

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

Simulación termomecánica de proceso de flexión en caliente en cladding de Inconel 625 (*)

por Daniel Guerrero Gil

Directores del Trabajo:

**Ing. Mariano Coloschi
Dr. Ing. Martín Valdez**

Tutores del trabajo: Ing. Andrés Pastor

(*) Trabajo de Seminario para optar al título de Ingeniero en Materiales

República Argentina

2022

Resumen

Los tubos de acero al carbono para el transporte de hidrocarburos en instalaciones offshore requieren de un depósito por soldadura de Inconel 625 en el diámetro interno (*cladding*) para evitar en servicio corrosión y daño por hidrógeno. El proceso de flexión por inducción en caliente (típicamente entre 850 y 1100 °C) se utiliza para fabricar las curvas que hacen parte de los ductos de las líneas de conducción, el inconveniente es que durante este proceso pueden aparecer microfisuras tanto en el cladding como en la interfaz con el acero inaceptables para las normas aplicables.

El principal objetivo de este trabajo fue encontrar la ventana de procesos (temperatura, deformación) para evitar la fisuración solamente en el cladding mediante simulación termomecánica del proceso de curvado con el simulador Gleeble 3500. Adicionalmente, se emplearon técnicas de caracterización de materiales como microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido y microdureza antes de la deformación en caliente.

En la caracterización previa a la deformación se encontró que la microestructura del cladding es dendrítica columnar con segundas fases, previo a la flexión en caliente se aplica un tratamiento térmico de solubilización que no es suficiente para disolverlas. Por otro lado, los ensayos en caliente mostraron que el cladding es susceptible a la fisuración intergranular en el rango de temperaturas del proceso, especialmente a altas temperaturas, encontrándose que el rango de menores temperaturas es el más adecuado para la fabricación de las curvas.

Se encontró que la posible causa de la susceptibilidad a la fisuración del cladding está relacionado con el mecanismo de pérdida de ductilidad a alta temperatura, de esta manera, se ha planteado como hipótesis, que la susceptibilidad del material es afectada por la disolución parcial de los precipitados debido al tratamiento térmico previo a la flexión en caliente. Finalmente, este trabajo se realizó en las instalaciones del REDE-AR centro de I+D de Tenaris en Campana, Argentina.

Palabras claves: Flexión por inducción, Inconel 625, recubrimiento por soldadura, cladding, Gleeble, industria offshore, fisuración intergranular, pérdida de ductilidad.

Abstract

Carbon steel pipes for the transport of hydrocarbons in offshore installations require a welding deposit of Inconel 625 on the internal diameter (cladding) to avoid corrosion and hydrogen damage in service. Hot induction bending process (850 and 1100 °C) is used to manufacture the curves that are part of the pipelines. The drawback is that during this process, microcracks may appear both in the weld overlay and at the interface with the steel that are unacceptable for the applicable standards.

The main objective of this work was to find the process window (temperature, deformation) to avoid cracking only in the cladding by thermomechanical simulation of the bending process with a Gleeble 3500 simulator. Additionally, materials characterization techniques such as optical microscopy, scanning electron microscopy and microhardness were used before hot deformation.

In the characterization prior to deformation, it was found that the microstructure of the cladding is columnar dendritic with second phases. Prior to hot bending a solubilization heat treatment is applied which is not sufficient to dissolve them. On the other hand, the hot deformation showed that the cladding is susceptible to intergranular cracking in the temperature range of the process, especially at high temperatures, finding that the lower temperature range is the most suitable for the manufacture of the curves.

It was found that the possible cause of the susceptibility to cracking of the clad material is related to the mechanism of loss of ductility at high temperature, thus, it has been hypothesized that the susceptibility of the material is affected by the partial dissolution of the precipitated due to heat treatment prior to hot bending. Finally, this work was carried out at the facilities of REDE-AR R&D center of Tenaris in Campana, Argentina.

Keywords: Induction bending, Inconel 625, weld overlay, cladding, Gleeble, offshore industry, intergranular cracking, ductility dip cracking.

Agradecimientos

A Guadalupe, mi compañera, por todo su amor, fuerza, paciencia y acompañamiento durante todo este tiempo. A mi mamá por el amor, apoyo, por todo el esfuerzo y fomentar mis estudios. A mis amigos, Sebastián, Cristhian y Carolina. A mis gatos, Ruby, Magno y Toto. A la familia de Guadalupe y Esteban.

A todos los profesores que contribuyeron a mi formación profesional, en especial, al profesor Ing. Daniel Valdivia quién me incentivó a entrar a la carrera de ingeniería en materiales en el Sabato, lo cual viendo a la distancia fue una de las mejores decisiones que pude tomar. A Claudia, por haberme soportado estos 4 años. A los ingenieros Guillermo Anteri, Gustavo Merlone, Andrés Pastor, Matías Szarko y Claudio Bunte por sus excelentes clases y despertar en mí el interés por los materiales metálicos y su procesamiento.

A todo el personal del Instituto Sabato, en especial, a Valeria y la coordinadora de la carrera Liliana Roberti. A la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) que, gracias al apoyo económico durante estos 4 años pude dejar de trabajar y dedicarme exclusivamente al estudio, que, si se dan las condiciones me gustaría retribuirlo a la institución. A su vez, al estado argentino que gracias a sus políticas públicas pude estudiar una carrera de grado.

A mis compañeros de cursada durante estos 4 años, por las risas y porque hubiese sido imposible sin ustedes, a Andrés y Camila Chaubell mis compañeros de estudio, a Manuel (León), a Karen (chagrea), a Pupi, a Iván y a Xavier (o Javier, es chiste Xavi).

A Alejandro Hintze, colega de la carrera, por sus consejos y por las ideas que enriquecieron este trabajo, o al menos espero haberlo conseguido. A mi tutor Andrés Pastor, por las correcciones, los consejos y sus preguntas que no pude responder.

A mis directores del trabajo de seminario, Martín por haberme aceptado en el grupo de metalurgia, materiales e integridad estructural del REDE-AR del cual fui parte por 6 meses y por sus observaciones, a Mariano especialmente, por su guía, por la libertad concedida para encarar este trabajo, la buena onda, por el tiempo dedicado, por las discusiones, enseñanzas y correcciones. A todo los que hacen parte del grupo de metalurgia, particularmente, a Jazmín por ayudarme a que todo fuera más fácil cuando entré, sus ideas que hicieron mejor este trabajo y los ensayos que no salieron, a Bruno por los ensayos de Gleeble y responder mis dudas, a Amadeo por los consejos para la preparación metalográfica, las discusiones y siempre estar dispuesto a ayudarme, A Franco por ayudarme, enseñarme el manejo del laboratorio, las macanas y las conversaciones, y aunque pertenece a otro grupo, a Constantino, por responderme algunas “poquitas” dudas.

A Lorenzo Motta quién amablemente respondió mis preguntas acerca del proceso industrial.

Por último, de algún modo a la vida, porque a pesar de lo que veo alrededor, sé que soy un afortunado al llegar a esta etapa de tener la oportunidad de optar por un título universitario.

Índice

1.	Introducción	1
2.	Marco Teórico	3
2.1.	Aleación 625 base níquel	3
2.2.	Metalurgia de la soldadura y del metal de soldadura.....	5
2.2.1.	Sobre las distintas regiones de la soldadura	5
2.2.2.	Solidificación de la aleación 625	6
2.2.3.	Modos de solidificación ^[37]	7
2.2.4.	Tipos de interfases	10
2.2.5.	Soldadura disímil	11
2.3.	Soldabilidad de la aleación 625	12
2.3.1.	Fisuración por solidificación	12
2.3.2.	Fisuración por licuación.....	13
2.3.3.	Fisuración por caída de la ductilidad (DDC)	14
2.3.4.	Identificación de las fisuras por licuación y DDC.....	19
2.4.	<i>Strain to fracture test</i> (STF)	20
2.5.	Producción de las curvas	22
3.	Objetivos	25
4.	Desarrollo experimental.....	26
4.1.	Material empleado	26
4.2.	Caracterización metalúrgica.....	26
4.2.1.	Preparación metalográfica	26
4.2.2.	Microscopía óptica y electrónica.....	27
4.2.3.	Ensayo de dureza	27
4.3.	Simulación termomecánica en Gleeble.....	28
4.3.1.	Probetas para Gleeble	28
4.3.2.	Desarrollo de la simulación del proceso de flexión por inducción.....	29
4.3.3.	Preparación de muestras	30
4.3.4.	Procedimiento de ensayo.....	32
4.3.5.	Preparación metalográfica para muestras Gleeble.....	34
4.3.6.	Ensayo de tracción en caliente a rotura en Gleeble.....	35
5.	Resultados y discusiones	36
5.1.	Identificación de las distintas zonas de soldadura	36
5.2.	Caracterización del cladding antes del tratamiento térmico	38
5.3.	Caracterización del cladding después del tratamiento térmico de solubilización.....	48
5.4.	Comparación de muestras sin TT y con TT	51
5.5.	Simulación termomecánica en Gleeble de proceso de flexión por inducción	57

5.6. Ensayos de tracción a alta temperatura.....	73
5.7. Comparación de los ensayos Gleeble en muestras hechas de cladding y muestras de cladding y acero.....	78
6. Conclusiones.....	80
7. Trabajos a futuro	82
Apéndice.....	A1
A1. Distintos ataques metalográficos para muestras con tratamiento térmico.....	A1
A2. Problemas para identificar la fisuración luego de los ensayos en Gleeble.....	A3
A3. Homogeneización del metal de soldadura	A5

1. Introducción

Con los objetivos de reducir los costos de fabricación y de proteger contra la corrosión a los tubos para líneas de conducción en instalaciones submarinas, los tubos de acero al carbono se suelen revestir con una aleación resistente a la corrosión (CRA) en el diámetro interno mediante deposición por soldadura (*Weld overlay*). Para este fin, la aleación 625 (Inconel 625) base níquel es una de las más usadas como material de revestimiento [3].

Para la fabricación de las curvas que forman parte de los ductos, se aplican deformaciones de flexión en caliente sobre tramos de tubo previamente revestido. En este proceso, la deformación ocurre en forma localizada en secciones de corta longitud (menor que el diámetro) que se calientan por inducción a medida que el tubo avanza, inmediatamente después se enfría mediante aspersores de agua y aire (Figura 1.1).

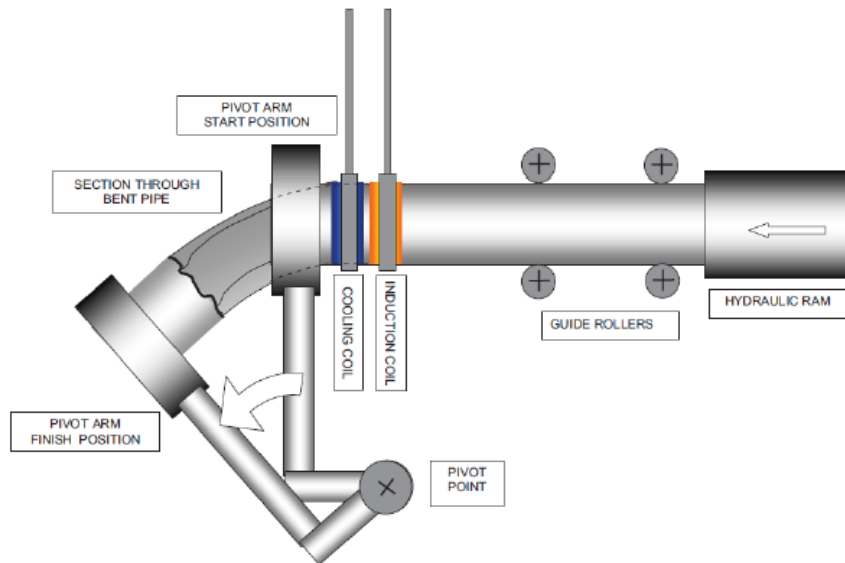


Figura 1.1: Esquema del proceso de curvado en caliente por inducción [1].

Durante esta operación de conformado, en las fibras sometidas a tracción en el extradós del tubo (Figura 1.2), pueden aparecer defectos en el recubrimiento por soldadura (*cladding*) tales como fisuras internas y en la interfaz con el acero base que resultan inaceptables para las normas aplicables (DNV OS-F101 - *Submarine Linepipe Systems*) [3]. Según la bibliografía, los posibles mecanismos de fisuración del revestimiento podrían ser la fisuración por caída de ductilidad (*ductility dip cracking*, DDC) y la propagación de fisuras generadas en la soldadura [2].

Una mayor comprensión del mecanismo de fisuración permitirá optimizar la ventana de proceso para producir curvas con revestimiento de CRA sin defectos. Por lo dicho anteriormente, uno de los principales objetivos del trabajo de seminario fue realizar el estudio en términos de temperatura y deformación para la formación de fisuras internas durante la deformación en caliente en el cladding de aleación 625, en el presente trabajo queda excluido el análisis de la fisuración de la interfaz entre el acero y el revestimiento.

Esto es debido a que, en trabajos de simulación del proceso de flexión por inducción anteriores al presente, se encontraron dos tipos claramente diferenciados de fisuras, unas relacionadas con la interfaz entre el acero y el cladding, y otras que se forman en el volumen de cladding. El presente trabajo está enfocado en el estudio de este segundo mecanismo de fisuración. Por esta razón se hicieron probetas solo de cladding de aleación 625, con el objetivo de separar estos dos fenómenos,

es decir, las fisuras relacionadas a la interfaz con el acero y las fisuras relacionadas solamente al volumen de cladding. Por otra parte, en esos trabajos también se observó una distribución heterogénea de deformación a lo largo de las probetas hechas con cladding y acero, que se atribuyeron a las variaciones en el espesor de ambos en la interfaz acero-cladding. Con la eliminación de esta interfaz en las probetas hechas solamente de cladding, se buscó obtener una distribución de deformaciones más homogénea.

El trabajo se presenta en forma de capítulos. En el Capítulo 2 se presenta el marco teórico, donde se describe la metalurgia de la aleación 625 y de la soldadura, la soldabilidad de esta aleación y el proceso de flexión por inducción. En el Capítulo 3 se presentan los objetivos de este trabajo además del mencionado. En el Capítulo 4 se describen las técnicas y procedimientos utilizados en los ensayos experimentales y de caracterización de materiales. En el Capítulo 5 se presentan los resultados y las discusiones de los ensayos experimentales. En el Capítulo 6 se presentan las conclusiones y, en el Capítulo 7 se presentan las líneas futuras de trabajo.

Finalmente, este trabajo se realizó entre los meses de enero y junio de 2022 en el departamento de Materiales, Metalurgia e Integridad Estructural de las instalaciones del REDE-AR (EX-CINI), este es el centro de I+D de Tenaris en Campana, Argentina.

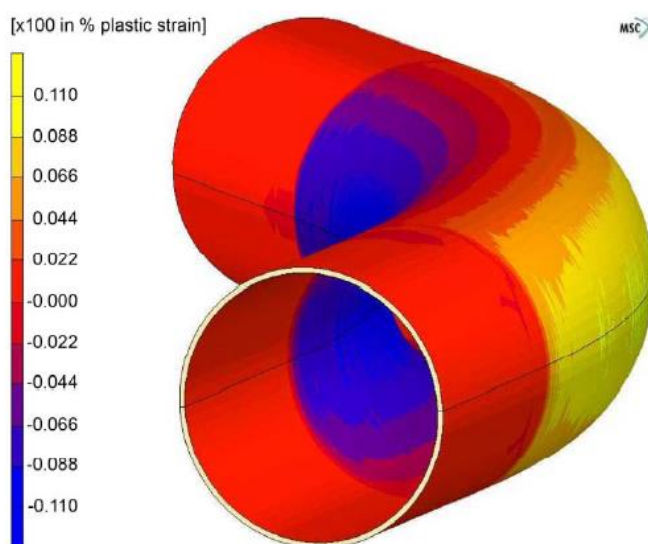


Figura 1.2: Distribución de deformaciones del proceso de curvado en caliente en codo 5D, la zona amarilla corresponde a la zona de tracción y por tanto al extradós [4].

2. Marco Teórico

2.1. Aleación 625 base níquel

La aleación 625 (UNS N06625, Inconel 625) es una aleación base níquel, dentro de este grupo se considera que es un grado Ni-Cr-Mo endurecida por solución sólida, en la Tabla 2.1. puede verse la composición química nominal de la misma. La aleación 625 es utilizada ampliamente en la industria petroquímica, petrolera, gasífera y nuclear, se utiliza cuando se requiere una combinación de alta resistencia mecánica y alta resistencia a la corrosión, por ejemplo, cuando se requiere resistencia a la corrosión bajo tensión, corrosión por picado y/u otros; en la industria del petróleo offshore se la suele utilizar para los medios agrios que contienen ácido sulfhídrico, medios que no pueden resistir los aceros al carbono o de baja aleación por sufrir daño por hidrógeno [3,5].

La aleación 625 tiene una microestructura austenítica (γ -FCC) monofásica, el endurecimiento se logra por solución sólida a través de algunos elementos de aleación como cromo, molibdeno, niobio y en menor medida del hierro, estos elementos distorsionan la red cristalina provocando el endurecimiento de la austenita. La alta resistencia a la corrosión es atribuida a la formación de una capa pasivante de óxido de cromo (Cr_2O_3), al alto contenido de molibdeno que brinda resistencia a la corrosión en caliente y al picado, y hasta cierto punto al contenido de Nb que previene la sensibilización evitando la precipitación de carburos ricos en cromo [5].

Tabla 2.1: Composición química nominal aleación 625 [10].

Nickel.....	58.0 min.
Chromium.....	20.0-23.0
Iron.....	5.0 max.
Molybdenum.....	8.0-10.0
Niobium (plus Tantalum).....	3.15-4.15
Carbon.....	0.10 max.
Manganese.....	0.50 max.
Silicon.....	0.50 max.
Phosphorus.....	0.015 max.
Sulfur.....	0.015 max.
Aluminum.....	0.40 max.
Titanium.....	0.40 max.
Cobalt ^a	1.0 max.

Si bien la aleación 625 se puede endurecer por deformación en frío, en la mayoría de los casos, se utiliza en el estado de recocido de solubilización con el fin de que todos los elementos de aleación estén disueltos en la austenita y por lo tanto libre de precipitados y/o de fases intermetálicas. El tratamiento térmico de solubilización (TT) consiste en recocer en el rango de temperaturas entre 1000 y 1200 °C por un tiempo definido según el espesor, seguido de un enfriamiento rápido en agua con el objetivo de impedir la precipitación de otras fases [10].

A pesar de lo dicho anteriormente, la historia termomecánica y los elementos de aleación pueden afectar la estabilidad de la austenita como única fase y generar una gran variedad de precipitados como muestra la Tabla 2.2. En suma, en la Figura 2.1 se muestra de manera orientativa el diagrama TTT de precipitación de segundas fases para esta aleación, sin embargo, se debe destacar que las estructuras de solidificación que provienen de la soldadura tienen tendencias a correr estas curvas hacia la izquierda, es decir, a menores tiempos [27].

Respecto a las propiedades mecánicas, de manera orientativa en la Figura 2.2 se muestran la variación de las propiedades a tracción con la temperatura para una barra con el tratamiento de

solubilización, a su vez, se muestran las propiedades mecánicas transversales del metal de soldadura correspondientes al electrodo Er-NiCrMo-3 [20] (el cual presenta la misma composición química que la aleación 625) hecho por el proceso GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*) [10]. Vale la pena aclarar que las probetas para medir las propiedades mecánicas transversales de la soldadura están compuestas por metal de soldadura en el centro y el resto por metal base.

Tabla 2.2: Resumen de los efectos de los elementos de aleación en las aleaciones bases níquel endurecidas por solución sólida. Se muestran las diferentes fases que pueden aparecer en las mismas. TCP Phases (*Topologically Closed Packed*). Ver específicamente los elementos que contiene la aleación 625 [5].

Effect	Element
Solid Solution Strengtheners	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta
γ' -Ni ₃ (Al,Ti) Former	Al, Ti
Solid Solution Strengthening of γ'	Cr, Mo, Ti, Si, Nb
γ'' -Ni ₃ Nb Former	Nb
Carbide Formers:	
MC and M(C,N)	W, Ta, Ti, Mo, Nb
M ₇ C ₃	Cr
M ₂₃ C ₆	Cr, Mo, W
M ₆ C	Mo, W
TCP Phase (σ , P, μ , Laves)	Ti, V, Zr, Nb, Ta, Al, Si
Surface Oxide (Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃) Former	Cr, Al

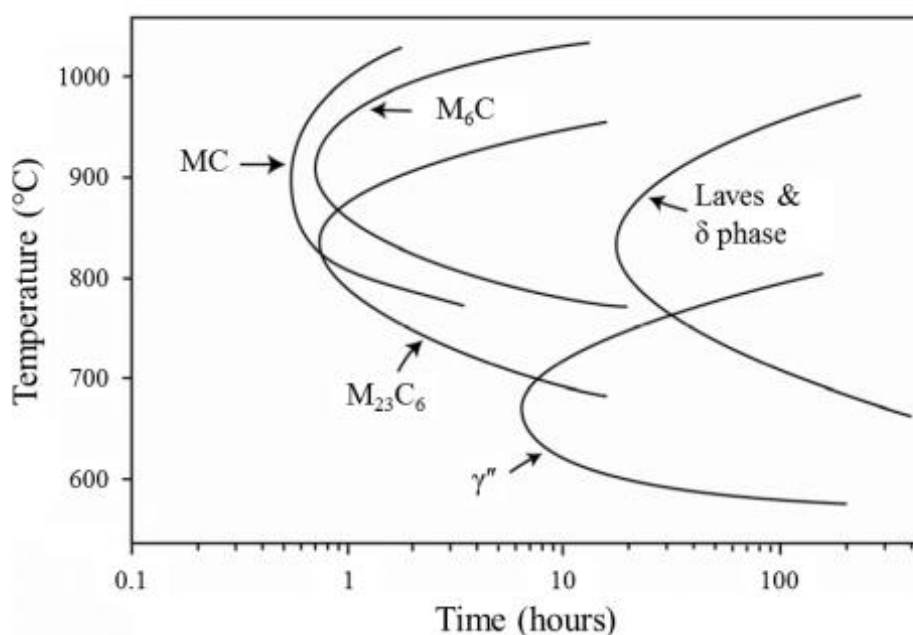


Figura 2.1: Diagrama TTT de precipitación de segundas fases para la aleación 625, producto forjado con el tratamiento de solubilización [6].

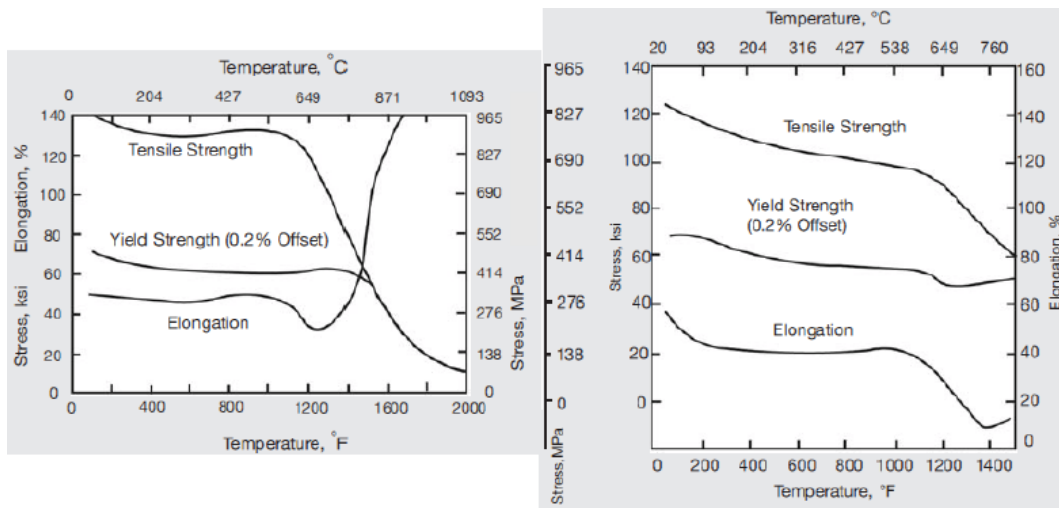


Figura 2.2: Variación de las propiedades a tracción con la temperatura, a la izquierda una barra con el tratamiento de solubilización, a la derecha las propiedades a tracción transversal del metal de soldadura [10].

2.2. Metalurgia de la soldadura y del metal de soldadura

2.2.1. Sobre las distintas regiones de la soldadura

Cuando se examina una soldadura pueden distinguirse diferentes regiones con distintos cambios microestructurales, de forma general hay dos regiones claramente diferenciadas, la zona de fusión y la zona afectada por el calor (ZAC). No obstante, estas dos pueden dividirse en más regiones, en la Figura 2.3 se muestra un esquema de estas, a continuación, se explicarán brevemente [8]:

- **Zona de fusión (FZ):** Compuesta por el metal de soldadura o de aporte, es la región de la soldadura donde ha ocurrido una fusión completa y solidificación durante este proceso. La microestructura de la FZ es función de la composición química del material de aporte y material base y las condiciones de solidificación. En esta pueden ocurrir múltiples fenómenos metalúrgicos, como lo puede ser la dilución con el material base, en las siguientes secciones se explicarán más en detalle.
 - **Zona compuesta (CZ):** Es la región más grande de la FZ, está compuesta por el material de aporte uniformemente diluido con el material base.
 - **Zona no mezclada (UMZ):** Consiste en metal base que ha sido fundido pero que no se ha mezclado con el metal de aporte. Es una región muy pequeña adyacente a la línea de fusión, el tamaño de esta varía mucho dependiendo del metal de aporte y el metal base.
 - **Zona de transición (TZ):** Entre las dos zonas mencionadas anteriormente, existe una zona donde el gradiente de composición cambia desde la UMZ hasta la CZ. Debido a que hay una variación brusca en la composición química, esta zona puede experimentar múltiples reacciones metalúrgicas.
- **Zona parcialmente fundida (PMZ):** Esta zona representa la región de transición entre la zona de fusión y la zona afectada por el calor, debido a los ciclos térmicos de la soldadura, esta

zona experimenta temperaturas que caen dentro de la temperatura de líquidus y solidus de la aleación.

- **Verdadera zona afectada por el calor (T-ZAC):** Es afectada por los ciclos térmicos debido a la soldadura, en esta zona todas las reacciones metalúrgicas ocurren en estado sólido, los cambios microestructurales que pueden darse en esta zona dependen de la composición química, de la condición metalúrgica del material base y de los ciclos térmicos producidos en la soldadura, entre ellos, podemos citar la recrystalización, el crecimiento del tamaño de grano, transformaciones de fases en estado sólido, disolución o aparición de precipitados, entre otros.

Vale mencionar que en general el término ZAC suele incluir la PMZ y la T-ZAC, de ahora en más es cómo se utilizará en este trabajo.

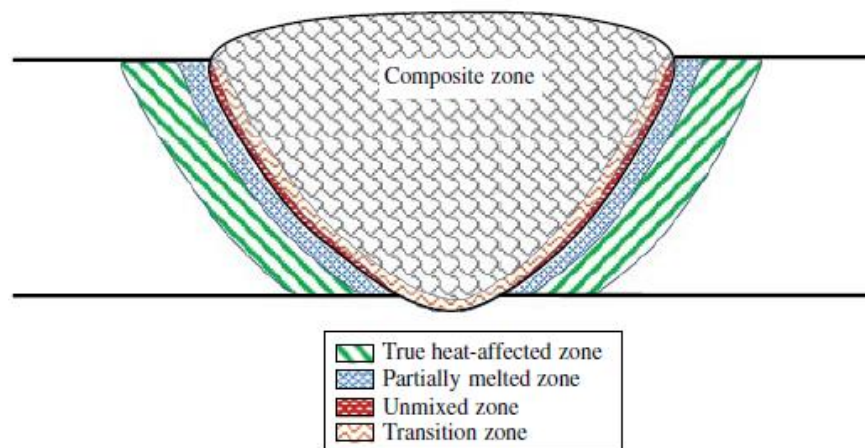


Figura 2.3: Esquema que muestra las distintas regiones en una soldadura por fusión [8].

2.2.2. Solidificación de la aleación 625

La aleación 625 solidifica como austenita y permanece de este modo hasta el fin de la solidificación, sin embargo, debido a los rápidos enfriamientos y cortos tiempos de solidificación en la soldadura (sumado a que la mayoría de los elementos aleantes de esta aleación son sustitucionales), la difusión en el sólido y en gran medida en el líquido son despreciables, por lo cual es esperable que exista segregación durante la solidificación [6,22,23].

La segregación de la soldadura puede clasificarse de dos maneras, la primera es atribuible a un efecto macroscópico, que es la que ocurre con un rechazo local de solutos e impurezas a lo largo de los bordes de grano. La solidificación macroscópica comienza en el borde de la pileta de soldadura, el soluto es inicialmente eyectado de la región de sólido y empujado al frente de solidificación, usualmente se considera que no hay difusión en el líquido, por lo cual, cuando se encuentran los bordes de grano, el líquido remanente ha sido enriquecido en una pequeña región cerca del borde de grano. La segunda es atribuible a un efecto microscópico, acá puede considerarse que hay difusión limitada en el líquido y la distribución de soluto ocurre alrededor de la estructura dendrítica [8]. Una consecuencia de lo dicho es que la segregación puede resultar en la formación de eutécticos de bajos puntos de fusión o en el decrecimiento de la temperatura de fusión de los bordes de grano o subgranos dependiendo del nivel de segregación [5].

En la misma línea anterior, el coeficiente de partición k describe cuál es la tendencia de los elementos de aleación a segregarse durante la solidificación. El valor de k ($k = C_s / C_l$) es definido como el cociente entre la composición en el sólido (C_s) y la composición en el líquido (C_l) a una determinada temperatura. Los elementos que exhiben valores de $k < 1$ segregan al líquido durante la solidificación, por el contrario, los elementos que tienen $k > 1$ segregan al sólido, de esta manera, puede tenerse una idea de los gradientes de concentración alrededor de la estructura celular o dendrítica [5,8].

De hecho, diversos autores han reportado que, el Nb y el Mo segregan fuertemente en las zonas interdendríticas en la soldadura de la aleación 625 ($k < 1$) [5,23], esto provoca un enriquecimiento de estos elementos en el líquido brindando las condiciones para que puedan existir reacciones eutécticas en las últimas etapas de solidificación que dan origen a las segundas fases. Algunas de las fases que se han encontrado son, fases intermetálicas de Laves ricas en Nb y Mo, carburos de Nb, carbonitruros de Ti y Nb, entre otras [6,22,23]. La segregación y la aparición de las segundas fases a menudo es indeseado debido a que pueden deteriorar la ductilidad y la resistencia a la corrosión en ciertos medios, por ejemplo, pueden resultar en problemas de corrosión preferencial en el metal de soldadura [26,36].

Hay que señalar que, si bien lo mencionado ha sido enfocado para lo que ocurre durante la solidificación en la soldadura, la presencia de las distintas fases dependerá de la historia termomecánica del material, esto es, del nivel de segregación existente, las velocidades de enfriamiento del proceso, los tratamientos térmicos post soldadura, el trabajado mecánico y de las condiciones de servicio [5,6].

2.2.3. Modos de solidificación [37]

Durante la solidificación de un metal puro, la interfaz entre sólido y líquido (S/L) suele ser plana, a menos que exista un sobreenfriamiento severo. Sin embargo, durante la solidificación de una aleación, la interfaz S/L puede presentar distintos modos de solidificación, como lo pueden ser el modo planar, celular, dendrítico columnar y dendrítico equiaxial (Figura 2.4). La aparición de estos modos dependerá de las condiciones en las cuales progresa la solidificación y del material involucrado, algunas variables que se pueden mencionar son: gradientes térmicos en la pileta de soldadura, la composición química del metal de soldadura (MS), velocidades de enfriamiento, entre otras.

Una de las teorías para explicar los distintos modos de solidificación es la teoría termodinámica del sobreenfriamiento constitucional, suponga la solidificación de una aleación de composición C_0 , que progresa sin difusión en el sólido y difusión en el líquido limitada. En el estado estacionario, la interfaz S/L será plana como se muestra en el centro superior de la Figura 2.5, a su vez en la parte b de esta figura se muestra la distribución de composición en la capa límite rica de solutos. La distribución de temperaturas del líquido puede construirse punto a punto siguiendo el diagrama de fases, la capa límite, que consiste solo en la fase líquida, es termodinámicamente estable solo si su temperatura está por encima de la temperatura de líquidus. Si su temperatura es inferior a ésta última, deben coexistir el sólido y líquido (porque debajo de la temperatura de líquidus el líquido es inestable), esto significa que la interfaz plana S/L debe descomponerse formando células o dendritas que pueden coexistir con el líquido. Si se tiene en cuenta que D_L es el coeficiente de difusión del elemento en el líquido y R la velocidad de crecimiento del sólido, el área sombreada de la Figura 2.5c que depende de D_L y R , indica la región donde la temperatura real del líquido está por debajo de la temperatura de líquidus (región de sobreenfriamiento constitucional).

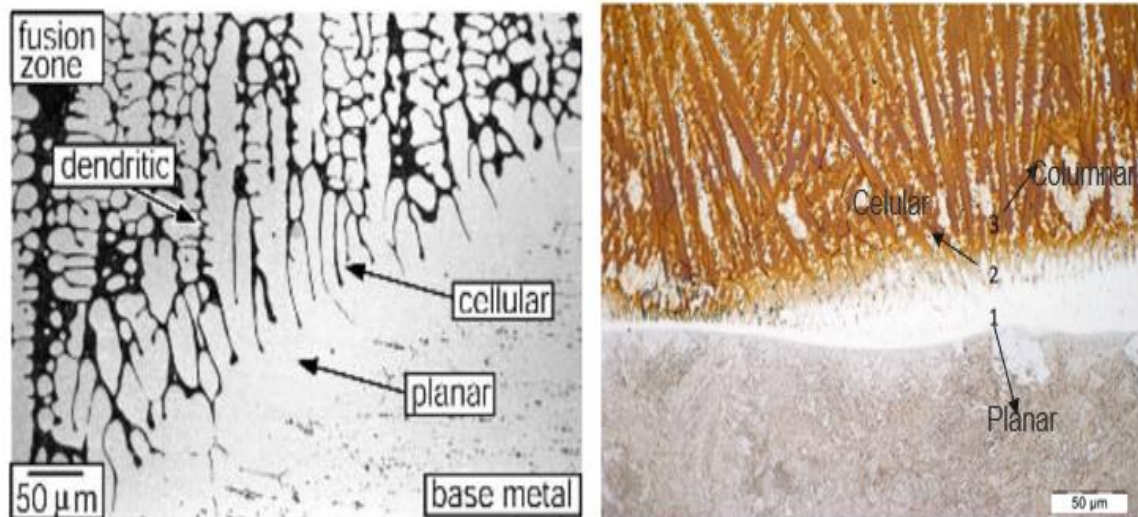


Figura 2.4: A la izquierda transiciones planar a celular y de celular a dendrítica en aluminio 1100 soldado con relleno 4047 [37]. A la derecha las mismas transiciones, pero, en cladding de aleación 625 con sustrato base de acero [39].

La diferencia de temperatura entre el inicio y fin de la solidificación es $\Delta T = T_L - T_s$ representa la diferencia de temperatura en la capa límite, el espesor de la capa límite en el estado estacionario es D_L/R . Por lo tanto, la pendiente de la tangente a la distribución de temperatura del líquido en la interfaz S/L es $R\Delta T/D_L$, para garantizar que una interfaz S/L plana sea estable, el gradiente de temperatura real, G , en la interfaz S/L debe ser al menos $R\Delta T/D_L$.

En otras palabras, para que una interfaz S/L plana sea estable en el estado estacionario debe cumplir con la ecuación 2.1. Es decir que cuanto mayor es el gradiente de temperatura G y menor la velocidad de crecimiento, más fácil es que una interfaz plana S/L sea estable, o, dicho de otro modo, cuanto mayor sea el rango de solidificación ΔT y menor el coeficiente de difusión D_L , más difícil será que una interfaz plana S/L sea estable.

$$\frac{G}{R} \geq \frac{\Delta T}{D_L} \quad (\text{Ec.2.1})$$

Por último, en la Figura 2.6 a la izquierda se muestra como es el cambio en el modo de solidificación variando el grado de sobreenfriamiento constitucional, así, puede verse que el modo planar cambia a celular, de celular a dendrítico columnar y de dendrítico columnar a dendrítico equiaxial. A su vez, el producto $G \cdot R$ representa la velocidad de enfriamiento, que podría modificarse con los parámetros de soldadura. Así de forma esquemática puede verse en la Figura 2.6 a la derecha, que mientras mayor es la velocidad de enfriamiento la estructura que se obtiene es más fina.

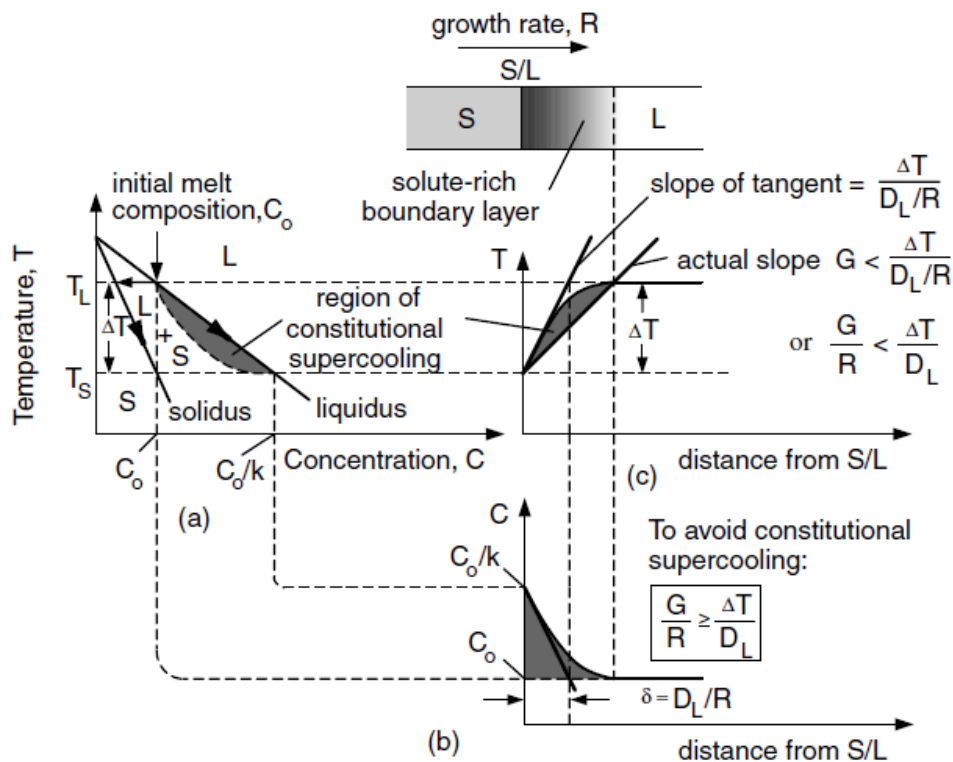


Figura 2.5: Sobreenfriamiento constitucional: (a) Diagrama de fase; (b) perfil de composición en líquido (c) Temperatura de líquidus en el perfil del líquido [37]. En estos diagramas D_L es el coeficiente de difusión en el líquido, R la velocidad de crecimiento del sólido, $\Delta T = T_L - T_S$ representa la diferencia de temperatura en la capa límite, es decir el inicio y fin de la solidificación [37].

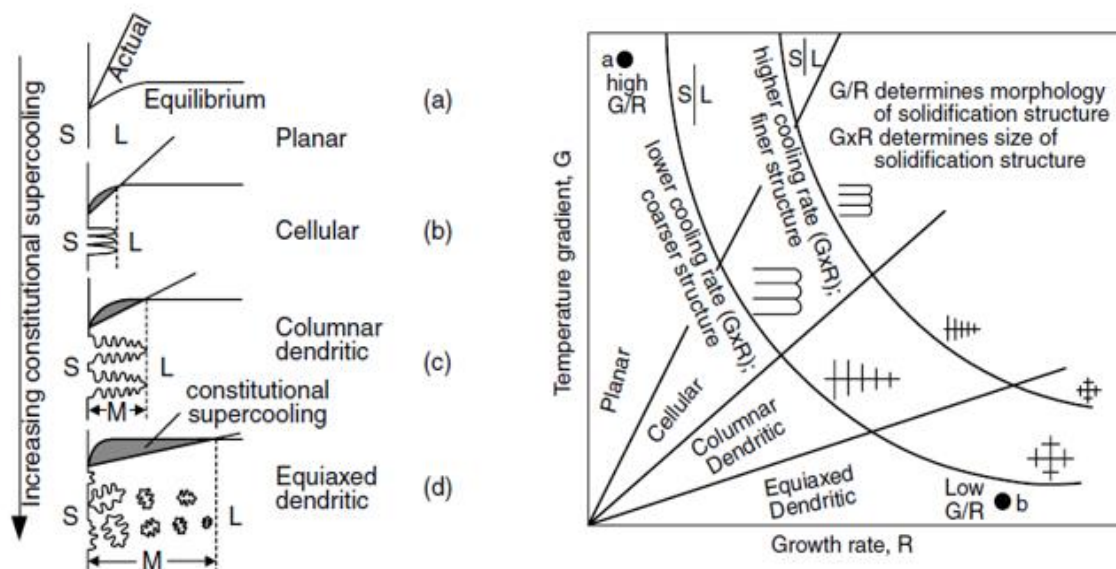


Figura 2.6: A la izquierda: Efecto del sobreenfriamiento constitucional: (a) planar, (b) celular, (c) columnar dendrítico y (d) dendrítico equiaxial [37]. A la derecha: resumen que cómo afecta el cociente G/R a la morfología de la estructura de solidificación y como $G \cdot R$ afecta el tamaño de esta [37].

2.2.4. Tipos de interfases

Cuando el metal solidifica, varios cristales se van formando en el líquido, a medida que estos crecen, los mismos se van acercando unos a otros encontrándose, la región entre dos cristales que crecen y se encuentran se conoce como borde de grano. Hay dos componentes por los cuales se pueden identificar a los bordes de grano. Primero, por su componente compositiva, dentro del grano hay variaciones en la composición química debido a la segregación, por lo cual la distribución de los elementos aleantes puede ser distinta dentro del seno y el borde del grano. Segundo, los cristales crecen en diferentes direcciones, por lo cual los bordes de grano pueden identificarse por el cambio en su componente cristalográfica. Bajo ciertas condiciones, estas componentes de los granos pueden moverse independientemente una de otra. La migración del borde de grano es el efecto por el cual la componente cristalográfica del borde de grano se mueve y deja la componente compositiva tal como solidificó [29,30].

En el metal de soldadura (MS) aparecen tres tipos de bordes de grano: Bordes de subgranos (SSGB) presentes comúnmente como paquetes de células o dendritas, son bordes de bajo ángulo y crecen preferencialmente en la dirección $\langle 100 \rangle$ en las estructuras cúbicas; los bordes de granos (BDG, SGB) que se producen durante la solidificación y contienen a los SSGB, son de alto ángulo (mayores a 30°) y a menudo pueden tener altas concentraciones de aleantes o impurezas alrededor de los mismos, y finalmente; los bordes de grano migrados (MGB, *migrated grain boundaries*) que provienen de que una vez solidificados los BDG, la componente cristalográfica puede migrar de la componente compositiva, esto genera una nueva interfaz que tiene una orientación errónea respecto del BDG “padre” que le dio origen, son bordes de alto ángulo; en la Figura 2.7 se pueden ver de modo esquemático los distintos tipos de interfaces nombradas [5,8].

En la misma línea anterior, pero, dicho de otro modo, el borde que queda luego de la migración se denomina BDG, puesto que, es el resultado directo de la solidificación, y el que migra es llamado MGB. Hay que señalar que, los MGB llevan consigo la desorientación original del BDG, por ello son de alto ángulo, y en efecto, no son diferentes a los BDG comúnmente encontrados en el MS [5,30].

Los MGB se cree que son más predominante en los metales de soldadura netamente austeníticos; la fuerza impulsora para esta migración es la misma que la del crecimiento de tamaño de grano, el fin es reducir la energía interfacial; mientras que los BDG pueden ser bastante tortuosos debido a que se forman de células y de dendritas, los MGB pueden reducir su energía interfacial al enderezarse. Se ha encontrado que mayores tasas de migración de los bordes de grano pueden ocurrir con: enfriamientos lentos de la soldadura, en recalentamientos del MS como en las soldaduras multipasadas o en los tratamientos térmicos post soldadura [5]. Respecto a la migración de la que se ha hablado, juega un rol muy importante los diferentes mecanismos de retraso al crecimiento del grano, es decir, si existen impurezas que segregan al borde de grano dificultando su movimiento, o si existen precipitados que pueden anclar a los BDG. En ambos casos se observa que hay una menor tendencia a formar los MGB rectos [5,8,30].

