





FACULTAT DE QUÍMICA

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica

*Programa de doctorat / Bienni*

Tecnologia de Materials / 2000-2002

*Títol*

Modelització del nivell de ferrita  $\delta$  (FN)  
als acers inoxidable austenítics sotmesos  
a fusió per arc elèctric

*Memòria presentada per*

María Asunción Valiente Bermejo

*Per optar al grau de doctora per la Universitat de Barcelona*

*Directors*

Dr. Pere Molera i Solà

Dra. Núria Llorca i Isern

Maig 2010





## RESUM

Aquest estudi mostra els resultats experimentals obtinguts en analitzar el nivell de ferrita  $\delta$  residual en condicions de velocitat de refredament per arc elèctric, així com els resultats de la determinació experimental de la ràtio crítica  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  en la que es produeix la transició entre els modes de solidificació primaris [AF] i [FA]. Per això s'han preparat dues sèries de mostres d'acers inoxidables austenítics mitjançant forn de refusió amb arc elèctric, de manera que s'han mantingut els nivells d'aliatge constants  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})=30\%$  i  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})=40\%$  i s'ha anat variant la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  entre 1.22 i 2.00 a cada sèrie.

De forma complementària s'ha validat la metodologia emprada, determinant experimentalment l'ordre de magnitud de les velocitats de refredament a les que s'ha sotmès el metall, quantificant les variacions de composició química experimentades pel material en ser refós per arc elèctric i optimitzant el procediment experimental en la preparació de mostres per arc elèctric en forn d'atmosfera inert.

Els resultats obtinguts han permès determinar la importància de les variables  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  i  $(Cr_{eq}/Ni_{eq})$  en la microestructura dels acers inoxidables austenítics, de manera que s'ha modelitzat el nivell de ferrita  $\delta$  en funció d'aquestes dues variables. A partir d'aquest model establert pels inoxidables austenítics fosos en les condicions marcades per l'arc elèctric, només coneixent la composició química del material es pot aconseguir predir el nivell de ferrita diferint de l'experimental entre (-1.11,+3.13) FN amb una fiabilitat del 95%. La informació obtinguda en aquest estudi sobre l'evolució microestructural de les mostres en funció de la composició química en les condicions de fusió per arc elèctric, pot ser de molta utilitat en el camp de la soldadura, donat que aporta una informació complementària al diagrama de fases Fe-Cr-Ni.

## ABSTRACT

This research showed the experimental results obtained when analysing the level of residual  $\delta$  ferrite under electric arc cooling rate conditions. Results in the experimental determination of the  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  critical ratio at which the transition between [AF] and [FA] primary solidification modes are also depicted. With this aim, two series of austenitic stainless steel samples have been prepared using an arc electric remelting furnace, keeping the alloying level constant at  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})=30\%$  and  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})=40\%$  and increasing the  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  ratio from 1.22 up to 2.00 in each series.

Additionally, the methodology used has been validated experimentally, establishing the order of magnitude of the cooling rates followed by the metal, assessing the variations in chemical compositions experienced by the materials while being remelted by electric arc and optimizing the experimental procedure for samples preparation using arc electric remelting furnace under inert gas protection.

The results obtained have led to the importance of the variables  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  and  $(Cr_{eq}/Ni_{eq})$  in the microstructure of austenitic stainless steels, and a model for the  $\delta$  ferrite content has been proposed according to both variables. As a consequence of the modelling established for austenitic stainless steels, melted and solidified according to electric arc conditions, it is possible to forecast the level of  $\delta$  ferrite within a 95% reliability between  $(-1.11,+3.13)FN$  just considering the chemical composition of the alloy. The information provided in this research regarding the microstructural evolution of the samples in terms of the chemical composition under electric arc melting and cooling conditions can be helpful in the welding industry, as it provides complementary information to the Fe-Cr-Ni phase diagram.

*A l'Enrique, pel seu amor i suport incondicionals, pel seu sacrifici i comprensió, perquè sense ell aquesta aventura només hagués estat ciència ficció.*

## AGRAÏMENTS

El més sincer dels agraïments pels meus tutors, el Dr. Pere Molera i la Dra. Núria Llorca perquè sense el seu encoratjament incondicional, la seva guia i paciència, aquest projecte no hagués estat possible.

Estic profunda i molt especialment agraïda a Mr. Adam Marshall (Chief Metallurgist) i al Dr. Zhuyao Zhang (R&D Director) de METRODE PRODUCTS LTD, per donar-me l'oportunitat de desenvolupar la meva recerca a la seva empresa, per permetre'm passar 4 estius al seu departament tècnic i així intentar aprendre una miqueta del seu bast coneixement en la metal·lúrgia dels acers inoxidable. Gràcies a ells pel seu continu suport en l'aprovisionament de materials i recursos, i com no, per la seva inestimable cooperació i amabilitat durant tots aquests anys.

La meva gratitud a tot l'equip humà de METRODE PRODUCT LTD, a Mr. Alan Jones per la seva bona predisposició sempre a ajudar, a l'entranyable Carmen Knight per preocupar-se que a la meva dieta anglesa no li faltés la fruita i per sorprendre'm sempre amb alguna escapada ràpida a Londres aprofitant les poquetes estones lliures. Gràcies també a Mrs. Ruth Jones per ensenyar-me nous *idioms* i pel seu ajut amb la logística de la meva estança, i a Peter, responsable de la *welding bay* per ensenyar-me els secrets més ben guardats sobre la manipulació del forn, i per facilitar-me tot l'equipament necessari per la meva seguretat i el meu treball experimental. Mil gràcies també a Mr. Graham Holloway per compartir el seu despatx amb mi durant totes les meves visites, i com no, a Mr. Barrie Kyte i a Mike pel seu inestimable ajut amb les anàlisis químiques. Gràcies també a Mark, Diana, Patricia... no vull deixar-me ningú, us agraeixo a tots de tot cor la vostra hospitalitat, m'heu fet sentir com a casa.

Gràcies també a l'Esther Vilalta del Dpt. Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la UB per les seves indicacions durant la preparació metal·logràfica, i als Serveis Científicotècnics (SCT-UB), molt especialment a l'Eva Prats per la seva paciència, amabilitat i ajut durant les llargues jornades amb el Leica, i com no al Fèlix Mata per la seva simpatia.

La meva gratitud per la Dra. Anna Julià del Dpt. Física Fonamental de la UB, per proporcionar-me desinteressadament una mostra del seu ferrofluid 230300-135-3. Així mateix agraeixo a Mrs. Vanessa Rene de FERROTEC la seva generositat en posar a la meva disposició una mostra del seu ferrofluid EMG 911.

La meva gratitud també al Dr. John M. Vitek de l'Oak Ridge National Laboratory per facilitar-me l'eina de càlcul de la seva xarxa neuronal FNN-1999.

Vull donar les gràcies també als meus companys de departament, a l'Antonio Molina per la seva generositat permetent-me utilitzar la seva cambra de boira salina durant el DEA i pel seu encoratjament durant els cursos de doctorat. Gràcies també a tots els companys de departament amb els que he coincidit durant tots aquests anys, molt especialment en David, la Ramona, l'Íngrid, l'Albert i la Désirée, per la seva companyia i la seva predisposició sempre a fer un cop de ma.

Moltes gràcies a l'equip d'INOSOL, S.L per la seva inestimable col·laboració en l'experiència de la refusió amb GTAW manual.

Gràcies també a l'Alejandro Sanz i a l'Enrique Sanz per la seva excel·lent predisposició i per la seva comprensió vers aquest projecte durant els meus anys de treball a CODESOL.

Aquest recopilatori d'agraïments no seria complet ni just si no agrais de tot cor els ànims de tots els amics i familiars que m'han animat a seguir endavant. Mil gràcies a l'Ana i l'Enrique pel seu suport. Gràcies al Salva i família, a la Lourdes, Manel i família, pel seu recolzament i la seva amistat.

Gràcies al meu petit gran Luís, pels seus esforços informàtics i per totes les estones que ha estat "cuinant" com es podrien representar gràficament les "galletes"!!

Gràcies a la meva estimadíssima Montse *schwester* pel seu encoratjament les 24 hores al dia els 365 dies de l'any.

Gràcies al pare i a la mare. No hi haurà mai paraules suficients per donar-vos les gràcies ni per compensar-vos pels vostres anys d'esforços i d'amor incondicional. Gràcies pel vostre alè i pel vostre exemple tots aquests anys.

# ÍNDEX

<b>OBJECTIUS .....</b>	<b>1</b>
<b>1-INTRODUCCIÓ .....</b>	<b>3</b>
1.1. Soldatge .....	3
1.1.1. Classificació dels processos de soldatge.....	4
1.1.2. GTAW: Soldatge per arc elèctric amb gas inert i elèctrode de tungstè.....	7
1.1.3. Simulació de la soldadura per arc elèctric mitjançant forn de refusió per arc elèctric .....	9
1.2. Acers inoxidable i modes de solidificació dels acers inoxidable austenítics .....	12
1.2.1. Acers inoxidable : definició i classificació .....	12
1.2.2. Coeficients $Cr_{eq}$ i $Ni_{eq}$ .....	16
1.2.3. Solidificació: conceptes bàsics .....	18
1.2.4. Solidificació dels acers inoxidable austenítics.....	21
1.2.5. Transició entre modes de solidificació [AF] i [FA] .....	42
1.2.6. Relació entre velocitat de refredament i modes de solidificació dels acers inoxidable austenítics.....	43
1.3. Determinació experimental i predicció del contingut de ferrita $\delta$ als acers inoxidable.....	46
1.3.1. Predicció i determinació del contingut de ferrita $\delta$ : evolució històrica .....	47
1.3.2. Principals mètodes per a la predicció i la determinació del contingut de ferrita $\delta$ actualment. Àmbit d'aplicació i limitacions.....	61
1.3.3. Altres mètodes .....	65
1.4. Bibliografia.....	67
<b>2-MATERIALS I METODOLOGIA .....</b>	<b>82</b>
2.1. Material base.....	82
2.2. Equipament .....	83
2.3. Metodologia.....	85
2.3.1- Elaboració de les mostres .....	85
2.3.1.1- Descripció de l'operativa.....	86
2.3.1.2- Disseny d'experiments en funció de la composició .....	87
2.3.2- Soldatge GTAW.....	92
2.3.3- Determinació experimental del nivell de ferrita $\delta$ (FN) .....	93
2.3.4- Preparació metal·logràfica .....	95

2.4. Tècniques de caracterització .....	95
2.4.1- Determinació magnètica del nivell de ferrita $\delta$ .....	95
2.4.2- Microscòpia i microanàlisi .....	96
2.4.2.1- Microscòpia òptica .....	96
2.4.2.2-Microscòpia electrònica de rastreig (SEM) acoblada a microanàlisi per espectrometria de dispersió energètica de raigs X (EDS) .....	96
2.4.3- Espectrometria de masses (MS).....	97
2.5. Bibliografia.....	98

### **3-RESULTATS EXPERIMENTALS I DISCUSSIÓ ..... 99**

3.1. Validació del mètode de simulació.....	99
3.1.1- Validació del procediment per l'elaboració de les mostres.....	99
3.1.1.1- Notes pràctiques al procediment E1306-94 establert per l'ASTM.....	100
3.1.1.2- Preparació de les sèries de mostres.....	100
3.1.1.3- Resultats i discussió.....	102
3.1.1.4- Conclusions .....	108
3.1.1.5- Proposta de revisió de l'estàndard ASTM E1306-94.....	108
3.1.1.6- ASTM E1306-07: nova revisió de l'estàndard E1306-94 .....	109
3.1.2- Determinació de la velocitat de refredament.....	111
3.1.2.1- Determinació del temps de refredament de les mostres al forn.....	112
3.1.2.2- Primera aproximació al càlcul de la $V_R$ .....	113
3.1.2.3- Càlcul indirecte de la $V_R$ : Relació entre $V_R$ i la distància entre braços de dendrita .....	115
3.1.2.4- Altres mètodes per a la determinació de la $V_R$ .....	118
3.1.2.5- Eficiència de l'arc elèctric.....	118
3.1.2.6- Velocitat de refredament ( $V_R$ ) de les refusions amb GTAW comercial.....	125
3.1.3- Anàlisi química .....	129
3.1.3.1- Anàlisi i interpretació dels resultats .....	134
3.1.3.2- Error associat a l'espectròmetre .....	144

3.2. Caracterització de les mostres.....	146
3.2.1- Determinació experimental del nivell de ferrita $\delta$ i predicció mitjançant modelització matemàtica.....	146
3.2.1.1- Modelització matemàtica: expressió general del nivell de ferrita $\delta$ en funció de la composició química .....	152
3.2.1.2- Validació de la funció polinòmica general.....	157
3.2.1.3- Validació de la funció polinòmica general pel cas de les soldadures GTAW comercials .....	166
3.2.2- Caracterització microestructural.....	169
3.2.2.1- Selecció del reactiu metal·logràfic.....	169
3.2.2.2- Microestructures i modes de solidificació primaris .....	184
3.2.2.3- Discussió : transició modes de solidificació [AF] i [FA].....	198
3.3. Bibliografia.....	201

## **4-CONCLUSIONS..... 207**

## **5-ANNEXOS.....211**

Annex 1: Certificats d'anàlisi absoluta de les varetes

Annex 2: Comunicació de la revisió i modificació de l'estàndard ASTM E1306-94 en ASTM E1306-07

Annex 3: Mapes de ferrita

Annex 4: Taules valor promig de FN per zones

Annex 5: Captures de l'animació amb la comparativa del nivell de FN promig per cel·la entre ambdues sèries

Annex 6: Caracterització matemàtica de la funció general





## OBJECTIUS

Conèixer el nivell de ferrita  $\delta$  present als acers inoxidable austenítics és important en moltes aplicacions, ja que la seva possible transformació a fase sigma  $\sigma$  fràgil pot afectar les propietats del material. Tanmateix és vital conèixer-la en el camp tècnic de la soldadura, donat que propietats tan importants com la soldabilitat, la tenacitat a baixa temperatura i la resistència a la corrosió hi estan directament relacionades. Són clars exemples l'inoxidable Uddelholm 904L amb molt bona resistència a la corrosió front àcids com el fosfòric i el sulfúric i front l'ambient salí, però que en experimentar la solidificació i refredament característics de la soldadura presenta una microestructura totalment austenítica amb absència de ferrita  $\delta$ , fet que fa el procés molt susceptible a la fissuració en calent. Un altre exemple de la importància del control del nivell de ferrita  $\delta$  (expressat com a FN) el trobem en la construcció de tancs per l'emmagatzemament de gas natural líquid (LNG). En aquest cas la soldadura del material base AISI 304L ha d'estar sotmesa a condicions de criogènia i s'ha d'emprar material d'aportació tipus AWS 308L amb control del nivell de ferrita entre 2 i 5 FN. S'ha demostrat que un nivell superior de ferrita  $\delta$  fa disminuir la tenacitat a baixa temperatura del material soldat. En altres projectes es poden combinar alhora els avantatges d'un alt nivell de ferrita  $\delta$  amb els d'un baix nivell de ferrita  $\delta$ , per exemple si s'ha de partir d'un acer al carboni, més econòmic que un acer inoxidable i després aconseguir a base de recàrregues, obtenir una superfície de material AISI 317L amb ferrita entre 3 i 8 FN resistent a la corrosió per picadures en ambient marí, es pot aconseguir fent les primeres passades sobre l'acer al carboni emprant inoxidable AWS 309L, que degut al seu nivell de ferrita entre 8 i 20 FN presenta una gran tolerància a la dilució amb l'acer al carboni i després realitzar les passades finals amb inoxidable 317L.

