medio de pruebas electroquímicas de reactivación potenciocinética de doble ciclo (DL-EPR por sus siglas en inglés). La precipitación de Cr ocurre en la región de los límites de grano en el IN600 a temperaturas entre 600 y 980 °C. De acuerdo con las velocidades bajas de enfriamiento ($\sim 20 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$) de una unión, habrá regiones que se encuentren en el rango de temperaturas para la precipitación de carburos de Cr y por lo que existirá la formación de estos compuestos. La velocidad de enfriamiento influye en el grado de sensibilización (GDS), velocidades altas de enfriamiento disminuyen la formación de grandes cantidades de carburos. Así mismo Lee y Wu [88] encontraron en el escaneo de reactivación la formación de dos curvas una catódica donde existe la disolución del óxido y otra anódica donde se presenta la disolución del metal.

Abraham y colaboradores [7] realizaron ensayos de DL-EPR en uniones de placa de IN600 por medio del proceso de soldadura A-TIG, mencionan que la baja solubilidad del C es uno de los factores que promueven la susceptibilidad a la corrosión intergranular (CIG) debido a que cambian la velocidad crítica de enfriamiento para evitar la sensibilización, por lo que el enfriamiento rápido (temple) no es lo suficientemente rápido para evitar el proceso de sensibilización. En la ZAT se puede encontrar menor GDS, pero un ataque más severo en zonas localizadas de algunos granos, esto por el efecto de la disolución y crecimiento de precipitados como los carburos de Cr, esto se puede observar en la Figura 2.6. Estos mismos resultados fueron encontrados en el IN690 [88].

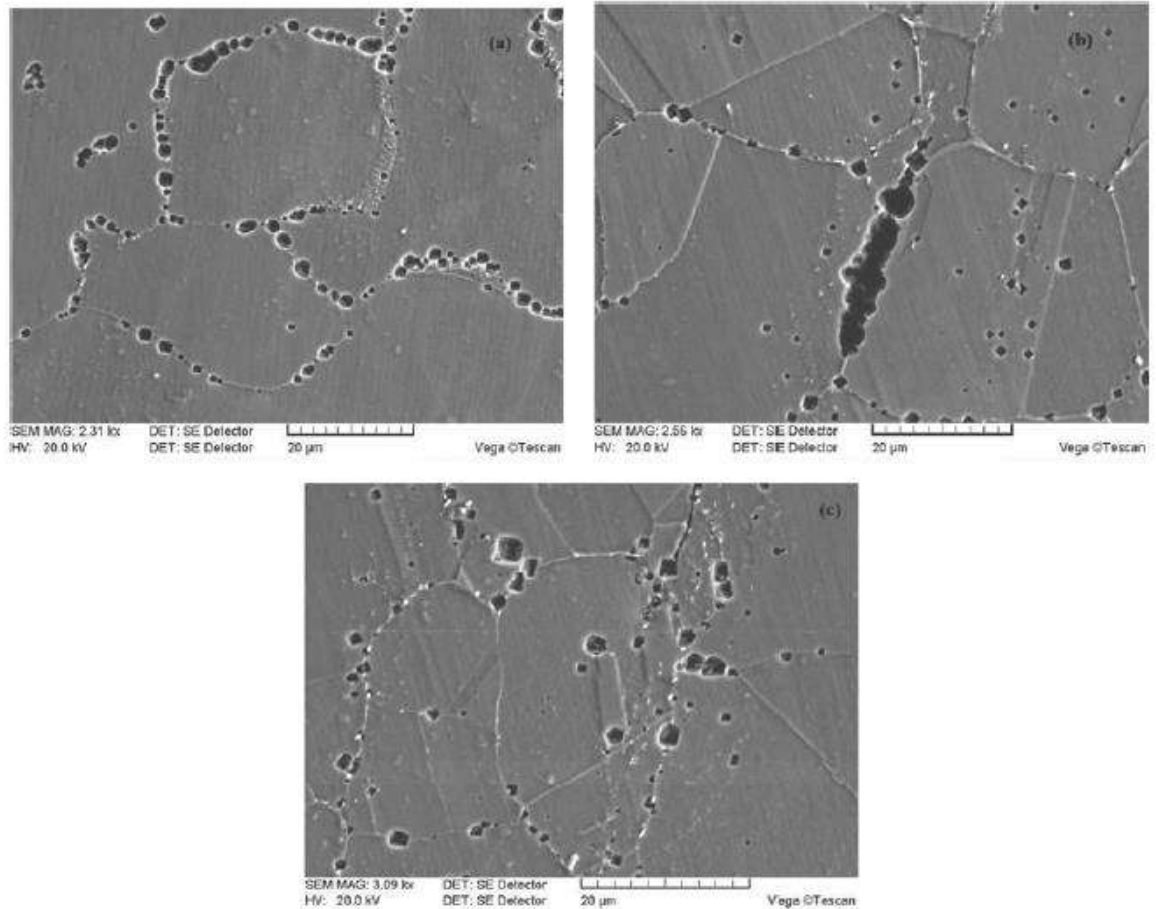


Figura 2. 6 Micrografías del IN600 soldado con el proceso TIG y expuesto a 0.01 M H₂SO₄ + 20 ppm de KSCN a temperatura ambiente a) MB, b) ZAT y c) MS mostrando ataque IG [7].

La corrosión localizada comienza por la ruptura de la capa pasiva; en el caso de la corrosión por picadura se desarrolla como puntos discretos sobre la superficie, los cuales experimentan disolución anódica mientras que el resto de la superficie permanece pasivo y actúa como un gran cátodo. Ernst y Newman [83] mencionan que la forma de la picadura principalmente depende de la concentración (principalmente de la concentración de Cl⁻) y naturaleza del medio corrosivo. Mortezaie and Shamanian [9] utilizaron el proceso GAW para unir placa de IN718 con placas de acero inoxidable 310 usando diferentes materiales de aporte tales como el ERNiCrMo-3, ERNiCr-3 y el ER310, evaluaron la resistencia a la corrosión localizada en todas las uniones por medio de curvas de polarización potenciodinámica encontrando que la resistencia a la corrosión incrementa de la siguiente forma IN718 MB> 310S MB> ERNiCr-3 > ERNiCrMo-3 > ER310.

Chuaiphan y Srijaroenpramong [63] estudiaron la corrosión por picadura en el ER310 encontrando que las picaduras principalmente se forman en la interfase de δ y γ , a partir de ahí se distribuyen en ambas fases (γ - δ) esto por la baja concentración de Cr en esa zona.

Lu y colaboradores [89] mencionan que el alto contenido de iones de $[\text{Cl}^-]$ y $[\text{H}^+]$ (pH bajo) provocan que las picaduras se vuelvan estables hasta el punto donde vuelven a ser pasivas. El modelo de defecto puntual (PDM por sus siglas en inglés) propone que el rompimiento de la capa pasiva se debe al efecto de iones agresivos en la capa de oxígeno debido a los defectos puntuales (vacancias) que existen en la capa y estos iones viajan a través de la interfase entre la capa pasiva y el metal. Algunos ejemplos de iones agresivos son el Cl^- , F^- , Br^- y I^- . También señalan que los puntos débiles en la superficie de la capa pasiva son la formación de precipitados de Cr, como el Cr_{23}C_6 y Cr_2O_3 , inclusiones (MnS), dislocaciones, límites de grano y otras fases secundarias.

Kritzer y colaboradores [90] estudiaron el efecto de los iones de $[\text{Cl}^-]$ y el oxígeno en el IN625, mencionan que el ion de Cl migra dentro de las picaduras, evitando la pasivación y por lo tanto acelera la disolución de la capa de óxido. El número de picaduras incrementa con la temperatura, además el ion $[\text{Cl}^-]$ induce corrosión localizada. La temperatura crítica de picado (TCP) es función de la naturaleza del medio corrosivo y del estado inicial del metal. El hidróxido de Cr (III) es amorfo y es parte de la capa pasiva formada en aceros, aleaciones base-Ni con contenidos de Cr mayores a 12%. La textura (rugosidad) en la superficie influye en la resistencia a la corrosión, una superficie menos rugosa en un metal le proporcionara mayor resistencia a la corrosión. La corrosión en las soldaduras depende de factores como la composición, diseño de la junta, el proceso de soldadura, defectos y acabado superficial.

Park y colaboradores [91] realizaron pruebas de polarización potenciodinámica (PP) en el Ni para estudiar el efecto de diferentes temperaturas en una solución de H_3BO_3 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Encontraron que el Ni se encontraba en estado activo hasta potenciales de $-0.2 V_{\text{ECS}}$. La velocidad de corrosión incrementó con la temperatura, además de su susceptibilidad.

Lyczkowska y Michalska [92] estudiaron la resistencia a la corrosión por picadura de una unión de IN600 e IN625 mediante el proceso de soldadura láser. Mencionan que en materiales que se tienen tendencia a pasivarse, el PC no es un reflejo de la cinética de estos materiales a ser más resistente. Encontraron que una vez soldados el IN600 y el IN625 la resistencia a la corrosión se ve disminuida ya que hubo un incremento en la densidad de corrosión (i_{corr}) en comparación las i_{corr} de los MB. La mayor resistencia a la corrosión por picadura de los MB se lo atribuyen a la estructura de grano equiaxial.

Zhou y Löthman [93] realizaron pruebas de resistencia a la corrosión por picadura en uniones de aceros super dúplex y super austeníticos empleando como MA de aporte ERNiCrMo-3, ERNiCrMo-13 y ER2594, los resultados demostraron que el ERNiCrMo-3 y el ERNiCrMo-13 tienen mayor resistencia a la corrosión por picadura ya que no encontraron picaduras en el MS a temperaturas de hasta 45 °C.

2.10 Agrietamiento por corrosión y esfuerzo en materiales soldados y monolíticos.

El agrietamiento por corrosión y esfuerzo (SCC por sus siglas en inglés) es un fenómeno que ocurre en materiales cuando están inmersos en un medio acuso y al mismo tiempo están sometidos a algún tipo de esfuerzo o fuerza. Los factores que pueden afectar y acelerar el comportamiento de agrietamiento por corrosión y esfuerzo (ACS) son el pH, el oxígeno disuelto en el medio corrosivo, la concentración, la temperatura y potencial de polarización. El ACS ocurre en una zona estrecha de potencial de polarización, generalmente anódico y este potencial es muy cercano al PC y/o en la zona entre el potencial de pasivación y el de picadura [94]. Pueden existir dos tipos de falla transgranular o intergranular, en las aleaciones base-Ni la falla intergranular es la más común. Se han propuesto muchos mecanismos para explicar el fenómeno de ACS, dentro de los cuales se encuentra el mecanismo de disolución de la punta de la grieta en el cual la punta de grieta se encuentra activa y las paredes de la grieta permanecen pasivas. El segundo mecanismo es la ruptura por absorción de hidrógeno. La Figura 2.7 es una representación de los mecanismos de ACS [95]. Evans menciona que la separación de un átomo de un metal y el incremento en la velocidad de corrosión es producto del desorden en el arreglo atómico causado por el esfuerzo mecánico [96].

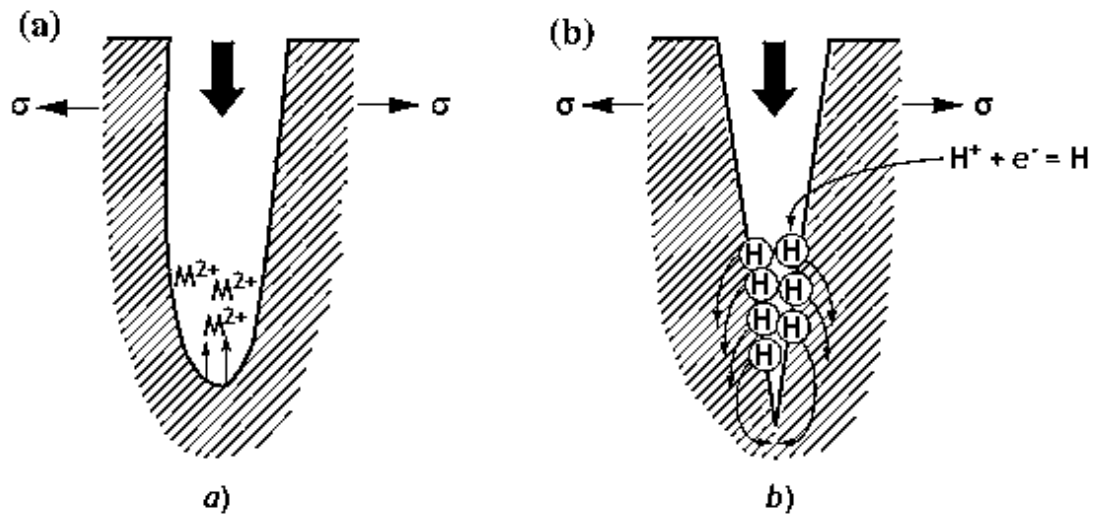


Figura 2. 7 Representación de los mecanismos de ACS a) disolución de la punta de la grieta y b) absorción de hidrógeno [95].

En los estudios realizados para investigar el ACS en metales se han propuesto técnicas electroquímicas como el ruido electroquímico (RE) [97-99] o impedancia (I) [96] y no destructivas por ejemplo la caída de potencia de corriente alterna (ACPD por sus siglas en inglés) [100, 101] empleadas para monitorear el proceso de ACS y detectar fallas o el inicio de grietas.

Kim y colaboradores [102] estudiaron el efecto de la forma del límite de grano en la resistencia al ACS en el IN600 en una solución de NaOH a 315 °C por medio de la técnica de C-Ring. Encontraron que la forma en la que los carburos se distribuyen en el límite de grano formando granos en forma de sierra son más resistentes al ACS por que la propagación de una grieta es más difícil con la presencia de carburos ya que el esfuerzo resuelto es menor en esta forma de límites de grano en un factor de acuerdo del ángulo formado.

Qiang y colaboradores [103] estudiaron el efecto del plomo en un solución de sosa caustica en el IN690 TT. Encontraron que cuando una solución contiene Pb en un medio alcalino provoca que la capa de protección (pasiva) de menor lo que da lugar a menor resistencia al ACS. Además, pudieron observar que la propagación de grietas tarda más tiempo en propagarse cuando se encuentra con un punto triple de límites de grano. Mencionan que el óxido más estable en una aleación Ni-Cr-Fe

es el óxido espinel. Los óxidos de Ni son más estables en soluciones neutras y alcalinas y los óxidos de Cr en soluciones acidas.

El contenido de C influye en la velocidad del ACS ya que favorece la formación de carburos, es por eso que se recomienda el uso del TT para formar carburos los cuales ayudan a mejorar la resistencia al ACS [1, 96]. Se dice que el incremento en el número de dislocaciones puede producir una mejora a que exista susceptibilidad por ACS [104].

Como se ha mencionado en líneas anteriores el oxígeno disuelto puede hacer que una aleación sea más propensa al ACS, esto se comprobó en el estudio realizado por Lu y colaboradores [101] en donde al incrementar el oxígeno disuelto en la solución la velocidad de crecimiento de grieta fue mayor. Además, observaron que de acuerdo a la orientación del crecimiento dendrítico existe una mayor o menor resistencia a ACS. La mayor resistencia o menor velocidad de propagación de grieta se obtuvo en especímenes que fueron hechos en dirección longitudinal al crecimiento dendrítico, esto por la existencia de oxidación preferencial, composición química y concentración de defectos en ciertas direcciones (transversal) [101].

Como ya se mencionó algunas de las técnicas para monitorear el ACS es el RE. Esta metodología es útil debido a su sensibilidad ya que permite detectar grietas iniciales tanto longitudinales y transversales y esto se obtiene con los cambios en la corriente y el potencial en los transitorios de tiempo [105].

Javidi y Horeh [106] en su estudio del mecanismo del ACS en el acero API (por sus siglas en inglés) X52 demostraron que cuando las muestras se polarizaron catódicamente en un medio neutro y de pH alto, la disminución en el valor de polarización catódica influyó en el comportamiento al ACS. Se observó un incremento en la susceptibilidad al ACS con la pérdida de ductilidad del acero X52, esta reducción representó un 50% en potenciales muy negativos.

González-Rodríguez y colaboradores [98] encontraron que cuando los componentes que fallaron desarrollaron transitorios de corriente anódicos, estos transitorios anódicos se deben a la reacción catódica donde se consumen electrones.

Tsai y Kuoh [107] demuestran que el mecanismo que domina el fenómeno de ACS en las aleaciones base-Ni es el de deslizamiento y disolución. De acuerdo con este mecanismo, la velocidad de crecimiento de grieta es gobernada por las velocidades de rompimiento de la capa pasiva, de disolución y de re-pasivación. Las grietas se pueden propagar por la aplicación de un esfuerzo y por el medio, uno de estos dos prevalecerá inicialmente y para que ocurra esto se depende de la aleación, el medio y la magnitud del esfuerzo aplicado.

CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe a detalle cómo se llevó a cabo el desarrollo experimental durante el proceso de investigación.

3.1 Materiales.

Se emplearon placas de IN600 con espesor de 6.35 mm y ancho de 150 mm, el material se recibió en condición de laminado en frío seguido de un recocido, esto de acuerdo a las especificaciones del proveedor. Se realizó análisis de composición química del IN600 por medio de espectrometría de emisión de chispa la cual se presenta en la Tabla 3.1. Por otro lado, se emplearon dos electrodos como materiales de aporte; ERNiCrMo-3 (equivalente al Inconel 625) y ER310 un acero inoxidable austenítico, de igual manera la composición química se muestra en la Tabla 3.1. Los resultados de composición química del IN600 se comparan en la Tabla 3.1 con la composición química del proveedor.

Tabla 3. 1 Composición química de los materiales utilizados (% en peso).

IN600										
	C	Si	Mn	Cr	Ti	Fe	Cu	P	Al	Ni
Espectroscopía	0.018	0.219	0.197	16.33	0.267	9.107	0.125	<0.01	0.264	73.47
Proveedor	0.02	0.19	0.2	16.41	0.25	9.11	0.13	0.006	0.2	73.09
ERNiCrMo-3										
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Fe	Nb	P	S	Ni
Proveedor	0.01	0.05	0.05	22.06	8.92	0.921	3.6	0.006	0.003	64.38
ER310										
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Fe	Cu	P	S	Ni
Proveedor	0.1	0.45	1.7	26.0	0.1	51.02	0.1	<0.02	<0.01	20.5

A parte de los elementos mostrados en la Tabla 3.1 de acuerdo con los resultados del análisis por espectroscopia en el IN600 existen otros elementos de aleación tales como Mo, Nb, N, W, V, Mg y Co que total suman 0.27 % en peso.

3.2 Caracterización microestructural, mecánica, electroquímica y corrientes de Eddy del IN600 en condición de fabricación y tratado térmicamente.

3.2.1 Tratamiento térmico de envejecido.

Se realizó tratamiento térmico (TT) de envejecido en el IN600 a una temperatura de 700 °C en un horno tipo mufla. El TT se realizó con tiempos de permanencia de 0 hasta 300 h. Las muestras fueron enfriadas en agua para retener la microestructura. Se cortaron piezas de placa de IN600 de diferentes dimensiones de acuerdo a la caracterización que se pretendía realizar. Por ejemplo, se cortaron secciones de placa de 12x150 mm² para ensayos de tensión, de 25x40 mm² para mediciones de conductividad y de 10x10 para pruebas electroquímicas y caracterización microestructural.

3.2.2 Caracterización microestructural.

Posterior al tratamiento térmico, se realizó una preparación metalográfica para observar la microestructura resultante. Se comenzó con un electropulido utilizando una solución de ácido perclórico al 10% en alcohol por un tiempo aproximado de 20 segundos y un voltaje de ~ 13 V, seguido de ataque químico con una solución de HCl + HNO₃ en una relación de 3:1 respectivamente, por medio de la técnica de goteo. Con esta solución se pudieron preservar los precipitados en los límites de grano de las muestras envejecidas. Las muestras se analizaron por medio de microscopía electrónica de barrido, en un microscopio de emisión de campo Jeol JSM-7600F equipado con detector de espectrometría de rayos X (EDS). Adicionalmente se realizaron mediciones de tamaño de grano y cuantificación de fases utilizando un software comercial.

3.2.3 Microdureza Vickers.

Por medio de mediciones de microdureza Vickers se valoró el efecto del tiempo de envejecido del IN600 a 700 °C con referencia al IN600DF. Las mediciones se realizaron aplicando una carga de 100 g durante 15 s en un equipo para microdureza Vickers marca Mitutoyo modelo HM-220, con

separación entre ellas de aproximadamente 200 μm a lo largo del IN600 TT. Para el IN600DF e IN600TT se tomaron en total 30 indentaciones en tres diferentes zonas.

3.2.4 Deformación ingenieril y deformación verdadera.

Se llevaron a cabo ensayos de tensión cuasi estática en probetas de IN600 DF e IN600 TT de tamaño reducido a temperatura ambiente usando una maquina servo hidráulica marca Landmark MTS con una capacidad de 100 kN y un controlador FlexTest-40 con un software TestSuite Multipurpose EliteTM. La deformación axial se midió con un extensómetro MTS modelo 634.31F-24 con una longitud calibrada de 20 mm. Los experimentos se llevaron a cabo con una velocidad de deformación de 0.005 s^{-1} . El ensayo de tensión permitió medir el comportamiento mecánico de las muestras sin tratar (DF) y las tratadas térmicamente. Se observó que todas las condiciones exhiben un comportamiento de endurecimiento múltiple, se empleó el modelo de Ramberg-Osgood para calcular los coeficientes de endurecimiento de las muestras. Las dimensiones de las probetas fabricadas se presentan en la Figura 3.1.

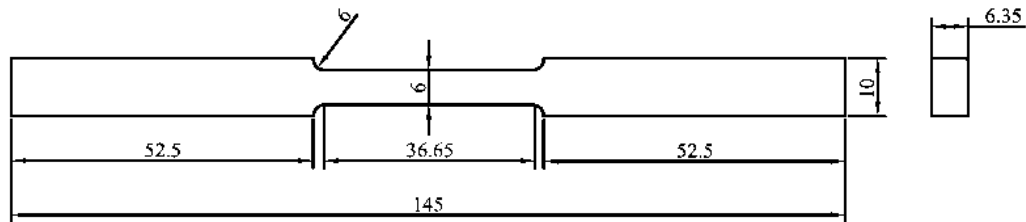


Figura 3. 1 Diseño y dimensiones de probetas para el ensayo de tensión, (cotas en mm).

3.2.5 Grado de sensibilización.

Las pruebas electroquímicas de reactivación potenciocinética de doble ciclo (DL-EPR) fueron llevadas a cabo en una celda electroquímica convencional; como se presenta en la Figura 3.2, con inmersión total del electrodo de trabajo. Esta celda electroquímica estuvo conformada por 3 electrodos: los electrodos de trabajo fueron las muestras de uniones soldadas en las diferentes

condiciones. Se utilizó como electrodo de referencia el electrodo de Calomel saturado (ECS), a través de un puente salino de KCl y como electrodo auxiliar una barra de grafito. Las pruebas se realizaron con un potenciostato Solartron modelo SI1280B conectado a un equipo de cómputo. En las diferentes condiciones de TT y DF se procedió a realizar desbaste de la superficie con lijas de papel de SiC de diferente granulometría hasta la granulometría 1200. Se empleó como electrolito una solución de 0.01 M de H₂SO₄ y 2x10⁻⁴ M de KSCN, se optó por el empleo de esta solución ya que diferentes autores han realizado el uso de este electrolito a diferentes concentraciones [7, 108-111]. El electrolito se mantuvo a una temperatura de 25 °C con variación máxima de ±1 °C para asegurar la reproducibilidad del experimento. Para cada condición el grado de sensibilización fue obtenido de al menos tres repeticiones experimentales. Previo a realizar cada experimento se registró el potencial a circuito abierto (PCA) por un tiempo igual a 5 min ya que se pudo observar una rápida estabilización del PCA donde no existieron variaciones mayores a ± 10 mV. Se aplicó una polarización potenciodinámica, desde el PCA hasta 500 mV vs ECS a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s, seguido por la polarización en sentido contrario a la misma velocidad de barrido hasta el PCA. A partir de las curvas resultantes se determinaron las densidades de corriente de activación I_a y de reactivación I_r. La relación I_r/I_a permite determinar el grado de sensibilización. La Figura 3.3 muestra una representación del criterio para establecer si existe o no sensibilización en la muestra.

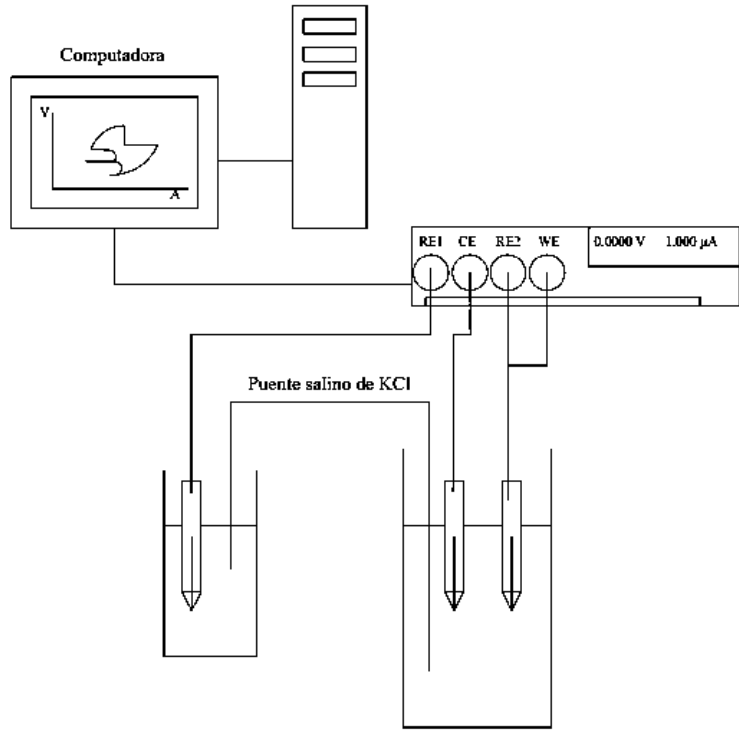


Figura 3. 2 Arreglo de la celda electroquímica común para todas las pruebas electroquímicas.

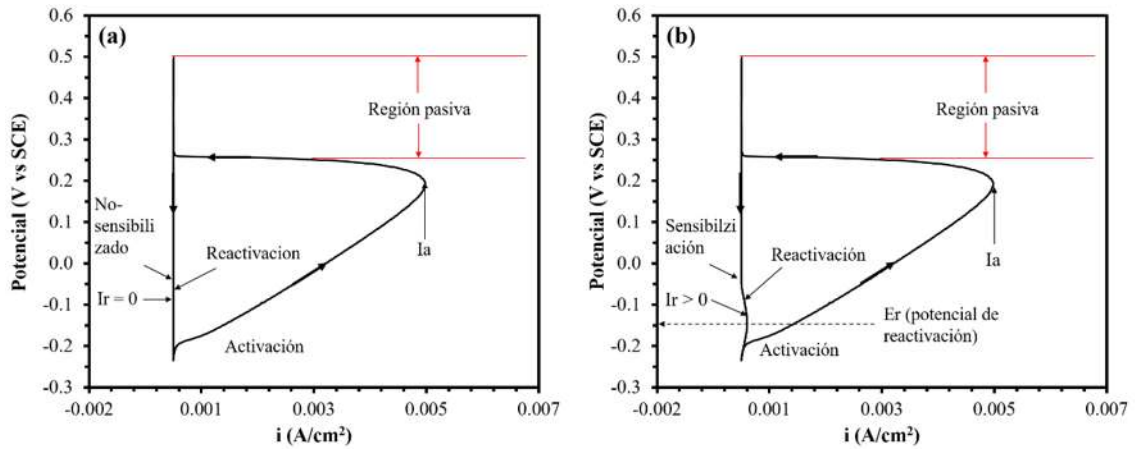


Figura 3. 3 Representación de las curvas DL-EPR para materiales a) no sensibilizados y b) sensibilizados.

3.2.6 Conductividad eléctrica.

Se empleó conductividad eléctrica para detectar los cambios microestructurales de las muestras con y sin TT. La conductividad se registró por medio de corrientes de Foucault con suficientes mediciones para disminuir el error estadístico. Durante las mediciones de conductividad se utilizó un equipo Olympus NORTEC® 500 D y una sonda tipo sándwich de frecuencia 480 kHz. Como materiales de referencia se utilizaron el Inconel 625 (IACS=1.3 %) y Monel 400 (IACS=3.4 %). Los resultados de conductividad se relacionaron con el GDS, tamaño de grano y comportamiento mecánico.

3.3 Caracterización microestructural, mecánica y electroquímica de las soldaduras.

3.3.1 Proceso de soldadura y caracterización microestructural.

Se soldaron 6 juntas diferentes empleando la preparación de junta en simple V sin talón como se muestra en la Figura 3.4. La máquina utilizada para soldar tiene una capacidad de 300 A, voltaje a circuito abierto de 50 V, rangos de trabajo entre 0 y 40 V y una eficiencia aproximada de 75%. Se utilizó polaridad invertida y los materiales de aporte ERNiCrMo-3 y ER310, ambos de 1.1 mm de diámetro. Como gases de protección se usaron mezclas de 95 % Ar + 3 % N₂ + 2 % O₂ y 97 % Ar + 3 % N₂ para el ERNiCrMo-3 y el ER310, respectivamente. La velocidad de desplazamiento y alimentación de la soldadura fueron de 3.4 mm/s y 120 mm/s respectivamente. La distancia de trabajo entre el tubo difusor y la placa se mantuvo de 10 mm. Las juntas se seccionaron transversalmente para realizar la caracterización correspondiente, (mecánica, microestructural y electroquímica). La designación y nomenclatura que se usó para las juntas soldadas es:

IN600 DF – DF = unión de IN600 DF con IN600 DF
IN600 DF – TT 100 = unión entre IN600 DF e IN600 TT por 100 h
IN600 DF – TT 300 = unión entre IN600 DF e IN600 TT por 300 h

Cada junta de las 3 mencionadas en los renglones anteriores se soldarán con cada ambos electrodos.

Posterior al proceso de soldadura, se cortó una probeta transversal al cordón de soldadura de dimensiones 12 mm de ancho x 50 mm de largo para preparación metalográfica convencional y

evaluación de las características microestructurales mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB) de la unión soldada en sus principales zonas: metal de soldadura (MS), zona parcialmente fundida (ZPF), zona de no mezcla (ZNM) y zona afectada térmicamente (ZAT). Las muestras se desbastaron con lijas de carburo de silicio de diferentes granulometrías en el orden siguiente: 400, 600, 1000, 1200, 1500, 2000 y 3000. Posterior al desbaste se electro-pulieron durante 20-40 s y 13 V dependiendo de la condición de soldadura, para esto se usó una solución al 20% de ácido perclórico en alcohol etílico. Se preparó una solución al 10% de H_2SO_4 para realizar electro-ataque con la finalidad de revelar la microestructura y el límite de grano en todas las zonas de la soldadura. Para la caracterización por MO, se utilizó microscopio óptico marca y modelo Carl Zeiss Axio Observer 7. Por otro lado, para la caracterización por MEB se emplearon los microscopios electrónicos de emisión termoiónica JEOL JSM-6400 y emisión de campo Jeol JSM-7600F equipados con detectores EDS, el primero para mapeo elemental y el segundo para análisis puntuales en segundas fases de las soldaduras con electrodo ERNiCrMo-3.

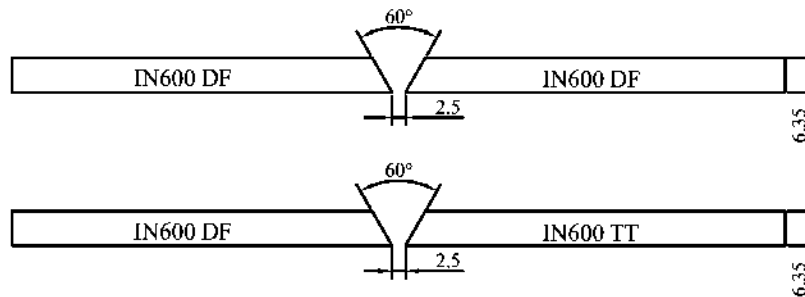


Figura 3. 4 Diseño de junta utilizado, cotas en mm.

3.3.2 Ensayo de microdureza Vickers.

La evaluación de microdureza se realizó en un equipo Mitutoyo de carga automática de indentador piramidal de diamante. Se aplicó una carga de 100 g durante 15 s y cada medición se realizó a 0.2 mm de separación entre cada una de ellas. Los perfiles de microdureza cubrieron una distancia de 10 mm de longitud a cada lado de la línea de fusión y la longitud del MS. Se hicieron 3 perfiles de

microdureza en cada junta. Los perfiles se hicieron cada de 1.5 mm de separación entre ellos e iniciaron a 1.5 mm de la superficie de la placa.

3.3.3 Ensayo tensión.

Los ensayos de tensión cuasi estática se realizaron en probetas de tamaño reducido a temperatura ambiente usando una maquina servo hidráulica marca Landmark MTS con una capacidad de 100 kN y un controlador FlexTest-40 con un software TestSuite Multipurpose Elite™. La deformación axial se midió con un extensómetro MTS modelo 634.31F-24 con una longitud calibrada de 20 mm. Los experimentos se llevaron a cabo con una velocidad de deformación de 0.005 s^{-1} . Las dimensiones de las probetas fabricadas se presentan en la Figura 3.1.

3.3.4 Ensayo instrumentado de impacto.

Se maquinaron probetas para el ensayo de impacto, con las características que se muestran en la Figura 3.5. La geometría de las probetas es de acuerdo a ASTM E23-16b [112]. Las muescas de las probetas se hicieron en el cordón de soldadura, de manera longitudinal a la dirección de aplicación de la soldadura. Se utilizó un péndulo instrumentado con una adquisición de datos de 50000 datos por segundo. El análisis de los resultados se hizo de acuerdo a la norma ASTM E2298-18 [113].

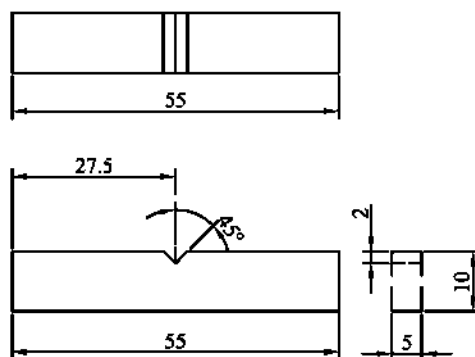


Figura 3. 5 Dimensiones de las probetas para el ensayo de impacto Charpy, dimensiones en mm.

3.3.5 Grado de sensibilización.

Las pruebas electroquímicas de reactivación potenciocinética de doble ciclo (DL-EPR) fueron llevadas a cabo en una celda electroquímica convencional; como se presenta en la Figura 3.2, con inmersión total del electrodo de trabajo. Esta celda electroquímica estuvo conformada como se describió en la sección 3.2.5. Las pruebas se realizaron con un potenciostato Solartron modelo SI1287 conectado a un equipo de cómputo. Para realizar las pruebas de medición del grado de sensibilización en las diferentes condiciones de soldadura, se hizo desbaste de la superficie con lijas de papel de SiC hasta la granulometría 1200. Se empleó una solución de 0.01 M de H₂SO₄ y 2x10⁻⁴ M de KSCN como electrolito. Para cada condición el grado de sensibilización fue obtenido de al menos tres repeticiones experimentales y fue calculada de la misma manera que en la sección 3.2.5.

3.3.6 Polarización en agua de mar.

La polarización potenciodinámica en agua de mar se hizo para evaluar la resistencia a la corrosión por picadura (corrosión localizada) de acuerdo con la norma ASTM G48-2003 [114]. Al igual que las mediciones de grado de sensibilización, la polarización potenciodinámica se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos como la que se muestra en la Figura 3.2, utilizando un potenciostato Solartron SI1287 y SI1280C. Para determinar el comportamiento de las uniones por soldadura GMAW de IN600 en agua de mar natural de la costa de Campeche se realizaron experimentos a 25 y 35 °C manteniendo una variación entre el inicio y fin de la prueba de ±1 °C. El pH del agua de mar de la costa de Campeche es de 8.2. El agua de mar se recolectó en la localidad de Lerma en el estado de Campeche; cada recolección se realizó cada 7 días procurando obtenerla en el mismo sitio de la cual se recolectó anteriormente. Se mantuvo aireada mediante una bomba pecera para mantener su duración por 7 días. La principal condición por controlar la reproducibilidad de las pruebas es la superficie del material la cual se debe hacer de acuerdo con los siguientes pasos: Se efectuó el corte de las diferentes condiciones de soldaduras disímiles, posteriormente se embebieron en resina epóxica. Se desbastó la superficie de prueba con papeles de SiC de diferente granulometría (240, 400, 600, 800, 1000, 1200 y 1500); posteriormente se

realizó el pulido para obtener un acabado espejo con pasta de diamante de 6 y 3 μm en una rueda de pulido a 450 rpm. En principio se registró el PCA durante 10 minutos o hasta que el PCA presentara valores estables con variaciones no mayores a ± 10 mV, posteriormente se aplicó un sobrepotencial catódico, η_c de 400 mV vs PCA y un sobrepotencial anódico, η_a de 700 mV vs PCA a una velocidad de barrido de 20 mV/min. Los resultados fueron comparados con el IN600 DF y TT. Para los ensayos a 35 °C se trabajó con un arreglo como en la Figura 3.6.

3.3.7 Temperatura crítica de picado en agua de mar.

Una vez obtenidas las curvas de polarización en agua de mar para las diferentes condiciones de soldadura y el MB, se evaluó la temperatura crítica de picado (TCP) con la técnica de cronoamperometría, la cual consiste en aplicar una polarización potencioestática durante un tiempo determinado. Se aplicó un potencial anódico de 165 mV vs. ECS, ya que este valor de potencial se encuentra dentro de la región pasiva de las curvas potencio dinámicas. La celda electroquímica, con agua de mar natural (pH = 8.2) como electrolito fue colocada en un baño María para control de la temperatura la cual se incrementó a una velocidad de ~ 0.8 °C/minuto, desde una temperatura de 15 °C, hasta la TCP, la cual que fue establecida al alcanzarse una densidad de corriente de al menos 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. El experimento se realizó usando la configuración mostrada en la Figura 3.6. Previo a la aplicación de la polarización anódica (165 mV) se realizó una polarización catódica (200 mV) desde la temperatura de 10 °C hasta llegar a los 15 °C donde inició la polarización anódica. La solución fue calentada usando una parrilla termomagnética con controlador de temperatura y el potencioestato Solartron SI1287. Los resultados obtenidos se compararon con IN600 DF e IN600 TT.

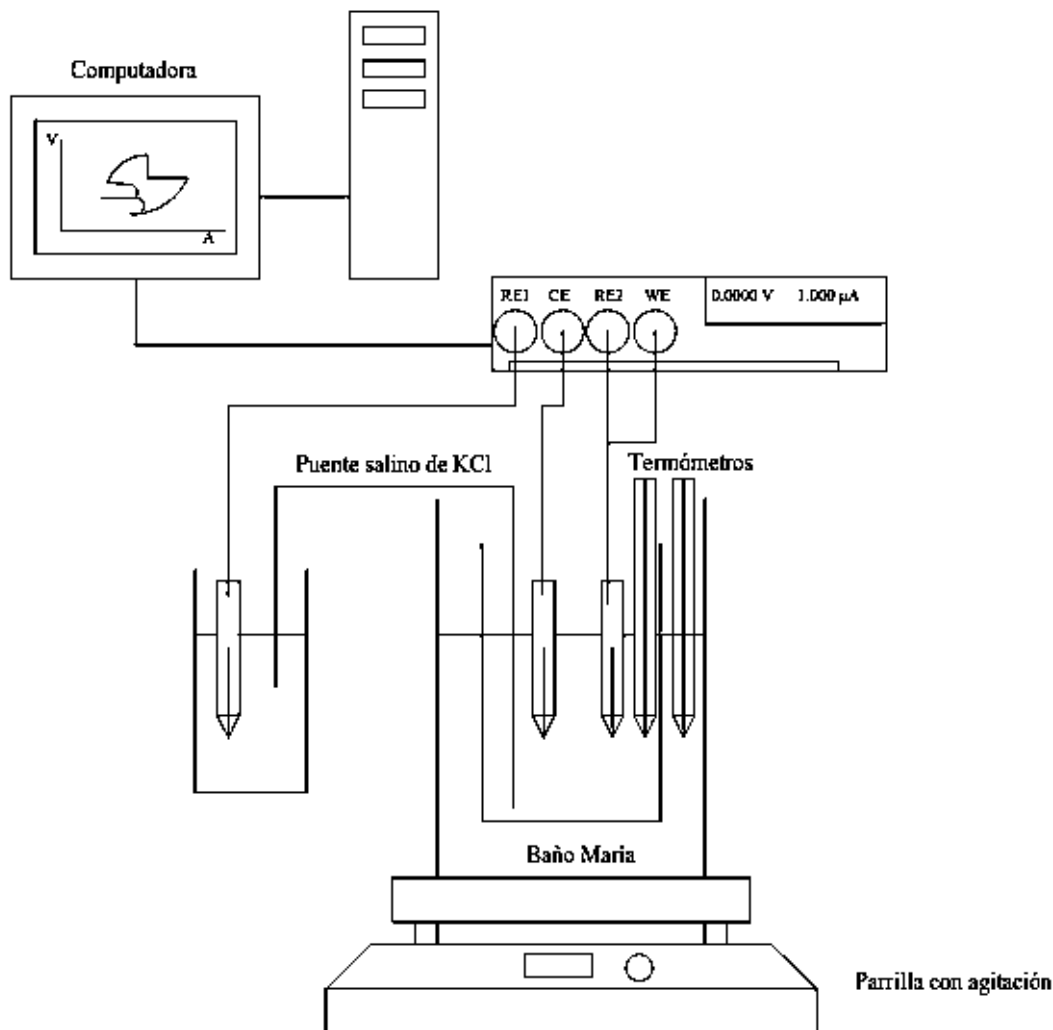


Figura 3. 6 Arreglo de celda para evaluar la TCP y polarización.

3.3.8 Ensayo de agrietamiento por corrosión y esfuerzo monitoreado por ruido electroquímico.

Se realizaron pruebas para conocer el agrietamiento por corrosión y esfuerzo (SCC por sus siglas en inglés) en soldaduras de IN600 DF – TT 300 en medios como es son el hidróxido de sodio (NaOH) y el tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃). Los ensayos SCC se hicieron por medio de la técnica de bajas velocidades de deformación (por sus siglas en inglés SSRT) a una velocidad de deformación de $1 \times 10^{-6} \text{ in}\cdot\text{s}^{-1}$ en un equipo de desplazamiento a velocidad constante (CERT siglas en inglés) el cual tiene una

capacidad de carga de 44 kN y permite una extensión máxima de 50 mm. Las dimensiones de las probetas que se maquinaron para este ensayo se presentan en la Figura 3.7. El equipo CERT consta de una máquina universal para tensión, fatiga y compresión integrado con una unidad de control y adquisición de datos. La técnica de ruido electroquímico (RE) se empleó para monitorear el proceso de agrietamiento. El RE se registró en un potencióstato ACM-Gill-AC. Para la metodología de RE se emplearon 3 electrodos uno de trabajo (muestra a ensayar) conectado a la terminal del potencióstato WE, un electrodo de referencia de Calomel saturado (ECS) conectado a la terminal RE (electrodo de referencia) y un electrodo auxiliar de platino conectado a la terminal AE (electrodo auxiliar). Para que exista este fenómeno de SCC la probeta debe estar en contacto con un medio este caso acuoso. La probeta se monta dentro de una celda de cristal que contendrá la solución o medio corrosivo, esta celda es sellada en los extremos y los sellos impiden que la solución fluya. El sello de la celda se hace con la presión de la probeta al ser montada. La celda de cristal puede ser calentada con una resistencia y la temperatura se regula con un controlador. La máxima temperatura soporta la celda es de ~ 80 °C. Se realizaron pruebas a temperatura ambiente y ~ 75 °C. En los ensayos a temperatura elevada, primero se calentó la solución y después dio inicio el monitoreo del PCA por 40 min. Una vez finalizado el monitoreo del PCA, se inició la prueba SSRT y el registro de RE.

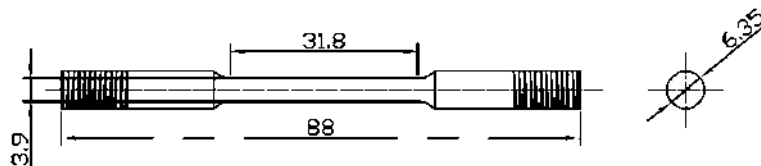


Figura 3. 7 Dimensiones probeta para el ensayo de agrietamiento por corrosión y esfuerzo, cotas en mm.

3.3.9 Polarización en NaOH y Na₂S₂O₃.

La polarización potenciodinámica se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos como la que se muestra en la Figura 3.1, utilizando un potencióstato Solartron SI1280B. Para determinar el comportamiento electroquímico de dos condiciones de soldadura de IN600 DF– IN600 TT300

con ambos materiales de aporte en 220 g/L de NaOH y 0.1 M Na₂S₂O₃. Se realizaron los ensayos de polarización a temperatura ambiente y ~ 75 °C con una variación máxima de ± 5 °C. Se efectuó el corte de las diferentes condiciones de soldaduras disímiles, posteriormente se embebieron en resina epóxica. Se desbastó la superficie de prueba con papeles de SiC de diferente granulometría (240, 400, 600, 1000 y 1200). En principio se registró el potencial a circuito abierto (PCA) durante 5 minutos para que la medición del PCA no fuera mayor a ± 10 mV de inicio a fin del proceso de medición de PCA, posteriormente se aplicó un sobrepotencial catódico, η_c de 400 mV vs PCA y un sobrepotencial anódico, η_a de 700 mV vs PCA a una velocidad de barrido de 20 mV/min. El arreglo experimental para las mediciones a temperatura ambiente se presenta en la Figura 3.1 y por el contrario para las de elevada temperatura en la Figura 3.6.

CAPÍTULO 4 ANALÍISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Es de gran importancia el caracterizar el MB en su condición DF esto con el objetivo de tener un punto de referencia. Las técnicas no destructivas y destructivas nos proporcionarán información sobre la condición del material IN600DF y serán el comienzo de análisis para después conocer los cambios microestructurales que ocurren cuando es envejecido artificialmente, soldado y sometido a esfuerzos. Para ello se empleó MO, MEB, ensayo de tensión, pruebas electroquímicas y conductividad eléctrica para valorar y analizar el daño inducido (ó tratamiento térmico de envejecido, TT) por las diferentes etapas a las que se someterá el IN600 en el presente trabajo de investigación. En este capítulo se hablará de conceptos tales como formación y precipitación de carburos, soldadura, tratamientos térmicos, conductividad eléctrica, análisis elementales de composición química, crecimiento de grano, MS, precipitación fases secundarias en el MS, porcentaje de dilución, GDS, polarización potenciodinámica, TCP, exponentes de endurecimiento por deformación, coeficiente de segregación, deformación unitaria, deformación a muy bajas velocidades, resistencia a la tensión (RT), módulo elástico (E), deformación plástica (DP), esfuerzo de fluencia generalizado ($\sigma_{y, 0.2\%}$), esfuerzo (σ_v) y deformación verdadera (ϵ_v) y esfuerzo (σ_e) y deformación ingenieril (ϵ_e).

4.1 Caracterización del IN600 en sus diferentes condiciones.

Como se mencionó el IN600 es una aleación base níquel endurecida por solución sólida y que el endurecimiento adicional puede obtenerse por deformación plástica (laminado), en el IN600 existe la formación de precipitados ricos en Cr rango de temperaturas de ~ 500 °C a ~ 1000 °C. Por tal motivo es importante realizar la caracterización microestructural y mecánica de la aleación en sus diferentes condiciones.

4.1.1 Microestructura.

Los resultados de la caracterización microestructural se presentan en las Figuras 4.1 a 4.8 y en las Tablas 4.1 a 4.2. En la Figura 4.1 el material DF (Figura 4.1 (a)) se comparó con el material TT a 700 °C por diferentes periodos de tiempo (Figuras 4.1 (b-g)). De acuerdo con la micrografía de la

Figura 4.1 (a) el IN600 DF tiene la formación de granos austeníticos equiaxiales y dentro de la matriz se observan de manera significativa las maclas de recocido generadas por el proceso de fabricación de rolado en frío y tratamiento de recocido en la condición que envió el fabricante. Las Figuras 4.1 (b-g) presentan las micrografías de IN600 desde 1 h a 300 h de TT. Al igual que el IN600 DF, el IN600 TT presenta matriz completamente austenítica con granos equiaxiales y también la presencia de partículas que corresponden a carbonitruros, nitruros y carburos de Ti y Nb (los cuales se pueden observar en las micrografías en color dorado y en un gris más oscuro en las micrografías de MEB de las Figuras 4.2 (b y g)). Estos precipitados son estables a temperaturas mayores a los 1100 °C por lo que no es termodinámicamente posible que puedan disolver a la temperatura de 700 °C incluso con el tiempo de permanencia de 300 h [115]. El Ti y el Nb son formadores de carburos y se agregan en esta aleación para evitar la formación de carburos de Cr. La afinidad del C para formar carburos se da en el siguiente orden $TiC > NbC > Cr_{23}C_6 > Cr_7C_3$ y es por esta razón que estos elementos se agregaron al IN600 en el proceso de fabricación [116]. Se puede observar de igual manera en las micrografías de las Figuras 4.1 a) – f) que las partículas de color dorado presentan una forma regular, facetada con un tamaño promedio que va desde 1 a 5 μm .

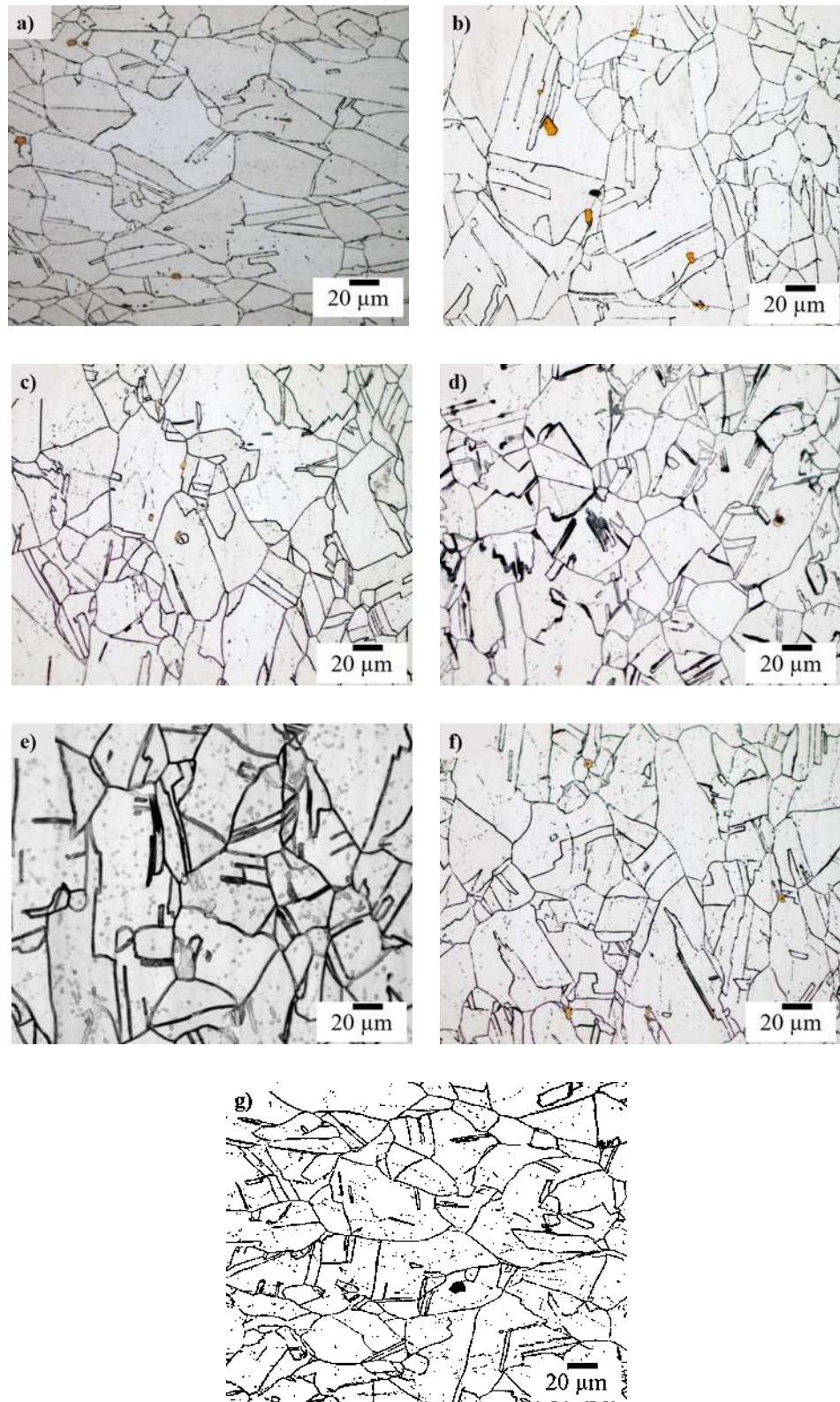


Figura 4. 1 Micrografías del IN600 a) DF y TT a 700 °C por b) 1 h, c) 24 h, d) 100 h, e) 150 h, f) 200 h y g) 300 h.

Estas partículas como se puede observar se forman en las intersecciones entre límites de grano, fronteras de grano y límites de macla (ver Figura 4.1 b) y en el interior de los granos como se aprecia en la Figura 4.1 c). Sourmail [117] menciona que las partículas o segundas fases del tipo MC se forman principalmente en dislocaciones dentro de la matriz, fallas de apilamiento, límites de grano y límites de macla. Por otro lado, en las micrografías de las Figuras 4.1 a-c) para los tiempos cortos de TT se puede observar dos formas de grano el equiaxial (en mayor cantidad) y alargados. Los granos alargados son producto del proceso de laminación que se le dio al IN600 durante el proceso de fabricación. La dispersión del tamaño de grano se reduce con el aumento del tiempo de permanencia, se puede inferir que la temperatura y el tiempo (más de 24 h) de tratamiento ayudan a la segunda recuperación del material después de la condición de recepción, como se puede ver en las Figuras 4.1 d-g). Para tiempos mayores a 24 h se puede ver la existencia de un ataque intragranular delimitado y/o marcado por la formación de pequeños puntos de un color más oscuro a la matriz y en algunos casos parece a la formación de subestructuras de grano, es decir se forman pequeños granos en el interior del grano esto causado por la forma en que se encuentran distribuidos estos puntos. Estos subestructuras corresponden a los primeros granos de austenita, se ha reportado que los primeros granos de austenita están acompañados por la segregación de elementos como C, P y Mn en aceros de baja aleación [118]. A partir de 100 h de TT se observó un ataque intergranular severo lo que dio el incremento en el espesor de los límites de grano, como se ve en la Figura 4.1 d) – e). La adición de N en la composición química del IN600 permite la formación de nitruros, pero a su vez da estabilización a la fase austenítica.