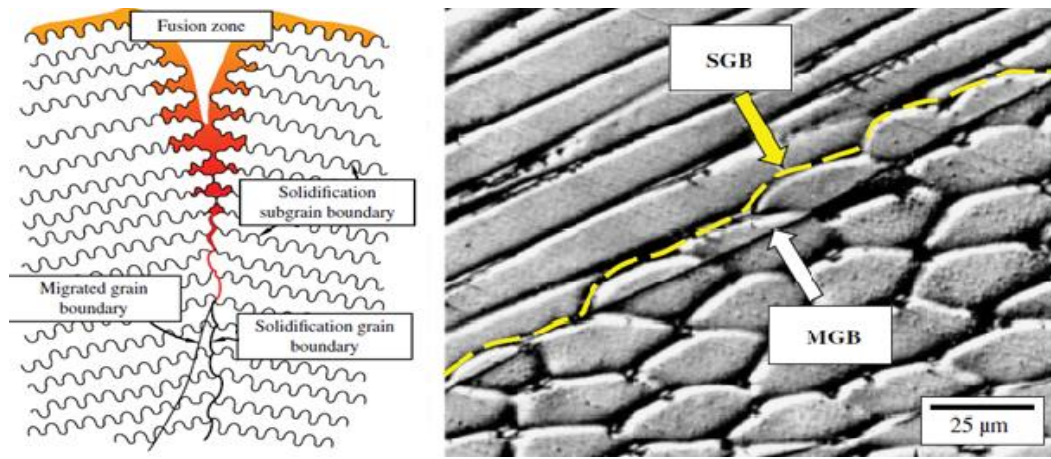


Figura 2.7: A la izquierda esquema de los distintos tipos de bordes de grano en el metal de soldadura. A la derecha MGB en acero inoxidable austenítico [8].

2.2.5. Soldadura disímil

La dilución (D) en la soldadura disímil puede definirse “como el cambio en la composición del material de aporte debido a la mezcla con el material base durante el proceso de fusión”. Este cambio en la composición química tiene una fuerte influencia en la microestructura y en las propiedades del MS, la dilución representa el porcentaje de material base que se ha mezclado en el MS luego de la soldadura, es decir, que un 20 % de dilución representa que el MS está compuesto de 80 % material de aporte y 20 % material base [5,8].

La dilución puede calcularse a través de la Figura 2.8 donde A_{bm} es la sección transversal de la zona fundida del material base y A_{fm} es la sección transversal del material depositado. A su vez la concentración de cualquier elemento en el MS puede estimarse a través de la ecuación 2.2, donde el elemento i en la zona de fusión (C_{fz}^i) puede determinarse con el conocimiento de la concentración de este elemento en el material base (C_{bm}^i) y el material de aporte (C_{fm}^i) [24]:

$$C_{fz}^i = D C_{bm}^i + (1 - D) C_{fm}^i \quad (\text{Ec.2.2})$$

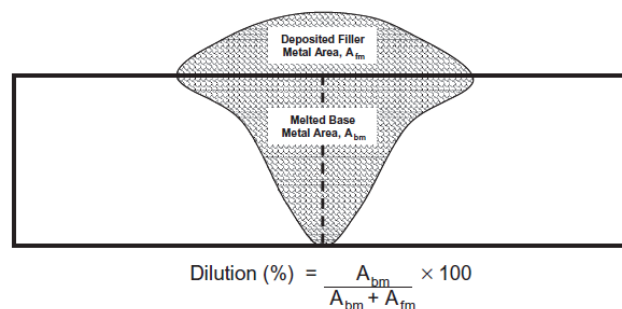


Figura 2.8: Representación esquemática del cálculo de dilución [24].

A su vez hay que destacar que la dilución es influenciada fuertemente por los parámetros de soldadura, estos son: velocidad de deposición del alambre y calor aportado. Para una velocidad de deposición de alambre fija la dilución aumenta cuando aumenta el calor aportado, para un calor aportado fijo la dilución disminuye cuando aumenta la velocidad de aporte del alambre. Un ejemplo de esto puede verse en la Figura 2.9 que muestra la dependencia de la dilución con estos parámetros,

donde en el eje de las ordenadas se muestra la velocidad de deposición del alambre y en abscisas el calor aportado.

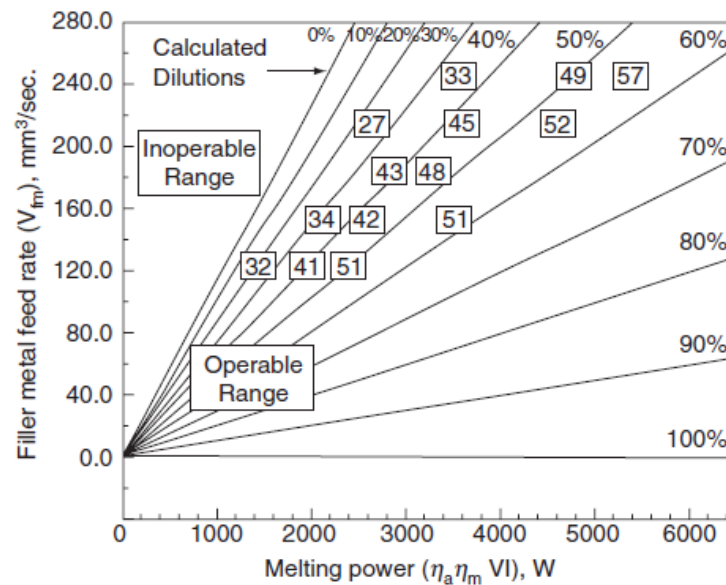


Figura 2.9: Influencia del volumen de material de aporte vs el calor aportado en la dilución en acero inoxidable austenítico. Comportamiento similar se ha visto en las aleaciones base níquel [8].

2.3. Soldabilidad de la aleación 625

A continuación, se mencionarán brevemente los mecanismos de fisuración asociados a la soldabilidad de la aleación 625. Estos se pueden dividir en dos grupos: fisuración en caliente, que involucra la presencia de algún rastro de líquido en la microestructura, esto incluye a la fisuración por solidificación y la fisuración por licuación; por otro lado, la fisuración en el estado sólido que está relacionado con el mecanismo de pérdida de ductilidad a alta temperatura.

2.3.1. Fisuración por solidificación

Este mecanismo de daño (MDD) ocurre en el MS, las fisuras se forman durante las últimas etapas de solidificación en la zona de coexistencia de líquido y sólido, en este rango se pueden formar films líquidos a lo largo de los BDG o en las zonas interdendríticas últimas en solidificar, en esta etapa las tensiones debido a la contracción por el enfriamiento pueden ser apreciables, si el líquido está distribuido como un film continuo no puede soportar la deformación y los BDG tienden a separarse para formar una fisura, a su vez los films líquidos también interfieren en la unión entre sólido y sólido [5,8].

La susceptibilidad a la fisuración por solidificación es función de los factores metalúrgicos y el nivel de tensiones presentes al final de esta. Respecto al primero, todos los elementos que amplíen el rango de solidificación o formen compuestos de bajos puntos de fusión, aumentan la susceptibilidad, en particular impurezas como el fósforo, azufre y boro son perjudiciales, debido a la baja solubilidad que tienen en la austenita tienden a segregarse al líquido remanente y promueven la formación de films líquidos de bajos puntos de fusión, a su vez el B y el S bajan la energía de interfase entre líquido y sólido favoreciendo el mojado del líquido y la formación de películas líquidas [5]. La aleación 625 en general tiene una alta resistencia a este MDD debido a los bajos contenidos de S y P menores al 0.015 wt%, en algunos casos incluso se agrega Mn para que se formen inclusiones de SMn, esto

reduce la tendencia a que se mojen los bordes de grano y por lo tanto aumente la unión entre sólido y sólido [5].

Por otro lado, en algunas aleaciones de níquel endurecidas por solución sólida puede haber formación de carburos o fases intermetálicas que se forman por reacciones eutécticas a baja temperatura, estas expanden el rango de solidificación y por lo tanto aumentan la susceptibilidad a la fisuración; sin embargo es de destacar que en algunos casos, cuando la fracción de eutéctico es alta, el líquido puede fluir dentro de las fisuras y promover el efecto de “curación” de la fisura, un ejemplo de esto se ha visto en la aleación 625 donde el último líquido en solidificar es rico en Nb (Figura 2.10). Respecto a las tensiones, es de destacar que para esta aleación cuando la restricción es baja el líquido puede “sanar” las fisuras, sin embargo, cuando la restricción es alta puede inhibir este mecanismo y presentar mayor susceptibilidad [5,8].

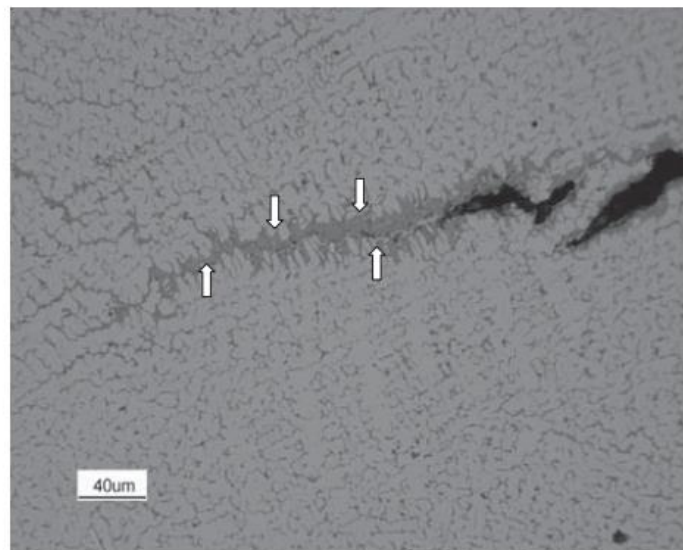


Figura 2.10: Ejemplo de *crack “healing”*, el componente más oscuro es el eutéctico que se formó a partir del líquido rico en Nb al final de la solidificación. Aleación 625 [5].

2.3.2. Fisuración por licuación

La fisuración por licuación está caracterizada por la presencia de fisuras a lo largo de los BGD. Este MDD está asociado a la presencia de tensiones y la fusión local de los BDG o de las segundas fases en la zona afectada por el calor, puede ocurrir cuando el MS es recalentado en las soldaduras de varias pasadas o superposiciones de soldadura típicas en operaciones de recubrimiento de soldadura [3]. Las zonas críticas son las de fusión previas que están adyacentes a las pasadas de soldadura actuales, la fusión de los BDG y segundas fases puede ocurrir por dos mecanismos distintos [5].

En primer lugar, por el mecanismo de segregación, debido a que los solutos y/o impurezas segregan a los BGD durante la solidificación en el MS previo, las impurezas actúan de tal forma que bajan las temperaturas de fusión de los bordes, entonces cuando el MS es recalentado estos son susceptibles a fundirse. Las impurezas como fósforo, azufre y boro son perjudiciales debido a que bajan ampliamente las temperaturas de solidificación y promueven que se formen películas líquidas a lo largo de los BGD, el crecimiento de grano especialmente cerca de la línea de fusión hace aún más crítico este MDD debido a la reducción de las interfases donde estas impurezas pueden segregarse. Un ejemplo de esta clase de fisuración puede verse a la izquierda de la Figura 2.11, es el caso de una fisura generada en la ZAC como consecuencia de una soldadura multipasadas [5].

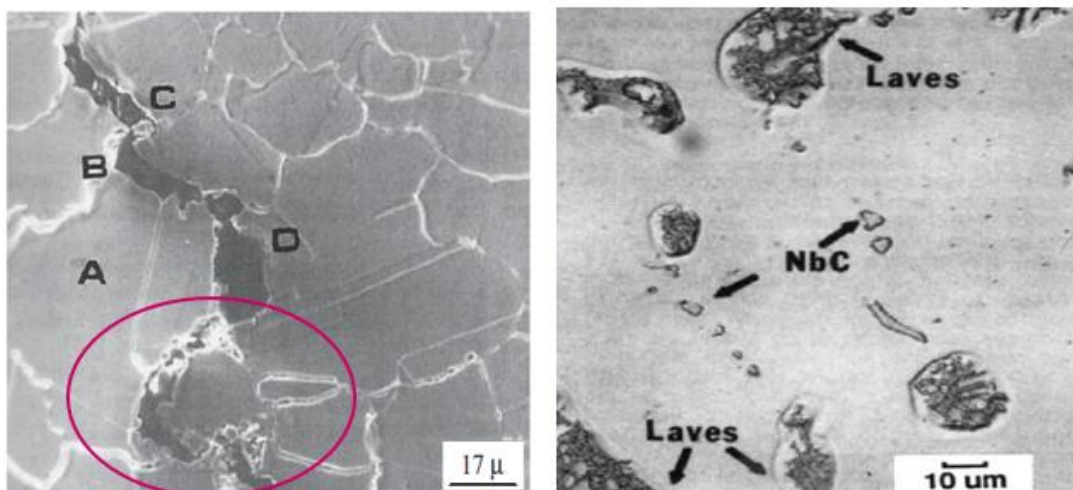


Figura 2.11: A la izquierda fisuración por licuación en los bordes de grano de soldadura multipasadas (fisuración intergranular), a la derecha ejemplo de licuación en la HAZ a lo largo de las segundas fases (Fases de Laves y NbC) [5].

En segundo lugar, las fisuras pueden producirse por el mecanismo de penetración, que puede ocurrir por medio de dos procesos; el primero es denominado licuación constitucional, lo que ocurre es que el rápido calentamiento asociado al ciclo térmico de soldadura no permite que haya tiempo suficiente para la disolución de la fase secundaria (Carburos, fases de Laves, intermetálicos u otras) dentro de la matriz, al calentarse por encima de la temperatura eutéctica, la fase secundaria reacciona con la matriz para formar un film líquido interfacial que tiene la composición eutéctica. El segundo es denominado fusión eutéctica, se produce por los rápidos calentamientos de la soldadura que no permiten la disolución de las segundas fases en la matriz, sólo se localiza la fusión a lo largo de las segundas fases [5].

Se debe destacar lo siguiente, que el mecanismo de penetración no es suficiente para producir la fisuración debido a que en principio las zonas fundidas están aisladas unas de otras (Figura 2.11 a la derecha); sin embargo, a temperaturas altas, el crecimiento y movimiento del tamaño de grano pueden causar que el líquido penetre y moje los bordes generando un film líquido a lo largo de los mismos, por lo cual, bajo estas condiciones y la presencia de tensiones es difícil que los BDG puedan soportar la deformación. En suma, si ocurre la fusión de las segundas fases, este mecanismo puede ser peor que el mecanismo de segregación por dos razones:

- Debido a que el líquido residual de la licuación de estas fases es mayor en comparación a la licuación de los BDG.
- La temperatura de solidificación del líquido que se forma es sustancialmente menor a la temperatura de solidus de la aleación, por lo cual, al ampliar el rango de solidificación, al final de esta se espera que existan mayores tensiones debidas a la contracción de la solidificación.

2.3.3. Fisuración por caída de la ductilidad (DDC)

Los materiales que son susceptibles al fenómeno de DDC (ductility dip cracking) experimentan una caída en la ductilidad en el rango de temperaturas entre $0,5 T_s$ y $0,9 T_s$, siendo T_s la temperatura de solidus, en el caso de las aleaciones base níquel endurecidas por solución sólida el rango es entre 800

y 1150 °C, el fenómeno de DDC es más común en estructuras totalmente austeníticas [5,8,12,13]. Esta pérdida de ductilidad se da en un rango estrecho de temperaturas (DTR) (Figura 2.12), el ancho y la profundidad de esta caída definen la susceptibilidad del material.

La fisuración por DDC a menudo se divide en tres tipos: DDC en la HAZ, DDC en el MS primario y DDC en el MS recalentado [28]. En la práctica es común que sea observado en el MS y siempre la fractura es intergranular (IG), además suele ocurrir preferencialmente en los MGB. Este tipo de mecanismo se ha observado en metales con muy bajos niveles de impurezas (S, P, B), es decir, que la segregación parece no jugar un rol importante, aunque puede aumentar la susceptibilidad [30], a su vez también se ha visto que no hace falta que existan precipitados endurecedores como en la fisuración por recalentamiento; la mención de esto es debido a que este mecanismo puede confundirse con DDC [8].

Actualmente no existe un mecanismo aceptado que explique la fisuración y la caída de ductilidad a alta temperatura, en la Tabla 2.3 sin embargo se mencionan algunas propuestas. En el presente trabajo sólo se describirá brevemente la teoría de Ramírez y Lippold en el que consideran que el DDC es un fenómeno similar al creep, donde la fisuración es inducida por el deslizamiento de los bordes de grano [5,8,30], además debe mencionarse que este mecanismo está orientado a lo que ocurre durante la soldadura. En la Figura 2.13 se puede ver un esquema de la propuesta que se explicará por medio de los siguientes casos:

- **Primero caso:** Cuando no existe precipitación, los granos pueden crecer libremente y los BDG tienden a ser más rectos, esto favorece que cuando existe una deformación en el rango de la DTR, el deslizamiento de los BDG puede ocurrir más fácilmente y las tensiones se concentran severamente en los puntos triples, formando *voids* primero estas locaciones que eventualmente pueden crecer y unirse para formar fisuras.
- **Segundo caso:** Cuando se forman precipitados alrededor de los bordes de grano ya solidificados (en el rango donde no ocurre el crecimiento ni migración de los bordes de grano), la tensión puede acumularse en los puntos triples y en las interfases entre precipitados y bordes de grano, sin embargo, la concentración de tensión es menor que en el caso anterior, esto resulta en la formación de *voids* más pequeños y por tanto es menos nocivo este MDD. No obstante, se debe mencionar que, dependerá de cuan continuos estén distribuidos los precipitados a lo largo del borde de grano, puesto que, si están distribuidos continuamente, es más fácil que los *voids* puedan coalescer, mientras que, si están alejados los resultados experimentales muestran que sube la resistencia en comparación al primer caso [30].
- **Tercer caso:** Cuando los precipitados se forman al final de la solidificación (es decir que ocurre en el rango donde puede ocurrir el crecimiento y migración de los bordes de grano), estos pueden anclar a los bordes de granos, dando como resultados que estos sean más tortuosos. Debido a esto, los bordes de grano resisten el deslizamiento y la concentración de tensiones es menor alrededor de los mismos, por lo tanto, este es el caso que presenta mayor resistencia a la fisuración [5,30]. Vale aclarar que la referencia a que es más resistente al DDC significa que el umbral de deformación mínimo para iniciar la fisuración es mayor en comparación a las otras condiciones y las fisuras que se suelen encontrar son más pequeñas.

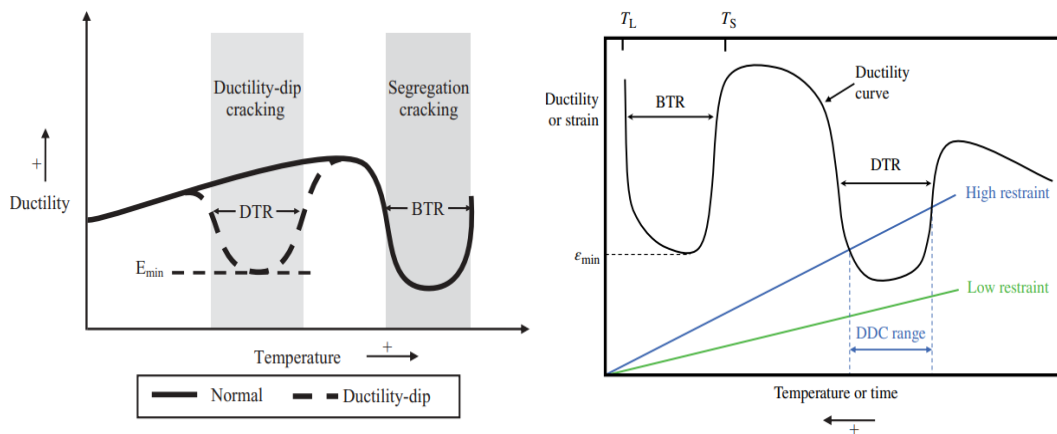


Figura 2.12: Esquemático del fenómeno de DDC, el rango BTR es pérdida de ductilidad por la presencia de líquido en la microestructura, DTR es la pérdida de ductilidad por DDC [5].

Los resultados experimentales muestran que, los MS que exhiben bordes de grano rectos son más susceptibles al DDC que los que contienen bordes de grano tortuosos [5,8,9,11,30]. En la Figura 2.14 se muestran dos consumibles de soldadura, el FM 82 (ErNiCr-3) y el FM 52 (ERNiCrFe-7), el primero tiene mayor resistencia al DDC puesto que el umbral mínimo para iniciar la fisuración es mayor y las fisuras que se forman son más pequeñas comparado con el segundo. La explicación de esto se atribuye a que el FM 82 (ErNiCr-3, composición nominal Ni-20Cr-3Mn-2.5Nb) contiene Nb que segrega durante la soldadura, entonces pueden precipitar carburos de niobio o fases ricas en este elemento por medio de reacciones eutécticas al final de la solidificación (anclan los BDG), esta es la misma razón por la cual se atribuye que la aleación 625 (ErNiCrMo-3) aparenta tener alta resistencia a este MDD [11]; por otro lado, el FM 52 (ERNiCrFe-7, composición nominal Ni-30Cr-9Fe y bajo carbono ~0.02 wt%) no forma precipitados al final de la solidificación, por lo tanto los MGB pueden moverse fácilmente y dar bordes de grano bastante rectos, por lo que este MDD es más severo [5].

En un breve resumen, los factores que afectan al DDC son:

- Características de los bordes de grano; por un lado, la fisuración y el inicio de la misma ocurren preferencialmente alrededor de los MGB y/o BDG rectos, puesto que es más fácil el deslizamiento en estos bordes y la concentración de tensiones es mayor [30]; por el otro, si los BGD son más tortuosos en comparación a BDG rectos, la resistencia a este MDD sube, este comportamiento es atribuido, a que cuando la fisura propaga, al ser tortuoso el BGD, es más difícil seguir este camino en comparación a un BDG recto [11]. Estos factores están asociados a la presencia de segundas fases.
- Composición química, en especial la presencia de aquellos elementos que forman precipitados que puedan anclar los BDG, como es el caso del Nb [5]. Debe considerarse que los precipitados deben tener una distribución homogénea y porcentaje considerable en la microestructura, de tal forma que puedan anclar los BDG efectivamente [30].

Para aclarar lo dicho, no está claro cuál es el tamaño que deben tener los precipitados para lograr anclar efectivamente el grano, puesto que parece a priori todas las segundas fases pueden anclarlos, no obstante, la influencia más grande se cree que está en cómo están distribuidos, y en el caso de la soldadura, en qué rango de temperaturas ocurre la precipitación [30].

Tabla 2.3: Distintas teorías para explicar el fenómeno de DDC [5].

Name [REF]	Description	Year
Rhines & Wray [83]	Grain boundary shearing up to recrystallization temperature.	1961
Yamaguchi <i>et al.</i> [87]	Sulfur segregation and embrittlement.	1979
Zhang <i>et al.</i> [92,93]	Combination of effects up to recrystallization temperature.	1985
Ramirez and Lippold [84]	Grain boundary sliding and microvoid formation, effect of boundary tortuosity.	2005
Noecker and DuPont [85,86]	Grain boundary sliding, carbide distribution and morphology.	2008
Young <i>et al.</i> [101]	Precipitation-induced cracking	2008

- Los materiales con granos grandes se ha encontrado que tienen más susceptibilidad al DDC que los que tienen granos pequeños. Estos resultan en mayor superficie de BDG en donde se puede distribuir la deformación, por tanto, la concentración de la deformación será menor que en el caso de los granos grandes [30].

Aunque desde el punto de vista del creep, a menor tamaño de grano es mayor la superficie de borde de grano para deslizar, en el caso del DDC, el problema no es la cantidad de superficie que desliza, sino, la baja ductilidad que experimenta el material, por lo cual, aunque puede ser mayor la cantidad de bordes de grano que deslizan, la concentración de la deformación es menor, por tal motivo, el control del tamaño de grano es benéfico para el DDC [30]. De hecho, esta es la razón por la cual casi no se observa el fenómeno de DDC en la HAZ de un material base forjado [28].

- Rango de temperaturas, para temperaturas debajo de los 800 °C los bordes de grano no deslizan y la localización de la deformación no es posible, por encima de los 1150 °C la localización de la deformación promueve la recrystalización y por lo tanto se crean más límites de grano que puedan relevar las tensiones (en algunos casos se puede ver la zona recrystalizada en la punta de la fisura debido a la deformación plástica o en los puntos de concentración de tensiones como los puntos triples de la unión entre granos) [5,30].
- Orientación del BDG macroscópico respecto a la dirección de la tensión, se ha encontrado que la mayor susceptibilidad se encuentra en los granos orientados entre 45° y 90° respecto de la tensión [30].
- Gases de protección, el hidrógeno y el oxígeno en pequeños porcentajes en los gases de protección aumenta el riesgo al DDC porque bajan el nivel mínimo de deformación para iniciar la fisuración, no está claro el por qué [11].
- Grado de restricción, todo lo que se puede hacer para disminuirla aumenta la resistencia a este MDD, como se puede ver en la Figura 2.12 debe existir una deformación tal que agote la ductilidad en el DTR para que ocurra la fisuración.

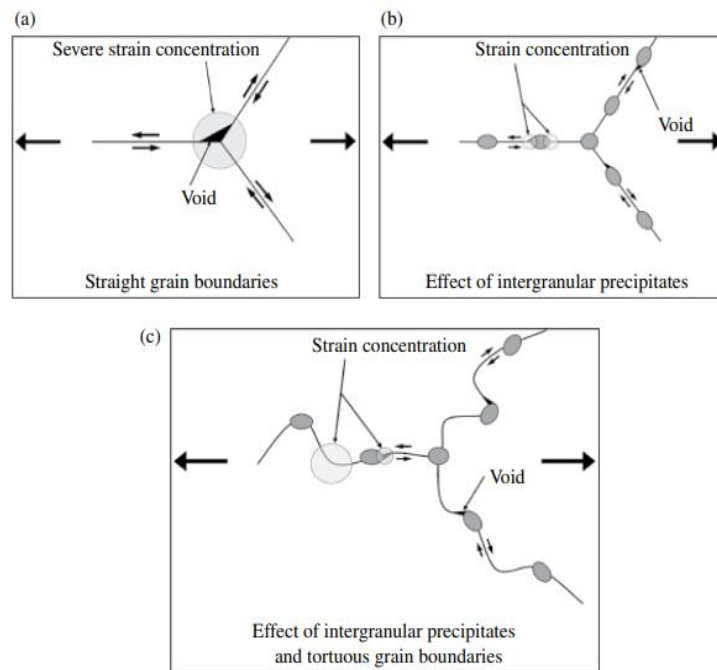


Figura 2.13: Esquema de la teoría propuesta por Ramírez y Lippold para explicar el fenómeno de DDC [5,8].

Para finalizar esta sección, se deben hacer dos comentarios, en primer lugar, en algunas aleaciones base níquel el rango donde ocurre el DTR y el BTR puede solaparse (Figura 2.12), es decir pueden actuar los dos mecanismos de fisuración en simultáneo [5,11], en segundo lugar, existen reportes en donde las fisuras por DDC propagan desde las fisuras por licuación previamente generadas en la soldadura [2,11,28].

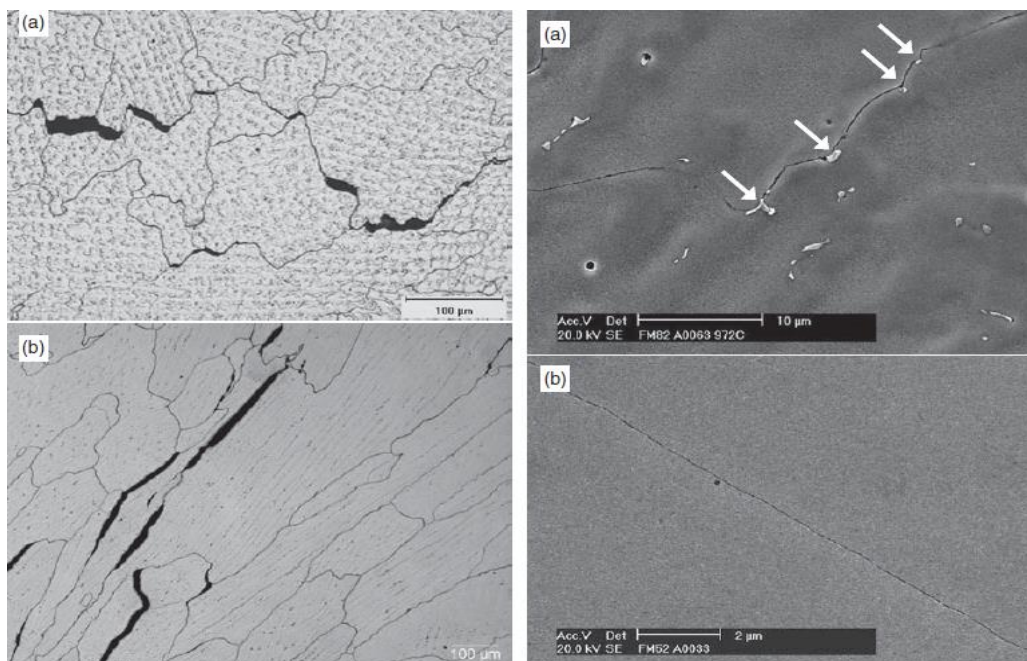


Figura 2.14: La vista superior corresponde al alambre FM 82 con morfología de BDG tortuosa, la vista inferior corresponde al alambre FM 52 con morfología de BDG recta. Ambos resultados son después del ensayo STF que se explicará en la sección 2.4, [5].

2.3.4. Identificación de las fisuras por licuación y DDC

Las fisuras por licuación típicamente son bastante pequeñas, no son detectables por métodos no destructivos. La metalografía se utiliza para identificar las fisuras por licuación por la presencia de una zona parcialmente fundida cerca de la zona de fusión. La formación de films líquidos alrededor de los bordes de grano puede evidenciarse por un ensanchamiento de estos durante la observación metalográfica. Mediante microscopía óptica es difícil distinguir las fisuras por licuación y las fisuras por DDC, dado que las mismas ocurren comúnmente en soldaduras multipasadas en el MS de manera intergranular.

El análisis de la fisuración por licuación vía fractografía por el microscopio electrónico de barrido (SEM) revela una variedad de superficies de fractura dependiente de la cantidad de líquido presente, cuando hay presencia de pequeños films líquidos, la fractura IG puede observarse, por el contrario, con mayores cantidades de líquidos se pueden enmascarar las características de la fractura IG. La licuación constitucional puede evidenciarse por la presencia de carburos, intermetálicos u otros en la superficie de fractura como se muestra en la Figura 2.15.

La fisuración por DDC en el MS recalentado a menudo está caracterizada por la presencia de los MGB, en consecuencia, las fisuras típicamente son bastante rectas. Cuando los MGB no se ven significativamente cerca de un borde de grano, puede ser difícil distinguir las fisuras por licuación y las fisuras por DDC con microscopía óptica. El análisis de la superficie de fractura de las fisuras por DDC varía en función de la temperatura [3], tres categorías pueden verse a baja (625-800 °C), media (850-1000 °C) y alta (1050-1200 °C). A baja y alta temperatura, macroscópicamente la fractura es plana, pero microscópicamente aparecen características de fractura IG con una significativa fracción de hoyuelos dúctiles, a media temperatura es una fractura IG con apariencia plana macroscópicamente pero cuando se aumenta la magnificación puede verse un patrón en la superficie de fractura rugoso "wavy" sin hoyuelos. El tamaño de este patrón aumenta con la temperatura, y se cree que está asociado a la formación de *voids* a lo largo del borde de grano que se juntan para formar las fisuras por DDC. No obstante, debe remarcarse que la superficie de fractura de las fisuras por DDC tiene una gran variación con el rango de temperaturas y el material del que se trate [8], en la Figura 2.15 y Figura 2.17 puede verse un resumen de lo dicho.

De forma general se puede hacer una distinción cuidadosa entre los tres tipos de mecanismos de fisuración: primero, las fisuras por DDC son típicamente largas y rectas; segundo, las fisuras por solidificación son frecuentemente onduladas y muestran signos de películas líquidas y, tercero, Las fisuras por licuación suelen ser muy cortas y se forman cerca de las proximidades de la línea de fusión con rastros de líquido. Cuando no se puede lograr por microscopía óptica una caracterización precisa del tipo de fisura, es necesario evaluar las fisuras en el SEM buscando algún rastro de líquido a los alrededores de la fisura, no obstante, no todas las fisuras por licuación presentan rastros de líquido [28], en caso de que el análisis de las fisuras no sea efectivo se debe evaluar la superficie de fractura de la fisura.

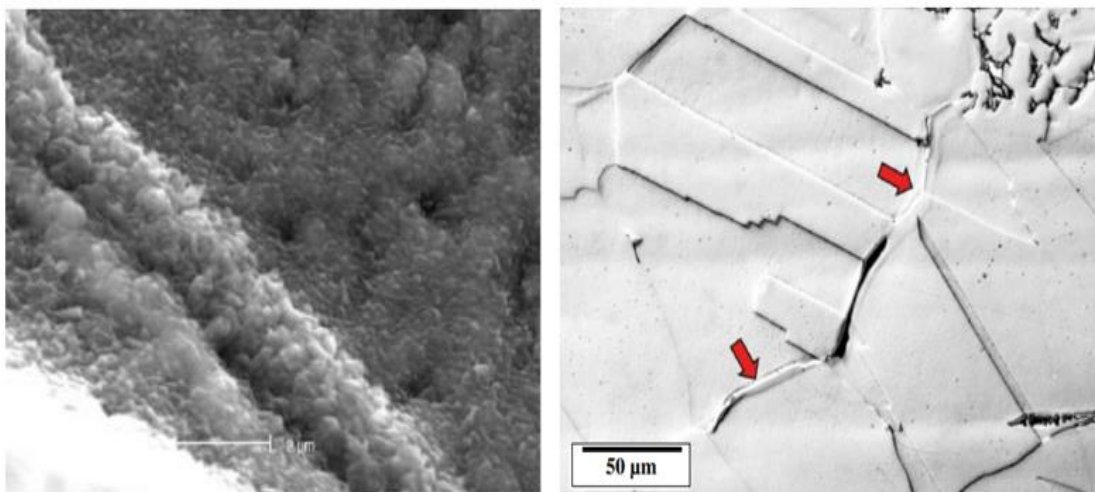


Figura 2.15: A la izquierda superficie de fractura de una fisura por licuación enmascarada por los altos contenidos de líquido [2], a la derecha fisura por licuación en la ZAC de la soldadura de un acero inoxidable 304L donde con flechas se indica el rastro de líquido hallado [8].

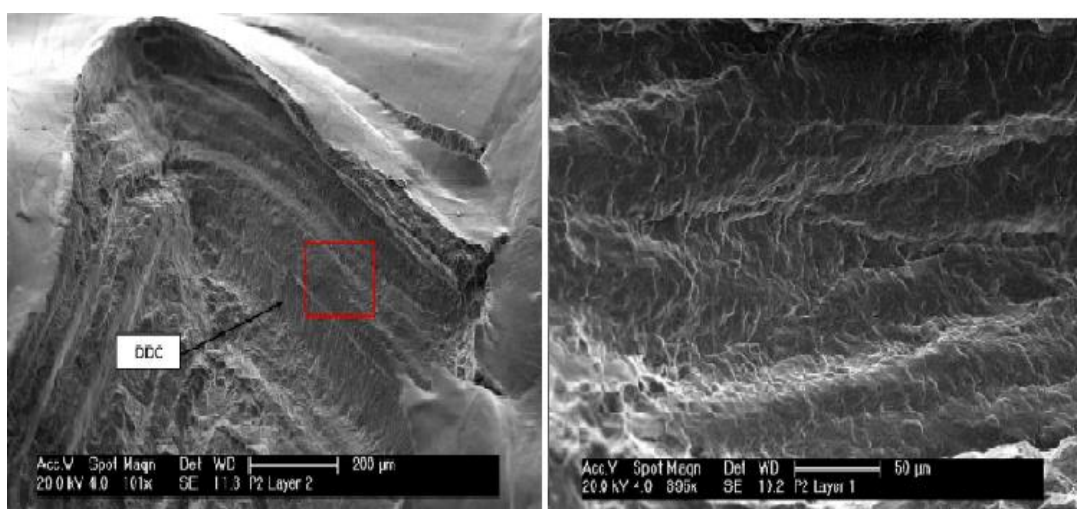


Figura 2.16: Fisura por DDC que se abrió por nitrógeno líquido, a la izquierda vista macroscópica que muestra líneas de deslizamiento, a la derecha vista microscópica que muestra el patrón rugoso [2]

2.4. Strain to fracture test (STF)

El ensayo STF (*strain to fracture*) fue desarrollado para cuantificar la susceptibilidad al DDC, inicialmente fue propuesto para superar dificultades técnicas que se presentaban en otros métodos para medir DDC, como lo son el ensayo de *varestraint* o *double-spot varestraint*, en estos ensayos no se puede medir resistencia al DDC solamente, porque en estos se mide también la resistencia a la fisuración en caliente, por lo cual los dos tipos de fisuración pueden confundirse [5,12,13].

El STF emplea una probeta de tracción en forma de hueso de perro que contiene en el centro un punto de soldadura autógena realizada por el proceso GTAW que se realiza previamente a la deformación posterior [11,12] (Figura 2.17 a la izquierda). Los parámetros de soldadura son específicamente diseñados para controlar la solidificación e inducir el crecimiento de granos columnares orientados radialmente alrededor del punto de soldadura, de esta manera las fisuras se suelen localizar en los granos con una orientación entre $\pm 45^\circ$ y $\pm 90^\circ$ respecto de la dirección de la carga de tracción [11] (Figura 2.17 a la derecha).

El simulador termomecánico Gleeble es usado para los ensayos STF variando la temperatura y el porcentaje de deformación, usualmente entre 650 y 1200 °C con deformaciones del orden del 0 al 20%. La deformación promedio es determinada usando dos indentaciones Rockwell C distanciadas a 4 mm que se miden antes y después del ensayo. El número de fisuras en el punto de soldadura son contados utilizando un microscopio binocular a una magnificación que cambia según el investigador, por ejemplo, de 30 a 70x [11] o de 10 a 100x [12]. Los resultados se muestran en gráficos de temperatura versus deformación incluyendo el número de fisuras por cada condición de ensayo, de esta manera se muestra la susceptibilidad al DDC para distintos materiales (Figura 2.18). El rango de temperatura de caída de ductilidad se determina por medio de una línea horizontal a una deformación del 15%, a su vez se determina la deformación umbral a partir de la cual se produce la fisuración a cualquier temperatura.

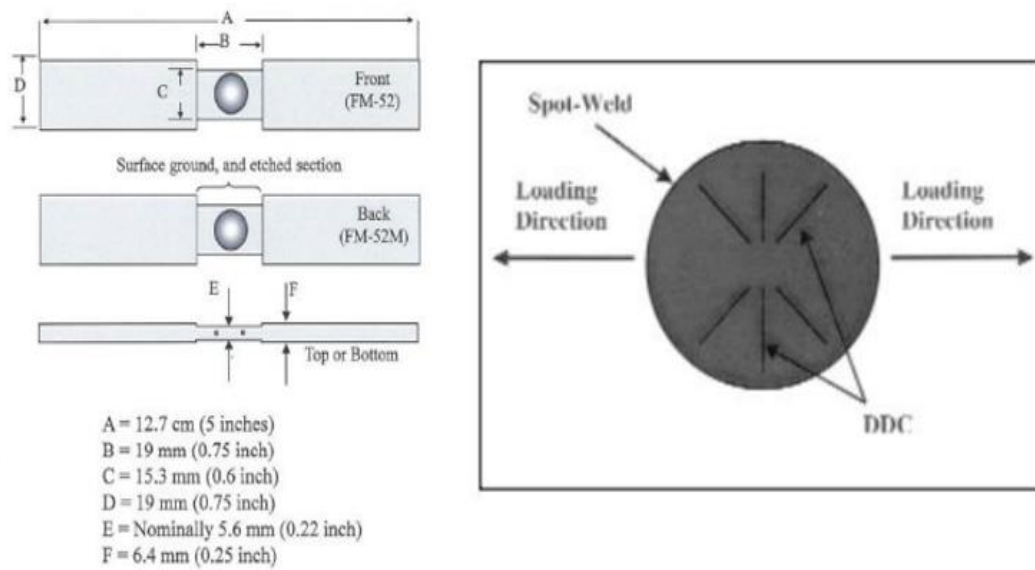


Figura 2.17: A la izquierda geometría de muestra estándar para el ensayo STF, a la derecha arreglo de granos columnares en el punto de soldadura [11].

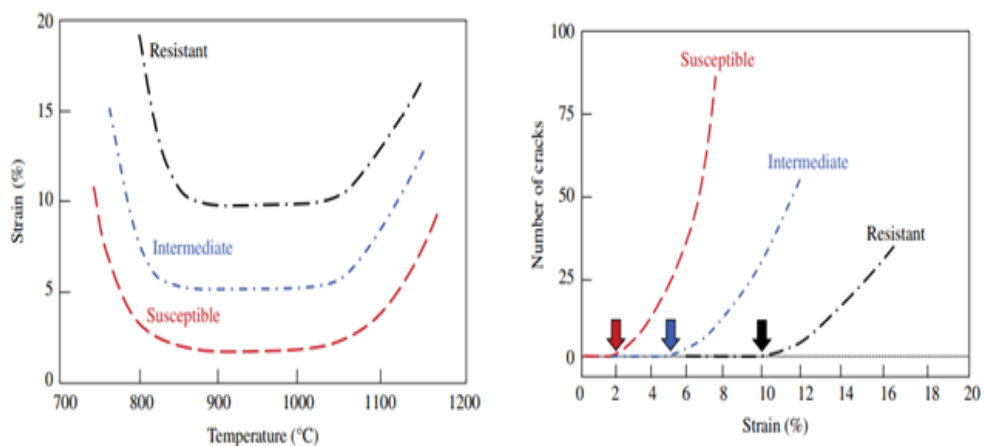


Figura 2.18: Típico esquema de resultados de los ensayos de SST para determinar la susceptibilidad al DDC [5].

En la bibliografía hay antecedentes de modificaciones del STF para simular el proceso de flexión por inducción [2]. Las modificaciones incluyen la geometría de la muestra, el método de cuantificar la

fisuración, junto con diferentes calentamientos, enfriamientos y velocidades de deformación que reproducen este último proceso. En la parte izquierda de la Figura 2.19 puede verse una propuesta de la geometría utilizada a partir de tubos para líneas de conducción. Las muestras son cortadas transversalmente a la dirección de soldadura (longitudinales al tubo), esto permite que al aplicar cargas de tracción las mismas experimentan la misma dirección de carga que el extradós en el proceso de flexión por inducción. La geometría final de la muestra consiste en 60 % del revestimiento de soldadura y 40 % del metal base en el espesor como se puede ver en la parte derecha de la Figura 2.19.

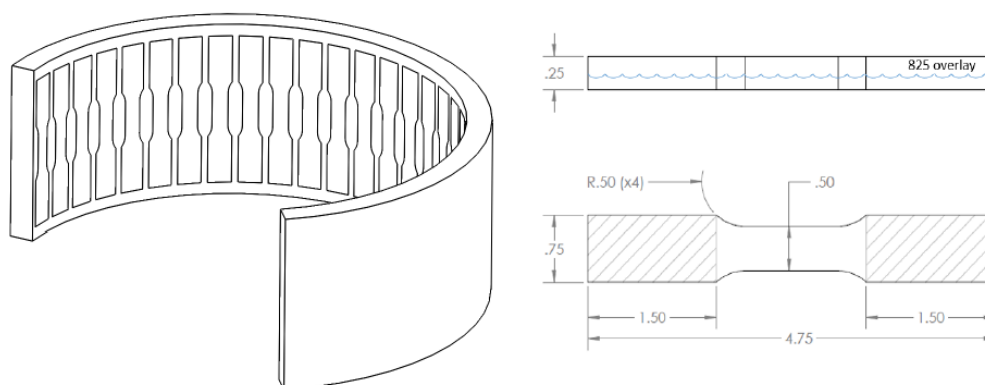


Figura 2.19: A la izquierda, probetas en forma de hueso sacadas del tubo de líneas de conducción. A la derecha, dimensiones en pulgadas de las probetas [2].

2.5. Producción de las curvas

La manufactura de las curvas para líneas de conducción en instalaciones offshore es a menudo realizada por el proceso de flexión por inducción (Figura 1.1). El mecanismo de calentamiento es por medio de una bobina de inducción en la que circula corriente alterna, esta se centra en una zona circunferencial angosta alrededor del tubo, la inducción en la bobina genera un flujo magnético intenso que induce una corriente que circula dentro la pared del tubo sin dejar magnetismo residual, las corrientes parásitas que circulan dentro del tubo son las que generan el calor necesario para la flexión en caliente, esta zona calentada ofrece menor resistencia mecánica a la deformación [18,25].