Aquests exemples fan entendre com d'important és en el camp de la soldadura la predicció o la modelització del nivell de ferrita dels inoxidables soldats, per tal de poder tenir una aproximació del nivell de ferrita final en un projecte abans d'iniciar-lo. Es va plantejar així l'objectiu principal d'aquest estudi, concretant-se en trobar una expressió analítica general que pugui emprar-se per a predir a partir de la seva composició química, el nivell de ferrita  $\delta$  dels acers inoxidables austenítics soldats per arc elèctric amb gas inert i elèctrode de tungstè (GTAW).

El segon objectiu es va centrar en la determinació experimental de la relació o ràtio crítica  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  en la que es produeix la transició entre la solidificació primària austenítica ( $\gamma$ ) i la solidificació primària ferrítica ( $\delta$ ) en el rang de mostres preparades. Al llarg de la història dels inoxidables, diversos autors han relacionat la composició de l'inoxidable amb la transició entre els modes de solidificació, i es tractaria a partir de l'estudi microscòpic de les mostres, de determinar el valor crític experimental i comparar-lo amb els valors crítics obtinguts per altres investigadors.

Altres objectius de la present recerca són la validació d'un procediment estandarditzat per la preparació de mostres de metall soldat, la constatació de la influència de la velocitat de refredament en la microestructura i en els modes de solidificació i, finalment, la constatació de la vaporització i segregació dels elements d'aliatge durant la fusió per arc elèctric.

# 1-INTRODUCCIÓ

Al llarg d'aquest primer capítol es presenten molt breument els processos de soldatge en general i el soldatge per arc elèctric amb gas inert i elèctrode de tungstè (GTAW) en particular, així com els avantatges de la simulació que es pot fer del procés anterior mitjançant refusió per arc elèctric en forn d'atmosfera inert. És essencial en aquesta introducció posar en antecedents i contextualitzar la recerca portada a terme, per aquest motiu es descriuen els conceptes clau relacionats amb la solidificació dels acers inoxidable austenítics i es presenta l'evolució històrica fins a l'actualitat dels mètodes de càlcul i de determinació de la ferrita  $\delta$  en aquests aliatges.

## 1.1. Soldatge

El soldatge és una de les tecnologies d'unió entre materials, junt amb els adhesius i les unions mecàniques. Tot i que es poden realitzar soldadures de materials plàstics, al llarg d'aquest estudi el terme s'aplicarà sempre al cas de materials metàl·lics.

El soldatge com a tècnica de conformació, ens ha de permetre obtenir una continuïtat física entre les parts a unir. A qualsevol soldadura designem com a material base aquell que s'ha d'unir i com material d'aportació o consumible, aquell que es pot emprar durant el procés per introduir-lo en el sistema i formar part de la unió.

Segons el Manual de Terminologia publicat per AENOR com a norma UNE 14100 es defineix el soldatge com : *“Acció de realitzar una soldadura. Procés d'unió que origina la coalescència de materials escalfant-los a la temperatura adient, amb o sense aplicació de pressió, o per l'aplicació de pressió únicament i amb o sense l'ús de material d'aportació.”*

Els processos de soldatge varen iniciar un lent camí cap a la seva evolució a partir del segle XIX. Fins llavors, l'únic mètode de soldatge metàl·lic conegut fou la forja, com demostra la Columna de Delhi, de 7 metres d'alçada i d'unes 6 Tm de pes, construïda fa uns 1600 anys en honor al déu hindú Vishnu [1]. L'any 1801 Humphrey Davy va descobrir com generar un arc elèctric, però no va ser fins l'any 1865 que Wilde va aplicar el fenomen físic en el soldatge de peces de ferro. Realment no va ser fins el segle XX quan la I y la II Guerres Mundials van estimular la necessitat d'evolucionar en el terreny de la soldadura per tal d'innovar en la construcció de vaixells principalment. Els primers processos de soldadura per arc en desenvolupar-se van ser els protegits per un fundent, com el SMAW (elèctrode revestit) i el SAW (arc submergit), i no va ser fins finals dels anys 1930 quan es van començar a desenvolupar els processos de soldadura per arc amb protecció gasosa (GTAW i GMAW) que permetien, a diferència dels anteriors, el soldatge de materials reactius com l'alumini i el magnesi i que van guanyar terreny a partir dels anys 1950 [2]. A partir dels anys 1960 la tendència de la soldadura ha

estat evolucionar en quant a dissenyar consumibles per nous aliatges, i en fer que els generadors de soldadura incorporin l'electrònica de manera que cada vegada siguin més portables. Així mateix ha estat a partir dels anys 1980 i 1990 quan altres tècniques com el soldatge làser (LBW) i el feix d'electrons (EBW) s'incorporen en aplicacions de soldadura especialitzades.

### 1.1.1- Classificació dels processos de soldatge

Per classificar els processos de soldatge [3] es poden seguir diferents criteris, tanmateix el darrerament més acceptat internacionalment és el de l'existència o no de fase líquida (fusió) entre el material base i el material d'aportació durant el procés. D'aquesta manera es poden establir tres grans blocs de processos :

#### a) *Soldatge en estat sòlid*

Durant el procés no es produeix fase líquida ni al material base ni al material d'aportació en el cas que aquest sigui emprat.

#### b) *Soldatge fort i tou*

Es produeix fase líquida només del material d'aportació emprat, però en cap cas es fon el material base.

La diferència entre el soldatge fort i el soldatge tou està únicament en la temperatura de fusió dels materials d'aportació. Al cas del soldatge fort els consumibles tenen un punt de fusió superior als 450°C i al cas del soldatge tou el punt de fusió és inferior als 450°C.

#### c) *Soldatge per fusió*

Es produeix fase líquida durant el procés, ja sigui del material base o del material base i del material d'aportació en el cas que aquest sigui emprat.

A partir d'aquest primer criteri, la classificació continua tenint en compte seqüencialment els següents criteris :

- el tipus d'energia emprada (elèctrica, química, radiació, mecànica)
- la font d'energia (arc, resistència, inducció, flama, fricció, ultrasons)
- la presència o no d'esforç mecànic (pressió, explosió, pressió i deformació)
- el tipus de protecció (gas, buit, flux fonent)

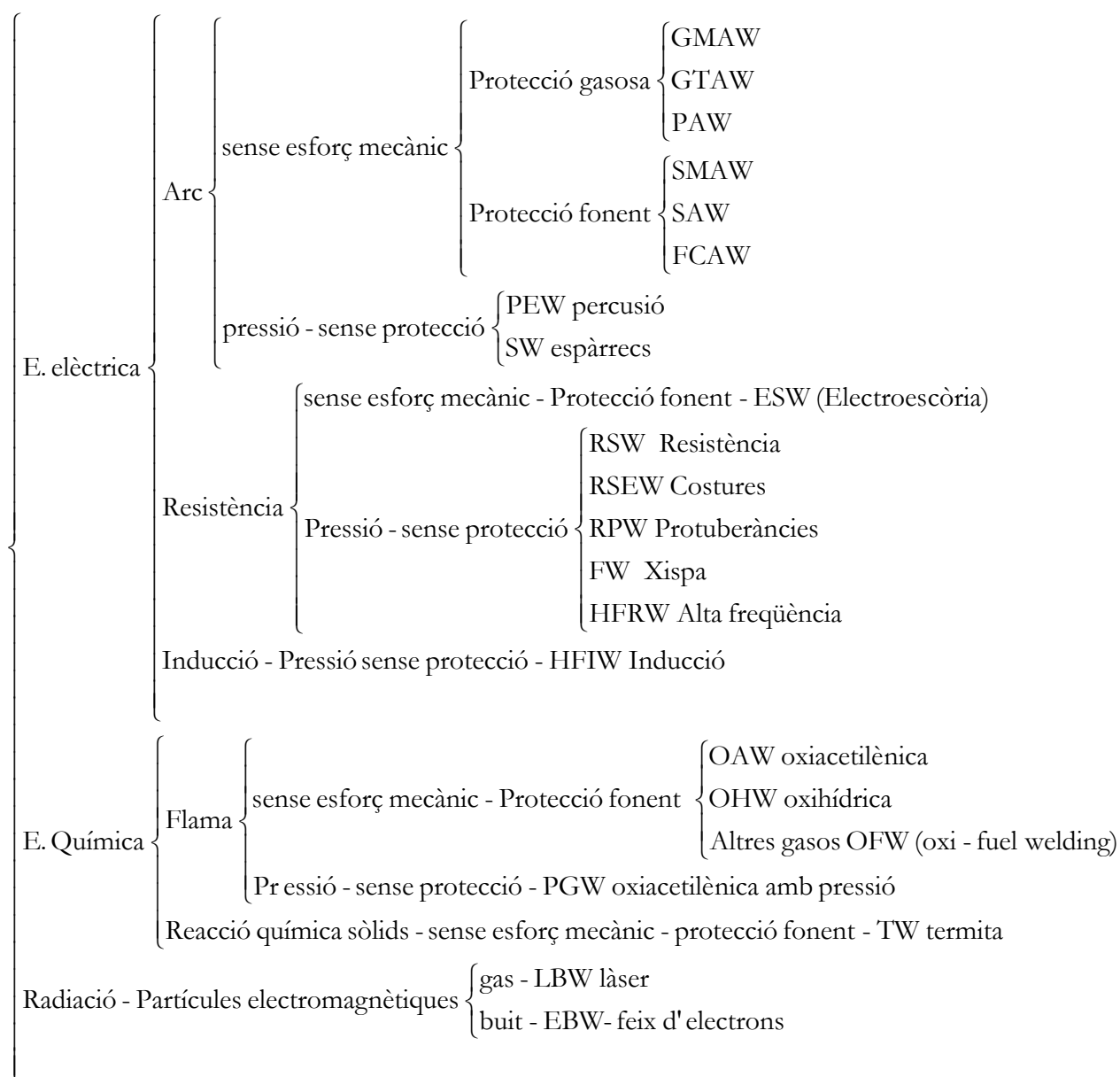
A la *taula 1.1* es troben llistats els acrònims dels principals processos de soldatge en estat sòlid i de soldatge fort i tou, classificats d'acord amb els criteris anteriors. De la mateixa manera la *taula 1.2* detalla la classificació dels processos de soldatge per fusió.

Industrialment els processos de soldatge per fusió són els més estesos, i entre aquests, els més emprats són els d'arc elèctric amb protecció gasosa i fonent. L'elecció d'un o altre tipus de procés de soldatge industrialment depèn de múltiples variables, tals com la soldabilitat dels materials a unir (per exemple el soldatge per fusió mitjançant arc elèctric entre l'alumini i un acer al carboni és inviable per la formació de compostos intermetàl·lics fràgils), la geometria i la mida de les peces a unir (no és el mateix planificar la soldadura d'una biga que d'un component d'una placa electrònica), el lloc on s'ha de realitzar la unió (si es tracta de treball de taller o unions en camp), els recursos disponibles (equipament i operaris), la productivitat requerida i el pressupost del que es disposa.