Un análisis más detallado de la microestructura en el IN600 DF y TT se obtuvo con el empleo del MEB. En las imágenes de electrones secundarios (SEI por sus siglas en inglés) de la Figura 4.2 se observó la presencia y por tanto la formación de una serie de precipitados ubicados en los límites de grano y están de manera continua a lo largo de estas fronteras de grano, los cuales tienen un color claro comparado con la matriz austenítica. Estos precipitados son el resultado del efecto de la temperatura y el tiempo del TT al que se sometió la aleación. Se ha reportado por diferentes autores [20, 23, 36] que cuando el IN600 se somete a TT en temperaturas que van de los 400 °C a 1000 °C existe difusión de Cr a la frontera de grano, lo que da un empobrecimiento de este elemento en la matriz en las zonas adyacentes a los límites de grano [22]. El empobrecimiento de Cr puede afectar el comportamiento mecánico de la aleación durante la operación, ya que como se sabe el

Cr se encuentra en solución sólida en el Ni y este al ser relegado de la matriz provoca que el efecto de endurecimiento por solución sólida disminuya, es por esta razón que se considera importante valorar la estabilidad del IN600 a temperaturas elevadas. Por otro lado, los precipitados observados son el ejemplo de la difusión de Cr (lo cual se comprobará más adelante), en las imágenes de la Figura 4.2, estos precipitados se observarían en un tono más oscuro en el análisis de imagen por composición química por tener un número atómico menor, esto se puede ver claramente en la imagen de la Figura 4.2 j). En las Figuras 4.2 d) y g) se puede observar que existen precipitados alrededor de partículas del tipo MC, esto es causado por que el Cr alrededor de la partícula difundió hacia ella debido a que tiene C en su composición. En las Figuras 4.2 e) y i) se pueden observar pequeñas zanjas entre precipitados esto debido al desprendimiento de algunas partículas lo que genera estos huecos. Otra característica que se puede observar en las micrografías de la Figura 4.2 es que conforme incrementa el tiempo de permanencia los precipitados incrementan su tamaño y se puede inferir que el mecanismo de nucleación y crecimiento predomina hasta la 24 h, mientras que a tiempos prolongados el proceso es controlado por el crecimiento de los precipitados, esto puede ser observado claramente comparando las Figuras 4.1 a-e).

La difusión de Cr de la matriz a los límites de grano dará lugar a la formación de carburos esto debido a la afinidad química entre el Cr y C, además se debe destacar que el C tiene baja solubilidad en la matriz austenítica (γ), lo que facilita la formación de estos carburos. Una variedad de forma de los carburos se analizó en cada tiempo de permanencia. Por ejemplo en el IN600 DF se observó la formación de carburos en forma alargada y redonda (ver Figura 4.3 a), mientras que para 25 h la forma de los carburos analizados fue redonda (Figura 4.5 b), esto no quiere decir que únicamente en determinado tiempo se puede obtener cierta morfología en los carburos, pero si se puede inferir que una vez que los carburos elongados crezcan lo suficiente para entrar en contacto con carburos más pequeños y cercanos a ellos el carburo tenderá a volverse más burdo y por tanto podrá adquirir una forma más gruesa y regular (redonda), estos resultados concuerdan con las observaciones de las micrografías de la Figura 4.2. Como ya se mencionó, por efecto del TT se presentó la formación de una serie de precipitados los cuales fueron caracterizados por EDS para determinar su naturaleza química (composición química semicuantitativa). Los resultados de este análisis se muestran en las Figuras 4.3 a 4.8 y en la Tabla 4.1, para todos los tiempos de TT.

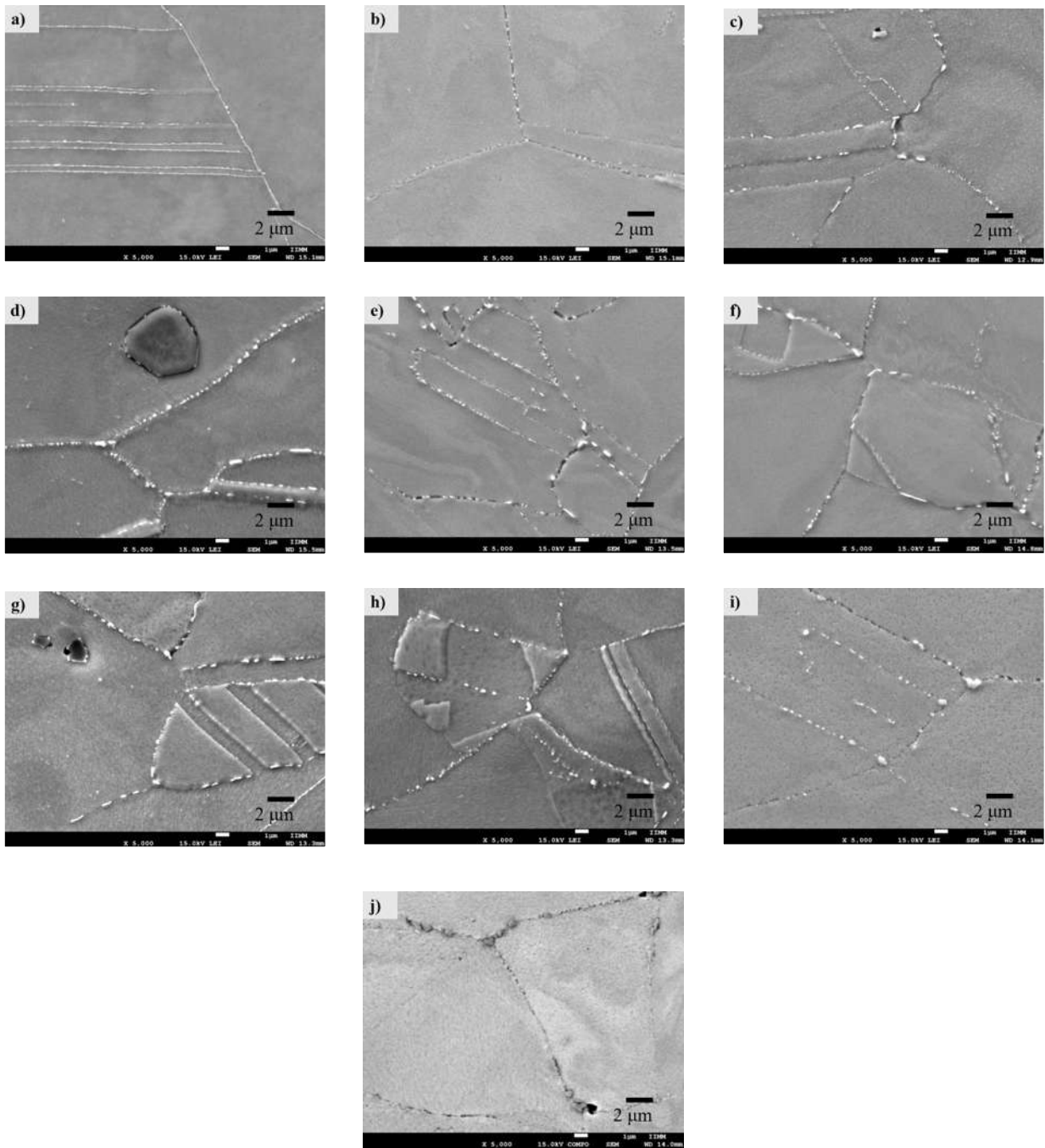


Figura 4. 2 Imágenes por MEB de la evolución microestructural del IN600 a) DF, b) 1 h, c) 5 h, d) 24 h, e) 25 h, f) 100 h, g) 150 h, h) 200 h, i) 300 h y j) 300 h imagen por contraste de número atómico.

El análisis se realizó a altas magnificaciones (30000 x) debido al tamaño de estos precipitados (en escala de los nanómetros) [8, 23]. En la Figura 4.3 se presentan los resultados del análisis puntual por EDS en precipitados encontrados en el IN600 DF (Figura 4.3 a). Como se puede observar en

el grafico (Figura 4.3 b) el comportamiento de C y Cr es mayor en estos precipitados respecto a contenido encontrado en la matriz (punto 4 en la imagen de la Figura 4.3 a). El contenido de Cr incrementó en el precipitado 1 en un 114 % con respecto a la matriz y, por otro lado, el C también tuvo un incremento 133 %. Otra característica que se puede observar, en la Figura 4.3 b), de estos resultados es que la concentración de estos elementos disminuye a medida que disminuye el volumen de la partícula. Otro elemento formador de carburos es el Fe y se puede ver que este permanece casi constante en los 3 precipitados.

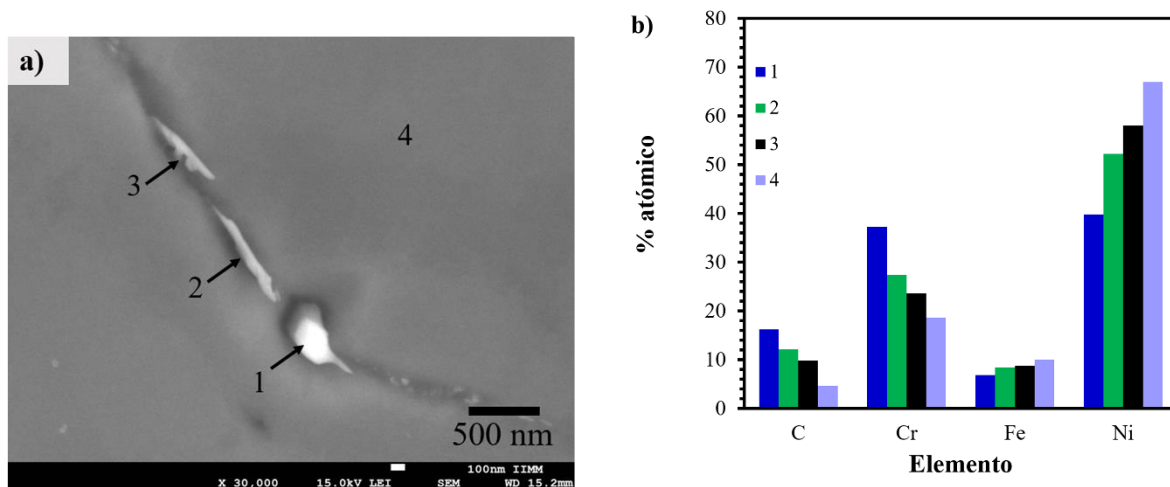


Figura 4. 3 Análisis elemental de los precipitados IN600 DF a) imagen de electrones secundarios y b) composición química de los puntos imagen a).

En la Figura 4.4 se presentan los resultados del análisis puntual por EDS en precipitados encontrados en el IN600 tratado por 5 h (Figura 4.4 a). Como se puede notar en el grafico (Figura 4.4 b) el comportamiento de C y Cr sigue siendo mayor en estos precipitados respecto a contenido encontrado en la matriz (punto 4 en la imagen de la Figura 4.4 a). El contenido de Cr y C incrementó en el precipitado 2 en un ~100 % con respecto a la matriz. Otra característica que se puede observar, en la Figura 4.4 b), es que la concentración de estos elementos disminuye a medida que disminuye el volumen de la partícula, pero es importante mencionar que en los precipitados 1 y 2 se debe este incremento a la aglomeración de uno o más precipitados. Al igual que para el IN600 DF el Fe en la composición de las partículas es el mismo, por lo que se puede concluir que en este tiempo de TT el Fe no difunde de la matriz a la frontera de grano y el balance de Fe entre la matriz y el límite de grano es el mismo. De los resultados de la Figura 4.4 b) se puede ver que existen carburos del

tipo M_7C_3 y $M_{23}C_6$, tomando como referencia la diferencia entre la composición de Cr entre el carburo del punto 3 y los carburos de los puntos 1 y 2 y que la composición de C igual aumenta se puede concluir que el carburo del punto 3 es del tipo M_7C_3 y los otros dos son del tipo $M_{23}C_6$. Resultados similares en cuanto a composición se encontraron en la investigación realizada por Liu y colaboradores [119].

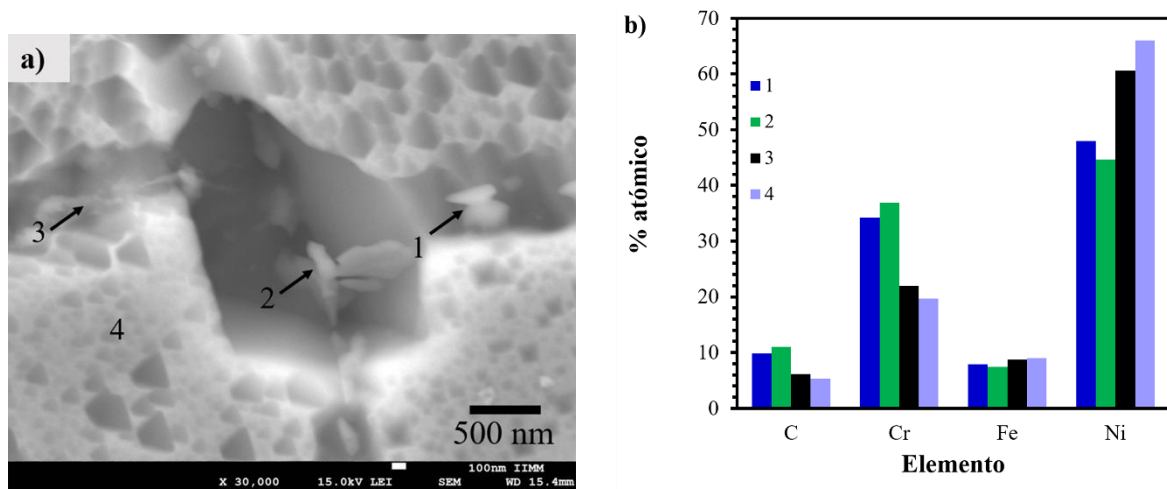


Figura 4. 4 Análisis elemental de los carburos después del TT a 700 °C por 5 h a) IES y b) composición química de los puntos imagen a).

En la Figura 4.5 se muestran los resultados del análisis puntual por EDS en precipitados encontrados en el IN600 tratado por 25 h (Figura 4.5 a). De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 4.5 b) y para un tiempo de 25 h de TT el Fe en la composición de la matriz y los precipitados permanece invariable (<10 % atómico). Por otra parte, en este grafico se puede observar que la composición de Cr en los precipitados 1 y 3 es la misma, por lo que se puede decir que la velocidad de difusión de Cr en este momento puede llegar a equilibrarse en la frontera de grano y sus alrededores, ya que existe la evidencia de que los precipitados tiene una composición muy similar. Además, en la Figura 4.5 a) se puede observar que hay un área pequeña en la que no se puede observar la precipitación en el límite de grano, marcado con un círculo rojo en la Figura 4.5 a).

Con lo que respecta a los resultados de la Figura 4.6 para 100 h de TT el contenido de Cr en los precipitados analizados (Figuras 4 a y b) tiende a ser menor comparado con 25 y 5 h, esto puede

ser un efecto de restauración de la composición química en la matriz y que a partir de este tiempo los precipitados crecerán lentamente y en un punto se encontrará el equilibrio termodinámico entre matriz y precipitados [1, 82]. Además, en la Figura 4.6 a) se puede observar que hay un área más amplia en el límite de grano en la que no se puede observar la precipitación; en comparación a 25 h, señalado con un círculo rojo en la Figura 4.6 a).

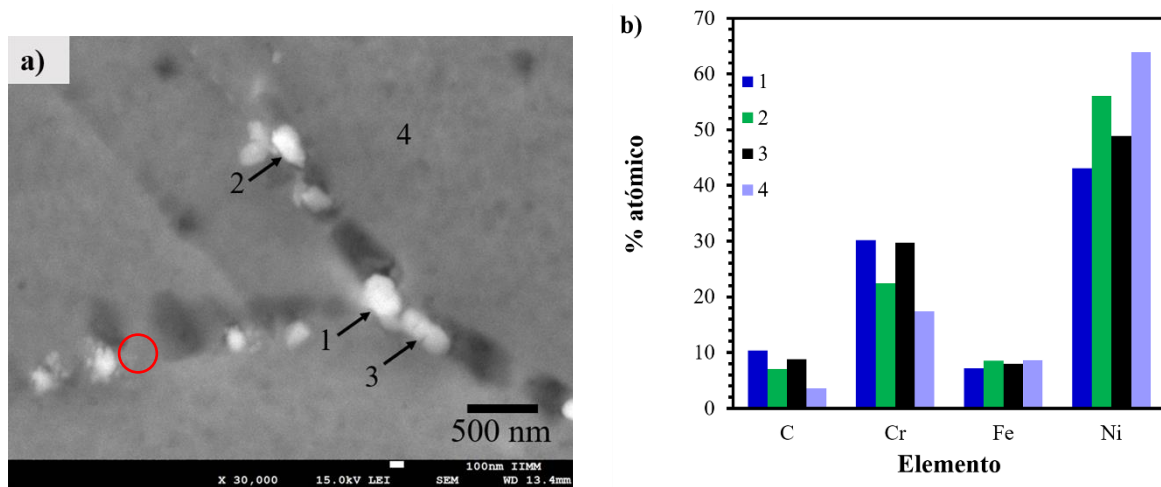


Figura 4. 5 Análisis elemental de los carburos después del TT a 700 °C 25 h a) IES y b) composición química de los puntos imagen a).

A 300 h de TT la longitud de los precipitados analizados se encuentra en el orden de los micrómetros, como se puede ver en la Figura 4.7 a). El resultado del tiempo de permanencia en el TT, como se observó en la Figura 4.2, es el crecimiento de los carburos de Cr conforme se incrementa el tiempo de permanencia. Es notorio en la Figura 4.7 a) el inicio de la precipitación en el interior de los granos, esto se puede ver por el contraste que se genera en el grano que está marcado con el punto 4. Este efecto en el que solo existe crecimiento en los carburos se puede comparar con el tratamiento térmico de equilibrio que se le da a los aceros inoxidable para eliminar el empobrecimiento de Cr [120]. Los tratamientos térmicos utilizados para la aleación 600 en los reactores de agua de potencia (PWR) están diseñados para hacer crecer los carburos de los límites del grano hasta que se consuma casi todo el carbono libre, momento en el que el Cr sigue difundándose, lo que elimina el perfil de empobrecimiento del Cr. Esto es difícil de conseguir en los aceros inoxidable debido a la menor difusividad del Cr en el Fe [120].

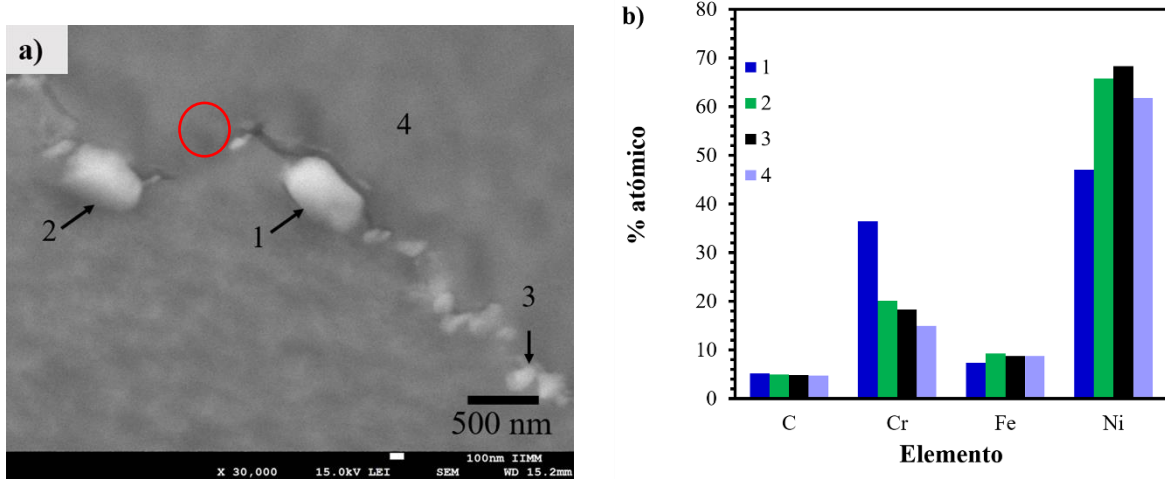


Figura 4.6 Análisis elemental de los carburos después del TT a 700 °C por 100 h a) IES y b) composición química de los puntos imagen a).

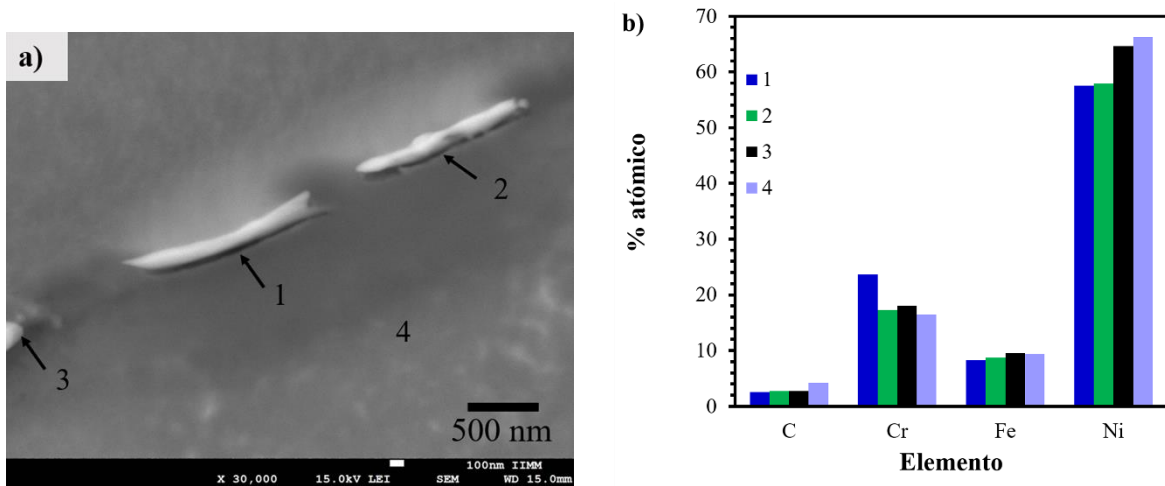


Figura 4.7 Análisis elemental de los carburos después del TT a 700 °C por 300 h a) IES y b) composición química de los puntos imagen a).

Algo que se puede observar en las micrografías de las Figura 4.2 a 4.7 es que el ataque electroquímico por la preparación de la muestra genera huecos a ambos lados del límite de grano alrededor de los carburos. La teoría de deformación para explicar el fenómeno de corrosión alrededor de los carburos indica que este ataque intergranular es generado por esfuerzos de distorsión en la matriz austenítica propiciados por la formación de los carburos de Cr, esto en otras

palabras el ataque intergranular se da en las zonas donde existe alta energía como por ejemplo límites de grano. El ataque se da de manera preferencial de acuerdo a la orientación cristalográfica y dirección entre dos granos [121].

Los resultados de la Tabla 4.1 muestran una serie de análisis en diferentes carburos de Cr a todas las muestras TT, como se puede ver en el 90 % de la población estudiada la difusión de Cr y C es bien distinguida. Se hizo una clasificación de estos carburos con los estudios previos de la literatura [119, 122-126], en los cuales para clasificarlos se comparó con la morfología, cantidad de Cr y ubicación de los mismos ya que como se ha reportado estos pueden presentarse en las fronteras de grano, límites de macla, interior de los granos y en la precipitación de fases secundarias donde se encuentre C en su composición química. Tomando como referencia lo mencionado se observa en la Tabla 4.1 que existe una paridad en cantidad entre los carburos Cr_7C_3 y $Cr_{23}C_6$. Los carburos del tipo $Cr_{23}C_6$ tienen una concentración de Cr arriba del 17.5 % y de C mayor a 7%. De acuerdo con estos resultados, a partir de 150 h predominaría la presencia de carburos Cr_7C_3 . Como se observó en la Figura 4.7 a tiempos prolongados aún existen precipitados con forma alargada los cuales crecieron a partir de precipitados cercanos de tamaño pequeño, este tipo de precipitados generalmente tuvo una estequiometría M_7C_3 donde el % atómico del Cr fue menor a 17.5, cuando los precipitados tuvieron una forma esférica la estequiometría cambió a $M_{23}C_6$ (ver Figura 4.6).

El cambio en la distribución del tamaño de grano (DTG) de 0 a 300 h de permanencia a 700 °C del IN600 se muestra en los histogramas de la Figura 4.8. En todas las muestras se midieron al menos 500 granos con el objetivo de reducir más el error, no se tomaron en cuenta límites de macla en las mediciones y la medición se realizó individualmente cada grano por el método de intercepto. En tiempos cortos de TT la dispersión de los valores es muy clara (Figuras 4.8 a y b). Para la condición DF, el tamaño promedio de grano (TPG) fue de $36 \mu\text{m} \pm 10,3$ con el mayor tamaño medido de 185 μm y el menor valor de 7 μm . Para 1 h de tratamiento (Figura 4.8 b), el TPG es de $37 \mu\text{m} \pm 10,7$ teniendo 211 μm y 2 μm para el TGP máximo y mínimo, respectivamente. A las 24 h (Figura 4.8 c) de tratamiento de envejecimiento, el TPG fue de $44 \mu\text{m} \pm 12,9$, mientras que para 100 h, 150 h, 200 h y 300 h de AT (Figuras 4.8 d-g) los promedios de tamaño de grano fueron de $50 \pm 11,7$, $54 \pm 14,5$, $53 \pm 12,9$ y $55 \pm 14,61 \mu\text{m}$ respectivamente, estos resultados se pueden percibir con mayor

claridad en la Tabla 4.2. Además, los tamaños de grano oscilaron entre 11 μm -140 μm , para 200 h, y de 8 μm -185 μm para 100 h, 150 h y 300 h.

Tabla 4. 1 Análisis de composición química de los precipitados de Cr encontrados en los TT.

Muestra	Composición química % atómico								Tipo
	C	O	Cr	Fe	Ni	Ti	Nb	N	
DF	9.25	----	18.73	8.58	63.17	----	----	----	M ₇ C ₃
	14.46	----	16.47	8.49	60.58	----	----	----	M ₇ C ₃
	18.49	----	17.54	7.98	56	----	----	----	M ₇ C ₃
	14.93	----	15.51	8.36	61.2	----	----	----	M ₇ C ₃
	12.55	----	24.68	7.94	54.39	0.44	----	----	M ₂₃ C ₆
	11.38	----	24.37	8.29	55.96	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	9.57	----	20.81	8.38	61.24	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	16.2	----	26.82	7.11	49.87	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	14.12	----	26.06	7.58	52.24	----	----	----	M ₂₃ C ₆
1 h	15.75	16.52	15.12	6.6	46.01	----	----	----	M ₇ C ₃
	11.22	24.49	7.21	3.19	19.55	15.1	----	19.23	M (C, N)
	16.1	14.07	16.04	6.7	47.09	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	16.45	16.68	16.46	6.27	44.12	----	----	----	M ₂₃ C ₆
5 h	8.26	----	28.77	8.28	54.69	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	10.62	----	30.93	8.4	50.05	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	4.94	----	17.72	9.44	58.96	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	7.17	----	20.69	9.04	63.1	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	7.36	----	18.88	9.49	64.28	----	----	----	M ₇ C ₃
24 h	15.49	----	15.14	8.17	61.19	----	----	----	M ₇ C ₃
	17.21	----	15.19	8.09	59.5	----	----	----	M ₇ C ₃
	24.64	----	15.47	7.39	52.51	----	----	----	M ₇ C ₃
	16.28	----	16.25	8.15	59.33	----	----	----	M ₇ C ₃
	18.82	----	15.14	7.84	58.19	----	----	----	M ₇ C ₃
	16.72	3.31	16.43	3.85	25.56	21.85	12.28	----	M ₇ C ₃ , M (C, N)
25 h	7.78	5.31	25.96	7.55	53.4	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	5.51	4.46	26.67	8.36	55	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	10.39	5.06	28.09	7.87	48.59	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	9.65	7.44	21.54	7.76	53.6	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	4.8	5.34	18.09	8.6	63.18	----	----	----	M ₂₃ C ₆
100 h	31.17	----	25.74	5.86	37.23	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	5.61	28.59	24.52	5.76	35.51	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	31.61	----	24.45	5.84	38.1	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	23.63	----	20.22	7.19	48.96	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	26.07	6.72	17.71	6.06	43.43	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	22.04	----	18.01	7.2	52.75	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	17.36	----	19.92	7.71	55.02	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	14.05	----	15.57	8.34	62.03	----	----	----	M ₇ C ₃
150 h	5.55	----	5.26	1.9	11.51	31.48	0.14	44.14	M (C, N)
	14.01	----	14.91	8.47	62.61	----	----	----	M ₇ C ₃
	19.72	----	19.03	7.56	53.69	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	15.25	----	15.29	8.13	61.33	----	----	----	M ₇ C ₃
	15.35	----	14.74	8.18	61.73	----	----	----	M ₇ C ₃
200 h	30.95	----	25.65	5.86	37.54	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	3.43	7.32	20	9.37	59.88	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	4.11	10.64	17.68	9.43	58.14	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	4.55	7.16	17.2	8.69	62.41	----	----	----	M ₇ C ₃
	4.18	11.34	17.81	8.77	57.9	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	3.78	11.52	16.5	9.21	58.99	----	----	----	M ₇ C ₃
300 h	20.21	----	17.89	7.45	54.44	----	----	----	M ₂₃ C ₆
	16.17	----	16.74	7.88	59.2	----	----	----	M ₇ C ₃
	14.22	----	15.06	8.25	62.47	----	----	----	M ₇ C ₃
	11.07	----	15.83	8.56	64.53	----	----	----	M ₇ C ₃
	13.84	----	14.96	8.11	63.08	----	----	----	M ₇ C ₃

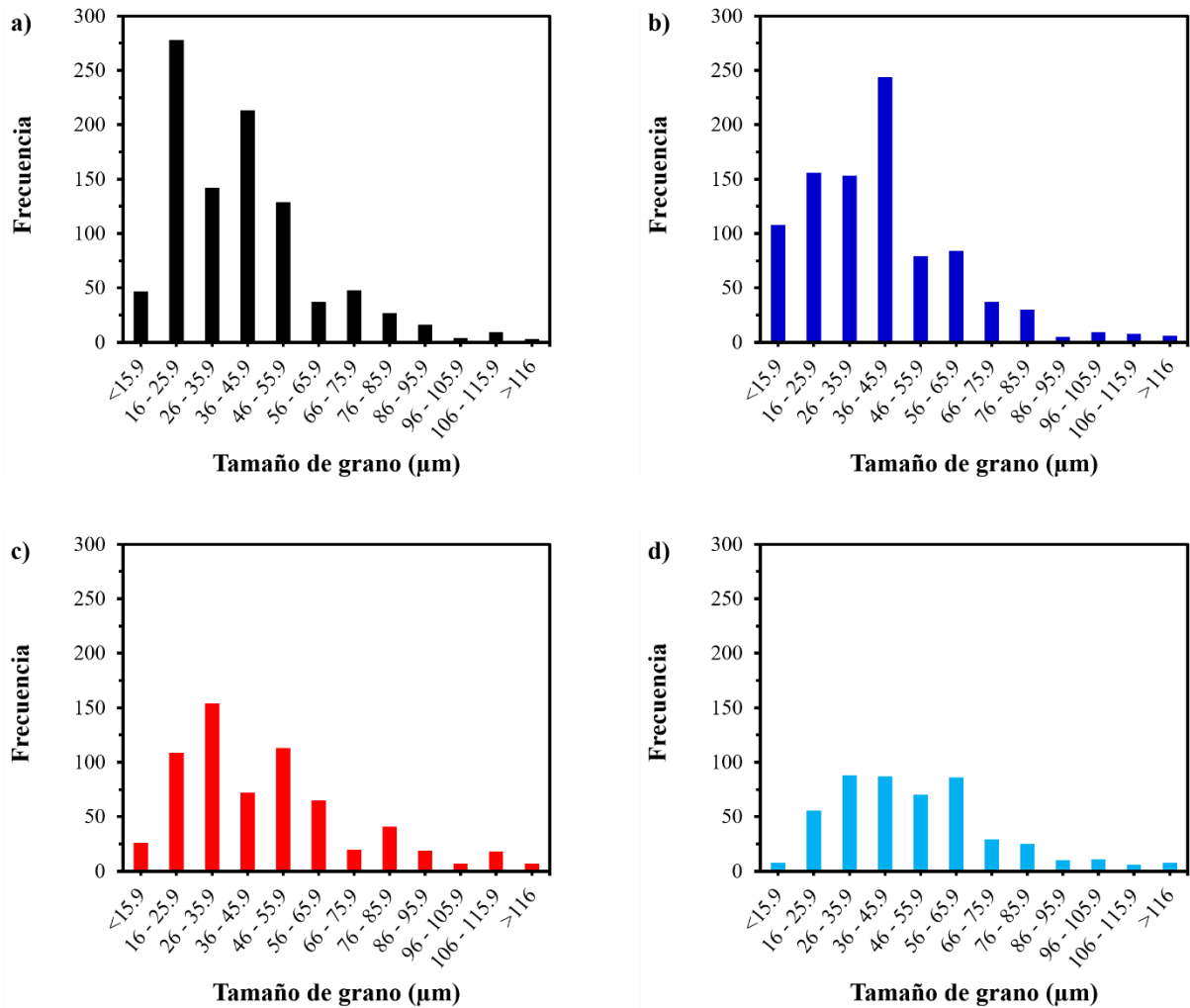


Figura 4. 8 Variación del tamaño de grano con el tiempo de envejecido a) DF, b) 1 h, c) 24 h, d) 100 h) 150 h, f) 200 h, g) 300 h y h) frecuencia acumulada.

Las pequeñas diferencias en el TGP con el tiempo de permanencia sugieren que el TGP es dependiente de la temperatura principalmente, resultados similares se encontraron en el IN625 [127]. La gráfica de frecuencia acumulada se presenta en la Figura 4.8 h), de acuerdo con los resultados coexisten en las muestras granos enormes y diminutos. A partir de este gráfico no sólo se puede ver la distribución de TGP, sino que también se puede deducir la tasa de crecimiento del grano, es decir, en tiempos cortos, inferiores a 24 h, la tasa de tamaño de grano es lo suficientemente grande como para alcanzar una tasa de $0.009 \mu\text{m h}^{-1}$, después de este tiempo la tasa de crecimiento disminuye a $0.0017 \mu\text{m h}^{-1}$ para 300 h de TT.

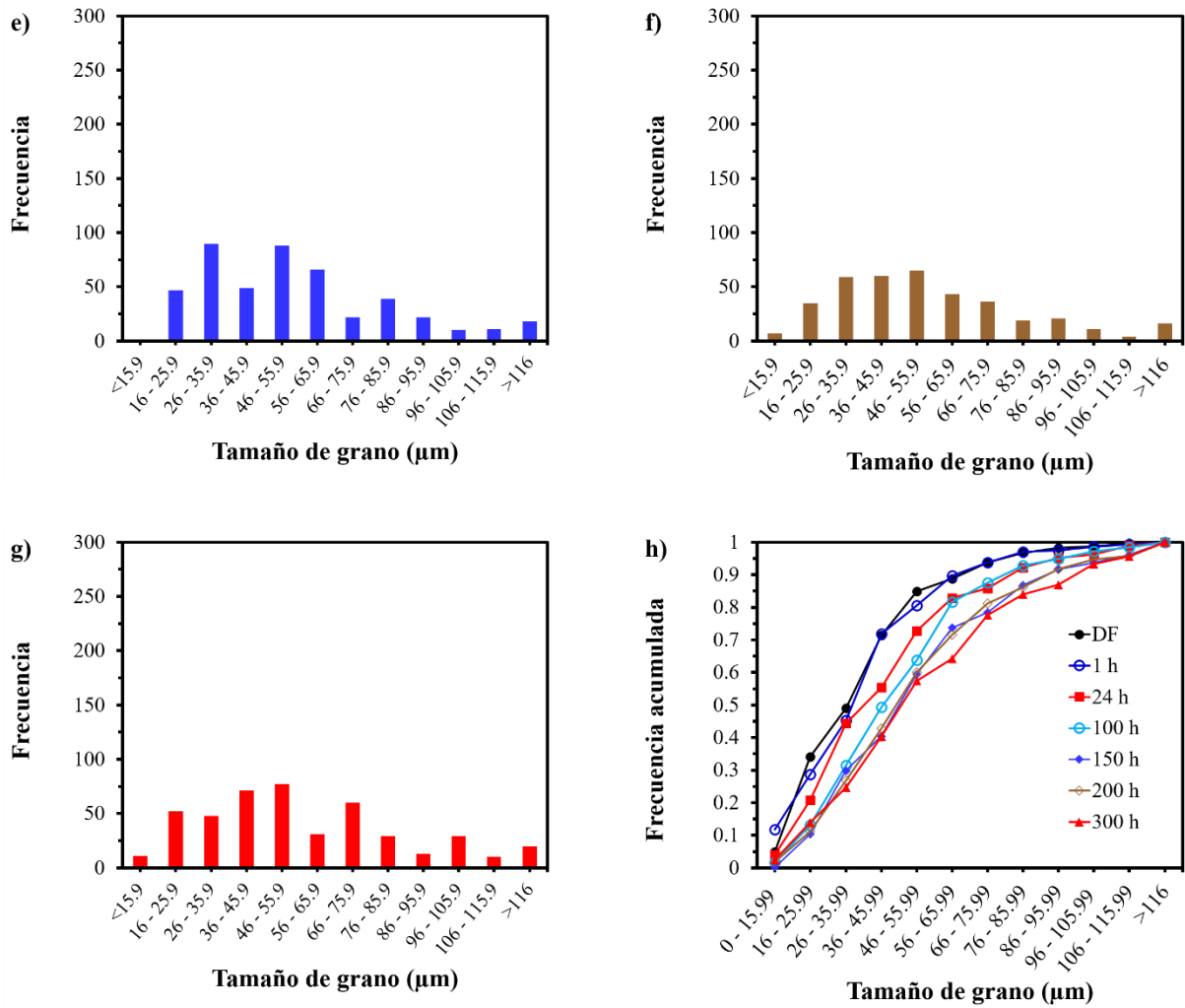


Figura 4.8 cont. Variación del tamaño de grano con el tiempo de envejecido a) DF, b) 1 h, c) 24 h, d) 100 h) 150 h, f) 200 h, g) 300 h y h) frecuencia acumulada.

Tabla 4. 2 Tamaño de grano promedio en cada tiempo de permanencia.

Condición	d_{prom}	σ
DF	36.01	10.29
1 h	36.58	10.70
24 h	43.82	12.91
100 h	49.74	11.72
150 h	53.80	14.48
200 h	52.52	12.93
300 h	54.72	14.61

4.1.2 Microdureza Vickers en el IN600 DF y TT.

En la Figura 4.9 se muestra la curva obtenida de las mediciones de microdureza Vickers (promedio) para los diferentes tiempos de TT. Se observa que la microdureza varió entre 260 y 300 unidades. La dureza incrementa moderadamente de manera lineal, este incremento está relacionado la cantidad de precipitados presente en el IN600 TT. El efecto del incremento de dureza corresponde a un cambio en la microestructura y que es generalmente asociado a un refinamiento de grano, generación de maclas y/o la precipitación de segundas fases o intermetálicos, producto de una elevada temperatura y un posterior enfriamiento rápido [128-130]. Al no observarse un incremento muy notorio en el tamaño de grano y la nueva formación de límites de macla (Figuras 4.1 a 4.8), se puede deducir que es correcto pensar que el incremento en la dureza del IN600 TT es por la precipitación de los carburos. Estos resultados son congruentes con el tipo de precipitados que se observaron en la Tabla 4.1, por la presencia y formación de Cr_{23}C_6 . El carburo Cr_{23}C_6 tiene una red cristalina FCC coherente con la matriz [23]. Este tipo de carburo es el que genera mayor distorsión en el IN600 lo que induce este cambio en la microdureza. La disminución de dureza a 25 h de TT puede ser justificada porque a partir de este tiempo zonas libres de precipitación de carburos se pudieron observar en la micrografía, mientras que a 24 h este fenómeno no se pudo detectar (ver Figuras 4.2 d) y e). Para el subsecuente aumento de la dureza en 100 h se atribuye al crecimiento de los carburos.

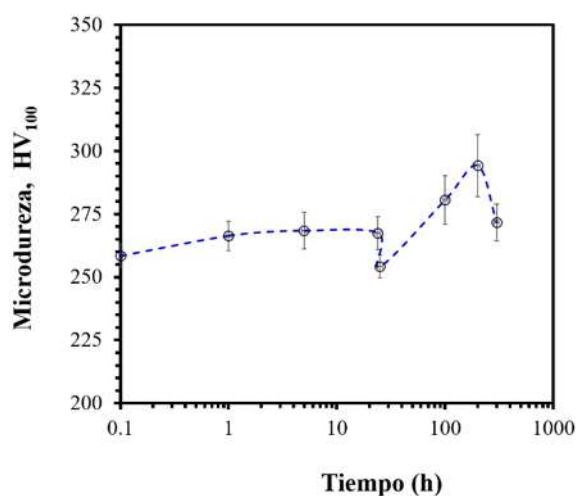


Figura 4. 9 Variación de la dureza en función del tiempo de TT.

4.1.3 Efecto del TT en la resistencia mecánica a la tracción.

La Figura 4.10 muestra el comportamiento mecánico del IN600 DF y TT por medio de curvas de esfuerzo-deformación ingenieril (Figura 4.10 a) y esfuerzo-deformación verdadera (Figura 4.10 c). Como se puede apreciar en las curvas σ - ϵ de la Figura 4.10 existen dos regiones una para deformación elástica la cual está presente a bajas deformaciones, donde esta deformación es reversible al dejar de aplicar el esfuerzo además que en esta región existe la proporcionalidad para cada valor de deformación existe un esfuerzo, la segunda zona es la deformación plástica en la cual el principal mecanismo que actúa es por deslizamiento atómico. Los resultados también se pueden relacionar con el efecto del tamaño de grano, el movimiento de dislocaciones es menor cuando el límite de grano es pequeño por lo que tiende a aumentar la resistencia y la dureza en un material.

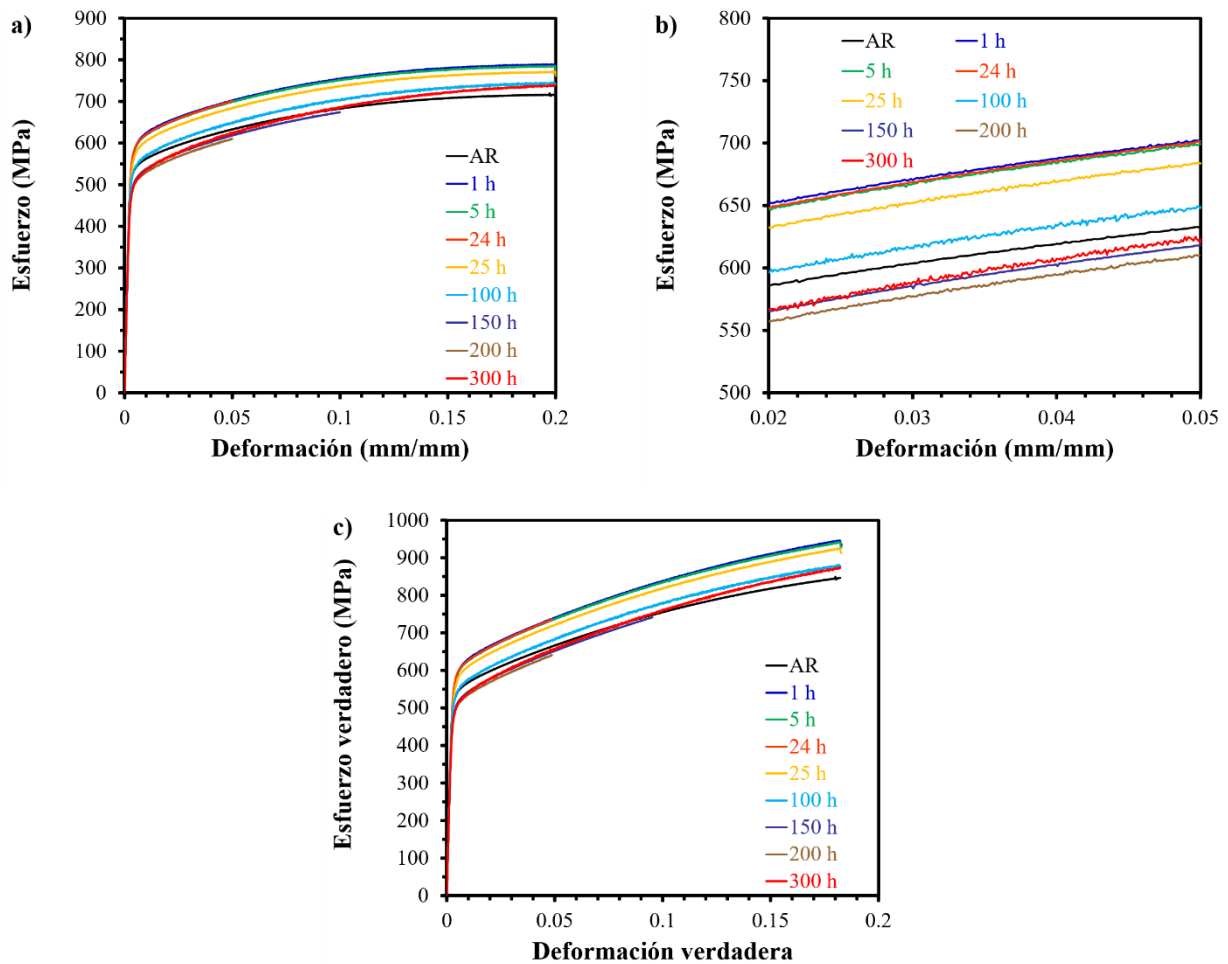


Figura 4. 10 Propiedades mecánicas del IN600 TT a) esfuerzo-deformación ingenieril, b) detalle cambio esfuerzo en TT y c) esfuerzo-deformación verdadera.

Algo que se puede observar en el gráfico de la Figura 4.10 b) en la región de deformación plástica es la oscilación del esfuerzo presentando una forma de sierra, aunque esto es característico de las deformaciones a elevadas temperaturas a carga constante ya se ha observado este fenómeno en el IN600 e IN690 a temperatura ambiente [131]. Por otro lado, se observa un comportamiento similar en el $\sigma_{y, 0.2\%}$ (~490 MPa) para los tiempos de TT que van de 150 h a 300 h y por lo tanto se esperaría que la RT aquí fuese la misma, si se compara esto con el resultado de microdureza se puede ver que en 200 h y 300 h la dureza se encuentra muy cercana en estos dos tiempos de TT, existiendo solo una diferencia de 20 unidades. De igual manera ocurre para los tiempos de 1 h a 24 h donde las propiedades mecánicas son las mismas. Después de 24 h se puede concluir que el material ha sufrido un sobre envejecido. La curva característica $\sigma_v - \epsilon_v$ (Figura 4.10 c) se realizó con el objetivo de emplearse en el modelo de Ramberg-Osgood para el cálculo de los exponentes de endurecimiento, n , en la región de la deformación plástica. De acuerdo con el valor de $\sigma_{y, 0.2\%}$ (535 MPa) 1 h de TT probablemente genera la transformación de los precipitados de incoherente, Cr_7C_3 , a coherente, $Cr_{23}C_6$. Esta transformación en el tipo de precipitados es sugerida por el aumento del coeficiente de fricción a esta temperatura y a tiempos cortos de TT, en la investigación realizada por Zhang y colaboradores [23]. El incremento en el comportamiento mecánico puede estar relacionado con la precipitación de carburos de Cr en la frontera de grano y al endurecimiento por solución sólida. Cuando los carburos son continuos a lo largo de la frontera de grano ellos actúan como fuente de dislocaciones [20, 132].

4.1.3.1 Cálculo de los coeficientes de endurecimiento por medio de la ecuación de Ramberg-Osgood.

Para modelar el comportamiento plástico de las condiciones se empleó el uso de la ecuación R-O usando tres pendientes, ya que el ajuste a dos pendientes como en trabajos previos se ha realizado [43] perdían una región que en la que no era posible que las dos pendientes continuaran la trayectoria de los resultados experimentales como se puede observar en la Figura del anexo 1.

Los datos de $\sigma_v - \epsilon_v$ se calcularon a partir de los datos de $\sigma_e - \epsilon_e$ utilizando las relaciones conocidas:

$$\epsilon_v = \ln(1 + \epsilon_e) \quad (4.1)$$

$$\sigma_v = \sigma(1 + \epsilon_v) \quad (4.2)$$

Para evaluar el efecto del tratamiento de envejecido en el comportamiento esfuerzo -deformación, se ajustó la zona plástica de la curva a la ecuación de Ramberg-Osgood (RO) [133]:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{pl} = \frac{\sigma}{E} + \left(\frac{\sigma}{K} \right)^{1/n_{RO}} \quad (4.3)$$

La Figura 4.11 muestra el comportamiento de los exponentes de endurecimiento por deformación en función del tiempo de envejecimiento. Se puede observar que todos los exponentes de endurecimiento por deformación permanecen casi constantes desde la condición sin tratamiento hasta 25 h de tiempo de envejecimiento. El efecto del tratamiento de envejecimiento sobre el comportamiento plástico es más notorio para el tratamiento de envejecimiento después de 100 y 300 h de permanencia. Para la muestra tratada térmicamente durante 300 h, los exponentes de endurecimiento por deformación (n_1 , n_2 y n_3) aumentan su valor en un 19,4, 39,5 y 22,5%, respectivamente, con respecto a la muestra de 25 h. De acuerdo con los resultados de la Figura 4.10 cuando el valor $\sigma_{y, 0.2\%}$ es mayor y por lo tanto se podría deducir que la RT es mayor el valor de n es menor lo que puede sugerir que el endurecimiento será mayor. El cambio en el exponente n se ve influenciado por el historial térmico y los cambios microestructurales como la precipitación y crecimiento de carburos, por ejemplo, Gupta y colaboradores [134] demostraron que el n cambia en el acero AISI 403 cuando los carburos se vuelven más burdos. Se cree que un aumento en la segunda etapa después de 25 h, de 0.1168 a 0.1603, está influenciado por el anclaje de dislocaciones en los alrededores de los carburos. Se concluye que el n_{RO} es muy sensible a los cambios relativos de la microestructura como en el caso actual en el que los carburos crecieron y coalescieron con el tiempo a la temperatura de TT.

Una vez que se calcularon los exponentes de endurecimiento se procedió a modelar con estos valores la curva $\sigma_v - \varepsilon_v$ como se puede apreciar en la Figura 4.12. De lo observado en la Figura 4.12 existe un buen ajuste entre el modelo de RO y los resultados experimentales. De igual manera de los resultados obtenidos en el exponente n_3 cubre la mayor parte de la zona plástica.

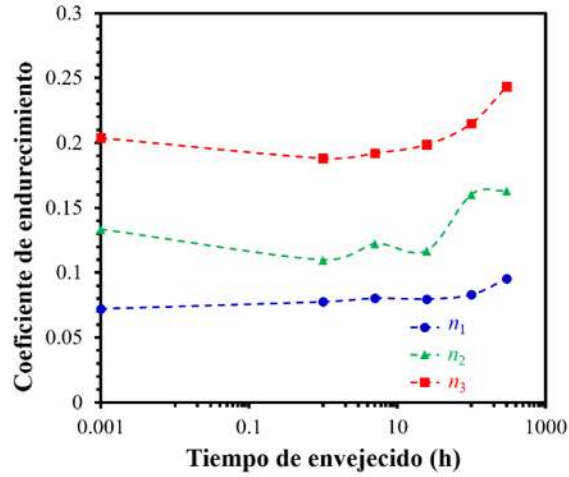


Figura 4. 11 Exponente de endurecimiento en función del tiempo de envejecido.

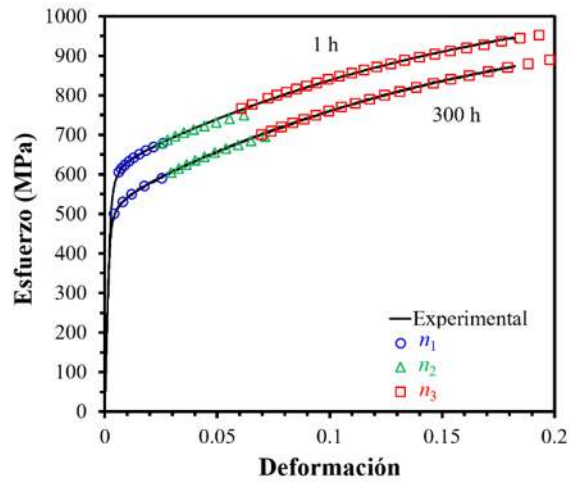


Figura 4. 12 Modelado aplicando la ecuación de Ramberg-Osgood.