El proceso de doblado es como sigue: el tubo se introduce en la parte de delantera de la máquina a través de la bobina de inducción y los rodillos guía, hasta que un extremo se fija al empujador y el otro extremo se fija al brazo que sirve de pivote, la posición del brazo se ajusta para cambiar el radio de la curva. A continuación, se calienta por inducción hasta una temperatura por encima de A_{c3} , el empujador genera la fuerza necesaria para el doblado mientras el pivote genera un movimiento circular. En el tubo la deformación ocurre solamente de forma longitudinal en una pequeña sección y no de forma circunferencial. Luego de que la zona estrecha fue calentada y deformada, el tubo es enfriado inmediatamente a través de una bobina circular por medio de agua y aire a través de aspersión [25]. Entre los distintos parámetros a controlar del proceso se encuentran: Temperatura de flexión, velocidad de flexión, velocidad avance del tubo, velocidad de flujo de agua y aire, presión de agua, distancia entre las bobinas y otras [18].

Las curvas fabricadas siempre deben tener un tratamiento térmico posterior a la flexión para garantizar las propiedades mecánicas requeridas de acuerdo con los distintos estándares (*DNV*, *API*, *ISO*), entre los distintos tratamientos térmicos se encuentran el revenido, templado y revenido y normalizado, esto dependerá del grado de resistencia mecánica del material y la composición

química del tubo madre [25]. A su vez, se debe señalar que en el presente trabajo se toma como geometría de referencia para el proceso de curvado una relación R/D igual a 5, donde R es el radio de la curva y D el diámetro externo del tubo.

El proceso actual de manufactura de las curvas revestidas contempla los siguientes pasos según lo informado:

- 1) El tubo es realizado a través de laminación en caliente. El acero del tubo es un acero microaleado de bajo carbono, que en su condición final deberá ser de grado X65 PSL2 (según el estándar API 5L). Luego del laminado y previo a la soldadura, el tubo es templado y revenido, puesto que todos los tubos siguen esta ruta de fabricación.
- 2) Previo a la soldadura el acero base se somete a una limpieza previa, luego, se depositan dos capas del recubrimiento correspondientes a la aleación 625 sobre el acero base a través del proceso de soldadura GTAW-HW automático (*Gas tungsten arc welding hot wire*), la atmósfera protectora es argón comercialmente puro. La deposición es realizada por corriente pulsada en el diámetro interno del tubo siguiendo un patrón helicoidal. Finalmente, el cladding posee un espesor de aproximadamente 5 mm.
- 3) Tratamiento de solubilización a 1025 °C por 35 minutos seguido de un temple al agua.
- 4) Flexión en el rango austenítico, la temperatura usual del proceso es entre 850 y 1100 °C, con una velocidad de avance constante del tubo del orden de los mm/min.
- 5) La curva cladeada es austenitizada, templada y revenida. En este tratamiento térmico es dónde se consiguen las propiedades mecánicas finales del acero según lo especificado para el producto.
- 6) Ensayos no destructivos para controlar la calidad de la curva (ultrasonido), finalización del producto y embalaje. En la Figura 2.20 se puede ver algunas fotos del paso a paso del proceso.

Finalmente, vale mencionar que el estándar de calificación de este producto es el estándar DNV-OS-F101 (*Submarine Pipeline Systems*), entre los requerimientos que se piden, es que a una magnificación de 400x el CRA no puede presentar segundas fases a una magnificación de 400x (No admite la presencia de carburos y de intermetálicos hasta el 0,5%). Respecto a las microfisuras no admite la presencia de estas a una magnificación de 400x en la interfaz con el acero base, ni las asociadas específicamente al cladding [3].

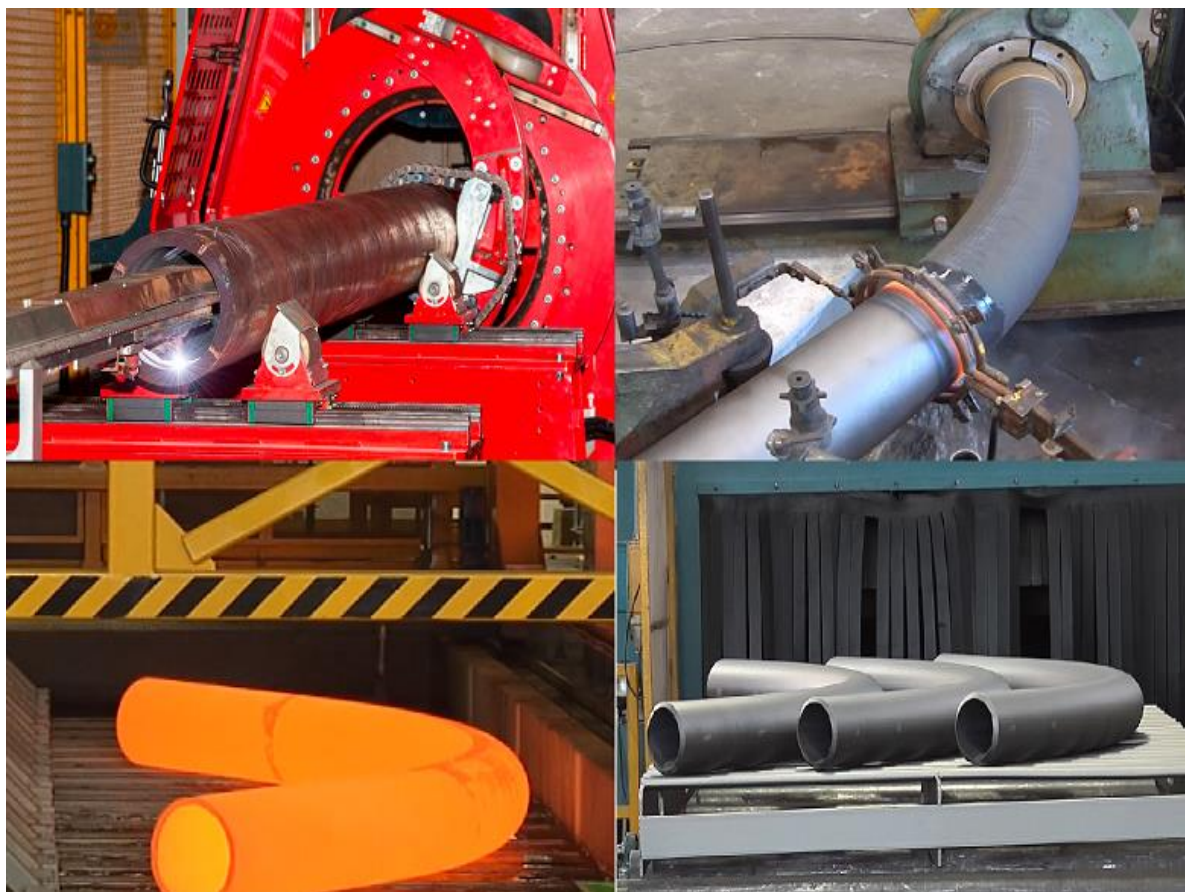


Figura 2.20: A la izquierda superior recubrimiento por soldadura por proceso GTAW-HW, a la derecha superior proceso de flexión en caliente, a la izquierda inferior curva dispuesta a ser templado y a la derecha inferior la curva luego del tratamiento de desbaste superficial listo para el embalaje [Interno].

3. Objetivos

Como se mencionó anteriormente, se observaron microfisuras en el cladding y en la interfaz con el acero en la simulación termomecánica del proceso de flexión por inducción. Por ello, los objetivos del presente trabajo se describen a continuación:

1. Caracterizar metalúrgicamente al cladding de aleación 625 en la condición como soldado y después del tratamiento térmico de solubilización.
2. Mediante simulación termomecánica encontrar la ventana de procesos para evitar la aparición de microfisuras en el cladding de aleación 625. Específicamente en lo referido a temperatura de trabajo y porcentaje de deformación.
3. Identificar cuál o cuáles son los mecanismos de microfisuración subyacentes.

4. Desarrollo experimental

4.1. Material empleado

Muestras de tubo en forma de tejas con el cladding fueron recibidos en la condición como soldados (sin tratamiento térmico) del fabricante de curvas, el tratamiento térmico de solubilización se realizó a 1025 °C por 35 minutos, el mismo se llevó a cabo en un horno de mufla seguido de un temple en una batea con agua, este tratamiento se realizó en el laboratorio del REDE-AR.

Se cortaron dos muestras de las muestras del tubo para observación metalográfica del material antes del TT y después del TT, estas muestras contienen acero base. Además de esto, distintas probetas de solamente cladding fueron mecanizadas para los ensayos de simulación termomecánica en Gleeble como se explicará en la sección 4.3.1. Respecto a estas últimas vale una aclaración sobre la nomenclatura, de ahora en más para el cladding, se llama pasada 1 a la cara del cladding que corresponde a la primera pasada de soldadura en contacto con el acero base, pasada 2 a la cara correspondiente a la segunda pasada de soldadura en contacto con el medio corrosivo y cara lateral a la sección que muestra la interfaz entre las pasadas 1 y 2.

4.2. Caracterización metalúrgica

4.2.1. Preparación metalográfica

Las muestras para observación metalográfica fueron desbastadas usando lijas de carburo de silicio con abundante agua de refrigeración, se usó la secuencia #100, #320, #600 y #1200, al cambiar de lija la probeta se giró 90° para cambiar las rayas de desbaste. Para el pulido espejo se realizó un pulido final con la pulidora mecánica Struers Tegramin-20, equipada con paño de lana tejida de la marca Buehler y pasta de diamante de 3 µm marca LECO, el medio de pulido está compuesto por ¼ de etilenglicol, ¼ de etanol y ½ de agua destilada.

Para realizar el ataque metalográfico del cladding se utilizó el reactivo 94 de ASTM E 407 [14] o reactivo *Waterless Kalling* (Kalling) [15,16], compuesto por 5 g CuCl₂, 100 mL de HCl y 100 mL de etanol al 98%, los tiempos de ataque (por inmersión) variaron entre 8 y 10 minutos, posteriormente se sumergieron en agua para neutralizar el ataque. La variación en los tiempos de ataque se debe a que la pasada 1 del cladding diluidas con hierro del acero base se atacan más rápidamente.

A su vez también se utilizaron dos reactivos más para revelar la microestructura. Por un lado, el reactivo 12 de ASTM E 407 [14] o agua regia, que consiste en 20 mL de HNO₃ y 60 mL de HCl, el tiempo de inmersión varió entre 1 y 4 minutos y se neutralizó con agua. Por el otro lado, ataque electrolítico de ácido oxálico al 10% por aproximadamente 30 segundos y 1,5 V. No obstante, no se obtuvieron los resultados esperados con estos ataques, por lo cual, en los resultados del presente trabajo solo se presentan las muestras atacadas con Kalling.

Las muestras sin TT y con TT que contenían acero base tuvieron una preparación especial, el acero base se atacó con Nital al 3% (ácido nítrico al 3 % en volumen en etanol) por aproximadamente 5 segundos y se neutralizó con agua. Luego, se añadió una capa de esmalte transparente al acero para formar una capa protectora para el posterior ataque al cladding con el reactivo Kalling, se siguió el procedimiento detallado anteriormente, el único cambio fue que la neutralización del ataque se realizó con etanol, dado que el agua y los restos del reactivo Kalling reaccionan dejando manchas naranjas rojizas en el acero y el cladding que dificultan la observación microscópica. Posteriormente el esmalte se limpió con acetona.

Finalmente, se debe mencionar que las muestras sin TT fueron más difíciles de atacar, por lo cual el reactivo Kalling se preparó de la misma forma, pero con una relación 4:3 de HCl y etanol para hacerlo más agresivo.

4.2.2. Microscopía óptica y electrónica

Las observaciones metalográficas se realizaron por medio de las técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Se utilizaron los microscopios ópticos, Olympus PME 3 de platina invertida (solo para observación) y el microscopio digital HIROX KH-7700 para poder tomar fotos, el microscopio electrónico que se utilizó es un Carl Zeiss EVO 10 VP, en el caso de este último se utilizó un potencial de aceleración de 25 kV y se trató de mantener una distancia de trabajo de alrededor de 10 mm, este valor es debido a que es la distancia recomendada para el uso del detector de EDS, los microscopios se muestran en la Figura 4.1.

Para determinar el porcentaje de segundas fases, se sacaron 12 fotos en sitios aleatorios de las muestras a una magnificación de 500x (SEM) correspondientes a la pasada 1 y 2, esto para las muestras sin tratamiento y con tratamiento térmico. La determinación se realizó por medio de análisis de imagen con el software libre ImageJ. El procedimiento consiste en aplicar un filtro a la imagen cargada que funciona por la diferencia de contraste entre las distintas zonas de las fotos, cuando es aplicado automáticamente, se permite una última configuración manual de la intensidad del filtro y borrar las zonas que no son deseadas que hayan sido detectadas, después de esto, la medición del porcentaje de segundas fases se realiza por comparación entre el porcentaje de área ocupado por lo seleccionado con el filtro y las otras zonas no seleccionadas.

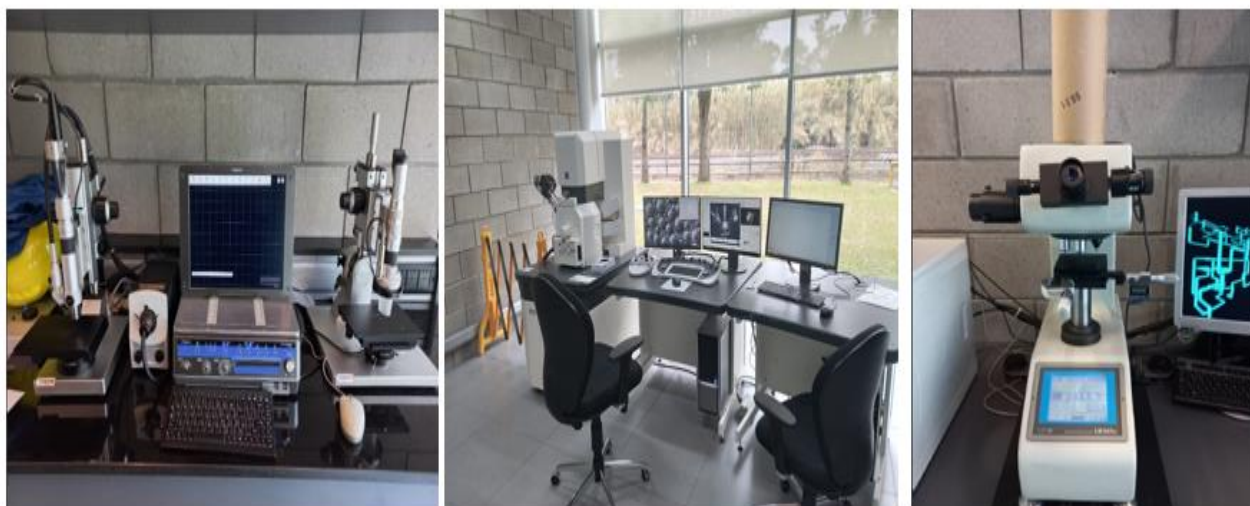


Figura 4.1: A la izquierda microscopio óptico HIROX KH 7700, al medio Microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss Evo 10 VP, a la derecha microdurómetro LECO 247 AT. Instalaciones del REDE-AR en Tenaris Siderca.

4.2.3. Ensayo de dureza

La preparación de las muestras fue igual que en la sección 4.2.1 hasta obtener una muestra pulida a espejo. Se utilizó el microdurómetro LECO 247 AT (Figura 4.1) para realizar microdureza Vickers según ASTM E 384 [19]. Las mediciones se realizaron con carga de 1 kg por 15 segundos a través de la

cara lateral, es decir incluyeron el acero, la pasada 1 y la pasada 2. En total se realizaron dos mediciones que se promediaron entre sí. Esto se realizó para las muestras sin TT y con TT.

4.3. Simulación termomecánica en Gleeble

4.3.1. Probetas para Gleeble

Un total de 21 probetas en forma de prisma rectangular fueron mecanizadas y rectificadas como muestra la Figura 4.2, las dimensiones de estas fueron de 120 mm de largo, 8 mm de ancho y 4 mm de espesor. Las probetas en el espesor están compuestas por las 2 pasadas del cladding de la aleación 625 y no contienen acero base. En la dirección longitudinal están compuestas por los cordones de soldadura transversal, la sollicitación en los ensayos de Gleeble son en la dirección longitudinal del tubo, es decir transversal a la soldadura. A su vez en la Figura 4.3 se muestra un ejemplo de las probetas mecanizadas y se vuelve a mencionar cómo será la nomenclatura de las distintas secciones.

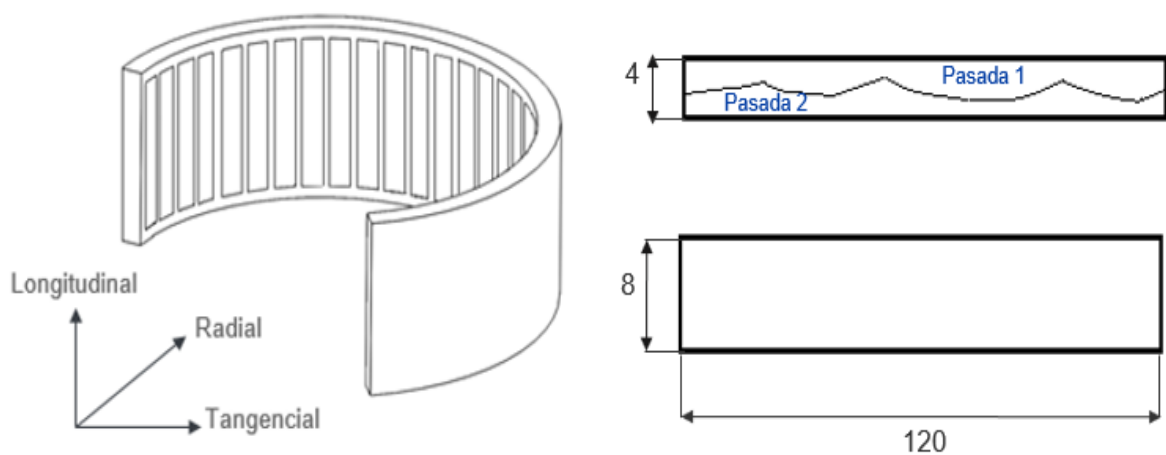


Figura 4.2: Esquemático del corte de las probetas a través de la rodaja de tubo, dimensiones en milímetros.

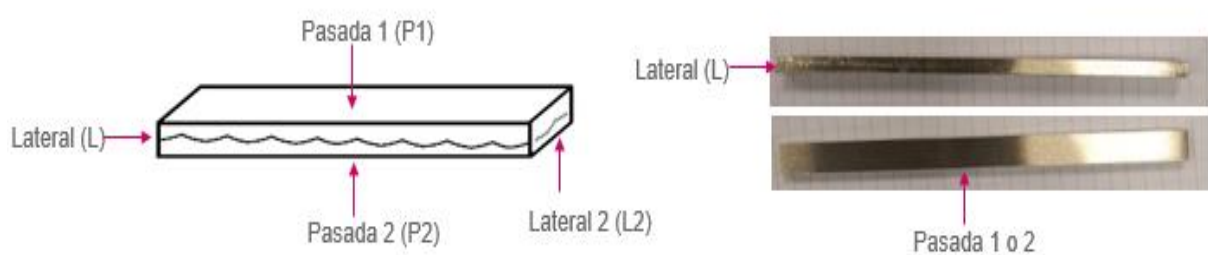


Figura 4.3: A la izquierda se muestra cómo se denominan las distintas secciones de las probetas, a la derecha se muestra una probeta mecanizada para los ensayos en Gleeble.

Se debe recordar brevemente que la decisión de usar probetas de solamente cladding fue por dos razones, por un lado, para el estudio de la fisuración que ocurre solamente en el volumen de este, y por el otro, buscar obtener una distribución de deformaciones más homogénea respecto a lo observado con las probetas hechas de cladding y acero.

4.3.2. Desarrollo de la simulación del proceso de flexión por inducción.

Como se mencionó en la sección 1 las microfisuras observadas en el proceso de flexión por inducción coinciden con la zona del extradós de las curvas, es decir las zonas de tracción. Por lo cual, para simular este proceso, se realizaron ensayos de tracción en caliente en el simulador termomecánico Gleeble 3500 [2, 12, 13], este puede verse en la Figura 4.4. Las probetas que se ensayaron tienen las dimensiones de la Figura 4.2.

Por otro lado, se determinó que la deformación para una curva de radio 5D (la estudiada en el presente) es aproximadamente del 8% según la ecuación 4.1, en este caso se utiliza para el cálculo el radio interno del tubo que es donde se ubica el cladding. Sin embargo, en el presente trabajo, se varió la deformación con el objetivo de hallar los puntos de deformación y temperatura dónde el cladding empieza a fisurarse. Además, estos valores permitirían realizar una ventana de procesos para saber si se puede fabricar una curva no solo de radio 5D, sino 3D u otras.

$$\varepsilon = \frac{\text{radio interno del tubo}}{\text{radio del codo}} \times 100 \quad (\text{Ec.4.1})$$

Por último, los parámetros de la simulación se muestran en la Tabla 4.1 que se determinaron de manera que representan de la manera más fielmente posible los parámetros del proceso industrial.



Figura 4.4: Simulador termomecánico Gleeble 3500, REDE-AR de Tenaris SIDERCA

Tabla 4.1: Valores de los parámetros usados para la simulación del proceso de flexión por inducción

Variable	Valor	Unidad
t def	420	s
t calentamiento	840	s
t de enfriamiento	140	s
Temperatura (T)	950 - 1100	°C
Deformación (ε)	Variable	-
Δε/Δt	Variable	1/s

4.3.3. Preparación de muestras

Medición de la deformación

Antes de ensayar en la Gleeble, las muestras fueron desbastadas en una sola cara con lijas de carburo de silicio siguiendo el tamaño de malla #100, #300, #600 y #1200, luego fueron pulidas en la pulidora mecánica con paño y pasta de diamante de 3 μm , tal y como se detalló en la sección 4.2.1.

Se realizaron 11 indentaciones en la cara pulida espaciadas a 1 mm, centradas en la dirección longitudinal de la probeta (soldadura transversal). El objetivo de las indentaciones fue medir el porcentaje de deformación ingenieril según la ecuación 4.3 luego de la deformación en caliente (Figura 4.5).

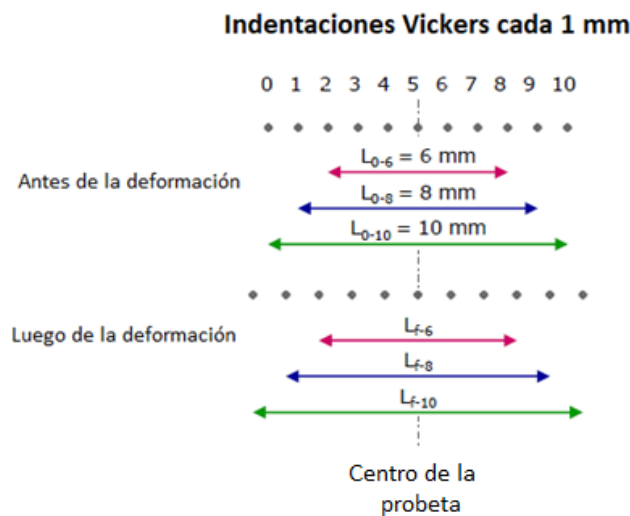


Figura 4.5: Indentaciones antes y luego de la deformación.

Las indentaciones se realizaron usando el microdurómetro LECO 247 AT, con un indentador tipo Vickers y carga de 1 kg, a su vez el microdurómetro se utilizó para medir la distancia entre los puntos luego de la deformación. La deformación ingenieril se calculó punto por punto, pero también a la distancia de 6 mm, 8 mm y 10 mm. Se debe mencionar que la primera preparación consistió en desbastar con lijas hasta #600. Sin embargo, debido a la oxidación de las muestras en Gleeble, no se observaban bien las indentaciones para medir, por lo cual, se siguió con el procedimiento detallado más arriba.

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_o}{L_o} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

A su vez, una de las dificultades que se encontró en el procedimiento para la medición de deformación, fue colocar la muestra exactamente igual antes y después del ensayo en el durómetro, es decir, que la muestra debería haberse colocado antes y después del ensayo de manera recta de tal modo que al avanzar con el visor todas las improntas deberían haber estado en la misma línea. En algunos casos esto no pudo ser llevado a cabo con éxito, por lo que, en algunas mediciones de deformación, las improntas no quedaron perfectamente alineadas al avanzar con el visor, esto podría haber ocasionado un error de paralaje.

Si se considera el esquema de la Figura 4.6, es L real la distancia que se debería medir entre las improntas (en la dirección de deformación), L medido es la distancia medida por colocar la muestra

en una posición en la cual las improntas no están alineadas. Entonces el ángulo que relaciona L_{real} y L_{medido} se relaciona con la ecuación 4.4, a su vez, en la ecuación 4.5 se muestra el error relativo (E_{rel}) de la medición.

$$\cos(\theta) = \frac{L_{medido}}{L_{real}} \quad (Ec.4.4)$$

$$E_{rel} = \left| \frac{(L_{medido} - L_{real})}{L_{real}} \right| \times 100 \quad (Ec.4.5)$$

Si se despeja el valor de L_{medido} de la ecuación 4.4 y se reemplaza en la ecuación 4.5, se obtiene una expresión en la ecuación 4.6 para el error relativo de la medición. Suponiendo que se colocó mal la muestra durante la medición y que el ángulo difícilmente pudo haber sido mayor a 5° , reemplazando en esta última ecuación da un error del 0,38%. Por lo cual, aunque es necesario tomar en consideración como se pone la muestra antes y después de la medición, el error que trae hacerlo incorrectamente, en principio, es despreciable.

$$E_{rel} = |1 - \cos(\theta)| \times 100 \quad (Ec.4.6)$$

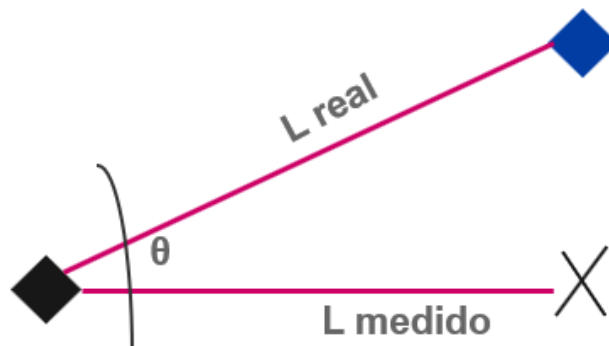


Figura 4.6: Error de paralaje en la medición de la deformación por el método de las improntas con el durómetro.

Medición de temperatura

Para controlar la temperatura del ensayo, una termocupla tipo K fue soldada a las muestras por soldadura de puntos, en todos los casos se soldó en el centro de una de las pasadas (TC1). Sin embargo, para estudiar el gradiente de temperatura, en algunas muestras se añadieron termocuplas ubicadas como sigue: a 4 mm del centro de TC1 (TC2), una al centro en la pasada opuesta a TC1 (TC3) y otra al centro en la cara lateral (TC4), esto se esquematiza en la Figura 4.7.

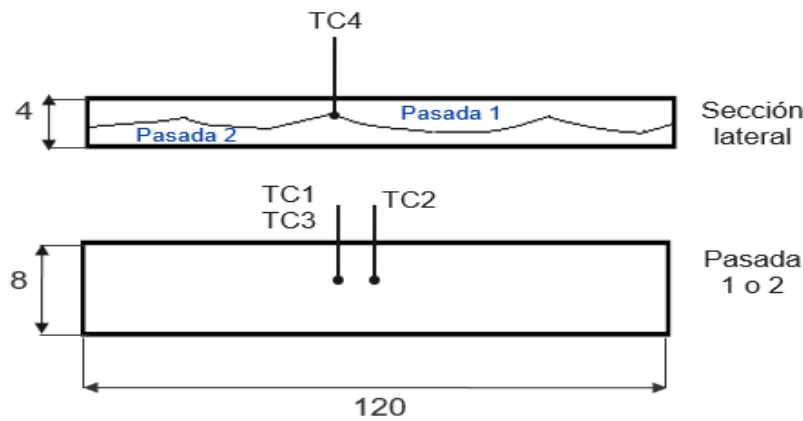


Figura 4.7: Esquemático de la ubicación de las termocupas (TC).

4.3.4. Procedimiento de ensayo

Las probetas fueron sujetadas a mordazas rugosas de acero inoxidable y se ubicaron de tal manera que la distancia entre las mismas fuera de 6 cm. El calentamiento de las muestras en Gleeble es mediante circulación de corriente eléctrica, el contacto eléctrico es realizado a través de las mordazas, a su vez, éstas están refrigeradas por la circulación de agua [17], por lo cual las zonas cercanas a las mordazas están más frías y las zonas más calientes están en el centro de la probeta, lugar donde se concentra la deformación debido a que en estas zonas la resistencia mecánica es menor.

Para controlar el porcentaje de deformación requerido se añadió un extensómetro cerámico debido a las altas temperaturas de ensayo, el mismo cuenta con longitud calibrada de 11 mm. En la cámara de ensayo se hizo vacío y se purgó con gas Argón, esto se realizó 2 veces consecutivas con el objetivo de minimizar la oxidación de las muestras.

A través de los valores definidos para la simulación del proceso de la Tabla 4.1, las muestras fueron calentadas con control por fuerza igual a cero, para que las mordazas acompañen la expansión térmica. Cuando se llegó a la temperatura deseada, se esperaron 10 segundos, se fijó en cero el extensómetro y se cambió a modo de control por desplazamiento de las mordazas, que se empezaron a desplazar a la velocidad de ensayo hasta alcanzar la deformación requerida. El paso siguiente fue enfriar la muestra, nuevamente con control por fuerza igual a cero, para que las mordazas acompañen la contracción térmica. Luego del enfriamiento, la cámara se ventiló y la muestra fue removida. Un ejemplo del ciclo del ensayo puede verse en la Figura 4.8 y en la Figura 4.9 una muestra durante y posterior al mismo.

Debe mencionarse a su vez que, el tiempo de enfriamiento de la Tabla 4.1 no se respetó porque no fue posible alcanzar tales velocidades de enfriamiento por medio de la extracción de calor de las mordazas, al considerarse que no era una variable muy relevante en el ensayo, se dejó enfriar de esta manera. Para aumentar la velocidad de enfriamiento se podría haber usado un dispositivo de enfriamiento con aire comprimido, sin embargo, esto perjudica la oxidación de las muestras.

Por otra parte, basados en resultados previos a este trabajo en el REDE-AR, se encontró que el rango de mayor susceptibilidad a la fisuración del recubrimiento metálico se encontraba alrededor de 1100 °C y 11% de deformación. Debido a estos resultados, se ensayaron 21 probetas en dos tandas distintas, los ensayos se realizaron en el rango de temperaturas entre 950 y 1100 °C y deformaciones entre el 4 y el 14 %, la matriz de ensayo puede verse en la Figura 4.10.

Finalmente, vale aclarar que en el proceso de flexión por inducción la velocidad de avance del tubo es constante, lo que implica que el tiempo a deformación también lo es como muestra la Tabla 4.1. Como en los ensayos varía el porcentaje de deformación, entonces la velocidad de deformación también varía en cada caso.

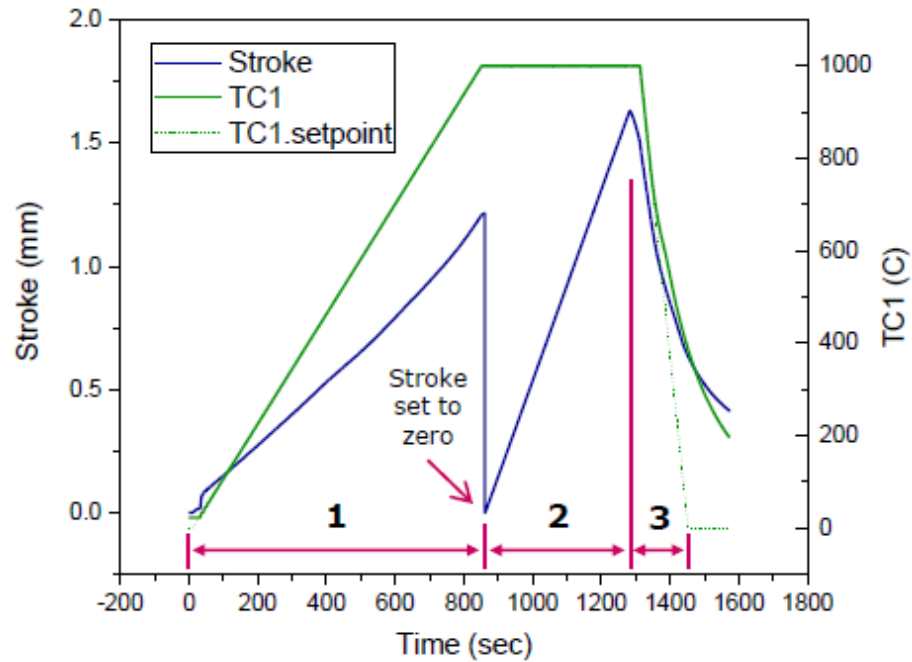


Figura 4.8: Ejemplo de gráfico de temperatura y velocidad de avance de la mordaza durante el ensayo. 1 corresponde al calentamiento (expansión libre), 2 a la deformación (controlada por desplazamiento) y 3 al enfriamiento (contracción libre).



Figura 4.9: A la izquierda, muestra en la cámara de Gleeble (ensayo en curso). A la derecha, muestras después del ensayo levemente oxidadas.

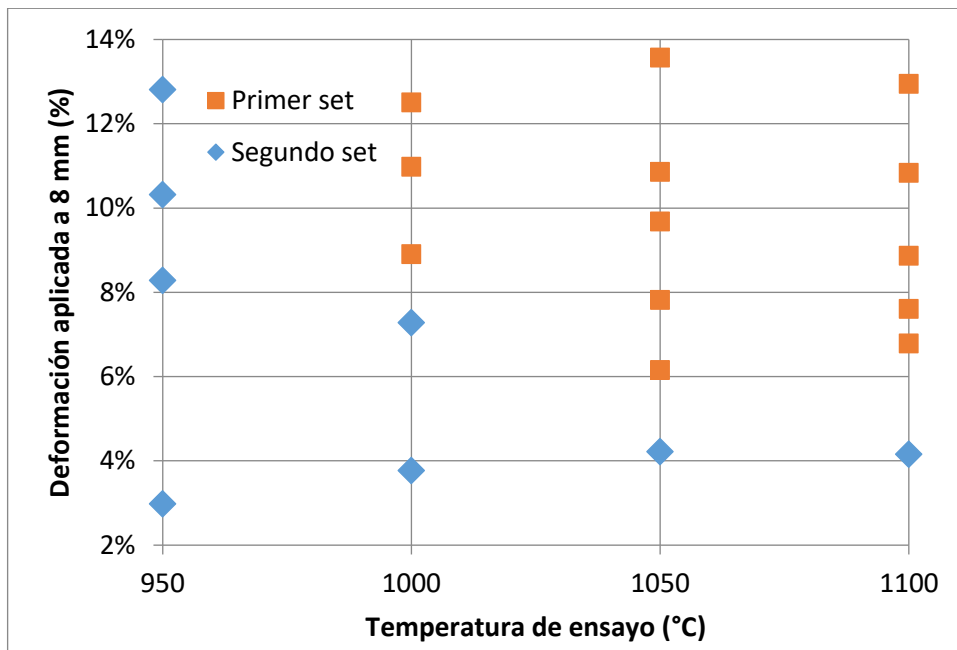


Figura 4.10: Matriz de ensayos para las simulaciones termomecánicas en Gleeble. Los cuadrados indican el primer set de ensayos y los rombos el segundo set de ensayos.

4.3.5. Preparación metalográfica para muestras Gleeble

Las muestras para la identificación de las microfisuras y observación metalográfica después de la deformación en caliente fueron cortadas por la técnica de electroerosión por hilo, se realizaron dos cortes, obteniéndose tres muestras por cada probeta ensayada en la Gleeble 3500. Todos los cortes estuvieron centrados en la probeta y tuvieron las dimensiones aproximadas de: longitud de 24 mm, ancho 4 mm y espesor de 2,6 mm, esto puede verse en el esquema de la Figura 4.11. Las tres muestras que se obtuvieron por cada probeta fueron incluidas en un molde de 30 cm como se explicará a continuación.

La resina para incluir consistió en una mezcla de polímero autocurable y líquido acrílico autocurable de la marca Subitón. Los moldes se curaron en un autoclave a presión con agua y temperatura ambiente por aproximadamente 30 minutos, debido a que el curado en la base de los moldes no deja una superficie completamente plana (lo que dificulta la observación en los microscopios), estos se rectificaron en la base.

Posteriormente, las muestras incluidas se pulieron a espejo siguiendo el procedimiento detallado en la sección 4.2.1, esto con el objeto de realizar las observaciones en el microscopio óptico para poder decidir cuáles fueron las muestras fisuradas y las que no hasta una magnificación aproximada de 400x (magnificación del microscopio Hirox). Es decir, el procedimiento consistió en observar cuáles muestras estaban fisuradas primero a una magnificación de 140x, cuando existían dudas o no era evidente que se trataba de una fisura se procedió aumentar la magnificación hasta 400x usando como referencia, el criterio del estándar DNV [3].

En suma, se eligieron algunas de las muestras fisuradas para estudiar el mecanismo de fisuración, para ello, se atacaron con el reactivo Kalling con el objetivo de observarlas al microscopio óptico y electrónico. Para evitar la carga eléctrica de las muestras durante la observación en el SEM, se

aseguró la conducción con la platina mediante cinta de carbono, o en algunos casos, se las pintó con pintura de plata.

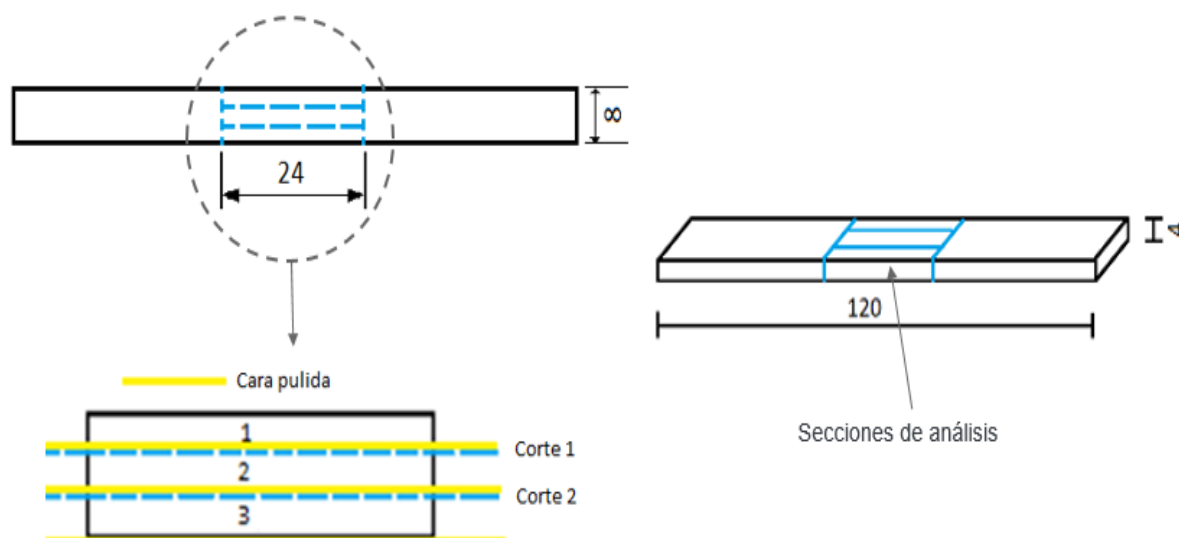


Figura 4.11: Vista esquemática no escala de los cortes para observación metalográfica luego de la deformación en caliente

4.3.6. Ensayo de tracción en caliente a rotura en Gleeble

En esta sección se realizó la observación de la superficie de fractura de dos probetas de tracción (hueso de perro) hechas de solamente cladding de aleación 625. Estas muestras se habían ensayado antes de comenzar este trabajo, el objetivo fue evaluar las propiedades mecánicas a alta temperatura, los ensayos se realizaron a 850 °C y 1100 °C hasta la rotura. Complementariamente, se realizó un ensayo a rotura a 1050 °C con las probetas que tienen geometría de prisma rectangular (Figura 4.2), esto se realizó con el mismo objetivo de observar la superficie de fractura. Después de los ensayos en Gleeble, se cortaron las superficies de fractura con disco de corte a través de una cortadora por corte lento, puesto que, para observarlas al SEM, estas no pueden tener una altura mayor a aproximadamente 25 mm.

Por otro lado, a pesar de que los ensayos de tracción en caliente se realizan con protección de argón en Gleeble, el oxígeno no puede eliminarse por completo de la cámara y las muestras se oxidan durante los ensayos a alta temperatura. Por ello, anterior a la observación fractográfica se trató de limpiar el óxido de la superficie.

Los intentos para remover el óxido se realizaron a través de una cuba de ultrasonido variando los tiempos de inmersión, de menor a mayor agresividad los reactivos que se utilizaron fueron [32]: Acetona, citrato de amonio al 10 % en agua y solución de 50 g/L de SnCl_2 , 20 g/L de Sb_2O_3 disuelto en un litro de HCl al 36 %. Para este último caso, cada etapa de inmersión duró aproximadamente 10 minutos, previo y después de cada inmersión se pesaba el corte de la superficie de fractura en la balanza analítica para ver si había cambios en el peso de la muestra.

5. Resultados y discusiones

5.1. Identificación de las distintas zonas de soldadura

En la Figura 5.1 se muestra la interfaz de la soldadura entre el cladding y el acero, a la izquierda se observa que cerca la línea de fusión el metal de soldadura de aleación 625 posee tres modos de solidificación, el primero que aparece cerca de la interfaz es el modo planar, posteriormente éste cambia a un modo celular y luego a dendrítico columnar, según la teoría del sobreenfriamiento constitucional (Sección 2.2.3) estas estructuras de solidificación dependen del cociente entre el gradiente térmico “ G ” y la velocidad de crecimiento del sólido “ R ”, esto justifica el por qué pueden observarse los 3 modos de solidificación, puesto que G y R varían dentro de una misma pileta de soldadura. Además, vale destacar que el modo de solidificación planar comprende una región estrecha al lado de la zona de fusión, no obstante, este modo de crecimiento no se observó en toda la longitud de la interfaz, sino en algunas zonas de esta, así puede verse que a la derecha de esta figura no se encuentra este modo de solidificación. Similares modos de solidificación han encontrado otros autores en la soldadura disímil entre la aleación 625 y sustratos de acero [36,38], también, han encontrado que el tamaño de la zona de solidificación planar varía a través de la interfaz [39, Figura 2.4 a la derecha]. En suma, se debe mencionar que no se pudo identificar la zona no mezclada (UMZ, correspondiente a la fusión del acero, pero no mezclada con el metal aporte cerca de la línea de fusión), una de las razones podría ser que esta es muy pequeña y por lo tanto no pudo observarse.

Respecto al metal base (MB), como se dijo anteriormente, es un acero microaleado de bajo carbono (<0,15 %wt), así en la Figura 5.1 puede verse parte de la zona afectada por el calor producida por los ciclos térmicos de la soldadura, en teoría la PMZ debería estar al lado de la línea de fusión, no obstante, no se encontró evidencia clara de licuación del lado del acero.