Taula 1.1- Classificació dels processos de soldatge en estat sòlid i soldatge fort i tou

Estat sòlid	{	HPW pressió en calent (protecció gas - pressió i deformació - E. elèctrica)
		HPW pressió en calent (protecció buit - pressió i deformació - E. elèctrica)
		FOW forja (pressió i deformació - E. elèctrica)
		ROW laminació (pressió i deformació - E. elèctrica)
		DFW difusió (protecció gas o buit - pressió - E. elèctrica)
		EXW explosió (E. química)
		FRW fricció ( pressió i deformació - fricció - E. mecànica)
		USW ultrasons (pressió - fricció - E. mecànica)
		CW en fred (pressió i deformació - E. mecànica)
Fort i tou	{	RB (fort per resistència)/RS (tou per resistència) - protecció : fonent, pressió, resistència, E. elèctrica
		DB (fort per immersió)/DS (tou per immersió) - protecció : fonent, resistència, E. elèctrica
		IB (fort per inducció)/IS (tou per inducció) - protecció : gas, fonent o buit, pressió, inducció, E. elèctr.
		FB (fort en forn)/FS (tou en forn) - protecció : gas, fonent o buit, radiació, E. elèctrica
		DB/DS - protecció : fonent, flama, E. química
		TB (fort per soplet) /TS (tou per soplet) - protecció : fonent, flama, E. química
		FB/FS- protecció : fonent o gas, radiació, E. química
		US tova per ultrasons ( pressió, ultrasons, E. mecànica)

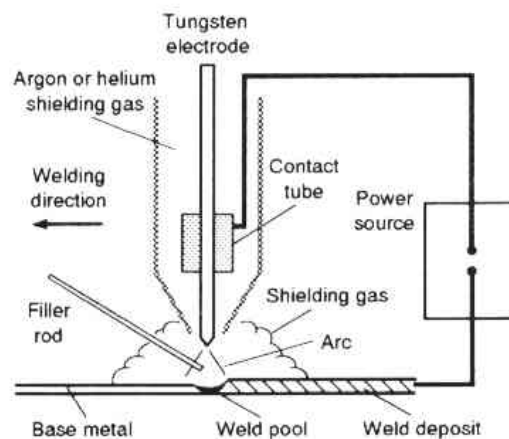
Taula 1.2- Classificació dels processos de soldatge per fusió



### 1.1.2- GTAW: Soldatge per arc elèctric amb gas inert i elèctrode de tungstè

GTAW és l'acrònim americà de *Gas Tungsten Arc Welding*, també conegut a Europa com a procés TIG *Tungsten Inert Gas*.

L'energia necessària per la fusió del metall base i del metall d'aportació o consumible (en el cas d'emprar-lo) prové de l'arc elèctric que s'estableix entre la peça metàl·lica a ser soldada i un elèctrode no consumible de tungstè. El bany de fusió està protegit per un gas inert (que no reacciona químicament amb el metall fos). A Europa majoritàriament s'utilitza argó i a Amèrica principalment heli per qüestions econòmiques. La funció del gas inert, a banda d'actuar com a protector del bany de fusió front l'oxigen i el nitrogen atmosfèrics, és també la de servir de base per generar l'arc elèctric, donat que és el pas de corrent elèctric a través de la columna de gas inert el que produeix la ionització del gas fins l'estat plasma. La *figura 1.1* presenta un esquema amb els components bàsics de l'equipament GTAW.



*Fig. 1.1-* Esquema components equipament GTAW [4]

L'equipament ha d'incloure un generador (DC pel cas del soldatge d'acers al carboni o acers inoxidable, o bé ACDC equipat amb alta freqüència pel cas del soldatge d'aluminis i aliatges de magnesi), una pinça massa en el pol (+) del generador per tal de connectar elèctricament el generador al metall base, una torxa connectada al pol (-) del generador i equipada amb el corresponent elèctrode de tungstè, per tal de tancar el circuit i iniciar-se l'arc elèctric. Amb aquesta polaritat directa s'aconsegueix una major penetració en el material i un bany de fusió més estret, però invertint la polaritat es pot aconseguir menor penetració però un bany de fusió més ample, tal i com es mostra a la *figura 1.2*.



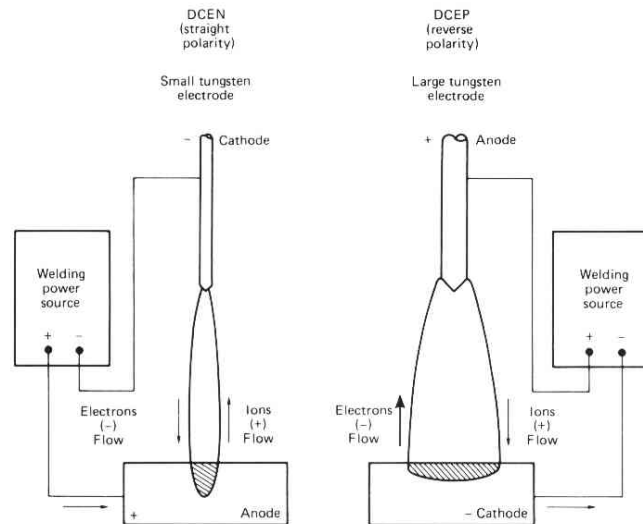


Fig. 1.2- Efecte de la polaritat en el bany de fusió GTAW amb generadors DC [4]

El metall d'aportació que es sol emprar pel cas del soldatge GTAW manual, és en forma de varetes d'un metre de longitud, tot i que en casos d'aplicacions concretes semi automatitzades com el de la soldadura orbital, es sol emprar el metall d'aportació en format de mini bobines, com per exemple al cas de les soldadures tub a placa en la conformació dels bescanviadors de calor.

Els elèctrodes de tungstè es comercialitzen purs pel soldatge de l'alumini, però per la resta de materials els usuaris els prefereixen dopats amb petites quantitats d'òxids de tori, ceri, lantà o zirconi. La raó és doble, d'una banda aquests òxids fan augmentar la temperatura de fusió del tungstè substancialment, fent així que la seva vida útil s'allargui (per exemple, el tungstè pur té una temperatura de fusió de 3.400°C i amb un 2% de  $\text{ThO}_2$  aquest valor augmenta fins els 4000°C), i d'altra banda aquests òxids augmenten l'emissivitat d'electrons de l'elèctrode, fent així que l'inici de l'arc (també anomenat encenament o *arc strike*) i el manteniment de l'arc elèctric siguin més fàcils. L'altra cara de la moneda dels elèctrodes de tungstè dopats amb lantànids o actínids és la precaució que s'ha de tenir per tal d'evitar la inhalació de petites restes o encenalls en l'operació d'afilat del tungstè.

El soldatge per arc elèctric amb gas inert i elèctrode de tungstè s'ha de contemplar com un procés que inclou dues operacions bàsiques consecutives que impliquen canvi d'estat, una és l'escalfament del metall sòlid per sobre de la seva temperatura de fusió (fusió) i a continuació el refredament del material fins a temperatura ambient (solidificació).

### 1.1.3- Simulació de la soldadura per arc elèctric mitjançant forn de refusió per arc elèctric

La modelització i la simulació de processos en soldadura necessita fonamentalment dades sobre composició química i microestructures, i és extremadament important obtenir la informació a partir d'un procediment fiable per tal que els resultats obtinguts siguin consistents.

Des del moment en que es va iniciar la recerca en soldadura, hi ha hagut una dificultat intrínseca associada a la preparació de material dipositat pur o *as welded*, sense experimentar dilució amb el material base. Així doncs l'enginy dels investigadors ha fet que s'empressin diferents procediments experimentals per tal d'evitar el fenomen de la dilució. Cadascú d'ells tenia els seus propis objectius d'estudi i va portar a terme el seu treball de recerca emprant el seu propi procés particular. Tanmateix el que fora interessant és que es pogués trobar un procediment estandarditzat que permetés simular un metall soldat o *weld pad* sense l'efecte de la dilució amb el metall base.

A continuació es presenta un breu recull dels mètodes emprats en diferents recerques en soldadura per l'obtenció de mostres de material soldat sense dilució, de manera que es podrà entendre la necessitat actual d'arribar a l'estandardització.

Alguns autors han preparat les seves mostres utilitzant la tècnica de les multi passades, de manera que extreien la proveta objecte d'estudi d'una zona prou allunyada del material base, com P.I. Marshall [5]. D'altres com G.M. Goodwin [6] varen fer una preparació de junta en forma de "V" amb una geometria fixada i va extreure les provetes a partir del metall dipositat a la junta en el seu estudi sobre la ferrita.

L'any 1979, J.C. Lippold [7] va dissenyar un procediment experimental per tal d'obtenir esferes d'acer inoxidable soldat mitjançant GMAW evitant la dilució. Va emprar una placa d'acer inoxidable 304L amb un forat mecanitzat a la superfície, de manera que quan l'arc passava per sobre el forat, les gotes de metall obtingudes a partir del fil d'aportació fos, eren projectades i recollides en una atmosfera inert.

Altres investigadors han emprat el fenomen de la dilució entre el metall base i material d'aportació o consumible per tal d'obtenir una varietat de composicions de material dipositat a partir d'un nombre limitat de consumibles de soldadura. Un exemple és J.C. Lippold [8], qui l'any 1980 va intentar obtenir diferents sèries de composicions d'acers inoxidables dipositats emprant el GMAW. Ho va fer dipositant una capa de material d'aportació o consumible 310 sobre una placa de 304, així com una capa de consumible 312 sobre una placa de 304L. A continuació va extreure les capes dipositades i sobre elles va fer soldadures GTAW variant l'input tèrmic per tal de produir diferents nivells de dilució amb el material base, i en conseqüència obtenir diferents composicions de material dipositat. Aquest

mateix procediment va ser emprat per J.W. Elmer [9] l'any 1982 durant els estudis que va realitzar sobre l'expansió tèrmica d'acers inoxidable soldats. Un fonament similar va aplicar J.N. Dupont [10] l'any 2003 durant els seus estudis sobre soldadures dissimilars entre acer inoxidable superaustenític AL-6XN i aliatges de níquel. Va emprar planxes d'ambdós tipus de materials base i va emprar ambdós tipus de material d'aportació en un rang entre el 0-100% de dilució amb el procés GTAW.

L'any 1999 D.J. Kotecki [11, 12] també va emprar el fenomen de la dilució per obtenir un nombre diferent de composicions químiques als metalls dipositats emprant el procés SAW i variant amperatge, voltatge, polaritat, oscil·lació d'arc i fins i tot la composició del flux, va promoure diferents nivells de dilució. L'objectiu del seu estudi era la predicció de la quantitat de martensita a les recàrregues o *claddings* d'acer inoxidable.

Un altre grup de mètodes emprats pels investigadors en l'obtenció dels seus lingots o botons de metall dipositat, han estat els basats en diversos tipus de forns. L'any 1983 Hurtuk [13] va emprar un forn d'inducció amb atmosfera inert i gresol refrigerat per aigua per tal de preparar uns botons d'acer i estudiar el refinament de les estructures de solidificació en funció de la concentració de carboni, níquel i fòsfor. També va emprar un forn d'inducció amb un motlle de coure protegit per una atmosfera de gas argó, S. Fukumoto [14] l'any 1999. De manera similar F.C. Hull [15] l'any 1973 va estudiar la formació de ferrita i martensita preparant mostres de 25 grams a partir d'elements químics de puresa electrolítica en un forn d'inducció i comparant els valors de ferrita que va trobar en les mostres preparades en forn i els de soldadures originals, va trobar bona concordança i va trobar que la preparació en forn el proveïa d'un mètode representatiu de les soldadures reals. Emprant també elements en grau electrolític de puresa i forn d'inducció, K. Tomimura [16] l'any 1991 preparà lingots de 1.5 Kg que foren homogeneïtzats, laminats en fred i tractats tèrmicament per tal d'estudiar la martensita induïda per deformació. Recentment l'any 2003, N. Fujita [17] va produir lingots de 25 Kg emprant també la fusió per inducció i realitzant un subsegüent tractament tèrmic del lingot durant els seus estudis sobre la solubilitat dels carburs en els acers inoxidable ferrítics aliats amb niobi.

La fusió en forn de buit ha estat també emprada els darrers anys per N. Fujita [18], N. Tsuji [19], T. Okane [20], A. Miyazaki [21] i O. Volkova [22] al llarg de les seves recerques amb els acers inoxidable. Aquest darrer autor va estudiar la microestructura dels acers solidificats molt ràpidament, i a diferència d'altres autors que preparaven lingots, ell va obtenir les seves mostres a partir de la immersió d'una vareta de coure refredada en el bany de fusió líquid, per tal d'aconseguir sobre la superfície de la vareta de coure una mostra de metall solidificat a gran velocitat (*frozen*).

Un altre tipus de forn àmpliament emprat ha estat el forn d'arc elèctric amb atmosfera de gas inert. Alguns autors com V.P. Kujanpää [23] l'any 1986 o M. Kajihara [24] l'any 1993 el varen emprar en la preparació de diferents mostres

d'aliatges en el transcurs dels seus estudis sobre la fissuració durant la solidificació i la dissolució de la ferrita en el sistema Fe-Cr-Ni. També l'any 2000, M.C. Balmforth i J.C. Lippold [25] revisaren el diagrama constitucional ferrític-martensític preparant botons de mostres de 4 g emprant un forn d'arc elèctric basat en el procés GTAW amb gresol de coure refrigerat per aigua, i varen trobar la tècnica eficient i de confiança per la simulació del metall soldat.

Totes les tècniques mencionades anteriorment tenen les seves limitacions i el seu camp d'aplicació segons els propòsits de l'autor. Tanmateix si l'objectiu d'estudi és caracteritzar el material dipositat *as welded* no diluït i es vol crear un rang de mostres amb un control precís de la composició química, evitant treballs de mecanització addicionals, la millor elecció és emprar la tècnica de fusió en forn. D'aquesta manera es pot simular el metall obtingut a partir del soldatge per fusió mitjançant el procés de l'emmotllament en forn.

Fins ara no s'ha formulat cap estàndard per ajudar específicament en aquest aspecte, i cada investigador ha emprat experimentalment el seus forns i equipament d'acord amb el seu criteri personal. En el moment d'iniciar aquesta recerca que es presenta, l'únic estàndard actiu relacionat amb la refusió de metalls per arc elèctric era l'ASTM E1306-94 *Standard Practice for Preparation of Metal and Alloy Samples by Electric Arc Remelting for the Determination of Chemical Composition* [26]. Aquest estàndard establia la preparació de mostres metàl·liques sòlides (botons) mitjançant la refusió per arc elèctric en una atmosfera inert, a partir de llimadures, encenalls, o varetes de manera que el material homogeni resultant de la refusió fos dimensionalment adequat per ser analitzat químicament posteriorment. Tot i l'objectiu inicial de l'estàndard, durant el transcurs d'aquesta recerca es demostrarà com degudament revisat i millorat, l'estàndard pot ser també una tècnica adient per produir mostres foses homogènies de composició química controlada simulant metall dipositat pel procés de soldatge GTAW, evitant el fenomen de la dilució.