4.1.3.2 Tasa de endurecimiento en IN600DF e IN600TT.

La tasa de endurecimiento Θ se calculó por medio de la ecuación:

$$\Theta = \frac{d\sigma_v}{d\varepsilon_v} \quad (4.4)$$

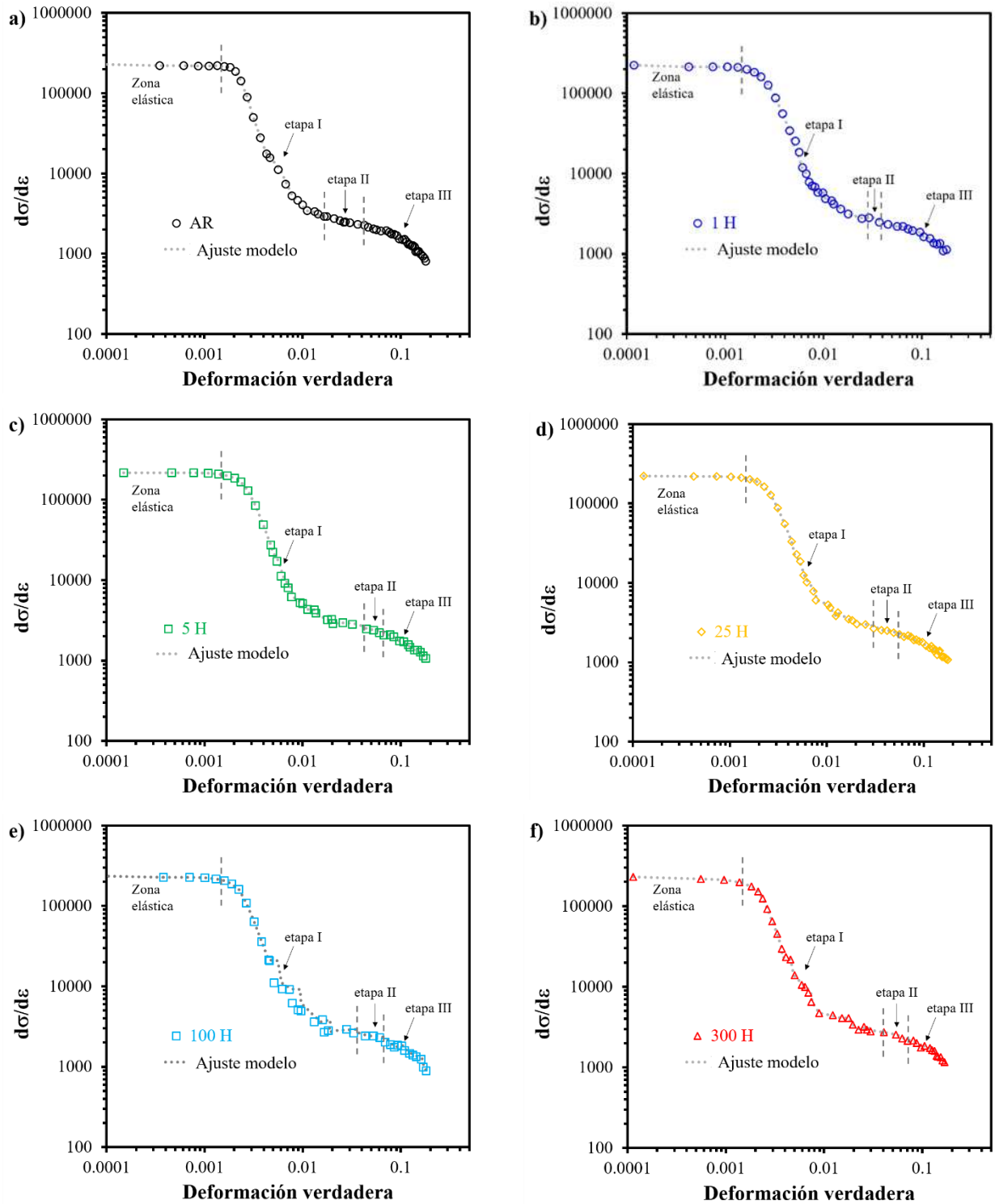


Figura 4. 13 Tasa de endurecimiento del IN600 a) DF, y tratado térmicamente por b) 1 h, c) 5 h, d) 25 h, e) 100 y f) 300 h.

Los graficos $\Theta - \varepsilon_v$ de la Figura 4.13 se crearon a partir de la solución de la ecuación con el fin de determinar las etapas de endurecimiento durante la deformación plástica. Por otro lado, se calculó de igual manera la Θ empleando los valores de los exponentes n obtenidos por RO. Como se puede ver en la Figura 4.13 las curvas de endurecimiento se caracterizan por la formación de 3 etapas de deformación plástica, teniendo pendientes similares hasta tiempo de 25 h, pero con regiones más amplias para la condición DF (etapa II Figura 4.13 a). Se ha demostrado que en las etapas I y III son caracterizadas por la rápida disminución $d\sigma_v/d\varepsilon_v$ debido al deslizamiento cruzado de las dislocaciones [135]. La etapa II es el producto de almacenamiento y aniquilación de dislocaciones [136].

4.1.4 Fractografía de lo especímenes ensayados por tensión.

En la Figura 4.14 se presenta imágenes por MEB de las fracturas en el IN600 DF y TT correspondientes a los ensayos de tensión. Se puede notar, a través de la sección de observación, que en el interior de los hoyuelos se presenta precipitación de carburos, nitruros o carbonitruros de titanio para todos los tiempos de TT. Por lo que se puede ver en la Figura 4.14 todas las fracturas presentaron la formación de micro huecos, así como la formación de tipo copa-cono en la sección de falla, lo cual es característico de una fractura del tipo dúctil. Se dice que el tamaño de los hoyuelos puede estar relacionado con la ductilidad. Mayor ductilidad menor tamaño de huecos y esto puede ser observado en el TT de 300 h donde aparentemente existe una disminución del tamaño del hoyuelo. Por la presencia de partículas en el interior de los micro hoyuelos y la existencia un esfuerzo triaxial generado por la existencia de esta precipitación en el centro del cuello formado por la deformación al aplicar la carga axial se promueve la nucleación de micro hoyuelos y crecimiento de los mismos [36, 137]. Aunque se observa fractura tipo dúctil en la fractografías para la condición DF existió diferencia respecto al TT, ya que se puede observar una fractura que se puede comportar como frágil de modo transgranular.

4.1.5 El efecto del TT en la susceptibilidad al ataque localizado.

La corrosión localizada (ataque intergranular) es un problema que surge principalmente en aleaciones austeníticas como los aceros inoxidable y las aleaciones base-Ni, esta corrosión localizada se debe principalmente a la formación de carburos de cromo, como el Cr_7C_3 y el Cr_{23}C_6 [81]. En la Figura 4.15 y Tabla 4.3 se presentan los resultados de las pruebas electroquímicas de

reactivación potenciocinética (DL-EPR) en la solución de ácido sulfúrico y los resultados de la polarización potenciodinámica en agua de mar natural a 25 y 35 °C (únicamente para el IN600 DF y TT de 100 h y 300 h). Los resultados de DL-EPR se encuentran en la Figura 4.15 a). Se observa que para cada una de las condiciones están presentes las curvas de activación y reactivación para la determinación del GDS. En la Tabla 4.3 y en la Figura 4.15 a) se puede observar que la condición que presentó el mayor GDS es el IN600 DF seguido del TT por 300 h. Sin embargo aunque la mayor sensibilización se logró en estas dos condiciones el porcentaje de sensibilización es bajo tomando como referencia el 5 % que se utiliza en los aceros inoxidable [138], por lo que se puede decir que la aleación tiene una excelente resistencia a la corrosión intergranular y podrá cumplir una de sus principales funciones por la cual fue diseñado (resistencia a la corrosión). En el proceso de regreso de la curva DL-EPR se puede observar dos semi elipses una de ellas se encuentra en potenciales mayores y otra en potenciales más negativos o menores. La semi elipse que se encuentra en los potenciales más negativos será la curva de reactivación. Como se puede observar en el gráfico de la Figura 4.13 a) cuando la curva de reactivación tiene un ancho menor, el GS es menor de acuerdo con los resultados de la Tabla 4.3.

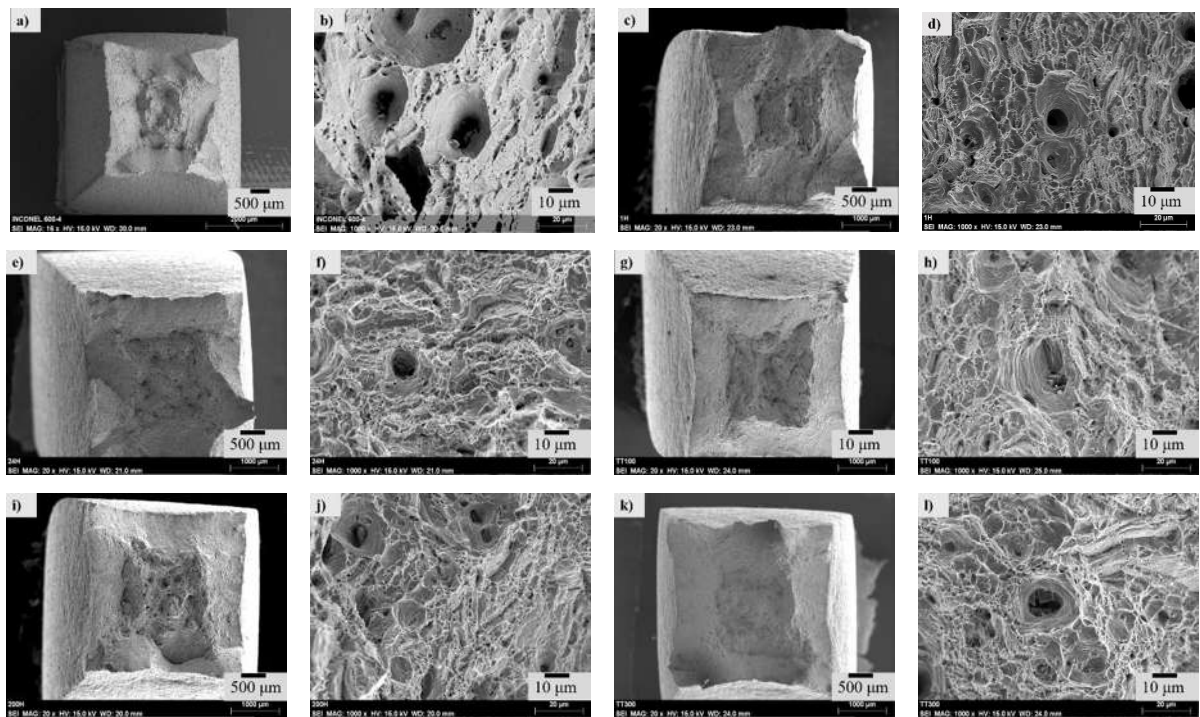


Figura 4. 14 Modo de fractura en diferentes condiciones a – b) DF, c – d) 1 h, e – f) 24 h, g – h) 100 h, i – j) 200 h y k – l) 300 h.

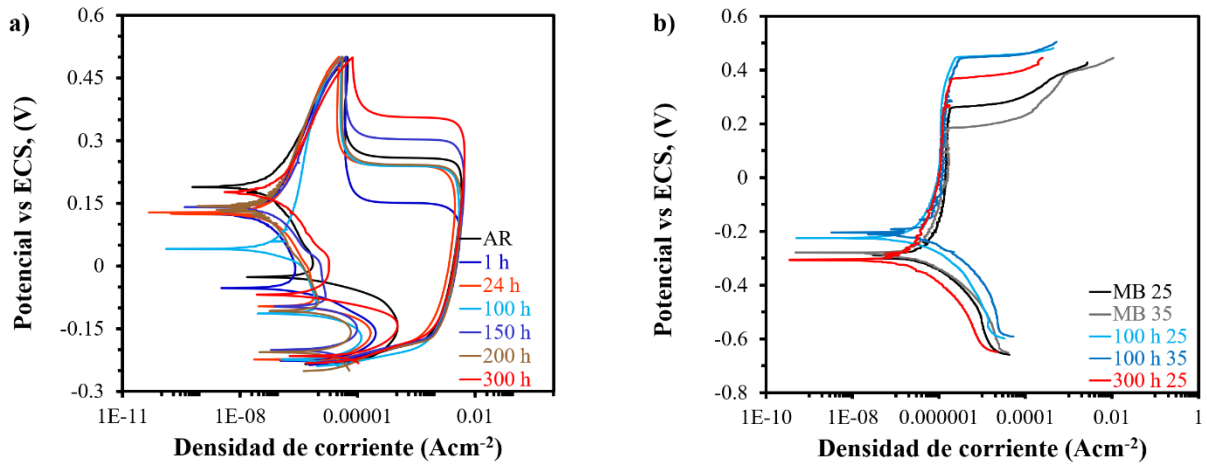


Figura 4. 15 a) Resultados del ensayo de polarización potenciocinética para determinar el GDS y b) resistencia a la polarización.

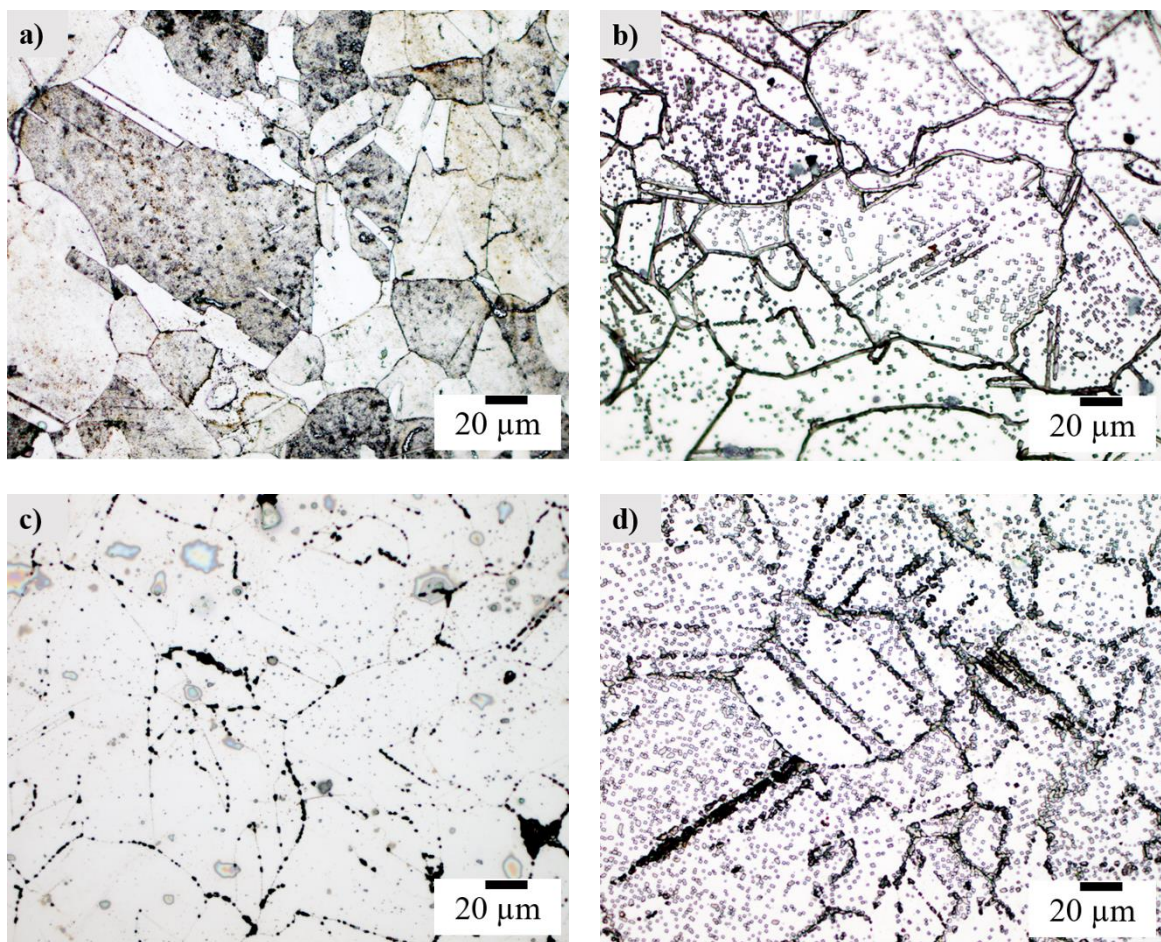


Figura 4. 16 Micrografías de las muestras después de la prueba de polarización potenciocinética a) DF, TT por b) 1 h, c) 24 h y d) 300 h.

Se puede observar en la Tabla 4.3 que la I_a va disminuyendo conforme el tratamiento térmico, por lo que es una indicación del GDS, cuando la salida de corriente en la ida (I_a) es menor, el material tiene la tendencia a presentar una pasivación más rápida. La reducción en el GDS entre el IN600 DF y la muestra que tuvo menor GDS (200 h) mostró una diferencia en un 90% de reducción con respecto al DF. Aunque el PCA no necesariamente nos indica muy acertadamente como se comportará el metal en la celda electroquímica, sin embargo, es importante mencionar que el potencial de corrosión a circuito abierto (PCA) en las muestras TT se desplazó hacia potenciales menos nobles (más negativos), esto en comparación con IN600 DF en donde se tuvo un PCA de -0.2348 V y cambió a -0.2555 V para el TT de 200 h, en promedio. El PCA depende entre otras cosas de la temperatura de TT [139], en los resultados obtenidos se pudo observar que de igual manera depende del tiempo de permanencia. Analizando los resultados respecto a la caracterización microestructural, el tamaño de grano presentó un pequeño incremento con el tratamiento térmico, se dice que la corrosión intergranular incrementa cuando el tamaño de grano es pequeño (DF) por lo que se puede inferir que a medida que el tamaño de grano aumenta el GDS de disminuye y esto es porque con el aumento del tamaño de grano se retrasa el inicio de la sensibilización, ya que un grano más burdo tiene una zona de empobrecimiento de Cr más amplia con una concentración menor de Cr en el límite [140]. Existe controversia por el efecto del tamaño de grano, por un lado, se menciona que el tamaño de grano pequeño dará mayor resistencia a la corrosión localizada porque se forma una capa pasiva más uniforme en la superficie del metal, mientras que un tamaño de grano mayor permite tener menor corrosión generalizada [141, 142]. La corrosión localizada por picadura representa uno de los principales problemas cuando los materiales están inmersos en el agua de mar, este tipo de corrosión puede ser referida como corrosión micro galvánica inducida por la disolución de cromo en la capa pasiva por efecto los iones de Cl, los cuales forman con el Cr para formar CrCl_3 , dado que el cromo se disuelve, el cloruro tiende a formar cavidades esféricas en regiones donde la capa pasiva fue debilitada [143].

Tabla 4. 3 Grado de sensibilización (I_r/I_a).

Condición	PCA (V)	(I_r/I_a) * 100	σ	E_r	I_a	Q_r	Q_a	(Q_r/Q_a) * 100
DF	-0.2348	2.4219	0.3462	-0.1429	0.00497	0.0292	2.7220	1.0727
1 h	-0.2491	1.5237	0.6672	-0.1657	0.00431	0.0108	1.6046	0.6737
24 h	-0.2529	0.9573	0.1472	-0.1612	0.00376	0.0069	1.9607	0.3519
100 h	-0.2535	0.7935	0.4921	-0.1545	0.00522	0.0014	2.3349	0.0600
150 h	-0.2549	0.6695	0.2774	-0.1602	0.00454	0.0012	2.8128	0.0427
200 h	-0.2555	0.2891	0.1168	-0.1529	0.00468	0.0005	2.6277	0.0204
300 h	-0.2302	1.2908	0.5196	-0.1493	0.00587	0.0141	3.6912	0.3814

En cada una de las curvas de polarización de la Figura 4.15 b) se observa un comportamiento en la rama catódica (formada por debajo del E_{corr}) correspondiente a la reducción del hidrógeno seguida por la del oxígeno; por otro lado, en la rama anódica se observa la presencia de una ventana de pasivación del potencial de picado (E_p) respecto al potencial de corrosión (E_{corr}). El E_p describe el rompimiento de la capa pasiva y se presenta en el punto en que repentinamente hay una salida de corriente mayor a dos órdenes de magnitud, respecto a la corriente límite o de pasivación (I_p) y por tanto formando la picadura. La diferencia entre el E_p y el E_{corr} indica que tan resistente es el material a la corrosión por picadura. Para el caso de IN600 DF, el E_p se encuentra $\sim +0.25$ V vs ECS y $\sim +0.2$ V vs ECS para las temperaturas de 25 °C y 35 °C, respectivamente. La resistencia a la corrosión por picadura depende del TT, la microestructura, el medio y la aleación, por ejemplo Si-Yuan y colaboradores [139] encontraron que la resistencia a la corrosión localizada incrementa cuando el acero martensítico (13% Cr) es sometido a mayores temperaturas de austenización, debido al crecimiento grano y la difusión de Cr. La resistencia a la corrosión por picadura a 25 °C en agua de mar será en el siguiente orden: DF < 300 h de TT < 100 h TT, ya que se obtuvieron los siguientes valores de la diferencia entre $E_p - E_{corr}$ para el IN600 DF $E_p - E_{corr} = 0.487 \pm 0.014$ V vs ECS, para la condición de 100 h $E_p - E_{corr} = 0.573 \pm 0.035$ V vs ECS y para 300 h de TT $E_p - E_{corr} = 0.541 \pm 0.028$ V vs ECS. Como se puede notar estos resultados son congruentes con el GDS donde el mayor GDS fue en el IN600 DF. Aquí por los resultados obtenidos se puede ver que la resistencia a la corrosión localizada por picadura se debe principalmente a la cantidad y distribución de los carburos de Cr.

Por ejemplo, en la micrografía de la Figura 4.6 a) los precipitados, aunque se encuentran en tamaños del orden de micrómetros, se encontraron un poco más dispersos en el límite de grano, en cambio para la condición DF estos carburos se observan en toda la superficie analizada (Figura 4.2 a) y por su otro lado, a 300 h los carburos de cromo ya se encuentran en el interior de los granos y en los límites de grano. Existen múltiples investigaciones en donde el material en condición DF presenta un menor resistencia y mayor GDS [139, 144].

En la Figura 4.16 se presentan las micrografías para los tiempos de 0 h, 1 h, 24 h y 300 h después de la prueba polarización DL-EPR. Se observa que ocurrió ataque intergranular en toda la superficie y mostrándose en algunas condiciones ataque intragranular en los primeros granos de austenita (Figura 4.16 a y d). Se puede analizar de las imágenes que a medida que aumentó el TT el ataque intergranular disminuyó, hasta 200 h para después volverá a aumentar, esto debido al crecimiento de carburos de Cr de forma intragranular. Los tratamientos térmicos utilizados para la aleación 600 en los reactores de agua de potencia (PWR) están diseñados para hacer crecer los carburos de los límites del grano hasta que se consuma casi todo el carbono libre, momento en el que el Cr sigue difundándose, lo que elimina el perfil de empobrecimiento del Cr. Esto es difícil de conseguir en los aceros inoxidable debido a la menor difusividad del Cr en el Fe [120]. De acuerdo con la clasificación de Taiwade y colaboradores [145] el tipo de microestructura que se generó después de la prueba DL-EPR corresponde a una microestructura dual. La microestructura dual está caracterizada por la formación de zanjas y pequeñas picaduras, las cuales son generadas por el desprendimiento de los carburos de Cr.

4.1.6 Efecto del TT en la conductividad eléctrica.

Se empleó la medición de conductividad eléctrica (CE) mediante la técnica de corrientes de Foucault para controlar los cambios en las propiedades mecánicas, la microdureza Vickers, el tamaño de grano y la DOS. Los resultados de la conductividad eléctrica se obtuvieron directamente de las medidas en el equipo en IACS %. Los resultados se muestran en la Figura 4.17 y la Tabla 4.4. Con los resultados de la Tabla 4.4 se puede ver claramente que la CE aumenta linealmente con el tiempo de TT, lo cual es consistente con los resultados de Pereira y colaboradores [146].

Este fenómeno se puede explicar por dos cambios de microestructura durante el TT: el primero, la formación de carburos de Cr, es la causa del aumento de CE, porque hace que la matriz cambie de material paramagnético a ferromagnético [22] lo que da lugar a el aumento de la CE y segundo es el crecimiento de grano, es decir, cuando aumenta el tamaño del grano, el área total de límite del grano disminuye dando lugar a una disminución de la resistividad del material produciendo que la CE ya que son inversamente proporcionales. Esto se puede observar en la Figura 4.17 a). La microdureza Vickers sigue el comportamiento de la CE, sin embargo, el GDS presentó un comportamiento inverso en tiempos cortos de TT (< 100 h), en donde el GDS disminuyo drásticamente. En cuanto al $\sigma_{y, 0.2\%}$ no parece existir alguna relación con la CE.

Tabla 4. 4 Conductividad eléctrica medida después del tratamiento térmico.

Condición	IACS (%)	σ
DF	1.4360	0.0124
1 h	1.4587	0.0158
24 h	1.4827	0.0187
100 h	1.4990	0.0050
150 h	1.4933	0.0142
200 h	1.4983	0.0056
300 h	1.5047	0.0190

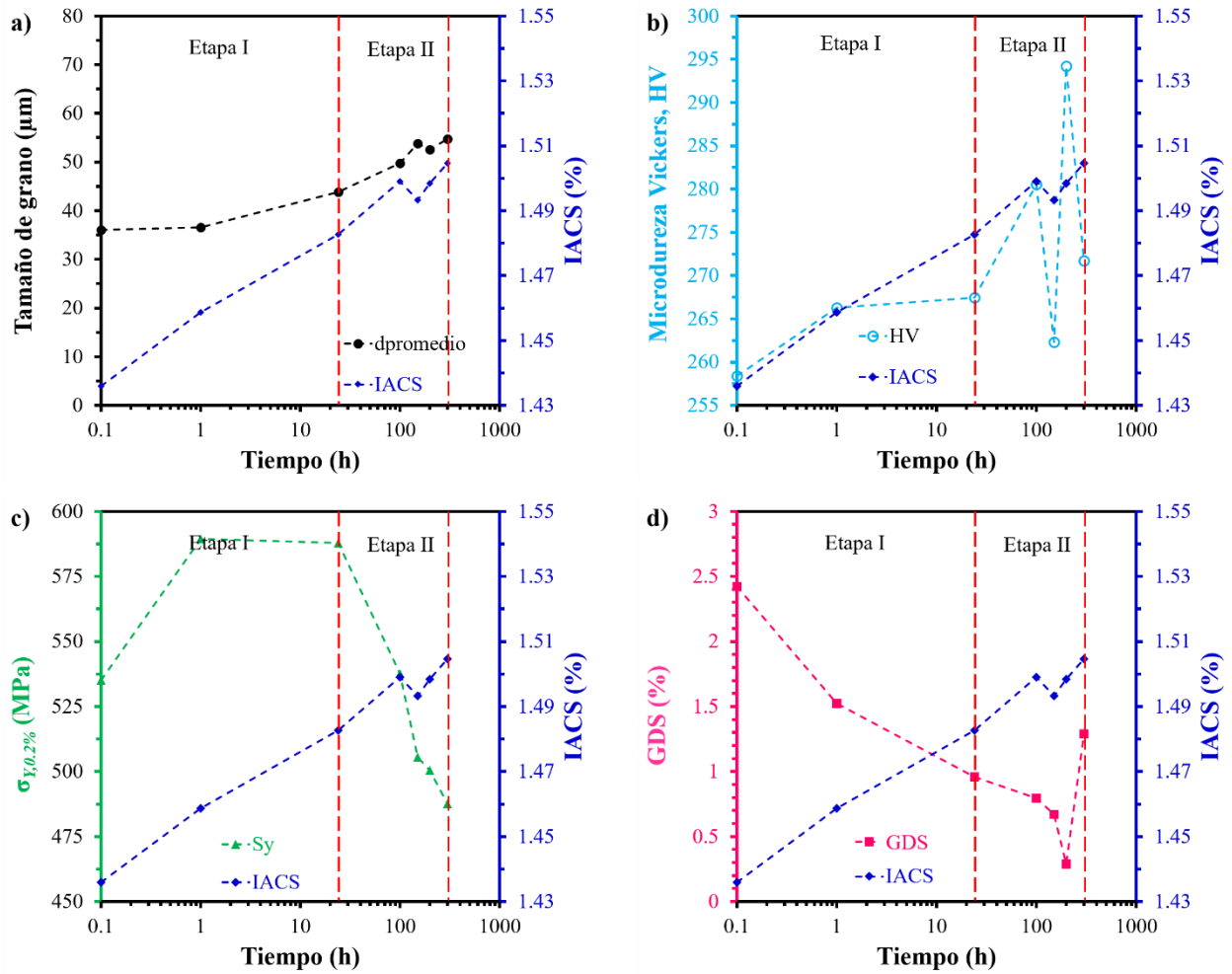


Figura 4. 17 Mediciones de conductividad eléctrica IACS (%) contra a) tamaño de grano, b) microdureza, c) $\sigma_{y, 0.2\%}$ y d) GDS.

4.2 Macrografías de las soldaduras de IN600.

4.2.1 Apariencia de las soldaduras y % de dilución.

Por lo general, las uniones por soldadura son propensas a sufrir agrietamiento, formación de porosidad, formación de inclusiones no metálicas, falta de penetración, falta de fusión y socavación, por lo que es importante asegurarse que las uniones de soldadura se encuentren libre de este tipo de defectos macroscópicos. Para ello se empleó inspección visual antes de continuar con la caracterización. Como se puede observar en la Figura 4.18 en las soldaduras no se presentó

la formación de defectos, mostrando completa fusión lateral, buen refuerzo en la parte superior e inferior de la junta, libre de fisuras, grietas y poros. Se tuvo un porcentaje de dilución entre 45 % a 23 % en las soldaduras donde se empleó ERNiCrMo-3 y ER310 respectivamente es evidente en la macrografías de la Figura 4.18 este porcentaje de dilución fue calculado de forma geométrica a partir de la fórmula 4.5 [85] y este se encuentra en Tabla 4.5 para cada condición:

$$D = \frac{A_s}{A_s + A_{fm}}$$

A_s = Área transversal del sustrato

A_{fm} = Área transversal total del material de aporte

(4.5)

El uso de oxígeno en el gas de protección para las soldaduras con el MA ERNiCrMo-3 permitió una penetración completa a pesar de la baja fluidez de la aleación [50], esto se genera por el cambio en la tensión superficial de la piletta de soldadura. En el IN625 la soldabilidad disminuye cuando incrementa el contenido de Nb + Si + C [41]. La Figura 4.18 muestra los perfiles de la sección transversal al cordón de soldadura para todas las condiciones de soldadura. Estas secciones se utilizaron para la caracterización microestructural tanto por MO como por MEB. En el anexo A2 se puede encontrar la apariencia superficial de las soldaduras, como se puede ver en el anexo la superficie de las soldaduras presentaron un acabado burdo, esto es de importancia debido a que pueden actuar como concentrador de esfuerzos. El gas de protección juega un papel importante en el acabado superficial de una junta realizada por los procesos de protección gaseosa, para que surgiera ese acabado se cree que la cantidad de gas de protección usado fue elevada (40 L/min). Al tener una cantidad elevada de gas de protección puede provocar que el enfriamiento en la superficie de la piletta sea más rápido en comparación con el interior, por lo que una vez que solidifica en interior se contrae la piletta de soldadura en su totalidad provocando que el acabado superficial sea escamoso.

Tabla 4. 5 Porcentaje de dilución de las diferentes soldaduras.

Condición	Q kJ/mm	%
DF - NiCrMo-3	1.735	43.42
100 - NiCrMo-3	1.715	42.64
300 - NiCrMo-3	1.749	48.23
DF - 310	1.310	24.02
100 - 310	1.213	22.23
300 - 310	1.286	23.9

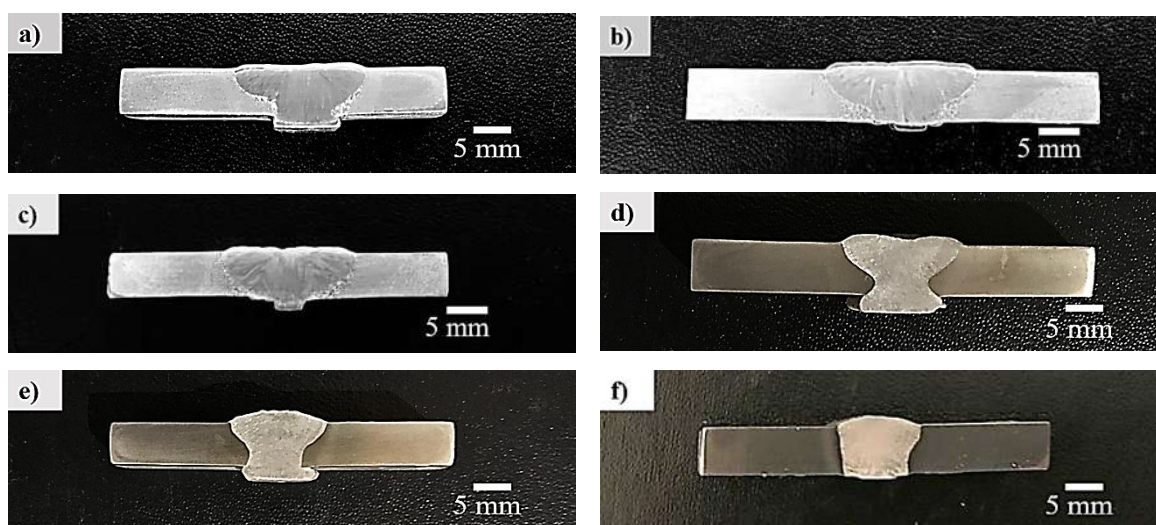


Figura 4. 18 Macrografías de las uniones soldadas de IN600 con ERNiCrMo-3 a) DF – NiCrMo-3, b) 100 – NiCrMo-3, c) 300 – NiCrMo-3 y con ER310 d) DF – 310, e) 100 – 310 y f) 300 – 310.

4.3 Caracterización microestructural de las uniones soldadas de IN600.

4.3.1 Soldaduras en IN600 DF e IN600 DF con IN600 TT.

Las Figuras 4.19 y 4.20 muestran las micrografías por MO de todas las soldaduras del IN600. Las Figuras 4.19 a) - c) muestran las características de la microestructura de la unión de IN600 DF – IN600 DF (DF-NiCrMo-3). La microestructura en las Figuras 4.19 a) y c) muestran un crecimiento de grano perpendicular a la interfase de soldadura. Además, en la interfase de soldadura se puede observar un crecimiento epitaxial y luego cambiar al modo dendrítico celular debido al gradiente de composición química y a la velocidad de enfriamiento y el crecimiento celular el cual está cerca

de la línea de fusión (LF) en la Figura 4.19 c). Se espera que por la composición química del MA ERNiCrMo-3 en el interior del MS se observe una transformación en la forma de crecimiento causada por el sobre enfriamiento constitucional, pero debido al lugar donde se adquirió la imagen no puede observarse esta transformación. Los límites de los granos de solidificación primarios parten de los granos parcialmente fundidos del material base, debido a la composición química similar de la condición MS y DF, los límites de los granos de solidificación (SGB) observados en la Figura 4.19 c) conservan la misma orientación cristalográfica [147]. En estas Figuras 4.19 a y c) de igual manera se pueden observar los límites de grano MGBs y SSGBs, la formación de MGBs también se observó por Chandrasekar y colaboradores [50] en una soldadura de IN600 y acero inoxidable 316L. En las micrografías podemos observar la ZAT de alta temperatura (ZATAT) y la de baja temperatura (ZATBT) las cuales son adyacentes a la línea de fusión en el IN600DF. En la ZATAT se observa el crecimiento de grano en un 300 % comparado con el IN600 DF, mientras que en la ZATBT se forma una zona de recrystalización en donde no existe crecimiento de grano únicamente la formación de granos recrystalizados. Cuando existen la zona de crecimiento de grano y la zona de recrystalización se dice que la condición en que se recibió el material corresponde a un material deformado en frío [147]. De acuerdo con el historial térmico del fabricante el material previamente fue laminado en frío y después recocido, por lo que es posible la formación de esta ZATBT donde existe la recrystalización. También podemos observar que en la ZATAT los precipitados tales como TiC, TiN, Ti (C, N) (partículas en color dorado) permanecen después de aplicar la soldadura, esto debido a las altas temperaturas de disolución de estas fases. En la Figura 4.19 b) no se observa el crecimiento columnar competitivo, el crecimiento columnar competitivo muchas veces se observa en las últimas etapas de solidificación (en el centro del MS). Al encontrarse el crecimiento columnar en una sola dirección (la más favorable) se puede deducir que se encuentran en la dirección preferencial de crecimiento de los materiales FCC $\langle 100 \rangle$ [148].

En las Figuras 4.19 d) - f) se presenta la soldadura de IN600 DF e IN600 TT por 100 h (100 – NiCrMo-3), al igual que en la soldadura de IN600 DF existe la formación de dos ZAT para ambos lados de la unión. Del lado TT (LTT) por 100 h (Figura 4.19 d) se observa un mayor crecimiento de grano comparado con el lado DF (LDF) de la misma soldadura, este es causado porque previo a la unión la placa se TT por 100 h a 700 °C, y como se observó en las mediciones de TGP de la Figura 4.8 y la Tabla 4.2 el tamaño de grano incrementó en un 50 % comparado con el TGP del

IN600 DF. Así en esta soldadura el TGP en el lado TT tiene un mayor tamaño promedio, es decir por la cantidad de energía acumulada por el TT y el temple el tamaño de grano tiende a ser mayor. Se puede observar de igual forma en el lado TT que existe una zona entre el MS y la ZATAT que se conoce como zona de no mezcla (ZNM). La composición en la ZNM en soldaduras disímiles generalmente difiere a la composición del MS e incluso puede existir variación en sus propiedades y su microestructura. A esta banda también es llamada en ocasiones zona parcialmente mezclada o zona de no dilución. La ZNM existe como una zona laminar donde una pequeña cantidad del MB ha sido fundida completamente y ha re-solidificado sin experimentar dilución con el MS [9, 40, 61]. La ZNM resultó ser más estrecha, pero no continua en el lado DF (Figura 4.19 f). Otra característica que se pudo observar en esta soldadura es el crecimiento celular (Figura 4.19 d). Aunque la velocidad de enfriamiento en esta soldadura no es muy rápida (calor de aporte $Q = 1.715 \text{ kJ/mm}$), el sobre enfriamiento constitucional del metal fundido y el gradiente térmico en la soldadura promueven la formación de dendritas equiaxiales en el centro del MS, como se observa en la Figura 4.19 e), el Nb es el principal elemento que puede cambiar este modo de solidificación [51]. El sobre enfriamiento constitucional es causado por la segregación de elementos tales como Nb y Mo, estos elementos se pueden alojar en las zonas interdendríticas del MS. La segregación de Nb y Mo es porque su coeficiente de distribución (segregación y/o partición), k , es inferior a 1. Para el caso de las soldaduras con NiCrMo-3 estos coeficientes se calcularon con la fórmula 4.6 [1, 9, 55, 57]:

$$k = \frac{C_c}{C_o} \quad (4.6)$$

Donde k = Coeficiente de segregación del elemento.

C_o = Concentración inicial.

C_c = Concentración en el núcleo de la dendrita.

De los resultados de las mediciones del coeficiente k , se obtuvo que en la soldadura IN600 DF-IN600 DF (DF – DF) para el Nb $k = 0.37$, y $k = 0.99$ para el Mo, se observó de igual manera que el Cr tuvo un coeficiente menor a 1 ($k = 0.96$), esto se puede deber al porcentaje de disolución de la soldadura, ya que al incrementar el contenido de Cr pudo haber sobresaturado la matriz austenítica del MS. Para la soldadura IN600 DF – IN600 TT por 100 h (100-NiCrMo-3) los coeficientes de distribución se obtuvieron para ambos lados de la soldadura debido a las condiciones metalúrgicas de las placas. Se observó un incremento en el coeficiente del Nb, pero

una disminución para el Cr y Mo. El coeficiente $k_{Nb} = 0.48$ para el lado DF y TT, $k_{Mo} = 0.92$ y 0.89 para el lado DF y el lado TT, respectivamente, así mismo el coeficiente $k_{Cr} = 0.94$ y 0.99 para el lado DF y el lado TT, respectivamente. Estos valores son muy cercanos a los encontrados por [1, 9, 43, 55, 57]. Cortés-Cervantes y colaboradores encontraron que cuando usaron el MA ERNiCrMo-3, el Cr segrega debido a la cantidad de dilución entre el sustrato y el MA [149].

Se puede observar en la Figura 4.19 f) segregación en el interior del MS muy cercano a la línea de fusión ($\sim 100 \mu\text{m}$), por el contraste obtenido en la imagen por MO. Se puede deducir que la segregación tiene la composición química del IN600 DF, este tipo de segregación es conocida como formación de isla y se ha encontrado en otras soldaduras de aleaciones base-Ni [150]. Se ha propuesto que la formación de este tipo de segregación es causada por la diferencia de temperaturas de liquidus del material base (T_{L-MB}) y la temperatura liquidus MA (T_{L-MA}), cuando $T_{L-MB} > T_{L-MA}$ se formará segregación conocida como de isla y de península, y si $T_{L-MB} < T_{L-MA}$ se formarían playas, esto se ha observado en varias soldaduras disímiles [150, 151].

En las Figuras 4.19 g) - i) se presenta la soldadura de IN600 DF e IN600 TT por 300 h. Esta soldadura presentó la formación de una ZATAT y una ZATBT, al igual que en las soldaduras anteriores. En el lado TT una mayor ZATAT se observó de aproximadamente 1 mm de ancho, comparada con el lado DF que tiene ~ 0.5 mm. En comparación con las soldaduras anteriores el ancho de la ZATAT y el tamaño de grano en la ZAT crecieron aproximadamente un 100%, esto es causado por el mayor calor de aporte lo que provoca mayor % de dilución (~ 48 %). De igual manera que en la soldadura anterior el TGP en el lado TT incrementó considerablemente hasta en un 200 % el TGP de la soldadura DF – DF y este fenómeno fue provocado por el TT de 300 h en la placa previo a la soldadura, lo que acumula energía y provoca este mayor crecimiento. Se puede observar en las Figuras 4.19 g) e i) se observa la formación de zonas en el interior del MS que presentan características similares al material base. Por ejemplo, en la Figura 4.19 g) se presenta la formación de islas y en la Figura 4.19 i) la formación de penínsulas, este fenómeno se observó en la soldadura de IN600 usando ERNiCrMo-3 como MA [43]. La Figura 4.19 h) muestra el tipo de crecimiento que se encontró en el MS, como se observa existe la formación de dendritas equiaxiales. La formación del tipo de microestructura equiaxial puede ser causada por la velocidad de enfriamiento y/o el sobre enfriamiento constitucional. La velocidad de enfriamiento debe ser rápida para que se forme la estructura equiaxial. Esto es poco probable en esta soldadura por la cantidad de calor de aporte que se

suministró. Por lo tanto, el crecimiento equiaxial fue provocado por el sobre enfriamiento constitucional del metal fundido y el gradiente térmico.

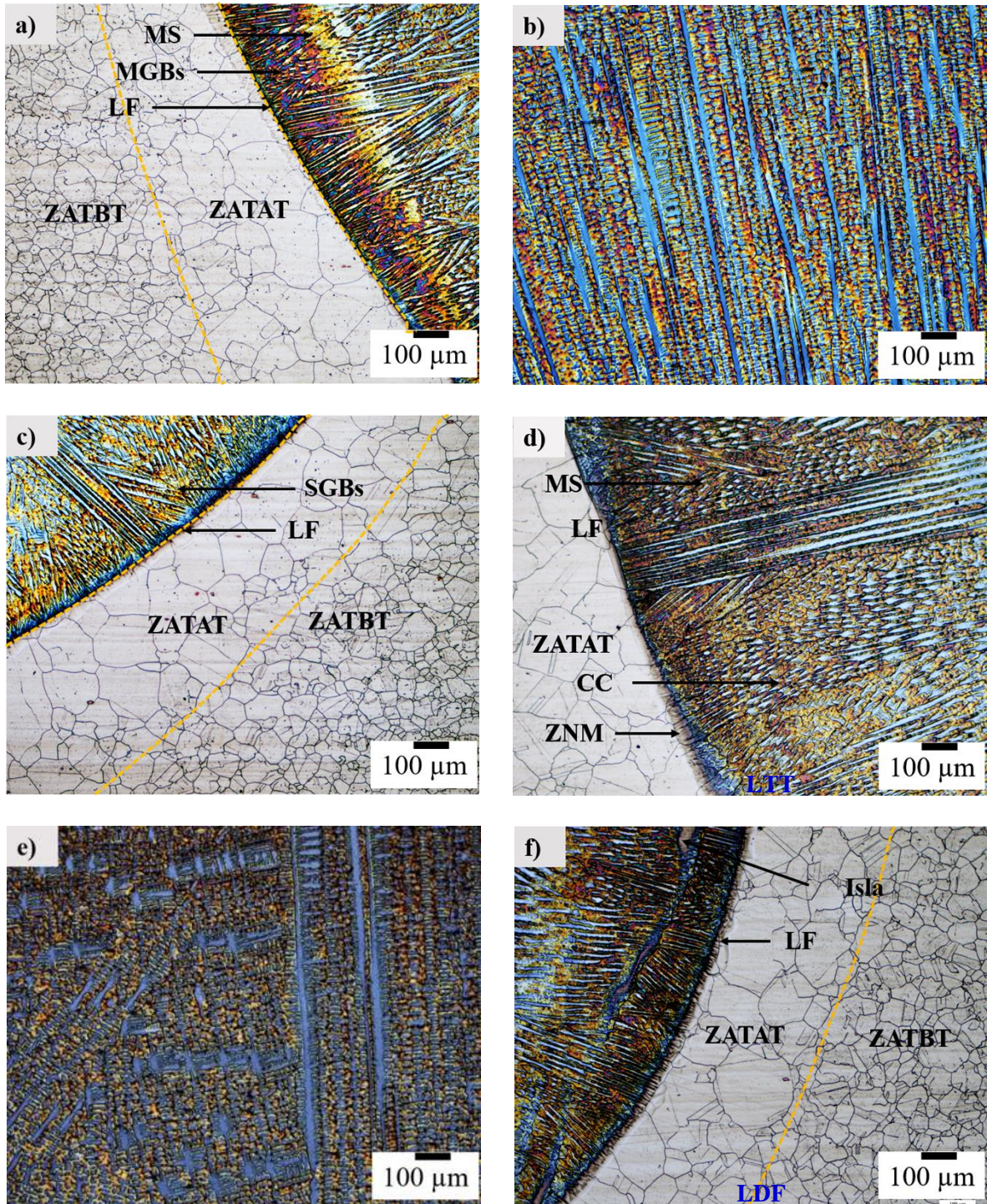


Figura 4. 19 Micrografías de las soldaduras empleando ERNiCrMo-3 a – c) DF – NiCrMo-3, d – e) 100 – NiCrMo-3 y g – i) 300 – NiCrMo-3.

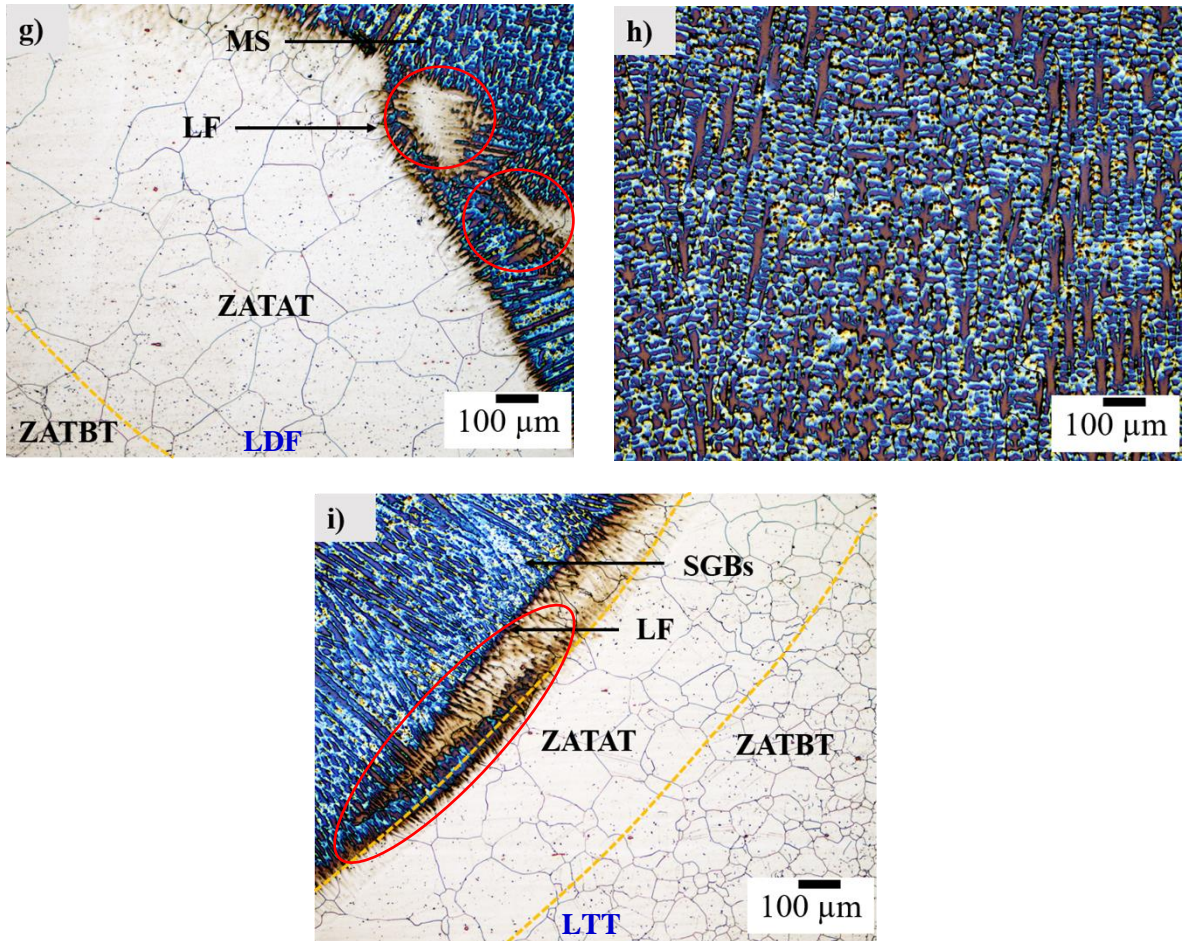


Figura 4. 19 cont. Micrografías de las soldaduras empleando ERNiCrMo-3 a – c) DF – NiCrMo-3, d – e) 100 – NiCrMo-3 y g – i) 300 – NiCrMo-3.

Para la soldadura IN600 DF – IN600 TT por 300 h (300 – NiCrMo-3) los coeficientes k se obtuvieron para ambos lados de la soldadura debido a la disimilitud metalúrgica de las placas. En esta soldadura se presentó un incremento muy drástico en el coeficiente del Nb y de nueva cuenta una disminución para el Cr y Mo. El coeficiente $k_{Nb} = 0.71$ y 0.40 para el lado DF y en el lado TT respectivamente, $k_{Mo} = 0.93$ y 0.88 para el lado DF y el lado TT respectivamente, así mismo el coeficiente $k_{Cr} = 0.95$ para el lado DF y el lado TT, como se mencionó este coeficientes dependerán del grado de dilución del MA en el sustrato [86]. Es importante que estos coeficientes se sean lo más cercanos a 1 debido a que como son elementos que le proveerán resistencia a la corrosión al material, por lo que se esperaba, de acuerdo a estos resultados, que la resistencia a la corrosión disminuya en el siguiente orden $100\text{-NiCrMo-3} > 300\text{-NiCrMo-3} > \text{DF – NiCrMo-3}$.

La Figura 4.20 presenta las micrografías por MO de las soldaduras de IN600 utilizado el MA ER310. En las Figuras 4.20 a) - c) se presenta la microestructura de la soldadura de IN600 DF e IN600 DF (DF – 310). En esta figura se muestra la microestructura en las diferentes zonas de la unión y se observa una microestructura con crecimiento de grano debido a las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso de soldadura. En la zona adyacente a la de crecimiento de grano, los granos no crecieron y tienen un tamaño menor (ver Figura 4.20 a) ya que esta zona se encuentra en etapa de recristalización. En esta soldadura no se alcanza a observar la ZNM, la cual debería de existir por la diferencia en composición química entre el IN600 y el acero inoxidable 310 [9, 40, 61, 64, 150].

El modo de crecimiento cambió, primero se observó un crecimiento epitaxial en la interfase de soldadura seguido por una estructura dendrítica columnar y luego una estructura equiaxial en el centro del charco de soldadura, Figura 4.20 c). Incluso, cuando el acero inoxidable 310 no tiene muchos elementos que puedan proporcionar un super enfriamiento para el cambio en el modo de crecimiento, el cambio en el modo de solidificación se debe a la alta tasa de enfriamiento debido al menor calor Q en comparación con las uniones con NiCrMo-3. Este cambio de modo de crecimiento está de acuerdo con lo encontrado por Mathivanan y colaboradores [152]. Otra característica que se puede identificar es el crecimiento competitivo al interior de MS (Figura 4.20 b) donde al menos se pueden identificar 6 cambios en la orientación de los granos.

En las Figuras 4.20 d) – f) se presenta la microestructura de la soldadura de IN600 DF e IN600 TT 100 h (100 – 310). Se observaron en esta soldadura cambios en las características microestructurales, como, por ejemplo, en la Figura 4.20 d) se puede observar que en la ZATAT su ancho va aumentando conforme se avance hacia la zona de refuerzo de raíz, este cambio es causado por la velocidad de enfriamiento, la cual es mayor en la superficie de contacto con la antorcha de soldadura, debido a las corrientes de aire y el flujo de gas. En la Figura 4.20 e) se observa que el espacio interdendrítico secundario aumentó debido a las velocidades de enfriamiento, si la velocidad de enfriamiento es elevada el espacio entre estos brazos será menor. El espacio secundario interdendrítico influye en las propiedades mecánicas y electroquímicas del material, esto quiere decir que si el espacio entre los brazos secundarios aumenta la propiedades mecánicas disminuyen y la resistencia la corrosión general aumenta [153, 154].

En la Figura 4.20 f) no se observa un cambio tan representativo en el TGP con respecto al lado TT, esta observación puede ser analizada de acuerdo con el calor Q de las soldaduras, el cual fue el menor para esta condición (ver Tabla 4.5, $Q = 1.21$ kJ/mm), por lo que la recristalización (fenómeno térmicamente activado) en la ZAT sea limitado en comparación con el electrodo base-Ni.

El modo de crecimiento también cambió, observándose en la línea de fusión (LF) el crecimiento epitaxial hasta llegar al crecimiento de una estructura celular, como se observa en la Figura 4.20 h). No obstante que el acero inoxidable no tiene muchos elementos con coeficiente $k < 1$, se observó este cambio en el modo de crecimiento, entonces se puede decir que esto es causado por las velocidades de enfriamiento [9].

Por otro lado, en la Figura 4.20 i) se puede observar que el crecimiento celular (CC) es más abundante en el lado TT, con respecto al lado DF. Es posible que esto sea causado por la conductividad térmica del IN600 TT y del acero inoxidable 310 son muy similares (~ 11 W/mK) [155], lo que produce una velocidad de enfriamiento rápida, generando este tipo de microestructura o crecimiento. Es interesante en esta Figura la existencia de la ZNM la cual cubre aproximadamente un ancho de $50 \mu\text{m}$.