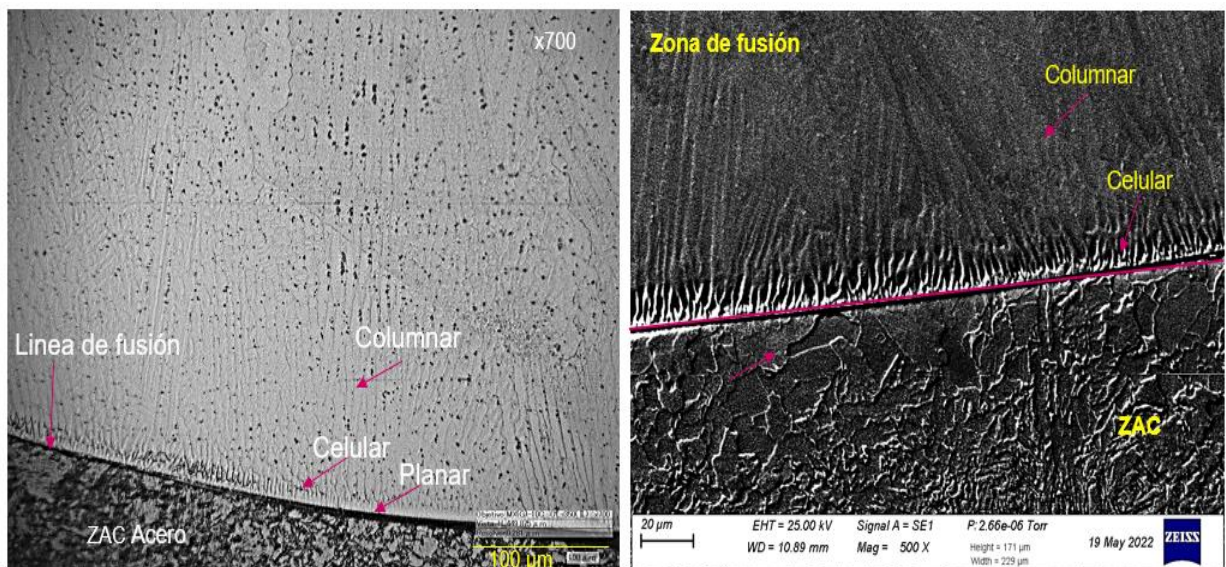


Figura 5.1: Interfaz de la pasada 1 del cladding con el acero.

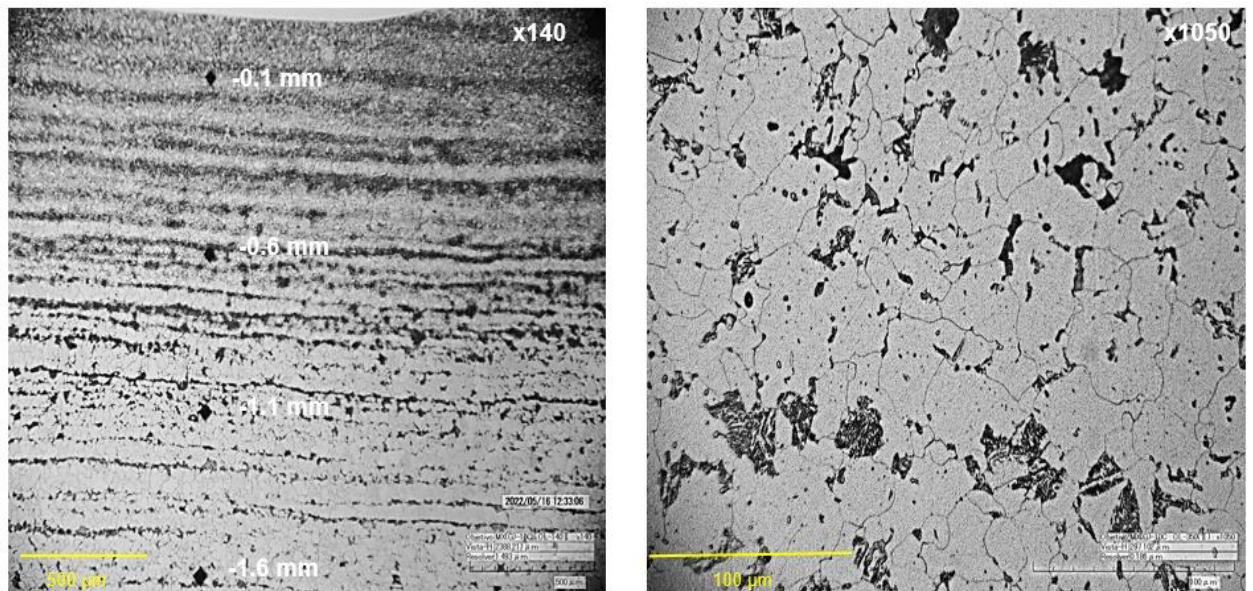


Figura 5.2: A la izquierda la ZAC del acero a poca magnificación, se observa la estructura bandeada, a la derecha microestructura del material base lejos de la línea de fusión.

Por otro lado, a la derecha de la Figura 5.2 se observa la microestructura del acero lejos de la interfaz con el cladding, la microestructura es ferrítico perlítica con bandeo de la perlita en la dirección de trabajo mecánico. A su vez, de manera orientativa puede verse a la izquierda, parte de la zona afectada por el calor, en esta se puede seguir apreciando la estructura bandeada. La Figura 5.3 muestra algunas micrografías a mayor magnificación de la ZAC, se pueden realizar las siguientes observaciones:

- **Parte a correspondiente a -0.1 mm de la línea de fusión:** En la ZAC cerca de la línea de fusión se muestra que, debido a los ciclos térmicos de la soldadura, la microestructura respecto del MB es diferente, puede identificarse que la microestructura es bandeada como el MB, pero, la microestructura es fundamentalmente bainítica.
- **Parte b a -0.6 mm:** Puede apreciarse que la microestructura es bandeada, no obstante, a diferencia de la zona anterior, la microestructura no es completamente bainítica, puesto que pueden verse que en las zonas bandeadas pobres en carbono predominan los granos ferríticos, mientras que, en las otras zonas, aunque no se resuelve bien, la microestructura es predominantemente bainítica.
- **Parte c a -1.1 mm:** En esta zona no se ve más la microestructura bainítica, la estructura es ferrítico perlítica.
- **Parte D a -1.6 mm:** Al igual que en el caso anterior, la microestructura de nuevo es similar a la del material base, no se observan cambios en la microestructura. Por lo dicho anteriormente, la ZAC en el caso de esta soldadura para realizar el cladding, debe tener una longitud de alrededor 1,0 mm, aproximadamente hasta 0,6 mm pueden verse cambios apreciables en la microestructura respecto a que no es ferrítico perlítica, esto puede apreciarse en la zona borrosa de la Figura 5.2 a la izquierda.

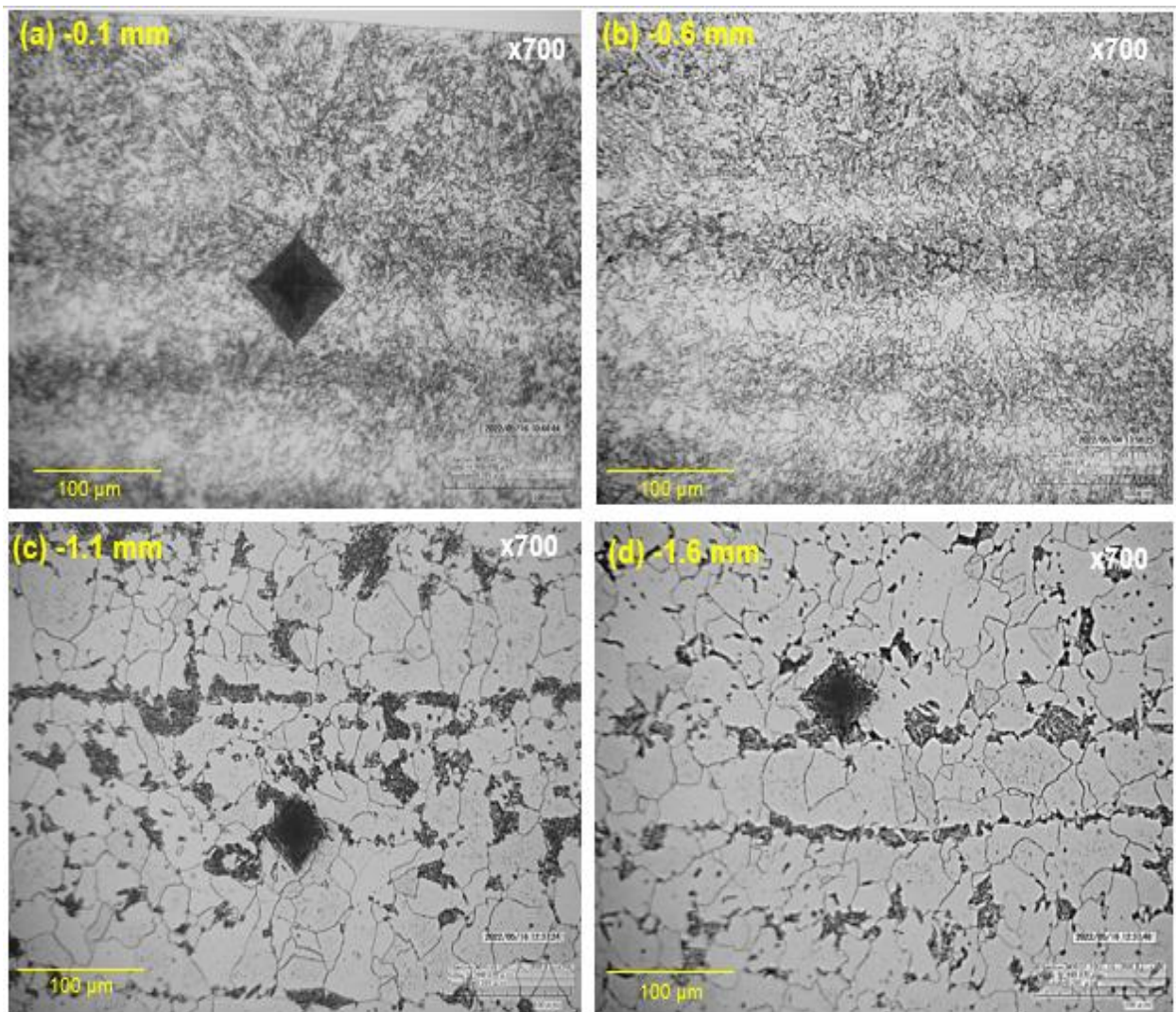


Figura 5.3: Zona afectada por el calor en el acero, en (a) y (b) la microestructura es fundamental bainítica, en (c) y (d) es ferrítico perlítica tal como el material base.

5.2. Caracterización del cladding antes del tratamiento térmico

Líneas de escaneo por EDS a través de las interfases

En esta sección se realizaron dos líneas de escaneos por EDS en el microscopio electrónico, esto se realizó con el objetivo de estudiar las variaciones de composición química de los principales elementos aleantes (Ni, Cr, Mo, Fe) a través de las interfases (acero-pasada 1 y pasada 1- pasada 2).

Antes de explicar las figuras donde se muestran los resultados, debe mencionarse que debido a la soldadura disimilar, en la pasada 1 existen variaciones en la composición química respecto al metal de aporte (Er-NiCrMo-3) por la dilución con el metal base, estas variaciones son originadas durante el proceso de fusión en la soldadura, el hierro es el elemento donde es más notorio el cambio en el porcentaje en peso respecto a la composición química nominal de la aleación 625, justamente este proviene del acero base. A su vez, la pasada 2 que será la que estará en contacto con el medio corrosivo, es la cara en que se pide que tenga los mismos requerimientos de composición química que la aleación 625 según DNV-OS-F101 [3].

Con lo explicado en el párrafo anterior, en la Figura 5.4 se puede observar como el hierro cae abruptamente en la región de la interfaz entre el acero y la pasada 1 del cladding, sin embargo, los niveles de hierro en esta pasada siguen siendo altos en comparación a lo esperado para la aleación 625 ($< 5\%$ wt), lo mismo ocurre con el ascenso el porcentaje en peso para el Ni, Cr y Mo, estas variaciones de composición se dan en una región relativamente angosta de aproximadamente $60\text{ }\mu\text{m}$, esta región de variaciones abruptas en la composición química puede identificarse como la zona de transición en la zona de fusión. Por otra parte, en la Figura 5.5 se puede ver el cambio de composición entre la pasada 1 y pasada 2, mientras que el Cr y el Mo permanecen casi iguales experimentando un leve aumento, el Ni experimenta un ascenso y el Fe un descenso en el porcentaje en peso, estas variaciones ocurren también en un rango relativamente angosto de aproximadamente $70\text{ }\mu\text{m}$. Estas figuras sirven para ver que el cambio en la composición química en el proceso de fusión ocurre en un rango estrecho de distancia hasta alcanzar los niveles de dilución correspondientes a cada pasada.

Se debe agregar que, aunque a primera vista, parece que la pasada 2 cumple con los requerimientos que de composición química de la aleación 625 (Tabla 5.1), esto no debe entenderse como tal, puesto que el análisis de composición por EDS es un análisis semicuantitativo entre los distintos elementos químicos, de hecho, la suma de los cuatro elementos está forzada a ser igual a 100% , en todo caso es una buena aproximación para estimar el porcentaje en peso de los elementos y detectar posibles anomalías.

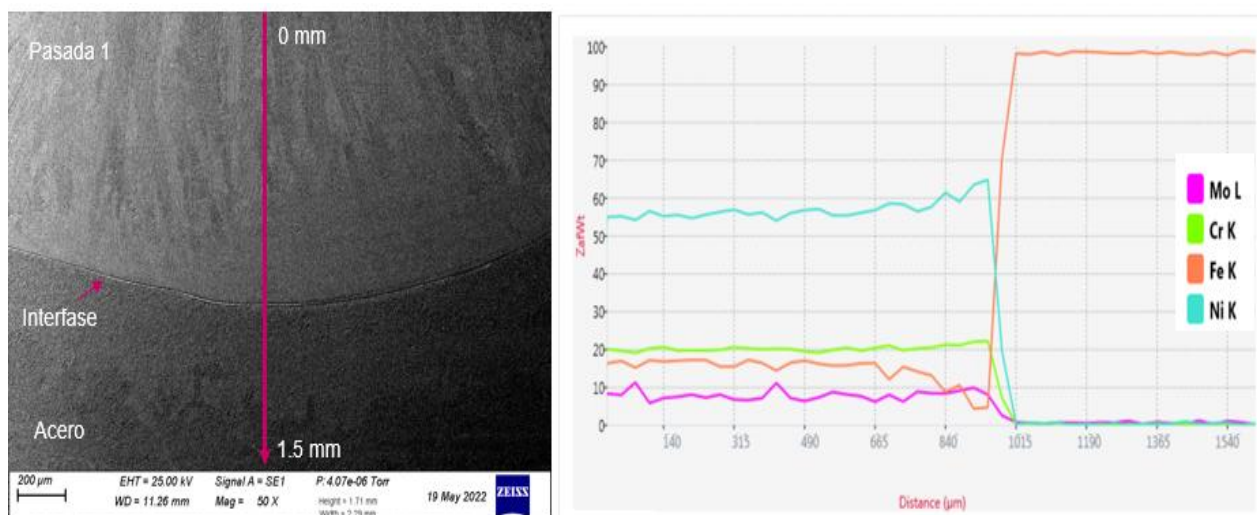


Figura 5.4: Linescan realizado por medio de EDS para ver el cambio en los principales elementos de aleación a través del acero y la pasada 1.

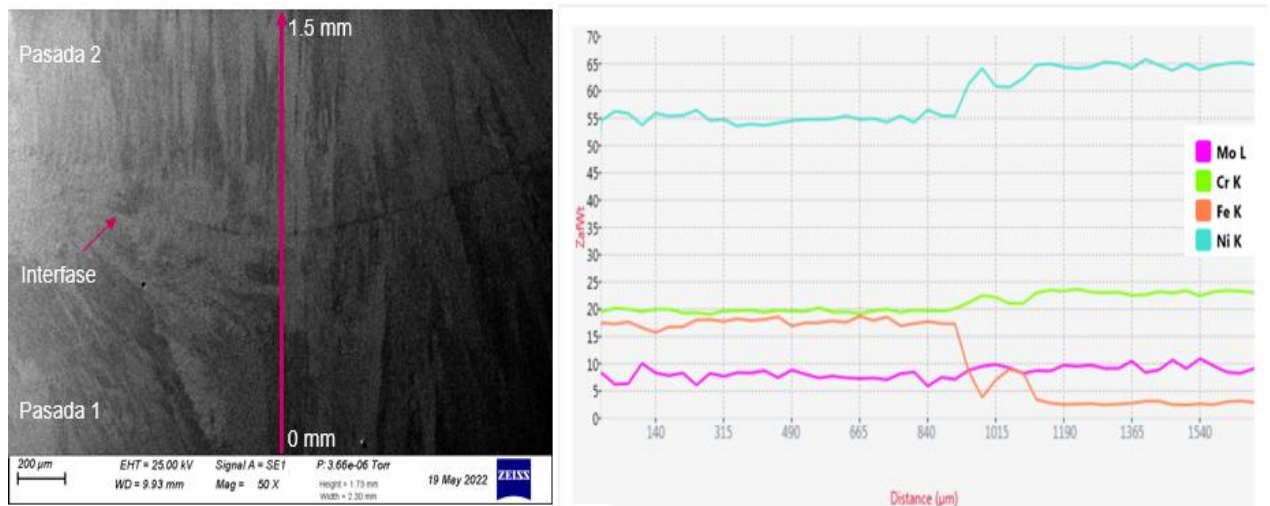


Figura 5.5: Linescan realizado por medio de EDS para ver el cambio en los principales elementos de aleación a través de la pasada 1 y la pasada 2.

Tabla 5.1: Valores aproximados del porcentaje en peso obtenidos de las líneas de escaneo por EDS para el acero base, pasada 1 y pasada 2, también se muestran los valores nominales para la aleación 625.

	Cr	Ni	Mo	Fe
Aleación 625 Nominal	20,0- 23,0	58,0 (min)	8,00-10,0	5,0 (máx.)
Acero base	-	-	-	97,5
Pasada 1	20,0	55,0	8,0	18,0
Pasada 2	22,0	65,0	9,5	3,5

Microscopía óptica

En la Figura 5.6 se muestra la estructura de solidificación que se obtiene en la condición como soldado. A la izquierda se pueden ver la interfaz entre el acero y la pasada 1, a su vez, de forma esquemática con las líneas punteadas se quiere mostrar las distintas pasadas de soldadura para realizar el revestimiento en la pasada 1 del cladding (pasadas de superposición), en este caso el cladding presenta un espesor aproximado de 6 mm.

A la derecha de la Figura 5.6, puede verse, por un lado, que la estructura del cladding consiste básicamente en una estructura de granos columnares, los mismos son granos de tamaño considerable, tal es así que ocupan todo el tamaño de la pasada 1 y 2 (luego de atacar algunos se pueden ver a ojo desnudo), por el otro lado, con las flechas se señala que en la interfaz entre pasada 1 y 2 los granos de la segunda pasada nuclean y crecen por crecimiento epitaxial, esto es debido a que tanto la pasada 1 y pasada 2 tienen la misma estructura cristalina (FCC), entonces, energéticamente la barrera para la nucleación es muy pequeña, puesto que los granos copian la misma orientación cristalina de los que existen previamente. Este tipo de crecimiento no se observó entre el acero y la pasada 1 debido a la diferencia en las estructuras cristalinas.

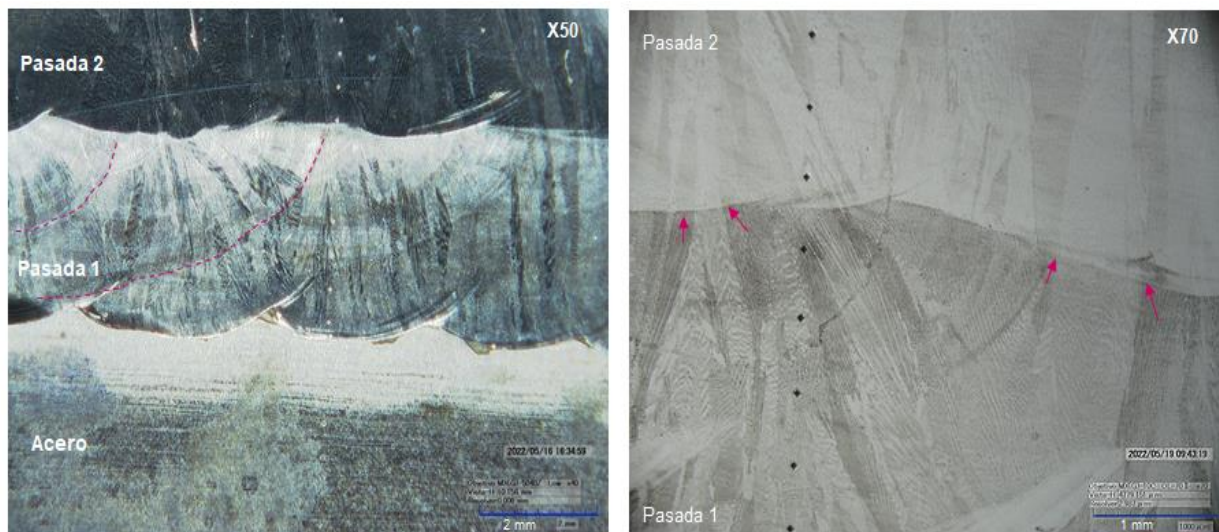


Figura 5.6: Estructura de solidificación del material recibido, condición como soldado. Vista de la cara lateral.

En suma, en la Figura 5.7 se puede ver a mayor magnificación la morfología de los BDG en la condición como soldado, ésta tiene importancia debido a que guarda relación con los mecanismos de fisuración como se explicó previamente. Se encontró que en su generalidad los BDG tienden a ser tortuosos, no se encontraron BDG rectos ni presencia de MGB en las observaciones metalográficas; a su vez, se muestra la presencia de precipitados. Finalmente, es necesario realizar dos comentarios, el primero, que en las observaciones no se detectó ningún tipo de fisura, y, segundo, se priorizaron las observaciones de la sección lateral debido a que estas son las que se analizarán después de los ensayos termomecánicos en Gleeble.

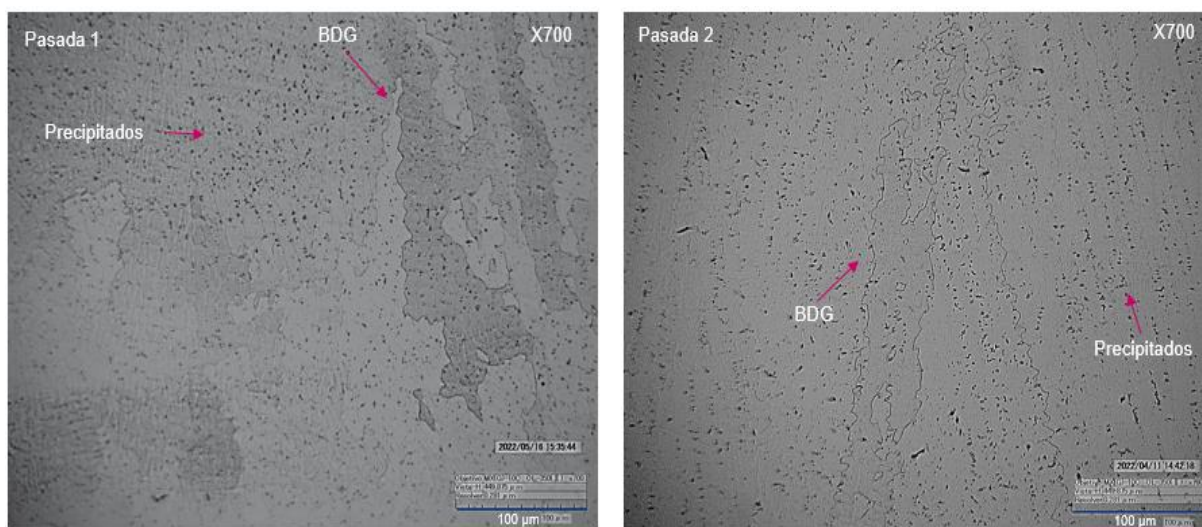


Figura 5.7: Morfología de los BDG en la condición como soldado. Vista de la cara lateral.

Microscopía electrónica y mapeo de EDS

En esta sección se incluyen observaciones realizadas con el microscopio electrónico de barrido, por un lado, en la Figura 5.8 se muestran la pasada 1 y pasada 2 de la cara lateral, como se puede observar en estas micrografías se aprecia mejor la estructura dendrítica columnar en comparación a las micrografías con el microscopio óptico, el espaciado interdendrítico es de alrededor 12 µm

(promedio de la medición de distintas fotos). Por otro lado, se puede observar que las segundas fases se encuentran en las zonas interdendríticas.

En suma, en la Figura 5.9 se muestra un mapeo realizado con EDS para conocer la distribución de los elementos aleantes a través de la microestructura dendrítica, como puede verse, hay una fuerte segregación de elementos como el Nb y Mo que se concentran en las áreas interdendríticas, mientras que el Fe, Cr y Ni empobrecen estas zonas, es decir, se concentran en los núcleos dendríticos. Similar distribución de los elementos aleantes ha sido encontrada por otros autores en la soldadura de la aleación 625 [22,23,34,35]. Además, vale destacar que, aunque el C no es un elemento de sensibilidad para los análisis comparativos por EDS entre elementos, en principio sirve para detectar su presencia en la microestructura, en estos casos, si se presta suficiente atención, podría indicar que algunos de los precipitados contienen este elemento en mayores proporciones y que el mismo tiende también a encontrarse en las zonas interdendríticas, de hecho, según la bibliografía el C también segrega en estas zonas [23].

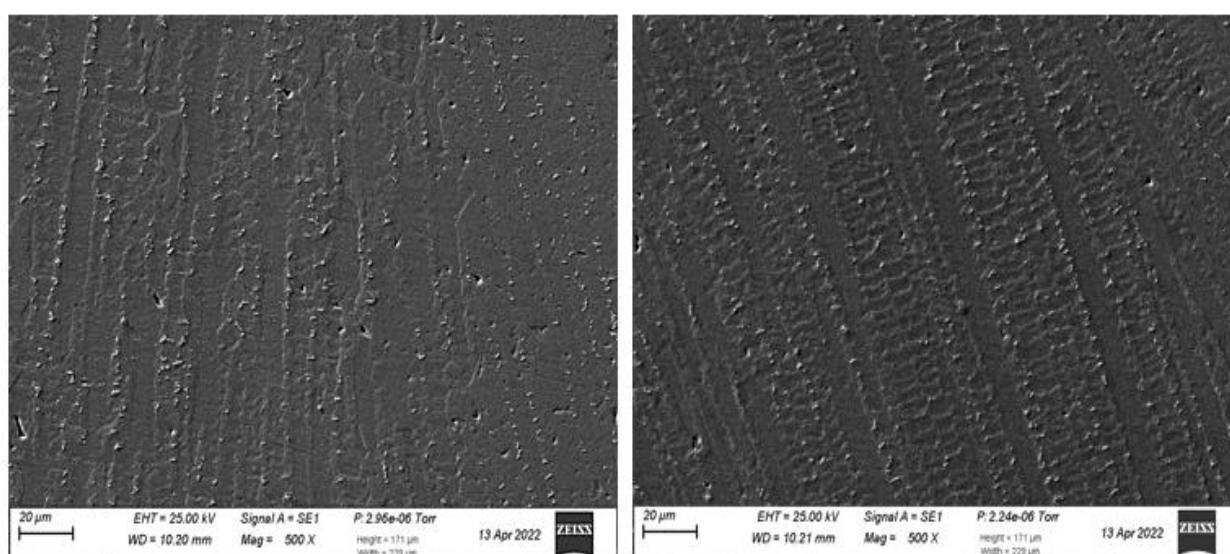


Figura 5.8: Micrografías por SEM, muestras sin TT, a la izquierda pasada 1 y a la derecha pasada 2.

Vista cara lateral.

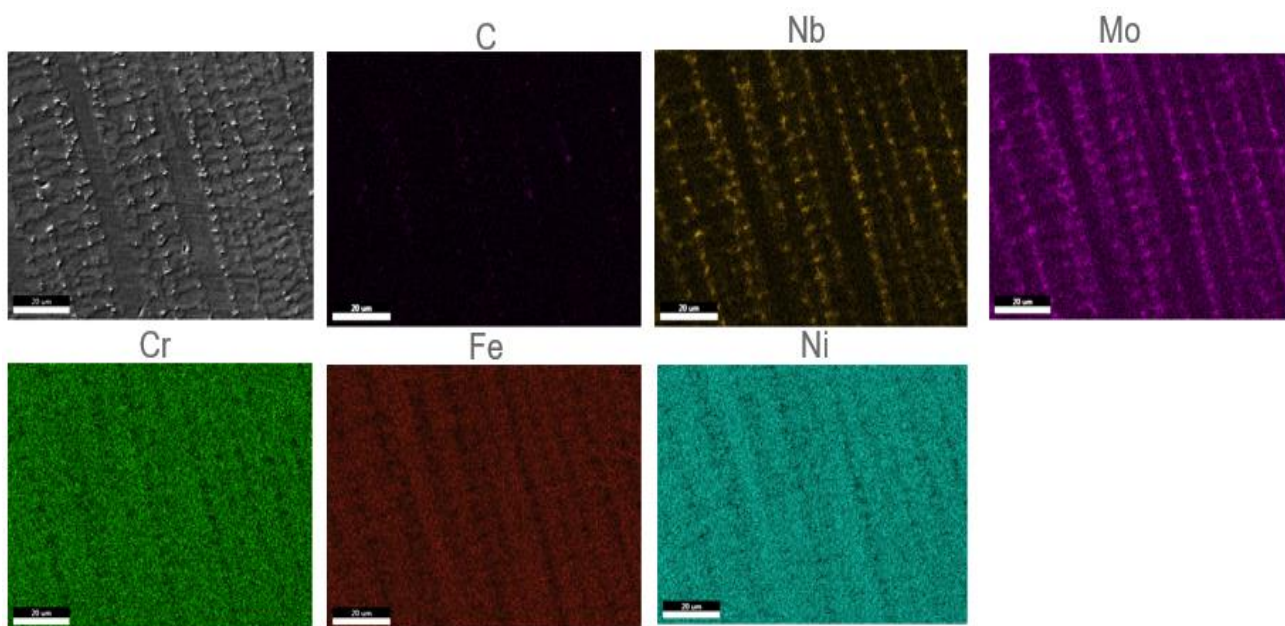


Figura 5.9: Mapeo realizado en la pasada 1 de la muestra sin TT.

Línea de escaneo y puntos de análisis en las segundas fases

En esta sección se presenta en la Figura 5.10 una línea de escaneo por EDS realizada sobre los precipitados, como puede verse del gráfico a la derecha, hay un empobrecimiento del Ni, Cr y Fe cuando los puntos de la línea pasan por las segundas fases (observar los valles), sin embargo, la tendencia es opuesta en el caso del Nb y Mo. De hecho, en la Figura 5.11 se muestran puntos de análisis realizados sobre los precipitados (puntos 1, 2 y 3), en estos se ve que los precipitados son ricos en Nb y Mo en comparación a los valores encontrados en la matriz o en las zonas dendríticas (punto 4).

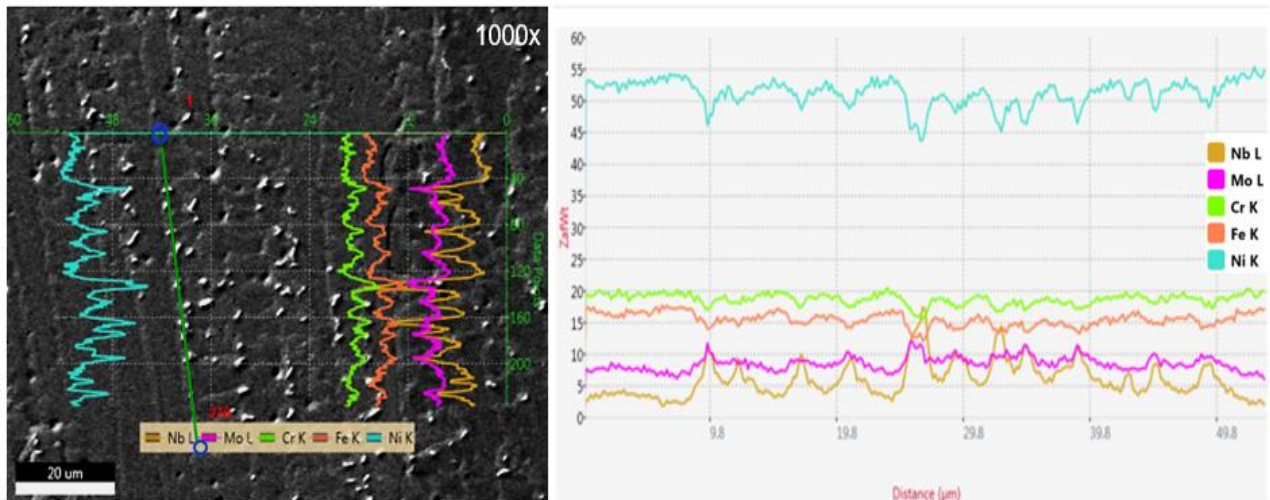


Figura 5.10: Línea de escaneo a través de los precipitados, pasada 1.

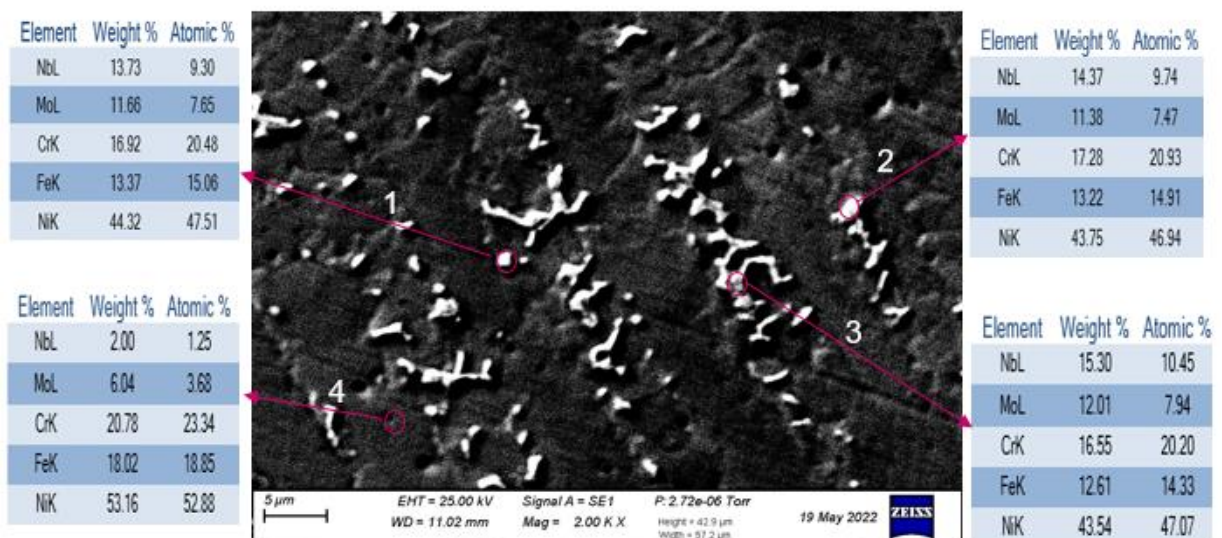


Figura 5.11: Puntos de análisis en los precipitados y matriz, pasada 1.

Discusión sobre las observaciones metalográficas de las muestras en la condición como soldado

La segregación interdendrítica y la presencia de segundas fases ricas en Nb y Mo (empobrecidas de Ni, Fe y Cr) en estas zonas puede explicarse a través de la solidificación de la soldadura. El Nb y el Mo

tienen una alta tendencia a segregar durante la solidificación, a medida que ésta progresa van enriqueciendo el líquido remanente. De hecho, el Nb y Mo presentan coeficientes de partición tal que $k < 1$, es decir que segregan en las áreas interdendríticas últimas en solidificar, mientras que el Ni y Fe tienen valores de $k > 1$ que enriquecen los núcleos de las dendritas; respecto al Cr, en algunos casos presenta evidencia de ser un elemento que segrega y otras veces no [23].

Según lo encontrado en la bibliografía, el Nb ($k_{Nb}=0.50$) tiene aún más tendencia a la segregación que el Mo ($k_{Mo}=0.95$) [23], puesto que el valor de k es menor (medido como el cociente del valor en porcentaje en peso del centro de la dendrita y del centro del espacio interdendrítico), a su vez es de destacar que, aunque el valor del coeficiente de partición varía con la temperatura, en los casos de la soldadura donde se asume que la difusión es limitada en el líquido, el valor del coeficiente de partición medido da idea de las últimas instancias de la solidificación [5]. Por lo explicado anteriormente, la consecuencia del enriquecimiento de estos elementos en el líquido es la que provoca la precipitación de las segundas fases, las cuales ocurren por reacciones eutécticas [34], de hecho, es aceptado que la precipitación de gran variedad de segundas fases ricas en estos elementos, no solo en la aleación 625 sino en las aleaciones base níquel monofásicas es debido a la fuerte tendencia a segregar del Nb [23].

De esta manera, en la Figura 5.12 se muestra un pseudo diagrama de fases Ni-Nb para la aleación 625 obtenido mediante simulación numérica por Thermocalc [33], a pesar de que un gran número de fases son predichas (sigma, mu, delta), en la condición como soldado de la aleación 625 no es usual encontrarlas a todas, sino, algún tipo de carburo de niobio o fases intermetálicas como las de Laves [7,22,23], esta última según el diagrama favorecida por el aumento del porcentaje de Nb, la aparición de estas dos fases en contraposición a las múltiples fases que podrían aparecer podría ser atribuible a efectos cinéticos [33].

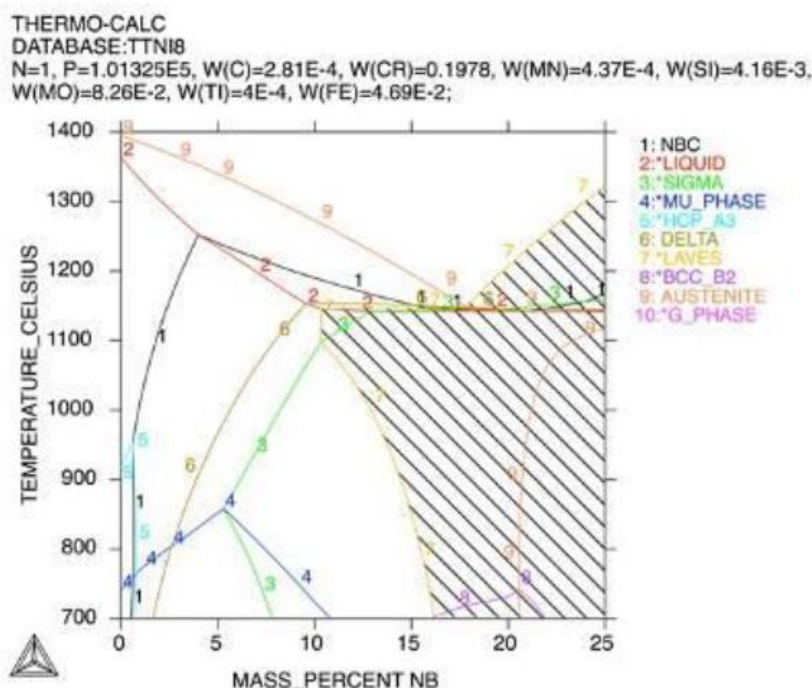


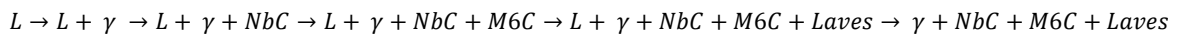
Figura 5.13 Pseudo diagrama de fases Ni-Nb para la aleación 625, obtenido mediante simulación numérica en el software Thermocalc, base de datos TTNi8 [33].

Como se dijo en el párrafo anterior, en el metal de soldadura de la aleación 625 se han identificado que las segundas fases usualmente presentes son, intermetálicos como las fases de Laves ricas en Nb

y Mo, carburos de niobio (MC, M₆C u otros), y menos usual carbonitruros de Nb [6, 23]. Una forma conveniente de ver cómo afecta el Nb a la solidificación puede verse en la Figura 5.14, la relación C/Nb indica la ruta de solidificación y la microestructura resultante, tres rutas esquemáticas pueden darse [6]:

- **Ruta 1:** Relación alta de C/Nb, en esos casos se da la formación de γ + NbC sin fases de Laves.
- **Ruta 2:** Relación intermedia de C/Nb, en esos casos primero se forma γ + NbC, seguido de γ + Fase de Laves.
- **Ruta 3:** Relación baja de C/Nb, en esos casos solo se forma γ + fases de Laves sin CNb.

No obstante lo dicho, el contenido de carbono de la aleación 625 es en general suficiente para promover la formación de las dos fases al final de la solidificación, en la práctica no es común observar soldaduras sin NbC. También se debe mencionar que el contenido de hierro y silicio promueven la formación de las fases de Laves [6,23], esto es importante, porque debido a la dilución por la soldadura heterogénea con el acero base, podría darse el caso de que la pasada 1 contenga mayor cantidad de fases de Laves hasta el punto de suprimir la aparición de NbC [23]. En suma, para ejemplificar, la secuencia de precipitación para esta aleación se cree que es como sigue [6,23]:



Para terminar esta sección, la nucleación y crecimiento de las segundas fases se ha reportado que se da por reacciones eutécticas, a continuación, de forma esquemática se muestran como son estas reacciones en el proceso de solidificación de la aleación 625 y las respectivas temperaturas donde ocurren:

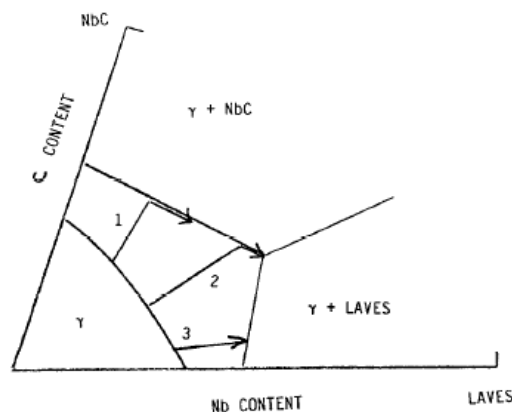
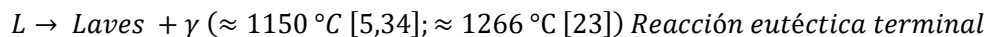
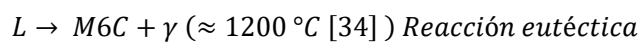
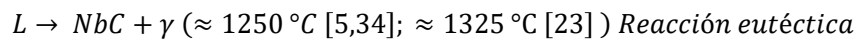
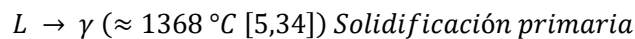


Figura 5.14: Ruta esquemática de la solidificación en la aleación 625 [6].

Comparación de los precipitados encontrados con otros de la bibliografía

En las micrografías en la condición como soldado se pueden distinguir claramente dos morfologías asociadas a las segundas fases de la aleación 625. Una de ellas corresponde a una morfología alargada (elongada), de mayor volumen y con lo que aparentan ser ramificaciones en forma de brazos, la otra morfología corresponde a pequeñas partículas en forma esférica o cuboides. Según lo encontrado en la bibliografía, las primeras corresponden a Fases de Laves y las segundas a carburos y/o carbonitruros de Nb [11,23,33,36]. Así en la parte superior de la Figura 5.15 puede mostrarse un ejemplo de lo dicho, a su vez, en la parte inferior se muestra una micrografía del cladding estudiado en el presente trabajo, en base a la comparación de morfologías con la de otros autores es posible que los precipitados hallados sean de estos dos tipos.

En suma, en la Tabla 5.2 se recopilaron los rangos de composiciones químicas informados por diversos autores para las segundas fases del MS de aleación 625 [6,22,31,34,35,36], los mismos se obtuvieron por EDS y EPMA (microsonda electrónica), como puede verse la composición química obtenida por estos autores es bastante variable. Por otra parte, en las últimas dos filas de esta tabla se muestran los resultados de diferentes puntos de análisis por EDS realizados sobre las dos morfologías de precipitados del material estudiado en el presente trabajo. Se debe destacar que los altos porcentaje de hierro obtenidos para ambas morfologías es debido a que los puntos de análisis se realizaron tanto en la pasada 1 como la pasada 2 del cladding. Entonces, si se comparan los resultados obtenidos por EDS de los precipitados con morfología alargada puede verse que coincidirían bastante bien en composición con lo informado para las fases de Laves, por otro lado, los EDS de las partículas esferoidales pequeñas coincidirían en composición a lo informado para los carbonitruros de Nb o carburos de Nb (M_6C). No obstante, debe resaltarse que esto es aproximado puesto que en algunos casos se están comparando dos técnicas distintas (EDS y EPMA). Debe mencionarse también que en ningún de los casos analizados se obtuvieron valores de Nb > 33 %wt, esto podría estar atribuido al volumen de interacción de la muestra con el haz de electrones, por lo cual en la medición no solo se mide la composición química del precipitado sino también la matriz. Una forma de disminuir el volumen de interacción podría ser bajando el potencial de aceleración, no obstante, esto no se llevó a cabo en ninguna de las mediciones.