L'apartat 3.1.1 recull la validació realitzada d'aquest estàndard i les millores proposades que donaren com a resultat la revisió de l'estàndard per part de l'ASTM. D'altra banda els resultats obtinguts a l'apartat 3.1.2 en quant a la velocitat de refredament de les mostres i a l'eficiència de l'arc elèctric també corroboraran l'ús del forn de refusió com a un procés vàlid si es vol estudiar el metall dipositat pur obtingut per GTAW.

## 1.2. Acers inoxidable i modes de solidificació dels acers inoxidable austenítics

### 1.2.1- Acers inoxidable : definició i classificació

Els acers inoxidable són un grup d'acers d'alt aliatge basats en els sistemes Fe-Cr i Fe-Cr-Ni. La característica d'*inoxidable* els hi ve donada per la capacitat del crom de romandre en solució sòlida amb el ferro en concentració suficient per tal que es produeixi espontàniament una capa superficial protectora i passiva d'òxid de crom amb un gruix entre 1-2 nm.

El valor mínim de concentració de crom a partir del qual el material es pot considerar *inoxidable* varia segons la bibliografia. Alguns autors indiquen 10.5% Cr [27] mentre d'altres apunten al 12% Cr [28]. Tanmateix els autors coincideixen en que es poden trobar aliatges amb concentració de crom superior a la mínima on s'observin fenòmens de corrosió, com per exemple a l'acer inoxidable amb 25%Cr-4%C, on la massiva formació de carburs de crom redueix la concentració de crom a la matriu per sota del valor mínim i no és possible la formació de la capa d'òxid de crom homogènia i protectora.

A banda d'aquest cas extrem, es poden trobar fenòmens de corrosió als acers inoxidable i als acers inoxidable soldats sempre que es produeixi un trencament local o uniforme de la capa d'òxid protectora. Els fenòmens són la corrosió ambiental, les picadures, la sensibilització, o la EAC (*Environmentally assisted cracking*) resultat de la interacció entre el medi, les tensions i la microestructura i en aquest darrer grup es trobarien la corrosió sota tensions o la corrosió induïda per microorganismes. La bibliografia referida a aquests tipus de corrosió susceptibles de ser sofertes pels acers inoxidable és àmplia [28, 29, 30] i són de remarcar els estudis sobre els fenòmens de corrosió als acers inoxidable soldats de T.G. Gooch i P.I. Marshall [5, 31] entre d'altres autors [32, 33, 34, 35, 36].

Respecte la història sobre el descobriment d'aquest grup de materials es pot trobar una cronologia detallada a la bibliografia [27, 29]. Tanmateix com en moltes altres descobertes, són les guerres o els motius armamentístics els que actuen com a catalitzadors de la recerca. En concret l'any 1913 l'anglès Brearly va trobar la solució a la corrosió que experimentaven els interiors dels canons dels fusells i va fabricar el primer lingot comercial d'acer inoxidable a partir de ferro aliat amb un 12.86%Cr, 0.24%C, 0.20%Si i 0.44%Mn. A partir de la II guerra mundial la comercialització dels acers inoxidable ja es va fer extensiva a molts altres sectors. Segons la bibliografia [29], en els nostres dies el 26% de l'acer inoxidable fabricat és emprat en béns de consum com els electrodomèstics, coberteries i estris de cuina, mentre que el 74% és emprat en equipament a les indústries alimentàries, química, petroquímica, paperera i de construcció.

Les propietats dels acers inoxidable són conseqüència de la seva microestructura, per tant la classificació d'aquests materials es basa en la fase metal·logràfica

predominant a temperatura ambient. Les principals famílies microestructurals en les que es classifiquen els acers inoxidable són:

- Martensítics
- Ferrítics
- Austenítics
- Dúplex
- Enduribles per precipitació

Tanmateix l'evolució constant dels materials per adaptar-se a noves aplicacions, fa que avui en dia també se'n parli de nous grups com ara els superaustenítics i els superdúplex.

A continuació es fa una breu descripció de cadascuna de les famílies citades anteriorment [27, 28, 29, 37]:

i. Acers inoxidable martensítics

Estan basats en el sistema ternari Fe-Cr-C. Contenen típicament entre 12% i 18% de crom i entre 0.1% i 1.2% de carboni i microestructuralment presenten una matriu martensítica a temperatura ambient, resultat de la transformació en estat sòlid de l'austenita. El refredament a l'aire de les soldadures d'aquests materials ja dóna lloc a aquesta transformació, fet que els confereix una elevada duresa (entre els 35 i els 65 HRC) que els fa resistents al desgast metall-metall i a l'abradió. Aquests materials permeten aconseguir límits elàstics entre 275 MPa (recuits) i 1900 MPa (al final d'un revingut posterior al tremp i amb elevats continguts de carboni). Normalment el material es subministra un cop s'ha austenitzat a la temperatura adient per tal que es dissolguin els carburs, seguit d'un tremp i un revingut entre els 600-750°C. Es recomana després de soldar-los realitzar de nou el tractament tèrmic per tal de recuperar les seves propietats mecàniques. L'augment de carboni en aquest grup, fa augmentar la resistència mecànica a la tracció però fa disminuir la tenacitat a baixa temperatura i la soldabilitat, mentre que l'augment de crom millora la resistència a la corrosió.

Exemples d'inoxidable martensítics són els graus AISI 410 i 420, utilitzats en coberteries, turbines de vapor, eixos i instrumentació quirúrgica. A banda d'aquests graus, s'han desenvolupat per a la indústria de generació d'energia d'altres com el 12CrMoVNb amb l'addició de molibdè, vanadi o niobi per tal de facilitar la formació de carburs d'aquests elements i augmentar així la resistència a temperatures màximes de servei al voltant dels 600°C.

En general els inoxidable martensítics presenten resistència a la corrosió front ambients amb aire humit, aigua, dissolucions alcalines i dissolucions diluïdes d'àcids orgànics i d'àcids inorgànics oxidants. Tanmateix, malgrat que són resistents al fenomen de la corrosió sota tensions, no ho són gens a la corrosió per

picadures, per tant no es poden emprar en ambients marins sense protecció catòdica.

Es pot concloure que són el grup d'inoxidables amb pitjor soldabilitat, especialment quan el nivell de carboni excedeix el 0.1%, que són els més econòmics degut a que són els que tenen menor nivell d'aliatge i que es solen seleccionar quan es necessita una elevada resistència mecànica i una acceptable resistència a la corrosió en ambients atmosfèrics.

## ii. Acers inoxidables ferrítics

Contenen major concentració de crom i/o menys concentració de carboni que els martensítics, fet que estabilitza la fase ferrita. Tenen major resistència a la corrosió que els inoxidables martensítics, tanmateix són més difícils de fabricar i per tant més cars, i a diferència d'ells, no es poden endurir per tractament tèrmic. Els inoxidables ferrítics amb alt contingut en crom no poden treballar a temperatures de servei superiors als 400°C, donat que són susceptibles a fragilització per la formació de fase sigma i també per l'anomenada *fragilització als 475°C*, degut a la descomposició espinodal que pateix la ferrita obtenint-ne fase  $\alpha'$  rica en Cr i fase  $\alpha$  rica en Fe, provocant un enduriment de l'estructura i un empitjorament de les propietats mecàniques com la ductilitat i la tenacitat. A continuació es detallen referències bibliogràfiques en les que diversos autors han estudiat els citats fenòmens de fragilització dels que són susceptibles els acers inoxidables ferrítics i la resta de famílies inoxidables [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54].

Exemples d'inoxidables ferrítics de baix crom (10.5-12.5%) són els AISI 405 i 409 emprats majoritàriament en els sistemes de tubs d'escapaments a la indústria de l'automòbil. Els inoxidables ferrítics de contingut mitjà (16-18% crom) com els AISI 429 i 430 són emprats en decoració i en accessoris de carrosseria dels automòbils, mentre que els d'alt contingut en crom (>25%) com l'AISI 446 són emprats en medis més corrosius com en la fabricació de paper i en refineries.

## iii. Acers inoxidables austenítics

Aquest grup d'inoxidables és el que té millor soldabilitat, facilitat de fabricació i conformació i durabilitat, de manera que més del 50% de la fabricació mundial d'acer inoxidable correspon a l'inoxidable austenític 18%Cr 9%Ni (AISI 304, AISI 304L). Aquesta dada és indicativa de que els inoxidables austenítics posseeixen unes propietats que els fan adients per una gran diversitat d'aplicacions com per exemple estructurals, arquitectòniques, mèdiques i a les indústries farmacèutica, alimentària, etc. D'una banda tenen bona tenacitat a la fractura a baixes temperatures i bona ductilitat, així són emprats en equipament per aplicacions de criogènia. D'altra banda presenten una bona resistència a la corrosió ambiental i a la corrosió per picadures, tant millor com major sigui la concentració de crom i molibdè. Pel cas de temperatures de servei de fins 400°C es fan servir inoxidables

austenítics estabilitzats al titani o al niobi (AISI 321, 347, 316Ti)- s'anomenen així perquè aquests elements estabilitzen l'aliatge front la formació dels carburs de crom, formant-ne ells els carburs a altes temperatures- i pel cas de temperatures fins els 800°C es fan servir austenítics amb continguts de carboni superiors a 0.04% (AISI 304H, 347H, 321H) o d'altres com l'AISI 310 o els aliatges 153MA, 253MA tots ells resistents a la fluència i a la corrosió i oxidació en calent, essent emprats fonamentalment en forns, indústria petroquímica i plantes de generació d'energia.

El rang de composició principal dels inoxidable austenítics està entre 16-25% crom, 8-20% níquel, 1-2% manganès, 0.5-3% silici, 0.02-0.08% carboni i entre 0-2% molibdè.

La recerca desenvolupada al llarg dels següents capítols fa referència exclusivament a aquest grup d'acers inoxidable.

Els anomenats acers inoxidable *superaustenítics* són una evolució dels inoxidable austenítics en el que s'ha millorat la resistència a la corrosió sota tensions i a la corrosió per picadures, incrementant les concentracions de níquel, molibdè i nitrogen. Alguns exemples d'aquest aliatges són el 904L (20%Cr-25%Ni-5%Mo), el 254SMo (20%Cr-18%Ni-6%Mo) i el 654SMo (24%Cr-22%Ni-7.3%Mo)

Es solen emprar en medis amb concentració severa de clorurs, com en dipòsits i tuberies d'aigües marines, offshore i en aplicacions en contacte amb fertilitzants, àcid fosfòric, sulfúric i acètic. El principal problema que presenten és que degut a la seva estructura totalment austenítica sense presència de fase ferrita en la matriu, són aliatges molt propensos a la fissuració en calent, i per tant en el moment de soldar-los s'ha de controlar la temperatura entre passades i la calor aportada.

#### iv. Acers inoxidable dúplex (o ferrític-austenítics)

La microestructura d'aquest grup d'inoxidable la constitueixen aproximadament un 50% d'austenita  $\gamma$  i un 50% de ferrita  $\delta$ . El rang de composicions està entre 22-23% crom, 4.5-6.5% níquel i 3-3.5% molibdè. Els seus inicis són recents, daten dels anys 80 en els que l'encariment del níquel va estimular el seu desenvolupament. Es caracteritzen per tenir una resistència mecànica superior als austenítics (per exemple el límit elàstic és de l'ordre dels 425 MPa front els 210 MPa dels austenítics), una bona tenacitat i una molt bona resistència a la corrosió en general així com una excel·lent resistència a la corrosió sota tensions. Alguns exemples són el SAF 2205, el LDX 2101 i el LDX 2304, emprats en les indústries paperera i cervesera i en aplicacions offshore davant la presència de clorurs de l'aigua marina. A l'igual que els inoxidable ferrítics, els dúplex són també especialment sensibles a la fragilització als 475°C, per tant no són recomanables en aplicacions on la temperatura de servei sigui superior als 300°C. Tampoc són adequats per aplicacions de criogènia per sota els -40°C, donat que la transició dúctil-fràgil té lloc a baixa temperatura. Durant la soldadura, l'aportació de calor ha de ser la mínima possible (com a màxim entre 1.5-1.75 KJ/mm) i la temperatura entre passades no ha de superar els 150°C.



Els anomenats acers inoxidable *superdúplex* tenen una concentració de crom i molibdè superior a la dels dúplex per tal de potenciar encara més la resistència a la corrosió per picadures. Per tal que la microestructura quedi compensada, també s'incrementa la concentració d'elements austenititzants com el níquel i el nitrogen. Exemples en són el A219 (25.6%Cr- 9.4%Ni- 4.1%Mo- 0.27%Ni) o el SAF 2507 (25%Cr-7%Ni-4%Mo). Són emprats en tuberia i equipament per la indústria de producció de gas i petroli i en equipament de plantes dessalinitzadores, donada l'excel·lent resistència a les elevades concentracions de clorurs de l'aigua marina. Igual que en el cas dels dúplex, s'ha de limitar la temperatura de servei als 300°C i durant la soldadura s'han d'aplicar el mínim input tèrmic i el control de la temperatura màxima entre passades.