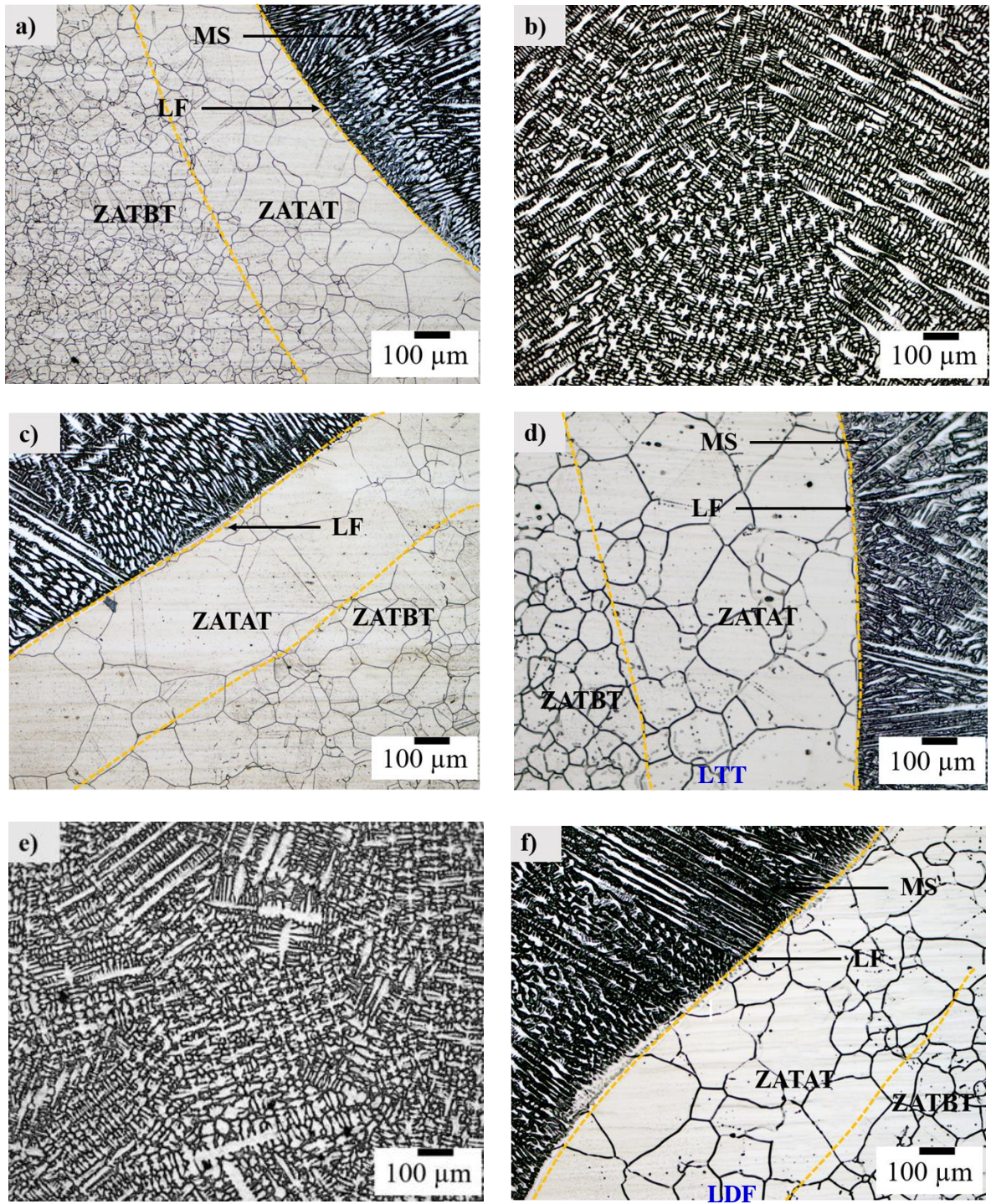


Figura 4. 20 Micrografías de las soldaduras empleando ER310 a – c) DF – 310, d – f) 100 – 310 y g – h) 300 – 310.

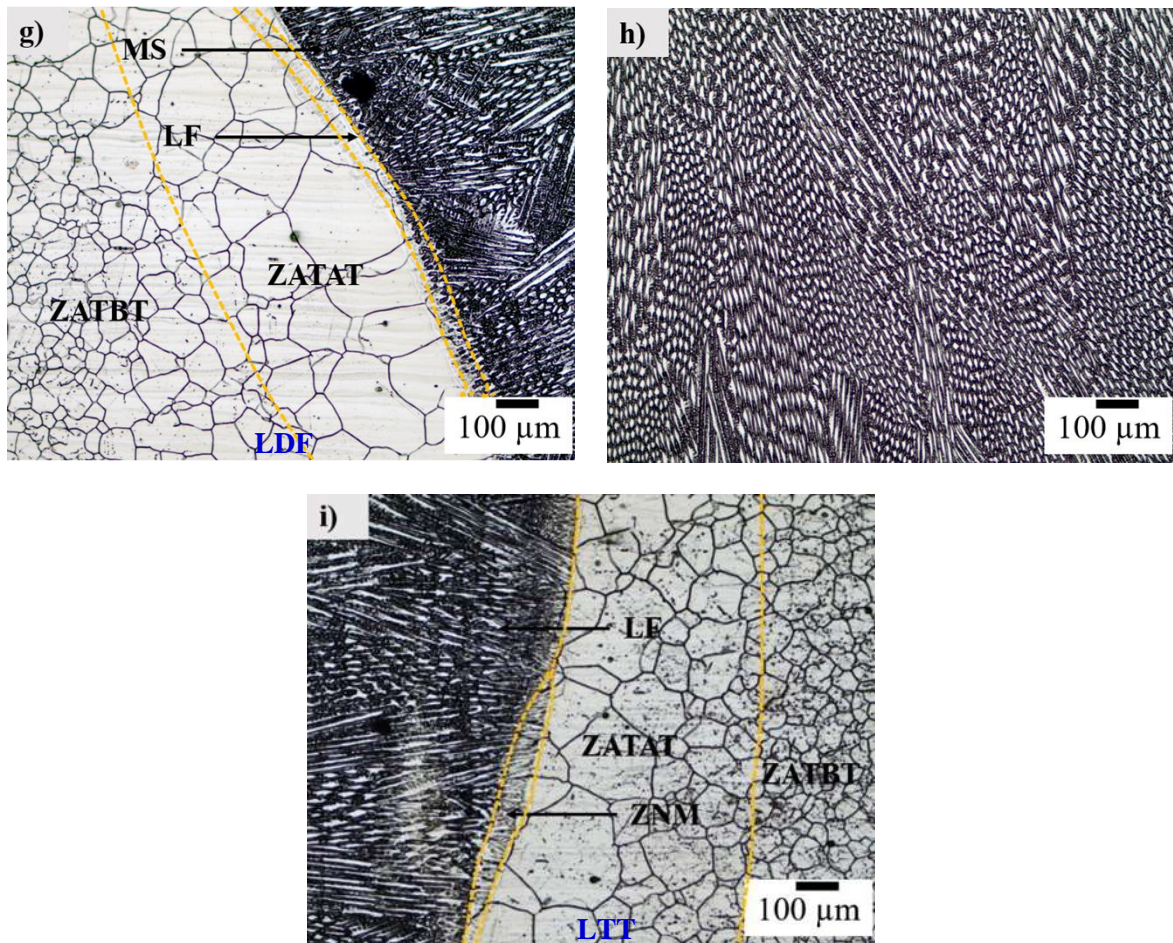


Figura 4. 20 cont. Micrografías de las soldaduras empleando ER310 a – c) DF – 310, d – f) 100 – 310 y g – h) 300 – 310.

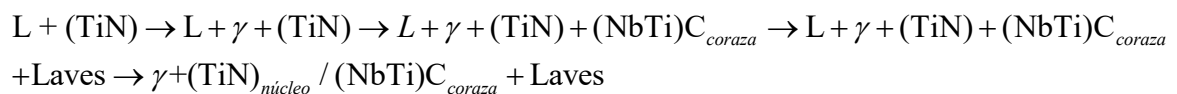
Como se mencionó previamente en las soldaduras durante la solidificación existe la probabilidad de encontrar transformaciones en el interior de MS, precipitación de fases secundarias, segregación entre otras cosas. Después del análisis microestructural de las soldaduras por MO se realizó el análisis al interior del MS por medio de MEB, los resultados son presentados en las Figuras 4.21 a 4.31.

En la soldadura IN600 – NiCrMo-3 se formaron fases secundarias que de acuerdo con el mapeo de distribución elemental son ricas en Nb y Mo, como se puede ver en las Figuras 4.21 a 4.27. Se observaron diferentes morfologías, desde formas regulares, redondas, alargadas y delgadas hasta formas más complejas como esqueletos (como se observa en la Figura 4.21). Esta formación es

causada por la segregación de estos elementos en el MS. De acuerdo con los resultados de la Figura 4.22 el Ti es un elemento presente en estas fases secundarias. La fase Laves es un intermetálico, producido por una reacción eutéctica [41], tiene una estructura cristalina compacta se menciona que puede ser hexagonal (HCP) y a partir de esta se puede dividir en tetragonal (TCP) y cristalizan en una relación estequiométrica A_2B , el número de coordinación para A es 16 y para B es 12. La fase Laves se forma cuando el radio de los dos componentes tiene una relación equivalente a 1.05-1.68, una determinada valencia y electroneutralidad, el Si y Al también influye en la formación y estabilización de la fase Laves. [41, 44, 54-56].

En la Figura 4.22 a) la matriz tiene la siguiente composición 6.42 %C, 4.43 %O, 20.35 %Cr, 4.23 %Fe, 61.82 %Ni y 2.76 %Nb (señalada como el punto 5 en la Figura 4.22 a), estos resultados de composición en la matriz NiCrMo-3 corresponden a un brazo dendrítico (zona más oscura), por tal motivo que no se encuentre un porcentaje de Mo puede ser causa del lugar donde se realizó en análisis puntual. En la Figura 4.22 c) la matriz tiene la siguiente composición 5.45 %C, 5.38 %O, 21.62 %Cr, 4.35 %Fe, 59.19 %Ni y 1.22 %Nb y 2.79 %Mo (punto 5 de la Figura 4.22 c). Los resultados del análisis de los gráficos de Figura 4.22 b y d) muestran que la relación A_2B para los espectros (puntos) 1 y 4 de la Figura 4.22 a) tienen una relación de 2.09 y 3.56 respectivamente dando como conclusión que corresponde a la fase Laves. Las partículas que se pueden encontrar en el MS NiCrMo-3 pueden ser de composición muy compleja, por ejemplo Silva y colaboradores [55] encontraron partículas donde el interior tiene composición de Ti y N y/o TiC rodeadas de Nb. La fase Laves puede crecer a partir de otras partículas como por ejemplo los nitruros de Ti y carburos de Ti. Esta observación se presentó en los espectros de los puntos 2 y 3 de la Figura 4.22 a), en donde la composición arrojó gran cantidad de N, C y O.

Silva y colaboradores [55] mencionan que dependiendo de las características microestructurales la solidificación en el IN625 puede ocurrir de la siguiente manera:



De acuerdo con los resultados las fases secundarias que se encuentran en los puntos 2 y 3 en algún momento transformaran a la formación de la fase Laves y esto podría ser causado por la temperatura de operación del material. Se analizaron otras fases secundarias de la misma muestra, los resultados se encuentran en el Anexo A1 para la soldadura DF – NiCrMo-3. Una población de ~ 100 análisis puntuales se realizaron, el comportamiento se la relación A₂B se incluye en la Tabla A1. 1 del anexo A1. Se concluye que el crecimiento y formación de fase Laves ocurre a partir de partículas NbC, (Nb, Ti) (C, N) y óxidos de Ti y Al.

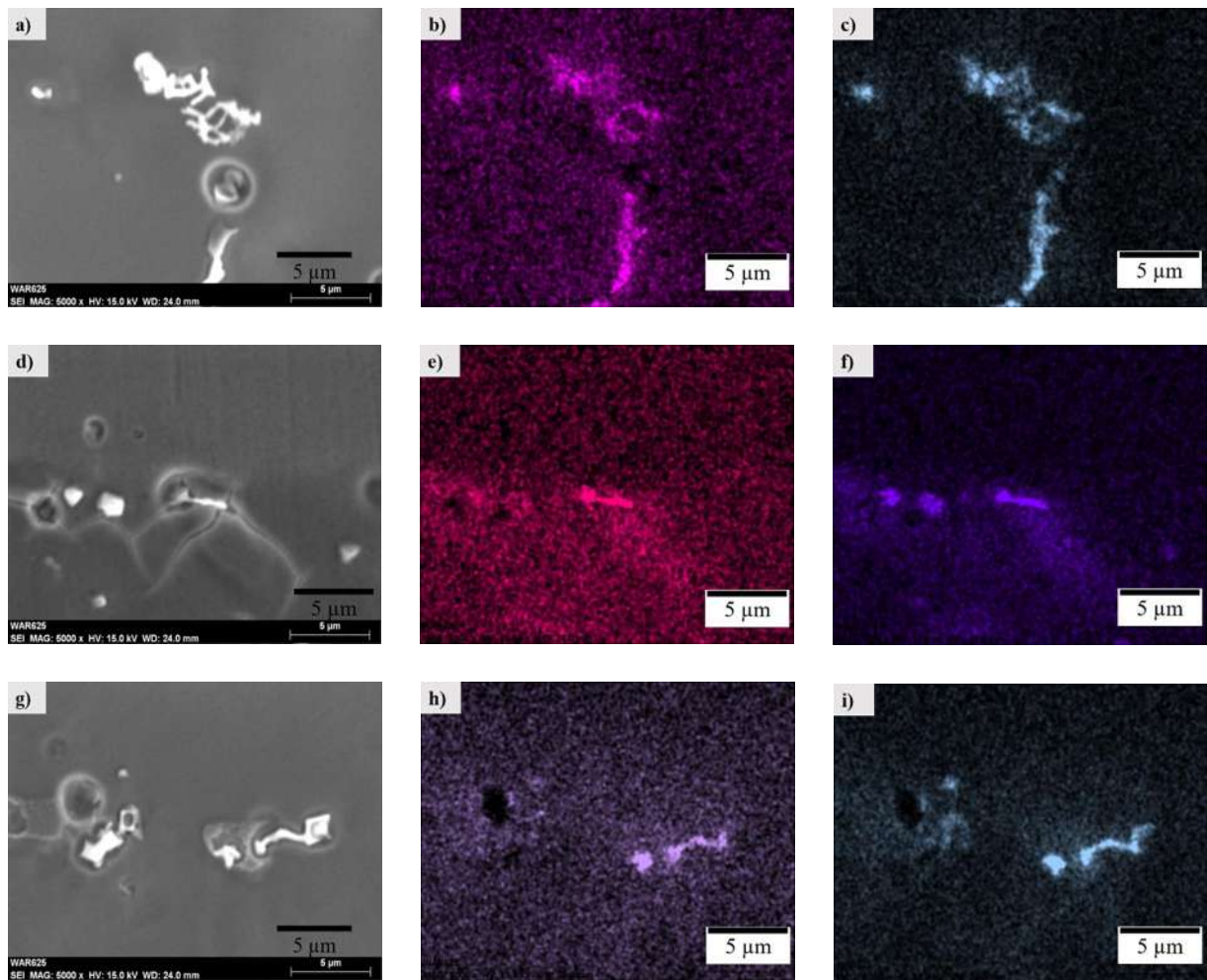


Figura 4. 21 Mapeo elemental de la unión DF – NiCrMo-3 a), d), g) imágenes de electrones secundarios de precipitación en corona, medio y raíz respectivamente, b), e), h) distribución de Mo y c), f) e i) distribución de Nb.

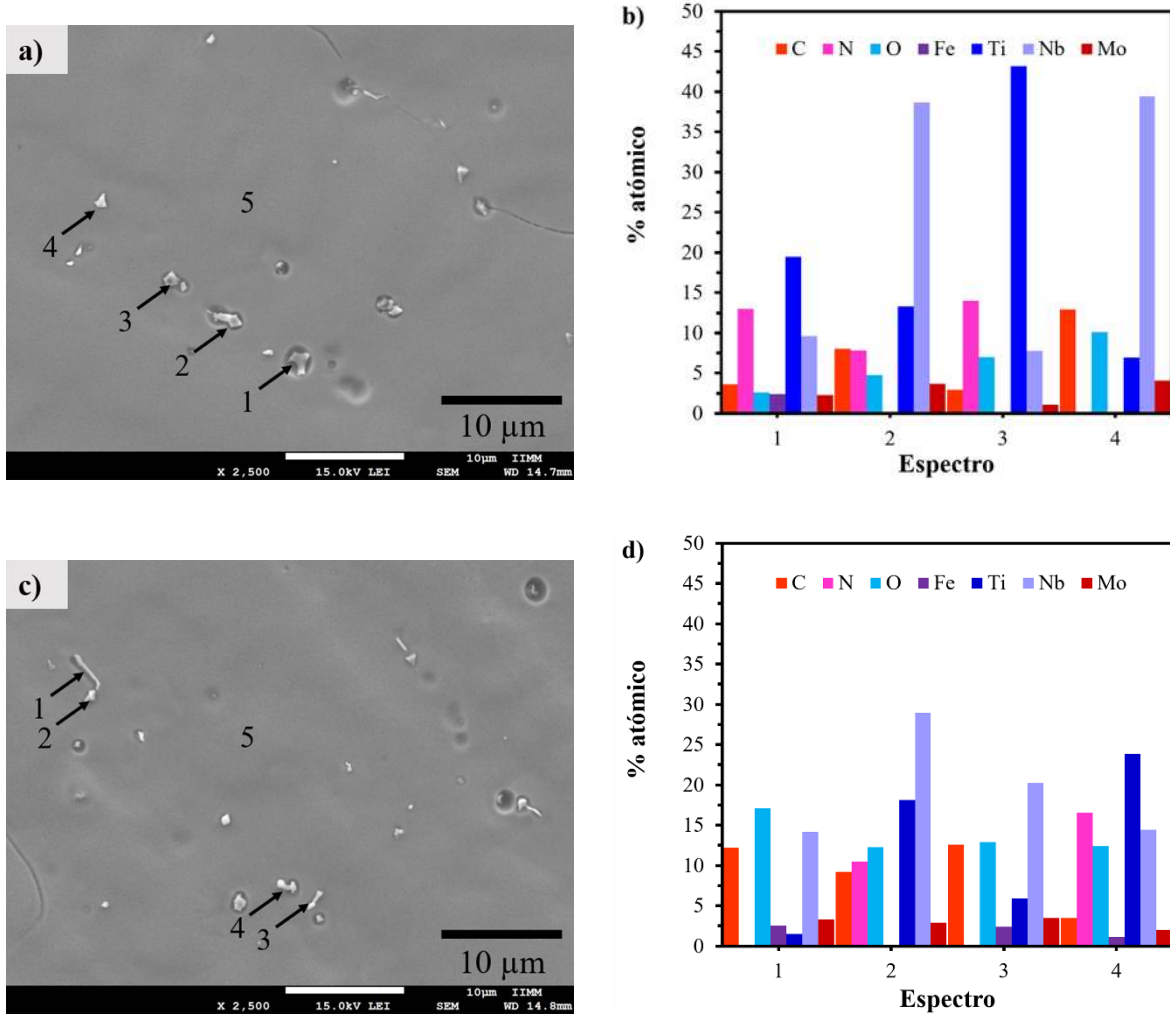


Figura 4. 22 Fases secundarias encontradas en el MS de la unión DF – NiCrMo-3 a) y c) localización de las partículas analizadas y c) y d) % atómico obtenido de las fases señaladas en a) y c).

En la Figura 4.23 se presenta el mapeo elemental en las 3 zonas de análisis de la soldadura, las Figuras 4.23 a) – c) corresponden a la zona de la cara de soldadura (corona), las Figuras 4.23 d) – f) para el centro del cordón y las Figuras 4.23 g) – h) para la región de la raíz. El mapeo elemental muestra que las fases secundarias de forma alargada presentan una mayor intensidad del Nb. Se puede observar en la Figura 4.23 a) la forma compleja de las fases secundarias, en comparación a la forma regular que fue adquirida en el centro del cordón. Se puede decir que las fases que se presentan en el centro corresponden a los TiN y/o (TiNb)C, a partir de los cuales podrá crecer la fase Laves [55].

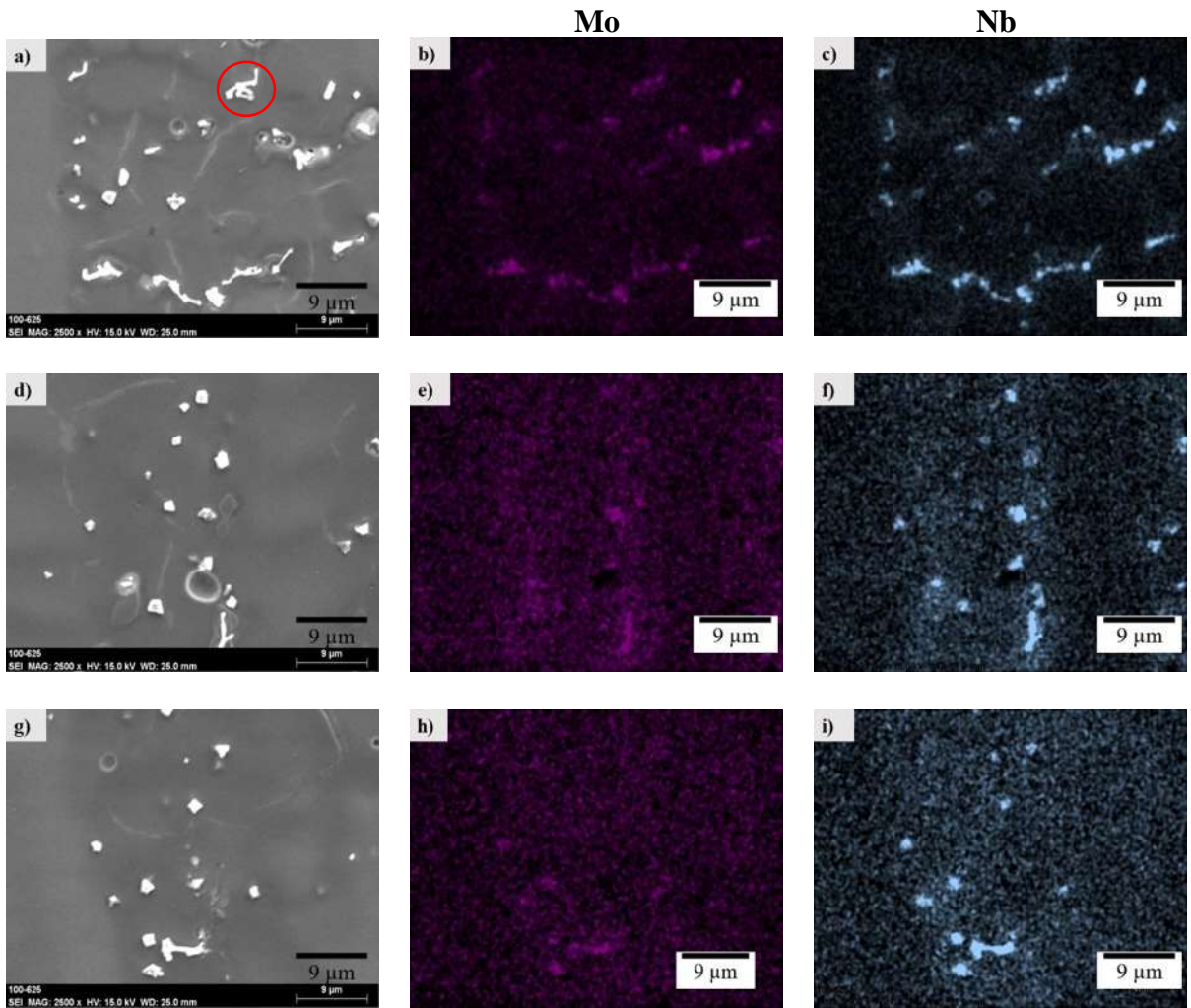


Figura 4. 23 Mapeo elemental de la soldadura 100 - NiCrMo-3 a), d), g) imágenes de electrones secundarios de precipitación en corona, medio y raíz respectivamente, b), e), h) distribución de Mo y c), f), i) distribución de Nb.

Cipriano-Farias y colaboradores [156] encontraron formaciones de fases secundarias con estructuras complejas, similares a la señalada con el círculo rojo en la Figura 4.23 a), en el IN625 depositado sobre un tubo de acero 9% Ni en la que en sus mapeos realizados además de tener la presencia de Nb y Mo se encontró el Si.

En la Figura 4.24 a) la matriz tiene la siguiente composición 7.85 %C, 7.59 %O, 19.49 %Cr, 5.05 %Fe, 57.7 %Ni y 2.32 %Mo (señalada como el punto 5 en la Figura 4.24 a), estos resultados de composición en la matriz NiCrMo-3 corresponden a un brazo dendrítico. En la Figura 4.22 c) la

matriz tiene la siguiente composición 6.98 %C, 10.66 %O, 19.58 %Cr, 4.04 %Fe, 55.16 %Ni y 1.27 %Nb y 2.31 %Mo (punto 5 de la Figura 4.24 c). Las fases secundarias señaladas en las Figuras 4.24 a) y c), presentan la composición mostrada en los gráficos de las Figuras b) y d), respectivamente. Al igual que en la soldadura DF – NiCrMo-3 se puede observar la presencia del O en la composición de las fases, esto se cree que es debido a la composición del gas de protección utilizado y en menor grado a la contaminación de la muestra. La presencia de O puede crear la formación de óxidos con el Ti y el Al, esto se puede observar en la Figura 4.24 e). Podemos observar que en el interior de las fases secundarias se aloja el Al, el cual está rodeado por Ti, se cree que esto es un indicativo de la formación de los óxidos mencionados, resultados similares han sido observados en otras investigaciones [25, 157]. La clasificación de acuerdo a la composición química de las fases secundarias de la Figura 4.24, se da de la siguiente manera: para las fases secundarias señaladas en la Figura 4.24 a) – b) todas se pueden clasificar como (TiNb)C, mientras que para las fases secundarias de las Figuras 4.24 c) – d), el punto 1 y 4 forman la fase Laves por tener una relación A₂B de 2.18 y 1.68 respectivamente, por otro lado, los espectros de los puntos 2 y 3 (TiNb)C y (TiNb) (C, N), respectivamente.

En la soldadura 300 – NiCrMo-3 se encontraron fases secundarias más dispersas en comparación con las soldaduras de las Figuras 4.21 a 4.24, esto puede ser posible por el porcentaje de dilución de esta soldadura en la que existe una mayor cantidad de Ni disponible para crear solución sólida con los elementos del MA. Al igual que las soldaduras previas en la imagen se 4.25 se presenta el mapeo elemental del Nb y Mo en las 3 regiones analizadas. En la Figura 4.25 d) se tiene la formación de una fase secundaria en la que crecen dos brazos a partir del centro un precipitado tipo TiN, Silva y colaboradores [55] mencionan que la fase Laves puede crecer a partir de estos compuestos formando brazos alargados en los que la composición de Nb y Mo prevalecen.

Dupont y colaboradores [41] han propuesto una fórmula para calcular de manera aproximada el porcentaje que se formara de fase Laves en una soldadura, tomado como referencia que la composición del eutéctico es de 18.9 % en peso de Nb:

$$f_e = \left(\frac{C_e}{C_0} \right)^{\frac{1}{k-1}} \quad (4.7)$$

Donde C_e = porcentaje de composición del eutéctico en el diagrama de equilibrio del IN718 del Nb.

C_0 = Composición nominal del Nb.

k = coeficiente de distribución del Nb.

De acuerdo con la composición nominal del Nb en el MA utilizado el cual es 3.6 % en peso de acuerdo con la Tabla 3.1. El porcentaje que se podría formar en la soldadura DF – NiCrMo-3 es de 7.2%, mientras que para la soldadura 100 – NiCrMo-3 se reduce a 4.1% y en la soldadura 300 – NiCrMo-3 el porcentaje que se formara será 2.2 %. Estos resultados muestran porque se observa menor cantidad de fases secundarias en la Figura 4.25. La clasificación de acuerdo a la composición química de las fases secundarias de la Figura 4.26, se da de la siguiente manera: para las fases secundarias señaladas en la Figura 4.26 a) el punto 1 en la imagen corresponde a la fase Laves con una relación $A_2B = a 2.09$, los otros 3 puntos corresponden a la formación de (Ti, Nb) C. En las Figura 4.26 c) las fases que corresponden los puntos 1 y 4 caen en la categoría de fase Laves con $A_2B = 1.22$ y 1.34 respectivamente mientras que los puntos 2 y 3 son (Ti, Nb) (C, N).

En las Figuras 4.27 a 4.30 se presentan los mapeos de las fases secundarias encontradas en el MS ER310, como se puede observar en las Figuras existen pocas fases secundarias al interior del MS. Las fases están principalmente compuestas por Ti y Al. La cantidad de fases secundarias que se presenten en el MS dependerá de la cantidad de elementos de aleación que conformen el material y que estos mismos elementos tengan una tendencia a segregarse (coeficiente $k < 1$), así como también de su capacidad para estar en solución con el elemento matriz [9], como se pudo observar en la Tabla 3.1, el acero inoxidable tiene pocos elementos de aleación en su composición.

En los análisis puntuales indicados en la Figura 4.27 a) como 1 y 2 de acuerdo al resultado del EDS (ver Figuras 4.27 c) y d) las fases secundarias presentaron en su composición C, N, Ti y Nb para el espectro 1, en cambio el espectro 2 corresponde a la formación de un carburo de Cr del tipo $M_{23}C_6$, este carburo se formó por el coeficiente de segregación k del Cr en el MS 310. Por el contenido de Ti y el gas de protección utilizado se pueden formar TiN o (Ti, Nb)(C, N) estos resultados pueden ser comparables con los resultados de Yun Soo y colaboradores [25]. De acuerdo con los límites de solubilidad de la fase ferrita, de N y C, es posible que la precipitación de estas fases secundarias se presente en colonias de ferrita dentro del MS. Nitruros de Ti se encontraron en colonias de ferrita en un acero dúplex [158].

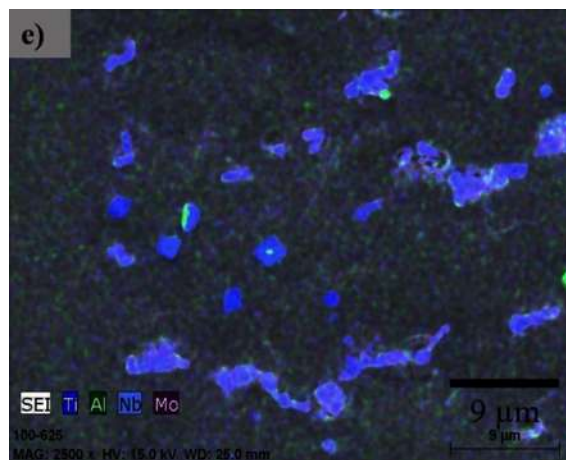
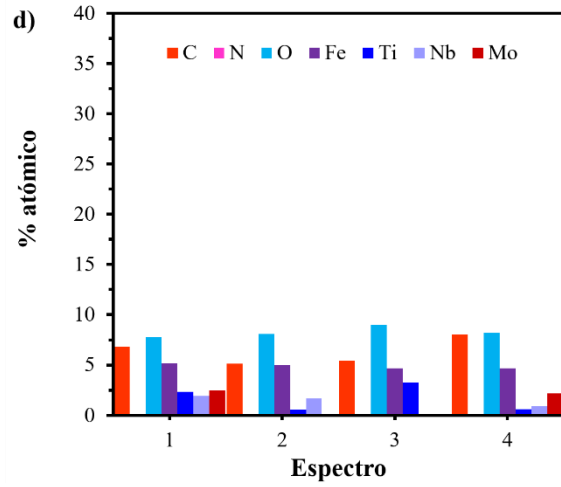
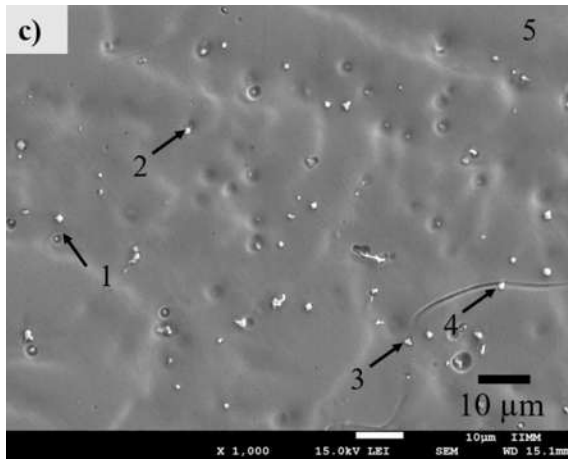
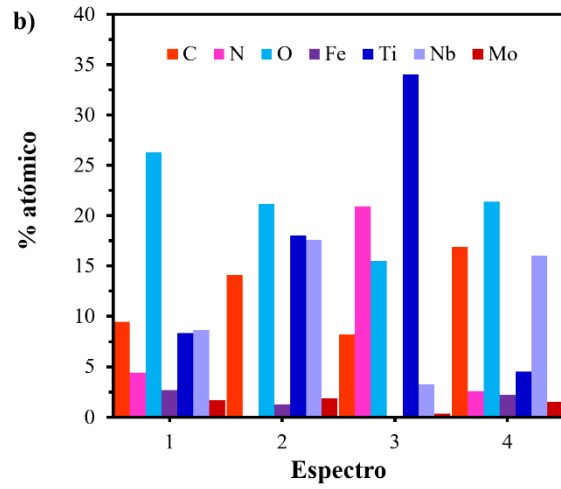
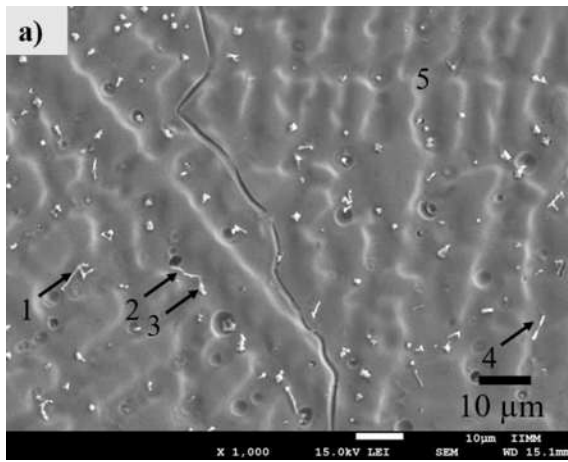


Figura 4. 24 Fases secundarias encontradas en el MS NiCrMo-3 de la soldadura 100 – NiCrMo-3
a) y c) localización de las partículas analizadas y c) y d) % atómico obtenido de las fases señaladas en a y c.

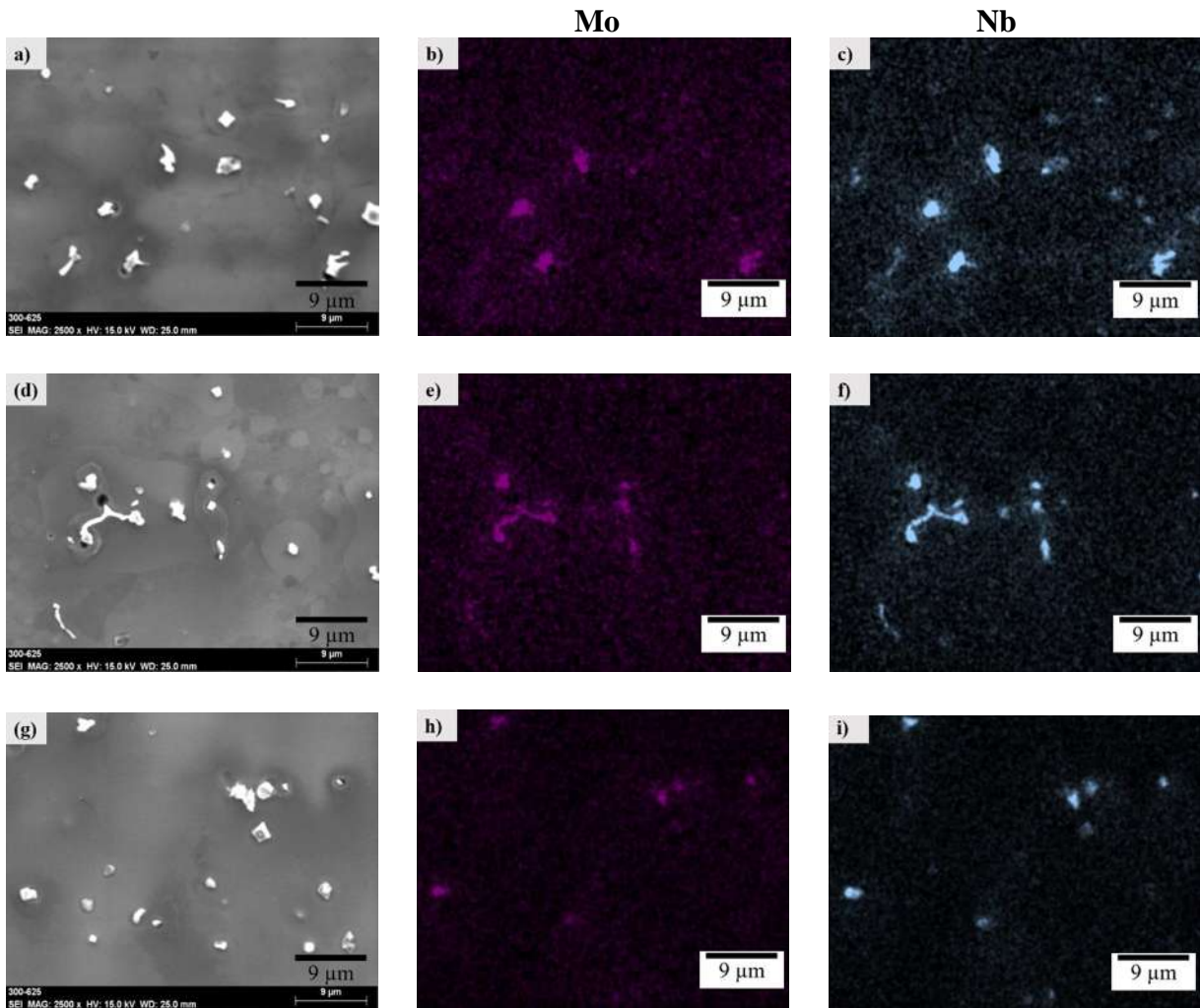


Figura 4. 25 Mapeo elemental de la soldadura 300 – NiCrMo-3 a), d), g) imágenes de electrones secundarios de precipitación en corona, medio y raíz respectivamente, b), e), h) distribución de Mo y c), f), i) distribución de Nb.

La Figura 4.28 presenta el barrido lineal de composición en la interfase de soldadura y en el centro del cordón de soldadura. En la Figura 4.28 a) el barrido lineal de composición incluye la ZATAT y el MS es posible observar que en el MS todos los elementos siguen un patrón similar al Fe, provocado por el sobre ataque del MS que provoca remoción de material y esto produce un efecto de borde. El Mn no se detectó en el barrido lineal de composición en ninguna de las interfases.

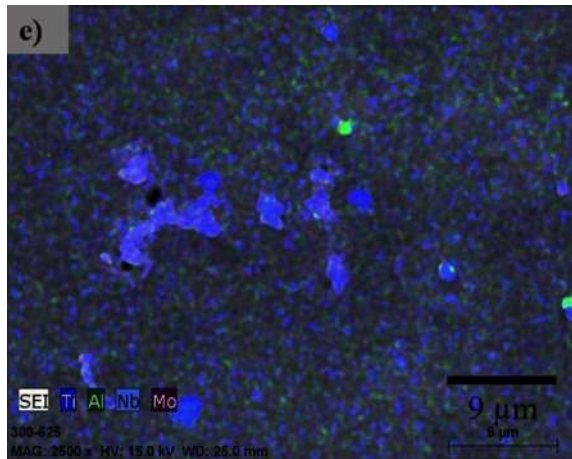
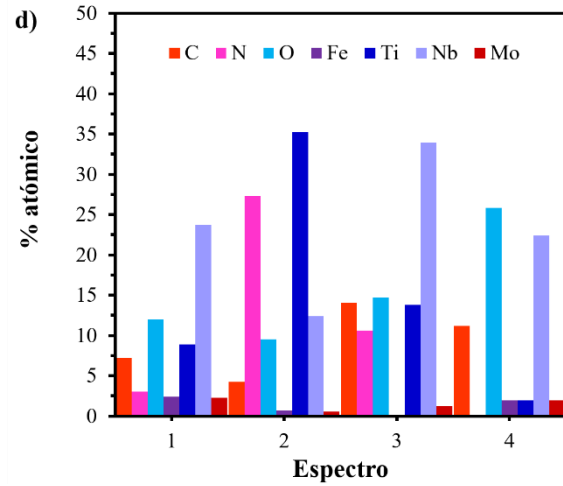
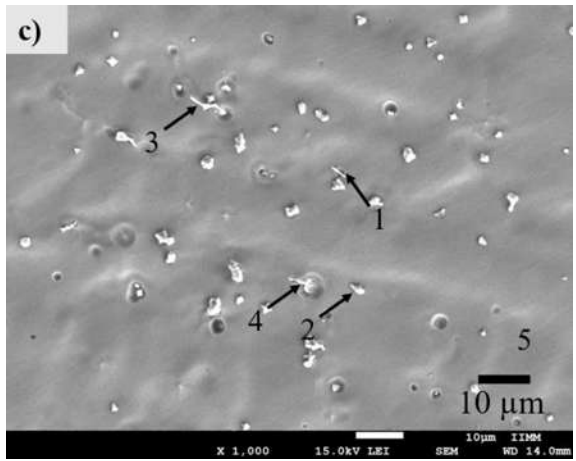
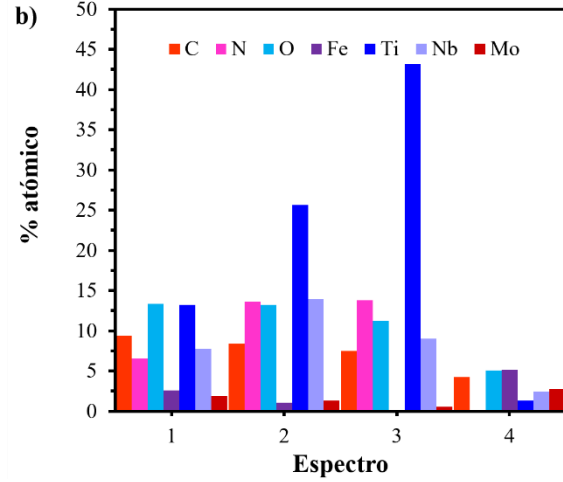
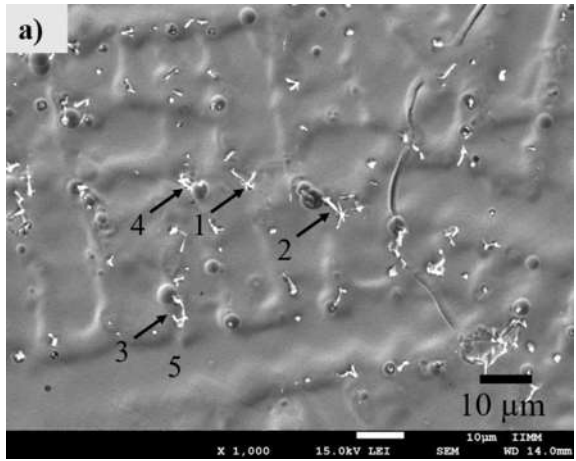


Figura 4. 26 Fases secundarias encontradas en el MS NiCrMo-3 de la soldadura 300 – NiCrMo-3 a y c) localización de las partículas analizadas y c y d) % atómico obtenido de las fases señaladas en a y c.

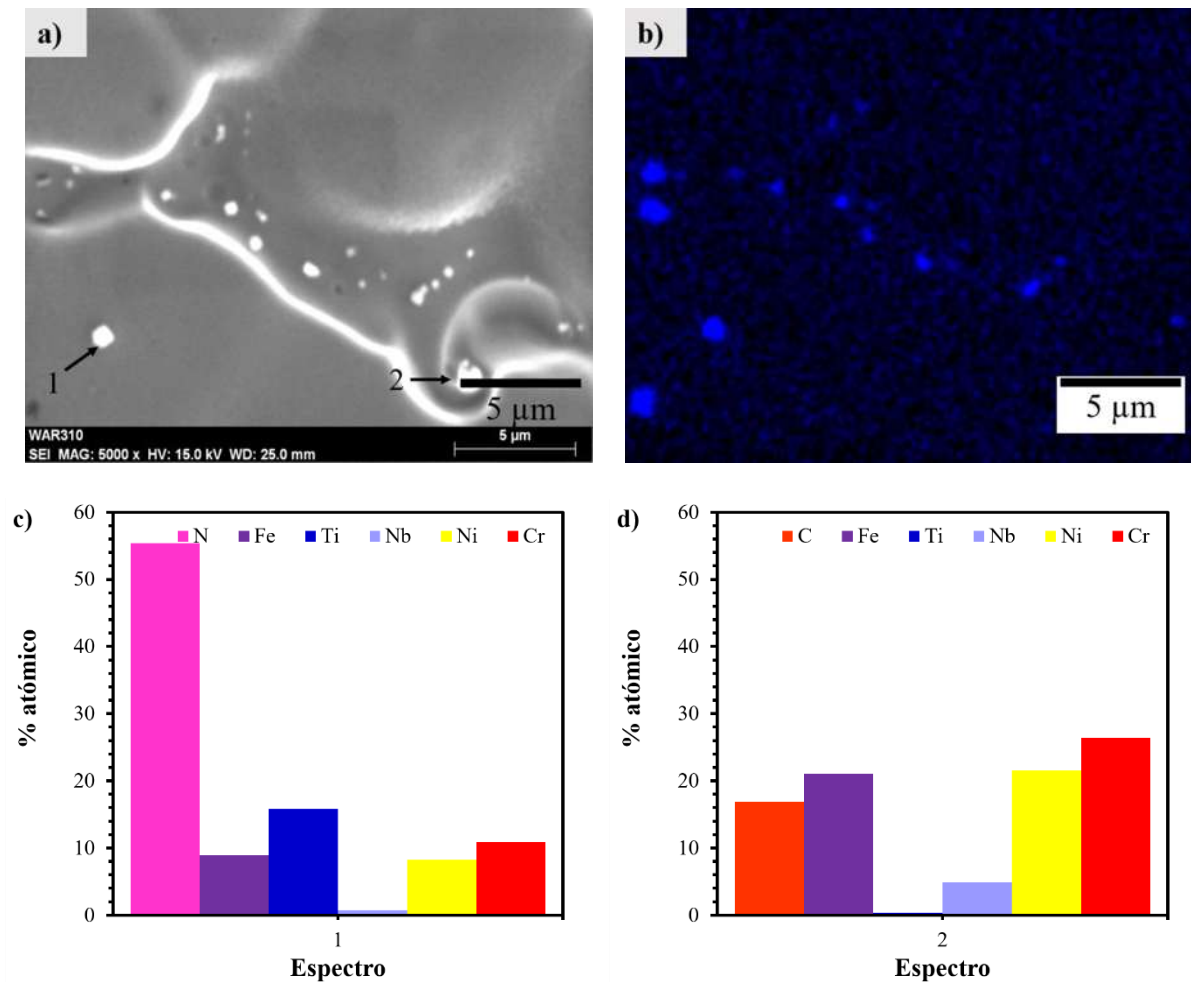


Figura 4. 27 Mapeo elemental de la unión DF – 310 a) imagen de electrones secundarios, distribución de b) Ti, y análisis composicional de las partículas señaladas en a), c) 1 y d) 2.

La Figura 4.29 muestra la presencia de varias partículas en el interior de los granos del MS, lo que indica que ocurrió la precipitación de fases secundarias durante la solidificación del MA 310. Estas inclusiones no metálicas presentan forma globular, cuya composición corresponden a óxidos de Al rodeados de nitruros de Ti [61] esto se puede identificar con la lectura de los mapeos de las Figuras 4.29 b), d), f), g) – i).

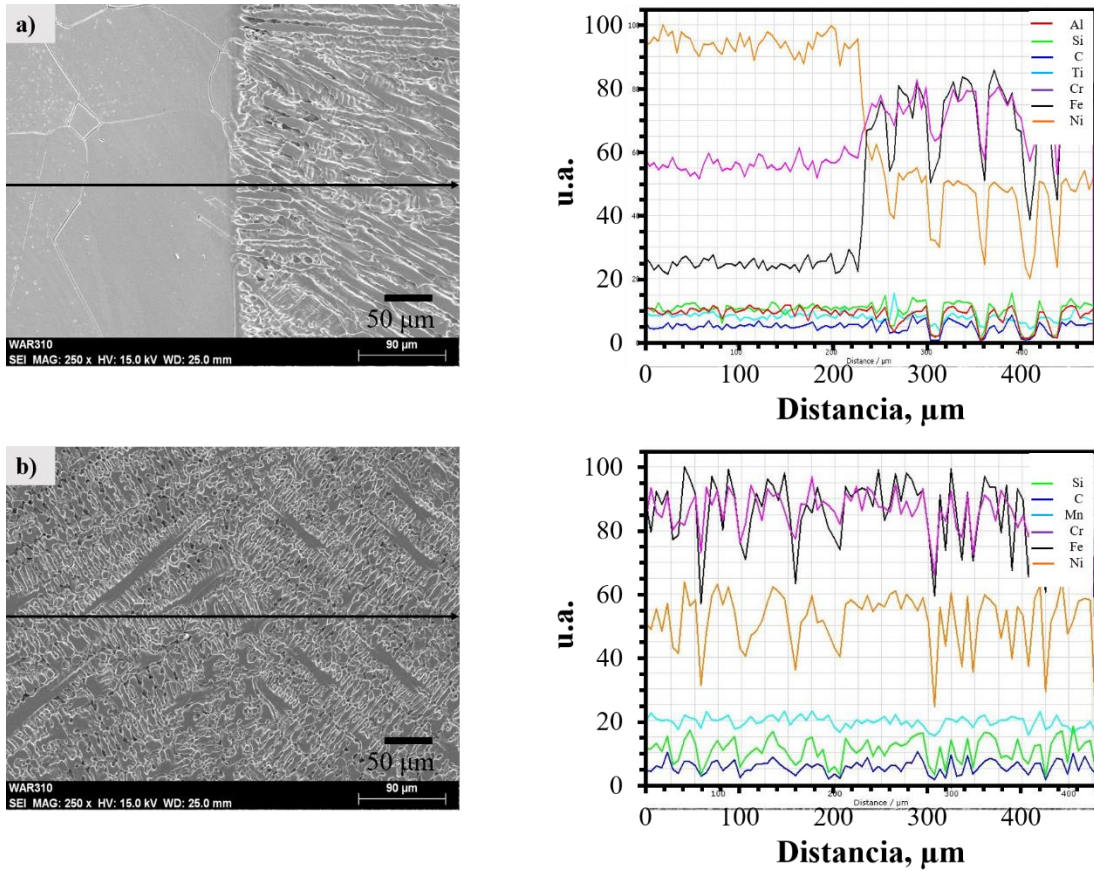


Figura 4. 28 Barrido lineal elemental en la interfase de la soldadura DF –310 a) ZATAT / MS y b) MS.

Al igual que las soldaduras DF – 310 y 100 – 310 la junta 300 – 310 mostró en las regiones interdendríticas formación de fases secundarias, como se puede ver en la Figura 4.30. Estas inclusiones aparentemente presentan mayor tamaño conforme en la dirección de corona → raíz, esto puede ser producto de la velocidad de enfriamiento. Otra característica que se puede observar en las Figuras 4.30 g) – i) es que la distribución de N, tiene zonas oscuras, que corresponden a la zona interdendrítica y en la cual se encuentran los nitruros de Ti [158], como se sabe el N es estabilizador de la fase austenita, en los aceros inoxidable, cuando la solución es saturada en N se tiende a formar Cr_2N en los límites de grano de las zonas interdendríticas cuando se somete a TT [157].

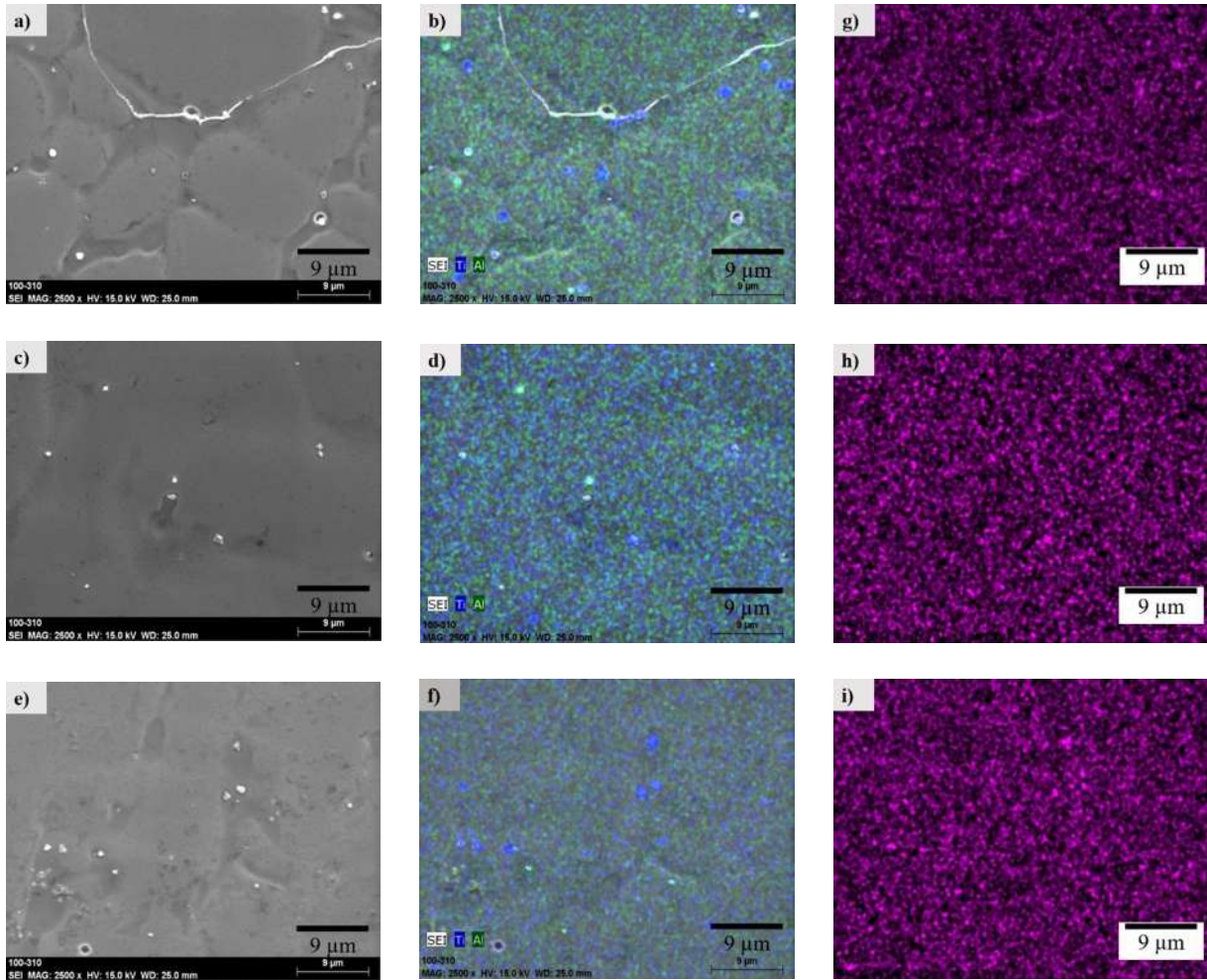


Figura 4. 29 Mapeo elemental Ti – Al de la soldadura 100 – 310 a) – b) corona, c) – d) centro y e – f) raíz, g) – h) distribución de N en los 3 niveles.