Finalmente, dada la comparación de las morfologías, a que los análisis por EDS mostraron que las segundas fases son ricas en Nb y Mo, a la comparación de estos resultados con los obtenidos por otros autores y a la bibliografía consultada de la soldadura de la aleación 625 [6,7,22,23,31,36], todo apunta, a que los precipitados en la condición como soldado del presente trabajo son de dos tipos, Fases de Laves y algunos de los distintos tipos de carburo de niobio que pueden existir. Sin embargo, para verificarlo realmente se deberá emplear otro tipo de técnicas de identificación de fases como difracción de rayos X (si las segundas fases están en suficiente proporción como para ser identificadas) o análisis mediante el microscopio electrónico de transmisión.

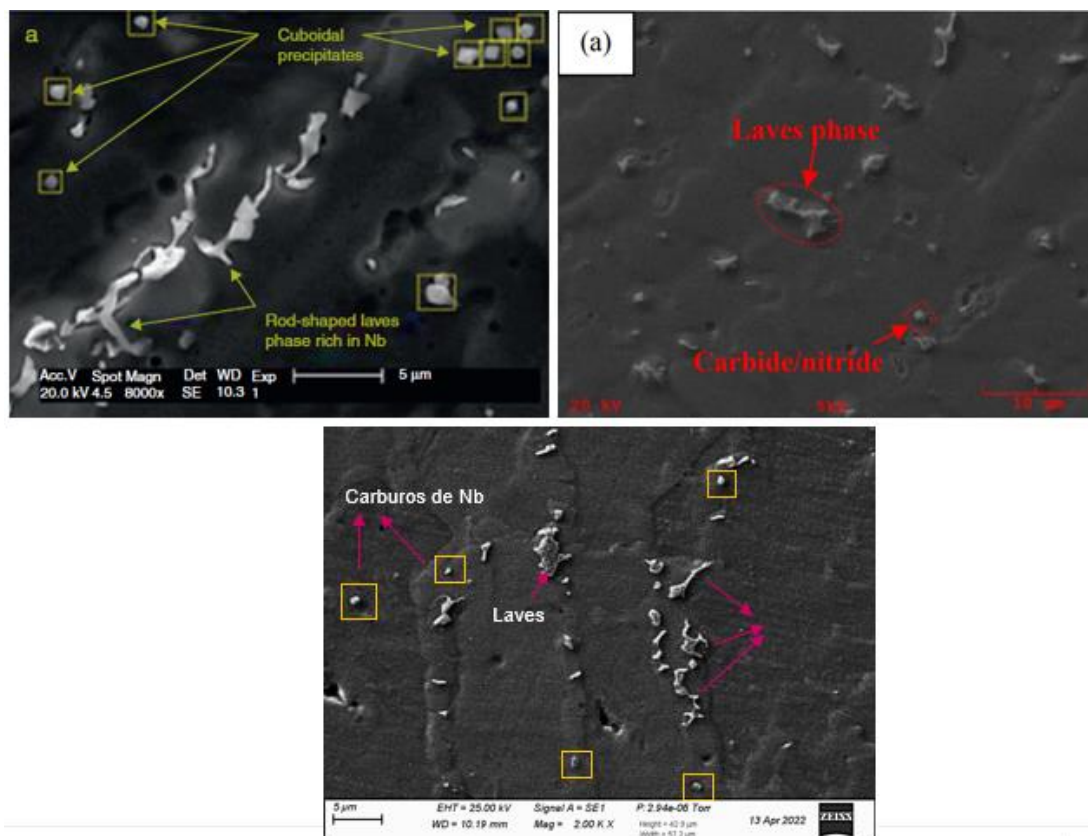


Figura 5.15: Micrografías que muestra la comparación entre las morfologías de las segundas fases de la aleación 625 en la condición como soldado. Esquina superior izquierda [23], esquina superior derecha [36], abajo la obtenida en el presente trabajo. Las fases alargadas podrían corresponder a fases de Laves y las pequeñas con forma esferoidal a algún tipo de carburo de Nb.

Tabla 5.2: Comparación de los rangos de composición química informados de las segundas fases por distintos autores, estos resultados se obtuvieron tanto por EDS como por EPMA. En las últimas dos filas se muestran los resultados de diversos puntos de análisis por EDS en las segundas fases del material estudiado en el presente.

Fase	Nb	Mo	Cr	Fe	Ni	Otros
Laves [6,22,31,34,35]	11,0 -26,2	9,0-26,5	10,0-22,0	1,0-13,0	35,7-48,0	Bal.
(C,N) Nb o M6C [36]	25,0-31,0	8,0-20,1	13,0-14,0	4,0-10,0	30,0-36,0	Bal.
NbC [22,34]	60,0-69,7	11,0-17,0	6,0-13,9	1,0	2,1-35,0	Bal.
Partículas alargadas	11,0-15,3	11,0-12,0	15,6-17,3	3,2-14,6	43,5-56,7	Bal.
Partículas esferoidales	13,7-33,6	7,0-15,1	12,4-16,9	3,0-14,3	26,9-50,0	Bal.

5.3. Caracterización del cladding después del tratamiento térmico de solubilización

Microscopía óptica

En la Figura 5.16 se muestra la microestructura en vista 3D del cladding después del tratamiento térmico de solubilización (TT), cabe destacar que, la sección lateral 1 es la que se analizará después de los ensayos termomecánicos en Gleeble y la sección lateral 2 es en la que se analizará la superficie de fractura (Figura 4.2). Como puede verse en esta figura, las secciones laterales presentan granos columnares de gran tamaño que abarcan casi todo el largo de las micrografías, esto es tal y como se observó en las muestras sin TT. Por otra parte, en la sección que corresponde solamente a la pasada 2 (vista superior) se puede observar que los granos son irregulares en tamaño y más tortuosos, en esta cara no se aprecia la estructura dendrítica columnar debido a que las mismas se ven como si fueran puntos (se observan las puntas de las dendritas).

Por otro lado, en la Figura 5.17 se muestran algunas fotos de la morfología de los bordes de grano, mientras algunos son bastantes rectos, otros presentan morfología tortuosa, aunque se debe reconocer que esto es bastante cualitativo, en los análisis de las muestras sin TT no se encontraron BDG que tendieran a ser rectos. En la Figura 5.18 se muestra también que se encontraron MGB (*migrated grain boundaries*) en la pasada 1, es decir que probablemente la migración ocurra con el recalentamiento del MS en el TT y no en el proceso de *Weld Overlay* por las soldaduras multipasadas (de solapamiento), esto es una hipótesis, puesto que no se encontraron MGB en las muestras sin TT.

Finalmente, debe resaltarse que en las observaciones no se observó ningún tipo de fisura, esto es fisuras por solidificación o fisuras por licuación producidas en la soldadura.

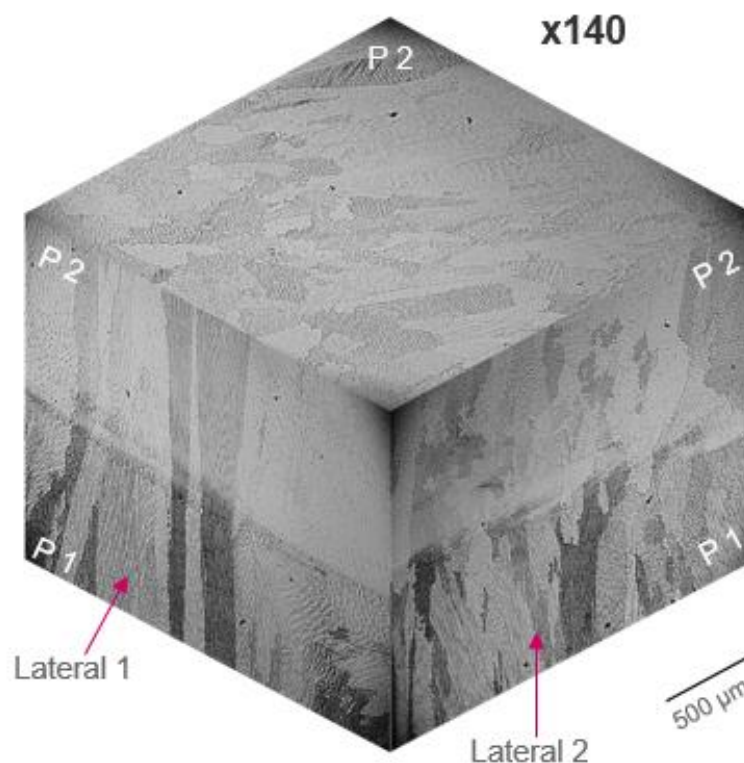


Figura 5.16: Vista 3D de la microestructura para las distintas secciones del cladding, muestra con tratamiento térmico de solubilización.

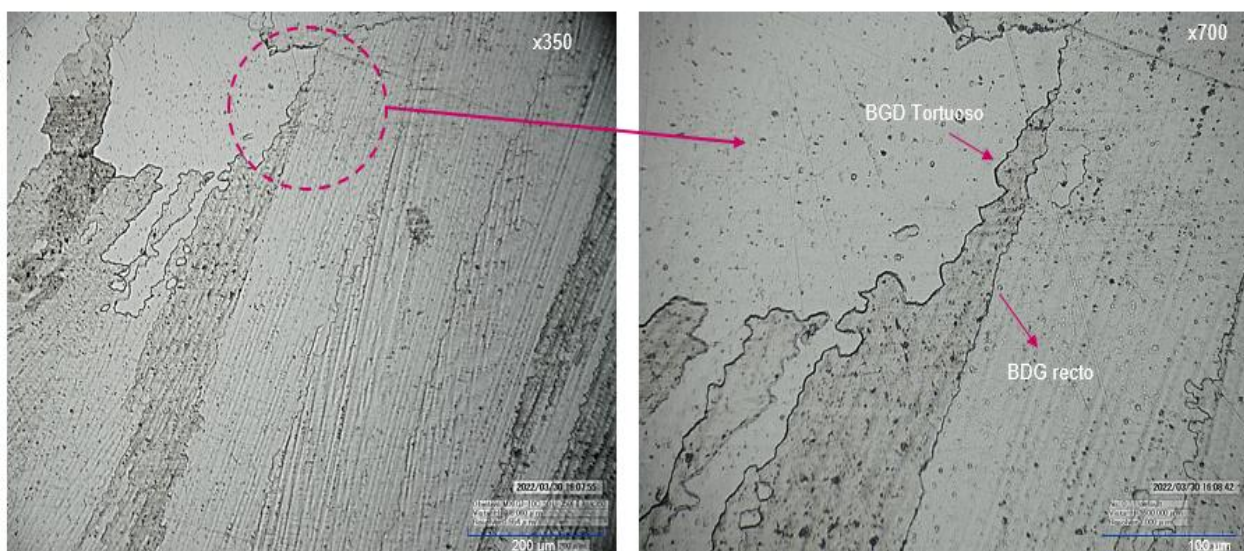


Figura 5.17: Morfología de los bordes de grano en muestra con TT. Vista de la cara lateral.

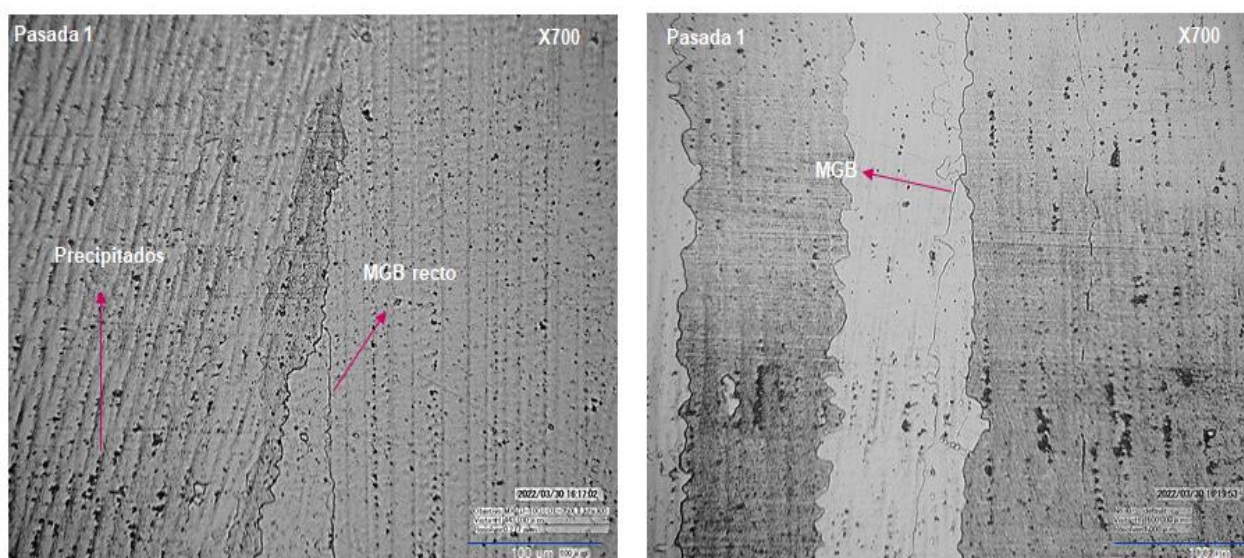


Figura 5.18: Espécimen con TT, se muestran algunos MGB en la microestructura, en todos los casos los MGB fueron hallados en la pasada 1. Vista de la cara lateral.

Microscopía electrónica y mapeo de EDS

Esta sección incluye observaciones al microscopio electrónico de las muestras con el tratamiento térmico de solubilización. En la Figura 5.19 se pueden ver la pasada 1 y pasada 2 de la cara lateral, en estas micrografías se puede observar la estructura dendrítica columnar, a su vez, puede verse también como se ha repetido varias veces que las segundas fases se encuentran en las zonas interdendríticas. Esto demuestra que el tratamiento térmico de solubilización no es suficiente para disolver las segundas fases, y más bien lo que podría ocurrir es una parcial disolución de estas, puesto lo que se observó es que parecen ser más pequeñas y estar en menor proporción.

En suma, en la Figura 5.20 se muestra un mapeo realizado por EDS sobre la pasada 1 de la muestra con TT para ver la distribución de los elementos aleantes a través de la microestructura. Los resultados son similares a los obtenidos para la muestra sin TT. Los elementos como el Nb y Mo se concentran en las áreas interdendríticas, mientras que el Fe, Cr y Ni empobrecen estas zonas. No obstante, la diferencia entre las zonas más oscuras y brillantes respectivas a los elementos evaluados

en el mapeo parecen más tenues que en la muestra sin TT (comparar con la Figura 5.9); por lo cual en este TT podría haber ocurrido una homogeneización parcial de la microestructura.

Puntos de análisis en las segundas fases

En la Figura 5.21 se muestran puntos de análisis realizados sobre los precipitados (puntos 1, 2 y 3), en estos se ve que son ricos en Nb y Mo en comparación a los valores encontrados en la matriz o en las zonas dendríticas (punto 4). La composición química obtenida por EDS en los precipitados es similar a las que se midieron en las muestras sin TT.

En línea con lo anterior, debe hacerse un comentario respecto a la morfología de los precipitados, en las muestras con TT no se encontraron con tanta frecuencia las partículas que se describieron como fases de mayor volumen, alargadas y ramificaciones en forma de brazos (Laves), no obstante, se las puede seguir viendo, como muestra Figura 5.20 en la esquina superior izquierda. En las observaciones metalográficas se encontró que la morfología de los precipitados tendía a ser más pequeña y esferoidal contrario a lo observado en las muestras sin TT. Finalmente, es necesario mencionar que en el apéndice A1 (página A1) se muestran algunas comparaciones para las muestras con TT referido a los distintos ataques metalográficos empleados en este trabajo.

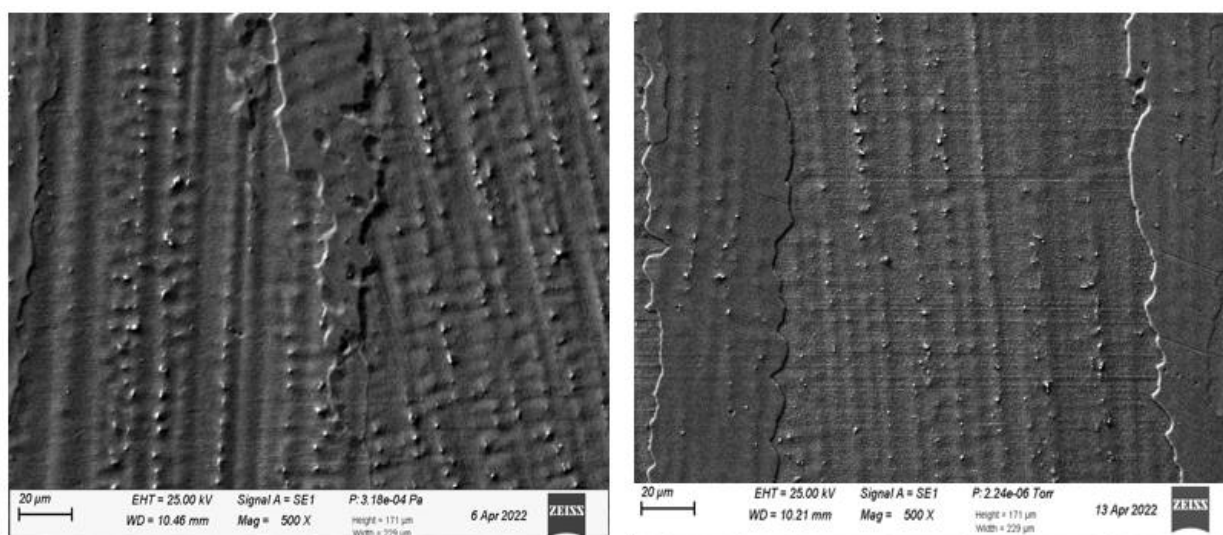


Figura 5.19: Micrografías por SEM, muestras con TT, a la izquierda pasada 1 y a la derecha pasada 2.

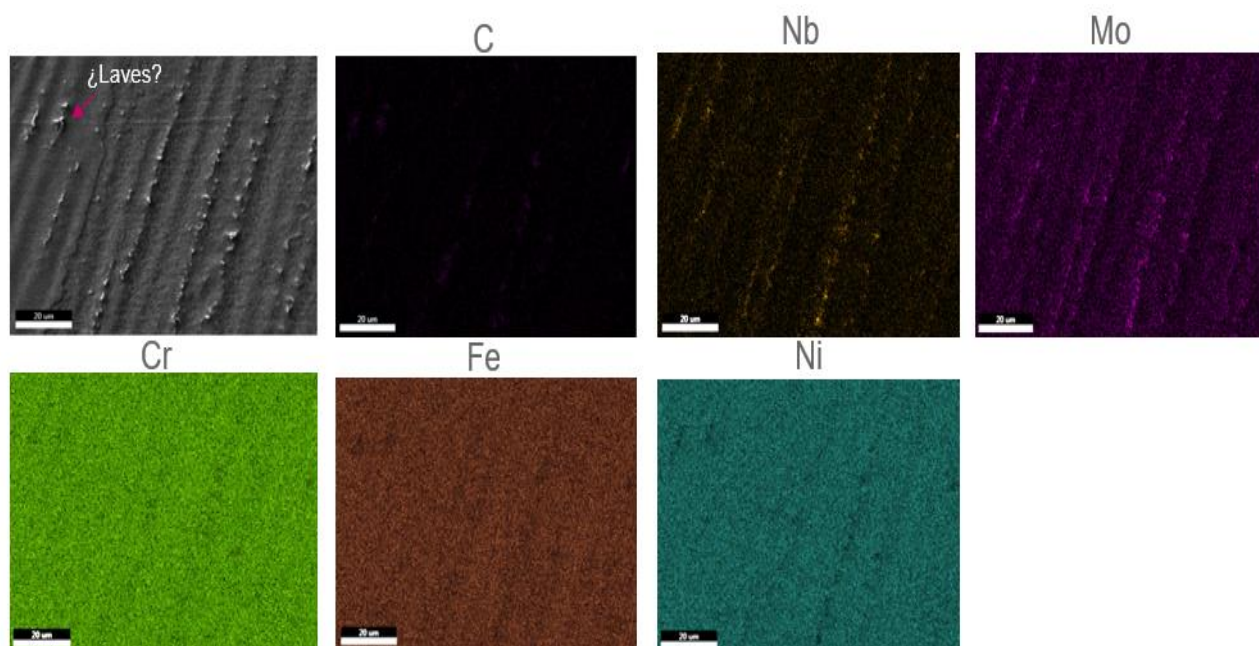


Figura 5.20: Mapeo realizado en las muestras con TT que corresponde a la pasada 1, vista de la cara lateral.

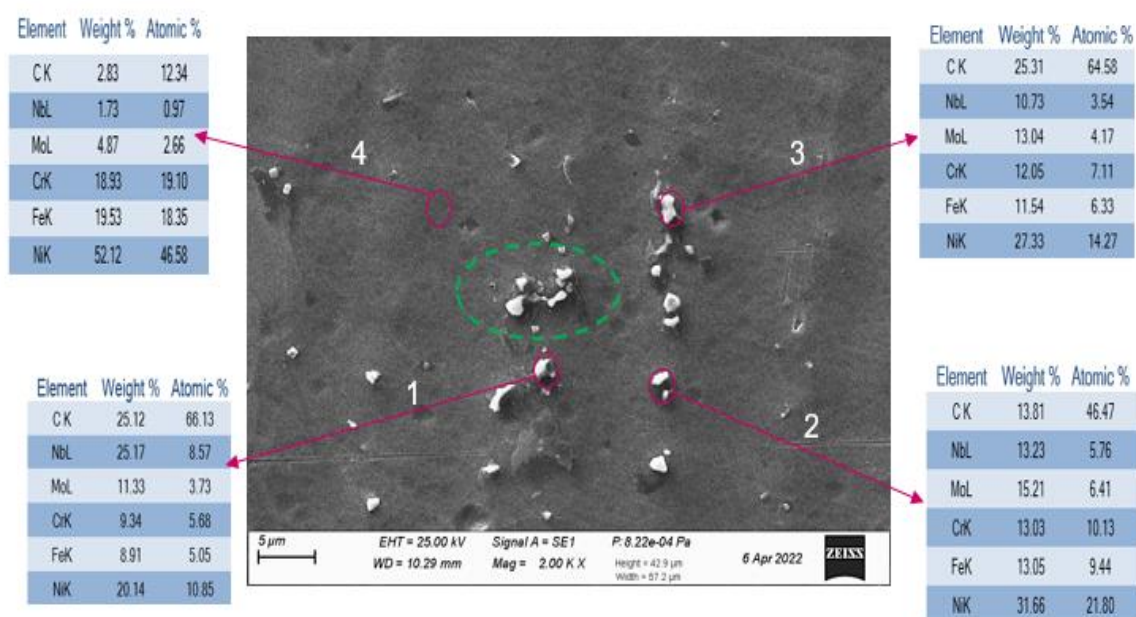


Figura 5.21: Los puntos 1, 2 y 3 corresponden a puntos de análisis en los precipitados, el punto 4 corresponde a la matriz. Estos análisis se hicieron sobre la pasada 1.

5.4. Comparación de muestras sin TT y con TT

Medición de las segundas fases

Debido a que en las observaciones metalográficas las muestras con tratamiento térmico parecían que tenían menor porcentaje de segundas fases, este se determinó por análisis de imagen sobre las caras laterales. En la Figura 5.22 se muestra un ejemplo de la medición después del filtro que se aplicó, a su vez, en la Tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos para ambas pasadas y ambas condiciones, lo siguiente debe destacarse:

- En la pasada 1 se encontró que hay diferencia en los valores del porcentaje de segundas fases comparado a la pasada 2 en la condición como soldado. Una manera de explicar este comportamiento podría deberse a que la pasada 1 está diluida con el acero base, según la bibliografía, los altos porcentajes de hierro tienden a estabilizar las fases de Laves [23], por lo tanto, esta podría ser la diferencia del por qué en la pasada 1 se encontró mayor porcentaje de precipitados.
- Respecto a la comparación entre las muestras con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico, después de este hay una reducción en el porcentaje de segundas fases, no obstante, el tratamiento de solubilizado no es suficiente para disolverlas completamente, es decir, que más bien lo que ocurre es una parcial disolución de los precipitados. Por lo tanto, el tiempo o la temperatura del tratamiento no fueron suficientes para que ocurra la disolución completa.
- La diferencia en el porcentaje de precipitados entre la pasada 1 y pasada 2 en la muestra con TT es mucho menor que en el caso de la muestra sin TT. Si asumimos que, por un lado, en el MS se encuentran los dos tipos de precipitados que se mencionaron anteriormente, es decir Fases de Laves y carburos de Nb, y por el otro lado que, según la bibliografía los carburos de Nb son más estables que las fases de Laves (en el sentido en que se requiere mayores tiempos y mayores temperaturas para disolverlos [6]); todo apunta a que, en este tratamiento térmico podría haber una disolución preferencial de las fases de Laves. Por esta razón, hay una mayor diferencia en la disolución de las segundas fases entre la pasada 1 para la muestra con TT y sin TT, en comparación a la pasada 2, esto puede verse en la tercera fila de la Tabla 5.3.

Dicho de otra manera, debido a que el hierro de la pasada 1 estabiliza las fases de Laves, y a su vez, estas son más fáciles de disolver que los carburos de Nb, es posible que, la diferencia en la disolución entre la pasada 1 y 2 pueda deberse a una disolución preferencial de las fases de Laves en la pasada 1. Lo anterior también se podría apoyar en las observaciones metalográficas de la morfología de los precipitados, asumiendo que las fases de Laves son las de morfología alargada, al no observarse de forma tan usual en las muestras con TT, podría deberse a que estas se disuelven con preferencia a los carburos de Nb. Sin embargo, se debe resaltar que la morfología de estas fases podría cambiar en el TT, o podría ser que el precipitado no se disuelva homogéneamente, y en una región donde parece que hay dos precipitados separados pequeños con morfología que tiende a ser más pequeña y esférica, en realidad provienen los dos de una fase alargada, esto podría ser lo que está ocurriendo en el círculo a trazos verde de la Figura 5.21.

- En suma, según la bibliografía, para disolver los carburos de Nb deben utilizarse temperaturas superiores a 1093 °C [6] (se debe recordar que la temperatura de solubilización que se utilizó en el presente fue de 1025 °C, Sección 4.1). A su vez, se debe señalar que una posibilidad es que en el tratamiento térmico aparezcan otro tipo de fases, hay reportes de aparición de fases luego del tratamiento térmico post soldadura, como las fases gamma prima o delta, no obstante, estas suelen aparecer debajo de los 1000 °C a largos tiempos de tratamiento [22,31].
- Por último, debe entenderse la desviación estándar que se obtuvo como una medida de la distribución de las segundas fases en las muestras, puesto que, al recorrer las distintas zonas, hay algunas que presentan mayor porcentaje de segundas fases que otras.

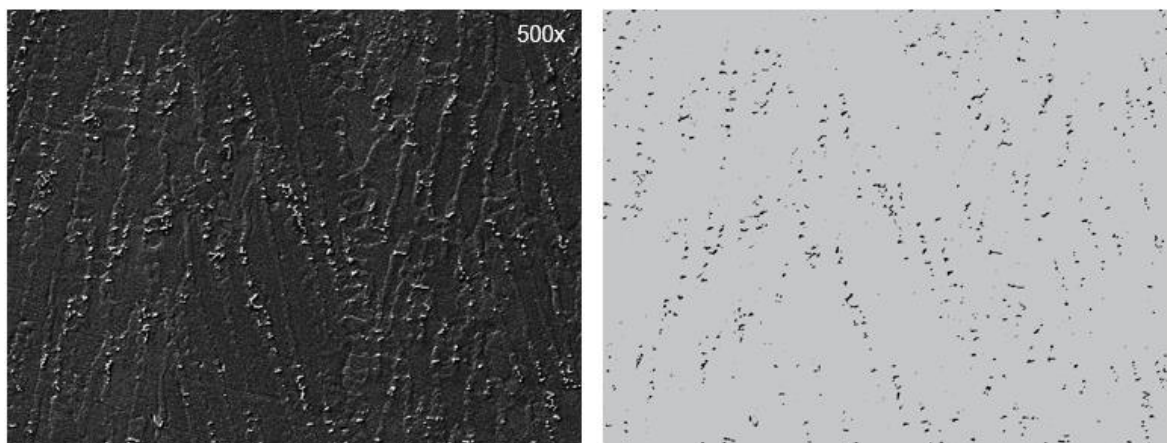


Figura 5.22: Ejemplo de medición del porcentaje de segundas fases realizado con el software libre ImageJ, a la derecha puede verse como queda la imagen después del filtro. Este es el caso de una micrografía de una muestra sin TT para la pasada 1, en este caso particular, el valor encontrado de porcentaje de segundas fases fue de 1,36 %. Las micrografías no tienen escala ni referencia, puesto que el filtro las detecta y alteran la medición.

Tabla 5.3: Resultados de las mediciones para determinar el porcentaje de segundas fases presentes en las muestras con TT y sin TT. La diferencia porcentual de segundas fases se calculó como la resta entre el porcentaje de fases sin TT y con TT para cada pasada dividido el porcentaje de fases sin TT.

% Segundas fases	Pasada 1 [%]	Pasada 2 [%]
Sin TT	$1,26 \pm 0,36$	$0,63 \pm 0,16$
Con TT	$0,40 \pm 0,28$	$0,38 \pm 0,24$
Diferencia porcentual de segundas fases	68,3	36,5

Ensayo de microdureza

En la Figura 5.23 se muestran mediciones de microdureza Vickers realizadas a lo largo del eje radial (sección lateral) para dos muestras, con y sin el tratamiento térmico de solubilización. En líneas generales, después del TT, el acero posee mayor dureza y el cladding menor dureza, se puede destacar lo siguiente:

- La variación de dureza en el acero lejos de la interfaz con el cladding (entiéndase lejos de la ZAC), es debido a cambios microestructurales, esto puede verse en la Figura 5.24 y Figura 5.25. Antes del TT la microestructura del acero es ferrítico perlítica, después la microestructura es una mezcla de martensita y bainita, por ello, la dureza es mayor en esta última condición.
- Cerca de la interfaz con la pasada 1 del cladding, la muestra sin TT presenta un aumento en la dureza, esto es debido a que cerca de la línea de fusión los ciclos térmicos de la soldadura son tales que promueven la transformación de ferrita y perlita a bainita. Vale la pena retomar la discusión, y es que en la sección 5.1 Figura 5.3 puede no ser tan claro si la

microestructura es bainítica o martensítica. No obstante, los valores de dureza no corresponden a una zona completamente martensítica con el porcentaje de carbono del acero (alrededor de 300 HV), a lo sumo, en una pequeña región de la ZAC podría haber una zona con ambas microestructuras, pero no fue observada.

- La reducción de dureza en el cladding después del tratamiento térmico es en promedio de 30 HV1, se hipotetiza que la variación puede ser debida a la parcial disolución de las segundas fases, en particular, las fases de Laves son fases duras [21].

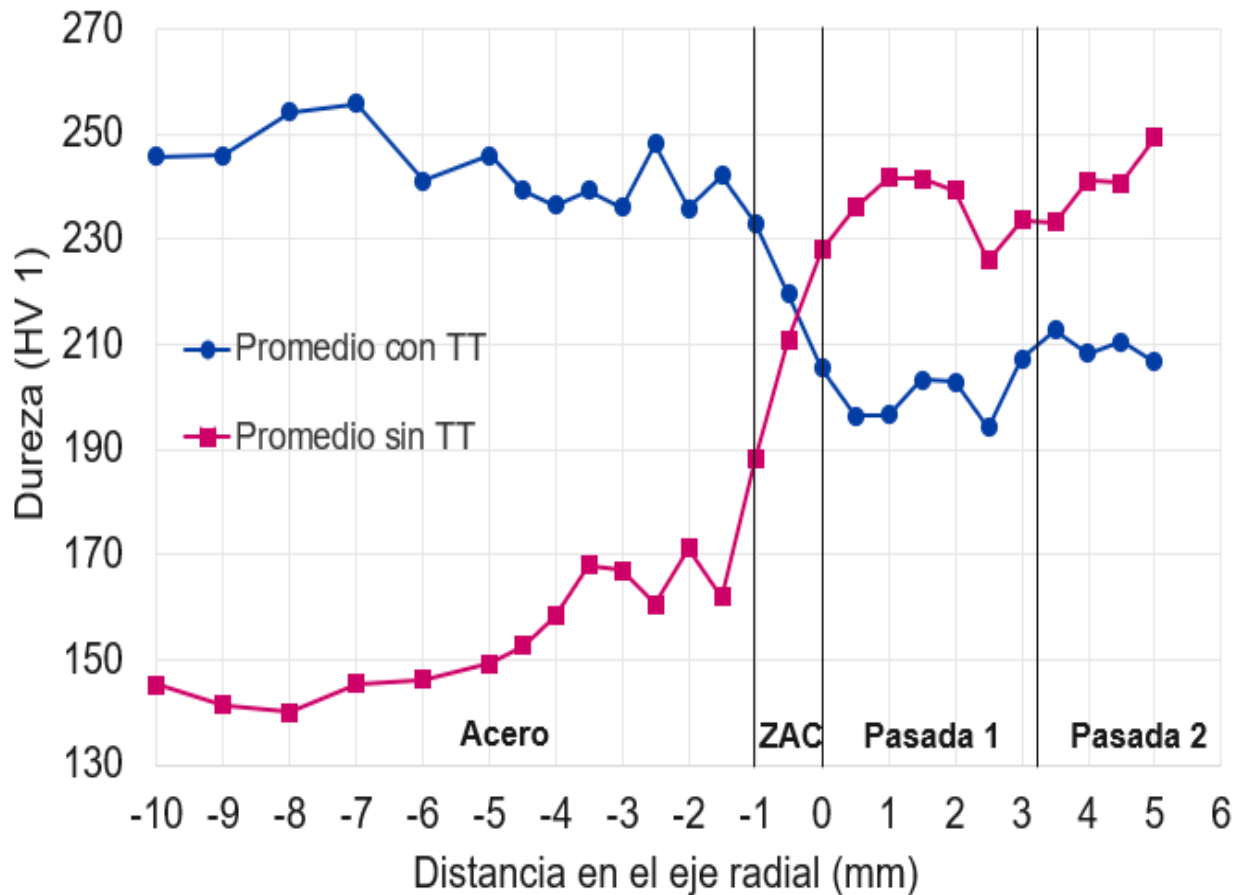


Figura 5.23: Medición de dureza a lo largo del eje radial de las muestras con y sin tratamiento térmico. El promedio es debido a que se hicieron dos mediciones independientes en ambas muestras. La línea que delimita la ZAC vale solo para la muestra sin TT, se puede usar también esta división para complementar con lo descrito en la sección 5.1.

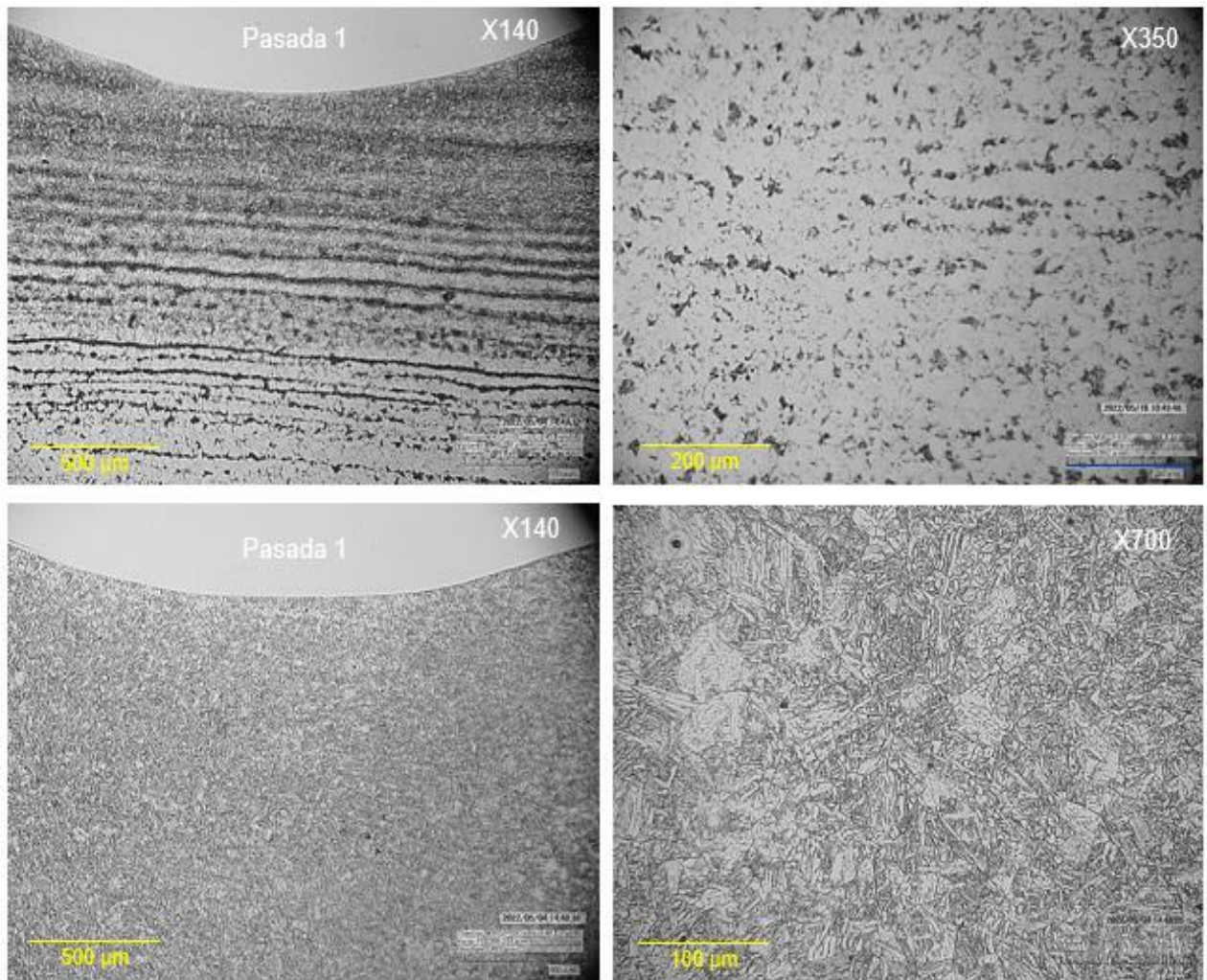


Figura 5.24: Sección superior se muestra la microestructura antes del tratamiento del acero cerca de la interfaz, la misma consiste en una estructura ferrítico perlítica con bandeado de la perlita en la dirección de trabajo mecánico. En la sección inferior se muestra la microestructura después del tratamiento térmico, a bajos aumentos no se alcanza a resolver la microestructura, pero a altos aumentos puede apreciarse que la misma es una microestructura compuesta por martensita y bainita, además no se observa una estructura bandeada.

Discusión sobre el tratamiento térmico de solubilización

Según la información recibida del fabricante, históricamente la ruta de fabricación de las curvas incluye un tratamiento térmico de normalizado previo a la flexión por inducción. La bibliografía no es clara respecto a cuál es el objetivo del tratamiento térmico, algunos remarcan que, se realiza con el objetivo de reventar o transformar la martensita que se genera en la ZAC del acero por el proceso de *Weld Overlay*. La fundamentación de esto, es que debido a que el calentamiento en el proceso de flexión por inducción ocurre en una región angosta, hay una zona cerca de la región calentada que no ha experimentado la temperatura suficiente para transformar la martensita fresca, cerca de estas regiones es posible que en el tubo existan tensiones de tracción debido al curvado (aunque menores a la zona realmente deformada), en estas zonas pueden ocurrir dos fenómenos, por un lado, la fisuración del acero, por el otro, despegues del cladding provocadas por las fisuras del acero cerca de la interfaz, la causa de estos problemas radica en que la martensita fresca es frágil y tiene poca tenacidad [25]. Por otro lado, otros informan que el objetivo del tratamiento térmico de normalizado

es igualar la dureza en través de la interfaz de la soldadura disímil entre el acero y el cladding, esto es una práctica usual para disminuir la probabilidad de fisuración durante la flexión en caliente, no obstante, este objetivo no siempre se cumple [3].

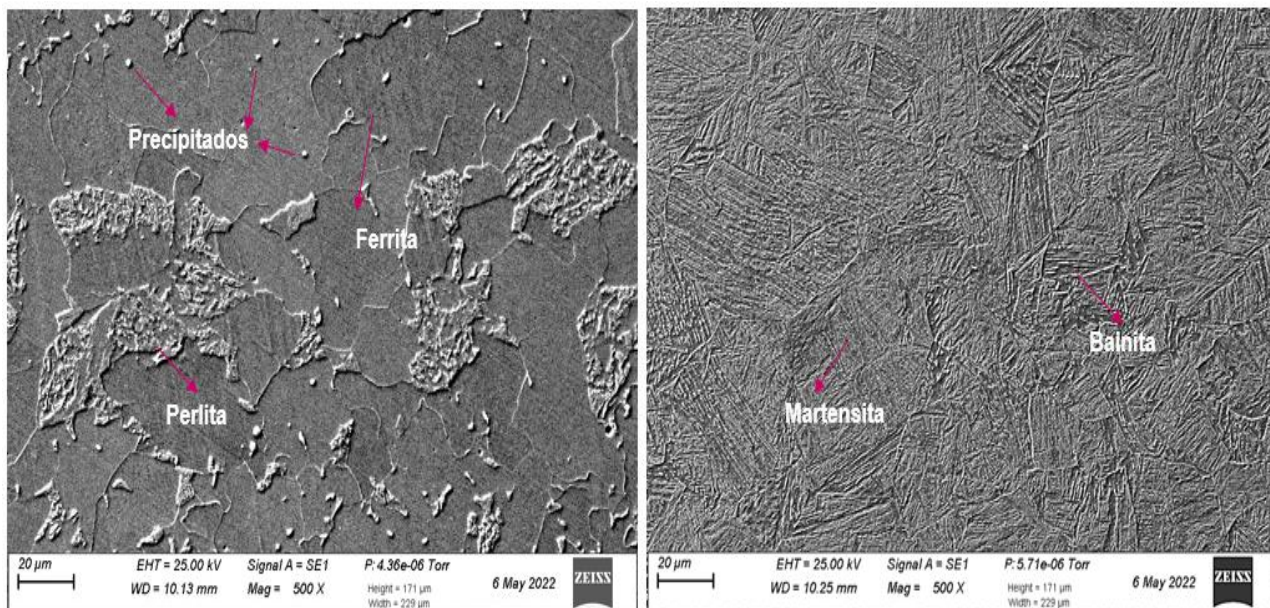


Figura 5.25: A la izquierda microestructura del acero antes del tratamiento térmico, a la derecha luego del tratamiento térmico. Ambas micrografías se han tomado lejos de la interfaz.

Según lo informado, entre los diversos requerimientos que se necesitan para lograr la aprobación de las curvas cladeadas, es realizar el test de ASTM G 28 práctica A. Este se realiza para detectar corrosión intergranular o corrosión localizada en soldaduras de aleaciones base níquel que contienen porcentajes altos de cromo [26,36]. Debido a que las muestras de las curvas estudiadas en el presente, después del último templeado y revenido no lograban pasar este test con el tratamiento de normalizado previo a la flexión por inducción, se decidió cambiarlo por el tratamiento térmico de solubilización, con el cual, si lograron la aprobación de este test.

Aunque no es un objetivo de este trabajo explicar por qué con el tratamiento térmico de solubilización lograron obtener la aprobación de este test, si es útil para discutir los cambios metalúrgicos que ocurren en el tratamiento de solubilización y complementar la información con los resultados presentados hasta este momento. Debido a la microsegregación y formación de segundas fases, la resistencia a la corrosión del metal de soldadura puede ser más baja de la esperada si se compara, a la de un material forjado con la misma composición química [26]. Si se tiene en cuenta que parte de la resistencia a la corrosión es dada por el molibdeno como aleante en solución sólida, tanto la segregación a las áreas interdendríticas y la precipitación de segundas fases ricas en este aleante son perjudiciales para la corrosión localizada, puesto que los núcleos dendríticos quedan empobrecidos en este aleante, de hecho, hay reportes que en este test que las áreas corroídas son las zonas dendríticas [36].

Lo dicho en el párrafo anterior, puede ser la posible explicación del por qué el tratamiento de solubilización es beneficioso para el cladding respecto a este test, los resultados obtenidos en las secciones anteriores muestran que, con el TT hay una disolución parcial de los precipitados (ricos en Mo), por lo cual, este elemento podría distribuirse mejor en la matriz disminuyendo la diferencia en la composición respecto a las zonas empobrecidas por la precipitación. Al mismo tiempo, cualitativamente puede verse que las muestras con tratamiento térmico parecen que presentan

menos segregación como lo muestra la Figura 5.26 o como se discute en el apéndice A3 (Página A5). En suma, el tratamiento de normalizado y el tratamiento de solubilización ambos fueron a 35 minutos, la diferencia fue que, el primero se realizó alrededor de 975 °C con enfriamiento al aire, mientras el segundo se realizó a 1035°C con enfriamiento al agua, debido a la menor temperatura del normalizado es posible que, la cantidad disuelta de precipitados ricos en Mo sea menor (o que no exista disolución) y la disminución de la segregación también lo sea.