#### v. Acers inoxidable enduribles per precipitació

Aquest grup d'inoxidable obté bona part de la seva resistència mecànica a partir de reaccions de precipitació. Durant el tractament tèrmic al que són sotmesos, elements com el titani, l'alumini, el coure i el beril·li formen petits precipitats que els hi confereixen la propietat d'una molt elevada resistència mecànica amb valors de resistència a la tracció que poden superar els 1520 MPa. Són emprats en aplicacions on es necessita una elevada resistència mecànica junt amb resistència a la corrosió, tals com vàlvules, reductors i eixos de les indústries aeroespacial, nuclear, armamentística i equipament hidràulic de les indústries del gas i petroli. Normalment l'enduriment d'aquests inoxidable va acompanyat de la formació de martensita, això és el que pot fer concloure erròniament que tots els inoxidable d'aquest grup són martensítics. Tanmateix n'hi ha també de semiaustenítics, austenítics, ferrítics i dúplex, tot i que bona part d'ells no estan disponibles comercialment.

La dificultat de fabricació d'aquests aliatges que inclouen el tractament tèrmic específic així com les dificultats en la seva soldadura, fan que siguin el grup d'inoxidable menys emprat. Com a exemple, es detalla el tractament tèrmic posterior a la soldadura que se li ha de realitzar a l'aliatge 17-4-PH : sobre-maduració durant 2 hores a 750°C, refredament a l'aire fins 15°C, seguit de tractament durant 2 hores més a 550°C i refredament final a l'aire.

#### 1.2.2- Coeficients $C_{req}$ i $N_{req}$

És ben conegut que el ferro i els seus aliatges poden presentar-se amb diferents formes allotròpiques, essent les més comunes la cúbica centrada en el cos (CC ó BCC en anglès) anomenada ferrita i la cúbica centrada a les cares (CCC ó FCC en anglès) anomenada austenita.

La transformació entre aquestes fases i la coneixença de les estabilitats relatives d'aquestes microestructures és de gran importància en metal·lúrgia, donat que és la base que permet dissenyar i obtenir els aliatges amb les propietats mecàniques, anticorrosió o de soldabilitat desitjades.

Els acers inoxidable austenítics són sistemes multi component, de manera que poden contenir a banda de ferro, crom i níquel com a elements principals d'aliatge, d'altres elements minoritaris com silici, manganès, carboni, molibdè, etc. Per tal de simplificar el sistema real multi component en un sistema ternari Fe-Cr-Ni, i tenint en compte que els elements d'aliatge es poden dividir entre *ferrititzants*, els que estableixen i promouen la formació de fase ferrita i *austenititzants*, els que estableixen i promouen la formació de fase austenita en la microestructura, va sorgir la necessitat d'emprar uns *coeficients equivalents*.

D'aquesta manera el coeficient **crom equivalent**, expressat com  $Cr_{eq}$  recull i engloba l'efecte dels diferents elements d'aliatge ferrititzants, mentre que el coeficient **níquel equivalent**, expressat com  $Ni_{eq}$ , engloba la influència dels elements austenititzants de l'aliatge.

Tal i com es detallarà posteriorment en aquest capítol, al llarg de la història de l'estudi dels acers inoxidable els investigadors han mantingut aquests conceptes d'equivalents, tot i que han ponderat de diferent manera la contribució d'uns i altres elements segons els resultats dels seus estudis.

Lippold i Kotecki [27] presenten una relació cronològica molt completa des de 1940 fins l'any 2000 amb la ponderació dels diferents elements d'aliatge ferrititzants i austenititzants en el càlcul del crom equivalent i del níquel equivalent. A la *taula 1.3* es mostra únicament un extracte dels equivalents que han tingut més rellevància històrica.

*Taula 1.3-* Coeficients dels elements químics en la determinació del  $Cr_{eq}$  i del  $Ni_{eq}$

Any	Investigadors	Elements ferrititzants							Elements austenititzants				
		<i>Cr</i>	<i>Si</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>Cu</i>
1949	Schaeffler	1.0	1.5	0.5	1.0	-	-	-	1.0	0.5	30.0	-	-
1956	DeLong	1.0	1.5	0.5	1.0	-	-	-	1.0	0.5	30.0	30.0	
<b>1979</b>	<b>Hammar i Svensson</b>	<b>1.0</b>	-	-	<b>1.37</b>	-	-	-	<b>1.0</b>	<b>0.31</b>	<b>22.0</b>	<b>14.2</b>	-
1988	Siewert, McCowan i Olson (WRC-1988)	1.0	-	0.7	1.0	-	-	-	1.0	-	35.0	20.0	-
1992	Kotecki i Siewert (WRC-1992)	1.0	-	0.7	1.0	-	-	-	1.0	-	35.0	20.0	0.25
2000	Balmforth i Lippold	1.0	-	-	2.0	10	10	-	1.0	-	35.0	20.0	-

Al llarg del present estudi s'utilitzen els equivalents de **Hammar i Svensson**, abreujats en el text com a H&S, de manera que si no s'especifica el contrari, sempre que es fa referència a crom equivalent i a níquel equivalent en els capítols posteriors, es fa referència a les expressions de crom equivalent i níquel equivalent d'aquests investigadors [55] (*eq. 1.1a-b*).

$$\text{Cr}_{\text{eq}} = \text{Cr} + 1.37 \text{ Mo} \quad (1.1a)$$

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = \text{Ni} + 0.31\text{Mn} + 22 \text{ C} + 14.2 \text{ N} \quad (1.1b)$$

Durant la història dels inoxidable austenítics, el quocient dels coeficients equivalents ( $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ ) ha estat la variable fonamental representativa de la composició química del material, i s'ha emprat extensivament en l'estudi de la fissuració en calent, així com en les prediccions del mode primari de solidificació i en el nivell residual de ferrita  $\delta$ , tal i com posteriorment es detallarà en aquest mateix capítol.

Es citen a tall d'exemple altres àrees d'estudi dels inoxidable austenítics on s'han emprat els equivalents de diferents investigadors:

- Elmer [9] emprà els equivalents de *DeLong* per relacionar el coeficient d'expansió tèrmica dels inoxidable amb la composició química.
- Collins [32] emprà els equivalents de *Hammar i Svensson* per relacionar els modes de solidificació de les soldadures d'inoxidable austenítics amb la resistència a la corrosió per picadures (CPT: *Critical Pitting Temperature*).
- Marshall [5] emprà els equivalents de *Suutala* en l'estudi de la resistència a la corrosió per picadures dels inoxidable austenítics.

### 1.2.3- Solidificació: Conceptes bàsics

Abans d'abordar específicament la solidificació als acers inoxidable austenítics, en aquest punt de la introducció es fa una breu síntesi sobre els principals conceptes relacionats amb la solidificació en general i amb la solidificació de les soldadures en particular. Per a ampliar aquesta informació es pot consultar la bibliografia d'autors tan reconeguts com M.C Flemmings [56], G.J. Davies [57] i W.F. Savage [58, 59] entre d'altres [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66].

Caldria plantejar el soldatge per fusió com un procés en el que hi ha dues reaccions en competència involucrades, per una banda la fusió i per l'altra la solidificació. En el cas que es tractés d'un metall pur – fet inusual a la pràctica- la competència entre les reaccions només dependria de l'evacuació de calor i de la temperatura a la que es trobés el sistema. Tanmateix quan es tracta d'un aliatge, no existeix un valor discret per la temperatura de fusió, sinó que existeix un rang de temperatures de fusió funció de la composició tal i com estableixi el diagrama de fases per aquell aliatge. Si a aquest fet li afegim que el refredament al que es sotmet el material soldat és un refredament ràpid i que per tant la solidificació és un procés fora de l'equilibri, llavors és convenient detallar alguns conceptes involucrats tals com el *subrefredament constitucional*, les *segregacions*, els *tipus de creixement* i les *macroestructures de solidificació*.

Els mecanismes establerts i coneguts per descriure la solidificació estableixen la *nucleació* com a primera etapa. Consisteix en la formació dels primers sòlids a partir dels quals es crea la interfase sòlid-líquid a la que s'aniran addicionant àtoms per donar lloc al *creixement* del sòlid com a segona fase. Per tal que tingui lloc la nucleació és necessari un cert grau de *subrefredament* en el líquid. En el cas de la solidificació en lingots o emmotllats industrials es solen afegir agents nucleants per reduir el grau de subrefredament, i en el cas de les soldadures per arc elèctric, donat que es produeix fusió parcial del metall base i que sempre roman una regió de sòlid en contacte amb el líquid, l'etapa de la nucleació no és la més significativa. En el cas de les mostres preparades per aquest estudi, el gresol de coure refrigerat extreu calor del sistema i el líquid en contacte amb el motlle queda subrefredat de manera que la seva temperatura és inferior a la temperatura de solidificació però encara roman líquid, de manera que qualsevol petita pertorbació provoca la formació dels nuclis.

Un cop formats els nuclis sòlids, es pot definir una interfase sòlid-líquid que anirà creixent i avançant fins que tot el líquid hagi solidificat. La força motriu impulsora que fa avançar el front de solidificació és proporcional al *subrefredament constitucional* que té lloc al líquid present just davant de la interfase sòlid-líquid.

L'origen d'aquest subrefredament constitucional es troba en la *segregació composicional* que té lloc sempre que es produeix la solidificació d'un aliatge en condicions de fora de l'equilibri, i que està influïda per la forma de les línies de *solidus* i *liquidus* del diagrama de fases dels components. A mesura que l'aliatge es refreda en el rang de temperatures de solidificació, el solut es rebutja des de la interfase sòlid-líquid cap al líquid, i donat que hi ha poca agitació mecànica del líquid a la zona propera a la interfase, el solut rebutjat cap al líquid hauria de distribuir-se mitjançant difusió, però la velocitat de solidificació és tan ràpida que aquest excés de solut no pot difondre prop de la interfase, de manera que s'estableix un gradient de concentració de solut entre el líquid proper a la interfase i el líquid a certa distància de la interfase. Com a resultat d'aquest gradient de composicions, la temperatura de *liquidus* varia amb la distància a la interfase, i en la zona prop de la interfase on existeix el *subrefredament constitucional*, la temperatura del líquid està per sota de la temperatura de *liquidus*. Aquest gradient de temperatura que existeix entre la interfase i el líquid proper a la interfase degut al gradient de concentració de solut és designat pels autors com a *G*.

A la pràctica, aquest subrefredament constitucional només es podria evitar a velocitats de solidificació molt baixes, inferiors a 2 cm/h [62] i on tindria lloc un creixement planar tal i com veurem a continuació.

La relació o quocient entre el gradient de temperatures (*G*) i la velocitat de solidificació o velocitat d'avanç de la interfase sòlid-líquid (designada pels autors com a *R*) és el paràmetre que defineix el *tipus de creixement* que experimentarà l'aliatge durant la solidificació. Se'n coneixen 4 tipus bàsics de creixement o morfologies del front de solidificació : planar, cel·lular, dendrític i equiaxial, i la *figura 1.3* en mostra la seva relació en funció de la concentració de solut.

Quan el quocient ( $G/R$ ) és gran, l'extensió del subrefredament constitucional és nul (creixement planar) o molt petit, inferior al límit de gra, i és quan es troben creixements de tipus cel·lular. El front de solidificació va avançant simultàniament formant una superfície suau sense protuberàncies i s'observa menys segregació composicional. A mesura que el quocient ( $G/R$ ) disminueix, augmenta l'extensió del subrefredament de manera que la interfase es torna dendrítica i s'observen majors segregacions composicionals donat que el solut va enriquint el líquid que queda atrapat entre les regions interdendrítiques sense poder difondre degut a la ràpida velocitat de refredament. El creixement dendrític és el que predominantment s'observa en les condicions reals experimentades pels metalls soldats. La direcció de creixement preferencial de les dendrites durant la solidificació és perpendicular a la interfase sòlid-líquid, i cada gra individual tendeix a créixer de manera paral·lela a la seva direcció cristal·logràfica preferencial, que pel cas dels metalls amb estructura cúbica com els que ens ocupen en aquest estudi és  $\langle 100 \rangle$ . Les dendrites en les que coincideix que la seva direcció cristal·logràfica preferencial és paral·lela al màxim gradient de temperatura seran les que sobreviuran en aquest procés de creixement competitiu. La distància de separació entre els braços de les dendrites ( $\lambda$ ) és més petita a mesura que la velocitat de refredament ( $GR$ ) és major, seguint una relació del tipus  $\lambda = a \cdot (G \cdot R)^{-n}$  essent  $a$  i  $n$  constants per cada aliatge, i la dendrita es ramificarà el suficient com per a reduir el subrefredament constitucional al màxim. Pel que fa al possible creixement equiaxial de la interfase sòlid-líquid, necessita unes condicions de molt elevat subrefredament i a la pràctica en soldadura només s'ha observat ocasionalment en cràters de finals de cordó [59].