Se ha reportado que el Mn tiende a alojarse en el interior de las dendritas y por eso es importante analizar el coeficiente k del Mn para conocer si se cumple esta regla en estas soldaduras [47]. El cálculo del coeficiente k del Mn y Cr fue de 0.88 para la soldadura DF - 310. De acuerdo con la tasa de enfriamiento en la junta se esperaba que el coeficiente k de Cr fuera > 1 . Esto se puede atribuir a que el coeficiente de difusión de Cr en SS es de $1.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [159]. Al tener el Cr el valor de coeficiente $k < 1$ de puede concluir que tiene características de segregación y por lo tanto formar los carburos de Cr durante la solidificación [149]. Esto no se observó en las soldaduras 100 – 310 y 300 – 310 donde los valores del coeficiente k para el Cr y Mn resultaron mayores a 1. El fenómeno de segregación de Mn se ha reportado principalmente en aceros con alto contenido de Mn [160].

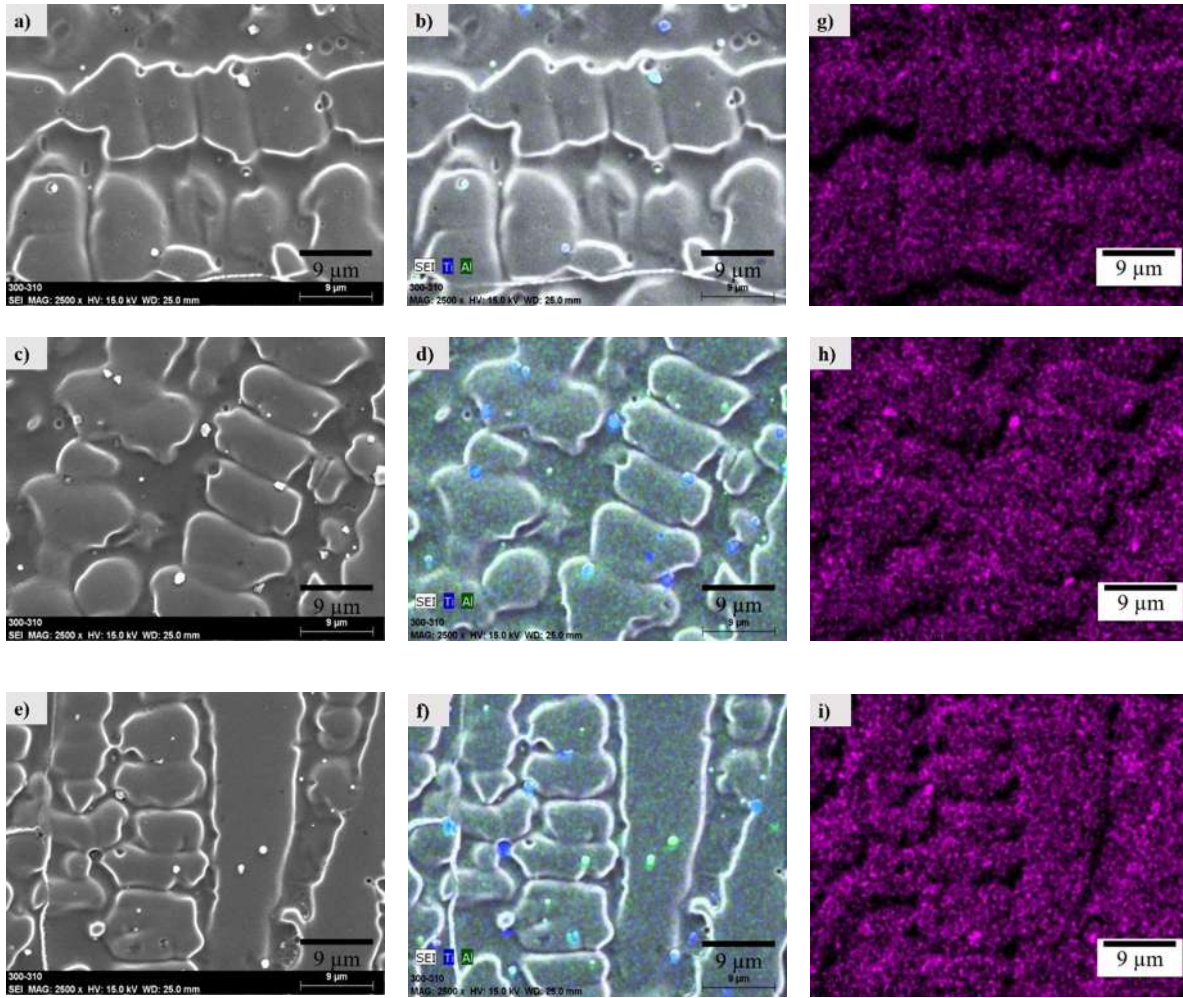


Figura 4. 30 Mapeo elemental Ti – Al de la soldadura 300 – 310 a) – b) corona, c) – d) centro y e – f) raíz, g – h) distribución de N en los 3 niveles.

4.4 Perfiles de microdureza de IN600.

4.4.1 Soldadura Inconel 600 de fabricación.

Se realizaron tres perfiles de microdureza Vickers a través de la sección transversal de la unión, como se muestra en las Figuras 4.31 a 4.33. En las Figuras 4.31 a), c) y e) se puede observar en los perfiles a lo largo de la ZAT (específicamente ZATAT), existe una reducción de los valores de microdureza Vickers respecto al IN600 en condición DF y el MS NiCrMo-3, el promedio de esta zona fue de 220 HV₁₀₀. Esta reducción puede deberse al crecimiento de grano, el incremento de la

solubilidad de Cr y C por efecto de la temperatura alcanzada en la soldadura o crecimiento de las fases secundarias como los carburos de Cr que se observaron en el IN600 DF (Figura 4.3 y 4.4) [45]. Lippold y colaboradores [1] señalan que ocurre una disminución en la dureza de la ZAT en materiales laminados en frío (CR). En este estudio el IN600 en la condición DF se recibió en el estado CR + recocido. Se observa en los perfiles de las Figuras 4.31 a), c) y e) que las fluctuaciones de los valores de microdureza en el MB DF y en la ZATBT son despreciables, a pesar de que en la ZR existe una reducción en el TGP esta reducción no influyó en la microdureza en de esta zona. Por otro lado, el promedio en la microdureza Vickers en el IN600 y el MS es de aproximadamente 250 HV₁₀₀ y 230 HV₁₀₀, respectivamente. Kourdani y colaboradores [45] encontraron una reducción en la microdureza en el MS NiCrMo-3 con respecto al MB de misma composición al MA ERNiCrMo-3 (IN625), producto del crecimiento de grano y del calor de aporte. Herrera y colaboradores [43] no encontraron en los perfiles de microdureza del MS un cambio significativo del valor promedio en la soldadura de IN600 en 3 pasadas, esto puede ser explicado por la conductividad térmica del MS que puede producir tamaños de grano similares sin importar el calor Q acumulado. En aleaciones base-Ni endurecidas por solución sólida (IN625) la formación de NbC ocasiona disminución de la dureza, aquí de acuerdo con los resultados de las Figura 4.22 existe la formación de este precipitado en grandes cantidades lo que pudo ocasionar esta reducción en el valor promedio de microdureza en el MS. Por ejemplo, en IN718 se tiene la presencia de la fase γ'' como endurecedora [161], de acuerdo al diagrama típico para el IN625 de la Figura 2.5, esta fase se puede presentar en periodos cortos de TT y a temperaturas de 550 a 750 °C. Esta formación de la fase γ'' no se pudo en las soldaduras del electrodo ERNiCrMo-3. En las Figuras 4.31 b), d) y f), al igual que en la soldadura DF – NiCrMo-3, se presentan los tres perfiles de microdureza Vickers que se realizaron en la sección transversal de la soldadura DF – 310. Estos perfiles muestran un nivel similar a través de la sección transversal, por lo que la unión no sufrió un endurecimiento o reblandecimiento, los mismos resultados se encontraron en la soldadura de Inconel 600 por láser [78]. Se cree que esto se debe a que la ZATAT y ZATBT se reduce en comparación con la ZATAT y ZATBT en el NiCrMo-3 debido a la cantidad de calor aportado durante la soldadura. El promedio de microdureza fue de 280 HV₁₀₀, 259 HV₁₀₀ y 264 HV₁₀₀ para el IN600 DF, el MS y ZATAT respectivamente. De acuerdo con los resultados de microdureza en el IN600 DF (260 HV₁₀₀) este incremento en 20 unidades puede ser causado por la formación y crecimiento de nuevos carburos de Cr, como ocurre en el TT de envejecido (Figura 4.9), que

producen un endurecimiento adicional al endurecimiento por solución sólida, dado que existe redistribución de elementos.

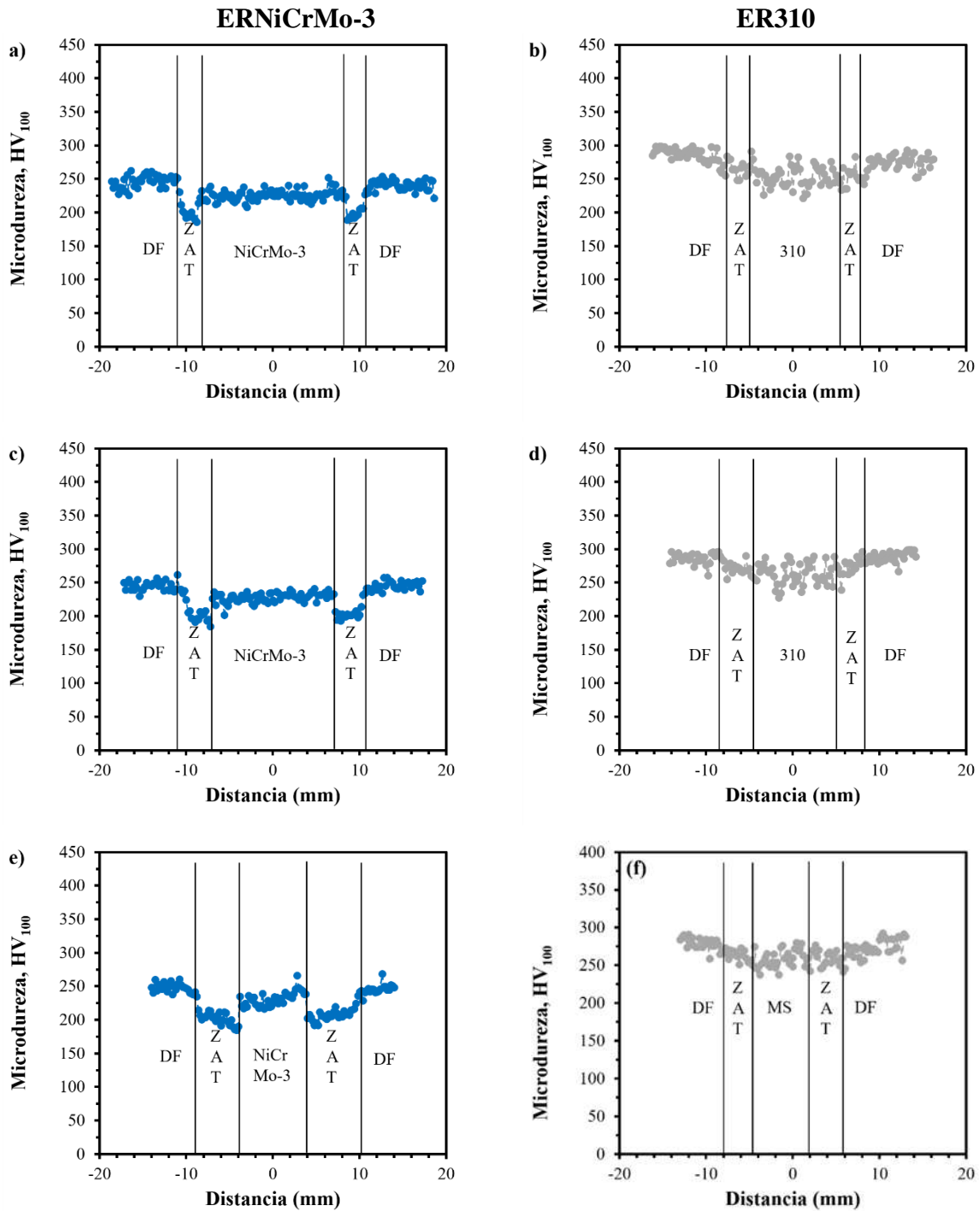


Figura 4. 31 Perfiles de microdureza en tres niveles: a) – b) lado de cara, c) – d) centro y d) – e) raíz de las soldaduras IN600 DF – IN600 DF.

4.4.2 Soldadura entre Inconel 600 de fabricación e Inconel 600 TT.

Los esfuerzos residuales, la distorsión sufrida después de soldar y otros aspectos que son indeseables en las uniones, pueden llegar a costar mucho dinero en corregirlo y/o reparar [66] y una vez que se corrige esto y se pone en operación; la duración en operación de estos elementos estructurales soldados (muchas veces se sueldan por medio de juntas de penetración completa), incrementa el deterioro de sus propiedades debido al daño operacional. Estas propiedades pueden ser mecánicas, como deformación y acumulación de esfuerzos y propiedades químicas como gradientes de composición por la formación de otras fases, muchas veces esos cambios ocurren en la ZAT de la unión por la diversidad de microestructuras que existen en ella [67, 68].

Para estudiar el efecto en las propiedades mecánicas de las soldaduras con TT o daño inducido, se realizaron perfiles de microdureza a lo largo de la sección de la junta. Los resultados se presentan en las Figuras 4.32 y 4.33. De acuerdo con los resultados obtenidos el valor de microdureza promedio aumentó entre un 16 % y 20 % en el IN600 DF (incluye ZATBT y MB), para la soldadura 100 – NiCrMo-3 respecto a la soldadura DF – NiCrMo-3. Además, el valor de microdureza en el MS en esta soldadura llegó en promedio a un valor promedio de 345 HV₁₀₀, en la cara de la soldadura y 365 HV₁₀₀ en el centro y raíz de la soldadura, este cambio se puede atribuir con respecto a la soldadura de DF – NiCrMo-3 por la menor probabilidad de la formación de la fase Laves y el carburo de Nb debido al coeficiente k obtenido. Este incremento puede ser comparado con el efecto de un tratamiento post soldadura (TPS), ya que como observaron Xu y colaboradores [162] cuando se da TPS, atribuyen que el incremento en la dureza y las resistencia a la tensión es producido por la formación de las fases γ' , γ'' y la fase δ . De acuerdo con el diagrama de la Figura 2.5 para la formación de la fase δ , se debe dar un TT de ~ 20 min. La fase δ no es deseable ya que afecta las propiedades mecánicas como por ejemplo disminuye la ductilidad y tenacidad a la fractura [163]. A una temperatura de 900 °C, durante el enfriamiento de la soldadura es un tiempo muy largo a una temperatura elevada, por lo que este endurecimiento no se puede atribuir a la formación de estas fases. Sin embargo, se cree que el endurecimiento que se obtuvo en los perfiles de la soldadura 100 – NiCrMo-3 de Figura 4.32 se genera por solución sólida, ocasionado por la solución de Nb en la matriz, ya que como se mencionó este tuvo coeficiente k más cercano a 1, en comparación al

obtenido en la soldadura DF – NiCrMo-3. Este mismo efecto también se puede observar en el MS en los resultados de la Figura 4.33 para la soldadura 300 – NiCrMo-3.

Por otro lado, los perfiles de microdureza de las soldaduras 100 – 310 y 300 – 310, se presentan en las Figuras 4.32 b), c) y d) y 4.33 b), c) y d) respectivamente. En estos perfiles se puede observar un comportamiento similar a la soldadura DF – 310 donde la dureza no presentó variación significativa a lo largo de la longitud examinada. En los gráficos se observan menores valores en promedio en comparación a las soldaduras donde se empleó el MA NiCrMo-3. En la soldadura 300 – 310 se observa un endurecimiento en comparación a las soldaduras DF – 310 y 100 – NiCrMo-3 esto puede ser atribuido a la velocidad de enfriamiento lo que produce granos más pequeños y reduce la difusión de elementos, además como se observó en las micrografías de la Figura 4.20 hubo estructuras celulares, dendríticas y equiaxiales más pequeñas produciendo un menor espaciado interdendrítico secundario (DAS), cuando el DAS disminuye resulta mayores propiedades mecánicas [153, 154]. Caso contrario ocurrió en la soldadura 100 – 310 donde los valores de microdureza fueron menores, aumento del DAS (Figura 4.20 e).

4.5 Comportamiento mecánico a la tensión y al impacto de las soldaduras.

4.5.1 Soldadura Inconel 600 de fabricación y soldadura entre Inconel 600 de fabricación e Inconel 600 TT.

La Figura 4.34 muestra el comportamiento típico $\sigma - \epsilon$ del IN600 y sus soldaduras, los resultados de RT y $\sigma_{y, 0.2\%}$. Los resultados mostrados en la Figura 4.34 a) para la soldadura DF – NiCrMo-3 pueden ser discutidos respecto al IN600 DF, aunque como se sabe en la soldadura se presentan más regiones donde existen diferentes propiedades y el comportamiento de una zona puede ser afectado por el comportamiento de la zona adyacente. En la soldadura DF – NiCrmo-3 el valor del límite de fluencia ($\sigma_{y, 0.2\%}$, 303 MPa) y la resistencia a la tensión (RT, 635 MPa) tuvieron una disminución respecto al MB, caso contrario ocurrió con la ϵ_t y elongación en el cual. La elongación total incrementó en aproximadamente un 11 % respecto al MB. Observando los resultados en la Tabla 4.6 el $\sigma_{y, 0.2\%}$ y RT se redujeron, respecto a la condición DF, de 515 MPa a 303 MPa y de 696 MPa

a 635 MPa respectivamente. La reducción del σ_y , 0.2% puede ser debido al tamaño de crecimiento de grano en la ZAT y MS.

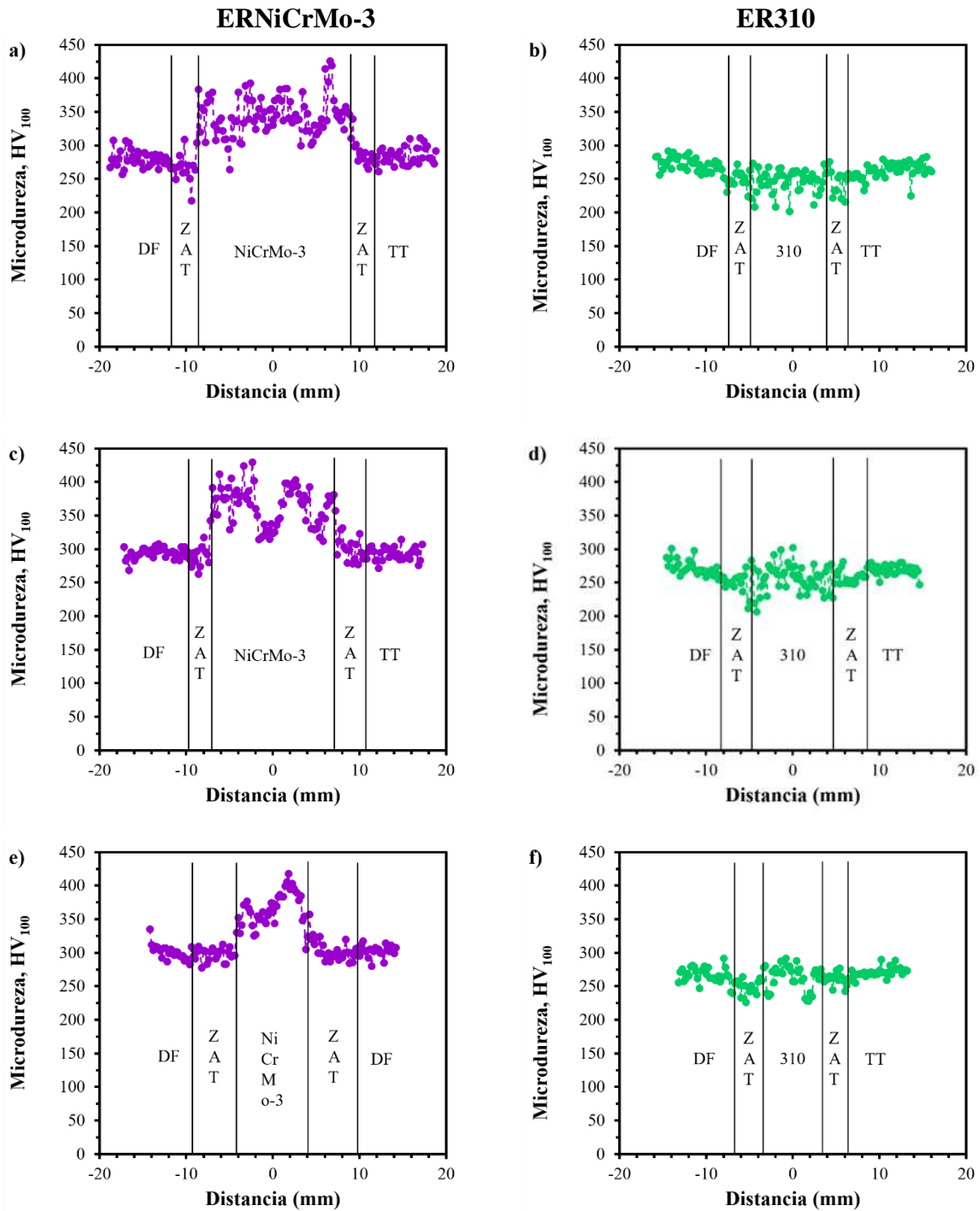


Figura 4. 32 Perfiles de microdureza en tres niveles: a) – b) lado de cara, c) – d) centro y d) – e) raíz de las soldaduras IN600 DF – IN600 TT 100 h.

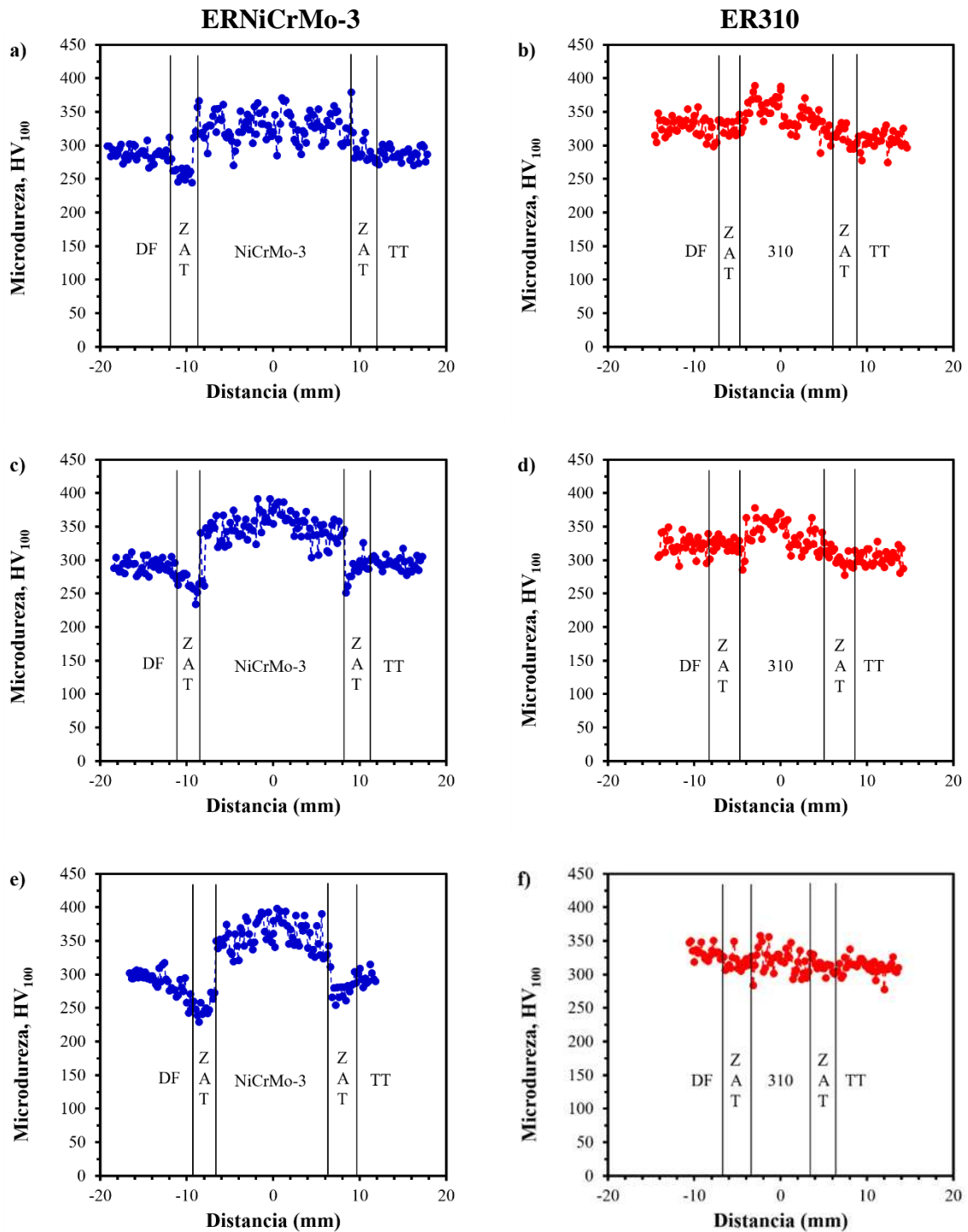


Figura 4. 33 Perfiles de microdureza en tres niveles: a) – b) lado de cara, c) – d) centro y d) – e) raíz de las soldaduras IN600 DF – IN600 TT300 h.

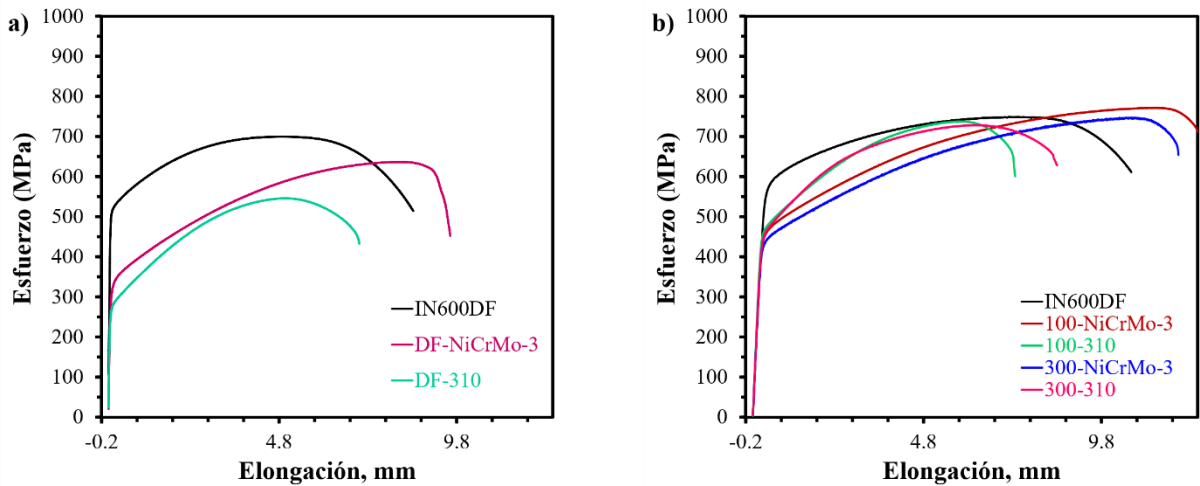


Figura 4. 34 Curvas típicas del ensayo de tracción uniaxial en soldaduras de IN600 a) DF – DF y b) DF – TT.

Tabla 4. 6 Comportamiento mecánico de las soldaduras.

Condición	$\sigma_{y,0.2\%}$ (MPa)	RT	Energía absorbida (MJm ⁻³)	F_{gy} (N)	σ_{gy} (MPa)	n_1	n_2	n_3
IN600 DF	515 ± 6.5	711 ± 21	----	----	----	----	----	----
DF –NiCrMo-3	303 ± 17	635 ± 25	24.35 ± 1.53	3104	423	----	----	----
DF – 310	304 ± 43	558 ± 15	25.27 ± 1.53	5255	491	----	----	----
100 –NiCrMo-3	437 ± 12	770 ± 15	13.39 ± 1.46	4292	401	----	----	----
100 – 310	438 ± 26	724 ± 25	17.93 ± 3.4	2734	255	----	----	----
300 –NiCrMo-3	432 ± 31	746 ± 30	8.63 ± 0.61	3426	320	0.0747	0.1309	0.3158
300 – 310	440 ± 10	725 ± 7	9.84 ± 1.05	5112	477	0.0891	0.1288	0.2773

Por otro lado, en la soldadura DF – 310 se observó disminución en el $\sigma_{y,0.2\%}$ y RT respecto al IN600 DF. La reducción en el $\sigma_{y,0.2\%}$ y RT fue de 515 MPa a 304 MPa y de 711 MPa a 572 MPa, respectivamente. En la Figura 4.34 se observan dos comportamientos diferentes en la zona plástica, el primero con un rápido aumento desde $\sigma_{y,0.2\%}$ a RT, este comportamiento se atribuye a la gran cantidad de precipitados en el interior del MS NiCrMo-3, lo que confiere en la soldadura un endurecimiento por deformación mayor que el IN600 DF [1]. El endurecimiento se debe a la dificultad de las dislocaciones para frenar o atravesar estas partículas. El segundo comportamiento lo presenta la soldadura DF – 310 en el cual la velocidad de cambio en la zona plástica de $\sigma_{y,0.2\%}$ y RT es menor, esto de acuerdo con los resultados de la metalografía es por la menor cantidad de fases secundarias encontradas.

En general, las aleaciones endurecidas por solución sólida pueden mantener las mismas propiedades del MB en la condición de soldadura, estas aleaciones pueden ser puestas en servicio inmediatamente después de ser soldadas [1]. Como resultado de la soldadura en las juntas de IN600 DF con IN600 TT se observó un incremento en cuando a RT y elongación para las soldaduras donde se empleó el MA NiCrMo-3 con respecto a las soldaduras DF y el IN600 DF, estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos de microdureza en la que para estas soldaduras la dureza incrementó en el MS. La segregación durante la solidificación puede reducir el endurecimiento por solución sólida, pero este puede ser compensado por la formación de segundas fases que se forman inter dendríticamente para dar endurecimiento [1]. En las soldaduras TT hubo menor segregación de acuerdo con los resultados de los coeficientes k , por lo tanto, las propiedades mecánicas en estas soldaduras mejoraron. Estos resultados se encuentran por encima de los requerimientos mínimos para la aplicación en intercambiadores de calor de acuerdo con la ASTM B163-18 [164] y ASTM B516-03 [165] que señalan que al menos el $\sigma_{y, 0.2\%}$ debe ser 241 MPa y la RT de 552 MPa, se menciona esto recordando que una de las aplicaciones del Inconel 600 es en tubos de intercambiadores de calor en la industria del gas y petróleo. Por otro lado, con la norma china GB50236-2011 [166] que indica que la soldadura de níquel y sus aleaciones debe cumplir con las propiedades estándar mínimas del MB en condición de recocido y en condición de solución sólida, de igual manera se superan las condiciones de acuerdo con lo establecido en ASTM B168-01 [167].

En la Figura 4.35 se presenta el modelado el comportamiento $\sigma_v - \varepsilon_v$ para las soldaduras de IN600 DF – IN600 TT por 300 h, empleando la ecuación R - O, se observa que el modelo R – O es útil de usar para materiales disimiles. El valor del n_i se presentan en la Tabla 4. 6. De acuerdo con los resultados el valor del exponente n_1 para la soldadura 300 – 310 es mayor, esto podría indicar que durante el inicio de la deformación plástica en el acero inoxidable (MS) es más difícil romper las distancias interatómicas para pasar el límite elástico, además de que el endurecimiento hasta la deformación de 0.036 se rige por mayor deslizamiento de dislocaciones ya que en esta soldadura se presenta menor cantidad de fases secundarias lo que le permite a las dislocaciones desplazarse libremente a través de los granos. Los exponentes n_2 y n_3 para la soldadura 300 – NiCrMo-3 son mayores debido al fenómeno de precipitación de fases secundarias, el deslizamiento de

dislocaciones y el almacenamiento de las mismas es mayor en la soldadura con mayor precipitación.

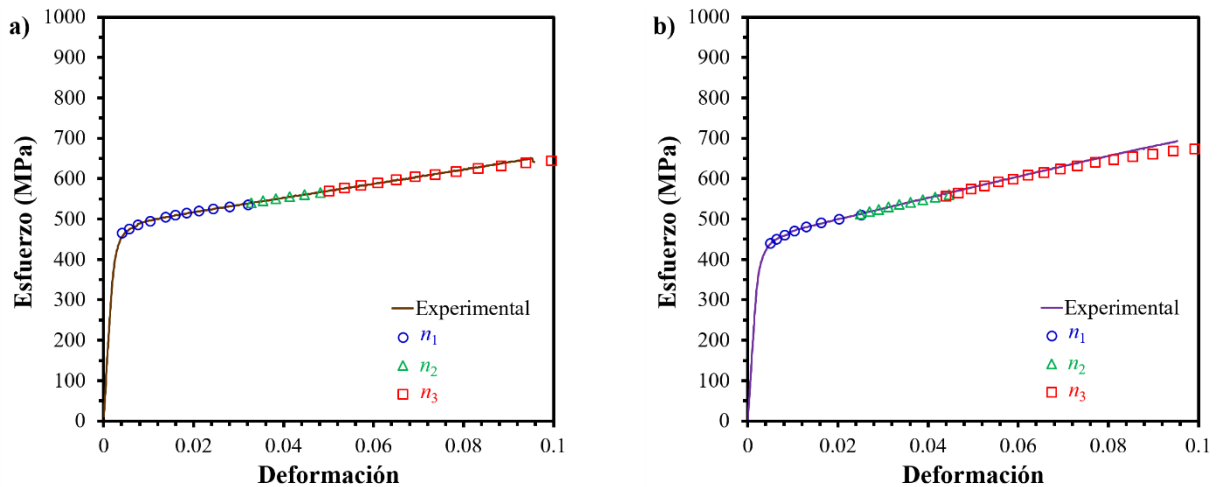


Figura 4. 35 Modelo R-O aplicado a las soldaduras de IN600 DF – IN600 TT de 300 h con un % $\epsilon_p = 10\%$ a) 300 – NiCrMo-3 y b) 300 – 310.

4.5.2 Ensayo de impacto Charpy instrumentado.

Se realizaron ensayos de resistencia al impacto Charpy con péndulo instrumentado en las soldaduras de IN600. En la Figura 4.36 a) se observa el comportamiento de las muestras soldadas DF – DF y la forma de las curvas obtenidas tienen un comportamiento de una curva tipo C de acuerdo con la norma ASTM E2298-18 [113]. La energía absorbida de la Tabla 4.6 se determinó con el área bajo la curva de la Figura 4.36. Esta forma en la curva es característico de una fractura totalmente dúctil. En la Figura 4.36 a) se observa que la fuerza de cedencia (F_{gy}), la fuerza máxima (F_{max}) y la fuerza de propagación inestable de la grieta (F_a) son mayores para la curva de la soldadura DF – NiCrMo-3, esto por la es causado por efecto de las fases secundarias. Mientras que en la Figura 4.36 b) el comportamiento de las curvas tiene una forma de tipo B de acuerdo a la estándar ASTM E2298-18. Esta forma tipo B corresponde a un modo mixto de fractura (transición de dúctil a frágil). Los valores de F_{max} y F_{gy} fueron mayores en las soldaduras 100 – 310 y 300 -310. Este aumento, en comparación con las soldaduras 100 – NiCrMo-3 y 300 – NiCrMo-3, se puede relacionar con la menor dureza que se presentó en estas uniones. Para el cálculo del esfuerzo dinámico de cedencia (σ_{gy}) se utilizó la siguiente fórmula [168, 169]:

$$\sigma_{yd} = \frac{2.99F_{gy}W}{B(W - a_0)^2} \quad (4.8)$$

Donde W y B corresponden al ancho y al espesor de la probeta respectivamente. La longitud inicial de la grieta a_0 , es la dimensión de la entalla de la probeta en V (2 mm) y F_{gy} es la fuerza de cedencia obtenida de las curvas esfuerzo-tiempo (Figura 4.36). Como se puede observar en la Tabla 4.6 la energía absorbida de las soldaduras disminuye en las soldaduras TT para ambas condiciones. Por otro lado, el esfuerzo σ_{gy} presenta valores mayores al $\sigma_{y, 0.2\%}$, esto puede ser por la velocidad de deformación en el ensayo de tracción.

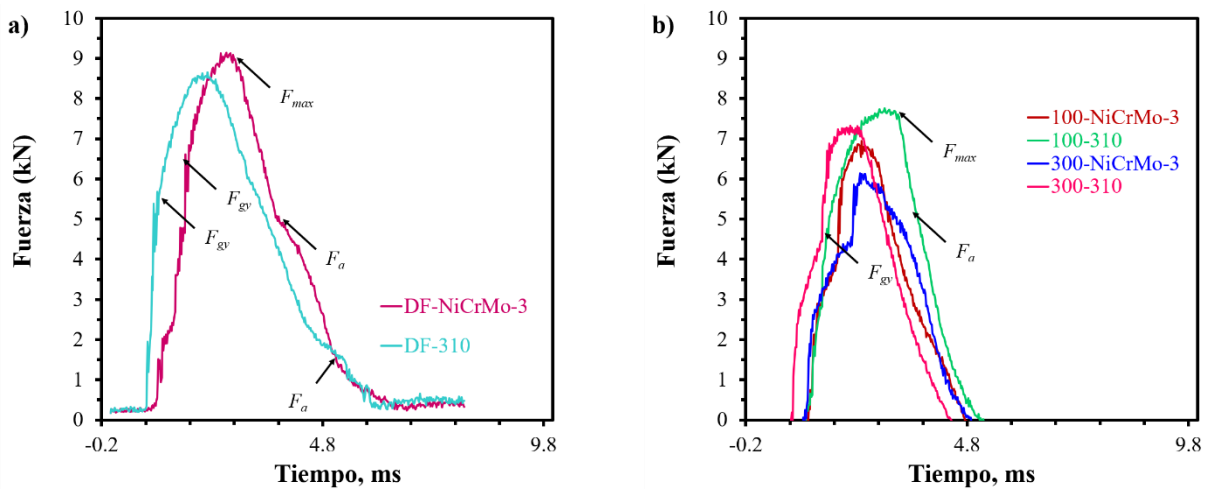


Figura 4. 36 Curvas fuerza - tiempo obtenidas del ensayo de impacto Charpy instrumentado para soldaduras de IN600 a) DF – DF y b) DF – TT.

4.5.3 Fractografía de especímenes de tensión.

En la Figura 4.37 se presenta las micrografías de las fracturas de las soldaduras de IN600. Las fracturas fueron extraídas de la zona de falla la cual ocurrió en el MS en todas las soldaduras. El que haya ocurrido en el MS es causado por la precipitación de fases secundarias, las cuales pueden fungir como concentradores de esfuerzos, y segregación de elementos (soldaduras con MA ERNiCrMo-3) produciendo zonas con menor resistencia. Mientras que para las soldaduras con electrodo ER310 es por efecto del acero inoxidable que tiene menores propiedades mecánicas en comparación con el IN600.

Como se puede observar en las imágenes de la Figura 4.37 en las soldaduras donde se utilizó NiCrMo-3 como material de aporte presentaron la formación de micro huecos. Estos micro huecos se observa presentan diferentes diámetros, presentando mayor diámetro en la soldadura DF – NiCrMo-3 y disminuyendo en la soldadura 300 – NiCrMo-3 y el menor diámetro se observa en la soldadura 100 – NiCrMo-3 se cree que este cambio en el diámetro de los micro hoyuelos es causado por la mayor plasticidad mostrada en las soldaduras. Los primeros micro hoyuelos iniciaron en las fases secundarias presentes, cuando el esfuerzo fue menor a la resistencia de las partículas estas actuaron como nucleadores de los micro hoyuelos. Se puede observar en las micrografías de la Figura 4.37 la formación de huecos más grandes y que en su interior tienen hoyuelos muy finos, este mecanismo resulta de la existencia de un gran esfuerzo cortante [170].

Los mecanismos que producen la falla a nivel micrométrico son la coalescencia de microgrietas, la formación de canales en los hoyuelos y el esfuerzo cortante. Como conclusión se puede decir que las soldaduras con MA NiCrMo-3 presentan una falla tipo dúctil, representada por la formación de micro huecos y la forma de fractura tipo copa – cono [171]. Varios autores [50, 172] concuerdan que cuando ocurre la falla en el IN625 es causado por la segregación de Mo en la zona interdendrítica, en este proyecto de investigación se observó la segregación de Mo, en el cálculo del coeficiente k . La segregación de Mo y Nb produce grandes cantidades de fases secundarias que funcionan como concentrador de esfuerzos, por tal motivo producen la falla rápidamente en estas soldaduras.

Sin embargo, en las soldaduras donde se empleó MS 310 se observan grandes grietas en el interior de la falla, las cuales están rodeadas por micro huecos. Este tipo de fractura es conocida como cuasi clivaje, ya que presentó la formación de micro huecos y muy poca reducción de área formando la proyección copa – cono. Este fenómeno ha sido observado en los aceros de alta resistencia y de aplicación en el gas y petróleo, es causado por la absorción de H^+ [173].

NiCrMo-3

310

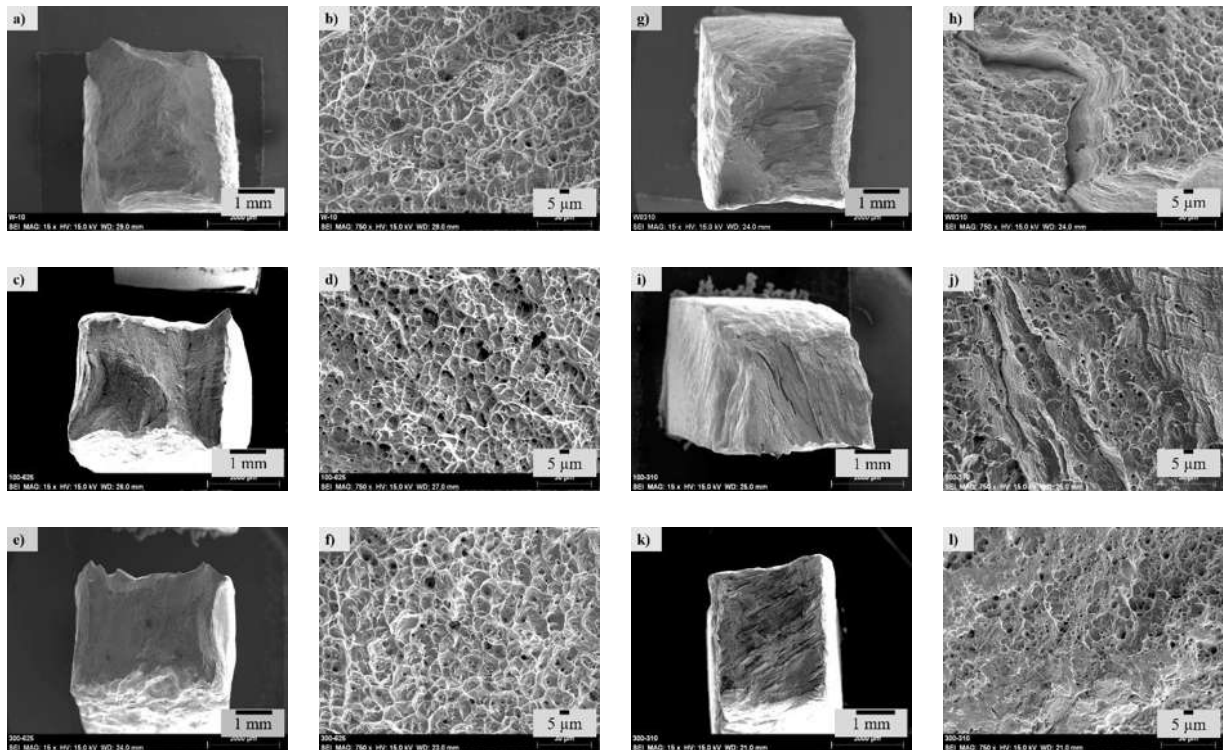


Figura 4. 37 Fractografía de las superficies de falla en el ensayo de tracción de las soldaduras a) – b) DF – NiCrMo-3, c) – d) 100 – NiCrMo-3, e) – f) 300 – NiCrMo-3, g) – h) DF – 310, i) – j) 100 – 310 y k) – l) 300 – 310.

4.6 Caracterización electroquímica de las soldaduras.

La caracterización electroquímica se realizó en soldaduras en el perfil mostrado en la Figura 4.1, este perfil fue dividido en dos secciones al centro del cordón de soldadura y se caracterizó lado por lado. Por tal motivo los resultados que se analizarán en las siguientes secciones tendrán dos gráficos por Figura, uno para cada lado de la soldadura que incluirá ZATAT, ZATBT, MS e IN600 DF.

4.6.1 Corrosión intergranular y grado de sensibilización.

El GDS es afectado por la textura y el tamaño de grano, la distribución del tamaño de grano, el proceso de fabricación, la soldadura y tratamiento térmico y la concentración de Cr [140, 145, 174]. El uso del H_2SO_4 en la solución, fue para proporcionar pasividad a los granos y a los límites de los

granos durante el escaneo de activación [175], mientras que el KSCN actuó como des pasivador durante el barrido de reactivación y dondequiera que hubiera un sitio anódico en el límite del grano que rompiera la pasividad [108], ya que la película pasiva sobre el sitio anódico o la región empobrecida en Cr se disuelve fácilmente durante la disminución del potencial [175].

En la Figura 4.38 se presentan los resultados de la prueba DL-EPR para las soldaduras de IN600. La Figura 4.38 a) corresponde a la soldadura DF – NiCrMo-3 para ambos lados de la unión. Como se puede observar, existen dos GDS diferentes en la junta DF – NiCrMo-3, esto es causado por el grado de des - alineación durante la soldadura, como se pudo observar en la Figura 4.18. La I_r de cada lado fue de 7.45467×10^{-5} y $3.45123 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$ y la I_a fue de 0.005669 y $0.004927 \text{ Acm}^{-2}$. En promedio la variación en el GDS fue de 1 %, resultando que el lado que menor GDS tuvo señalado con la flecha (~ 0.5 %) y el lado adyacente tuvo un GDS de 1.5 %. Como se sabe la diferencia en concentración entre el grano y la frontera de grano aceleran la corrosión intergranular (CIG) y este ataque se genera por la disponibilidad de sitios anódicos en la límite de grano [175]. Existen diferentes límites reportados para diferenciar un material sensibilizado de uno no sensibilizado (5 % y 1%) [138, 175]. Considerando el más estricto se observa que un lado de la unión DF – NiCrMo-3 presenta sensibilización mientras que el otro lado no, y como ya mencionó se debe a la desalineación que provocará el ancho de la ZAT incremente y por lo tanto la ZATAT y por lo tanto mayor crecimiento de granos aumente lo que da lugar a crear mayor CIG, en la Tabla 4.7 se presentan los resultados del GDS de las soldaduras en la Tabla se indica si presentó sensibilización (S) o no (NS) de acuerdo con el 1 %.

Tabla 4. 7 GDS (%) de las soldaduras de IN600.

	DF – 310*	DF- NiCrMo- 3*	100 - 310DF	100 - 310TT	100 - NiCrMo3- DF	100 - NiCrMo3- TT	300 - 310DF	300 - 310TT	300 - NiCrMo3- DF	300 - NiCrMo3- TT
GDS	1.058	1.049	0.627	1.504	1.213	1.091	0.769	0.093	0.728	0.391
σ	± 0.333	± 0.248	± 0.061	± 1.196	± 0.415	± 0.242	± 0.096	± 0.024	± 0.157	± 0.085
S	S	S	NS	S	S	S	NS	NS	NS	NS

*Promedio de ambos lados.

En la Figura 4.38 b) se muestran las curvas típicas de la soldadura 300 – DF, comparado con la soldadura DF – NiCrMo-3 esta condición presentó mayor GDS para ambos lados de la soldadura,

aunque las soldaduras presentan menor cantidad de precipitados en el MS, parece ser que el contenido de Cu y Mn no tienen algún efecto en el GDS. Es importante resaltar que esta unión mostró tener homogeneidad microestructural ya que como se puede ver en el gráfico I_r e I_a son muy similares en ambos lados además de que la zona de pasivación tuvo el mismo $\Delta V = 0.3$ V y el mismo valor de densidad de corriente.

En la Figuras 4.38 c y d) se presentan los resultados de las soldaduras 100 – NiCrMo-3 y 100 – 310, respectivamente. Estas uniones presentaron S en ambos lados de la unión (lado DF y lado TT). El mayor GDS entre estos 4 lados se mostró en el lado 100 – 310TT, ya que como se observa en la Tabla 4.7, el valor obtenido fue de 1.5 %, esto puede atribuirse a la formación de la región pasiva, la cual presenta una densidad de corriente de pasivación (I_p) desplazada a la derecha de la gráfica, lo cual puede ser un indicativo de que la capa pasiva presenta menor homogeneidad y por lo tanto es menos resistente (Ver Figura 4.38 d). Este fenómeno en el desplazamiento de la I_p de la zona de pasivación ocurre de igual forma en la soldadura 100 – NiCrMo-3 lado TT que tuvo una diferencia con respecto al lado DF de $1.6 \mu\text{Acm}^{-2}$, una película más protectora se cree es formada cuando en la zona de pasivación la salida de corriente disminuye. Como se puede observar en los gráficos de las Figuras 4.38 a), b), e) y f) los valores de I_p son muy similares, cuando esto sucede la S ocurre por concentración del des pasivador, en este caso el KSCN, [108].

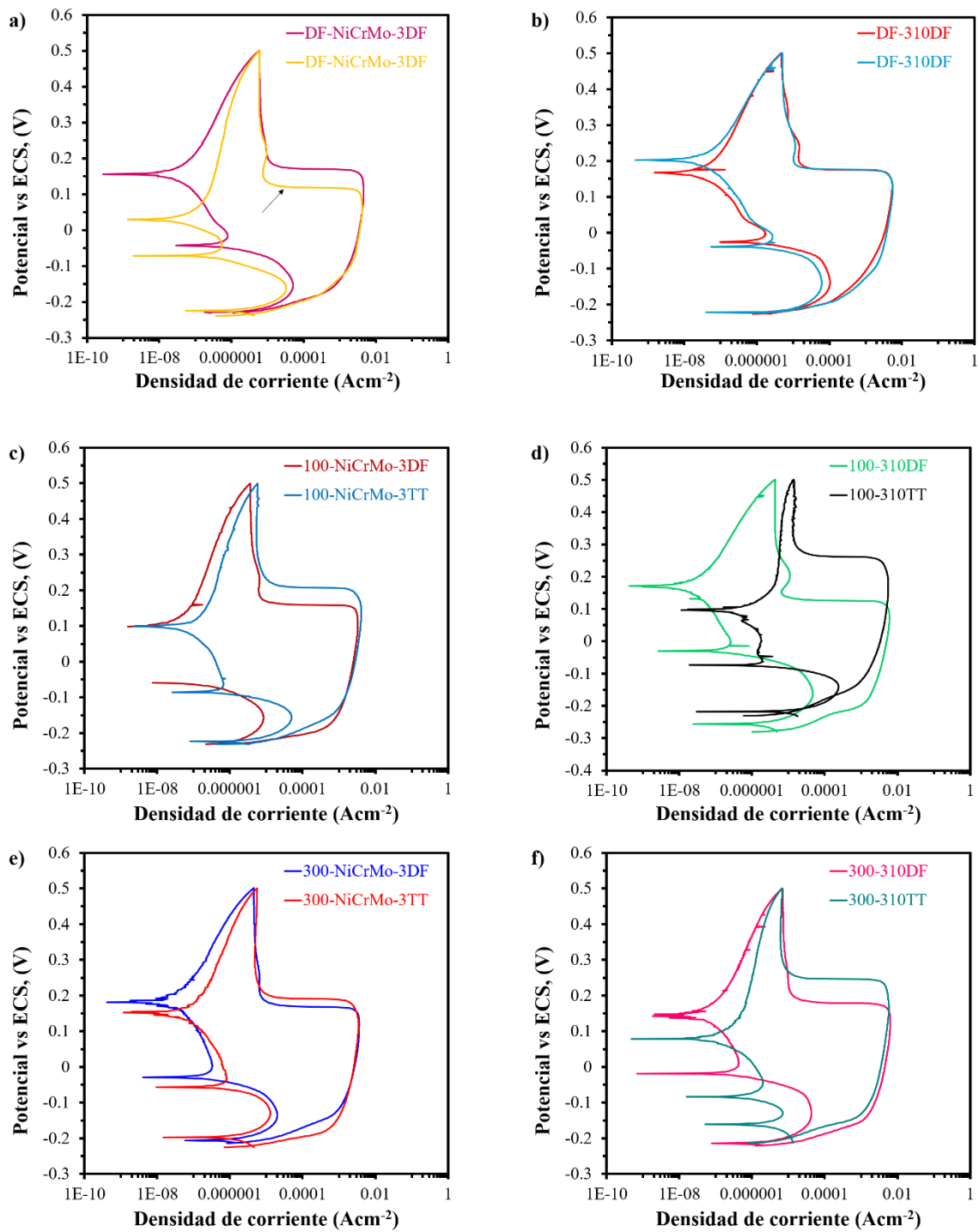


Figura 4. 38 Curvas de polarización potenciocinética de las soldaduras a) DF – NiCrMo-3, b) DF – 310, c) 100 – NiCrMo-3, d) 100 – 310, e) 300 – NiCrMo-3 y f) 300 – 310.