Por otro lado, debe hablarse de los efectos metalúrgicos en el acero respecto al tratamiento térmico de solubilización, la microestructura de éste después del TT es una mezcla de martensita y bainita, no solo, cerca la interfaz con el cladding, sino también, en el resto del espesor. Anteriormente se dijo que, según la bibliografía, el tratamiento térmico de normalizado previo a la deformación en caliente era para revenir y/o transformar la martensita generada en la soldadura y disminuir la probabilidad de fisuración en el acero. No obstante, no se reportaron y/o informaron fisuras o defectos relacionados específicamente al acero base por tener una microestructura de martensita y bainita. Dos posibles hipótesis pueden explicar este comportamiento que se contrapone a lo reportado en la bibliografía, por un lado, que la martensita generada es de muy bajo carbono (<0,15 %wt), por lo tanto, aún cuando es fresca, no es muy dura ni completamente frágil (lo que podría no ser válido para otros aceros de mayor contenido de carbono), por el otro lado, aunque los calentamientos en el proceso de flexión por inducción son en una zona angosta, el calor generado podría transmitirse por conducción a las zonas aledañas, de tal forma que la martensita podría experimentar ciclos térmicos de tal manera que pueda revenirse y reducir su fragilidad.

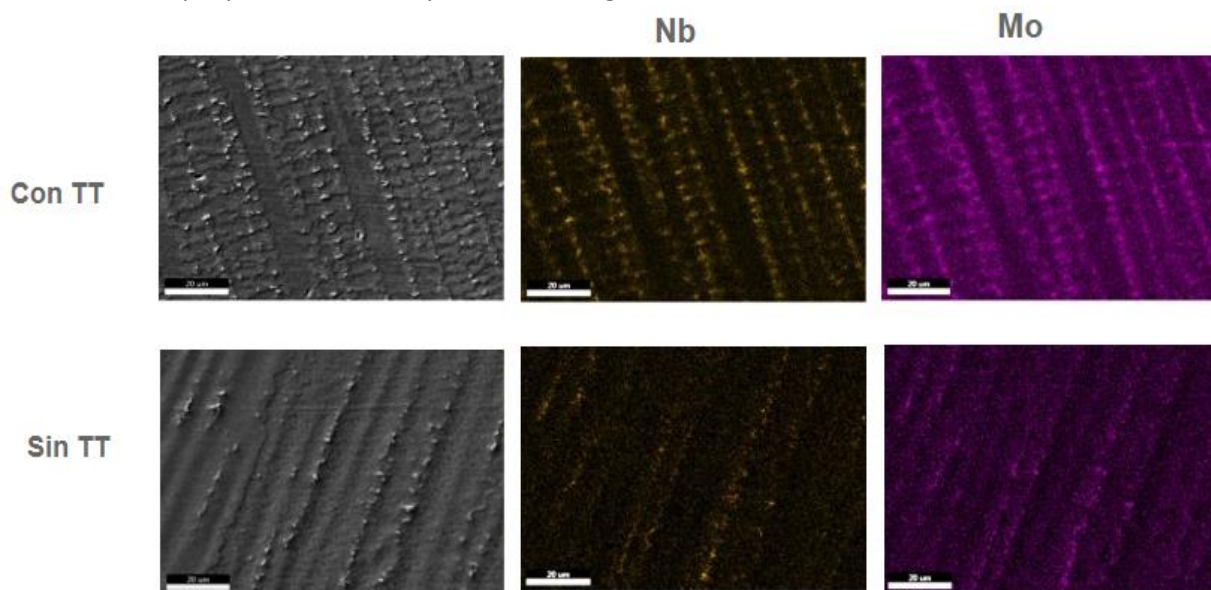


Figura 5.26: Comparación de mapeo por EDS de los elementos que segregan a las áreas interdendríticas, en la muestra con TT y sin TT, ambas corresponden a la pasada 1. No obstante, los resultados pueden extrapolarse a la pasada 2.

5.5. Simulación termomecánica en Gleeble de proceso de flexión por inducción

Es necesario volver a mencionar que para esta sección se utilizaron probetas hechas solo de cladding de aleación 625.

Medición de temperatura en el ensayo

Se realizaron mediciones de temperatura a través de diferentes termocuplas ubicadas en distintos puntos de las muestras (Figura 4.7), esto se realizó con el objetivo de validar que el gradiente de temperatura en estas no fuera alto, es decir, verificar que las distintas secciones de la pieza se encontrarán en un rango aceptable de temperatura. Esto es debido a que, las secciones a analizar después del ensayo de Gleeble son cortes en la dirección lateral que podrían haber experimentado distinta temperatura respecto a la termocupla de control (TC1), la cual estuvo ubicada en la cara que contiene solamente la pasada 1 o 2 (Figura 4.11).

Así en la Figura 5.27 se muestra el perfil de temperaturas obtenido para las distintas termocuplas para la muestra de 1100 °C, a la izquierda puede verse el ciclo térmico completo y a la derecha solo en el período de temperatura isotérmica en la etapa de deformación. Como se resume en la Tabla 5.4, la variación más grande se dio en la cara opuesta a la termocupla de control (TC1), similar comportamiento fue observado en muestras ensayadas a otras temperaturas. A su vez, debe mencionarse que la termocupla TC1 se usa para realimentar el lazo de control, por ello es la que mejor se ajusta al *setpoint* de temperatura.

Si se tiene en cuenta que la separación entre los distintos ensayos en Gleeble fue de 50 °C (de 950 °C a 1100 °C), una diferencia de alrededor 5°C en la etapa de deformación entre las distintas secciones a analizar es un error de aproximadamente el 10% en la localización de la temperatura de ensayo.

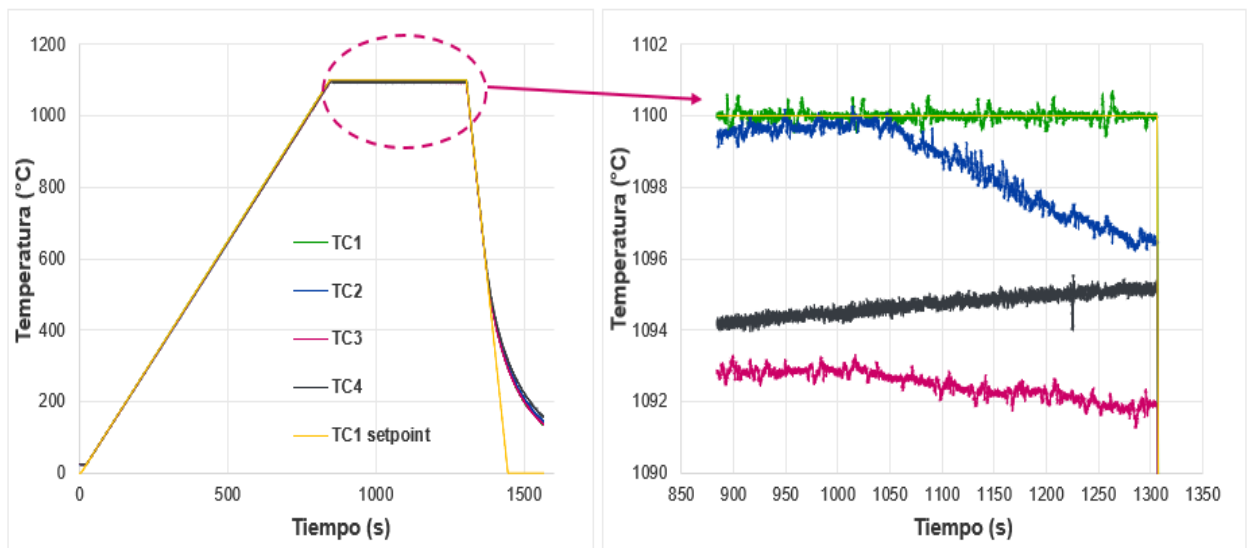


Figura 5.27: Medición de temperatura en ensayo Gleeble a 1100 °C.

Tabla 5.4: Variación promedio de la temperatura en las distintas termocuplas en la etapa de deformación. TC1 es la termocupla de control.

TC2 a 4 mm de TC1	TC3 Opuesta a TC1	TC4 Lateral en la muestra
1,4 °C	7,5 °C	5,3 °C

Medición de la deformación en el ensayo

En la Figura 5.28 se muestran mediciones punto por punto realizadas en algunas muestras luego de la deformación, el comportamiento muestra que la deformación no fue homogénea, distintos grados de variaciones en el porcentaje de deformación se encontraron entre las diferentes muestras. Como se mencionó anteriormente, esto también se observó en las muestras ensayadas con acero previamente en el REDE-AR.

Para elegir el valor medio de deformación representativo se calculó la deformación entre los puntos ubicados a 6 mm “e(6mm)”, 8 mm “e(8mm)” y 10 mm “e(10mm)” o lo que es lo mismo el promedio de las deformaciones entre esos puntos; estos resultados se compararon entre sí en la

Figura 5.29. Como puede verse el valor a 10 mm tienden a subestimar el valor de deformación (probablemente porque toma puntos más fríos de las probetas), pero con menor dispersión, puesto que los puntos caen debajo de la recta unidad cuando se comparan contra los valores de 6 mm y 8 mm. Por otro lado, tanto los valores de 6 mm y 8 mm son igualmente representativos de la deformación en la zona central (más caliente), dado que no se desvían de la recta unidad. Sin embargo, los de 6 mm tienen mayor dispersión, por lo cual, se adoptó como medida el valor de deformación a 8 mm.

Por otra parte, en la Tabla 5.5 se muestran los valores obtenidos para las mediciones realizadas para todos los ensayos, se debe destacar que el valor apuntado con el extensómetro no difiere en grandes rasgos de los valores obtenidos por la medición con el durómetro, comparando la variación entre los valores de la deformación apuntada y la deformación medida a 8 mm, la diferencia máxima hallada es de 1,6 %, esto deja para evaluar si en estos ensayos el control con el extensómetro puede ser suficiente. Puesto que, si ese fuera el caso, se ahorraría tiempo en la preparación de las muestras, ya que no sería necesario realizar las indentaciones como paso previo, ni la medición posterior para estimar el porcentaje de deformación (Sección 4.3.3. Preparación de muestras).

Algunos de los interrogantes que se deberían responder para optar solo por el método del extensómetro son:

- 1) El grado de precisión buscado, puesto que la deformación de las muestras no es la misma que está midiendo el extensómetro como se ve en los resultados.
- 2) En caso de requerirse información sobre la deformación local punto por punto, está información se perdería.

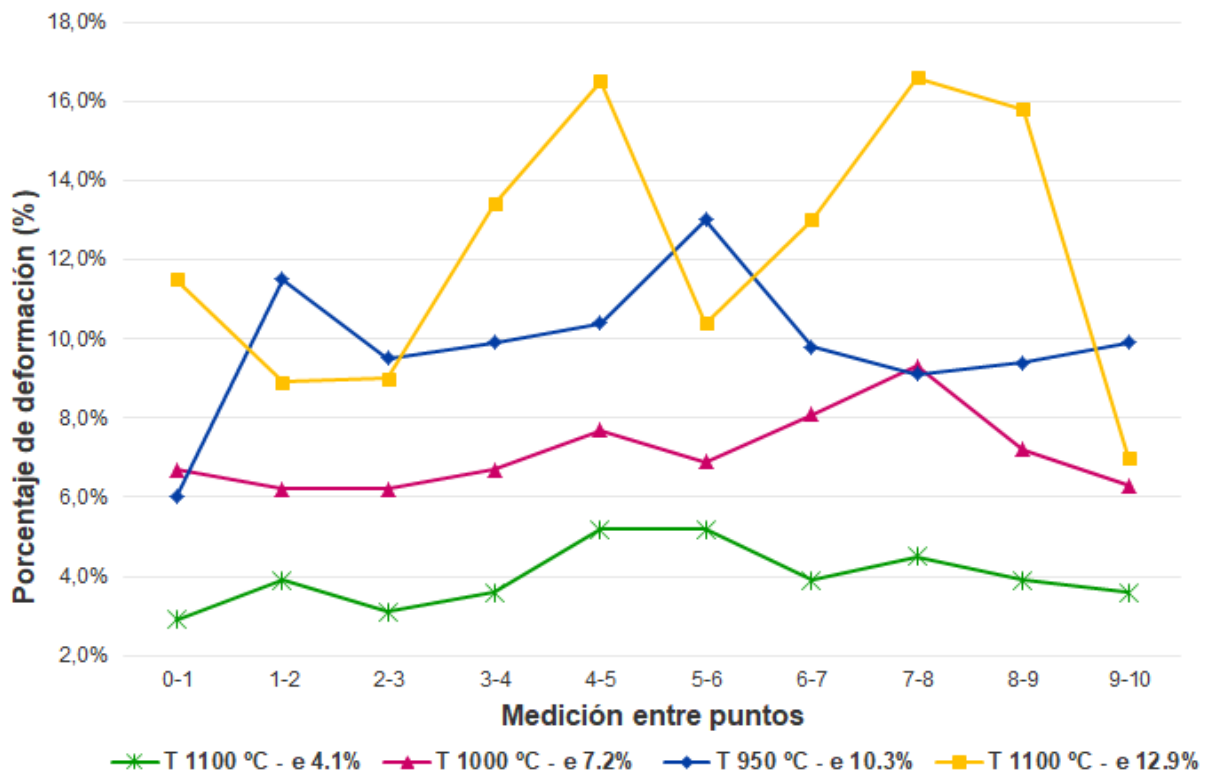


Figura 5.28: Medición con el durómetro de la deformación entre los puntos después de la deformación.

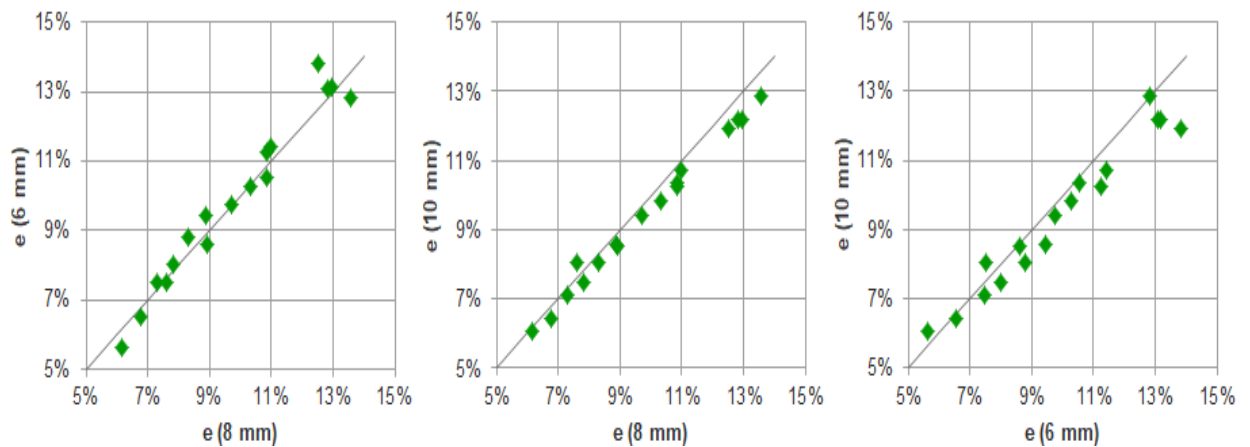


Figura 5.29: Valores de deformación calculados a 6 mm, 8 mm y 10 mm.

Finalmente, en la Figura 5.30 se muestra la comparación entre la deformación medida a 8 mm y la deformación pico obtenida para cada muestra. Como puede observarse, la tendencia es creciente, es decir, cuando la deformación media crece la deformación pico también lo hace, esto se refleja en el valor de la pendiente de la regresión lineal.

Tabla 5.5: Valores de deformación en porcentaje obtenidos para los 21 ensayos en Gleeble.

Número Probeta	Deformación apuntada (%)	e 6mm (%)	e 8mm (%)	e 10 mm (%)	Variación (%)	Número Probeta	Deformación apuntada (%)	e 6mm (%)	e 8mm (%)	e 10 mm (%)	Variación (%)
1	8	7.5	7.6	8.0	0.4	12	6	5.6	6.2	6.1	0.2
2	10	10.6	10.8	10.4	0.8	13	9	9.7	9.7	9.4	0.7
3	12	13.2	13.0	12.2	0.9	14	4	4.3	4.2	4.0	0.2
4	8	8.0	7.8	7.5	0.2	15	7	7.5	7.3	7.1	0.3
5	10	11.2	10.9	10.3	0.9	16	4	3.8	3.8	3.7	0.2
6	12	12.8	13.6	12.9	1.6	17	10	10.3	10.3	9.8	0.3
7	8	8.6	8.9	8.5	0.9	18	12	13.1	12.8	12.2	0.8
8	10	11.4	11.0	10.7	1.0	19	8	8.8	8.3	8.1	0.3
9	12	13.8	12.5	11.9	0.5	20	4	2.9	3.0	3.0	1.0
10	6	6.5	6.8	6.5	0.8	21	4	4.4	4.2	4.2	0.2
11	9	9.4	8.9	8.6	0.1	-	-	-	-	-	-

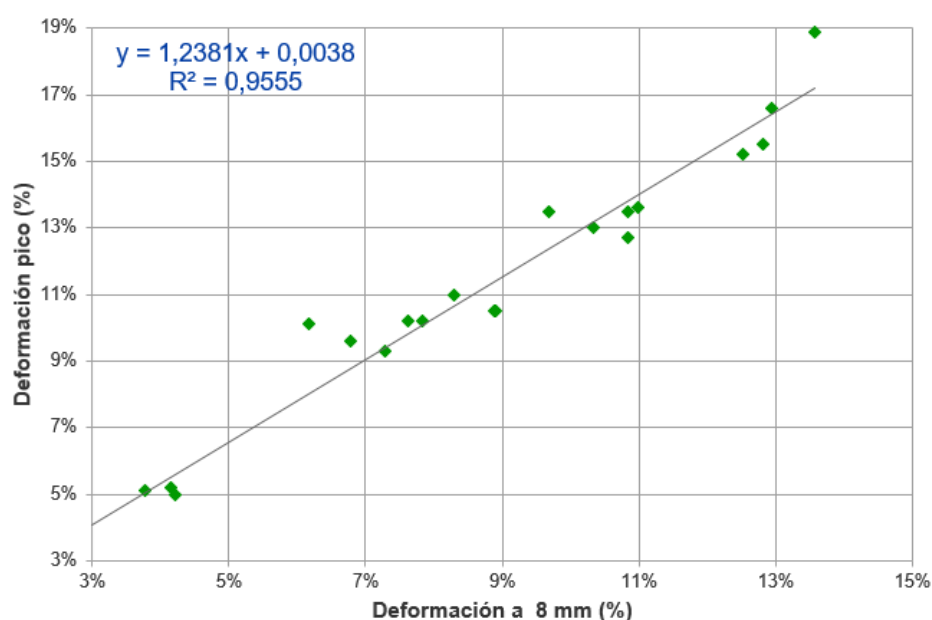


Figura 5.30: Comparación entre la deformación medida a 8 mm y la deformación pico para las 21 muestras que se ensayaron.

Discusión sobre la medición de la deformación

En el presente trabajo no se pudo establecer cuál fue la causa de la deformación inhomogénea en los ensayos en Gleeble, una hipótesis para tales variaciones se enuncia de la siguiente manera. En la Figura 5.31 se muestra la interfaz entre la pasada 1 y 2 de las probetas hechas con cladding, las flechas indican los picos y valles de dicha interfaz debido a que el espesor relativo a ambas pasadas a lo largo de la probeta es variable. Esto es consecuencia de que las probetas en la dirección longitudinal (Figura 4.2) están compuestas por los múltiples pasadas de solapamiento para realizar cada capa del cladding. Es decir, en la dirección longitudinal están compuestas por las múltiples pasadas circunferenciales para realizar el recubrimiento.

Entonces como la pasada 1 y 2 tienen distinta composición química, la resistencia mecánica de ambas a la temperatura de ensayo podría ser diferente. Esto podría ocasionar que haya zonas que se deformen más que otras donde la pasada resistente es más delgada, por lo cual, punto por punto existan variaciones en la deformación. De hecho, el mismo comportamiento se observó en las muestras ensayadas en Gleeble que contienen acero y cladding. En un trabajo previo realizado en REDE-AR, se verificó que el cladding tenía una resistencia mayor que el acero a la temperatura de ensayo, y que la deformación se concentraba alrededor de las zonas donde el cladding era más delgado. Sin embargo, no era esperable que las probetas hechas de solo cladding tuvieran similar comportamiento.

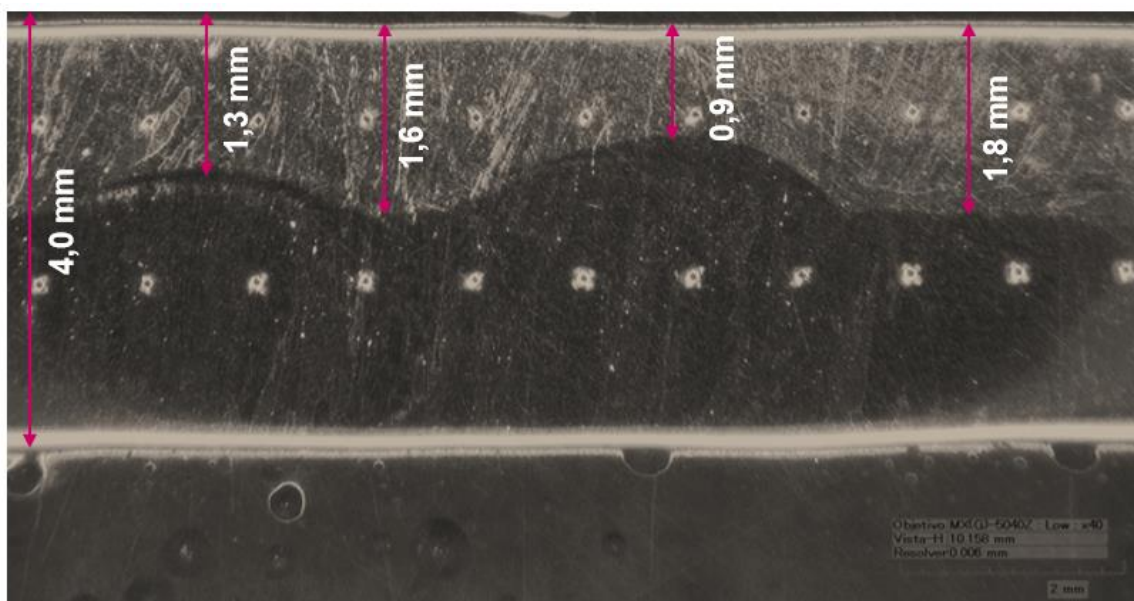


Figura 5.31: Interfaz de las probetas ensayadas, las flechas indican los picos y valles en la interfaz. Puede verse cómo varía el espesor relativo de ambas pasadas a lo largo de la probeta, a su vez, los puntos están distanciados 1 mm entre sí.

Microscopía óptica de las fisuras generadas en el ensayo

En la Figura 5.32 se muestran ejemplos de las fisuras generadas en los ensayos de la simulación en Gleeble a las 4 temperaturas ensayadas. La evaluación para saber qué muestras presentaron fisuras se realizó sobre la sección lateral (incluye la interfaz entre la pasada 1 y pasada 2) con la superficie pulida a espejo y en los cortes que se realizaron por electroerosión por hilo como se mencionó anteriormente (Figura 4.11).

Las fisuras en general se concentraron en la zona central de los cortes, debido a que son estas zonas las más calientes al momento del ensayo y por lo tanto son las que más tienden a deformarse (tienen menor resistencia mecánica). No obstante, las observaciones se realizaron en toda la superficie de los 3 cortes por cada probeta ensayada, en algunos casos aisladamente se encontraron también fisuras cercanas a los bordes de los cortes. El largo de las fisuras que se generaron en los ensayos fue bastante variable, en un rango aproximado de 30 μm a 800 μm .

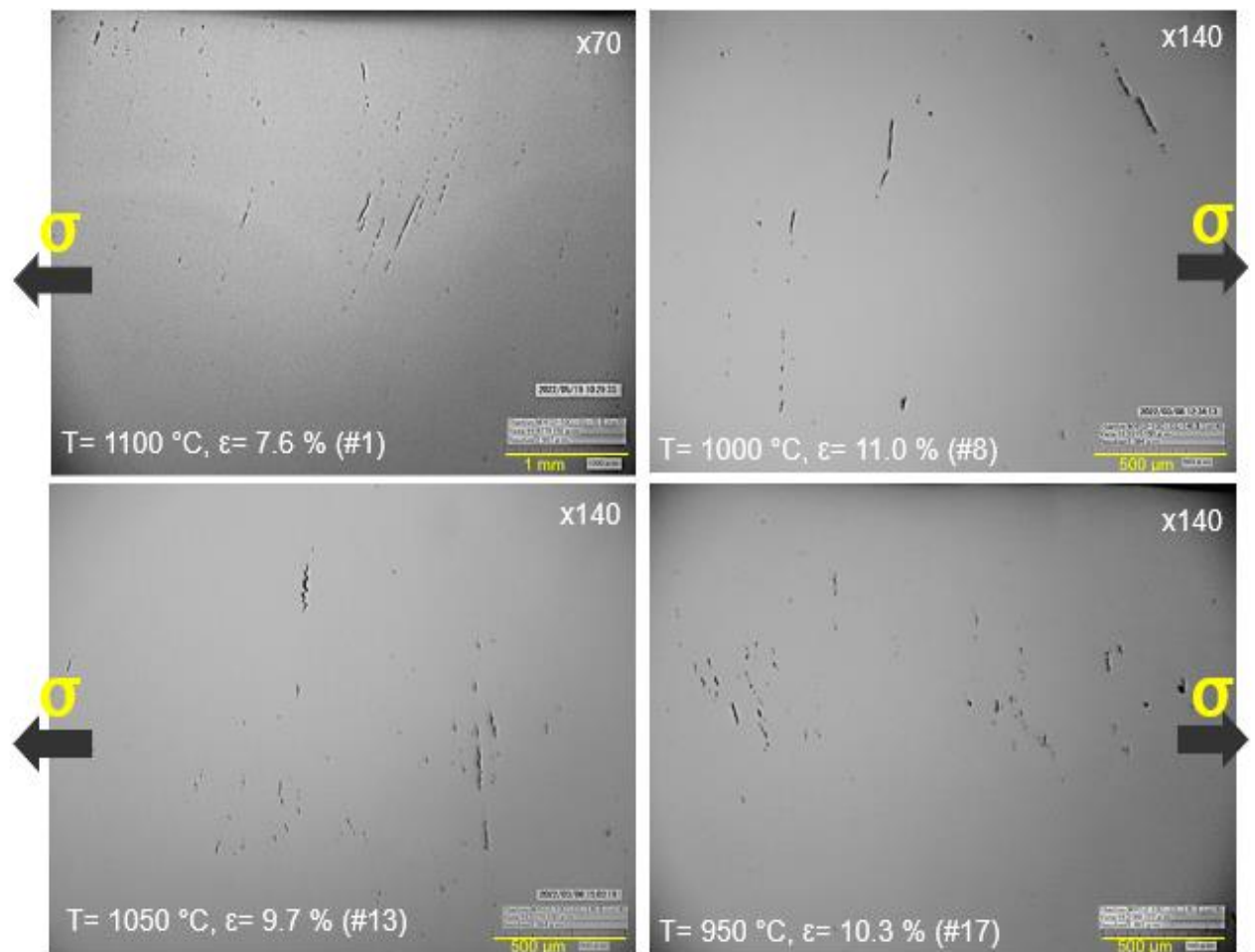


Figura 5.32: Fisuradas generadas en los ensayos, se muestran ejemplos del tipo de fisuradas generadas a las diferentes temperaturas de ensayo, superficie pulida a espejo. Las flechas indican la dirección de la tensión en el ensayo.

Para estudiar el mecanismo de fisuración se atacaron las muestras #2, #6 y #13 (Tabla 5.5) con el reactivo Kalling (Figura 5.33, Figura 5.34 y Figura 5.35), P1 y P2 en estas figuras significan pasada 1 y pasada 2 respectivamente. Se deben hacer los siguientes comentarios:

- Se encontró que las fisuras son intergranulares, es decir, corren alrededor de los bordes de grano. Se debe mencionar que se encontraron fisuras tanto en los BDG (solidificación) como en los MGB (migrados). La diferencia fue, que las fisuras encontradas en los MGB tendieron a ser más grandes en comparación a las encontradas en los otros BDG. Lo mismo se observó en los bordes de grano que tendieron a ser más rectos.
- En las observaciones se encontró que la mayoría de las fisuras estaban en la pasada 1, las fisuras que se encontraron en la pasada 2 fueron de menor tamaño y con menor intensidad (entiéndase como la cantidad de fisuras por unidad de área). No obstante, algún caso excepcional se observó como el de la Figura 5.34 donde las fisuras en la pasada 2 alcanzan a tener una longitud de hasta aproximadamente 600 μm .
- En algunos casos se hallaron fisuras que atraviesan la interfaz entre la pasada 1 y pasada 2 similar a lo que muestra la Figura 5.33, esto es debido al crecimiento epitaxial (CE) de los granos de la pasada 2, dado que los granos crecen con la misma orientación cristalográfica.

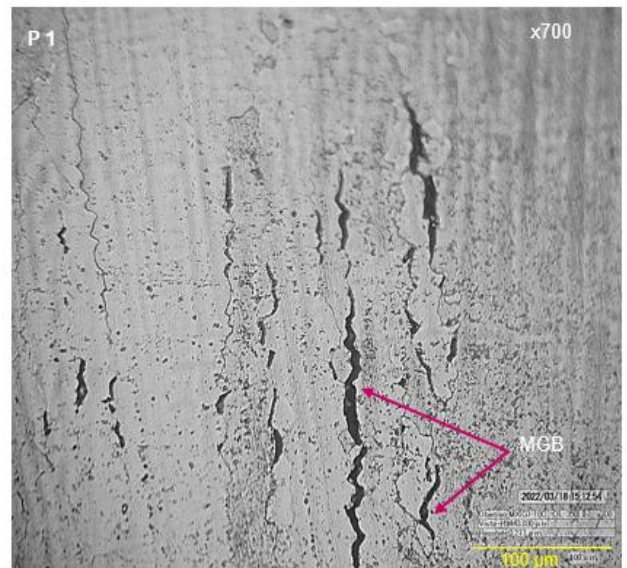


Figura 5.33 A la izquierda muestra #2 ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\epsilon=10.8\%$), a la derecha muestra #13 ($T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\epsilon=9.70\%$). Debe destacarse que aún después de la deformación en Gleeble a la más alta temperatura ensayada todavía hay presencia de precipitados.

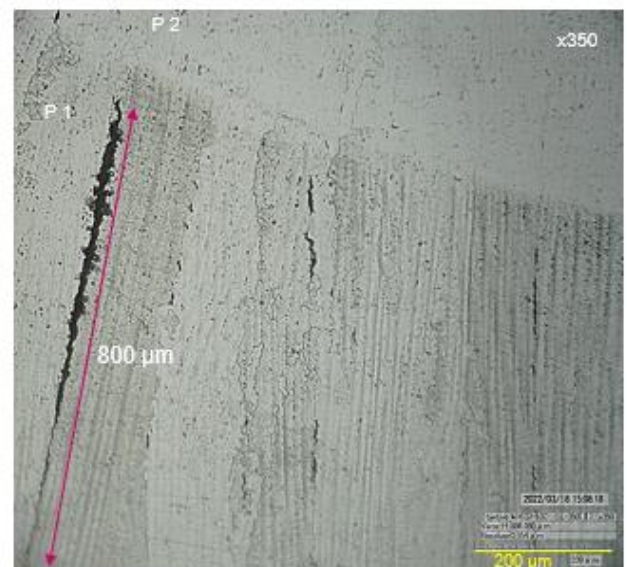
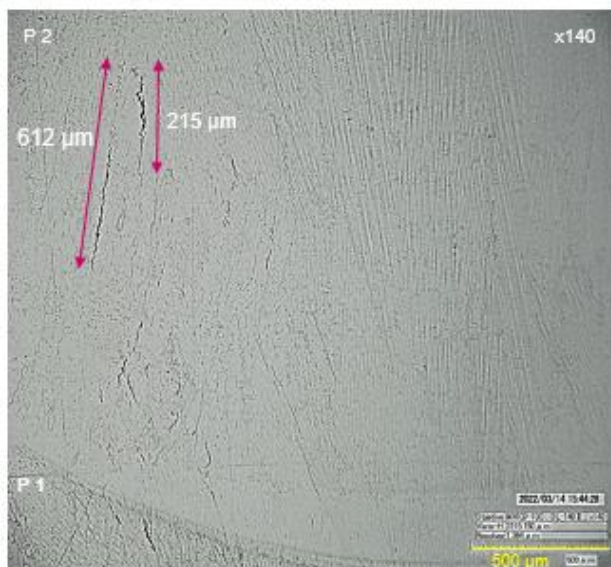


Figura 5.34 A la izquierda muestra #2 ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\epsilon=10.8\%$), a la derecha muestra #6 ($T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\epsilon=13.6\%$).

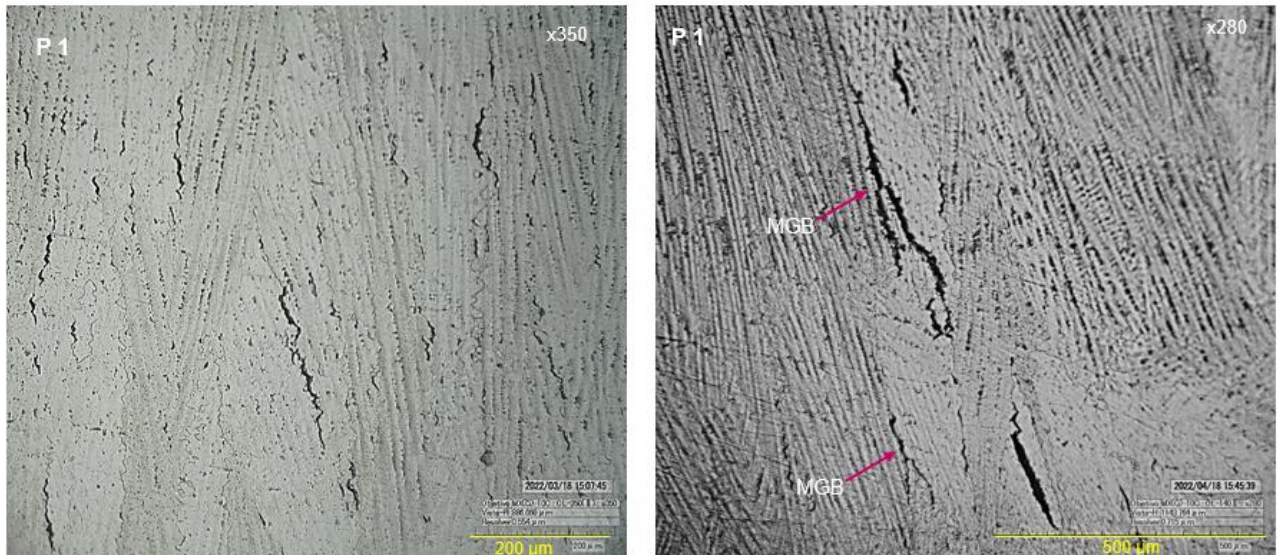


Figura 5.35 A la izquierda muestra #2 ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\epsilon=10.8\%$), a la derecha muestra #6 ($T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\epsilon=13.6\%$).

SEM de las fisuras generadas en el ensayo de Gleeble

Se realizaron observaciones de las muestras #2, #6 y #17 en el SEM luego de la deformación en Gleeble, el objetivo fue tratar de distinguir cuál fue el mecanismo de fisuración, es decir, si las fisuras se produjeron por DDC y/o fisuración por licuación. La metodología fue buscar algún rastro de líquido en la microestructura, por ejemplo, buscar si alguna de las segundas fases pudo haberse licuado en los ensayos en Gleeble, o si alrededor o dentro de las fisuras hay alguna estructura asociada a la solidificación que indique la licuación.

Anteriormente se explicó que, lo más probable es que las segundas fases presentes en la condición como soldado sean fases de Laves y carburos de niobio, supongamos que estas permanecen aún después del tratamiento térmico (disolución parcial de los precipitados). Las Fases de Laves según la bibliografía son las que tienen la menor temperatura de fusión (1150°C) [5,34], sin embargo, aunque estas fases tienden a ser estequiométricas, es probable que puedan variar la temperatura de fusión según la composición química que posean, entonces, de ocurrir la licuación en los ensayos Gleeble, lo más probable es que ocurran a las más altas temperaturas ensayadas (1050°C y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Así en la Figura 5.36 se observa la muestra #6 ensayada a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, a la izquierda de esta figura se observan ciertas ondulaciones en la fisura IG y zonas caóticas alrededor de ella, que podrían estar asociadas a presencia de líquido (comparar con la Figura 2.11). No obstante, no hay evidencia suficiente para afirmar si se trata o no de una fisura por licuación.

Por otro lado, en la Figura 5.37 se muestra la muestra #17 ensayada a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, en estas no se puede observar nada en particular, más que decir que las fisuras son intergranulares y agentes extraños dentro de las fisuras que podrían deberse a la contaminación en la preparación metalográfica. Este comentario es debido a que el tamaño de la que se señala es grande en comparación a los precipitados. Vale mencionar, que esto mismo se observó en la muestra #2.

Es necesario realizar dos comentarios más, por un lado, no se encontraron evidencias de licuación de las segundas fases en las muestras ensayadas a las más altas temperaturas (se buscó en los precipitados próximos a las fisuras y alrededores de las fisuras), por el otro, no se pudo usar EDS

dentro de las fisuras, puesto que la cantidad de cuentas era nula, esto es importante, porque de haber existido líquido dentro de las fisuras, sería esperable que los análisis de composición fueran ricos en Nb y Mo, cerca de las fisuras los análisis por EDS mostraron la composición química de la matriz.

Finalmente, por lo mencionado en esta sección, se debe destacar que la idea para distinguir el mecanismo de fisuración en el SEM funcionó parcialmente, en parte, debido a que las fisuras generadas son bastante pequeñas y estrechas como para ver dentro e investigar la superficie de fractura, del mismo modo, para hacer análisis por EDS. A su vez, en estas observaciones no se pudo encontrar evidencia concreta de alguna microestructura asociado a algún rastro de líquido, por ejemplo, dentro y en el borde de las fisuras ni alrededor de las segundas fases. No obstante, debe destacarse que no todas las fisuras por licuación podrían dejar rastros de líquido como se mencionó anteriormente (Sección 2.3.4).

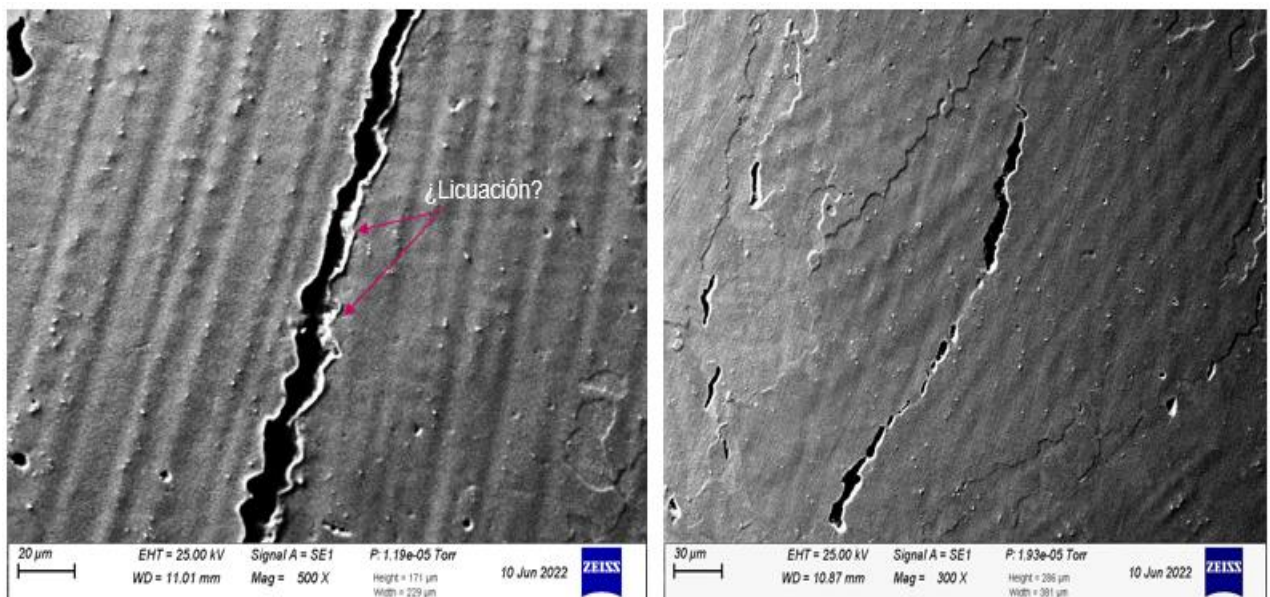


Figura 5.36: Observaciones en el SEM, muestra #6 ($T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 13.6\%$).

Discusión de las fisuras observadas después de los ensayos de Gleeble

En la bibliografía se reporta que las fisuras generadas en la soldadura (fisuras por licuación) pueden propagar por el mecanismo de DDC en los ensayos en caliente en Gleeble [6], en ambos casos debe recordarse que las fisuras son intergranulares, por eso su difícil distinción. A su vez, el rango BTR y DTR pueden solaparse sobre todo si comprende el rango de mayores temperaturas (Figura 2.12). Por lo dicho, supongamos que el material evaluado puede presentar ambos tipos de fisuración, empecemos por el análisis de la fisuración por licuación:

- Las fisuras por licuación pueden producirse en la soldadura como consecuencia de las múltiples pasadas de la soldadura, es decir, la región de susceptibilidad son las regiones anteriores a la pasada actual de soldadura, donde los ciclos térmicos pueden ser tales que, los BDG como consecuencia de la segregación o las segundas fases puedan licuarse (experimentan temperaturas más altas a las temperaturas de fusión), debido a las tensiones propias de la soldadura son los BDG mojados con líquido susceptibles a la fisuración. No obstante, vale señalar que en las observaciones metalográficas (Microscopía óptica y electrónica) no se encontraron fisuras en el material en la condición como soldado, ni

después del tratamiento térmico, es decir, que todo apunta a que la fisuración por licuación no actúa antes de la deformación en caliente.

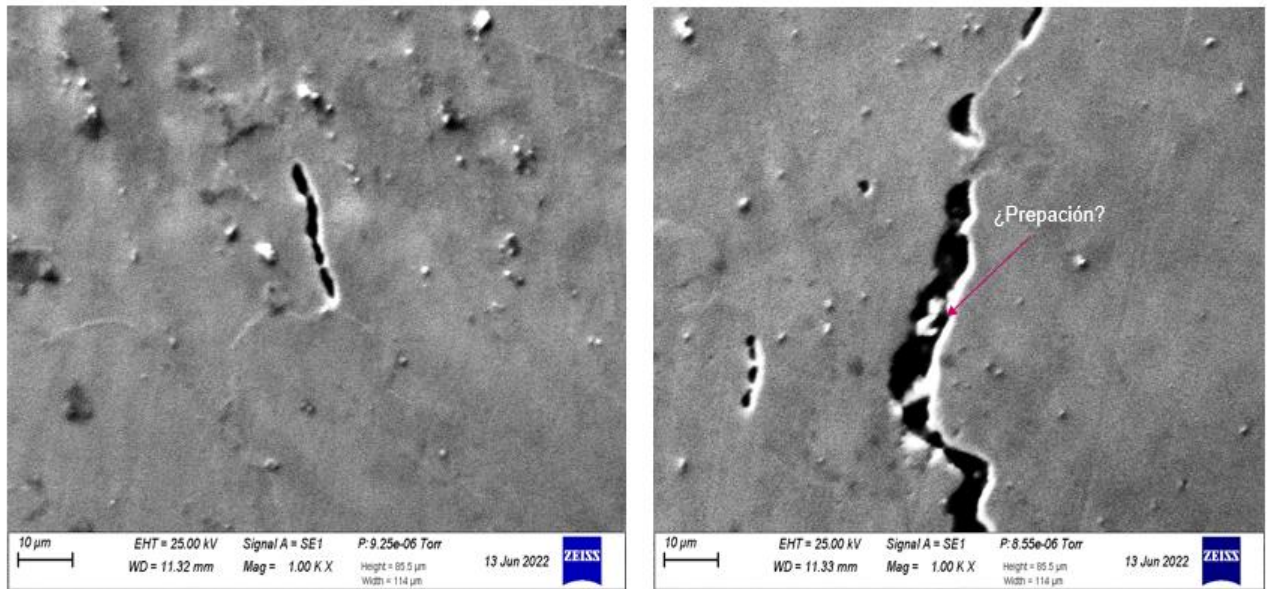


Figura 5.37: Observación al SEM de la muestra # 17 ($T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 10.3\%$). La zona que dice preparación es debido a que parte de lo que observó dentro de las fisuras puede deberse a contaminación en la preparación metalográfica, una forma de distinguirlo es que la que señala es bastante grande en comparación a los precipitados.