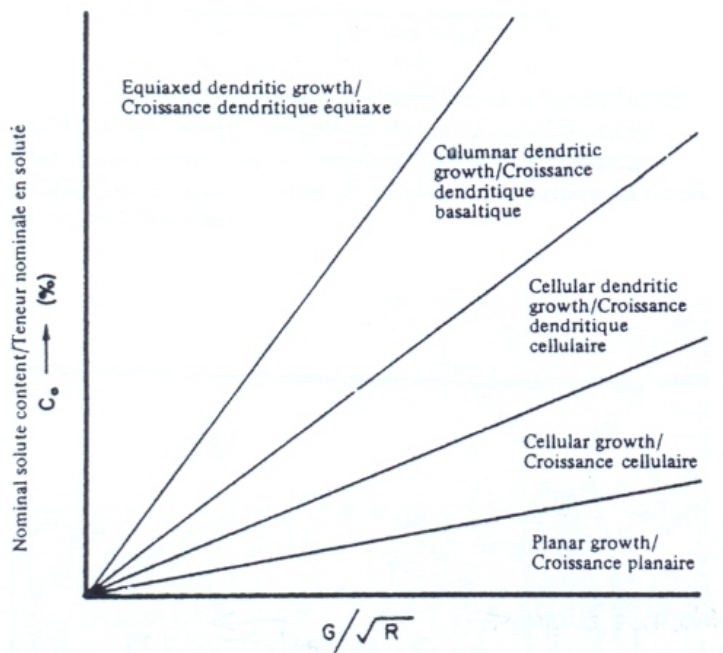


Fig 1.3- Gràfic del tipus de creixement vs gradient de temperatures i velocitat de solidificació [59]

Les tres *macroestructures de solidificació* que es poden distingir en les foses i lingots són els grans freds (*chill*), els grans columnars i els grans equiaxials. La zona freda (*chill*) correspon a la nucleació en la regió adjacent a les parets del motlle com a resultat del subrefredament inicial. En el cas de soldadures, donat que el líquid fos està en contacte amb metall base, no es sol observar aquesta zona freda. La zona columnar correspon al creixement competitiu dels cristalls en la interfase sòlid-líquid, i mostra una forta orientació preferencial que correspon amb la direcció cristal·logràfica preferencial del creixement dendrític. Aquest és el tipus de macroestructura que s'observa majoritàriament en la solidificació obtinguda en la soldadura dels acers inoxidable. La zona equiaxial correspondria a una nucleació en el centre a partir de fragments de la zona columnar, però en soldadura és difícil que tingui lloc perquè el líquid sol estar sobreescalfat i no sobreviuen fragments sòlids nucleants en el centre de la mostra.

Cal fer notar que les tendències més recents pel que fa als estudis sobre solidificació s'han centrat en la modelització i en la simulació mitjançant nous programaris i desenvolupaments matemàtics, així com també en l'ús de noves tècniques experimentals per a les mesures in-situ de les característiques morfològiques i cinètiques del procés de solidificació. A la bibliografia es detallen alguns exemples [67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76].

#### 1.2.4- Solidificació dels acers inoxidable austenítics

El diagrama de fases o diagrama d'equilibri ternari Fe-Cr-Ni és una eina bàsica per a la predicció i interpretació de les fases involucrades durant la solidificació i en la microestructura resultant dels acers inoxidable austenítics soldats. Tanmateix poden existir desviacions substancials entre les fases obtingudes experimentalment en mostres soldades i les fases predites pel diagrama de fases i les raons són principalment dues [27, 77, 78]. La primera és que el diagrama de fases ha estat obtingut en condicions d'equilibri, i en el procés de soldadura tant l'escalfament com el refredament tenen lloc clarament en condicions de fora de l'equilibri, de manera que el diagrama pot predir la formació d'alguna fase intermetàlica ( $\sigma$ ) que realment en les condicions de soldadura no es forma donada la cinètica particular de transformació que el procés requereix (llarg temps de maduració entre 550-900°C). La segona raó és que el diagrama contempla únicament la influència dels tres elements principals, mentre que en un inoxidable comercial poden arribar a trobar-se fins 10 elements minoritaris diferents, la influència dels quals sobre les fases no està contemplada en el diagrama Fe-Cr-Ni.

Abans d'aprofundir en l'estudi del diagrama de fases ternari Fe-Cr-Ni, es procedeix a il·lustrar i descriure els diagrames binaris Fe-Cr, Fe-Ni i Cr-Ni, donat que en ells es troben les claus per interpretar posteriorment el diagrama ternari.

La simbologia emprada per la bibliografia de la que s'han extret els diagrames que es mostren a continuació [27, 77, 79], mostra dues formes allotròpiques per la ferrita: la ferrita  $\delta$  (delta) i la ferrita  $\alpha$  (alfa). Tot i tractar-se del mateix tipus d'estructura cristal·lina CC, presenten diferències en quant als paràmetres de xarxa i a la solubilitat de certs elements com per exemple el carboni. En els sistemes Fe-Ni i Fe-Cr, la formació d'una o altra estructura radica en el seu origen, de manera que es designa com a ferrita  $\delta$  la que es forma a partir del líquid per solidificació primària, i com a ferrita  $\alpha$  la que es forma a partir de la transformació en estat sòlid a partir de l'austenita ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ). En aquells diagrames on apareixen ambdues designacions i una d'elles entre parèntesi, fan referència sempre a ferrita  $\delta$ .

En el present estudi, donat que es centra en l'àmbit dels inoxidable austenítics, només té sentit referir-se a la ferrita  $\delta$ .

#### Diagrama de fases Fe-Cr :

El diagrama de fases Fe-Cr es mostra a la *figura 1.4*, i d'ell se n'extreu que el crom és totalment soluble en el ferro a elevades temperatures i que la solidificació primària sempre té lloc en forma de ferrita. Queda també palès que els aliatges amb més del 12% de crom són sempre ferrítics i no pateixen transformació secundària en estat sòlid  $\gamma \rightarrow \alpha$ , mentre que els que contenen menys d'un 12% de crom sí que poden experimentar-la, tot i que habitualment en les condicions de refredament ràpid que tenen lloc en soldadura, s'ha observat que l'austenita es pot transformar directament en martensita. El diagrama mostra també la possibilitat termodinàmica de la formació de fase sigma ( $\sigma$ ), una fase d'estequiometria FeCr, estructura cristal·lina tetragonal, dura i fràgil, totalment indesitjable en soldadura i que es pot formar quan l'aliatge Fe-Cr conté més d'un 20% de crom en condicions en les que s'afavoreix la cinètica de la reacció, és a dir, el manteniment de l'aliatge entre 600-800°C durant un cert temps. També el diagrama mostra la possibilitat de la descomposició espinodal de la ferrita  $\delta$  en el fenomen conegut com a *fragilització als 475°C* ( $\delta \rightarrow \alpha$  baix crom +  $\alpha'$  alt crom) i que s'afavoreix cinèticament quan el material conté més d'un 14% de crom i roman durant temps a temperatures entre 400-540°C. Tant la formació de fase sigma com la descomposició espinodal han estat citades prèviament durant la descripció dels inoxidable ferrítics.

#### Diagrama de fases Fe-Ni :

La *figura 1.5* mostra el diagrama de fases binari Fe-Ni i en ell s'observa que la presència de níquel en l'aliatge afavoreix la solidificació primària com a fase austenita  $\gamma$  i que només a concentracions inferiors al 5% de níquel es produeix solidificació primària com a ferrita  $\delta$ . Tanmateix aquesta ferrita  $\delta$  en el rang de temperatures entre 1400-1450°C experimenta la reacció peritèctica  $L+\delta \rightarrow \gamma$  per transformar-se en austenita. Cal notar que la forma de les línies solidus i liquidus és molt plana en aquest diagrama, fet que afavoreix la formació de segregacions durant la solidificació. Es pot observar que en condicions d'equilibri, en

augmentar la concentració de níquel la transformació secundària en estat sòlid ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ) passa de tenir lloc dels 900°C als 350°C, tot i que en el cas del refredament ràpid produït durant la soldadura l'estructura austenita és tan estable que roman fins la temperatura ambient. A diferència del diagrama Fe-Cr, en aquest cas no hi ha formació de fases fràgils.

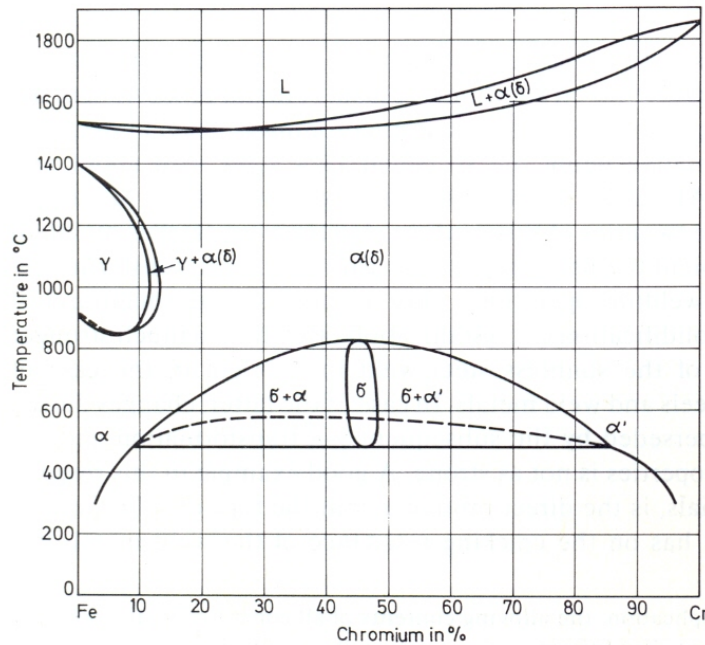


Fig 1.4- Diagrama de fases Fe-Cr [77]

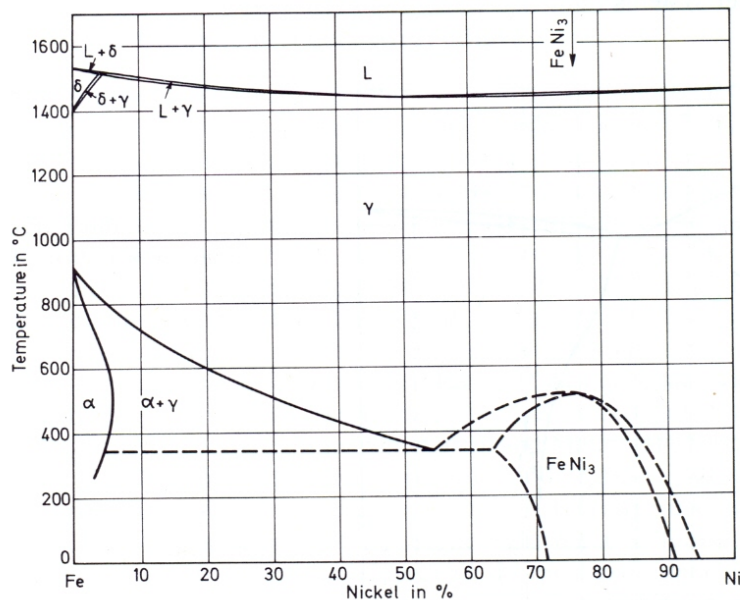
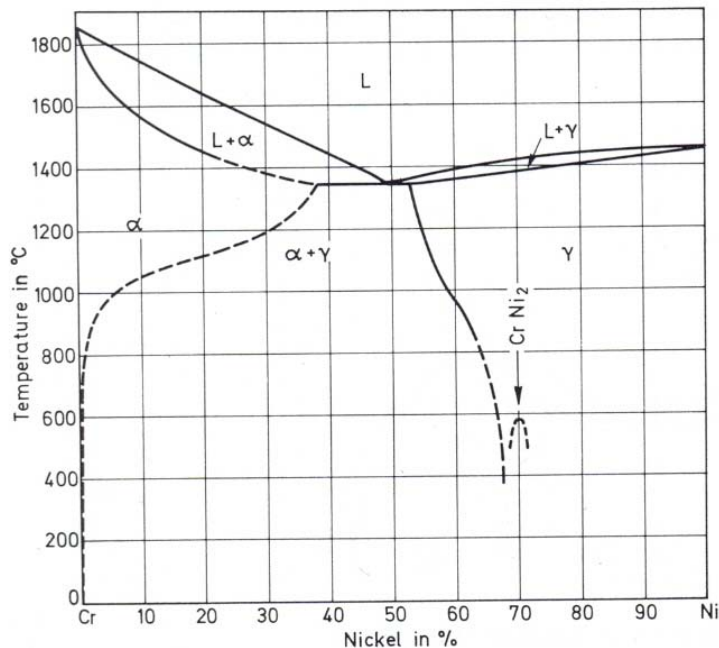


Fig 1.5- Diagrama de fases Fe-Ni [77]



### Diagrama de fases Cr-Ni :

Tal i com mostra la *figura 1.6*, els aliatges Cr-Ni experimenten una reacció eutèctica quan la concentració de níquel és del 48% ( $L \rightarrow \delta + \gamma$ ). Per concentracions inferiors de níquel la solidificació primària és com a ferrita  $\delta$  i per concentracions superiors com a austenita ( $\gamma$ ).



*Fig 1.6-* Diagrama de fases Cr-Ni [77]

### Diagrama de fases Fe-Cr-Ni :

El diagrama de fases ternari Fe-Cr-Ni és la base per a la interpretació de les microestructures de solidificació experimentades pels acers inoxidable austenítics, i ve influït per la reacció eutèctica del sistema Cr-Ni i la peritèctica del sistema Fe-Ni, tal i com es pot observar a la *figura 1.7*.

La *figura 1.8* representa amb més detall les projeccions de liquidus i solidus del sistema ternari Fe-Cr-Ni, on s'observa un punt eutèctic ternari en la composició 48%Cr-44%Ni-8%Fe. En la projecció de liquidus es mostra la situació a l'inici de la solidificació, de manera que la línia de traç gruixut separa les composicions que solidifiquen com a ferrita primària – per sobre i a l'esquerra de la línia- de les composicions que solidifiquen com a austenita primària – per sota i a la dreta de la línia. Queda palès que els aliatges inoxidable austenítics en el moment inicial de la solidificació només poden solidificar o bé com a austenita o bé com a ferrita.