Las Figuras 4.38 e) y f) exhiben los resultados del ensayo DL - EPR para las uniones 300 – NiCrMo-3 y 300 – 310 respectivamente. En comparación a las soldaduras anteriores, en estas uniones no se manifestó S, parece que aquí el papel más importante microestructuralmente hablando es la solución sólida del Ni con sus elementos aleantes y el porcentaje de dilución obtenido. Podemos concluir que las salidas de corrientes de estas condiciones fueron tan bajas que la película pasiva formada fue resistente.

Aunque en algunas soldaduras se ha encontrado que la cantidad de calor aportado produce mayor GDS, en los resultados obtenidos en esta investigación no parece ser el principal factor en los valores de GDS, ya que las soldaduras con MA NiCrMo-3 para los diferentes calores de aporte mostrados en la Tabla 4.1, la que presentó mayor GDS fue la de menor aporte de calor, por tal razón se cree que la principal diferencia en el GDS es por el porcentaje de dilución obtenido (ver Tabla 4.1). Caso contrario se presenta en las soldaduras con MA 310 en donde el calor aportado si parece influir en el GDS, como se puede ver en las soldaduras DF – 310 y 100 – 310.

Por otro lado, de acuerdo con los resultados de la Tabla 4.7 y de la Figura 4.38 las soldaduras tuvieron un menor GDS comparado con el IN600 DF (~ 2.42 %), esto podría ser explicado por el gradiente de composición que hay en la soldadura, como por ejemplo el MS tiene mayor cantidad de Cr, Mo y Nb en comparación al IN600 DF, estos elementos le confieren resistencia a la corrosión en las aleaciones base – Ni [143, 176]. Además la difusión del mismo Cr y C por efecto de la temperatura en la soldadura, restaura la concentración de estos elementos en la matriz [38]. Los cambios en los tipos y la distribución del carburo Cr que tienen lugar dentro de las soldaduras de aleación de níquel dependen fundamentalmente tanto de la cantidad total de calor Q de la soldadura y de la velocidad de enfriamiento en cada zona (es decir, la ZF, la ZAT y el MB) en el desplazamiento de la fuente de calor [87].

4.6.2 Resistencia a la corrosión localizada por picadura en agua de mar.

El Inconel 600, el NiCrMo-3 y el acero inoxidable 310 son aleaciones que se pasivan cuando están inmersos en agua de mar. En las series galvánicas el IN600 es el más activo de los 3 (potencial más negativo) seguido del acero inoxidable 310 y por último el IN625 [177]. La Figura 4.39 muestra

las curvas de polarización potenciodinámica en agua de mar a temperatura ambiente de las condiciones soldadas y la Figura 4.40 presenta las micrografías en MO de algunas superficies después del ensayo de polarización. De acuerdo con la Figura 4.39 todas las muestras exhiben una zona de pasivación, esta zona de pasivación de acuerdo a su amplitud acelerará o retardará la formación de la picadura. Se puede observar la formación de la picadura después de la zona pasiva (en donde la salida de corriente es constante). Por otro lado, se puede observar en las Figuras 4.39 a), b), c) y f) que antes de formarse la picadura estable, hubo pequeñas zonas donde se formaron picaduras metaestables, ya que se pasivaron después de una pequeña salida de corriente, las picaduras metaestables están delimitadas por la elipse de color rojo. Es posible que en las Figuras 4.39 a), b) y f), la picadura metaestable no haya vuelto a formar una capa pasiva resistente, provocando que esta rompiera y/o dejará la zona empobrecida de Cr alrededor de ella, por lo que daría lugar a que esta crezca y sea estable o a un gradiente de composición que dará lugar a la formación de una nueva picadura. Se puede observar que la velocidad de corrosión en la zona pasiva aumenta en las soldaduras en el lado DF a excepción de la soldadura 100 – 310 (Figura 4.39 d). La densidad de corriente en la zona pasiva fue de $\sim 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$, mientras que en la soldadura 100 – NiCrMo-3 la densidad de corriente fue de $6.5 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$. Como se puede observar en la Figura 4.39 la zona de pasivación de las soldaduras donde se empleó el MA NiCrMo-3 es más amplia en comparación las que se usó 310. A pesar de que el electrodo 310 tiene más Cr en su composición (en un $\sim 15\%$ más), este no se encontró en toda la superficie debido a que segregó en la zona interdendrítica lo que originó un empobrecimiento en el centro de las dendritas ($k_{Cr} = 0.88$), mientras que para las soldaduras NiCrMo-3 este empobrecimiento fue menor ya que se tuvo un valor $k_{Cr} = 0.90$ que fue compensado con disminución en la segregación de Nb y Mo. Al existir este empobrecimiento de Cr en la matriz, hace que estos sitios sean propensos a la corrosión por picadura [139]. Además, esta segregación de Cr promoverá la formación de carburos tipo $M_{23}C_6$, los cuales son más perjudiciales en la RCLPP y la resistencia a la corrosión intergranular (RCIG).

La resistencia a la corrosión localizada por picadura (RCLPP) en agua de mar fue medida por medio de pruebas de polarización potenciodinámica. La RCLPP se calculará como la diferencia entre el potencial de picado (E_p) en donde se forma una picadura estable y que llega a una salida de corriente de $\sim 100 \mu\text{m}$ y el E_{corr} . Para mayor visualización se presenta esta diferencia de cada condición en la Tabla 4.8. Por lo que se observa en las Figuras 4.39 c), d), e) y f) de las soldaduras

de IN600 DF – IN600 TT, existe una mejora en la RCLPP en el lado TT, en comparación con el lado DF. El E_p está en potenciales más elevados, y como se ve en la Tabla 4.8 el valor de ΔE fue mayor en estas condiciones. Como se observa en la Tabla 4.8 el E_{corr} se mantuvo casi constante en todas las condiciones ya que solo hubo una reducción de 20 mV en la 100 – NiCrMo-3DF con respecto al IN600 DF ($E_{corr} = -0.2507$ V). Como se observó en los resultados de DL-EPR de la sección 4.6.1 el GDS en las soldaduras 100 – NiCrMo-3 y 100 – 310 el menor GDS se obtuvo en los lados DF, a pesar de que son diferentes medios de ensayo se puede establecer una correlación que a mayor RCIG mayor RCLPP. En estas dos condiciones no fue posible ver esta relación. Por otro lado, en la Figura 4.15 b) se mostró la RCLPP para el MB y los TT de 100 y 300 h, estas condiciones presentaron ΔE de 0.4873 ± 0.014 V para la condición DF, mientras que el TT de 100 h mostró un ΔE de 0.573 ± 0.036 V y la condición de 300 h un ΔE de 0.5412 ± 0.028 V, comparando estos resultados con las soldaduras de acuerdo a la Tabla 4.8, que la RCLPP mejoró después del proceso de soldadura en comparación al IN600 DF, esta mejora puede ser debido a la composición de los MA.

Se puede observar en las imágenes de MO de la Figura 4.40 que existió la formación de muchas picaduras de tamaño micrométrico en el IN600 DF y en las soldaduras, pero se presentó la mayor densidad de picaduras en el IN600 DF. Estas micrografías demuestran lo mencionado y confirma los resultados obtenidos. De acuerdo con la bibliografía consultada, en la referencia [72] se menciona que el proceso de soldadura dio lugar a la disolución de fases secundarias generadas por el envejecido del material, cómo se muestra en los resultados de esta investigación existe el fenómeno de recuperación de zonas empobrecidas de Cr en las uniones estudiadas, lo que le provee mayor resistencia a la corrosión localizada en las uniones en comparación a la IN600 DF e IN600 TT.

Tabla 4. 8 Resultados de la diferencia entre $E_p - E_{corr}$ (ΔE) en agua de mar a 25 °C.

	DF – 310	DF – NiCrMo-3	100 – 310DF	100 – 310TT	100 – NiCrMo-3DF	100 – NiCrMo-3TT	300 – 310DF	300 – 310TT	300 – NiCrMo-3DF	300 – NiCrMo-3TT
ΔE , V	0.5627	0.5347	0.4523	0.4909	0.6132	0.6736	0.5062	0.4970	0.5080	0.5260
σ	0.0238	0.0449	0.0210	0.0250	0.0140	0.0012	0.0309	0.0412	0.0390	0.0233
E_{corr} , V	-0.2523	-0.2716	-	-	-0.2729	-0.2686	-	-	-0.2558	-0.2504

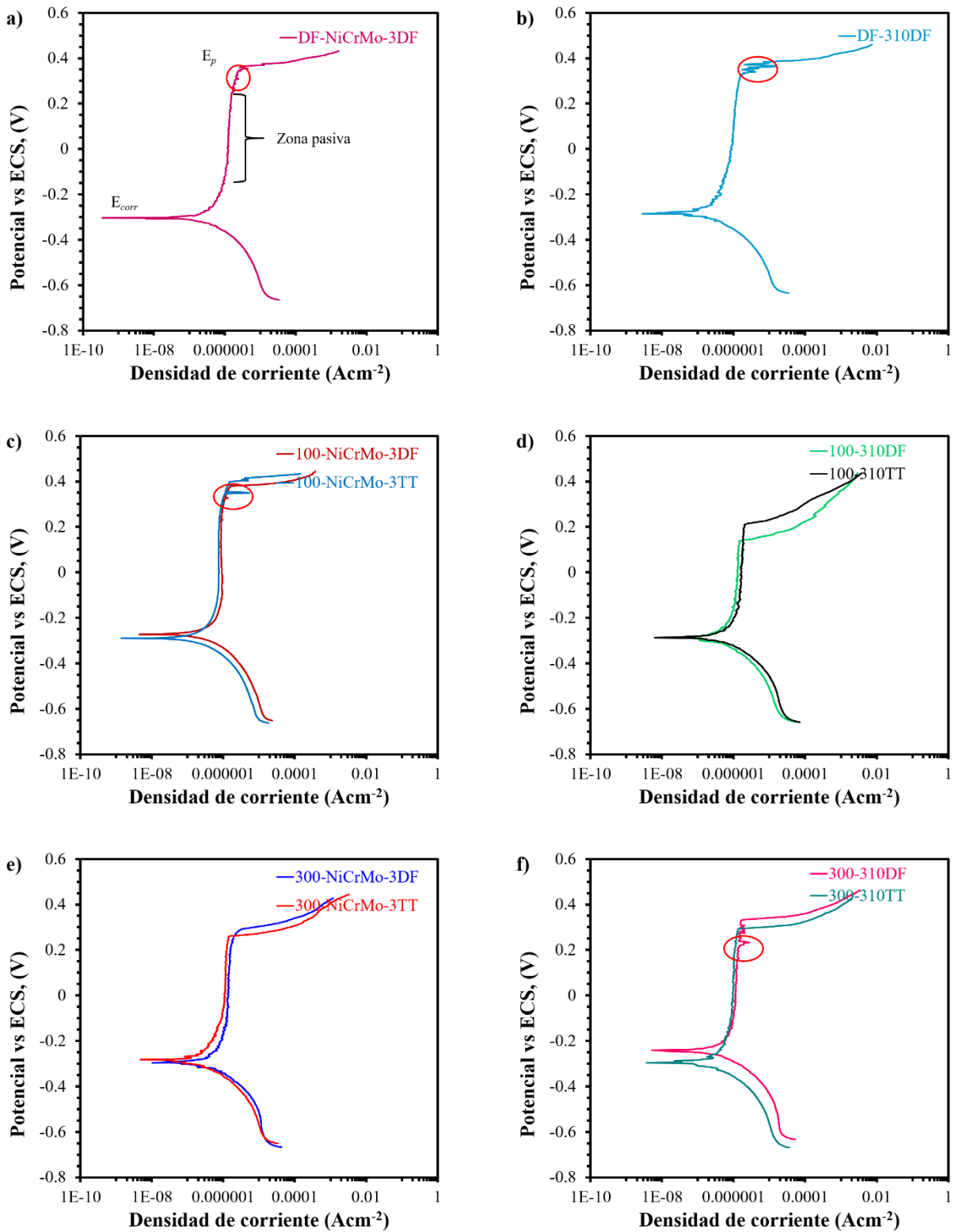


Figura 4. 39 Curvas de polarización potenciodinámica en agua de mar natural a 25 °C de las soldaduras a) DF – NiCrMo-3, b) DF – 310, c) 100 – NiCrMo-3, d) 100 – 310, e) 300 – NiCrMo-3 y f) 300 – 310.

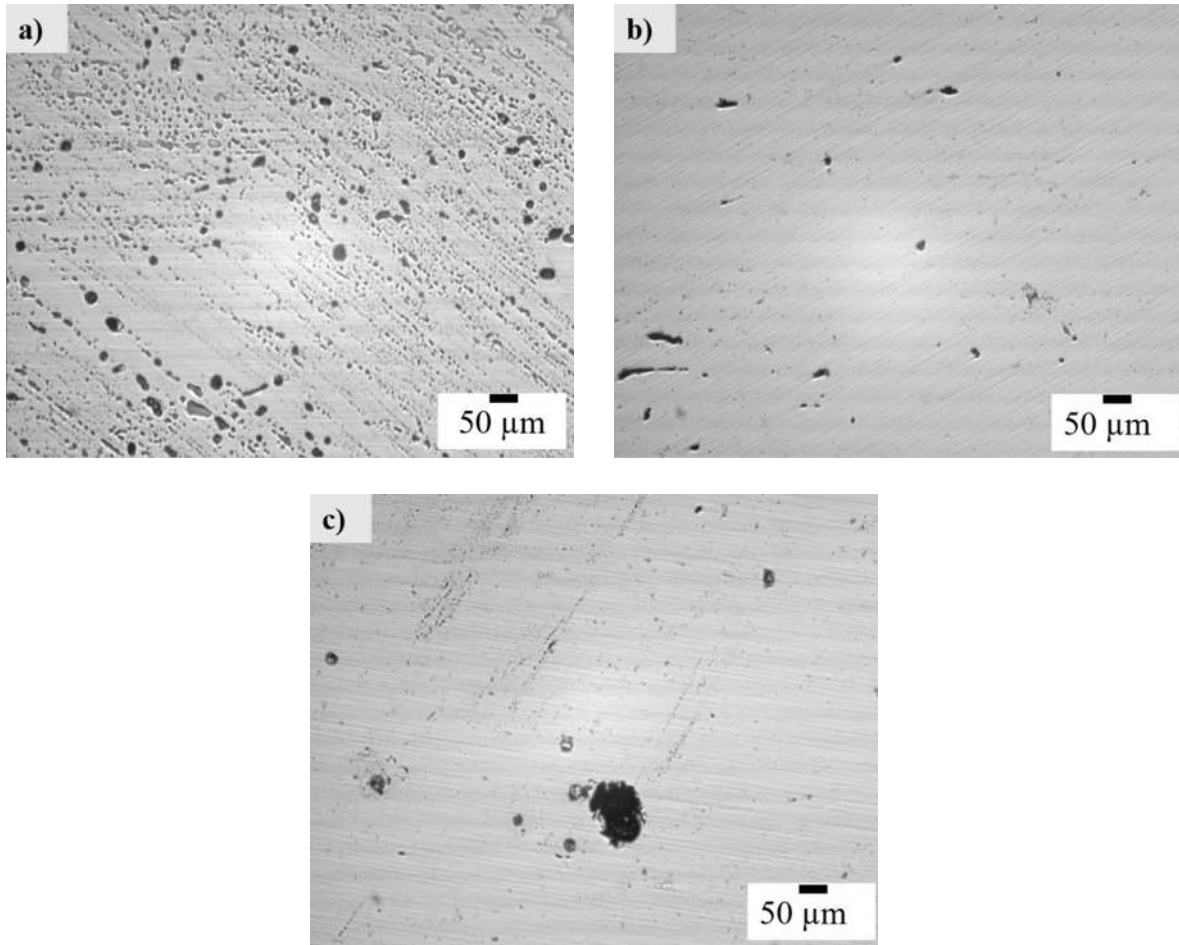


Figura 4. 40 Superficie después del ensayo de polarización potenciodinámica en el IN600 a) DF, b) 300 - NiCrMo-3 lado TT y c) 300 - 310 lado TT.

La Figura 4.41 muestra las curvas de polarización potenciodinámica en agua de mar a temperatura a 35 °C de las condiciones soldadas y la Figura 4.42 presenta las micrografías en MO de algunas superficies después del ensayo de polarización. De acuerdo con la Figura 4.41 todas las muestras exhiben una zona de pasivación, esta zona de pasivación de acuerdo a su amplitud acelerará o retardará la formación de la picadura. Se puede observar la formación de la picadura después de la zona pasiva, pero también se puede observar que en esta zona se presentó la formación de una picadura que se pasivó evitando que esta se propagará. En la Figura 4.41 también se puede observar que las soldaduras estuvieron en estado activo en agua de mar en rango de potencial hasta ~ -0.1 V vs ECS, a excepción de la condición 100 – 310TT donde el estado activo permaneció hasta 0 V vs ECS.

Se puede observar que la velocidad de corrosión en la zona pasiva aumenta en las soldaduras en el lado DF, por el desplazamiento hacia la izquierda en los gráficos. La densidad de corriente en la zona pasiva fue de $\sim 1.5 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$, en la soldadura 100 – NiCrMo-3 la densidad de corriente fue de $6 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$. Como se puede observar en la Figura 4.41 la zona de pasivación de las soldaduras donde se empleó el MA NiCrMo-3 es mayor en comparación con las uniones del 310. Normalmente la susceptibilidad y velocidad de corrosión aumenta con la temperatura del electrolito [91]. Se observó en los resultados que la susceptibilidad disminuyó en comparación con la temperatura ambiente y la velocidad de corrosión incrementó. La solubilidad del oxígeno en el agua de mar incrementa con la temperatura [178], al existir mayor cantidad disponible de oxígeno, los átomos de Cr tienden agruparse con los átomos de oxígeno (formación de óxido de Cr), dejando zonas empobrecidas y / o generando vacancias en la capa protectora del metal lo cual provocará que se desprenda y exista mayor velocidad de corrosión [91].

En la Tabla 4.9 se presentan los resultados de ΔE para las condiciones soldadas. El IN600 DF presentó un 0.4866 V de ΔE , como era de esperarse las soldaduras mejoraron este valor por lo que se puede decir que aumentó la RCLPP. Comprando los resultados de la Tabla 4.8 y la Tabla 4.9, las condiciones estudiadas no mostraron sufrir un cambio en el ΔE , por lo que la RCLPP a estas dos temperaturas se puede considerar igual. El cambio más representativo se observó en la condición 100 – NiCrMo-3 TT donde existió una reducción de 100 mV a 35 °C.

Tabla 4. 9 Resultados de la diferencia entre $E_p - E_{corr}$ (ΔE) en agua de mar a 35 °C.

	DF – 310*	DF – NiCrMo-3*	100 – 310DF	100 – 310TT	100 – NiCrMo-3DF	100 – NiCrMo-3TT	300 – 310DF	300 – 310TT	300 – NiCrMo-3DF	300 – NiCrMo-3TT
ΔE , V	0.5626	0.5446	0.4402	0.5396	0.6310	0.5714	0.5030	0.5003	0.5116	0.5577
σ	± 0.0065	± 0.0077	± 0.0789	± 0.0477	± 0.1611	± 0.0123	± 0.0254	± 0.0330	± 0.0242	± 0.0515
E_{corr} , V	-0.1863	-0.1949	0.1633	0.1866	-0.2657	-0.2697	0.1965	0.1711	-0.1978	-0.1860

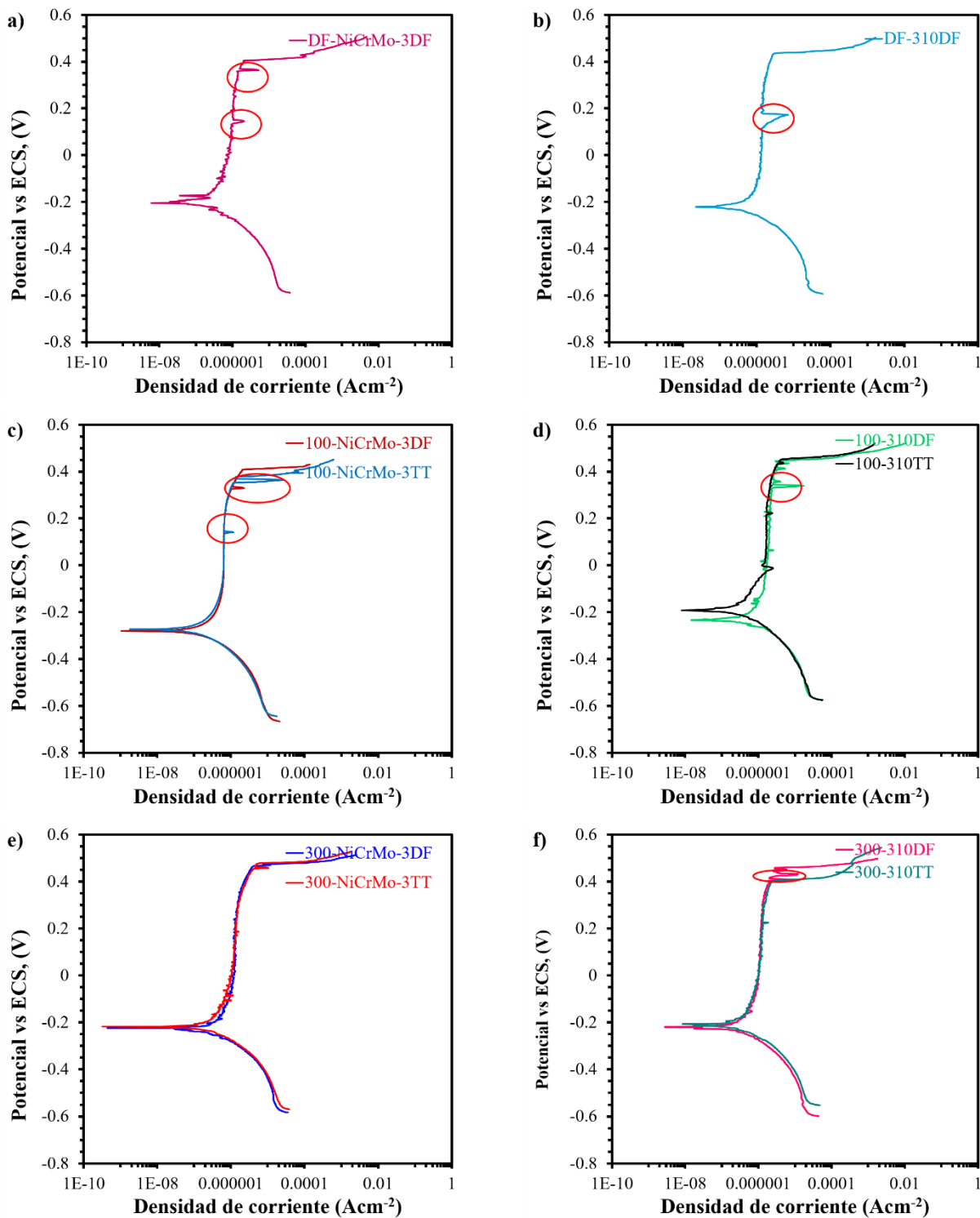


Figura 4. 41 Curvas de polarización potenciodinámica en agua de mar natural a 35 °C de las soldaduras a) DF – NiCrMo-3, b) DF – 310, c) 100 – NiCrMo-3, d) 100 – 310, e) 300 – NiCrMo-3 y f) 300 – 310.

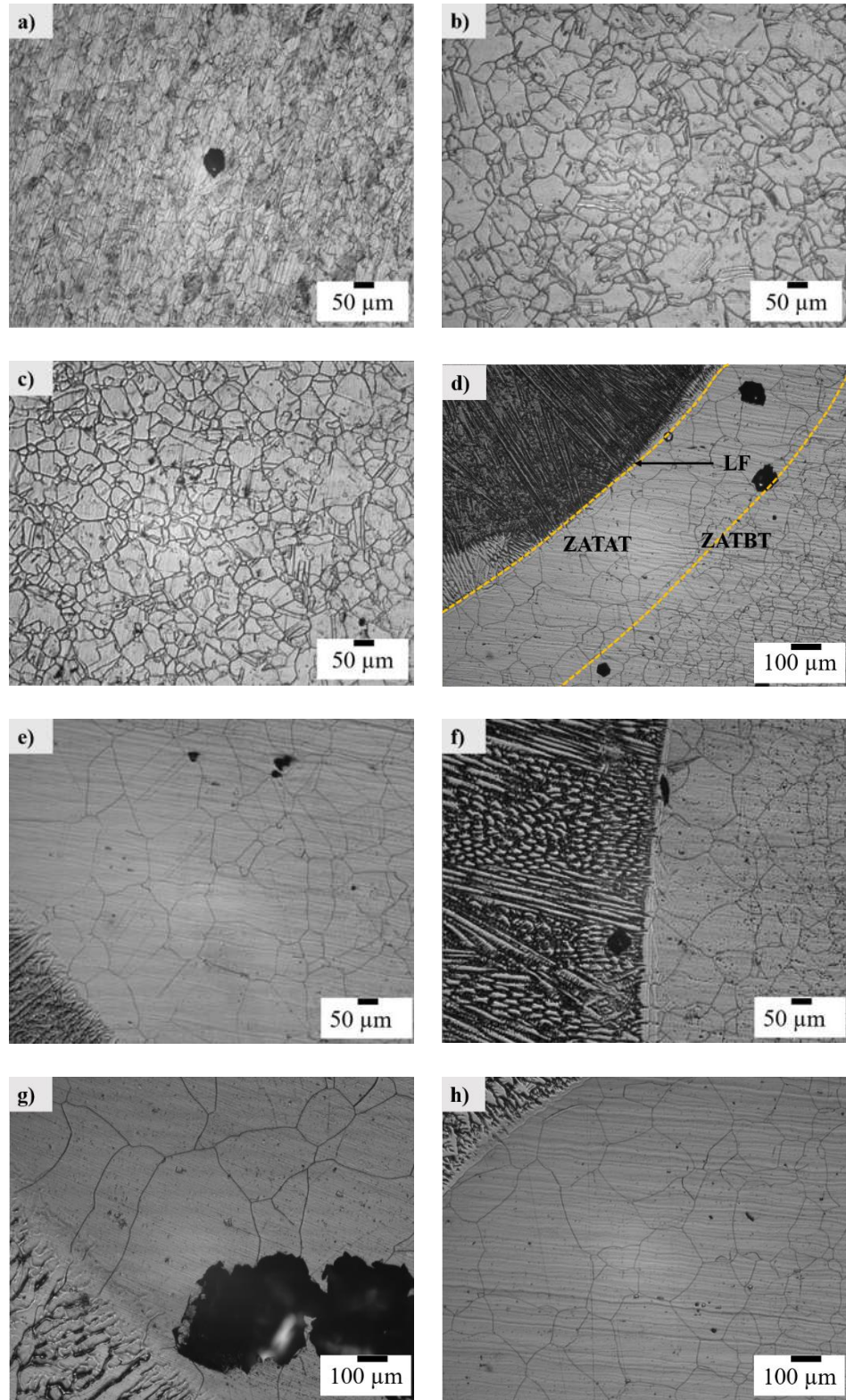


Figura 4. 42 Picaduras formadas en el IN600 a) DF, b) 100 h, c) 300 h, soldadura d) DF – NiCrMo-3, e) 300 – NiCrMo-3DF, f) 300 – 310TT, g) 100 – 310TT y h) 100 – 310DF.

Se puede observar en las imágenes de MO de la Figura 4.42 que existió la formación picaduras de tamaño micrométrico en el IN600 DF y en las soldaduras. De acuerdo a lo mostrado en las Figuras 4.42 d) – h) la zona en la que produjeron la mayor cantidad de picaduras fue en la ZATAT y en la ZNM, se observó una picadura en el MS 310 cerca de la línea de fusión donde existió crecimiento celular (ver Figura 4.42 f). La zona de no mezcla que se forma entre el MS y el MB causa disminución de la resistencia a la corrosión por picadura y también incrementa el grado de sensibilización en las soldaduras [84]. La Figura 4.43 presenta una comparativa de la RCIG en H_2SO_4 y la RCLPP en agua de mar para tratar de ver si existe alguna relación entre la RCIG y la RCLPP, aunque sean diferentes electrolitos. Los resultados de esta Figura muestran una pequeña tendencia en que a medida que se incrementa la RCIG (menor GS) la RCLPP (mayor ΔE) aumenta.

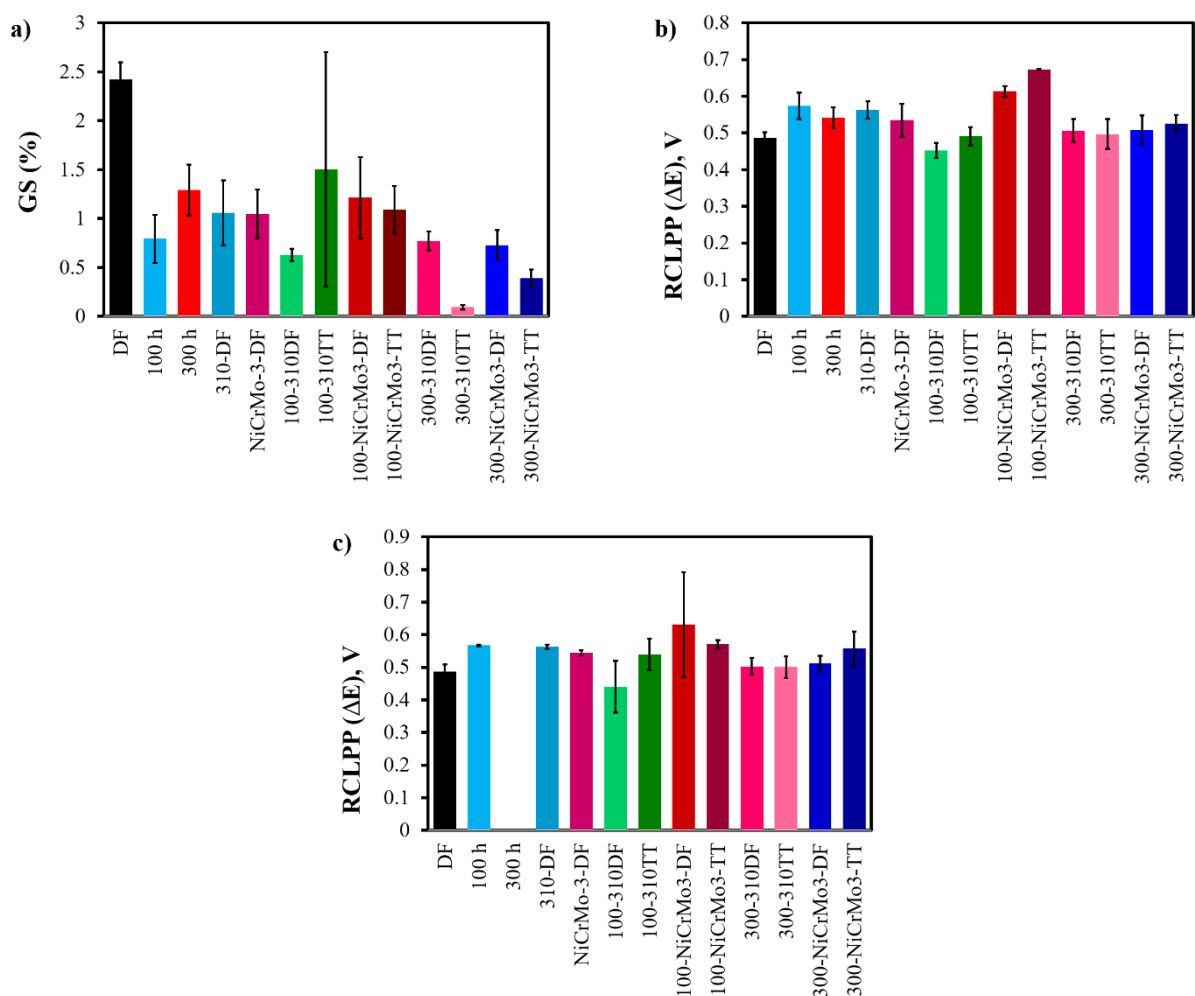


Figura 4. 43 Comparativa de los resultados de polarización potenciocinética y potenciodinámica en cada una de las condiciones analizadas, a) GDS, b) RCLPP a 25 °C y c) RCLPP 35 °C.

4.6.3 Temperatura crítica de picado.

De acuerdo con la referencia [177] la TCP necesaria para una aplicación concreta está determinada por las condiciones y requisitos del servicio. La temperatura mínima aceptada para las aplicaciones en alta mar en el Mar del Norte es de 40°C (104°F), mientras que, en los entornos de blanqueo de pulpa y papel, esta temperatura suele ser de 50°C (122°F). Los ensayos para determinar la temperatura crítica de picado se realizó por medio de ensayos polarización potencioestática a 165 mV vs ECS , se debe tener en consideración el potencial anódico aplicado, a mayor potencial anódico aplicado menor TCP y viceversa, por otro lado, en la TCP de un material en ocasiones no influyen los parámetros de soldadura y la composición química [179]. De acuerdo con los resultados de la Figura 4.44 la TCP de las soldaduras de IN600 muestran una TCP similar a los aceros inoxidable austeníticos y dúplex, los cuales en promedio tienen una TCP en agua de mar 60 °C y 40 °C, respectivamente [179]. Los resultados de la Figura 4.44 para las soldaduras donde se empleó el electrodo 310 presentan una temperatura en promedio de 63 °C. Mientras que las soldaduras donde se usó NiCrMo-3 un promedio de 65 °C, mientras que el IN600 DF y TT de 100 h y 300 h tuvieron en promedio una TCP de 52 °C, 62 °C y 68 °C respectivamente. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos en las pruebas de polarización en agua de mar donde, las soldaduras con MA ERNiCrMo-3 mostraron una región pasiva más amplia (ver Figuras 4.39 y 4.41). Se puede concluir que una reparación parcial de un componente de IN600 que haya sido puesto en operación en ambientes salinos como el agua de mar puede realizarse, aunque las condiciones metalúrgicas sean muy diferentes, ya que los electrodos seleccionados proporcionan mejora en la RCLPP, RCIG y TCP. Al igual que en los aceros inoxidable el PREN (por sus siglas en inglés) se puede calcular en las aleaciones base-Ni a partir de su composición química, de acuerdo con la ecuación 4.9 [177]:

$$\text{PREN}=\%Cr + 1.5(\%Mo + \%W + \%Nb) + 30(\%N) \quad (4.9)$$

De acuerdo con el valor del PREN para el IN600 es de 17, para el IN625 se tiene un PREN de 40.84 y para el acero inoxidable 310 el PREN es igual a 27.9. De acuerdo al PREN el material que tiene menor valor podría presentar la menor resistencia a la corrosión. De acuerdo con los

resultados experimentales el IN600 DF tendría la menor RCIG y RCLPP, esto concuerda con el PREN calculado.

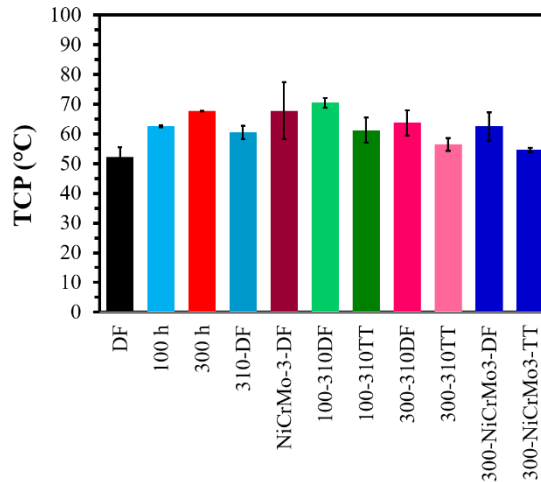


Figura 4. 44 TCP obtenida para cada condición.

En la Figura 4.45 se presentan las características microestructurales de las picaduras formadas en polarización potencioestática de 165 mV vs ECS para determinar la TCP. Estas micrografías muestran que las picaduras presentan características microestructurales en los materiales monolíticos y que cambian su morfología en las soldaduras. En las picaduras con características microestructurales se pueden observar límites de grano dentro de ellas. Este tipo características microestructurales en las picaduras han sido reportadas en las aleaciones base-Ni en soluciones que contienen Cl^- [180-182]. Por lo observado en estas micrografías las picaduras se formaron y crecieron a partir de fases secundarias presentes en el material, de acuerdo al tamaño que tienen estas picaduras se cree que las inclusiones fueron los carburos, nitruros o carbonitruros y esto pudo confirmarse con el análisis por EDS. En la picadura de la Figura 4.45 g) estas inclusiones no alcanzaron a desprenderse.

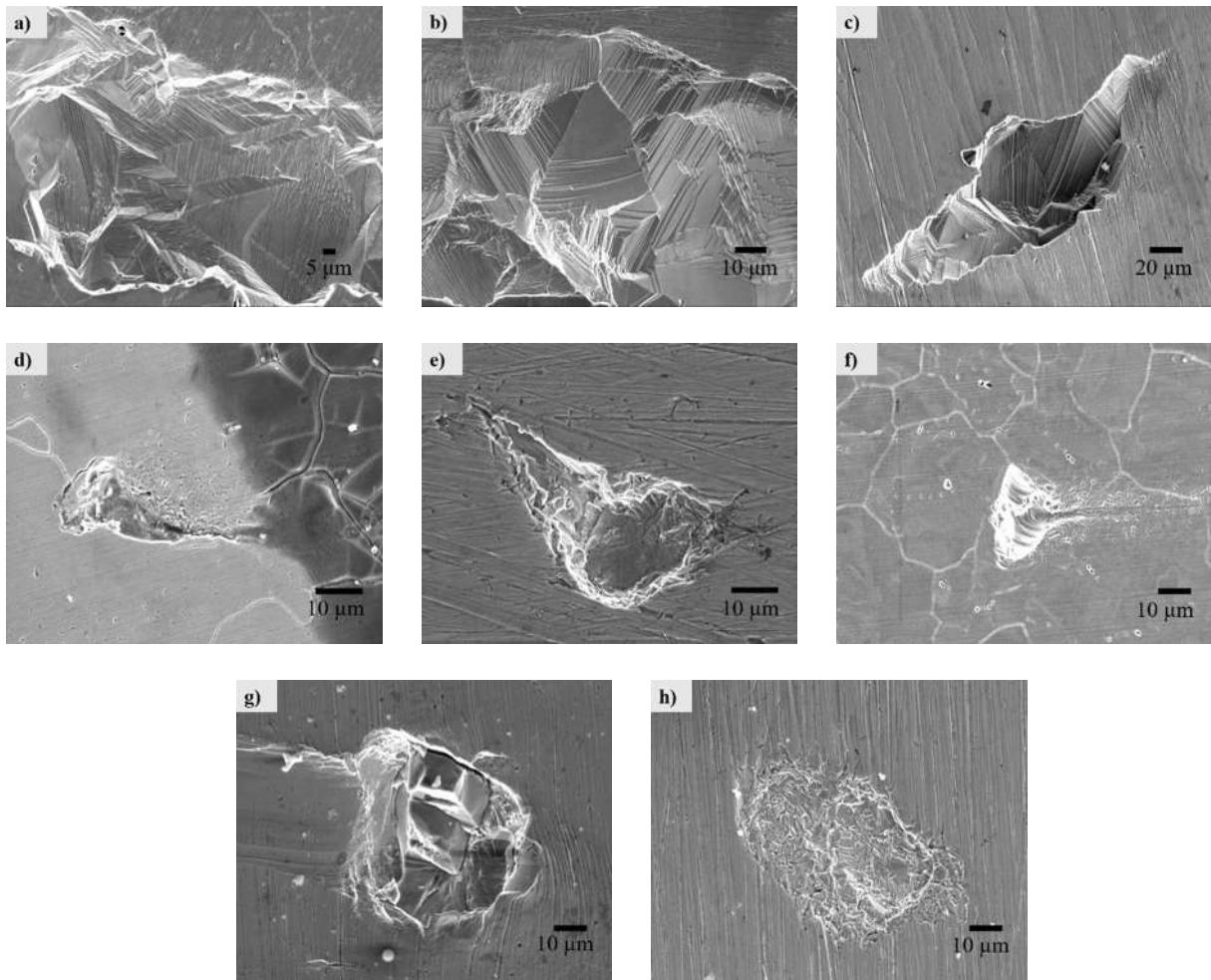


Figura 4. 45 Micrografías de la morfología de las picaduras encontradas en el IN600 después de TCP; a) DF, b) 100 h, c) 300 h, d) DF – NiCrMo-3, e) 300 – NiCrMo-3 TT, f) DF – 310, g) 100 – 310 TT y h) 300 – 310 TT.

4.7 Agrietamiento por corrosión y esfuerzo en soluciones de NaOH y Na₂S₂O₃.

4.7.1 Polarización en NaOH y Na₂S₂O₃.

Se usaron dos diferentes medios para realizar los ensayos de agrietamiento por corrosión y esfuerzo (ACS), para ello se hicieron pruebas de polarización potenciodinámica en los electrolitos de NaOH y Na₂S₂O₃ a temperatura ambiente y a 80 °C en las soldaduras 300 – NiCrMo-3 y 300 – 310. Las curvas características se presentan en la Figura 4.46. Como puede observarse las soldaduras presentaron pasividad en la solución de tiosulfato de sodio (Figura 4.46 a) y no se presentó

corrosión localizada por picadura en durante el escaneo anódico. Zhang y colaboradores [114] encontraron que el IN600 en estas concentraciones no da lugar a corrosión localizada por picadura. Incluso a potenciales mayores es difícil crear una picadura y solo se volverá a otra zona de pasivación [183]. Como puede observarse en la región pasiva en esta Figura 4.46 a) existe corrimiento a la derecha de las curvas en la soldadura 300 – 310. Mientras, que en el electrolito 5 M de NaOH la soldadura 300 – NiCrMo-3 mostró una región activa hasta potenciales de -0.15 V vs ECS y después de este potencial una región pasiva (Figura 4.46 b) hasta $E = 0$ V vs ECS para después formarse una región trans-pasiva. Este fenómeno en el comportamiento es por la composición química, principalmente por el Ni y Fe [184]. Cuando la concentración de hierro incrementó, debido a la dilución del MS, el comportamiento electroquímico se presentó como una región cercana al fenómeno de pasivación, como se observa en la Figura 4.46 b). Se puede concluir que en hidróxido de sodio la soldadura 300 – NiCrMo-3 es más susceptible a corroerse ya que como se observa el E_{corr} tiende a desplazarse hacia la región negativa. Normalmente, las aleaciones de hierro presentan una susceptibilidad mayor que las aleaciones de níquel, pero como se puede observar en las Figuras 4.46 b) cuando se usa de electrolito NaOH este comportamiento regular no se presentó, esto se puede explicar por la mayor tendencia a la corrosión y ACS del IN600 y aleaciones similares en medios cáusticos [99, 103, 185].

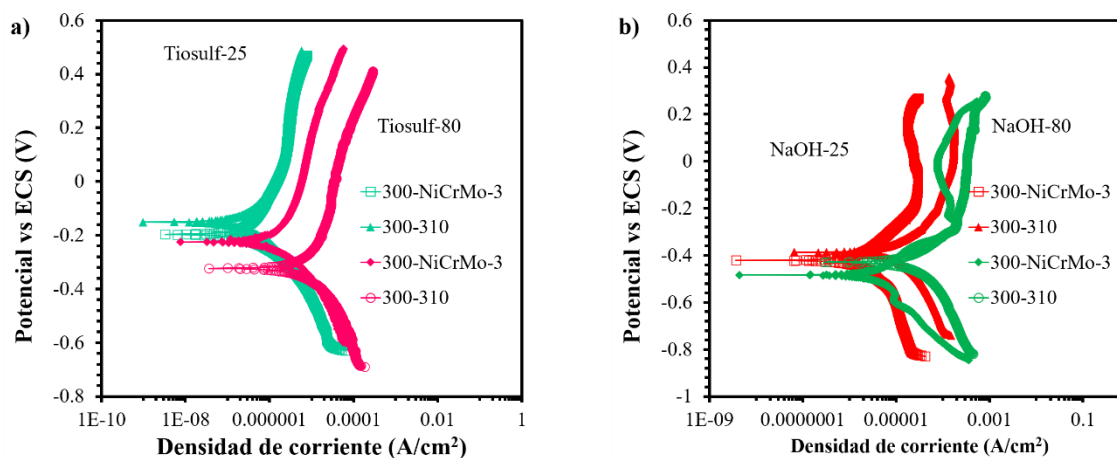


Figura 4. 46 Curvas de polarización potenciodinámica a 25 °C y 80 °C para las soldaduras de IN600 DF -IN600 TT por 300 h, en a) tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) y b) NaOH.

4.7.2 Ensayo de tensión a velocidades bajas de deformación (SSRT).

El agrietamiento por corrosión y esfuerzo (SCC por sus siglas en inglés) es un fenómeno que ocurre en materiales cuando están inmersos en un medio acuso y al mismo tiempo están sometidos a algún tipo de esfuerzo o fuerza. Los factores que pueden afectar y acelerar el comportamiento de agrietamiento por corrosión y esfuerzo (ACS) son el pH, el oxígeno disuelto en el medio corrosivo, la concentración, la temperatura y potencial de polarización. El ACS ocurre en una zona estrecha de potencial de polarización, generalmente anódico y este potencial es muy cercano al PC y/o en la zona entre el potencial de pasivación y el de picadura [94]. Por ejemplo los aceros pueden ser susceptibles al ACS en soluciones de hidróxidos, el IN600 en soluciones causticas y el NiCrMo-3 en salmueras de sulfuro [177]. La Figura 4.47 muestra las curvas $\sigma - \epsilon$ de las soldaduras IN 600 DF – TT 300 deformadas a una velocidad constante de 10^{-6} en las soluciones 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y 5 M NaOH y en aire (como medio inerte que no produce ACS), en un equipo de tensión para velocidad de deformación constante y capacidad de 40 kN (CERT por sus siglas en inglés). Las soldaduras fueron deformadas hasta que fallaron. La susceptibilidad de las soldaduras se determina por las pérdidas de propiedades en la solución (índices) mostrados en la Tabla 4.10. Para determinar los índices se emplearon las siguientes fórmulas de acuerdo con los estándares NACE TM 0198 – 1998 [186], ASTM G129 – 00 [187] y las referencias [106, 188] :

$$I_{ACS} = \frac{1}{n} \times \left(I_{FRAG} + I_{EP} + I_{\delta} + I_{\sigma_{y,0.2\%}} + I_{RT} + I_{\epsilon} + I_{TF} \right)$$

Donde:

I_{FRAG} = índice de reducción de área o índice de fragilidad.

I_{EP} = índice de elongación plástica.

I_{δ} = índice de reducción de elongación. (4.10)

$I_{\sigma_{y,0.2\%}}$ = índice de reducción de esferzo de fluencia.

I_{RT} = índice de reducción de resistencia a la tensión.

I_{ϵ} = índice de reducción de porcentaje de deformación.

I_{TF} = índice de tiempo de falla.

Donde cada I se calcula con respecto a la condición ideal en aire y puede representarse como

$I = \frac{x_{faire} - x_{felectrolito}}{x_{faire}}$ f , representa los valores finales en aire y en el electrolito y x la variable

conocida, área, elongación plástica, resistencia a la tensión, tiempo de falla, elongación y $\sigma_{y,0.2\%}$.

$$I_{\delta} = \left(1 - \frac{\delta_{electrolito}}{\delta_{aire}} \right) \quad (4.11)$$

$$I_{FRAG_C} = \frac{A_{fsol} - A_{faire}}{A_{inicialprobeta} - A_{faire}} \quad (4.12)$$

Donde:

I_{FRAG_C} = índice de fragilidad corregido

A = área final e inicial en aire y/o electrolito

Como se puede observar en las curvas $\sigma - \epsilon$ de la Figura 4.49 existieron cambios en las propiedades mecánicas cuando las soldaduras fueron inmersas en las soluciones. Estos cambios se reflejaron ductilidad, RT y $\sigma_{y,0.2\%}$, estos cambios involucraron un incremento o disminución en alguna de estas propiedades. Por ejemplo, la soldadura 300 – NiCrMo-3 en 5 M NaOH mostró un incremento en la RT con respecto a la RT en aire. Es posible observar que el tiosulfato de sodio fue más agresivo en las uniones 300 – NiCrMo-3 (Figura 4.48 a), pero en las soldaduras 300 – 310 se presentó susceptibilidad en ambos electrolitos (Figura 4.48 b). La susceptibilidad al ACS incrementa cuando se usa Tiosulfato de sodio [107, 189-191].

En la Tabla 4.10 se muestran las propiedades mecánicas obtenidas y los I calculados. De acuerdo con estos resultados se puede observar que la susceptibilidad al ACS se ve incrementada cuando la temperatura de ensayo es más alta, esto concuerda con los resultados obtenidos en las pruebas de polarización de la Figura 4.46.

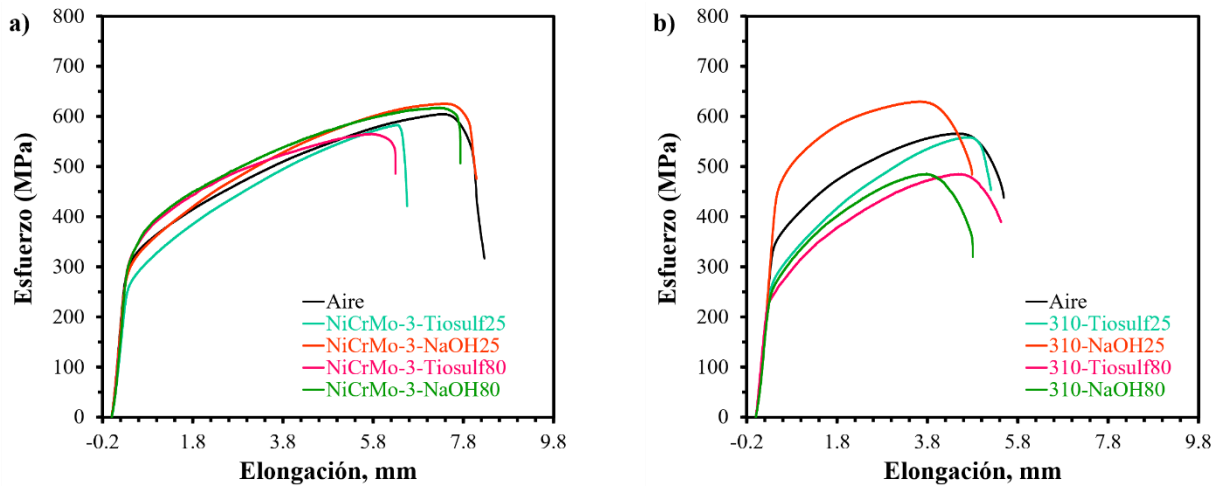


Figura 4. 47 Resultados de SSRT para las soldaduras IN600 DF – IN600 TT 300 h a) NiCrMo-3 y b) 310.

Por los resultados presentados en la Tabla 4.10 en las soldaduras el I_{ACS} fue muy discreto cuando se usó la solución 5 M de NaOH. En esta solución sólo existió una reducción de 3 % en el I_{ACS} . Esto puede ser causado por la formación de carburos de Cr los cuales influyen de manera positiva en la resistencia al ACS, por tal razón se recomienda el uso del TT en el que puedan precipitar [1, 96]. Se dice que el incremento en el número de dislocaciones puede reducir la posibilidad de que exista susceptibilidad por ACS [104]. Las dislocaciones y fallas de apilamiento son producto del esfuerzo [103]. El I_{FRAG} positivo indica que la sección transversal de la probeta en la solución de prueba presentó menor reducción de área, en comparación al medio inerte, indicando que material se fragilizó en la solución. Y cuando este número es muy pequeño (<0.01) indica que el material no se fragilizó en el medio.

Tabla 4. 10 Índices de susceptibilidad al agrietamiento por corrosión y esfuerzo de las juntas soldadas.

Condición	Medio	$\sigma_{y,0.2\%}$ (MPa)	RT (MPa)	δ (mm)	Tiempo de falla (h)	I_{ACS}	I_{δ} (%)	I_{FRAG}	I_{FRAGC}
300 – NiCrMo-3	Aire	292.98	604.55	8.27	95.62	---	---	---	---
	Tiosulf. a 25 °C	250.02	582.81	6.55	75.67	0.80	20.74	1.54	0.37
	NaOH a 25 °C	282.53	625.47	8.09	93.53	0.97	2.16	0.51	0.12
	Tiosulf. a 80°C	305.35	565.20	6.31	72.84	0.83	23.70	0.84	0.20
	NaOH a 80°C	292.51	617.21	7.73	89.37	0.93	6.48	0.97	0.23
300 – 310	Aire	340.28	565.61	5.49	63.38	---	---	---	---
	Tiosulf. a 25 °C	262.00	558.45	5.21	60.02	0.92	5.23	0.18	0.08
	NaOH a 25 °C	420.22	629.49	4.79	55.16	0.98	12.86	-0.04	-0.02
	Tiosulf. a 80°C	230.18	485.46	5.43	62.64	0.94	1.13	-0.09	-0.04
	NaOH a 80°C	232.49	485.54	4.81	55.41	0.89	12.55	-0.36	-0.16

4.7.3 Fractografía.

Se utilizó MEB para observar las superficies de las fracturas de los especímenes ensayados en aire y los electrolitos. Al igual que en los ensayos de tracción, las probetas ensayaron principalmente en el MS. La Figura 4.48 muestra las fractografías de la soldadura 300 – NiCrMo-3 en aire y en las soluciones. Por otro lado, la Figura 4.49 presenta las fractografías de la soldadura 300 – 310 en el ambiente inerte y los electrolitos. En la Figura 4.48 se observa que la fractura es una fractura completamente dúctil con la formación de micro huecos a través de toda la superficie, estos resultados en la forma de la fractura son similares a los que se encontraron en los ensayos de tracción. Como se observa en las Figuras 4.48 f) – j) y 4.49 f) – j) la formación del cuello o reducción de área es mayor en las condiciones que presentaron un tiempo de falla mayor (aire e hidróxido de sodio). En las fractografías longitudinales de las Figuras 4.48 k) – n) y 4.49 k) – n) no se observa formación de grietas secundarias, la formación de grietas secundarias puede ser causada por la deformación y la formación de corrosión localizada por picadura. Se ha reportado que cuando existe la formación de microgrietas secundarias puede ser por el rompimiento de la capa de óxido de Cr de una aleación de IN600 TT [192].