- Las fisuras por licuación también podrían generarse en los ensayos Gleeble, es el caso, si la temperatura isotérmica en la zona de deformación fuese más alta que la temperatura de fusión de los bordes de grano o de las segundas fases. Según la bibliografía, las fases de Laves y NbC, se funden a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente [5,34]. No obstante, la máxima temperatura de ensayo es de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Podría darse el caso también que las segundas fases varíen su temperatura de fusión con variaciones en la composición química, es decir, que la temperatura de estos constituyentes sea menor a la encontrada en la bibliografía, y que de hecho sea menor a las máximas temperaturas de ensayo en Gleeble ($1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$). No obstante, aunque no fueron totalmente concluyentes las observaciones al SEM, no se encontró evidencia clara de licuación en la microestructura, es decir, difícilmente este mecanismo actuó en los ensayos Gleeble y en el proceso industrial de curvado.

Sin embargo, es necesario señalar que de producirse la licuación de las segundas fases en los ensayos en Gleeble sería aún más perjudicial que la producida en la soldadura. Esto es debido a que es probable que las deformaciones que se generen en Gleeble sean mucho mayores a las que podrían generarse en la soldadura, por lo cual, sería más peligroso tener una microestructura con líquido en los ensayos de deformación en caliente.

Por otro lado, supongamos que las fisuras son producidas por DDC:

- Es probable que la fisuración ocurra debido a las múltiples pasadas de soldadura del proceso de *Weld Overlay*, debido a que las tensiones propias de la soldadura pueden superar el nivel mínimo de deformación para producir fisuras por DDC (Figura 2.12). No obstante, como se dijo anteriormente, no se encontraron fisuras previas a la deformación en Gleeble.

- Las fisuras que se hallaron luego de la deformación de los ensayos en Gleeble presentan algunos indicios que podrían indicar que se generaron por DDC, como, las fisuras son intergranulares, múltiples fisuradas alrededor de los MGB que según la bibliografía son sitios preferenciales para la nucleación y propagación de fisuras por DDC [5,8,9,11,30].

Por lo dicho en esta sección, aunque no es completamente concluyente, es difícil que actúe el mecanismo de fisuración por licuación en la etapa de deformación en caliente. Esto es debido a que es necesario superar la temperatura de fusión de los precipitados o BDG en Gleeble, por lo cual, todo apunta a que el mecanismo de fisuración actuante más probable es DDC.

Ventana de trabajo y resumen

Como se dijo anteriormente se realizaron 21 ensayos variando la temperatura y la deformación para simular el proceso de flexión por inducción. La determinación de la ventana de trabajo se realizó a través de observación metalográfica de los cortes pulidos a espejo. El primer criterio que se utilizó fue un criterio pasa no pasa basado en la referencia de que el estándar DNV no permite la microfisuración hasta una magnificación de 400x. No obstante, usando este criterio la mayoría de las muestras estaban fisuradas, aunque unas más que otras. Por esta razón, se decidió crear un segundo criterio cualitativo para evaluar la susceptibilidad del material a la fisuración y que a su vez complementa la información obtenida con el criterio de DNV.

El criterio cualitativo que se utilizó para verificar la susceptibilidad del cladding al DDC puede verse en la Figura 5.38. Se realizaron tres divisiones de grupos, por un lado, se cuentan la cantidad de fisuras vistas a un aumento de 70x y que su tamaño sea mayor a alrededor de 50 μm , según la cantidad contada se clasifica en el grupo 1, 2 o 3, por el otro lado, se observa cuál fue la mayor longitud de fisura que se generó en la muestra, así se clasifica en el grupo A, B o C, en paréntesis se indica cuál es la puntuación que recibe cada muestra por estar en cada grupo. Por ejemplo, las muestras que pertenecen al grupo 2 le corresponden 2 puntos, las que pertenecen al grupo C le corresponde 3 puntos, luego se suma esta puntuación dando el valor de 5 y se busca a qué color pertenece este valor. Entonces, las muestras con mayor puntaje son las condiciones de ensayo que hicieron que estas fuesen más susceptibles a la fisuración.

Para resumir, se eligieron 5 colores, el verde oscuro significa que la muestra no está fisurada incluso con el criterio de DNV, el verde claro que la muestra está fisurada con el criterio de DNV, pero no clasifica al criterio cualitativo para contar la cantidad de fisuras a la magnificación de 70x, los siguientes colores son tal y como se explicó en el párrafo anterior.



Figura 5.38: Criterio para el análisis cualitativo de la fisuración con su respectivo código de colores.

Con lo dicho, en la Figura 5.39 se presenta la ventana de trabajo obtenida por medio de las simulaciones del proceso de flexión por inducción en Gleeble, se debe mencionar lo siguiente:

- Las muestras ensayadas a las más altas temperaturas y mayores porcentajes de deformación presentaron mayor susceptibilidad a la fisuración, esto deja como conclusión que este rango de trabajo se debe evitar para eludir la fisuración en el cladding. En particular el rango de temperaturas de 1050 a 1100 °C son las temperaturas más susceptibles, puesto que a cualquier porcentaje de deformación las muestras están fisuradas. No obstante, mientras mayor es el porcentaje de deformación mayor cantidad de fisuras aparecen dentro del material y mayor es su tamaño.
- La producción de las curvas revestidas 5D necesitan de una deformación de alrededor del 8 %, por esto, el rango de temperaturas entre 950 a 1000 °C resulta prometedor, puesto que, según los resultados podría realizarse esta operación sin riesgo de generar fisuras en el revestimiento. No obstante, las condiciones de proceso halladas en este rango están muy acotadas, puesto que al aumentar un poco la deformación por encima del 8% ya las muestras empiezan a fisurarse, es decir, que en principio no se cuenta con un margen de seguridad. A su vez, es de destacar que la zona menos susceptible a la fisuración es la zona de más bajas temperaturas y menores porcentajes de deformación.
- Lo esperable al observar la Figura 5.39 es que, a una temperatura fija al aumentar el porcentaje de deformación, el cladding sea más susceptible a la fisuración (tanto en la cantidad de fisuras como su tamaño). No obstante, en algunos puntos el comportamiento es opuesto o más bien la tendencia no es tan clara, por ejemplo, los puntos ensayados a 10,3 % (2A) y 12,8 % (sin clasificación) de deformación a 950 °C o los puntos ensayados a 6,8 % (2A) y 7,6 % (1B) a 1100 °C.

Por esta razón, también se analizó la susceptibilidad a la fisuración asociada a la máxima deformación pico alcanzada punto por punto en cada probeta. Así en la Figura 5.40 se presenta una comparación entre la ventana de trabajo en función de la deformación pico y de la deformación promedio. En esta figura, pueden observarse dos características, por un lado, algunos puntos se solapan, es decir que la deformación promedio fue distinta, pero la deformación pico fue aproximadamente igual, por ejemplo, el punto a 1050 °C clasificado como 2B y 3C o 1A y 1B. La segunda, que los puntos dudosos que se explicaron en el párrafo anterior muestran la misma tendencia. Por lo dicho, el análisis del mapa de susceptibilidad por medio de la deformación pico no cambió significativamente respecto al análisis basado en la deformación media.

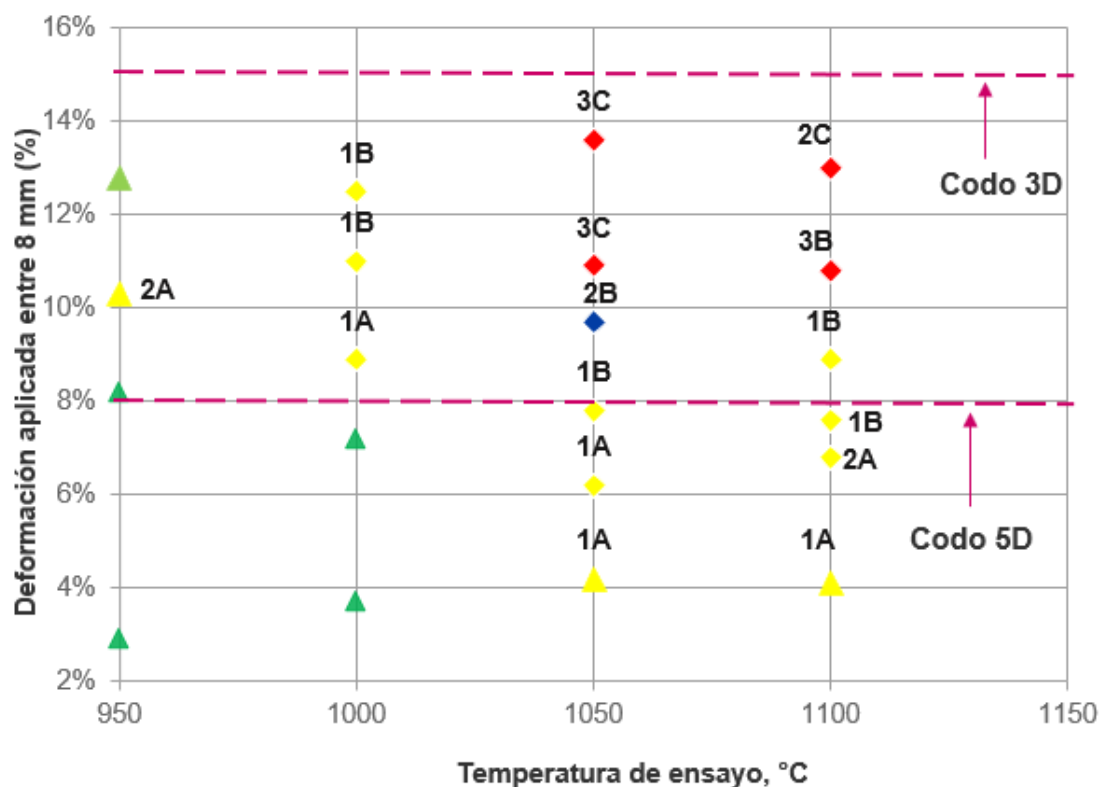


Figura 5.39: Ventana de trabajo obtenida para los ensayos, las muestras en rombos corresponden al primer set de muestras ensayadas y en triángulo al segundo set.

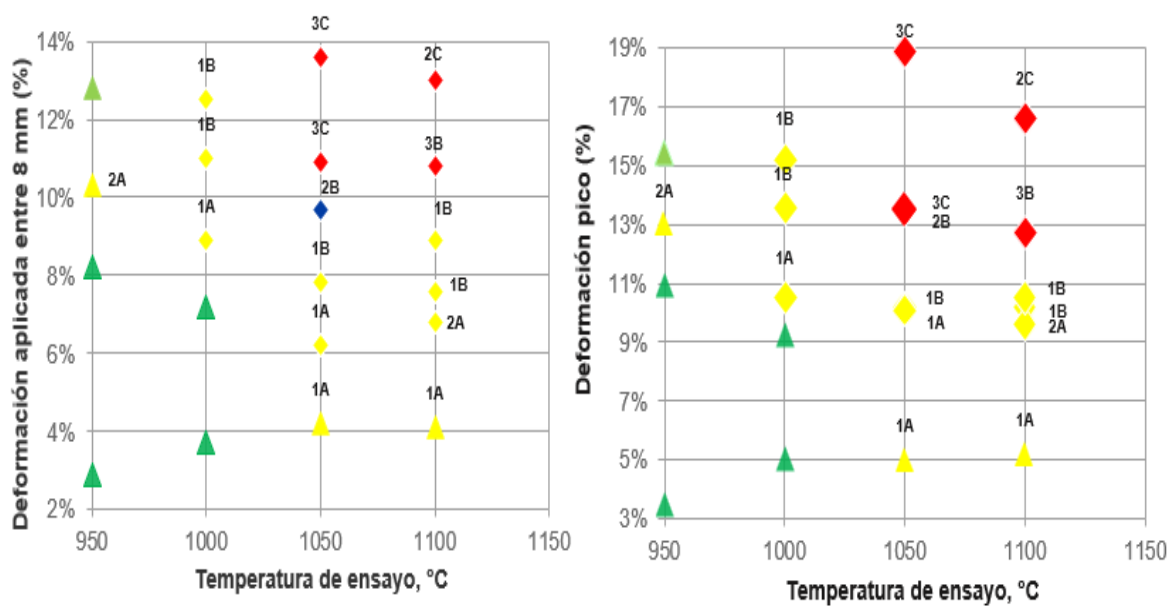


Figura 5.40: Comparación de la ventana de trabajo en función de la deformación promedio a 8 mm y la deformación pico alcanzada en uno de los 10 puntos de medición con el durómetro, las muestras en rombos corresponden al primer set de muestras ensayadas y en triángulo al segundo set.

Finalmente, es necesario decir que la evaluación por medio de las superficies pulidas a espejo presentó algunos inconvenientes, esto respecto a la identificación de que muestras estaban fisuradas, para más información se recomienda ver el anexo A2.

Sobre la susceptibilidad al DDC del cladding

De los resultados obtenidos se desprende que el MS de aleación 625 mostró susceptibilidad a la fisuración en el rango de temperaturas ensayado, puesto que, solamente unas pocas de las muestras no presentaron fisuras después de la deformación en caliente. Sin embargo, debe señalarse que, para elaborar las curvas 5D se necesita una deformación aproximada del 8% y si se encontró que a temperaturas menos a 1000 °C podría ser un rango seguro para la fabricación. No obstante, esto podría ser más acotado puesto que no hay un margen de seguridad respecto a la deformación requerida.

A su vez, todo señala que las fisuras son probablemente producidas por DDC. En esta sección, se discutirán las variables que influyen en este mecanismo, las posibles causas de la susceptibilidad a la fisuración del material estudiado y cuáles podrían ser las posibles variaciones para aumentar la resistencia a este MDD:

- **Superficie evaluada:** La evaluación de la fisuración se realizó en 3 cortes de 24 mm x 4 mm por cada probeta, es decir, se analizó en total una superficie de 288 mm². En suma, se debe mencionar lo siguiente: en algunos casos, se observaron solo unas pocas fisuras en dicha superficie, en otros casos, las fisuras se presentaban en solo uno de los tres cortes, o en otros, por sospechas de que las muestras estuvieran fisuradas, se realizaron distintos desbastes y pulidos para revisarlas de nuevo. Como es obvio, a menor cantidad de superficie a evaluar es menos probable encontrar fisuras.

Por lo tanto, para el futuro debe revisarse si se debe flexibilizar el criterio utilizado en el presente, como disminuir el tamaño de la superficie a evaluar y/o estandarizar cuál es la zona que se debe evaluar. Por ejemplo, podría incluir 5 cm de cada lado del centro de los cortes. A su vez, como se debe proceder en el caso de sospechas, es decir, que se crea que la muestra está fisurada pero no se observen fisuras incluso después de aplicar el método que se explica en el anexo A2. Un caso de sospecha sería que, a una misma temperatura, una muestra a mayor porcentaje de deformación no presente fisuración mientras que otra a un menor porcentaje de deformación sí.

- **Tratamiento térmico de solubilización:** Según la bibliografía y lo discutido anteriormente [5,8,9, 11,30], el mecanismo de DDC es menos perjudicial con la presencia de segundas fases en la microestructura, ya que estas afectan la morfología de los bordes de grano.

Después del tratamiento térmico de solubilización, no solo se observó una reducción en el porcentaje de segundas fases, sino, que se observó que la morfología de los bordes de granos tendió a ser más recta y se constató la formación de los MGB. Según la literatura el MS de aleación 625 tiene una resistencia muy alta al DDC debido a la formación de segundas fases en la soldadura, tal comportamiento es adjudicado a la presencia de fases de Laves y carburos de niobio [11].

Por lo dicho, una conclusión es que la parcial disolución de las segundas fases que ocurre en el TT puede ser perjudicial para el cladding referido a la fisuración por DDC. Por lo tanto, una posible manera de subir la resistencia a este mecanismo de daño es no disolver las segundas fases previo a la deformación en caliente, para ello, es necesario que no se aplique ningún tratamiento térmico que pueda disolver los precipitados previo a este proceso.

Referido a esto último, como es necesario aumentar la resistencia a la corrosión del cladding de la condición como soldado, por ejemplo, para lograr la aprobación del producto (Test ASTM G28 práctica A), el tratamiento térmico de solubilización podría aplicarse después de la deformación. A su vez, vale mencionar que se podrían probar otros tratamientos térmicos antes de la flexión en caliente, como el tratamiento de normalizado o tratamiento subcrítico en caso de tener que revenir o transformar la martensita de la soldadura, aunque, como se dijo anteriormente, no se reportaron inconvenientes por tener esta microestructura en el proceso de curvado.

- **Tamaño de grano:** Experimentalmente los materiales con tamaño de grano más grandes son más susceptibles al DDC, estos granos darán como resultado una mayor concentración de deformación alrededor de los bordes de grano (debido a una disminución en la superficie de borde de grano para distribuir la deformación localizada) [8,11]. Por lo cual, todos los intentos posibles para disminuir el tamaño de grano serán efectivos para subir la resistencia a este mecanismo de daño.

Por un lado, el tratamiento térmico de solubilización a alta temperatura (1025 ° a 35 minutos) podría generar crecimiento del tamaño del grano en comparación a la condición como soldado, en ese sentido, sería prudente evaluar otro tratamiento térmico o no realizar el TT como se explicó anteriormente. Por el otro, como se observó experimentalmente, el tamaño del grano de la condición como soldado es bastante grande (Sección 5.2), por lo cual, modificar los parámetros de soldadura podría ser útil para obtener una microestructura más fina, una de las correcciones que se podría utilizar es reducir el calor aportado [37].

- **Susceptibilidad de la pasada 1:** De los resultados experimentales que se obtuvieron se encontró que la pasada 1 del cladding fue más susceptible a la fisuración que la pasada 2, la mayor diferencia entre estas es que la primera está diluida con el acero base.

No se encontró en la bibliografía algún estudio en donde se modifiquen los porcentajes de hierro para ver si tiene influencia en la susceptibilidad al DDC, puesto que, en realidad lo que se acepta es que, el control de la susceptibilidad al DDC es por el agregado de elementos aleantes que promuevan la aparición de segundas fases, en ambas pasadas el porcentaje de Nb permanece casi constante. Sin embargo, es un hecho que la pasada 1 fue más susceptible a la fisuración, esto podría deberse a los altos contenidos de hierro en la pasada 1, si esto fuera así, todo lo que se pueda hacer para disminuir la dilución en la soldadura sería benéfico para aumentar la resistencia a este MDD, por ejemplo, disminuir el calor aportado de la soldadura [5,37].

- **Velocidad de deformación:** No fue motivo de estudio en este trabajo averiguar cómo afecta la velocidad de deformación a la fisuración. Sin embargo, en la bibliografía se resalta que la susceptibilidad al DDC es influenciada por la velocidad de deformación, esto es atribuido, a que un efecto importante en el DDC es el deslizamiento de los bordes de grano, a menor velocidad de deformación más tiempo para que los bordes de grano puedan deslizar [5,11]. En ese sentido, en ensayos en aceros inoxidables austeníticos y aleaciones base níquel se encontró que aumentando la velocidad de deformación el valor mínimo para iniciar la fisuración se incrementa [2,11,28].

Por lo cual esta podría ser una variable que se podría explorar para aumentar la resistencia a este MDD, por ejemplo, proyectar algún set de ensayos enfocándose a una dada

temperatura y mismo porcentaje de deformación, pero con distinta velocidad de deformación, en orden de ensayar la susceptibilidad a la fisuración con la velocidad de deformación. Finalmente, si bien esto podría dar la impresión de que es una variable de menor orden, podría no serlo, ya que, si las velocidades de deformación más altas presentan menos susceptibilidad, esto implicaría que el tubo en el proceso de flexión por inducción podría ir más rápido, lo cual implica mayor productividad.

5.6. Ensayos de tracción a alta temperatura

En la Figura 5.41 se muestran dos ensayos de tracción a rotura realizados a las temperaturas de 850 °C y 1100 °C (ensayadas previamente a este trabajo), como puede observarse la muestra a 1100 °C presenta menos ductilidad (proporcional al desplazamiento de la mordaza) que la muestra ensayada a 850 °C. vale resaltar, que en estos ensayos no se determinaron valores de deformación ingenieril debido a que sólo se calienta una región central de la longitud calibrada de las probetas, y por lo tanto, la deformación en las mismas es inhomogénea. Así en la Tabla 5.6 se muestra un resumen de las propiedades mecánicas obtenidas, la muestra ensayada a 1100 °C presenta menor ductilidad y resistencia a la tracción que la ensayada a 850 °C.

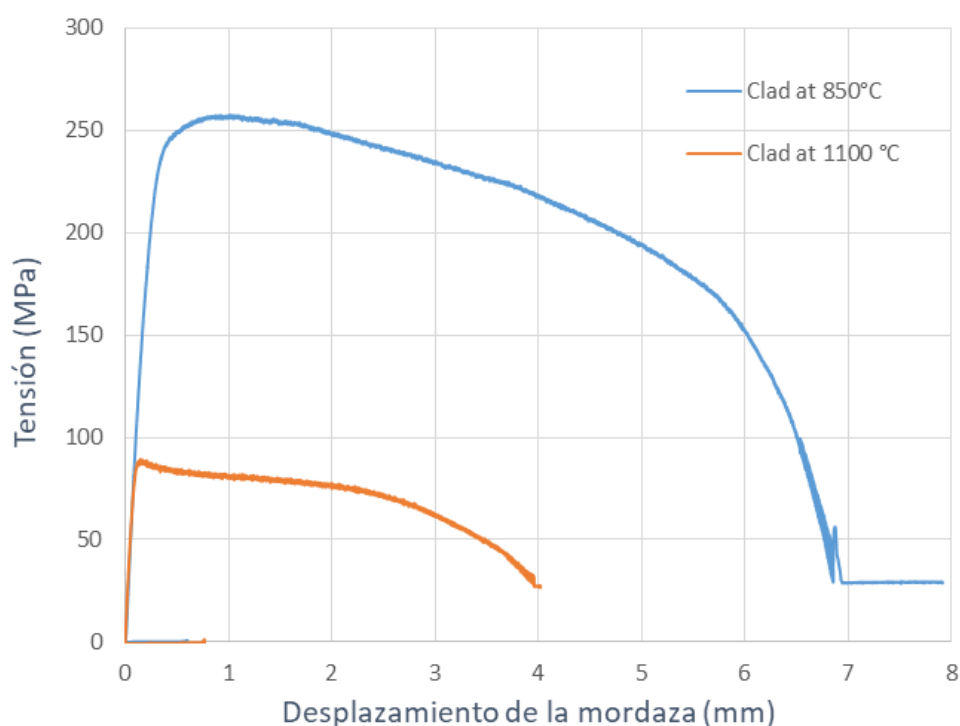


Figura 5.41: Diagramas de tracción para muestras de cladding puro ensayadas a 850 °C y 1150°C. En estos ensayos no se puede saber la ductilidad debido a que la deformación es inhomogénea.

Tabla 5.6: Resumen de las propiedades mecánicas para los ensayos de tracción realizados.

Temp, °C	Material	UTS		ΔL at σ_{max}	
		MPa	Rel. %	mm	Rel. %
850	Clad	257	100%	0.98	100%
1100	Clad	88	34%	0.16	16%

En esta sección se observó la superficie de fractura asociada a estos ensayos para tratar de investigar cómo fue el mecanismo de falla e intentar ver si tenía alguna relación con el mecanismo de DDC, en la

Figura 5.42 se muestra una foto de las probetas después de los ensayos. Como puede verse macroscópicamente, la muestra ensayada a 850 °C presenta mayor estricción, característica de una ruptura más dúctil, mientras la de 1100 °C, parece una ruptura frágil.

A su vez, las superficies de fractura se observaron en el SEM, lo cual se presenta en la Figura 5.43 y Figura 5.44, se deben hacer los siguientes comentarios:

- La superficie de fractura a 850 °C puede decirse que es dúctil, puesto que exhibe características de este modo de falla, pueden verse signos de estricción y hoyuelos de distintos tamaños, a su vez no se observaron signos de fisuración intergranular.
- Antes de explicar la superficie de fractura asociada a la muestra ensayada a 1100 °C, debe realizarse un comentario, en la Figura 5.44 pueden verse dos zonas delimitadas, una nombrada como sección fundida y otra sección de análisis. Respecto a la primera, no es causada por un fenómeno asociado a la licuación de segundas fases ni de bordes de grano como se ha descrito hasta ahora, es un problema inherente de los ensayos de fractura realizados en Gleeble.

El modo de calentamiento de las probetas en Gleeble es mediante corriente eléctrica que pasa a través de la probeta, cuando está a punto de fallar, la densidad de corriente aumenta considerablemente debido a la disminución del ligamento remanente, y finalmente se genera un arco voltaico al separarse las dos partes. Como consecuencia se puede fundir localmente la superficie de fractura. La ocurrencia de este fenómeno es aleatoria, según lo consultado en el REDE-AR esto puede observarse incluso en muestras ensayadas a fractura aún a más bajas temperaturas. Así, en la Figura 5.46 se muestra la observación de la sección fundida, la microestructura es dendrítica asociada a que en esta zona la probeta se fundió durante el ensayo. No está por demás decir, que la sección que se observó para ver las características de la superficie de fractura fue la sección de análisis.

Respecto a esta última, se ven fisuras intergranulares alrededor de los granos columnares, debe recordarse que en esta sección los granos son de este tipo (sección lateral 2 de la Figura 5.16), por lo cual se hipotetiza que el modo de falla podría ser intergranular.

Debe mencionarse que no se pudo observar la superficie de fractura a mayor magnificación para estudiar mejor el modo de falla, esto fue debido a que la superficie estaba cubierta de una capa de óxido que se generó en el ensayo. Mediciones realizadas con EDS mostraron que este óxido fundamentalmente poseía un alto porcentaje de cromo. A su vez, debe mencionarse que ninguna de las soluciones mencionadas en la sección 4.3.6 que se utilizaron para tratar de limpiar la superficie de fractura funcionó. Debido a la limitación en los tiempos de este trabajo y disponibilidad de reactivos no se pudieron probar otras soluciones como limpieza catódica.

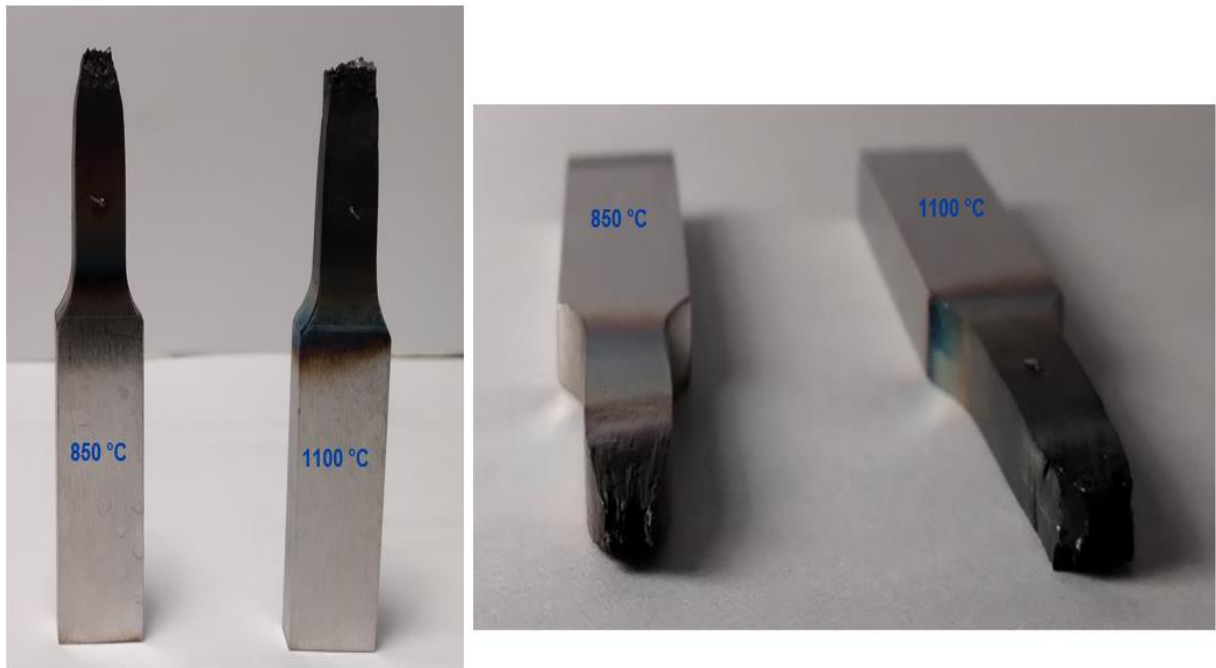


Figura 5.42: Fotos de la superficie de fractura de las probetas ensayadas. La zona negra, es el óxido generado en los ensayos en Gleeble.

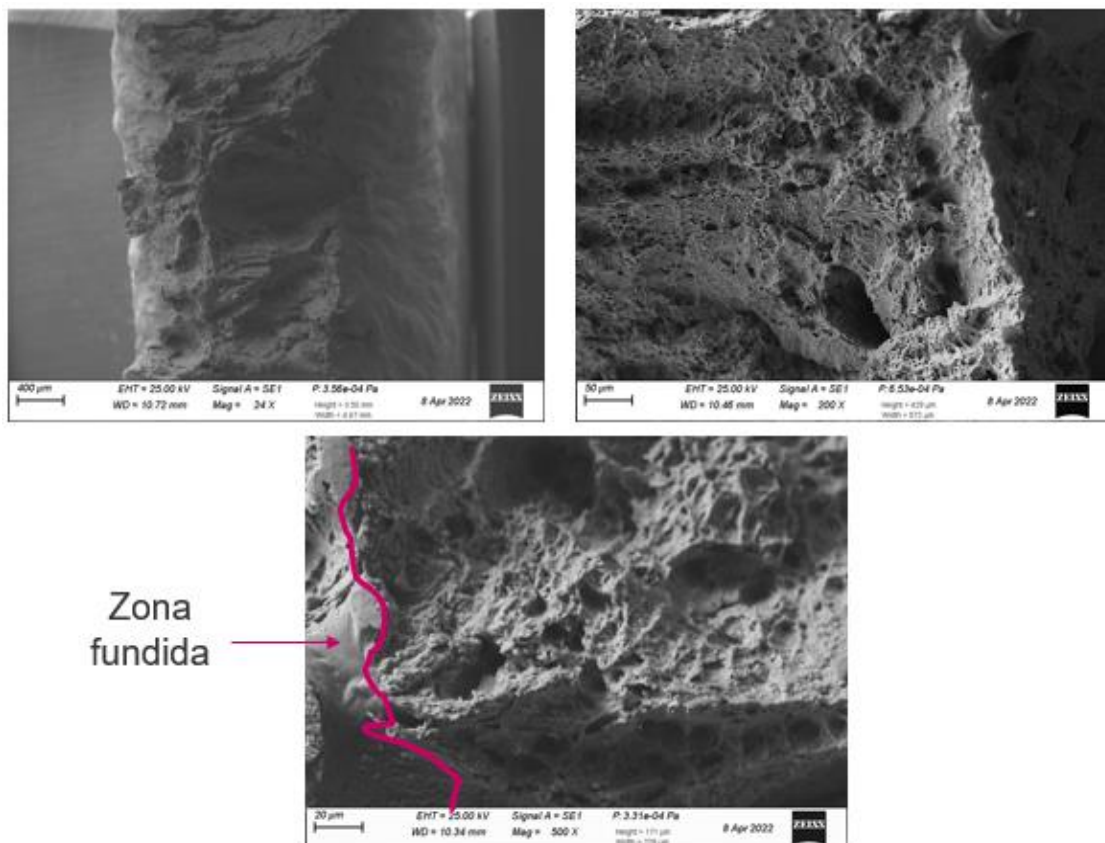


Figura 5.43: Superficie de fractura al SEM, muestra a 850 °C. Cladding de aleación 625. La zona fundida es consecuencia del modo de calentamiento en Gleeble, lo cual se explicará en breve.

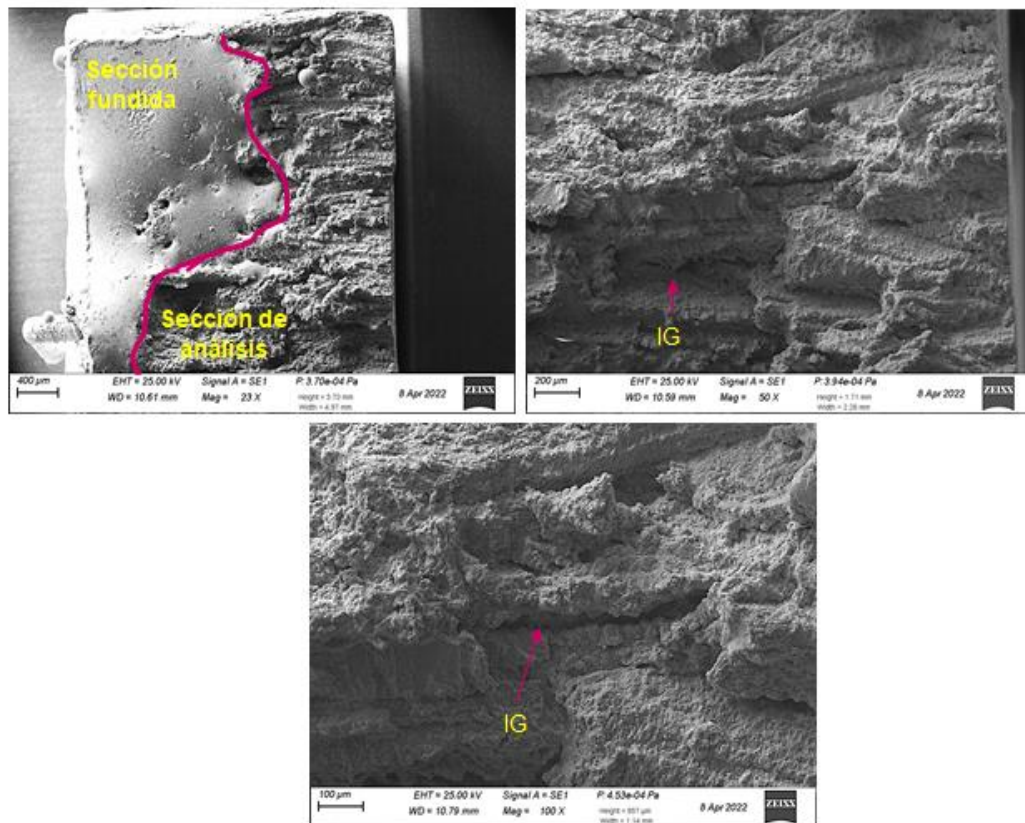


Figura 5.44: Superficie de fractura al SEM, muestra a 1100 °C. Cladding de aleación 625.

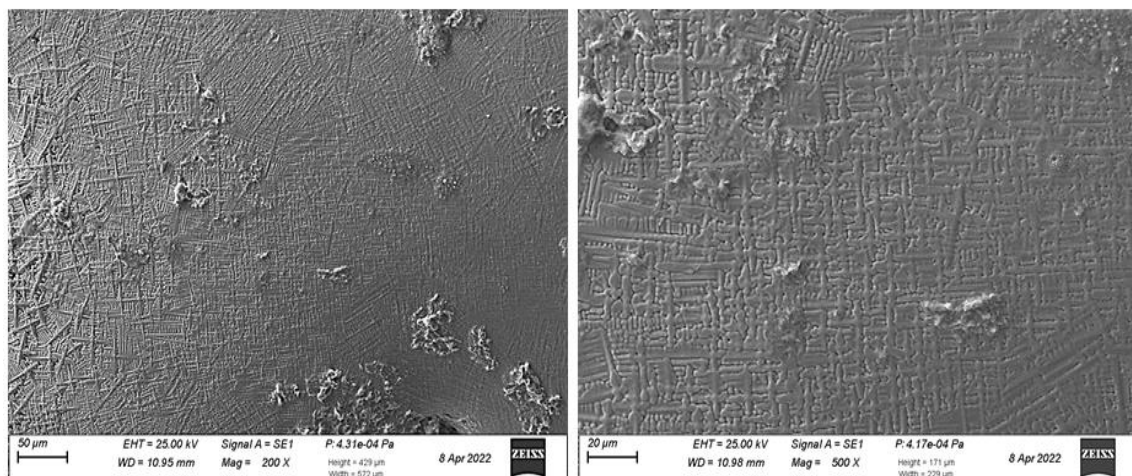


Figura 5.45: Sección fundida de la superficie de fractura al SEM, muestra a 1100 °C

Al mismo tiempo, se llevó a rotura una de las probetas hechas de cladding destinadas para los ensayos Gleeble a 1050 °C, esto puede verse en la Figura 5.46. En este caso se obtuvieron los mismos resultados que para la muestra a 1100 °C previamente ensayada. Se observaron fisuras intergranulares, pero no se pudo observar la superficie de fractura a mayor magnificación debido a la capa de óxido. A su vez, en la parte inferior de la Figura 5.46 puede verse la superficie de fractura a alta magnificación, como se observa se ve la estructura de este óxido rico en cromo.

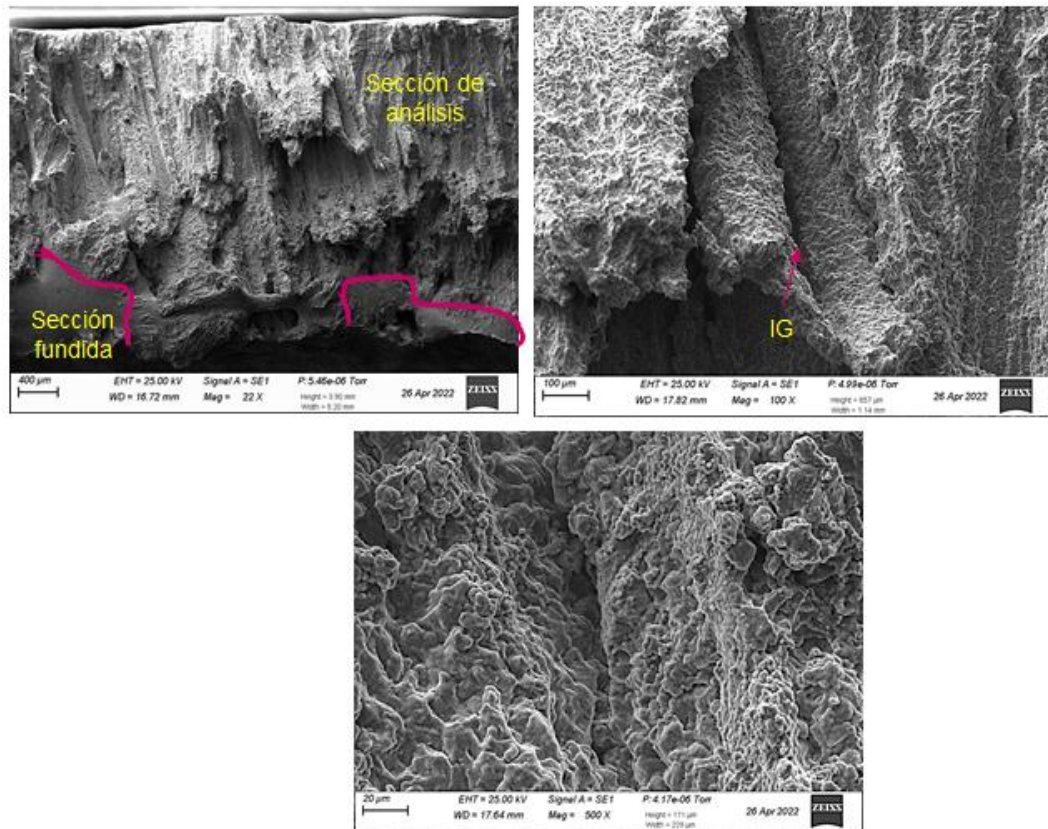


Figura 5.46: Superficie de fractura de muestra ensayada a 1050 °C. En la esquina superior izquierda puede verse que hay una zona fundida ocasionado por los ensayos en Gleeble, en la esquina superior derecha fisuras IG alrededor de los granos columnares, y en la parte de abajo, la estructura del óxido rico en cromo que impidió ver la superficie de fractura a mayor magnificación.

Como parte de la conclusión de esta sección puede decirse que, la mayor susceptibilidad que se observó en la ventana de procesos a 1050 °C y 1100°C podría estar asociada a la baja ductilidad que presentan las muestras en los ensayos a fractura, por el contrario, las zonas de bajas temperaturas presentaron mayor resistencia a la fisuración, de hecho, la superficie de fractura de la muestra ensayada a 850 °C muestra una ruptura dúctil sin signos de fisuración intergranular.

Deben realizarse dos comentarios, primero, que la fabricación de las curvas o si se proyectan nuevos ensayos de simulación en Gleeble deberían enfocarse en el rango de menores temperaturas (850 °C a 950 °C), puesto que este podría ser un rango prometedor para eludir la fisuración del cladding, además es un rango de temperaturas que no ha sido estudiado en profundidad referido a la fisuración solamente de este. Segundo, al no observarse indicios de fisuración intergranular a 850°C, esto deja como incógnita si a esta temperatura se está fuera del rango de la DTR (región de la caída de ductilidad).

Sin embargo, debe mencionarse que, la ductilidad a la ruptura no necesariamente tendría que desembocar en una resistencia mayor al DDC, puesto que, el DDC es un modo de iniciación de falla y forma de propagación de las fisuras, pero la falla podría darse por otro mecanismo. En todo caso, de una u otra forma los resultados experimentales muestran que el rango de mayores temperaturas es el más susceptible a la fisuración y debe ser evitado.

Para finalizar esta sección, mediante la observación de la superficie de fractura ensayadas a rotura, tal y como ocurrió en los ensayos después de Gleeble a un nivel específico de deformación, tampoco pudo observarse dentro de las fisuras para investigar la superficie de fractura asociada (por ejemplo,

para ver la superficie de fractura asociada a las fisuras por DDC). Por esta razón, se intentó seguir el procedimiento recomendado por la bibliografía de abrir las fisuras a través de nitrógeno líquido (a pesar de saber que el material es austenítico) [2], sin embargo, esto no funcionó debido a la alta tenacidad del cladding estudiado a baja temperatura (Figura 5.47). Por lo tanto, la manera correcta de abrir las fisuras debería ser por fatiga, debido a limitaciones en el tiempo esto no pudo ser llevado a cabo.



Figura 5.47: Intento fallido para abrir las fisuras por nitrógeno líquido para su observación.

5.7.Comparación de los ensayos Gleeble en muestras hechas de cladding y muestras de cladding y acero.

En esta sección se compararon algunos resultados obtenidos para las muestras hechas solo con cladding con muestras que contienen acero y cladding ensayadas previamente en el REDE-AR. Los objetivos fueron dos, primero, verificar si el tipo de fisuración en las probetas hechas con solo cladding es el mismo que con las muestras con acero, segundo, si la intensidad de la fisuración en ambas probetas es similar respecto al cladding. Para lo último se utilizó el criterio cualitativo explicado anteriormente (Figura 5.38).

En la Figura 5.48 se muestra algunas micrografías de una muestra que contiene acero y cladding ensayada a 1100 °C y 11,0% de deformación en Gleeble, como puede verse, características similares se han encontrado comparado con las muestras hechas de solamente cladding, entre estas se destacan, las fisuras son intergranulares, se hallaron fisuras en MGB y además la fisuración es más severa en la pasada 1 en comparación a la pasada 2.

Por otro lado, se eligieron 4 muestras de ambas probetas ensayadas en similares condiciones de temperatura y deformación para comparar la intensidad de la fisuración. De este modo, en la Tabla 5.7 se presentan los resultados de las comparaciones de dichas observaciones, como puede verse en líneas generales a igualdad de temperatura y deformación las muestras que contienen acero parecen menos susceptibles a la fisuración, se debe destacar que, a altos porcentaje de deformación y alta temperatura parecen tener la misma susceptibilidad, pero, a menores porcentajes de deformación y menores temperatura las muestras con acero parecen ser menos susceptibles. Sin embargo, la separación entre una clasificación 1A y 1B, es muy fina, de hecho, es solo el tamaño de las fisuras. No obstante, en la muestra ensayada a 950 °C que contiene acero no se encontraron fisuras, mientras que, su semejante hecha de solo cladding sí.

Es necesario mencionar que, no se encontró respuesta en este trabajo del por qué las muestras hechas de solo cladding parecen ser más susceptibles. Finalmente, estos resultados muestran que la ventana de trabajo obtenida en el presente trabajo con probetas de cladding sin acero podría ser conservativa para el proceso industrial de curvado de tubos.