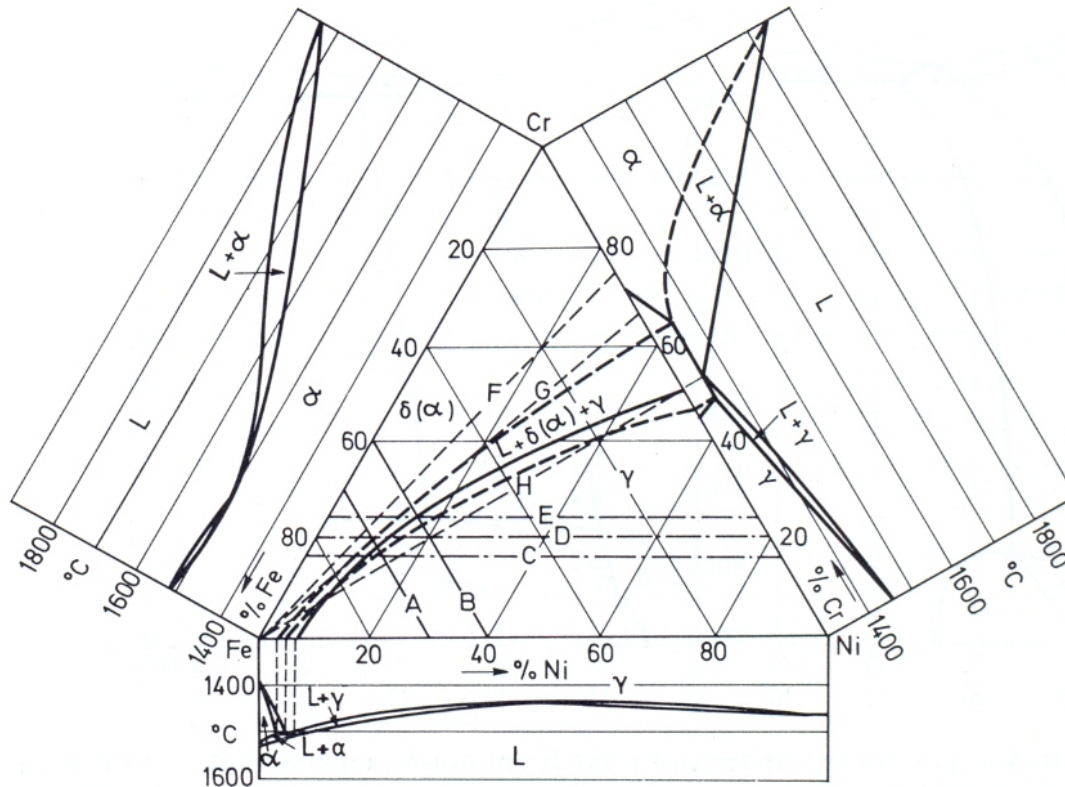


Fig 1.7- Diagrames de fases Fe-Cr, Fe-Ni i Cr-Ni en correlació amb el diagrama ternari Fe-Cr-Ni [77]

La projecció de solidus mostra la situació just abans del final de la solidificació, i en aquest cas s'observen sobre el diagrama dues línies que es tallen en el punt eutèctic ternari, de manera que els aliatges la composició dels quals es trobi per sota de la línia inferior finalitzen la seva solidificació amb fase austenita, els que es troben per sobre de la línia superior finalitzen la seva solidificació amb fase ferrita, i els aliatges la composició dels quals es trobi entre ambdues línies presenten coexistència en equilibri de les fases austenita, ferrita i líquid just abans de la finalització de la solidificació. Per tal d'ampliar i detallar què succeeix a la zona de l'equilibri trifàsic es presenten les figures 1.9 i 1.10. A la primera es mostra tridimensionalment un esquema de la zona rica en Fe del diagrama Fe-Cr-Ni detallant les fases en equilibri i la zona de l'equilibri trifàsic. A la figura 1.10, es detallen les corbes de saturació i equilibri  $L \rightarrow L + \delta + \gamma$ ;  $\delta \rightarrow L + \delta + \gamma$ ;  $\gamma \rightarrow L + \delta + \gamma$ , així com la intersecció que marca la transició entre la reacció peritèctica i la reacció eutèctica dins la zona trifàsica del sistema. La reacció peritèctica comença en el sistema Fe-Ni i canvia a reacció eutèctica abans de sortir del camp ternari de composició en l'eix Cr-Ni.

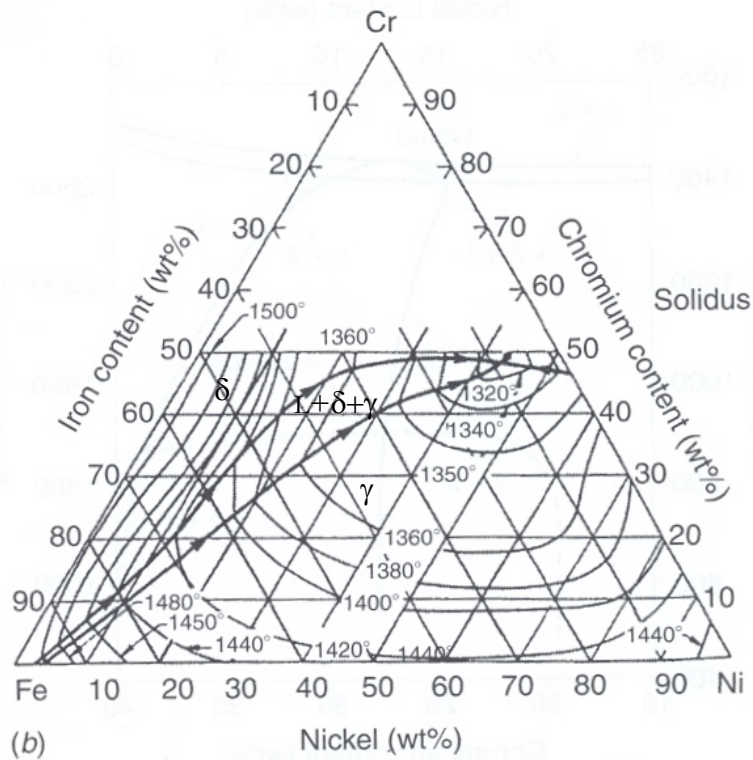
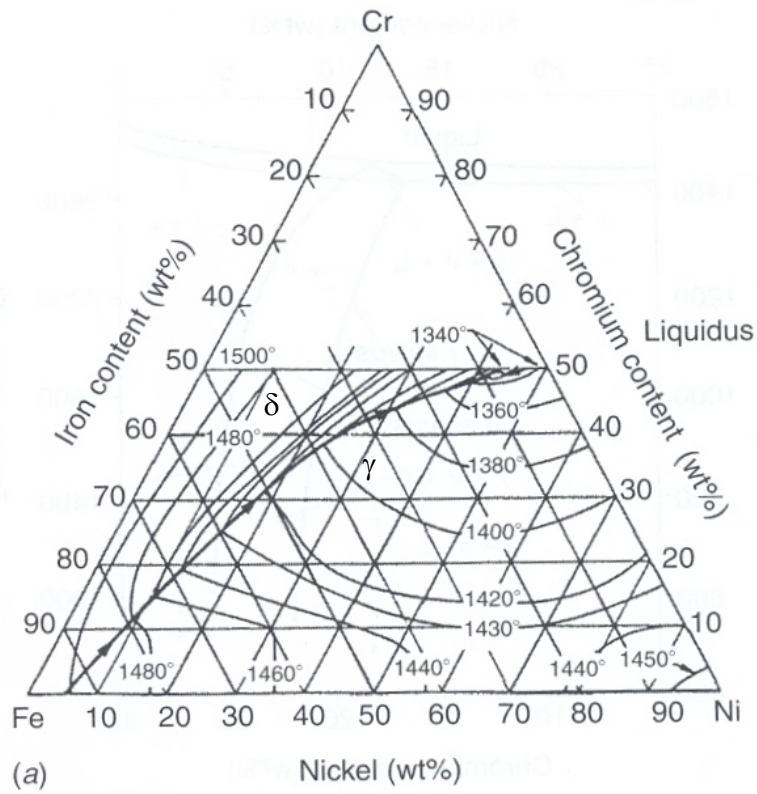


Fig 1.8- Projeccions de liquidus i solidus del diagrama ternari Fe-Cr-Ni [27]

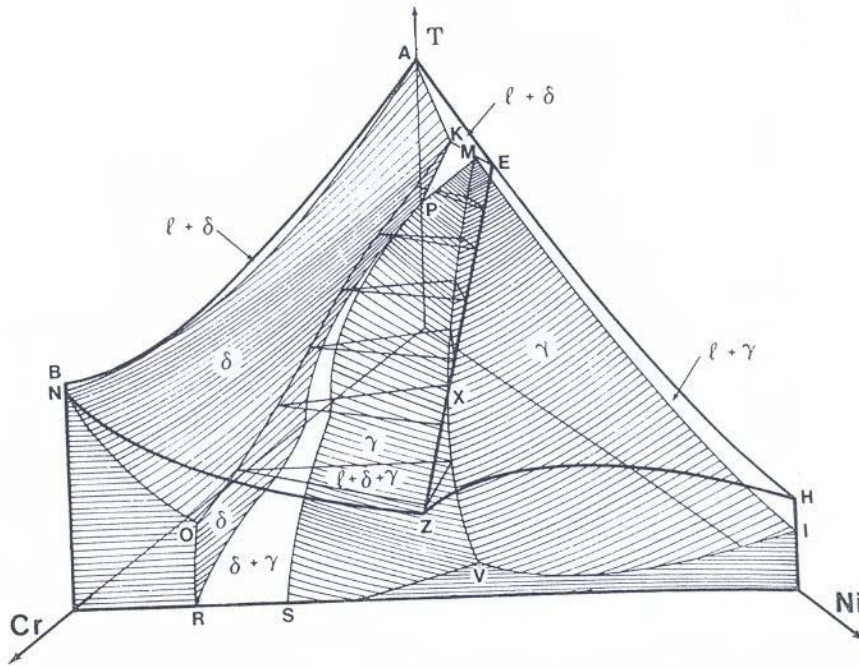


Fig 1.9- Esquema tridimensional zona rica en Fe del diagrama ternari Fe-Cr-Ni [79]

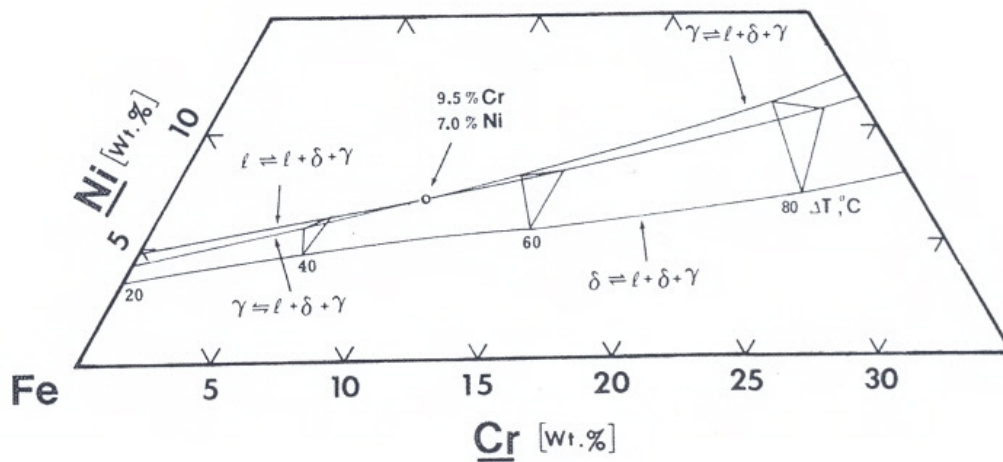
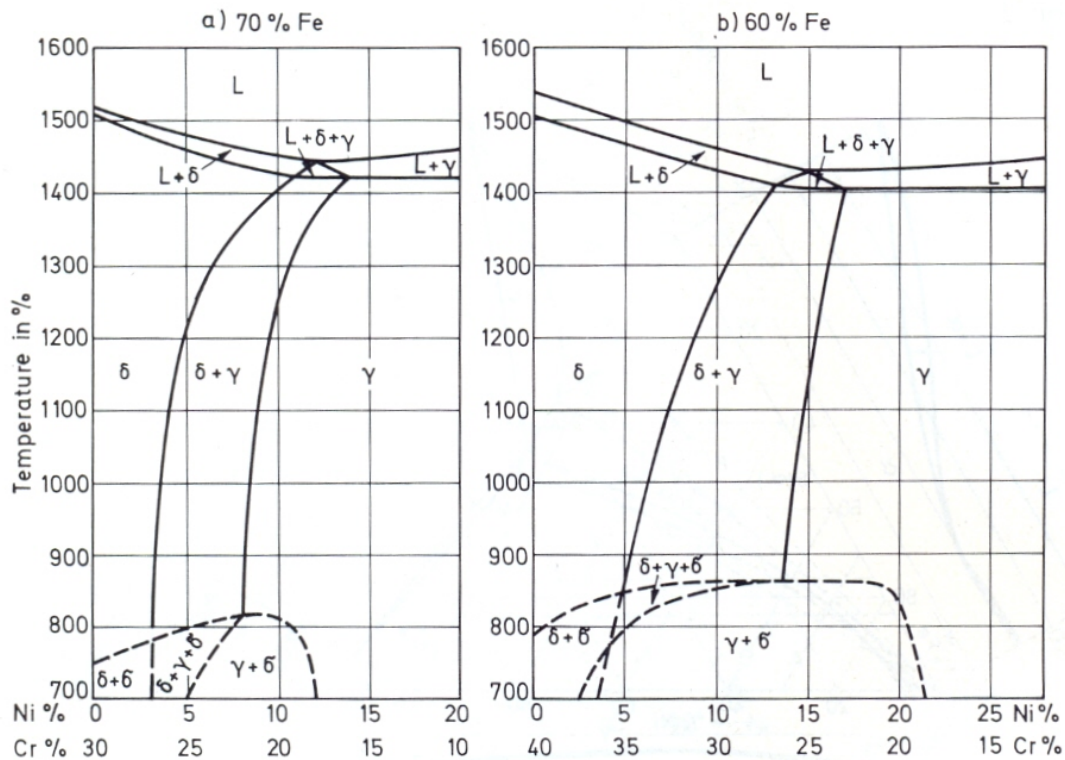


Fig 1.10- Projecció del diagrama ternari Fe-Cr-Ni mostrant la transició entre les reaccions peritèctica i eutèctica [79]

Per tenir una visió més clara del diagrama ternari, es sol treballar amb diagrames pseudo-binaris que són seccions del diagrama ternari on s'ha fixat la concentració d'un element com a constant i on es representen les fases presents en funció de la concentració dels altres dos elements i de la temperatura. En aquest cas, donat que els inoxidable austenètics es troben en un rang de composicions entre el 16-25% Cr i el 8-20% Ni, es pot tenir una acurada visió de les fases involucrades en la solidificació dels inoxidable austenètics treballant amb els diagrames pseudo-



binaris per concentracions constants de ferro del 60% i del 70%, mostrats a la *figura 1.11*.