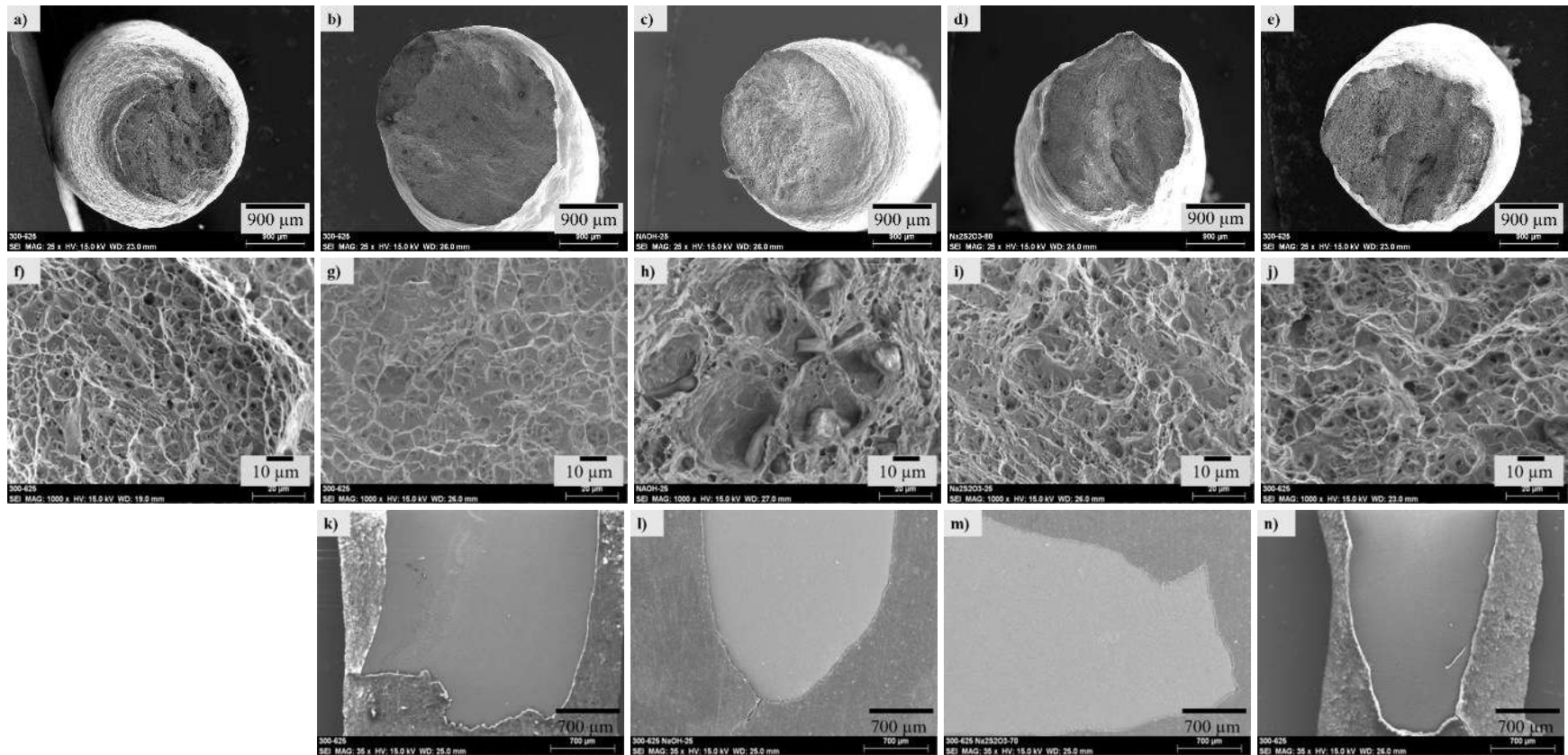


Figura 4. 48 Fractografías de la soldadura 300 – NiCrMo-3 después del ensayo SSRT a) , f) aire, b), g), k) tiosulfato a 25 °C, c), h), l) NaOH a 25 °C, d), i), m) tiosulfato a 80 °C y e), j), n) NaOH a 80 °C.

Como se pudo observar en las curvas de polarización las soldaduras en estos electrolitos estuvieron completamente en estado pasivo en el barrido anódico, esto indicó que es poco probable que la capa de óxido de cromo se rompiera. Por otro lado, se puede observar en algunas zonas de fractura las regiones interdendríticas (Figuras 4.48 i) – j).

En las Figura 4.49 f) – j) se puede observar la formación de microgrietas junto a micro huecos en la zona de falla, lo que es conocido como cuasi clivaje, este tipo de fractura es muy común en los aceros cuando son sometidos a ACS [61, 173, 193].

4.7.4 Análisis de resultados de la técnica de ruido electroquímico generado durante el ensayo de susceptibilidad al ACS.

Como se mencionó existen técnicas electroquímicas para monitorear la susceptibilidad al ACS entre las que destaca la técnica de ruido electroquímico, el cual mide los cambios en el potencial y corriente con el tiempo. Esta metodología es útil debido a su sensibilidad ya que permite detectar grietas iniciales tanto longitudinales y transversales y esto se obtiene con los cambios en la corriente y el potencial en los transitorios de tiempo [105]. González-Rodríguez y colaboradores [98] encontraron que cuando los componentes que fallaron desarrollaron transitorios de corriente anódicos, estos transitorios anódicos se deben a la reacción catódica donde se consumen electrones.

Los cambios en el potencial y la corriente con el tiempo (transitorios) se presentan en las Figuras 4.50 a 4.53. Es importante mencionar que el electrolito 0.1 M tiosulfato de sodio tiene un pH = 6, mientras que el electrolito 5 M NaOH su pH es de 9. Las mediciones se realizaron a sin polarizar la muestra es decir con el PCA.

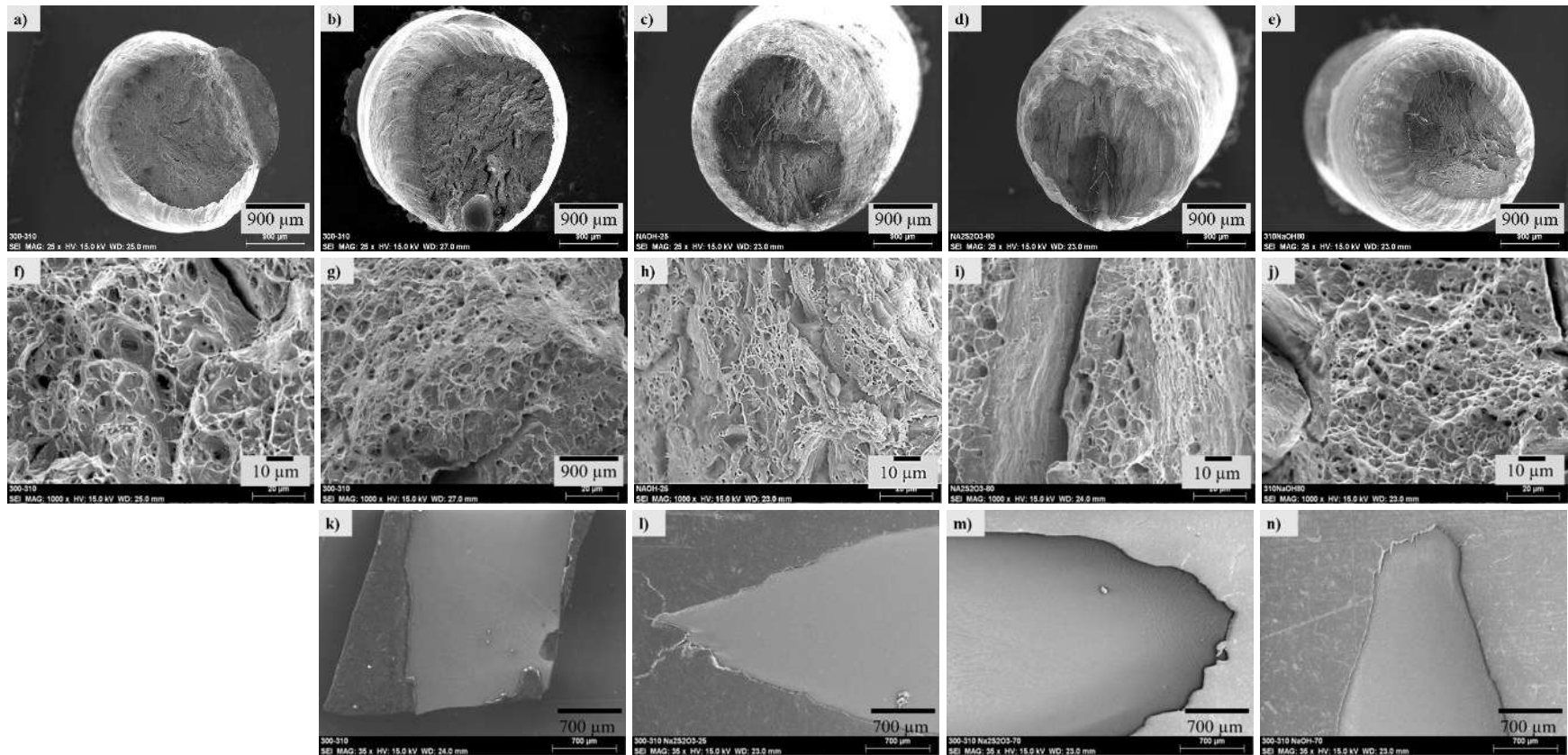


Figura 4. 49 Fractografías de la soldadura 300 – 310 después del ensayo SSRT a), f) aire, b), g), k) Tiosulfato a 25 °C, c), h), l) NaOH a 25 °C, d), i) m) Tiosulfato a 80 °C y e), j), n) NaOH a 80 °C.

En la Figura 4.50 se puede observar que el potencial y la densidad de corriente son muy estables en la solución de tiosulfato de sodio a 25 °C. El potencial y la densidad de corriente para el σ_y , 0.2% tiene un valor de -0.210 V vs ECS y la densidad de corriente 5.5 μA . Por otro lado, el potencial y la corriente de la RT fue de -0.179 V y 4.5 μA . Estos cambios tan pequeños en la salida de corriente pueden indicar que el material permaneció pasivado. El cálculo del índice de localización (IL) permite establecer el tipo de corrosión, si fue generalizada, localizada o mixta de acuerdo con la Tabla 4.11. De acuerdo a la Tabla 4.11 al no mostrarse cambio significativo en la densidad de corriente, el IL en esta solución y a esta temperatura arrojó que el tipo de corrosión es corrosión general. Con el pH de la solución, el potencial y de acuerdo los diagramas de Pourbaix se detectó la formación del compuesto NiS [194] el cual puede estar en la superficie del espécimen.

Tabla 4. 11 Correlación entre el índice de localización y el tipo de corrosión [195].

IL	Tipo de corrosión
0.001 < IL < 0.01	General
0.01 < IL < 0.1	Mixta
0.1 < IL < 1.0	Localizada

En presencia de una película de NiS, es imposible pasivar el óxido, y cuando la película se rompe, el metal se disuelve a una profundidad considerable. En este caso, la susceptibilidad al agrietamiento se puede atribuir a una combinación de pH y productos de descomposición agresivos [194]. Al no observarse agrietamiento en la superficie transversal al esfuerzo se cree que este compuesto que se forma de acuerdo a las condiciones de equilibrio formó junto al óxido de Cr una barrera que evitó que el metal se disolviera durante el tiempo de ensayo.

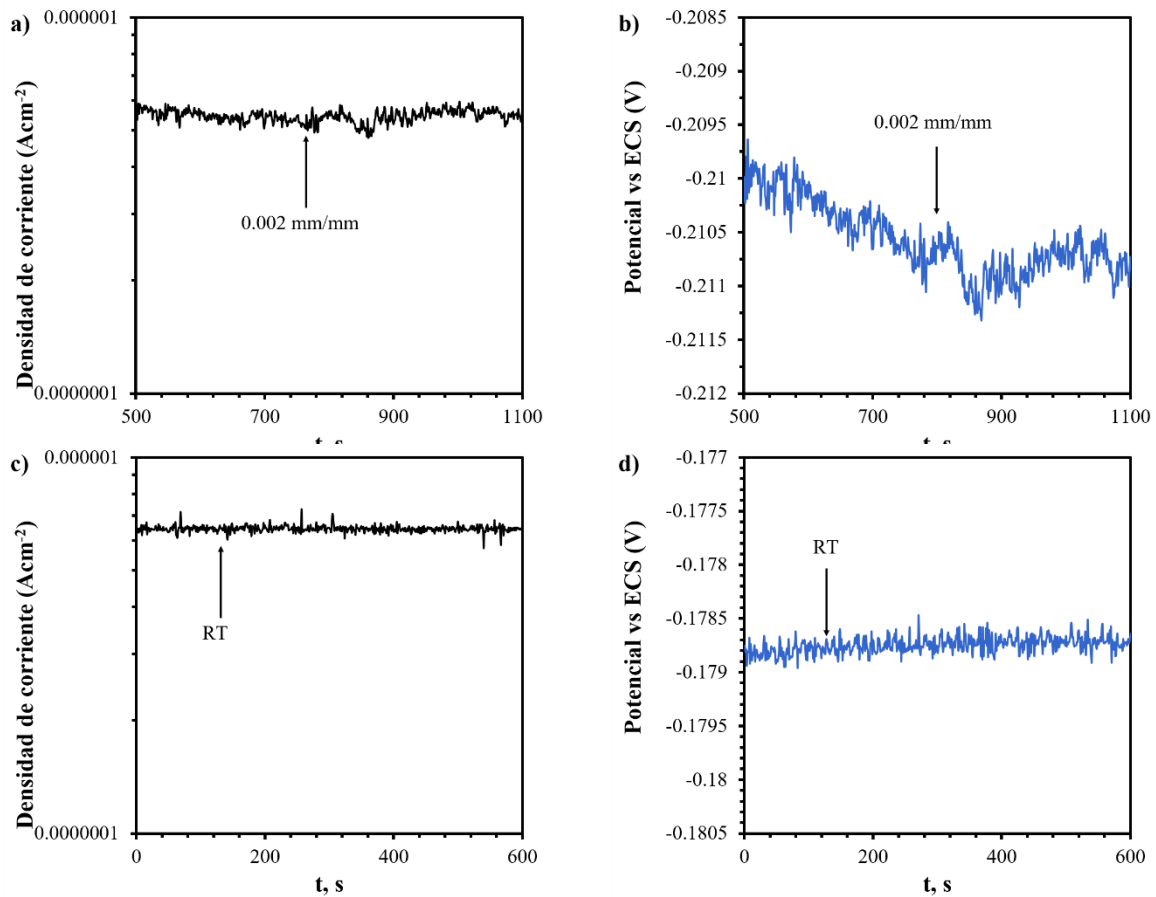


Figura 4. 50 Transitorios de corriente (marcador negro) y voltaje (marcador azul) de la soldadura 300 – NiCrMo-3 inmersa en tiosulfato a 25 °C para las propiedades, a) – b) $\sigma_{y, 0.2\%}$ y c) – d) RT.

En la Figura 4.51 se presentan los gráficos de los transitorios de corriente y voltaje, se puede observar que la corriente sufrió un cambio de $400 \mu\text{A}$ en el $\sigma_{y, 0.2\%}$ a un valor de $50 \mu\text{A}$, en la región del $\sigma_{y, 0.2\%}$ el material se encontraba en una zona más activa, donde de acuerdo a la Figura 4.46 existe la reducción de H en la rama catódica, lo que tal vez produjo absorción en el interior de la soldadura, lo que hizo que el $\sigma_{y, 0.2\%}$ y la RT fueran mayores en esta solución en comparación con las propiedades en aire (ver Figura 4.47 a). Por otro lado, el potencial se desplazó a potenciales más nobles. El IL calculado mostró que solo existió corrosión general.

Los transitorios de corriente y potencial para la soldadura 300 – 310 inmersa en tiosulfato de sodio a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ se presentan en la Figura 4.52. En comparación con la soldadura 300 – NiCrMo-3 esta unión muestra mayores cambios con el tiempo, esto puede ser provocado por la presencia de mayor

cantidad de Fe en solución sólida. El IL en esta condición fue de $\sigma_{y, 0.2\%} IL = 0.012$ y para RT $IL = 0.024$, correspondiendo de acuerdo a la Tabla 4.11 a un mecanismo de corrosión mixta. Esta corrosión mixta puede ser causada por la desintegración del compuesto NiS que posiblemente se formó en la superficie de la unión lo que da lugar a una reducción en la pasivación. Como puede verse en las Figuras 4.52 b y d) solo ocurrió pequeño cambio en el valor del potencial, desplazándolo a un valor más noble cuando se llegó a la RT.

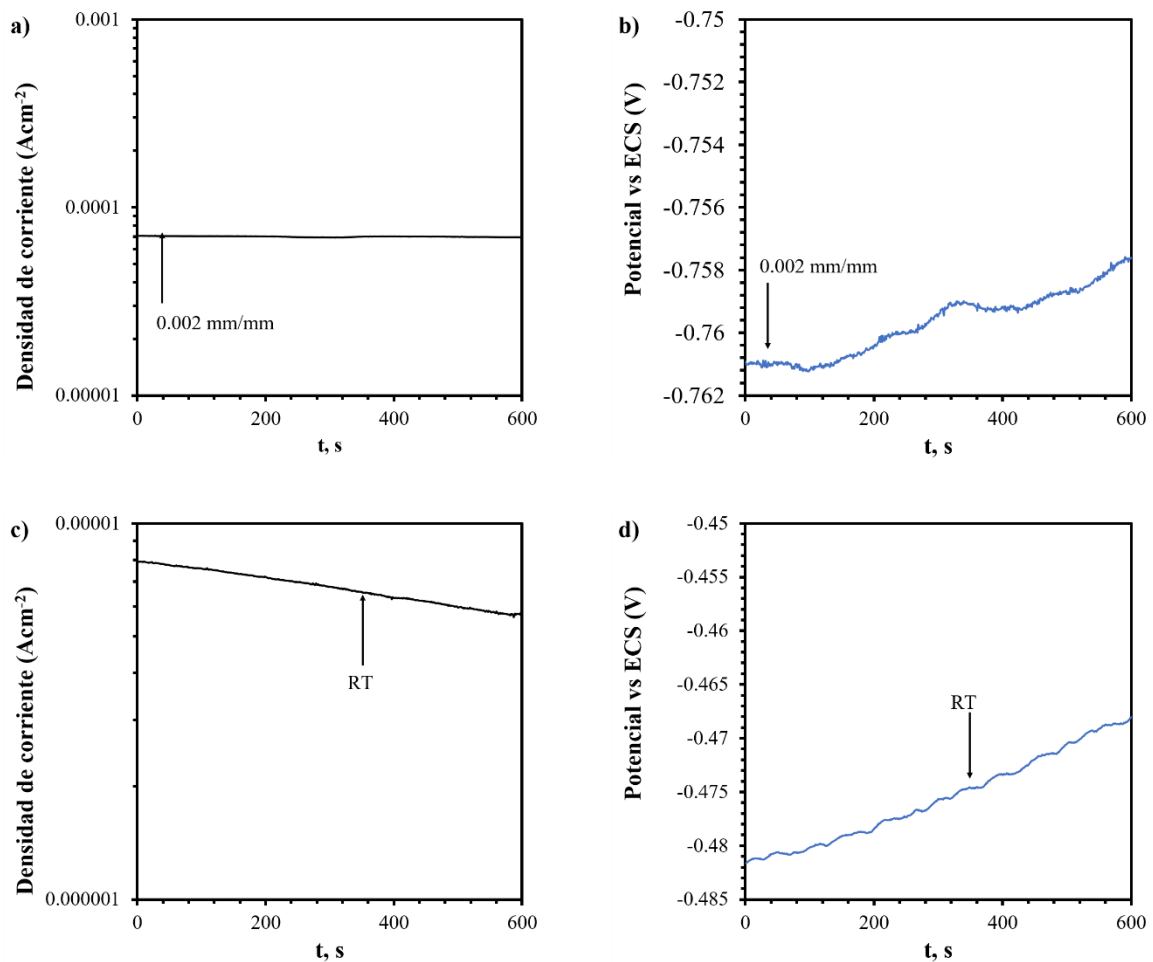


Figura 4. 51 Transitorios de corriente (marcador negro) y voltaje (marcador azul) de la soldadura 300 – NiCrMo-3 inmersa en NaOH a 80 °C para las propiedades, a) – b) $\sigma_{y, 0.2\%}$ y c) – d) RT.

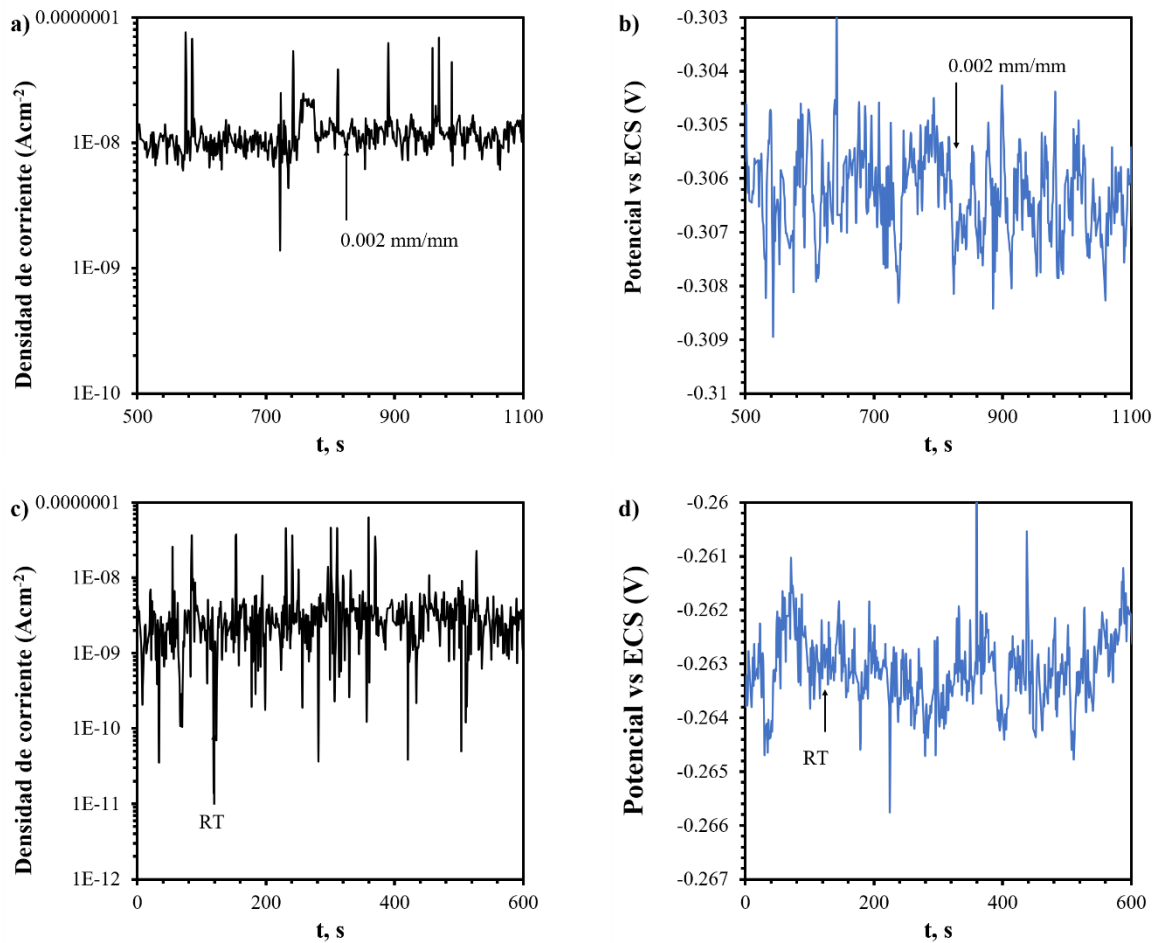


Figura 4. 52 Transitorios de corriente (marcador negro) y voltaje (marcador azul) de la soldadura 300 – 310 inmersa en Tiosulfato a 80 °C para las propiedades, a) – b) $\sigma_{y, 0.2\%}$ y c) – d) RT.

La Figura 4.53 muestra las fluctuaciones de corriente y potencial en 5 M NaOH a 80 °C de una soldadura 300 – 310. Los IL calculados mostraron que se presentó corrosión mixta en esta solución. La capa protectora que se pudo formar en esta solución fue Cr_2O_3 y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [196]. El $\text{Ni}(\text{OH})_2$ es una capa porosa y poco protectora lo que da lugar a la corrosión mixta. Se puede observar muchas fluctuaciones de la corriente y el potencial. La corriente osciló entre $0.08 \mu\text{A}$ y $0.5 \mu\text{A}$. El potencial cambio de -0.371 V vs ECS a -0.437 V vs ECS en el $\sigma_{y, 0.2\%}$ y la RT, respectivamente. Este cambio pudo ser provocado por la pérdida en la plasticidad al llegar a la RT, ya que como se observa en la Figura 4.47 b) al llegar a la RT la falla de la unión ocurre muy rápidamente en comparación a las demás condiciones donde el cuello se forma y la reducción del esfuerzo fue más gradual.

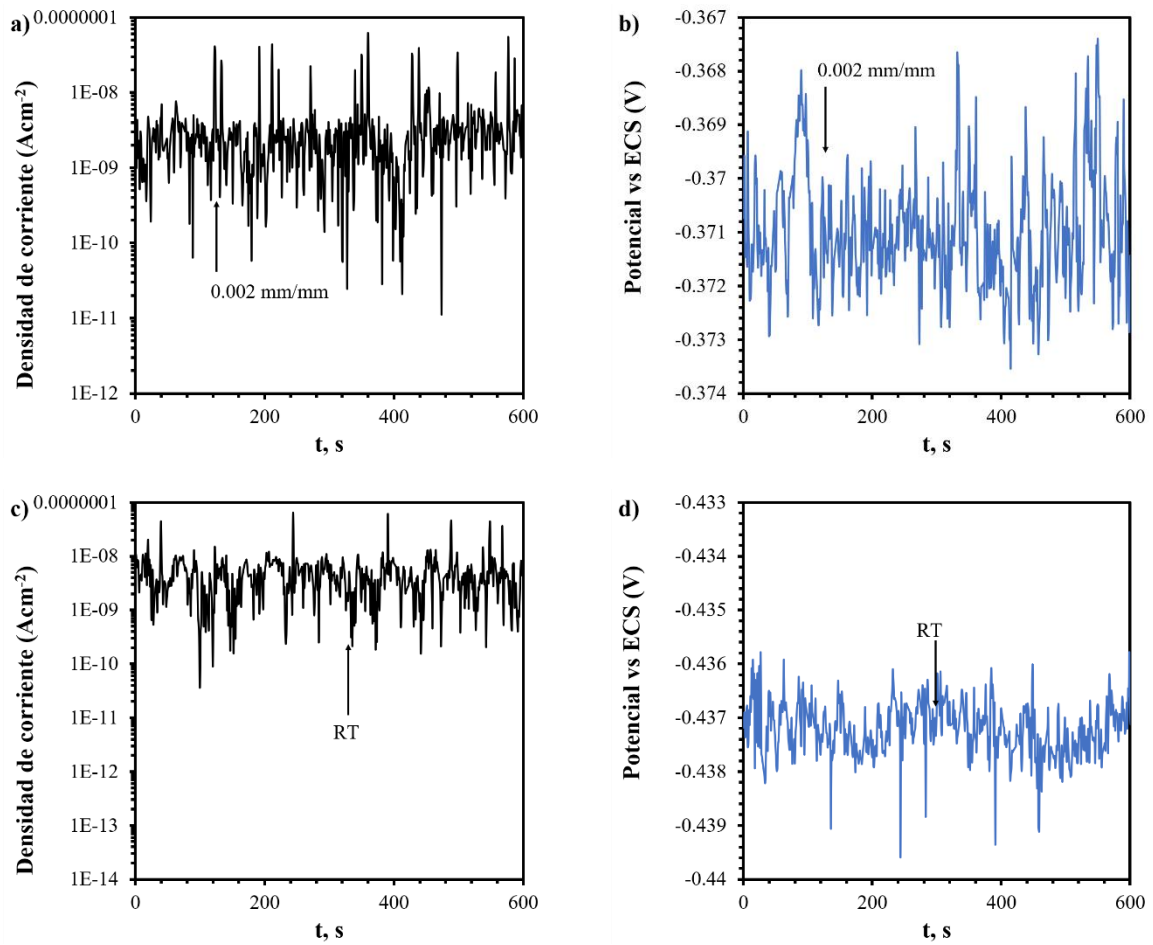


Figura 4. 53 Transitorios de corriente (marcador negro) y voltaje (marcador azul) de la soldadura 300 – 310 inmersa en NaOH a 80 °C para las propiedades, a) – b) $\sigma_{y, 0.2\%}$ y c) – d) RT.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

Las conclusiones del trabajo de investigación desarrollado son las siguientes:

1. Se observaron cambios microestructurales durante el tratamiento térmico a 700 °C para varios tiempos de permanencia, estos cambios incluyen empobrecimiento de Cr en la matriz, crecimiento de grano, formación de carburos de Cr, cambio de tamaño y forma de los carburos, ablandamiento o fortalecimiento de la matriz y des sensibilización de la matriz.
2. Para tiempos de permanencia inferiores a 1 h comienza la nucleación de los carburos de cromo, por lo que la susceptibilidad a la corrosión localizada se reduce con respecto al material DF. El tratamiento térmico a 700 °C durante 24 h aumenta la RT aproximadamente en 75 MPa en comparación con la condición DF.
3. Aunque el IN600 es una aleación endurecida por solución, a 700 °C las muestras de IN600 envejecidas hasta un máximo de 24 h tienen el efecto del tratamiento de envejecimiento debido a la precipitación de carburos de cromo, mientras que para tiempos de permanencia más largos se observó un efecto de sobre envejecimiento. Por otro lado, el TT sirvió para la restructuración de Cr en la matriz produciendo GDS inferiores a como el material se recibió.
4. El TT de IN600 a 700 °C promueve la formación de carburos de Cr del tipo M_7C_3 y $M_{23}C_6$, durante el desarrollo del TT se pudo observar el fenómeno de saneamiento en la aleación, en donde la velocidad de difusión de Cr disminuye para formar carburos, pero aumenta en la matriz resultando en menor GDS. A 300 h de envejecido el material experimenta un mayor grado de sobre envejecido que se manifiesta tanto en propiedades mecánicas como en resistencia a la CIG y por picadura.
5. Se observó que a pesar de que las velocidades de enfriamiento cambiaron en las soldaduras de ERNiCrMo-3, pero la difusión de Nb y Mo en las soldaduras disímiles de DF – TT se vio reducida en comparación a la soldadura de referencia DF – NiCrMo-3, esto se observó con el coeficiente k calculado en cada soldadura y por ende se produjo menor formación de fase Laves, aunque no se

descarta la posibilidad de que esta fase se forme con un tratamiento post soldadura, ya que se presentó grandes formaciones de TiC, óxidos de aluminio, (Ti, Nb) (C, N) y NbC, donde se ha reportado puede surgir la formación de esta fase.

6. El TT de envejecido en el IN600 no afectó la soldabilidad de la aleación, además se observó que en la ZAT el material experimentó recuperación del contenido de Cr en la matriz y que a medida que la distancia entre la LF y el MB iba alejándose este fenómeno desapareció. La dureza, resistencia a la tensión y ductilidad mejoraron en las uniones de IN600 DF – IN600 TT, por ejemplo, la dureza incrementó en el material base (expuesto en servicio) y aunque hubo una reducción en dureza las probetas no fallaron en la ZAT. Se observó que la tenacidad en las uniones de IN600 TT, se afectó provocando una disminución en un 50 %.

7. En las soldaduras no se presentó la formación de los defectos mostrando completa fusión lateral, buen refuerzo en la parte superior e inferior de la junta, libre de fisuras, grietas y poros. Se tuvo un porcentaje de dilución entre 45 - 48 % a 22 - 24 % en las soldaduras donde se empleó ERNiCrMo-3 y ER310, respectivamente.

8. Los resultados mostraron una tendencia en que a medida que se incrementa la RCIG (menor GS) la RCLPP (mayor ΔE) aumenta, tanto en las soldaduras como en el IN600. Se puede concluir que una reparación parcial de un componente de IN600 que haya sido puesto en operación en ambientes salinos como el agua de mar puede realizarse, aunque las condiciones metalúrgicas sean muy diferentes, ya que los electrodos seleccionados proporcionan mejora en la RCLPP, RCIG y TCP.

9. Las micrografías de las picaduras mostraron que presentan características microestructurales en los materiales monolíticos y que cambian su morfología en las soldaduras. En las picaduras con características microestructurales se pueden observar límites de grano dentro de ellas. Este tipo características microestructurales en las picaduras han sido vistas en las aleaciones base-Ni en soluciones que contienen Cl⁻.

10. De los resultados de los ensayos SSRT se observó que la susceptibilidad al ACS, el cual se representa por la disminución de propiedades mecánicas, aumentó con la temperatura y fue más

severo en las soluciones que contienen tiosulfato de sodio. De acuerdo con el pH y la composición de la solución es posible que ocurra la formación de H_2S , si esto ocurre puede provocar la pérdida significativa en la plasticidad de las uniones, como se observó en los resultados. Por otro lado, es posible que se haya formado el compuesto NiS en la superficie de las soldaduras. Este compuesto no permite la formación de una capa pasiva resistente.

11. Cuando se empleó el electrolito de hidróxido de sodio por los potenciales registrados, se cree que fue posible la formación de una capa pasiva compuesta por óxido de Cr e hidróxido de Ni, de acuerdo con el diagrama de Pourbaix.

12. La técnica de ruido electroquímico pudo detectar los cambios en los potenciales y en la corriente, donde se observó que en las etapas de RT y $\sigma_{y, 0.2\%}$ los E se desplazaron hacia zonas más anódicas en comparación al PCA antes de correr el ensayo como se observó en otras investigaciones.

13. En los transitorios de E vs t e I vs t se observó muy poca variación. Pero la RT los potenciales tienden ser más nobles en comparación a los potenciales en $\sigma_{y, 0.2\%}$. Los IL demostraron que el principal tipo de corrosión que se presentó en la soldadura NiCrMo-3 fue del tipo corrosión general, mientras que en la unión 300 – 310 predominó la corrosión mixta.

14. Se puede decir que existieron beneficios microestructurales, mecánicos y electroquímicos en general para el IN600 después de ser TT y de ser soldado, esto es un buen parámetro para recomendar el empleo de reparaciones en secciones estructurales, de almacenamiento y / o de proceso.

15. A pesar de la existencia de los carburos de Cr, la soldabilidad de las uniones TT no se vio afectada, ya que la ductilidad en las soldaduras TT fue mayor en comparación al IN600 DF y las soldaduras IN600 DF – IN600 DF.

16. Se concluye que el uso de estos materiales de aporte tiene un rendimiento satisfactorio para emplearse cuando se requiera realizar una reparación, pero es importante destacar que el mayor

beneficio en propiedades microestructurales, mecánicas y de resistencia a la corrosión se obtienen con el ERNiCrMO-3, pero el costo beneficio con el ER310 es muy aceptable. En general se recomienda realizar reparaciones de IN600, siempre y cuando se tenga un procedimiento de soldadura adecuado, lo que ahorrará en costos de inversión y de operación.

RECOMENDACIONES

Tomando en consideración los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se pueden hacer las siguientes recomendaciones como áreas de oportunidad para ayudar a complementar y fortalecer la evaluación hasta este punto realizada:

- Δ Realizar pruebas de SSRT en medios más agresivos como NaCl, ácido sulfhídrico o una mezcla de NaCl + tiosulfato de sodio, para darle mayor exigencia las soldaduras. También se recomienda polarizar anódicamente en el rango donde existe mayor susceptibilidad al ACS ya que al realizar mediciones en el PCA es muy difícil que se formen grietas importantes durante el ensayo.
- Δ Se recomienda que las mediciones de RE sean con el proceso de 2 electrodos de trabajo para monitorear ambas señales (V e I) de manera más adecuada.
- Δ Realizar pruebas electroquímicas de RCLPP en una celda que tenga control de la atmósfera y comparar con el efecto de oxígeno disuelto en la RCLPP.
- Δ Realizar ensayos de deformación a temperaturas elevadas al menos 320 °C, ya que las aplicaciones del IN600 así lo requieren.
- Δ Estudios de fatiga en flexión o dobléz de las soldaduras para ver el efecto de la distribución de fases secundarias en la unión.
- Δ Caracterizar por medio de EBSD los muestras TT y las soldaduras para completar la caracterización microestructural de los precipitados y su distribución.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lippold J C, Kiser S D and Dupont J N. *Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys*. John Wiley & Sons. 2011.
- [2] Ru X and Staehle R W. *Historical Experience Providing Bases for Predicting Corrosion and Stress Corrosion in Emerging Supercritical Water Nuclear Technology: Part 1—Review*. **CORROSION**. 69, 3, 2013.
- [3] Ahluwalia H. *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. **Corrosion**. 58, 4, 2002.
- [4] Al-Rubaie K S, Godefroid L B and Lopes J A. *Statistical modeling of fatigue crack growth rate in Inconel alloy 600*. **International journal of fatigue**. 29, 5, 2007.
- [5] Kwon J-D, Park D-K, Woo S-W, Yoon D-H and Chung I. *A study on fretting fatigue life for the Inconel alloy 600 at high temperature*. **Nuclear Engineering and Design**. 240, 10, 2010.
- [6] Chandrasekar G, Kailasanathan C and Verma D K. *Investigation on un-peened and laser shock peened weldment of Inconel 600 fabricated by ATIG welding process*. **Materials Science and Engineering: A**. 690, Supplement C, 2017.
- [7] Abraham G J, Bhambroo R, Kain V, Dey G and Raja V. *Intergranular Corrosion Susceptibility of Alloy 600 after Autogenous Tungsten Inert Gas and Laser Beam Welding using Electrochemical Technique*. **High Temperature Materials and Processes**. 33, 2, 2014.
- [8] López F F, García R, López V, Garcia M and Lemus-Ruiz J. *Transmission Electron Microscopy in the Heat Affected Zone of an AISI 304 Austenitic Stainless Steel Welded with the Application of a Magnetic Field of Low Intensity*. **Materials Transactions**. 54, 2013.
- [9] Mortezaie A and Shamanian M. *An assessment of microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of dissimilar welds between Inconel 718 and 310S austenitic stainless steel*. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**. 116, Supplement C, 2014.
- [10] Hodge F G. *The history of solid-solution-strengthened Ni alloys for aqueous corrosion service*. **JOM**. 58, 9, 2006.
- [11] Geddes B, Leon H and Huang X. *Superalloys: Alloying and Performance*. ASM International. 2010.
- [12] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. 2008.
- [13] Satyanarayana D V V and Eswara Prasad N. *Nickel-Based Superalloys*. Prasad N E and Wanhill R J H. Singapore. 199-228. 2017.
- [14] Mottura A, Warnken N, Miller M K, Finnis M W and Reed R C. *Atom probe tomography analysis of the distribution of rhenium in nickel alloys*. **Acta Materialia**. 58, 3, 2010.
- [15] Ur-Rehman H. *Solid solution strengthening and diffusion in nickel-and cobalt-based superalloys*.
- [16] Neuhäuser H and Schwink C. *Solid Solution Strengthening*. 2006.
- [17] Mishima Y, Ochiai S, Hamao N, Yodogawa M and Suzuki T. *Solid Solution Hardening of Nickel —Role of Transition Metal and B-subgroup Solutes—*. **Transactions of the Japan Institute of Metals**. 27, 9, 1986.
- [18] Shinoda T, Masuda-Jindo K-I, Mishima Y and Suzuki T. *Extra contribution of transition-metal solutes to the solid-solution hardening of nickel*. **Physical Review B**. 35, 5, 1987.

- [19] Pathak A and Singh A K. *Mechanical properties of Ni-based solid solution alloys: A first principles study*. **Journal of applied research and technology**. 15, 5, 2017.
- [20] Yoo S C, Choi K J, Kim T, Kim S H, Kim J Y and Kim J H. *Microstructural evolution and stress-corrosion-cracking behavior of thermally aged Ni-Cr-Fe alloy*. **Corrosion Science**. 111, 2016.
- [21] Blumm J, Lindemann A and Niedrig B. *Measurement of the thermophysical properties of an NPL thermal conductivity standard Inconel 600*. **Proc. of 17th European Conference on Thermophysical Properties**. 621-626. 2003.
- [22] Kikuchi H, Takahashi H, Yanagiwara H and Murakami T. *Relationship between ferromagnetic properties and grain size of Inconel alloy 600*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 381, 2015.
- [23] Zhang H, Lu Y, Ma M and Li J. *Effect of precipitated carbides on the fretting wear behavior of Inconel 600 alloy*. **Wear**. 315, 1-2, 2014.
- [24] Thuvander M, Miller M and Stiller K. *Grain boundary segregation during heat treatment at 600 C in a model Alloy 600*. **Materials Science and Engineering: A**. 270, 1, 1999.
- [25] Lim Y S, Kim H P, Cho H D and Lee H H. *Microscopic examination of an Alloy 600/182 weld*. **Materials Characterization**. 60, 12, 2009.
- [26] Lvov G, Levit V and Kaufman M. *Mechanism of primary MC carbide decomposition in Ni-base superalloys*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 35, 6, 2004.
- [27] Liu L R, Jin T, Zhao N R, Sun X F, Guan H R and Hu Z Q. *Formation of carbides and their effects on stress rupture of a Ni-base single crystal superalloy*. **Materials Science and Engineering: A**. 361, 1, 2003.
- [28] Kai J, Tsai C, Huang T and Liu M. *The effects of heat treatment on the sensitization and SCC behavior of INCONEL 600 alloy*. **Metallurgical Transactions A**. 20, 6, 1989.
- [29] Dong X, Zhang X, Du K, Zhou Y, Jin T and Ye H. *Microstructure of Carbides at Grain Boundaries in Nickel Based Superalloys*. **Journal of Materials Science & Technology**. 28, 11, 2012.
- [30] Sasmal B. *Mechanism of the formation of M₂₃C₆ plates around undissolved NbC particles in a stabilized austenitic stainless steel*. **Journal of materials science**. 32, 20, 1997.
- [31] Wiczerzak K, Bala P, Dziurka R, Tokarski T, Cios G, Koziel T and Gondek L. *The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and M₇C₃ → M₂₃C₆ carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy*. **Journal of Alloys and Compounds**. 698, 2017.
- [32] Li Y, Wei H, Zan L, Zhang J, Zheng H and Yu Y. *Effect of magnesium on the morphology of carbides and on M₇C₃ → M₂₃C₆ carbides transformation in the 21-4N heat-resistant steel*. **Ironmaking & Steelmaking**. 47, 1, 2020.
- [33] Anthonysamy S, Ananthasivan K, Kaliappan I, Chandramouli V, Rao P V, Mathews C and Jacob K. *Gibbs energies of formation of chromium carbides*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 27, 7, 1996.
- [34] Was G S, Tischner H H and Latanision R M. *The influence of thermal treatment on the chemistry and structure of grain boundaries in inconel 600*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 12, 8, 1981.
- [35] Caceres P, Ralph B, Allen G and Wild R. *Sensitization of inconel 600. I. Scanning auger and optical microscopy*. **Philosophical Magazine A**. 59, 6, 1989.
- [36] Wang J D and Gan D. *Effects of grain boundary carbides on the mechanical properties of Inconel 600*. **Materials Chemistry and Physics**. 70, 2, 2001.

- [37] Hall E L and Briant C L. *The microstructural response of mill-annealed and solution-annealed INCONEL 600 to heat treatment*. **Metallurgical Transactions A**. 16, 7, 1985.
- [38] Xu H, Liu W, Lu F, Wang P and Ding Y. *Evolution of carbides and its characterization in HAZ during NG-TIG welding of Alloy 617B*. **Materials Characterization**. 130, 2017.
- [39] Silva C C, De Albuquerque V H C, Miná E M, Moura E P and Tavares J M R S. *Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Aged Nickel-based Alloy 625 Weld Metal*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 49, 5, 2018.
- [40] Shah Hosseini H, Shamanian M and Kermanpur A. *Characterization of microstructures and mechanical properties of Inconel 617/310 stainless steel dissimilar welds*. **Materials Characterization**. 62, 4, 2011.
- [41] Dupont J N. *Solidification of an alloy 625 weld overlay*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 27, 11, 1996.
- [42] Haelsig A, Mayr P and Kusch M. *Determination of energy flows for welding processes*. **Welding in the World**. 60, 2, 2016.
- [43] 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.
- [44] Xu F, Lv Y, Liu Y, Shu F, He P and Xu B. *Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Inconel 625 Alloy during Pulsed Plasma Arc Deposition Process*. **Journal of Materials Science & Technology**. 29, 5, 2013.
- [45] Kourdani A and Derakhshandeh-Haghighi R. *Evaluating the Properties of Dissimilar Metal Welding Between Inconel 625 and 316L Stainless Steel by Applying Different Welding Methods and Consumables*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 49, 4, 2018.
- [46] Das Neves M D M, Lotto A, Berretta J R, Rossi W D and Júnior N D V. *Microstructure development in Nd:YAG laser welding of AISI 304 and Inconel 600*. **Welding International**. 24, 10, 2010.
- [47] Srikanth A and Manikandan M. *Development of welding technique to avoid the sensitization in the alloy 600 by conventional Gas Tungsten Arc Welding method*. **Journal of Manufacturing Processes**. 30, 2017.
- [48] Harinadh V, Edison G, Akella S, Reddy L S and Buddu R K. *Multipass Welding On Inconel Material with Pulsed Current Gas Tungsten Arc Welding*. **Materials Today: Proceedings**. 4, 2, 2017.
- [49] Song K H, Tsumura T and Nakata K. *Development of Microstructure and Mechanical Properties in Laser-FSW Hybrid Welded Inconel 600*. **MATERIALS TRANSACTIONS**. 50, 7, 2009.
- [50] Chandrasekar G, Kailasanathan C and Vasundara M. *Investigation on un-peened and laser shock peened dissimilar weldments of Inconel 600 and AISI 316L fabricated using activated-TIG welding technique*. **Journal of Manufacturing Processes**. 35, 2018.
- [51] Lee H T, Jeng S L and Kuo T Y. *The microstructure and fracture behavior of the dissimilar alloy 690-SUS 304L joint with various Nb addition*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 34, 5, 2003.
- [52] Tümer M, Mert T and Karahan T. *Investigation of microstructure, mechanical, and corrosion behavior of nickel-based alloy 625/duplex stainless steel UNS S32205 dissimilar weldments using ERNiCrMo-3 filler metal*. **Welding in the World**. 2020.
- [53] Srisuwan N, Eidhed K, KREATSREEKUL N, YINGSAMPHANCHAREON T and KAEWVILAI A. *The study of heat treatment effects on chromium carbide precipitation of 35Cr-45Ni-Nb alloy for repairing furnace tubes*. **Metals**. 6, 1, 2016.

- [54] Thoma D J and Perepezko J H. *A geometric analysis of solubility ranges in Laves phases*. **Journal of Alloys and Compounds**. 224, 2, 1995.
- [55] Silva C C, Miranda H C D, Motta M F, Farias J P, Afonso C R M and Ramirez A J. *New insight on the solidification path of an alloy 625 weld overlay*. **Journal of Materials Research and Technology**. 2, 3, 2013.
- [56] Jacob A, Mueller M and Singheiser L. *Thermochemical Modeling of Laves Phase Containing Ferritic Steels*. 2015.
- [57] Cieslak M J, Headley T J, Romig A D and Kollie T. *A melting and solidification study of alloy 625*. **Metallurgical Transactions A**. 19, 9, 1988.
- [58] Sayyar N, Shamanian M and Niroumand B. *Arc weldability of Incoloy 825 to AISI 321 stainless steel welds*. **Journal of Materials Processing Technology**. 262, 2018.
- [59] Son K T, Kassner M E and Lee K A. *The Creep Behavior of Additively Manufactured Inconel 625*. **Advanced Engineering Materials**. 22, 1, 2020.
- [60] Ruiz-Vela J I, Montes-Rodriguez J J, Rodriguez-Morales E and Toscano-Giles J A. *Effect of cold metal transfer and gas tungsten arc welding processes on the metallurgical and mechanical properties of Inconel® 625 weldings*. **Welding in the World**. 63, 2, 2019.
- [61] Naffakh H, Shamanian M and Ashrafizadeh F. *Dissimilar welding of AISI 310 austenitic stainless steel to nickel-based alloy Inconel 657*. **Journal of Materials Processing Technology**. 209, 7, 2009.
- [62] Sabzi M and Dezfuli S M. *Drastic improvement in mechanical properties and weldability of 316L stainless steel weld joints by using electromagnetic vibration during GTAW process*. **Journal of Manufacturing Processes**. 33, 2018.
- [63] Chuaiphan W and Srijaroenpramong L. *Effect of hydrogen in argon shielding gas for welding stainless steel grade SUS 201 by GTA welding process*. **Journal of Advanced Joining Processes**. 1, 2020.
- [64] Shah Hosseini H, Shamanian M and Kermanpur A. *Microstructural and weldability analysis of Inconel617/AISI 310 stainless steel dissimilar welds*. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**. 144, 2016.
- [65] Naffakh H, Shamanian M and Ashrafizadeh F. *Influence of Artificial Aging on Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Welds between 310 Stainless Steel and INCONEL 657*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 39, 10, 2008.
- [66] Zeinoddini M, Arnavaz S, Zandi A P and Vaghasloo Y A. *Repair welding influence on offshore pipelines residual stress fields: An experimental study*. **Journal of Constructional Steel Research**. 86, 2013.
- [67] Piłkuła J, Łomozik M and Pfeifer T. *TIG Method in the Multiple Repair Welding of Long-Operated Components in the Power Industry*. **Biuletyn Instytutu Spawalnictwa**. 60, 2016.
- [68] Sujata M, Bhuvana R, Madan M, Venkataswamy M A and Bhaumik S K. *Hydrogen-Assisted Cracking in Boiler Steam Drums*. **Journal of Failure Analysis and Prevention**. 9, 3, 2009.
- [69] Korol'kov P M. *Heat treatment of welded joints in the repair of steam boiler drums*. **Welding International**. 21, 1, 2007.
- [70] Bhaduri A, Rai S, Gill T, Sujith S and Jayakumar T. *Evaluation of repair welding procedures for 2.25 Cr–1Mo and 9Cr–1Mo steel welds*. **Science and technology of welding and joining**. 6, 2, 2001.
- [71] Pástor M, Lengvarský P, Trebuňa F and Čarák P. *Prediction of failures in steam boiler using quantification of residual stresses*. **Engineering Failure Analysis**. 118, 2020.