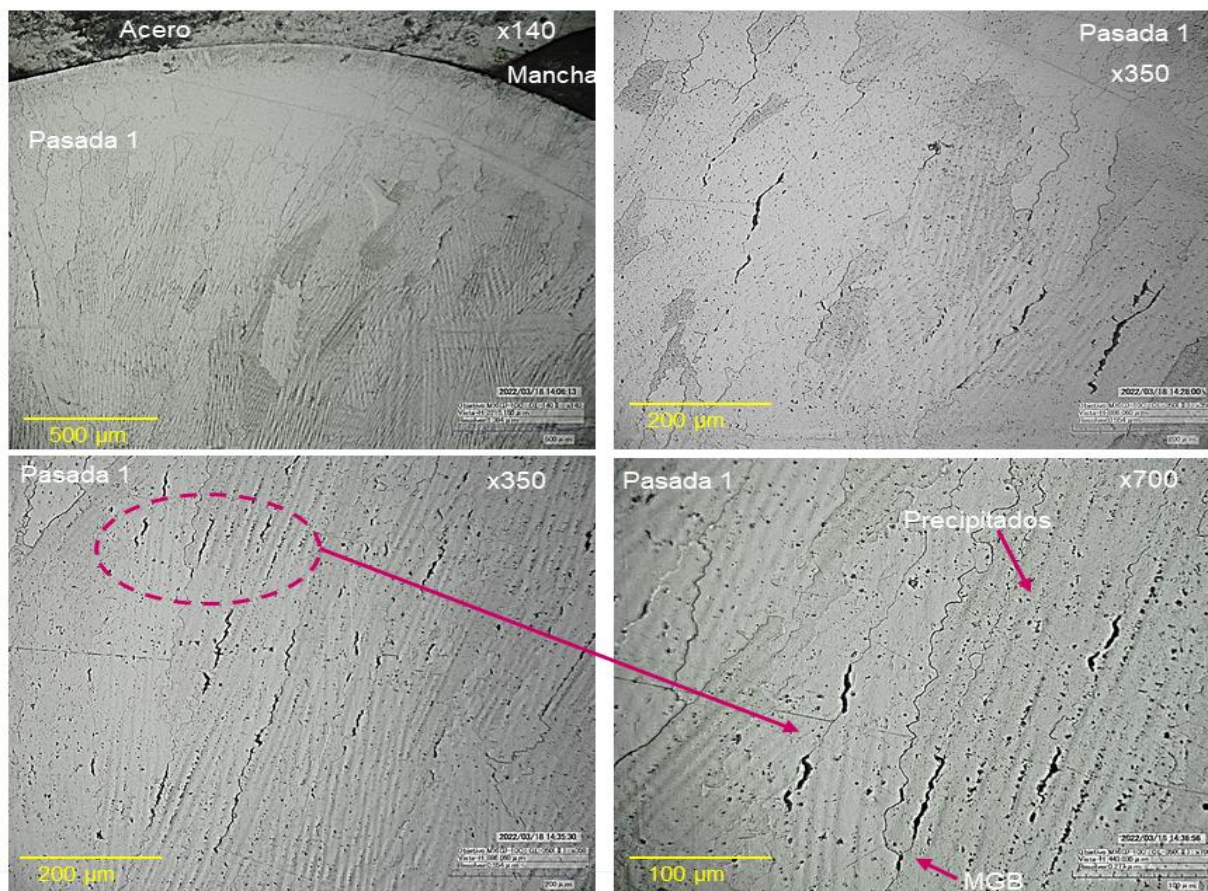


Figura 5.48: Fisuras en el cladding en muestra con acero luego de la deformación en Gleeble ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\epsilon=11.0\%$). La mancha en el acero es un error en la preparación metalográfica, puesto que es muy difícil con el esmalte transparente pintar perfectamente la interfaz entre el cladding y el acero. En consecuencia, el Kalling ataca severamente a este último.

Tabla 5.7: Comparación de muestras en similares condiciones para probetas hechas con cladding puro y probetas hechas con cladding y acero.

Muestra ensayada	Con acero C953 (1100 °C 7,7%)	Con acero B794 (1100 °C 11%)	Con acero C947 (1000 °C 9,4%)	Con acero C946 (950 °C 10%)
	1A	3B	1A	No se observaron
	Cladding #1 (1100 °C 7,6 %)	Cladding #2 (1100 °C 10,8 %)	Cladding #8 (1000 °C 8,9 %)	Cladding #17 (950 °C 10,3%)
	1B	3B	1B	2A

6. Conclusiones

Caracterización metalúrgica del cladding de aleación 625 antes y después del tratamiento térmico de solubilización.

En la condición como soldado el cladding presenta una microestructura dendrítica columnar con precipitados ricos en Nb y Mo en las zonas interdendríticas, la causa de la precipitación es debida a la segregación de la soldadura, es probable que las segundas fases se traten de Fases de Laves y uno de los distintos tipos de carburos de niobio existentes. En suma, se halló que a baja magnificación los granos columnares son bastantes grandes, y a alta magnificación que la morfología de los bordes de grano tiende a ser tortuosa.

Las observaciones indicaron que el tratamiento térmico de solubilización logra la disolución parcial de las segundas fases y reducir la segregación existente debido a la soldadura. Respecto a los granos, se hallaron granos columnares bastantes grandes como la muestra en estado como soldado. Sin embargo, debido a la disolución de las segundas fases que pudo afectar el anclaje de los bordes de grano, cambios en la morfología de estos se observaron, mientras algunos eran tortuosos, otros bastantes rectos, además se halló la presencia de los bordes de grano migrados (MGB).

Respecto al acero, en la condición como soldado el acero tiene una estructura ferrítico perlítica con bandeado de la perlita, en la zona afectada por el calor se hallaron múltiples cambios en la microestructura, especialmente cerca de la línea de fusión se observó que la microestructura es bainítica. Después del TT, la microestructura del acero es martensítica y bainítica.

Finalmente, debe mencionarse que el reactivo Kalling fue útil para revelar la estructura de solidificación y la morfología de los bordes de grano del cladding.

Simulación termomecánica para encontrar la ventana de procesos en el cladding de aleación 625.

Mediante la simulación termomecánica del proceso de flexión por inducción se pudo observar que el cladding de aleación 625 es susceptible a la fisuración intergranular, puesto que solo unas pocas muestras no presentaron fisuras. Especialmente el rango de mayor susceptibilidad se encuentra a altas temperaturas, es decir, a 1050°C y 1100 °C, esto podría estar relacionado a la baja ductilidad a la rotura observada a estas temperaturas.

La mayor resistencia a la fisuración se encontró en las temperaturas de 950°C y 1000°, de hecho, teniendo en cuenta que las curvas 5D requieren de una deformación del 8% aproximado, se halló que este rango de temperaturas puede ser prometedor, puesto que no se hallaron fisuras. No obstante, no hay un margen de seguridad respecto a la deformación para la producción de las curvas. Debe mencionarse también que esta tendencia podría conservarse aún a más bajas temperaturas, ya que la muestra ensayada a rotura a 850°C presenta una superficie de fractura completamente dúctil sin signos de fisuración intergranular.

Finalmente, debe mencionarse que la ventana de procesos obtenida podría ser conservativa, ya que las muestras solamente de cladding parecen ser algo más susceptibles a la fisuración que las muestras que contienen acero.

Mecanismo de fisuración

Debido a que no se encontraron fisuras antes de la deformación en caliente, ni ningún rastro de líquido en la microestructura después de esta, la fisuración por licuación no parece ser el mecanismo de fisuración actuante, aunque esto debería confirmarse por medio de otras técnicas de caracterización. Las fisuras producidas después de la deformación en caliente apuntan a que son producidas por *ductility dip cracking* (DDC). Algunos indicios para confirmarlo es que las fisuras son intergranulares, en particular las fisuras más grandes halladas mostraron tendencia a formarse y propagarse alrededor de los bordes de grano que tendían a ser rectos y en los MGB.

Sobre la susceptibilidad al DDC

La morfología de los bordes de grano es un factor importante para controlar la resistencia al DDC. La manera de controlarlo es con precipitados que puedan anclar los bordes de grano, por dos razones, una para evitar el crecimiento del tamaño de grano y la otra para evitar la migración del borde de grano. Ambas características impiden la formación de bordes de grano de morfología recta. Por esta razón, se cree que el tratamiento térmico de solubilización debido a la disolución parcial de las segundas fases es perjudicial para el material antes de la deformación en caliente.

A su vez, en la mayoría de las muestras analizadas la pasada 1 fue más susceptible que la pasada 2 respecto a la fisuración, no se pudo obtener una respuesta del por qué, pero podría estar asociado a la dilución de hierro proveniente del acero base. En suma, el tamaño de grano de la condición como soldado es bastante grande, por lo cual, obtener una microestructura más fina de partida aumentaría la resistencia a este mecanismo de daño.

Tanto la dilución del acero en la pasada 1 del cladding, como la obtención de una microestructura más fina en la condición como soldado, podrían mejorarse disminuyendo el calor aportado de la soldadura.

7. Trabajos a futuro

- Simulaciones del proceso de flexión por inducción en muestras sin tratamiento térmico para verificar la hipótesis de que esta condición aumenta la resistencia a la fisuración en el cladding.
- Verificar si a 850 °C el cladding se encuentra fuera del rango de la caída de ductilidad y ver si se extiende este rango a mayores temperaturas, dado que el análisis de las muestras a 950 °C se observa la aparición de fisuras intergranulares todavía, es decir el rango de la DTR.
- En caso de requerirse mayor resistencia al DDC por la razón que fuese, por ejemplo, al fabricar una curva 3D o aumentar el margen de seguridad para la producción de las curvas 5D. Ensayos de simulación termomecánica en Gleeble pueden realizarse contemplando los siguientes ítems:
 - Disminuir la dilución de hierro en la pasada 1 del cladding, y lograr una estructura de solidificación más fina, por ejemplo, lograr que el tamaño de grano sea menor que el obtenido en el presente estudio, ambos objetivos pueden lograrse disminuyendo el calor aportado de la soldadura. A su vez, esto podría dar indicios si el contenido de hierro es perjudicial referido a la fisuración por DDC.
 - Ensayar a una temperatura y deformación fijas distintas velocidades de deformación, en orden de verificar si las mayores velocidades de deformación disminuyen la susceptibilidad al DDC. Esto, aunque parece ser un factor de menor orden, podría implicar que las curvas puedan producirse de manera más rápida.
- Perfeccionar el método de preparación metalográfica para evaluar la fisuración en el cladding, esto con el objetivo de evitar los inconvenientes que se describen en el apéndice A2 (Página A3). A su vez, se debe revisar el criterio para decidir cuándo las muestras están fisuradas.
- En la línea anterior, debe pensarse cuál debería ser el método adecuado de preparación para identificar las fisuras en la planta de producción, debido que los ensayos no destructivos no son sensibles a estas fisuras y a los problemas mencionados en el apéndice A2 (Página A3).
- En caso de aceptar el cambio en el tratamiento térmico antes de la flexión en caliente, se deberá definir un tratamiento térmico acorde después de este para disolver correctamente las segundas fases y lograr las propiedades mecánicas finales del acero (según los requerimientos de DNV).

Se tiene que hacer una observación, dadas las altas temperaturas que se deberían usar para lograr la completa disolución de las segundas fases, es probable que el acero experimente crecimiento del tamaño de grano, esto afectaría no solo las propiedades mecánicas finales del acero, sino que aumentaría el riesgo de fisuración por temple. Así, este debería incluir un ciclo térmico más complejo, que logre refinar el tamaño de grano del acero y a su vez evite el temple directo desde la temperatura de disolución de segundas fases del cladding.

- Para estar seguro de que la licuación no puede ocurrir en la deformación en caliente, la técnica de análisis térmico diferencial (DTA) puede utilizarse para identificar la temperatura de fusión de las segundas fases usando una velocidad de calentamiento similar a la usada en el proceso de flexión por inducción [34]. Esto es importante, ya que el tener mayor fracción de segundas fases aumenta la probabilidad de que pueda ocurrir la fisuración por licuación, especialmente, si se trabaja en el rango de altas temperaturas.
- Identificación de las segundas fases a través del microscopio de transmisión de barrido. No obstante, puede usarse difracción de rayos X, el inconveniente es que debido a la baja fracción de segundas fases el método puede no ser sensible para la identificación, en esos casos, se debe recurrir a métodos especiales de fabricación de polvos que incluyen la disolución anódica de la matriz [35].

Referencias

- [1] Collie, G. J., Higgins, R. J., & Black, I. (2010). Modelling and predicting the deformed geometry of thick-walled pipes subjected to induction bending. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 224(4), 177-189. <https://doi.org/10.1243/14644207JMDA314>.
- [2] Alexandre, R. T. (2016). Induction Bending of Internally Clad Steel Pipes: Failure Mechanisms & Processing Parameter Optimization in Ni-base Alloy Weld Overlays (Magister dissertation, The Ohio State University)
- [3] Veritas, D. N. (2013). DNV OS-F101 Offshore standard submarine pipeline systems.
- [4] Muthmann, E., & Grimpe, F. (2006, January). Fabrication of hot induction bends from LSAW large diameter pipes manufactured from TMCP plate. In *International Symposium on Microalloyed Steels for the Oil & Gas Industry*, Araxa, Brasil (pp. 573-587). Corpus ID: 138039250.
- [5] Lippold, J. C., Kiser, S. D., & DuPont, J. N. (2011). *Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys*. John Wiley & Sons.
- [6] Floreen, S., Gerhard E. Fuchs and W. J. S. Yang. "The Metallurgy of Alloy 625." *Superalloys* (1994): 13-37. DOI:10.7449/1994/SUPERALLOYS_1994_13_37
- [7] Corrieu J. M. and Vernot Loier C. "Heat Treatments of Weld Alloy 625: Influence on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance." *Superalloys* (1994): 859-870. DOI:10.7449/1994/SUPERALLOYS_1994_859_870
- [8] Lippold, J. C. (2014). *Welding metallurgy and weldability*. John Wiley & Sons.
- [9] Ramirez, A.J. & Lippold, J.C. High temperature behavior of Ni-base weld metal: Part I – Insight into the mechanism for ductility dip cracking. August 2004 *Materials Science and Engineering A* 380 (s1–2):259–271. DOI: 10.1016/j.msea.2004.03.074
- [10] Material Product Data Sheet: Inconel 625®. Special Metals Corporation [Online]. Febrero 2022. www.specialmetals.com.
- [11] Kreuter, V. C. (2015). Optimization and application of the strain-to-fracture test for studying ductility-dip cracking in Ni-base alloys (Magister dissertation, The Ohio State University).
- [12] Nissley, N. E., & Lippold, J. C. (2003). Development of the strain-to-fracture test. *Welding Journal*, 82(12), 355-364.
- [13] Nissley, N. E., Collins, M. G., Guaytima, G., & Lippold, J. C. (2002). Development of the strain-to-fracture test for evaluating ductility-dip cracking in austenitic stainless steels and Ni-base alloys. *Welding in the World*, 46(7), 32-40. <https://doi.org/10.1007/BF03263388>

- [14] Standard, A. S. T. M. (2012). E407-07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1-21.
- [15] Vander Voort, G., & Manilova, E. (2004). Metallographic techniques for superalloys. *Microscopy and Microanalysis*, 10(S02), 690-691. DOI: 10.1017/S1431927604883442
- [16] Small, K. B., Englehart, D. A., & Christman, T. A. (2008). Etching specialty alloys. *Advanced materials & processes*, 33.
- [17] Gleeble 3500 information [Online]. Marzo 2022. <https://www.leeble.com/products/leeble-systems/leeble-3500.html>.
- [18] Kathayat, T. S., Goyal, R. K., Hill, R., & Kyada, T. (2017, April). Optimization of pipe induction bending process parameters. In *ASME India Oil and Gas Pipeline Conference* (Vol. 50763, p. V001T02A004). American Society of Mechanical Engineers. <https://doi.org/10.1115/IOPC2017-2464>
- [19] American Society for Testing and Materials. (2017). ASTM E384: standard test method for microindentation hardness of materials. West Conshohocken: ASTM.
- [20] American Welding society (2017). SFA-5.14/SFA-5.14M: Specification for Nickel and Nickel-Alloy Bare Welding Electrodes and Rods. AWS.
- [21] Wickens, R. Introduction to alloy 625, part 1, part 2 and part 3 [Online]. <https://www.lffgroup.com/>
- [22] Petrzak, P., Kowalski, K., & Blicharski, M. (2016). Analysis of phase transformations in Inconel 625 alloy during annealing. *Acta Phys. Pol. A*, 130(4), 1041-1043. DOI:10.12693/APHYSPOLA.130.1041
- [23] Silva, C. C., De Miranda, H. C., Motta, M. F., Farias, J. P., Afonso, C. R. M., & Ramirez, A. J. (2013). New insight on the solidification path of an alloy 625 weld overlay. *Journal of Materials research and Technology*, 2(3), 228-237. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.02.008>
- [24] American Welding Society. (1966). *Welding Handbook: Vol. 4: Metals and Their Weldability*. American Welding Society.
- [25] Nachpitz, L., Menezes, C. E. B., & Vieira, C. R. T. (2009). Bending of pipes with inconel cladding.
- [26] ASTM G28-02. (2003). Standard Test Methods of Detecting Susceptibility to Intergranular Corrosion in Wrought, Nickel-Rich, Chromium-Bearing Alloys.
- [27] Lindwall, G., Campbell, C. E., Lass, E. A., Zhang, F., Stoudt, M. R., Allen, A. J., & Levine, L. E. (2019). Simulation of TTT curves for additively manufactured Inconel 625. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50(1), 457-467. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4959-7>
- [28] Nissley, N. E. (2006). Intermediate temperature grain boundary embrittlement in nickel-base weld metals (Doctoral dissertation, The Ohio State University).

- [29] Sjöström, J., & Åkesson, H. (2017). Investigation of Ductility Dip at 1000° C in Alloy 617.
- [30] Ramirez, A.J. & Lippold, J.C. High temperature behavior of Ni-base weld metal: Part II – Insight into the mechanism for ductility dip cracking. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing* 380 (2004): 245-258. DOI:10.1016/J.MSEA.2004.03.075
- [31] Cortial, F., Corrieu, J. M., & Vernot-Loier, C. (1994). Heat treatments of weld alloy 625- Influence on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance. *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*, 859-870. DOI: 10.1007/BF02670621
- [32] Zipp, R. D., Dahlberg, P.E. Preparation and Preservation of Fracture Specimens. *ASM Handbook, Volume 12: Fractography*. ASM Handbook Committee, p 72-77
- [33] Alvarães, C. P., Madalena, F. C. A., Souza, L. F. G. D., Jorge, J. C. F., Araújo, L. S., & Mendes, M. C. (2019). Performance of the INCONEL 625 alloy weld overlay obtained by FCAW process. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 24. DOI:10.1590/S1517-707620190001.0627
- [34] Cieslak, M. J. (1991). The welding and solidification metallurgy of alloy 625. Corpus ID: 138279648
- [35] Rozmus-Górnikowska, M., & Blicharski, M. (2015). Microsegregation and precipitates in Inconel 625 arc weld overlay coatings on boiler pipes. *Archives of metallurgy and materials*, 60(4), 2599-2606. DOI:10.1515/amm-2015-0420
- [36] Silva, C. C., Afonso, C. R. M., Ramirez, A. J., Motta, M. F., de Miranda, H. C., & Farias, J. P. (2014). Evaluation of the corrosion resistant weld cladding deposited by the TIG cold wire feed process. In *Materials Science Forum* (Vol. 783, pp. 2822-2827). Trans Tech Publications Ltd. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.2822
- [37] Kou, S. (2003). *Welding metallurgy*. John Wiley & Sons
- [38] Alexandrov, B. T., Lippold, J. C., Sowards, J. W., Hope, A. T., & Saltzmann, D. R. (2013). Fusion boundary microstructure evolution associated with embrittlement of Ni-base alloy overlays applied to carbon steel. *Welding in the World*, 57(1), 39-53. DOI:10.1007/s40194-012-0007-1
- [39] Frei, J., Alexandrov, B. T., & Rethmeier, M. (2018). Low heat input gas metal arc welding for dissimilar metal weld overlays part II: the transition zone. *Welding in the World*, 62(2), 317-324. DOI: 10.1007/s40194-017-0539-5

Apéndice

A1. Distintos ataques metalográficos para muestras con tratamiento térmico

En esta sección se mostrará brevemente las diferencias entre los distintos reactivos para revelar la microestructura del MS de aleación 625. A su vez, se explicará por qué se eligió el reactivo Kalling como el reactivo principal de este trabajo.

En la **Figura A1** se muestra la sección lateral del cladding atacada con distintos reactivos. En la esquina superior derecha de esta figura se observa el ataque con agua regia, como puede verse hay una diferencia muy grande en el ataque entre la pasada 1 (diluida con hierro) y pasada 2. Se hicieron diversas pruebas variando el tiempo de ataque, pero no se llegó a un resultado satisfactorio, se pueden realizar las siguientes observaciones:

- 1) Cuando se revelaba la estructura de la pasada 2, la pasada 1 se sobreatacaba. Ahora bien, cuando en la pasada 1 se revelaba la microestructura, no alcanzaba el tiempo para revelar esta en la pasada 2. Por lo cual, puede concluirse que el agua regia es un reactivo demasiado fuerte para revelar ambas pasadas.
- 2) Con este reactivo no se pudo revelar el borde de grano para ningún tiempo de ataque.

Con respecto al reactivo Kalling también presenta diferencias en el ataque entre ambas pasadas, aunque, en todas las pruebas que se hicieron nunca fue tan notorio como con el agua regia. A su vez, uno de los objetivos fue tratar de estudiar el mecanismo de fisuración, para ello era indispensable revelar el borde de grano en la sección lateral. Este reactivo fue el único que logró revelarlo.

En la esquina superior izquierda de la Figura A1 puede verse uno de los primeros intentos para revelar la estructura con el Kalling. Si bien no se puede apreciar correctamente el borde de grano, con un poco más de práctica, se pudo lograr revelar la microestructura como se muestra en la parte de abajo de esta figura.

En la Figura A 2, se muestra un ejemplo a mayor magnificación entre los diversos ataques probados (agua regia, ácido oxálico y Kalling). Como se dijo anteriormente, el Kalling fue el único que pudo revelar los bordes de grano, por lo menos de la sección lateral, sección donde se analizaron las muestras después de los ensayos Gleeble.

Finalmente, en la Figura A 3, se expone el ataque metalográfico de muestras de cladding que contienen acero. En este caso, debido a que es muy difícil pintar con el esmalte transparente la interfaz del cladding y el acero, quedó una zona descubierta de este susceptible al ataque químico (zona negra). Las manchas rojizas que se ven ocurren cuando el acero es atacado con el Kalling y neutralizado con agua. Para evitarlo es necesario neutralizar con etanol.

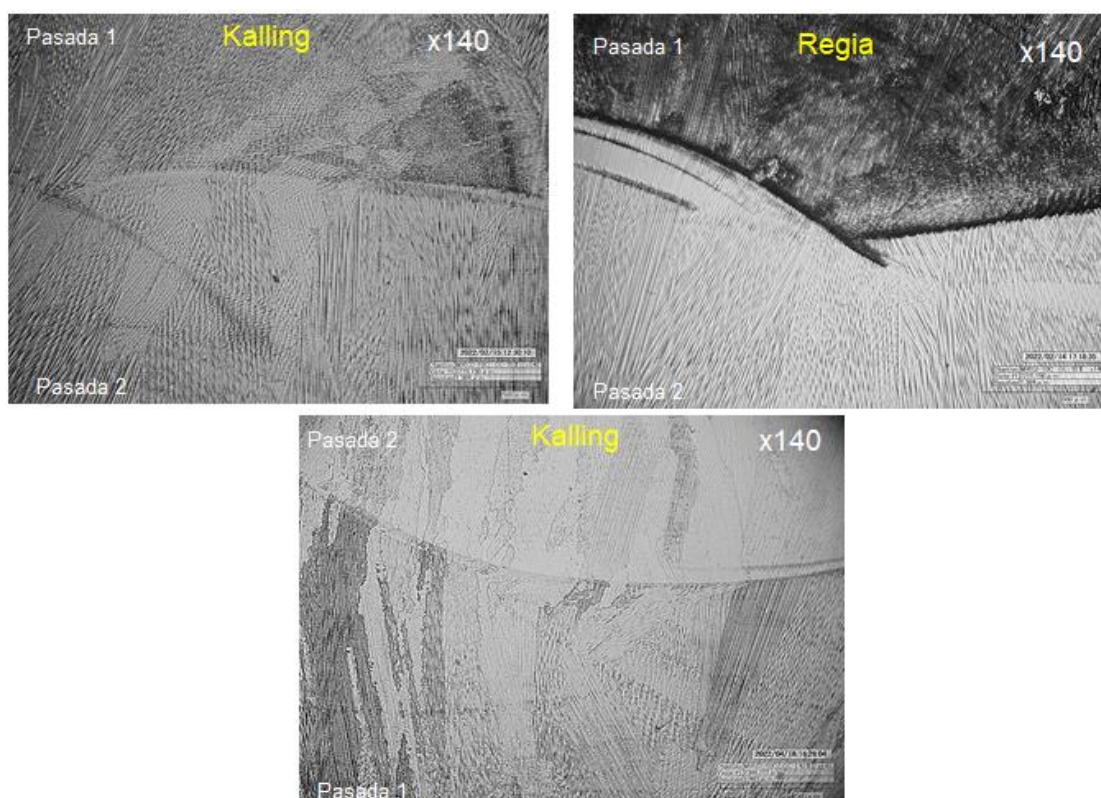


Figura A1: Sección lateral de las muestras con tratamiento térmico, reactivos: Agua regia y Kalling.

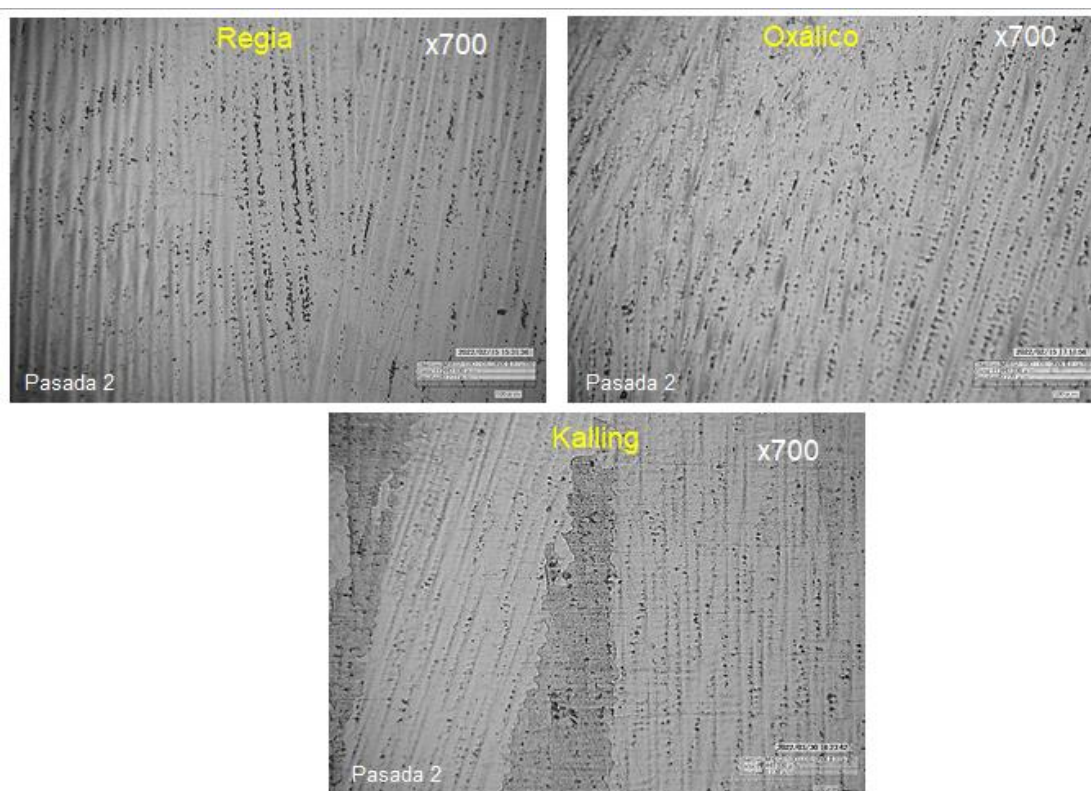


Figura A 2: Sección lateral de las muestras con tratamiento térmico, reactivos: Agua regia, ácido oxálico electrolítico y Kalling.



Figura A 3: Manchas rojizas producidas por neutralizar con agua en vez de etanol el cladding en muestras que contienen acero. Reactivo Kalling.

A2. Problemas para identificar la fisuración luego de los ensayos en Gleeble

Como se dijo anteriormente, se tuvieron problemas para identificar qué muestras presentaban fisuras después de los ensayos en Gleeble. En las observaciones metalográficas del primer set de ensayos, en una muestra que se atacó con el reactivo Kalling, la muestra parecía estar más fisurada y aparecían fisuras nuevas en comparación a la misma pulida a espejo. En este primer set de ensayos se habían clasificado qué muestras estaban fisuradas. No obstante, cuando todas las muestras se atacaron, todas tenían fisuras en menor o mayor medida.

Por lo tanto, se planteó la siguiente experiencia que se divide en cuatro pasos. En la Figura A 4 se muestran 4 micrografías correspondientes a estos, y a una zona seleccionada de la probeta #1. La experiencia se explica como sigue:

Primer paso: Preparar la muestra desde cero. Esto implica, lijar desde lija de tamaño #100 hasta el pulido con paño de 3 μm y atacar la muestra. Así en el paso 1 de la Figura A 4 se pueden ver algunas fisuras intergranulares.

Segundo paso: Pulir la muestra con paño después del ataque, en el paso 2 de esta figura se muestra la micrografía correspondiente. Se observan las mismas fisuras del primer paso.

Tercer paso: Realizar lo mismo que el paso 1 pero sin incluir el ataque después del pulido con paño. En esta etapa las fisuras que estaban antes no aparecen. De hecho, en las observaciones de todo el corte al cual pertenece esta área seleccionada no se observaron fisuras. Es decir, que las fisuras quedan enmascaradas por la preparación metalográfica.

Cuarto paso: Consiste en atacar y pulir a espejo la muestra que se había obtenido en el paso 3. Como puede verse, en el mismo lugar aparecen nuevas fisuras. No obstante, no son las mismas fisuras que se muestran en el paso 1 o 2.

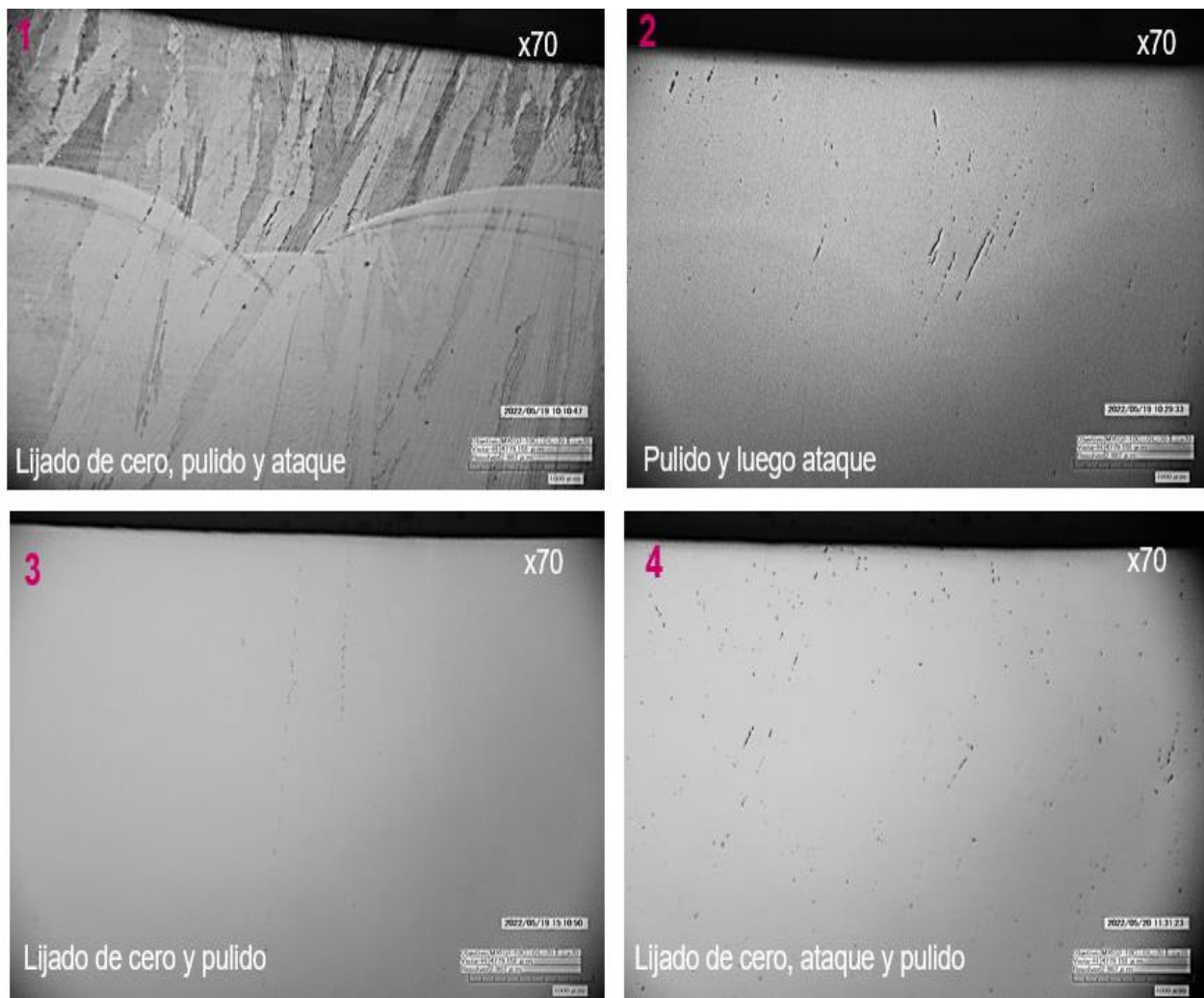


Figura A 4: Secuencia de preparación metalográfica de la experiencia planteada para observar las microfisuras. Muestra #1 ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 7,5 % de deformación).

De lo explicado anteriormente deben hacerse las siguientes observaciones:

- 1) Para el segundo set de probetas ensayados en Gleeble se cambió la forma de preparación metalográfica para la evaluación de las muestras. El cambio consistió en atacar las muestras y después pulir cómo explica el paso 1 y 2.
- 2) Las fisuras generadas en los ensayos en Gleeble son subsuperficiales y muy poco profundas. De hecho, entre el paso 2 y 4 no se observan las mismas fisuras. Debe destacarse que la misma experiencia se realizó en otras áreas seleccionadas, no siempre todas las fisuras quedan enmascaradas en el paso 3. Sin embargo, al realizar el ataque químico, se revelan las fisuras más pequeñas y algunas se ven con más longitud.
- 3) No se encontró una explicación concreta del por qué al preparar las muestras desde lijas #100 hasta el pulido a espejo se enmascaran las fisuras. Un posible razonamiento, es que, al ser tan angostas las fisuras, las lijas de mayor granulometría pueden generar una ligera deformación en la superficie, o mover material en una dirección ocasionando que las fisuras queden tapadas. Por

lo cual, al atacar con el reactivo, esa pequeña zona enmascarada es removida dejando al descubierto las fisuras.

- 4) Para evitar atacar las muestras después del pulido con paño, podrían probarse otros métodos de preparación. Por ejemplo, tratar de pulir con distintos paños sucesivos, es decir, no solo con pasta de diamante de 3 μm , sino, agregar un pulido más de 1 μm y $\frac{1}{2}$ μm . No obstante, esto traería dificultades operatorias, puesto que el laboratorio de preparación metalográfica solo cuenta con un plato con paño de 3 μm . Podría intentarse realizar un pulido electroquímico para ver si las fisuras no se enmascaran. Sin embargo, como el tiempo para realizar este trabajo fue acotado, esta opción no pudo probarse.
- 5) El modo de preparación metalográfica para ver las fisuras debe mejorarse, en principio el método que se explicó en el primer punto fue útil para el segundo set de probetas. No obstante, deja como interrogante cuál sería el método para hacer la evaluación en la planta de producción. Si bien la evaluación la realizan por metalografía, si se llegasen a generar fisuras durante el proceso, las mismas podrían estar enmascaradas, especialmente las más pequeñas. Esto, aunque es una hipótesis, podría explicar porque en planta no se han observado fisuras relacionadas al volumen del cladding (si las fisuras generadas entre la interfaz y el acero), y solo se han observado este tipo de fisuras después de los ensayos en Gleeble.

A3. Homogeneización del metal de soldadura

Los tratamientos térmicos post soldadura (PWHT) usualmente son requeridos para eliminar los gradientes de concentración en el MS en orden de restaurar la resistencia a la corrosión. El tiempo y temperatura de los PWHT pueden estimarse usando ecuaciones de difusión. Kattamis y Flemings desarrollaron uno de los modelos más simples para fundiciones (pero que puede usarse para soldaduras) que describe cómo cambia el gradiente de concentración con el tiempo (t) y posición (x) durante la homogeneización, para desarrollar esta expresión asumen que la microsegregación de la solidificación sigue un patrón sinusoidal, esto se presenta en la ecuación A.1 [5].

$$C(x, t) = C' + (C_{max} - C') \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{4\pi^2 D t}{\lambda^2}\right) \quad (\text{Ec A.1})$$

Donde $C(x, t)$ es la concentración del elemento de interés en cualquier posición y tiempo, C' es la concentración media dentro del gradiente, l es la longitud del gradiente de concentración, C_{max} es la máxima concentración hallada en el gradiente, D es el coeficiente de difusión del elemento de interés y λ es el espaciado dendrítico. En estos casos es útil definir el coeficiente llamado índice de segregación residual (δ) como la ecuación A.2 [5].

$$\delta = \frac{C_M - C_m}{C_M^0 - C_m^0} \quad (\text{Ec A.2})$$

Donde C_M^0 y C_m^0 son los valores iniciales máximo y mínimo de concentración en las zonas interdendríticas y los núcleos dendríticos respectivamente, C_M y C_m son las concentraciones en los mismos lugares después de cierto tiempo durante el PWHT.

El valor de δ inicialmente es uno, a medida que el PWHT progresa y la homogeneización es mayor este valor tiende a cero. Los valores de CM y Cm se pueden estimar por medio de la ecuación A.1, insertando el valor de posición en esta última para las zonas interdendríticas para CM (cuando $x=3l/2$) y para las zonas dendríticas Cm (cuando $x=l/2$) y combinando con la ecuación A.2, se obtiene una expresión para el índice de segregación residual (Ec A.3).

Esta ecuación es útil para estimar la temperatura y el tiempo del PWHT para lograr cierta homogeneización [5]:

$$\delta \propto \exp\left(\frac{-4\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right) \quad (\text{Ec A.3})$$

En la Figura A 5 se puede ver una línea de escaneo realizada por EDS transversal a las dendritas para estudiar la variación de composición a través de la estructura de solidificación. Aunque, como puede verse la variación no es exactamente sinusoidal, los elementos presentan algunos picos y valles a través de la estructura dendrítica, con lo cual, como primera aproximación se utilizará la ecuación A.1. En particular, los picos abruptos en Nb y Mo son debidos a que pasan a través de los precipitados.

El elemento que se utilizó para los cálculos de homogeneización fue el Nb, puesto que este tiende a ubicarse en mayores proporciones en las zonas interdendríticas. Para estimar el coeficiente de difusión a cierta temperatura se utilizó la ecuación de Arrhenius (Ec. A.4) con el valor de $D_0=7.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ y energía de activación $E_A=264 \text{ kJ/mol}$ [5]. A su vez, en el cálculo se utilizó el valor de espaciado dendrítico de $12 \text{ }\mu\text{m}$.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ec A.4})$$

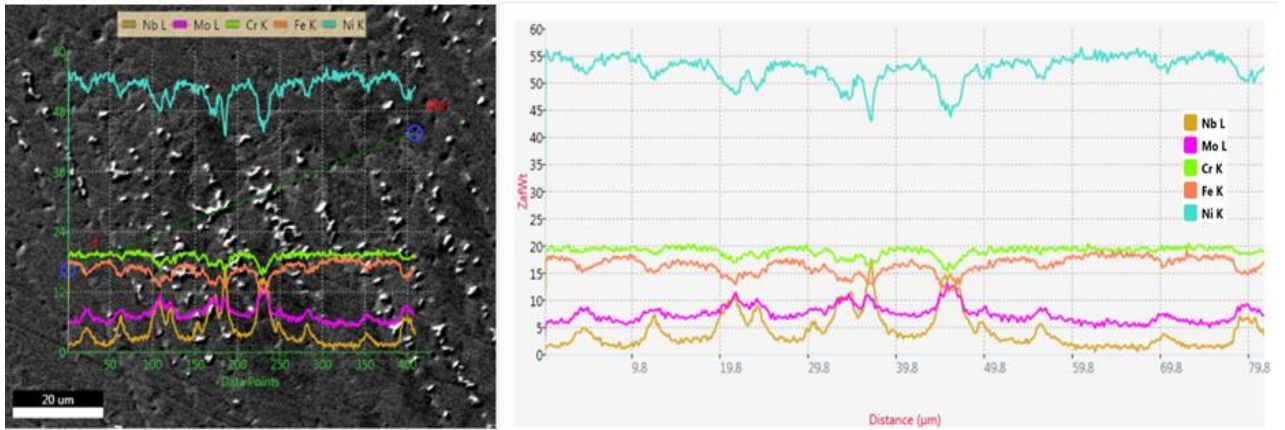


Figura A 5: Línea de escaneo realizada por EDS a través de las dendritas en la condición como soldado.

De esta manera en la Figura A 6 pueden verse los cálculos obtenidos para el índice de segregación residual para el Nb. En la línea a trazos se muestran el tiempo y el valor para este índice para el caso del tratamiento térmico de solubilización (TT) aplicado al cladding. Como se observa, el índice de segregación residual va disminuyendo con el tiempo, sin embargo, la temperatura o el tiempo no son suficientes para lograr una completa homogeneización en la estructura dendrítica. Esto es una

justificación del por qué se observa todavía segregación en las muestras aún después del TT, pero menor que la condición como soldado.

Finalmente, estos cálculos servirían para estimar de manera muy aproximada cuál sería el tiempo y temperatura adecuada para lograr una completa disolución de los precipitados, puesto que es razonable pensar que para que ocurra esto, se debe homogeneizar completamente la microestructura.

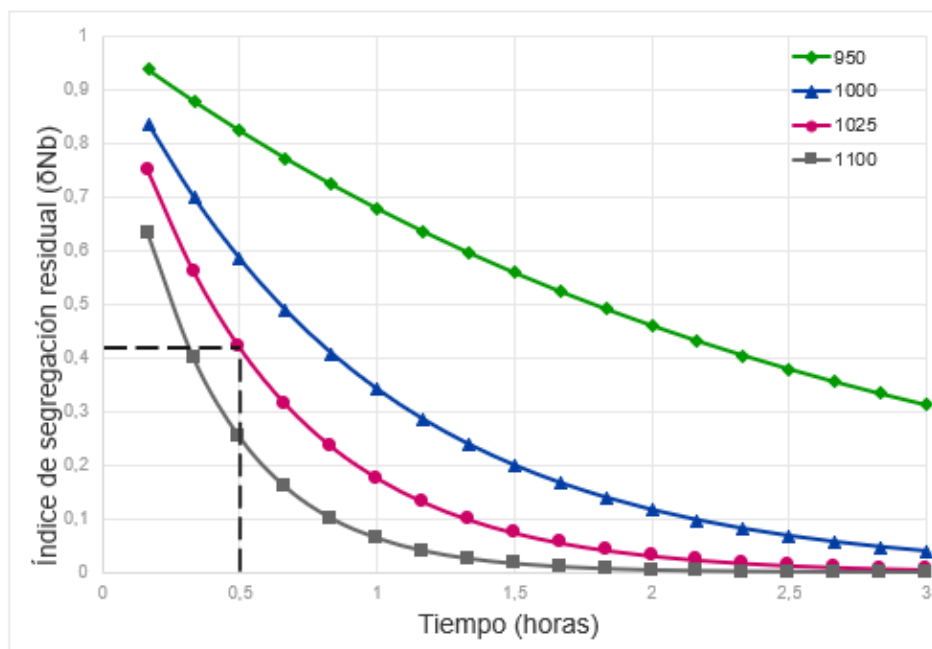


Figura A 6: Cálculo del índice de segregación residual para el Nb variando el tiempo y temperatura del TT.