- [72] Grudzień M, Tuz L, Pańcikiewicz K and Zielińska-Lipiec A. *Microstructure and properties of a repair weld in a nickel based superalloy gas turbine component*. **Advances in Materials Science**. 17, 2, 2017.
- [73] Nonaka I, Ito T, Ohtsuki S and Takagi Y. *Performance of repair welds on aged 2.25Cr–1Mo boiler header welds*. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**. 78, 11, 2001.
- [74] Hyde T H, Sun W, Becker A A and Williams J A. *Life prediction of repaired welds in a pressurised CrMoV pipe with incorporation of initial damage*. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**. 81, 1, 2004.
- [75] Pandey C. *Mechanical and Metallurgical Characterization of Dissimilar P92/SS304 L Welded Joints Under Varying Heat Treatment Regimes*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 51, 5, 2020.
- [76] Shi S, Lippold J and Ramirez J. *Hot ductility behavior and repair weldability of service-aged, heat-resistant stainless steel castings*. **Welding journal**. 89, 10, 2010.
- [77] Vekeman J and Dewaele M. *Repair Welding of HP40-Nb*. **Welding in the World**. 54, 3, 2010.
- [78] Kim J-D, Kim C-J and Chung C-M. *Repair welding of etched tubular components of nuclear power plant by Nd: YAG laser*. **Journal of Materials Processing Technology**. 114, 1, 2001.
- [79] Wang X, Li Y, Li H, Lin S and Ren Y. *Effect of long-term aging on the microstructure and mechanical properties of T23 steel weld metal without post-weld heat treatment*. **Journal of Materials Processing Technology**. 252, 2018.
- [80] Rampat K and Maharaj C. *Improving the Weld Procedure for Aged HP-Mod Alloy Reformer Tubes*. **Metallography, Microstructure, and Analysis**. 7, 5, 2018.
- [81] Yin Y, Faulkner R G, Moreton P, Armson I and Coyle P. *Grain boundary chromium depletion in austenitic alloys*. **Journal of materials science**. 45, 21, 2010.
- [82] Latanision R. *Physical metallurgy of nickel-base alloys as it relates to corrosion*. **Journal of materials engineering**. 10, 2, 1988.
- [83] Ernst P and Newman R C. *Pit growth studies in stainless steel foils. II. Effect of temperature, chloride concentration and sulphate addition*. **Corrosion Science**. 44, 5, 2002.
- [84] Ghadam Dezfuli M A, Dehmlolaei R and Alavi Zaree S R. *Microstructural Aspects of 304 Stainless Steel Weld Joints with the Simultaneous Application of Electromagnetic Vibration*. **Metallography, Microstructure, and Analysis**. 8, 2, 2019.
- [85] Banovic S, Dupont J and Marder A. *Dilution and microsegregation in dissimilar metal welds between super austenitic stainless steel and nickel base alloys*. **Science and Technology of welding and Joining**. 7, 6, 2002.
- [86] Banovic S W, Dupont I N and Marder A R. *Dilution control in gas-tungsten-arc welds involving superaustenitic stainless steels and nickel-based alloys*. **Metallurgical and Materials Transactions B**. 32, 6, 2001.
- [87] Lee H T and Wu J L. *The effects of peak temperature and cooling rate on the susceptibility to intergranular corrosion of alloy 690 by laser beam and gas tungsten arc welding*. **Corrosion Science**. 51, 3, 2009.
- [88] Lee H T and Wu J L. *Intergranular corrosion resistance of nickel-based alloy 690 weldments*. **Corrosion Science**. 52, 5, 2010.
- [89] Lu P, Engelhardt G R, Kursten B and Macdonald D D. *The Kinetics of Nucleation of Metastable Pits on Metal Surfaces: The Point Defect Model and Its Optimization on Data*

- Obtained on Stainless Steel, Carbon Steel, Iron, Aluminum and Alloy-22. Journal of The Electrochemical Society.* 163, 5, 2016.
- [90] Kritzer P, Boukis N and Dinjus E. *Corrosion of alloy 625 in aqueous solutions containing chloride and oxygen. Corrosion.* 54, 10, 1998.
- [91] Park K, Ahn S and Kwon H. *Effects of solution temperature on the kinetic nature of passive film on Ni. Electrochimica Acta.* 56, 3, 2011.
- [92] Łyczkowska K and Michalska J. *Studies on the Corrosion Resistance of Laser-Welded Inconel 600 and Inconel 625 Nickel-Based Superalloys. Archives of Metallurgy and Materials.* 62, 2, 2017.
- [93] Zhou Z and Löthman J. *Dissimilar welding of super-duplex and super-austenitic stainless steels. Welding in the World.* 61, 1, 2017.
- [94] Raja V S and Shoji T. *Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice.* Elsevier Science. 2011.
- [95] Pedefferri P. *Corrosion science and engineering.* Springer. 2018.
- [96] Mostafanejad A, Iranmanesh M and Zarebidaki A. *An experimental study on stress corrosion behavior of A131/A and A131/AH32 low carbon steels in simulated seawater. Ocean Engineering.* 188, 2019.
- [97] Contreras A, Salazar M, Carmona A and Galván-Martínez R. *Electrochemical Noise for Detection of Stress Corrosion Cracking of Low Carbon Steel Exposed to Synthetic Soil Solution.* 2017.
- [98] Gonzalez-Rodriguez J, Casales M, Salinas-Bravo V, Espinosa-Medina M and Martinez-Villafañe A. *Electrochemical noise generated during the stress corrosion cracking of sensitized alloy 690. Journal of Solid State Electrochemistry.* 8, 5, 2004.
- [99] Kim S-W and Kim H-P. *Electrochemical noise analysis of PbSCC of Alloy 600 SG tube in caustic environments at high temperature. Corrosion Science.* 51, 1, 2009.
- [100] Richey E, Morton D and Schurman M, "SCC initiation testing of nickel-based alloys using in-situ monitored uniaxial tensile specimens," KAPL (Knolls Atomic Power Laboratory (KAPL), Niskayuna, NY)2005.
- [101] Lu Z, Chen J, Shoji T and Meng F. *Dependence of crack growth kinetics on dendrite orientation and water chemistry for Alloy 182 weld metal in high-temperature water. Journal of Nuclear Materials.* 458, 2015.
- [102] Kim H P, Choi M J, Kim S W, Kim D J, Lim Y S and Hwang S S. *Effect of serrated grain boundary on stress corrosion cracking of Alloy 600. Nuclear Engineering and Technology.* 50, 7, 2018.
- [103] Hou Q, Liu Z, Li C and Li X. *The mechanism of stress corrosion cracking of Alloy 690TT in a caustic solution containing lead. Corrosion Science.* 128, 2017.
- [104] Hur D H and Lee D H. *Effect of solid solution carbon on stress corrosion cracking of Alloy 600 in a primary water at 360°C. Materials Science and Engineering: A.* 603, 2014.
- [105] Ritter S and Seifert H-P. *Detection of SCC initiation in austenitic stainless steel by electrochemical noise measurements. Materials and Corrosion.* 64, 2013.
- [106] Javidi M and Bahalaou Horeh S. *Investigating the mechanism of stress corrosion cracking in near-neutral and high pH environments for API 5L X52 steel. Corrosion Science.* 80, 2014.
- [107] Tsai W-T and Kuoh C. *Corrosion fatigue crack growth rate in sensitized alloy 600 in thiosulfate solution at room temperature. Corrosion.* 55, 6, 1999.
- [108] Wu T-F and Tsai W-T. *Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution. Corrosion Science.* 45, 2, 2003.

- [109] Wu T-F, Cheng T-P and Tsai W-T. *Effect of electrolyte composition on the electrochemical potentiokinetic reactivation behavior of Alloy 600*. **Journal of Nuclear Materials**. 295, 2, 2001.
- [110] Lim Y S, Kim H P, Han J H, Kim J S and Kwon H S. *Influence of laser surface melting on the susceptibility to intergranular corrosion of sensitized Alloy 600*. **Corrosion science**. 43, 7, 2001.
- [111] Maday M F, Mignone A and Vittori M. *The application of the electrochemical potentiokinetic reactivation method for detecting sensitization in inconel 600. The influence of some testing parameters*. **Corrosion Science**. 28, 9, 1988.
- [112] Astm. *ASTM E23-16b, Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials*. 2016.
- [113] Astm. *ASTM E2298-18, Standard Test Method for Instrumented Impact Testing of Metallic Materials*. 2018.
- [114] Astm. *Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution*. 2003.
- [115] Zhong Z, Gu Y and Yuan Y. *Microstructural stability and mechanical properties of a newly developed Ni-Fe-base superalloy*. **Materials Science and Engineering: A**. 622, 2015.
- [116] Nell J and Grant N. *Multiphase Strengthened Nickel Base Superalloys Containing Refractory Carbide Dispersions*. **Superalloys**. 1992.
- [117] Sourmail T. *Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels*. **Materials science and technology**. 17, 1, 2001.
- [118] Han J, Da Silva A K, Ponge D, Raabe D, Lee S-M, Lee Y-K, Lee S-I and Hwang B. *The effects of prior austenite grain boundaries and microstructural morphology on the impact toughness of intercritically annealed medium Mn steel*. **Acta Materialia**. 122, 2017.
- [119] Liu Q, Shibata H, Hedström P, Jönsson P G and Nakajima K. *Dynamic precipitation behavior of secondary M7C3 carbides in Ti-alloyed high chromium cast iron*. **ISIJ international**. 53, 7, 2013.
- [120] Andresen P L. *5 - Understanding and predicting stress corrosion cracking (SCC) in hot water*. Féron D and Staehle R W. 169-238. 2016.
- [121] Streicher M A. *General and Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steels in Acids*. **Journal of The Electrochemical Society**. 106, 3, 1959.
- [122] Bertali G, Scenini F and Burke M G. *The intergranular oxidation susceptibility of thermally-treated Alloy 600*. **Corrosion Science**. 114, Supplement C, 2017.
- [123] Li H, Ma J R, Liu X R, Xia S, Liu W Q and Zhou B X. *Morphology evolution of grain boundary carbides in highly twinned Inconel alloy 600*. **Materials Science Forum**. 1111-1116. 2017.
- [124] Thuvander M and Stiller K. *Structure and chemistry of grain boundaries in Ni-16Cr-9Fe model materials*. **Applied surface science**. 87, 1995.
- [125] Filipovic M, Romhanji E and Kamberovic Z. *Chemical composition and morphology of M7C3 eutectic carbide in high chromium white cast iron alloyed with vanadium*. **ISIJ international**. 52, 12, 2012.
- [126] Gonzalez-Rodriguez J G and Fionova L. *The effect of structural evolution in INCONEL 601 on intergranular corrosion*. **Materials Chemistry and Physics**. 56, 1, 1998.
- [127] Liu M, Zheng W-J, Xiang J-Z, Song Z-G, Pu E-X and Feng H. *Grain Growth Behavior of Inconel 625 Superalloy*. **Journal of Iron and Steel Research International**. 23, 10, 2016.

- [128] Milad M, Zreiba N, Elhalouani F and Baradai C. *The effect of cold work on structure and properties of AISI 304 stainless steel*. **Journal of Materials Processing Technology**. 203, 1, 2008.
- [129] Salán M N and Anglada M J. *Formación de maclas durante el enfriamiento en aceros inoxidable superferríticos envejecidos*. **Revista de Metalurgia**. 41, Extra, 2005.
- [130] Anburaj J, Nazirudeen S S M, Narayanan R, Anandavel B and Chandrasekar A. *Ageing of forged superaustenitic stainless steel: Precipitate phases and mechanical properties*. **Materials Science and Engineering: A**. 535, 2012.
- [131] Hänninen H, Ivanchenko M, Yagodzinsky Y, Nevdacha V, Ehrnstén U and Aaltonen P. *Dynamic strain aging of Ni-base alloys Inconel 600 and 690*. **Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System–Water Reactors**. Salt Lake City, Utah, USA. 14-18.8. 2005.
- [132] Bruemmer S, Charlot L and Henager Jr C. *Microstructure and microdeformation effects on IGSCC of Alloy 600 steam generator tubing*. **Corrosion**. 44, 11, 1988.
- [133] Broek D. *The Practical Use of Fracture Mechanics*. Springer Science & Business Media. 1989.
- [134] Gupta C, Dubey J, Ganguly S, Biswas A, Kamat Y and Chakravartty J. *Characterization of fatigue and fracture behaviour and improvement of toughness of end fitting material of pressurized heavy water reactors*. **High Temperature Materials and Processes**. 16, 1, 1997.
- [135] Farabi N, Chen D and Zhou Y. *Tensile properties and work hardening behavior of laser-welded dual-phase steel joints*. **Journal of materials engineering and performance**. 21, 2, 2012.
- [136] Li T, Zheng J and Chen Z. *Description of full-range strain hardening behavior of steels*. **SpringerPlus**. 5, 1, 2016.
- [137] Mo K, Lovicu G, Tung H-M, Chen X, Miao Y, Hansen J B and Stubbins J F. *Effect of orientation on plastic deformations of Alloy 617 for VHTR applications*. **Journal of nuclear materials**. 443, 1-3, 2013.
- [138] Aydoğdu G and Aydinol M. *Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel*. **Corrosion Science**. 48, 11, 2006.
- [139] Lu S-Y, Yao K-F, Chen Y-B, Wang M-H, Shao Y and Ge X-Y. *Effects of austenitizing temperature on the microstructure and electrochemical behavior of a martensitic stainless steel*. **Journal of Applied Electrochemistry**. 45, 4, 2015.
- [140] Li S-X, He Y-N, Yu S-R and Zhang P-Y. *Evaluation of the effect of grain size on chromium carbide precipitation and intergranular corrosion of 316L stainless steel*. **Corrosion Science**. 66, 2013.
- [141] Ralston K D, Birbilis N and Davies C H J. *Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals*. **Scripta Materialia**. 63, 12, 2010.
- [142] Gollapudi S. *Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials*. **Corrosion Science**. 62, 2012.
- [143] Kim Y S, Park S and Chang H Y. *Lifespan estimation of seal welded super stainless steels for water condenser of nuclear power plants*. **Metals and Materials International**. 20, 1, 2014.
- [144] Gonzalez M, Kappes M, Rodríguez M, Bozzano P, Carranza R and Rebak R. *Optimization of the Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Method for Detecting Sensitization of Nickel Alloy 690*. **CORROSION**. 74, 2017.

- [145] Taiwade R, Shukla R, Vashishtha H, Ingle A and Dayal R. *Effect of Grain Size on Degree of Sensitization of Chrome-Manganese Stainless Steel*. **ISIJ International**. 53, 2013.
- [146] Pereira D, Clarke T, Menezes R and Hirsch T. *Effect of microstructure on electrical conductivity of Inconel 718 alloys*. **Materials Science and Technology**. 31, 6, 2015.
- [147] Lippold J C. *Welding Metallurgy and Weldability*. Wiley. 2014.
- [148] Yan F, Xiong W and Faierson E J. *Grain structure control of additively manufactured metallic materials*. **Materials**. 10, 11, 2017.
- [149] Cortés-Cervantes I S, López-Morelos V H, Miyashita Y, García-Hernández R, Ruiz-Marines A and Garcia-Renteria M A. *Fatigue resistance of AL6XN super-austenitic stainless steel welded with electromagnetic interaction of low intensity during GMAW*. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**. 99, 9, 2018.
- [150] Wang Y, Cui H, Fan M, Chen Y and Lu F. *Characterization on the gradient microstructure near the fusion interface of dissimilar metal between high Cr heat-resistant steel and Ni-based Alloy 617*. **Materials Characterization**. 151, 2019.
- [151] Soysal T, Kou S, Tat D and Pasang T. *Macrosegregation in dissimilar-metal fusion welding*. **Acta Materialia**. 110, 2016.
- [152] Mathivanan A, Senthilkumar A and Devakumaran K. *Pulsed current and dual pulse gas metal arc welding of grade AISI: 310S austenitic stainless steel*. **Defence Technology**. 11, 3, 2015.
- [153] Ostad Shabani M and Mazahery A. *Prediction of Mechanical Properties of Cast A356 Alloy as a Function of Microstructure and Cooling Rate*. **Archives of Metallurgy and Materials**. 56, 2011.
- [154] Osorio W R, Goulart P R, Garcia A, Santos G A and Neto C M. *Effect of dendritic arm spacing on mechanical properties and corrosion resistance of Al 9 Wt Pct Si and Zn 27 Wt Pct Al alloys*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 37, 8, 2006.
- [155] Bogaard R H. *Thermal Conductivity of Selected Stainless Steels*. Ashworth T and Smith D R. Boston, MA. 175-185. 1985.
- [156] Farias F W C, Payão Filho J D C, Da Silva Júnior D A, De Moura R N and Rios M C G. *Microstructural characterization of Ni-based superalloy 625 clad welded on a 9% Ni steel pipe by plasma powder transferred arc*. **Surface and Coatings Technology**. 374, 2019.
- [157] Cortés-Cervantes I S. *Efecto de la interacción de campos electromagnéticos de baja intensidad durante la soldadura de un acero inoxidable superaustenítico AL6XN*. **Tesis Doctoral**. 2017.
- [158] Gómez De Salazar J M, Soria A and Barrena M I. *The effect of N₂ addition upon the MIG welding process of duplex steels*. **Journal of Materials Science**. 42, 13, 2007.
- [159] Williams P I and Faulkner R G. *Chemical volume diffusion coefficients for stainless steel corrosion studies*. **Journal of Materials Science**. 22, 10, 1987.
- [160] A. G R M. *Efectos de la interacción electromagnética durante la soldadura del acero inoxidable dúplex 2205*. **Tesis Doctoral**. 2015.
- [161] R. C-R. *Comportamiento a la fatiga de la soldadura disímil IN718-AL6XN*. **Tesis Doctoral**. 2019.
- [162] Xu F, Lv Y, Liu Y, Xu B and He P. *Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy fabricated by pulsed plasma arc deposition*. **Physics Procedia**. 50, 2013.
- [163] Lass E, Stoudt M, Williams M, Katz M, Levine L, Phan T, Gnäupel-Herold T and Ng D. *Formation of the Ni₃Nb δ -Phase in Stress-Relieved Inconel 625 Produced via Laser*

- Powder-Bed Fusion Additive Manufacturing. Metallurgical and Materials Transactions A*. 2017.
- [164] Astm. *ASTM B163-18, Standard Specification for Seamless Nickel and Nickel Alloy Condenser and Heat-Exchanger Tubes*. 2018.
- [165] Astm. *ASTM B516-03, Standard Specification for Welded Nickel-Chromium-Iron Alloy (UNS N06600, UNS N06603, UNS N06025, and UNS N06045 Tubes*. 2003.
- [166] Net C S. *GB 50236-2011: Translated English of Chinese Standard. GB50236-2011: Code for construction of field equipment, industrial pipe welding engineering*. <https://www.chinesestandard.net>. 2016.
- [167] Astm. *ASTM B168-01, Standard Specification for Nickel-Chromium-Iron Alloys (UNS N06600, N06601, N06603, N06690, N06693, N06025, and N06045) and Nickel-Chromium-Cobalt-Molybdenum Alloy (UNS N06617) Plate, Sheet, and Strip*. 2001.
- [168] Server W L. *General Yielding of Charpy V-Notch and Precracked Charpy Specimens*. **Journal of Engineering Materials and Technology**. 100, 2, 1978.
- [169] Sreenivasan P R and Mannan S L. *Dynamic J-R curves and tension-impact properties of AISI 308 stainless steel weld*. **International Journal of Fracture**. 101, 3, 2000.
- [170] Cortés R, Rodríguez N K, Ambriz R R, López V H, Ruiz A and Jaramillo D. *Fatigue and crack growth behavior of Inconel 718–AL6XN dissimilar welds*. **Materials Science and Engineering: A**. 745, 2019.
- [171] Greenhalgh E. *Failure analysis and fractography of polymer composites*. Elsevier. 2009.
- [172] Devendranath Ramkumar K, Sridhar R, Periwal S, Oza S, Saxena V, Hidad P and Arivazhagan N. *Investigations on the structure – Property relationships of electron beam welded Inconel 625 and UNS 32205*. **Materials & Design**. 68, 2015.
- [173] Zhou C, Huang Q, Guo Q, Zheng J, Chen X, Zhu J and Zhang L. *Sulphide stress cracking behaviour of the dissimilar metal welded joint of X60 pipeline steel and Inconel 625 alloy*. **Corrosion Science**. 110, 2016.
- [174] Jegdić B, Bobić B, Stevanović J and Alić B. *Field applicable methods for intergranular corrosion testing of stainless steels structures*. **Structural Integrity and Life**. 16, 2, 2016.
- [175] Verma J, Taiwade R V, Khatirkar R K, Sapate S G and Gaikwad A D. *Microstructure, mechanical and intergranular corrosion behavior of dissimilar DSS 2205 and ASS 316L shielded metal arc welds*. **Transactions of the Indian Institute of Metals**. 70, 1, 2017.
- [176] Tsuchiya H, Fujimoto S and Shibata T. *Effect of Alloying Elements on Electrochemical Behavior of Fe-18Cr Alloy*. **ECS Transactions**. 16, 52, 2009.
- [177] Metals S. *High-Performance Alloys for Resistance to Aqueous Corrosion*. 2000.
- [178] Garcia H E and Gordon L I. *Oxygen solubility in seawater: Better fitting equations*. **Limnology and oceanography**. 37, 6, 1992.
- [179] Steinsmo U, Rogne T and Drugli J. *Aspects of Testing and Selecting Stainless Steels for Seawater Applications*. **Corrosion**. 53, 12, 1997.
- [180] Hur D and Park Y. *Effect of Temperature on the Pitting Behavior and Passive Film Characteristics of Alloy 600 in Chloride Solution*. **Corrosion**. 62, 2006.
- [181] Chang M-Y and Yu G-P. *Pitting corrosion of inconel 600 in chloride and sulfate solutions at low temperature*. **Journal of Nuclear Materials**. 202, 1, 1993.
- [182] Lim Y S, Kim J S and Kwon H S. *Pitting corrosion of the laser surface melted Alloy 600*. **Journal of Nuclear Materials**. 336, 1, 2005.
- [183] Faichuk M G, Ramamurthy S and Lau W M. *Electrochemical behaviour of Alloy 600 tubing in thiosulphate solution*. **Corrosion Science**. 53, 4, 2011.

- [184] Agrawal A K, Sheth K G, Poteet K and Staehle R W. *The Polarization Behavior of Fe-Ni-Cr Alloys in Concentrated Sodium Hydroxide Solutions in the Temperature Range 25° to 150°C*. **Journal of The Electrochemical Society**. 119, 12, 1972.
- [185] Kim D-J, Kim H P and Hwang S S. *SUSCEPTIBILITY OF ALLOY 690 TO STRESS CORROSION CRACKING IN CAUSTIC AQUEOUS SOLUTIONS*. **Nuclear Engineering and Technology**. 45, 1, 2013.
- [186] *NACE Standard TMO198-98 Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service*. 1998.
- [187] Astm. *ASTM G129-00, Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*. 2000.
- [188] Sun X Y, Zhang B, Lin H Q, Zhou Y, Sun L, Wang J Q, Han E H and Ke W. *Correlations between stress corrosion cracking susceptibility and grain boundary microstructures for an Al-Zn-Mg alloy*. **Corrosion Science**. 77, 2013.
- [189] Choudhary L, Macdonald D D and Alfantazi A. *Role of thiosulfate in the corrosion of steels: a review*. **Corrosion**. 71, 9, 2015.
- [190] Zanotto F, Grassi V, Balbo A, Monticelli C, Melandri C and Zucchi F. *Effect of brief thermal aging on stress corrosion cracking susceptibility of LDSS 2101 in the presence of chloride and thiosulphate ions*. **Corrosion Science**. 130, 2018.
- [191] Roychowdhury S, Ghosal S K and De P K. *Role of environmental variables on the stress corrosion cracking of sensitized AISI type 304 stainless steel (SS304) in thiosulfate solutions*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 13, 5, 2004.
- [192] Liu Z, Hou Q, Li C, Li X and Shao J. *Correlation between grain boundaries, carbides and stress corrosion cracking of Alloy 690TT in a high temperature caustic solution with lead*. **Corrosion Science**. 144, 2018.
- [193] Yoon Y-S, Ha H-Y, Lee T-H and Kim S. *Effect of N and C on stress corrosion cracking susceptibility of austenitic Fe18Cr10Mn-based stainless steels*. **Corrosion science**. 80, 2014.
- [194] Bandy R, Roberge R and Newman R. *Low temperature stress corrosion cracking of sensitized Inconel 600 in tetrathionate and thiosulfate solutions*. **Corrosion**. 39, 10, 1983.
- [195] Contreras A, Salazar M, Carmona A and Galván-Martínez R. *Electrochemical Noise for Detection of Stress Corrosion Cracking of Low Carbon Steel Exposed to Synthetic Soil Solution*. **Materials Research**. 20, 5, 2017.
- [196] Beverskog B and Puigdomenech I. *Pourbaix diagrams for the ternary system of iron-chromium-nickel*. **Corrosion**. 55, 11, 1999.

ANEXOS

Uso de 2 pendientes en el modelado da región plástica por medio de Ramberg-Osgood.

Se puede observar en la Figura A1 1 que existe una región en donde la ecuación de R-O rompe usando dos pendientes.

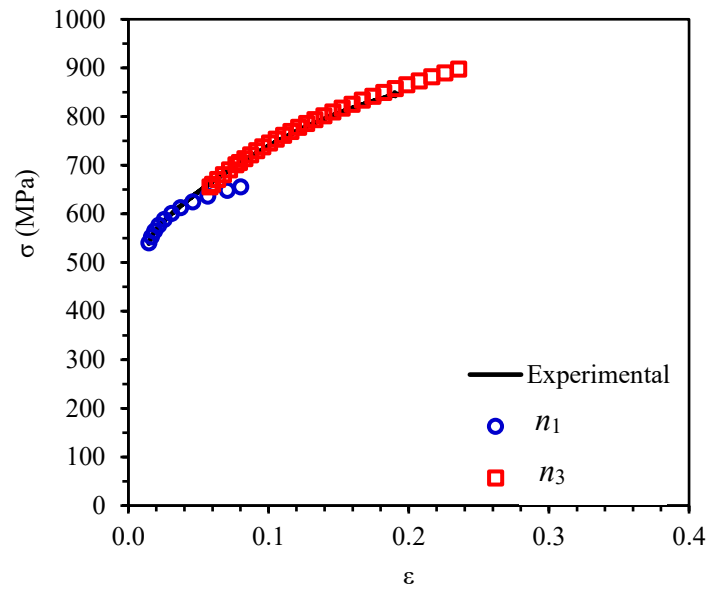


Figura A1 1 Ajuste de la ecuación R-O con el uso de dos pendientes.

Anexo A1 Clasificación de las fases secundarias encontradas en el MS NiCrMo-3.

Tabla A1 1 Composición elemental de las partículas secundarias encontradas en el MS de la junta DF-DF.

No	C	N	O	Si	Ti	Fe	Nb	Mo	A ₂ B
1	25.66	0.00	20.38	0.00	2.07	0.66	33.46	0.00	0.52
2	6.18	31.21	26.27	0.00	18.51	0.42	6.45	0.00	0.37
3	7.48	0.00	0.00	0.00	0.00	4.73	0.00	2.75	Matriz
4	7.35	0.00	7.47	0.00	0.00	4.16	0.00	3.37	Matriz
5	7.55	0.00	18.30	0.00	1.28	3.32	4.34	2.36	8.29
6	9.88	0.00	19.32	0.00	1.09	3.18	2.89	3.72	8.15
7	8.44	0.00	0.00	0.18	0.12	4.50	0.00	2.92	Matriz
8	7.49	0.00	12.16	0.19	0.13	3.89	1.18	2.48	Matriz
9	7.35	41.39	17.13	0.00	22.29	0.00	4.44	0.00	0.19
10	7.64	15.65	43.86	0.00	7.57	0.21	1.37	0.00	0.49
11	7.08	14.06	40.16	0.00	8.35	0.00	1.76	0.00	0.30
12	4.37	19.82	26.01	0.00	30.32	0.00	11.14	0.00	0.20
13	5.89	35.24	17.35	0.00	20.58	0.78	5.31	0.00	0.60
14	7.36	33.78	21.70	0.00	15.71	0.00	2.50	0.00	0.21
15	6.29	0.00	10.31	0.00	0.00	4.22	0.76	2.10	Matriz
16	4.31	24.66	20.27	0.00	26.08	0.57	5.55	0.00	0.42
17	7.58	35.39	14.12	0.00	25.11	0.00	5.91	0.00	0.18
18	11.71	0.00	24.13	0.00	0.00	2.92	1.48	2.01	17.43
19	7.47	20.95	26.87	0.00	22.78	0.56	5.22	0.00	0.48
20	9.34	0.00	26.17	0.00	0.00	2.99	2.22	2.07	Matriz
21	12.55	15.63	26.69	0.00	5.56	1.47	7.66	0.00	2.41
22	0.00	0.00	12.35	0.00	0.00	4.08	0.00	2.70	Matriz
23	13.62	24.70	26.70	0.00	14.27	0.48	9.81	0.00	0.45
24	6.95	32.52	21.22	0.00	23.21	0.33	5.20	0.00	0.29
25	13.23	29.52	23.12	0.00	13.80	0.41	10.12	0.00	0.43
26	6.61	0.00	0.00	0.00	0.00	4.55	0.00	2.63	Matriz
27	19.16	39.76	0.00	0.00	20.03	0.00	6.45	0.00	0.28
28	14.21	4.80	0.00	0.00	33.41	0.00	11.15	0.00	0.15
29	16.57	34.47	0.00	0.00	26.76	0.00	7.25	0.00	0.24
30	19.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.73	1.41	2.70	Matriz
31	7.21	31.31	20.31	0.00	16.42	0.53	3.21	0.00	0.46
32	6.49	27.80	24.40	0.00	20.86	0.71	4.57	0.00	0.44
33	6.65	24.30	18.31	0.00	21.30	1.20	4.40	0.00	0.71
34	6.80	0.00	0.00	0.07	0.23	5.21	0.67	2.18	Matriz
35	4.93	29.39	22.50	0.00	17.70	0.00	3.56	0.00	0.18
36	5.20	21.30	30.14	0.00	22.61	0.54	6.61	0.00	0.32
37	6.36	21.20	25.29	0.00	23.71	0.73	8.15	0.00	0.38
38	5.26	5.52	0.00	0.00	0.00	5.23	0.00	2.46	Matriz
39	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
40	0.00	39.01	23.78	0.00	19.06	0.67	5.58	0.00	0.41
41	7.77	35.18	25.55	0.00	17.20	0.00	5.45	0.00	0.30
42	11.53	0.00	16.11	0.57	0.71	2.91	5.15	2.07	7.95
43	0.00	33.97	20.57	0.00	8.76	0.00	18.88	0.00	0.64
44	6.68	29.53	9.08	0.08	8.65	2.32	2.90	1.26	3.26

45	7.21	24.46	28.25	2.44	19.21	0.00	4.35	0.00	0.55
46	13.26	0.00	34.60	0.15	8.37	1.37	16.84	0.00	1.06
47	11.03	0.00	11.06	0.00	0.00	4.14	2.53	0.00	Matriz
48	14.15	0.00	23.22	0.00	4.04	2.01	20.69	0.00	1.53
49	15.30	0.00	27.39	0.00	3.58	1.39	21.42	0.00	1.28
50	0.00	45.48	19.95	0.00	9.70	0.60	15.24	0.00	0.35
51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.96	0.00	3.17	Matriz
52	4.13	0.00	3.98	0.00	2.41	3.79	20.28	0.00	3.05
53	5.43	0.00	5.60	0.00	0.00	3.78	10.88	0.00	7.18
54	3.60	16.56	5.96	0.00	44.35	0.00	11.21	0.00	0.31
55	0.00	15.29	4.63	0.00	35.71	2.22	4.66	0.00	0.86
56	0.00	17.57	7.42	0.00	42.44	0.00	6.34	0.00	0.45
57	2.52	0.00	3.30	0.00	0.00	5.04	2.99	0.00	Matriz
58	3.65	12.96	2.60	0.00	19.51	2.44	9.59	2.30	1.57
59	8.04	7.86	4.74	0.00	13.31	0.00	38.63	3.71	0.43
60	2.90	13.98	7.00	0.00	43.15	0.00	7.79	1.09	0.38
61	12.90	0.00	10.10	0.00	6.95	0.00	39.44	4.05	0.53
62	4.92	26.83	5.18	0.00	36.03	0.71	8.24	0.92	0.37
63	7.27	0.00	6.57	0.00	0.00	4.02	5.90	3.16	8.51
64	4.26	10.40	5.69	0.00	23.61	1.74	11.24	1.92	1.07
65	9.40	8.29	9.93	0.00	20.72	1.36	27.57	2.21	0.43
66	6.42	0.00	4.43	0.00	0.00	4.23	2.76	0.00	Matriz
67	11.86	5.93	8.13	0.00	10.24	1.95	19.88	2.59	1.26
68	9.33	19.68	8.06	0.00	35.96	0.00	11.70	1.08	0.27
69	18.27	0.00	6.09	0.00	3.90	1.55	29.82	3.31	1.04
70	12.03	6.65	11.50	0.00	21.93	0.00	27.18	2.55	0.35
71	4.05	4.56	5.10	0.00	15.86	3.45	6.41	2.15	2.53
72	15.18	6.56	11.92	0.00	7.16	1.46	21.73	2.63	1.10
73	5.83	0.00	4.24	0.00	0.00	4.65	0.00	2.84	Matriz
74	12.23	0.00	17.12	0.00	1.49	2.52	14.18	3.29	2.73
75	9.20	10.51	12.26	0.00	18.11	0.00	28.97	2.91	0.36
76	12.59	0.00	12.92	0.00	5.91	2.38	20.25	3.48	1.51
77	3.48	16.52	12.43	0.00	23.89	1.11	14.43	2.00	0.68
78	12.38	0.00	18.39	0.00	10.23	0.00	36.71	3.69	0.37
79	4.50	4.28	8.95	0.00	5.55	3.09	8.19	2.95	3.93
80	4.28	10.91	8.82	0.00	26.85	1.00	19.95	2.31	0.55
81	5.45	0.00	5.38	0.00	0.00	4.35	1.22	2.79	Matriz
82	4.87	0.06	0.00	0.00	14.97	2.64	5.99	2.11	2.26
83	6.35	0.00	0.00	0.00	1.01	3.28	17.57	4.23	3.11
84	7.31	0.00	0.00	0.00	1.11	2.90	0.95	1.74	13.60
85	9.07	0.00	0.00	0.00	0.93	3.41	15.89	3.66	3.44
86	5.25	0.00	0.00	0.00	9.03	2.45	4.71	1.91	3.07
87	5.84	0.00	0.00	0.00	0.00	4.87	0.47	2.35	Matriz
88	22.58	0.00	0.00	0.00	3.41	2.04	22.51	3.32	1.65
89	4.54	14.19	0.00	0.00	29.26	0.98	6.15	1.05	0.55
90	6.12	0.24	0.00	1.48	0.00	3.62	4.39	4.09	9.87
91	0.00	0.00	0.00	0.00	25.92	3.15	0.00	0.00	2.41
92	22.06	5.46	0.00	0.00	5.17	0.00	46.14	3.52	0.31
93	8.16	0.09	0.00	0.00	0.00	3.53	4.01	3.54	11.15
94	9.37	11.44	0.00	0.00	51.59	0.60	2.96	0.00	0.36
95	5.56	0.00	0.00	0.00	21.68	1.03	4.52	0.86	0.67

96	14.10	0.00	0.00	0.00	27.89	2.77	0.41	0.56	1.71
97	19.40	0.00	0.00	0.00	2.44	1.75	35.44	3.52	0.94
98	0.00	0.00	0.00	0.00	17.00	3.27	0.00	0.00	4.21
99	6.09	0.29	0.00	0.41	0.00	4.11	1.37	2.87	Matriz

Tabla A1 2 Composición elemental de las partículas secundarias encontradas en el MS de la junta 100-NiCrMo-3.

No	C	N	O	Si	Ti	Fe	Nb	Mo	A ₂ B
1	12.87	0.00	23.49	0.00	1.79	2.72	6.58	2.19	5.03
2	9.48	0.00	33.08	0.00	1.06	2.20	16.44	0.00	Matriz
3	6.09	36.72	17.23	0.00	18.85	0.84	3.16	3.23	0.58
4	14.41	0.00	39.97	0.00	0.00	1.99	4.59	2.08	5.85
5	9.13	0.00	0.00	0.00	0.00	5.08	0.00	2.45	Matriz
6	14.09	0.00	10.27	0.55	0.00	4.05	0.00	2.43	Matriz
7	13.75	0.00	0.00	0.00	0.00	4.54	0.00	2.98	Matriz
8	9.54	0.00	14.86	0.28	0.00	3.88	1.30	2.37	Matriz
9	5.63	24.88	21.07	0.00	30.72	0.00	9.05	0.00	0.19
10	7.71	0.00	6.68	0.15	0.00	4.43	1.66	2.47	Matriz
11	8.73	0.00	21.88	0.01	2.20	3.48	9.55	0.00	4.91
12	5.77	29.50	31.59	0.00	17.11	0.35	5.40	0.00	0.31
13	9.38	0.00	7.11	0.00	0.00	4.75	2.34	0.00	Matriz
14	6.46	39.69	18.62	0.00	21.79	0.00	6.98	0.00	0.19
15	9.56	0.00	28.30	0.00	30.27	0.83	14.20	0.00	0.34
16	6.36	42.20	20.43	0.00	20.73	0.00	4.84	0.00	0.19
17	5.77	26.62	28.78	0.00	21.17	0.45	6.00	0.00	0.30
18	10.65	0.00	51.35	0.56	0.11	1.74	3.01	1.69	Matriz
19	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.70	1.40	2.53	Matriz
20	8.20	0.00	33.09	0.25	0.56	3.05	1.71	1.96	Matriz
21	7.84	0.00	14.14	0.19	0.15	4.22	0.81	2.21	Matriz
22	8.35	13.07	20.64	0.00	16.95	1.16	25.77	0.00	0.36
23	6.57	41.99	16.91	0.00	20.69	0.33	3.93	0.00	0.26
24	6.13	40.31	20.44	0.00	20.66	0.30	5.45	0.00	0.22
25	6.20	34.70	30.95	0.00	14.13	0.35	2.98	0.00	0.34
26	5.61	18.21	42.51	0.00	15.84	0.00	2.98	0.00	0.27
27	13.03	0.00	4.28	0.00	4.80	0.00	12.04	0.00	3.91
28	27.86	0.00	21.19	0.00	1.90	0.00	37.43	0.00	0.30
29	11.26	0.00	7.54	0.25	0.00	4.31	0.00	2.81	Matriz
30	7.32	22.07	42.11	0.00	6.60	0.35	1.12	0.00	0.70
31	6.33	37.87	16.94	0.00	25.14	0.39	5.43	0.00	0.23
32	11.62	34.85	22.41	0.00	6.99	0.48	11.96	0.00	0.64
33	16.99	0.00	24.04	0.00	4.20	2.41	10.15	0.00	3.11
34	17.11	0.00	32.65	0.00	7.71	1.39	17.89	0.00	0.96
35	20.99	0.00	30.44	0.00	4.53	1.36	17.45	0.00	1.21
36	16.59	0.00	29.55	0.00	1.98	2.12	13.13	0.00	2.56
37	13.39	0.00	0.00	0.21	0.00	4.91	0.00	2.49	Matriz
38	8.98	0.00	13.59	0.00	3.97	3.69	10.29	0.00	4.43
39	18.44	4.04	18.51	0.00	4.81	0.00	39.15	0.00	0.34
40	5.68	0.00	11.85	0.00	1.62	4.00	5.78	2.53	7.30
41	7.05	0.00	10.59	0.00	0.00	4.27	3.66	2.46	12.46
42	8.96	9.06	14.10	0.00	36.93	0.00	17.57	0.00	0.25
43	20.17	0.00	19.93	0.00	3.03	0.00	41.58	0.00	0.34
44	12.36	9.14	17.84	0.00	22.73	0.88	22.80	0.00	0.33
45	9.79	11.05	16.44	0.00	11.98	2.41	3.99	1.34	2.55
46	6.95	2.94	9.38	0.00	4.79	4.09	2.13	2.26	7.80
47	6.39	0.00	11.99	0.00	0.00	4.33	0.00	1.57	46.84

48	6.83	0.00	7.79	0.00	2.35	5.21	1.93	2.49	11.60
49	5.12	0.00	8.09	0.00	0.53	4.97	1.68	0.00	36.51
50	5.46	0.00	9.03	0.00	3.22	4.66	0.00	0.00	25.53
51	8.04	0.00	8.18	0.00	0.61	4.69	0.90	2.19	21.63
52	7.85	0.00	7.59	0.00	0.00	5.05	0.00	2.32	Matriz
53	10.32	0.00	22.92	0.78	1.98	2.77	9.43	2.02	3.91
54	19.03	0.00	23.02	0.00	3.94	1.48	29.97	1.74	0.63
55	4.23	26.63	4.56	0.00	47.93	0.00	6.71	0.28	0.12
56	8.43	14.62	16.26	0.00	36.53	0.65	8.87	0.65	0.30
57	4.09	7.53	8.61	0.00	31.79	0.00	37.05	1.30	0.14
58	9.66	0.00	24.80	1.03	1.32	2.69	14.17	2.12	2.66
59	7.18	0.00	9.86	0.52	0.00	4.56	1.31	2.39	21.28
60	3.77	27.11	5.59	0.00	46.80	0.00	5.47	0.30	0.13
61	5.64	28.43	11.64	0.00	35.27	0.49	7.69	0.45	0.22
62	8.00	21.79	15.00	0.00	25.86	1.33	2.02	0.54	0.80
63	17.19	6.78	20.22	0.00	5.73	1.01	30.54	1.69	0.47
64	3.33	29.63	8.62	0.00	37.44	0.00	10.89	0.59	0.18
65	8.73	0.00	9.39	0.63	2.35	4.07	9.17	2.24	4.87
66	4.32	0.00	14.71	0.96	1.66	4.33	4.46	2.43	8.26
67	5.87	0.00	8.25	0.15	0.00	4.47	0.48	2.04	Matriz
68	9.46	4.41	26.29	0.51	8.35	2.71	8.67	1.64	2.18
69	14.08	0.00	21.20	0.00	18.02	1.25	17.62	1.85	0.71
70	8.19	20.95	15.52	0.00	34.00	0.00	3.25	0.33	0.31
71	16.91	2.61	21.38	0.00	4.51	2.23	16.05	1.51	1.68
72	13.22	11.93	16.04	0.00	15.77	0.00	23.16	1.19	0.47
73	14.95	9.96	21.66	0.50	10.26	0.98	19.10	1.31	0.73
74	12.91	9.18	21.15	0.27	7.76	1.73	11.14	0.00	1.99
75	9.65	0.00	25.42	0.75	4.77	2.91	8.25	1.74	3.35
76	10.42	6.62	28.85	0.00	11.58	2.31	2.54	1.07	2.43
77	8.58	14.90	19.45	0.00	13.39	1.70	11.34	1.41	1.18
78	7.46	7.90	22.83	1.58	12.43	1.46	15.32	1.58	1.09
79	2.79	0.00	3.49	0.00	0.00	3.63	14.19	2.52	4.61
80	7.41	22.86	18.58	0.00	33.54	0.00	1.53	0.20	0.33
81	12.06	0.00	20.16	0.00	11.92	1.24	26.07	1.71	0.71
82	6.98	0.00	10.66	0.00	0.00	4.04	1.27	2.31	Matriz

Tabla A1 3 Composición elemental de las partículas secundarias encontradas en el MS de la junta 300-NiCrMo-3.

No	C	N	O	Si	Ti	Fe	Nb	Mo	A ₂ B
1	6.09	30.88	24.37	0.00	17.86	0.00	3.24	0.00	0.26
2	0.00	36.37	34.83	0.00	9.09	0.18	1.89	0.00	0.40
3	6.39	31.39	22.60	0.00	19.82	0.64	3.66	0.00	0.49
4	9.99	18.36	30.62	0.15	10.77	0.57	2.92	0.00	0.78
5	6.63	39.38	16.74	0.00	19.64	0.00	4.01	0.00	0.24
6	16.17	0.00	23.90	0.20	9.36	2.42	5.54	0.00	2.81
7	9.55	27.95	16.58	0.04	10.22	1.30	10.60	0.00	1.20
8	14.99	0.00	22.36	0.00	7.17	2.48	10.61	0.00	2.52
9	16.46	0.00	25.94	0.00	4.17	1.79	20.29	0.00	1.27
10	7.15	0.00	8.22	0.09	0.00	4.82	9.41	0.00	7.87
11	0.00	61.04	0.00	0.00	25.24	0.55	3.69	0.00	0.29
12	6.61	36.00	18.52	0.00	17.13	0.82	2.42	0.00	0.67
13	8.90	33.15	20.11	0.00	12.65	1.17	5.13	0.00	1.06
14	10.51	0.00	9.85	0.00	0.00	4.79	1.08	1.79	Matriz
15	14.54	0.00	31.35	0.00	6.18	1.31	25.53	0.00	0.71
16	0.00	39.31	25.50	0.00	16.80	0.00	2.38	0.00	0.15
17	55.36	14.71	0.00	0.00	18.72	0.22	5.21	0.00	0.20
18	14.37	0.00	27.99	0.00	3.82	2.05	22.92	0.00	1.16
19	45.63	0.00	19.50	0.00	22.29	0.32	3.65	0.00	0.23
20	6.64	0.00	32.22	0.00	19.87	1.27	25.72	0.00	0.21
21	9.90	0.00	0.00	0.17	0.00	5.53	0.00	2.32	Matriz
22	7.27	3.01	12.00	0.22	8.90	2.43	23.76	2.25	1.22
23	4.23	27.32	9.51	0.00	35.27	0.69	12.41	0.54	0.22
24	14.04	10.63	14.68	0.00	13.80	0.00	33.94	1.24	0.23
25	1.73	17.67	5.32	0.00	53.54	0.00	10.64	0.47	0.16
26	11.20	0.00	25.82	0.74	1.95	1.93	22.41	1.93	1.34
27	2.67	19.70	10.44	0.00	48.04	0.00	11.32	0.16	0.13
28	8.13	3.28	23.40	0.00	25.14	2.15	4.34	0.74	1.00
29	4.25	17.50	10.63	0.00	50.02	0.00	5.59	0.35	0.17
30	3.89	23.48	12.92	0.00	39.85	0.69	5.09	0.47	0.28
31	5.20	31.58	10.03	0.00	36.34	0.55	4.31	0.45	0.27
32	6.62	0.00	10.39	0.66	0.27	4.74	2.95	2.18	14.16
33	3.06	24.17	9.09	0.00	39.29	0.00	14.93	0.57	0.16
34	8.91	0.00	13.04	0.00	12.01	3.51	5.06	1.64	3.10
35	7.75	4.24	12.61	0.00	43.79	0.00	14.89	0.00	0.27
36	7.04	0.00	7.17	0.29	0.19	5.30	0.00	2.09	Matriz
37	8.33	20.98	21.66	0.00	36.34	0.00	1.33	0.11	0.17
38	4.64	30.86	3.83	0.00	46.90	0.00	4.71	0.19	0.12
39	6.36	19.81	5.92	0.00	44.98	0.00	12.78	0.40	0.15
40	18.39	3.54	16.48	0.00	2.71	1.14	40.49	2.21	0.36
41	7.73	25.33	12.07	0.00	34.60	0.00	6.48	0.44	0.25
42	4.46	33.30	5.55	0.00	44.30	0.00	4.32	0.30	0.14
43	14.24	0.00	10.80	0.00	1.60	3.44	21.76	2.57	1.89
44	4.18	8.24	12.98	0.00	53.99	0.00	2.12	0.26	0.23
45	5.41	18.93	31.72	0.00	33.70	0.00	1.08	0.12	0.17
46	5.29	31.08	6.56	0.00	43.36	0.00	5.50	0.26	0.13
47	3.55	19.05	10.45	0.00	51.04	0.00	3.16	0.27	0.15

48	2.78	15.29	4.21	0.00	58.83	0.00	9.45	0.33	0.12
49	6.25	8.63	38.38	0.00	28.00	0.00	0.21	0.12	0.37
50	13.26	0.00	19.25	0.00	3.05	1.33	42.05	2.21	0.43
51	8.21	0.00	6.80	0.00	0.00	5.34	0.41	2.25	Matriz
52	9.41	6.54	13.34	0.00	13.25	2.60	7.77	1.88	2.09
53	8.41	13.61	13.21	0.00	25.65	1.05	13.95	1.34	0.58
54	7.48	13.83	11.23	0.00	43.14	0.00	9.00	0.56	0.26
55	10.43	0.00	10.46	0.00	8.93	3.52	6.37	2.05	3.56
56	5.82	0.00	13.68	0.62	0.00	4.24	2.15	2.41	16.52
57	10.58	10.74	19.85	0.00	15.81	1.69	12.57	1.53	0.97
58	3.93	0.00	4.42	0.00	3.03	4.91	2.65	2.54	10.14
59	4.22	0.00	5.08	0.84	1.29	5.13	2.48	2.81	12.53
60	5.07	0.00	15.19	0.90	1.13	4.08	3.50	2.23	10.51
61	7.67	3.70	8.57	0.00	15.78	3.99	0.89	0.88	3.29
62	7.74	0.00	10.78	0.00	13.16	3.05	15.89	2.11	1.60
63	5.41	3.73	7.75	0.00	10.06	4.26	1.22	1.21	5.25
64	12.84	0.00	14.51	0.60	7.46	2.26	24.94	2.74	1.05
65	6.29	0.00	11.76	0.69	0.65	4.45	2.20	2.31	14.76
66	6.66	0.00	5.88	0.00	0.00	5.85	0.00	1.82	Matriz
67	10.05	19.71	13.54	0.00	19.55	0.87	16.53	1.24	0.52
68	15.16	8.33	18.17	0.00	10.64	0.00	30.77	1.89	0.35
69	14.09	4.77	22.90	0.61	8.18	1.88	14.80	1.54	1.35
70	4.43	7.12	6.85	0.00	37.52	2.11	5.93	1.04	0.77
71	10.34	0.00	18.17	0.00	23.45	1.54	16.51	1.68	0.72
72	6.46	27.64	11.29	0.00	37.55	0.54	4.68	0.37	0.26
73	9.27	14.17	15.95	0.00	25.06	1.16	8.57	0.97	0.75
74	5.25	27.62	6.89	0.00	34.37	0.92	9.62	0.54	0.33
75	3.93	28.84	0.00	0.00	49.24	0.00	7.52	0.26	0.13
76	7.54	15.59	11.67	0.00	41.75	1.09	7.73	0.63	0.30
77	5.58	5.20	15.73	0.00	47.50	1.21	3.54	0.49	0.34
78	3.04	0.00	3.04	0.42	0.87	5.02	4.44	2.67	10.69
79	9.07	0.00	17.11	0.00	2.67	1.52	42.18	2.64	0.55
80	7.69	9.07	8.35	0.00	21.18	3.56	1.99	1.06	1.93
81	4.07	0.00	0.00	0.00	6.06	5.31	2.55	2.43	7.59
82	7.76	12.38	10.76	0.00	36.86	1.38	5.04	0.83	0.58
83	8.28	0.00	9.25	0.44	0.00	5.19	1.03	2.17	Matriz
84	9.29	4.44	22.34	0.90	28.59	0.70	16.12	1.15	0.37
85	11.31	13.20	19.62	0.00	20.80	1.21	13.84	0.88	0.57
86	5.52	30.43	6.64	0.00	43.75	2.32	0.00	0.19	0.23
87	11.69	5.35	19.70	0.16	11.41	2.62	9.52	0.00	2.02
88	4.67	3.70	6.80	0.00	55.44	3.54	0.00	0.96	0.49
89	0.00	0.00	65.21	0.00	20.83	0.00	0.00	0.00	0.35
90	3.95	14.35	5.84	0.00	56.67	0.00	7.80	0.40	0.12
91	10.05	0.00	18.21	1.25	4.59	4.19	4.64	1.68	5.46
92	6.86	18.61	11.74	0.00	36.20	1.04	5.25	0.61	0.48
93	6.03	0.00	5.98	0.00	10.76	3.98	8.18	2.32	3.14
94	8.49	3.28	9.80	0.00	7.82	3.49	12.17	1.73	2.61
95	5.42	0.00	7.92	1.15	0.91	4.87	0.00	0.00	86.40
96	6.33	0.00	12.89	0.00	1.68	3.48	18.80	2.64	2.49
97	7.92	0.00	7.51	0.00	0.00	5.31	1.77	0.45	Matriz

Anexo A2 Apariencia superficial y posterior, izquierda y derecha respectivamente, de las soldaduras.

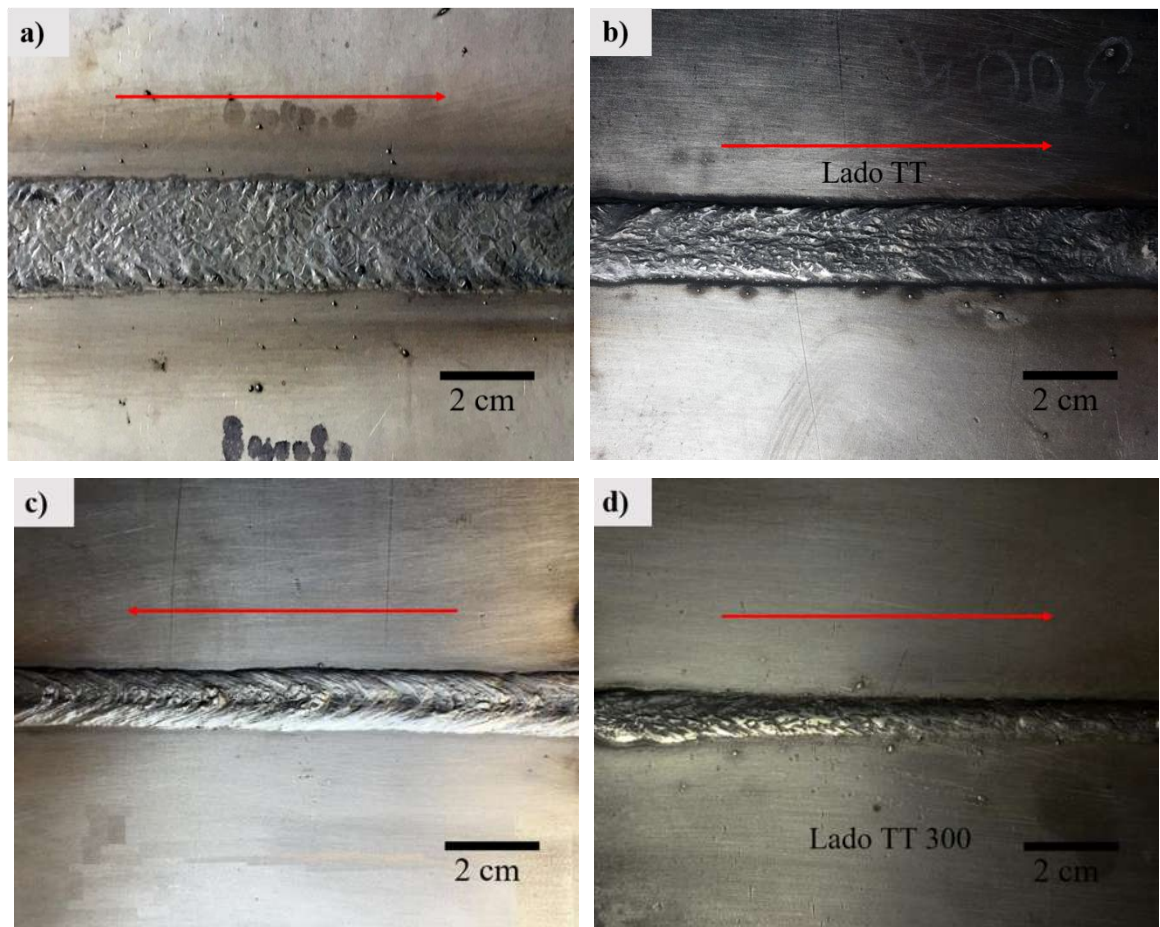


Figura A2 1 Macrografías mostrando la apariencia superficial de las juntas soldadas a) DF – NiCrMo-3, c) DF – 310 b) 300 – NiCrMo-3 y d) 300 – 310. La flecha en la imagen indica la dirección de soldeo.

Anexo A3 ubicación o zona donde ocurrió la falla en especímenes ensayados por SSRT y tensión.

Tabla A3 1 Falla de probetas ensayadas en las soldaduras.

Condición	Tensión			SSRT	Tiosulf.	NaOH	Tiosulf.	NaOH	Tiosulf.	NaOH	Tiosulf.	NaOH	
					25 °C	a 25 °C	80 °C	a 80 °C	25 °C	a 25 °C	80 °C	a 80 °C	
					Ensayo 1				Repetición				
DF-NiCrMo-3	FC	FC	FC	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DF-310	FC	FC	FC	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
100-NiCrMo-3	FLFTT	FC	FLDF	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
100-310	FC	FC	FC	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
300-NiCrMo-3	FC	FC	FC	FC/FLFTT	FC	FLFTT	FC	FLFTT	FLDF	DS	NA	FC	FC
300-310	FC	FC	FC	FLFTT/FC	FLDF	FLDF	FC	FLDF	FC	FC	NA	NA	NA

FC= Falla en el cordón depositado.

FLFTT= Falla en línea de fusión del lado TT.

FLFTT= Falla en línea de fusión del lado DF.

Tiosulf. = Tiosulfato de sodio.

DF= de fabricación.