*Fig 1.11*- Diagrames pseudo-binaris Fe-Cr-Ni per  $[Fe]=60\%$  i  $[Fe]=70\%$  [77]

La regió triangular que es mostra als diagrames pseudo-binaris de la figura anterior, és la regió on coexisteixen les tres fases:  $L+\gamma+\delta$  descrita anteriorment a la *figura 1.10* i alhora és la zona que separa les composicions que solidifiquen de manera primària com a austenita  $\gamma$ , a la dreta cap a majors composicions de níquel i menors de crom, de les composicions que solidifiquen de manera primària com a ferrita  $\delta$ , cap a l'esquerra del triangle on la composició de crom és major i la de níquel menor. Anàlogament però emprant el quocient o ràtio Cr/Ni per descriure el fet, s'observa als diagrames de la *figura 1.11* com per ràtios grans la solidificació primària és ferrítica (esquerra dels diagrames) i com per a ràtios petites la solidificació primària és austenítica (dreta dels diagrames).

Quan la solidificació primària és austenítica, aquesta fase roman estable fins a temperatura ambient. Tanmateix quan la solidificació primària és ferrítica dins el rang dels inoxidable austenítics, a mesura que el sòlid va refredant-se té lloc la transformació en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$ . Aquesta transformació té lloc amb més o menys extensió segons la velocitat de refredament experimentada pel material, i donat que el mecanisme que la controla és el de la difusió, en aquells casos com en el de la soldadura on la velocitat de refredament és elevada, es troba experimentalment que la transformació no és completa i que roman ferrita  $\delta$

residual a temperatura ambient. En el següent apartat s'amplia i detalla la informació sobre els modes de solidificació.

La microestructura, i per tant el nivell de ferrita  $\delta$  residual que s'observa a temperatura ambient en els inoxidable austenítics un cop solidificats depèn de diversos factors. Primer depèn de la composició química de l'aliatge, donat que això marcarà principalment la fase de solidificació primària -ferrita  $\delta$  o austenita  $\gamma$ -, mentre que el segon factor és la velocitat de refredament a la que és sotmès el material, ja que en depèn l'extensió de la subsegüent transformació en estat sòlid i fins i tot en alguns casos tal i com s'explicarà més endavant, pot influir en la fase de solidificació primària.

### Modes de solidificació dels inoxidable austenítics

Històricament ha estat l'estudi del fenomen de la fissuració en calent durant el soldatge dels acers inoxidable austenítics el que indirectament va portar els investigadors a descobrir els diferents modes de solidificació. La fissuració en calent és un fenomen de fissuració que pot tenir lloc durant el soldatge, l'emmotllament o la conformació en calent a temperatures properes al punt de fusió del material austenític. Les causes que el provoquen han estat àmpliament estudiades pels investigadors a la bibliografia [23, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95], i hi intervenen la presència d'impureses com el sofre, el fòsfor i el bor, que són elements segregats a la fase líquida durant la solidificació primària austenítica, i que formen eutèctics de baix punt de fusió que es distribueixen al llarg dels límits de gra durant els darrers estadis de la solidificació, provocant la fissuració. Experimentalment s'ha comprovat que si el material solidifica primàriament com a ferrita  $\delta$  i a continuació experimenta transformació en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$ , és menys susceptible de fissuració, donat que la solubilitat de les impureses a la fase ferrita és major i que les interfases entre grans  $\delta/\gamma$  el fan més resistent que no pas la presència d'interfases entre grans  $\delta/\delta$  ó  $\gamma/\gamma$  on el líquid eutèctic amb impureses té una millor mullabilitat dels grans.

Tot i que el fenomen és conegut des de molt abans, no és fins l'any 1979 que Suutala *et al.* [80] publiquen el primer estudi que relaciona la fissuració en calent amb el mode de solidificació del material, emprant com a variable essencial la ràtio de composició química crítica  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  que establia la frontera entre el mode de solidificació primari austenític i el mode de solidificació primari ferrític, valor que alhora marcava el límit entre els aliatges susceptibles de fissurar en calent dels que no ho eren. En aquell primer article va emprar els equivalents de Schaeffler i va relacionar els tres tipus de microestructures observades a temperatura ambient amb tres modes de solidificació que va designar com A, B i C i que definia així:

A: solidificació d'austenita  $\gamma$  primària i al darrer estadi de solidificació, formació de ferrita  $\delta$  a partir del líquid.

B: solidificació primària de ferrita  $\delta$  i al darrer estadi de solidificació, formació d'austenita  $\gamma$  a partir del líquid.

C: solidificació primària de ferrita  $\delta$ . Un cop solidificat es produeix la transformació en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$ .

Tot i que encara els autors no fan referència al mecanisme de la reacció eutèctica-peritèctica pel qual es formen ferrita  $\delta$  en A i austenita  $\gamma$  en B, aquest article és un gran avanç perquè es descriuen per primer cop tres modes de solidificació relacionats amb microestructures a temperatura ambient, i s'estableix el límit entre els modes de solidificació A i B (austenita primària i ferrita primària) amb el quocient crític  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.48$  (Schaeffler).

En posteriors treballs fins l'any 1983 [81, 84, 85, 86] Suutala va avançant en la recerca fins que estableix i designa quatre modes de solidificació (austenític [A], austenític-ferrític [AF], ferrític-austenític [FA] i ferrític [F]), confirma a l'igual que Mundt *et al* [96] i que Brooks *et al* [83] que la reacció en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$  a les velocitats de refredament típiques de la soldadura per arc elèctric ve controlada per la difusió, en contraposició a altres investigadors que proposaven que la reacció tenia lloc per transformació massiva [7, 97], i en aquest avanç de la recerca Suutala també constata que els equivalents de Hammar i Svensson (*eqs. 1.1*) donen una millor correlació entre composició i mode de solidificació que els de Schaeffler i els de DeLong, establint el quocient crític de transició entre modes de solidificació austenita primària i ferrita primària en l'estret interval  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.50-1.55$  (H&S). Suutala prepara les seves mostres emprant el procés GTAW on les velocitats de refredament experimentades pel material es situen entre els 300°C/s i els 600°C/s.

A partir de les recerques de Suutala, els modes de solidificació dels inoxidable austenítics es consoliden com a objecte d'estudi amb entitat pròpia. Altres autors posteriors com Elmer *et al* [98] i Inoue *et al* [99] durant els anys 90 aprofundeixen en els mecanismes dels modes de solidificació i en la relació existent entre els modes de solidificació, les morfologies de ferrita  $\delta$  residual i les orientacions cristal·logràfiques. Koseki *et al* [100, 101] proposa un model numèric per la solidificació i la transformació en estat sòlid i emprant una variació dels equivalents de DeLong (modificant el coeficient del nitrogen de 30 a 18 en l'equivalent de níquel) trobaren que la transició entre els modes de solidificació [AF] i [FA] (primari austenític/primari ferrític) en mostres soldades amb GTAW es troba a  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.36$  (DeLong modificat). Ohsasa *et al* [102] emprà un model termodinàmic amb diferents graus de difusió per analitzar la solidificació dels inoxidable, però les velocitats de refredament fixades entre 0.05 K/s i 3 K/s són molt llunyanes de les velocitats que experimenten els inoxidable en ser soldats, de manera que els resultats no poden ser aplicables en aquest àmbit.

Tal i com es detallarà més endavant, durant la dècada dels 90 i al llarg de la dècada actual el camí de la recerca s'ha centrat en estudiar com varien els modes de solidificació en sotmetre els inoxidable austenítics a processos de soldatge d'alta energia (Laser LBW i feix d'electrons EBW).

Arribats a aquest punt i abans d'entrar en la descriptiva exhaustiva dels quatre modes de solidificació dels inoxidable austenítics hi ha tres aspectes sobre els que no hi ha total unanimitat entre els investigadors i que es detallen a continuació:

- a) Les mostres que solidifiquen amb modes [AF] o [FA] presenten al llarg del procés de solidificació coexistència entre tres fases : líquid, ferrita  $\delta$  i austenita  $\gamma$  (veure *figures 1.10 i 1.11*). Pel mode de solidificació [AF] els autors coincideixen en que el mecanisme involucrat en la solidificació del darrer líquid és la reacció eutèctica  $L \rightarrow \delta + \gamma$ . Tanmateix pel mode de solidificació [FA], els autors es refereixen a aquesta transformació de manera diferent, uns l'anomenen reacció eutèctica-peritèctica, altres l'anomenen reacció trifàsica i altres reacció eutèctica. Avui en dia encara no està clara quina composició ternària és la que marca la frontera entre la reacció peritèctica i la reacció eutèctica. En condicions d'equilibri, Kundrat *et al* [79] trobaren que la transició entre reaccions es produeix quan 9.5%Cr-7.0%Ni-83.5%Fe, i citen que Schurmann i Brauckmann proposaven 15%Cr-9.5%Ni-75.5%Fe. Katayama [93] cita valors de diferents autors entre 17%Cr-9.5%NiFe i 15Cr-10%Ni-Fe. Fredriksson [103] en condicions de solidificació unidimensional, trobà que la transició es produïa quan 19%Cr-12%Ni-69. Shankar *et al* [92] confirmen que en condicions d'equilibri la reacció peritèctica només té lloc quan la [Fe]>75%, però que en condicions fora de l'equilibri com les de la soldadura, aliatges amb [Fe]<75% tendeixen a patir la reacció peritèctica possiblement degut a les segregacions durant la solidificació. Confirmen també que en inoxidable de baix aliatge com el 304 i el 16-8-2 té lloc la reacció peritèctica mentre que en altres de més aliatge es segueix la reacció eutèctica.
- b) Les diverses morfologies que pot presentar la ferrita  $\delta$  a temperatura ambient estan relacionades amb el mode de solidificació experimentat per l'inoxidable. El problema radica en que cada investigador ha emprat la seva pròpia nomenclatura per designar les diverses morfologies. En la descripció posterior dels modes de solidificació es fan constar les principals designacions trobades a la bibliografia. Hi ha hagut autors que fins i tot en els seus articles han inclòs una taula amb correlacions entre designacions [93, 98]. Cal també fer notar que fins a l'actualitat no s'ha trobat bibliografia que faci referència a les morfologies de ferrita  $\delta$  en llengua catalana o castellana i que les designacions emprades al llarg d'aquest estudi són traducció de l'autora dels termes anglesos.
- c) A banda dels quatre modes de solidificació reconeguts, Elmer *et al* [98, 104] proposen que existeix un cinquè mode anomenat *mode eutèctic*, designat com a [E]. Treballen amb 7 aliatges Fe-Cr-Ni d'alta puresa amb [Fe=59%] i velocitats de refredament entre 7°C/s (refoses amb arc elèctric) i  $7.5 \times 10^6$  °C/s (refoses amb feix d'electrons EBW). Katayama *et al* [93, 105] també



afirma l'existència d'aquest cinquè mode. Ambdós autors reconeixen que és difícil de distingir i caracteritzar aquest mode de solidificació perquè la morfologia de la ferrita serà una coexistència entre la present en els modes [AF] i [FA], i de fet no presenten cap imatge experimental que ho acrediti. Tanmateix els autors que sí presenten evidències de microestructures eutèctiques amb morfologies laminar i de barres són Okane *et al* [20] en una mostra de  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.59$  amb una velocitat de solidificació de la interfase molt baixa ( $1 \mu\text{m/s}$ ). Aquest experiment es realitza en forns tipus Bridgman per tal que la solidificació es realitzi de manera unidireccional i amb unes velocitats de solidificació tan baixes que el creixement de la interfase és planar i no dendrític com en les mostres que ens ocupen. Ma *et al* [106] amb inoxidable 304 a velocitat de refredament de  $166.7 \mu\text{m/s}$  i Fukumoto *et al* [14, 107] també observen l'eutèctic laminar treballant amb solidificació direccional a velocitats de solidificació de  $1.7$  i  $8.0 \mu\text{m/s}$  amb un aliatge  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.56$ . Tanmateix la mateixa mostra refredada a velocitats mitjanes ( $400 \mu\text{m/s}$ ) solidificava amb dendrites de ferrita  $\delta$  i encara a velocitats superiors ( $1000 \mu\text{m/s}$ ) solidificava amb dendrites d'austenita  $\gamma$ . L'eutèctic laminar que observen aquests investigadors és un tant atípic perquè l'espaiat entre les làmines és molt gran, de l'ordre dels  $100 \mu\text{m}$ , per tant en el moment en què es formen dendrites o cel·les a la microestructura, ja no hi haurà espai suficient per la formació de l'eutèctic laminar, però a la pràctica les velocitats de solidificació inherents a la soldadura per arc elèctric són tan allunyades de les d'aquests investigadors que la formació de l'eutèctic no és viable.

Es poden definir quatre modes de solidificació en els acers inoxidables austenítics en funció de les fases presents just en el moment en que solidifica el darrer líquid:

- Mode de solidificació austenític [A]
- Mode de solidificació austenític-ferrític [AF]
- Mode de solidificació ferrític-austenític [FA]
- Mode de solidificació ferrític [F]

La *figura 1.12* mostra el rang d'aquests modes de solidificació sobre un esbós del diagrama pseudo-binari Fe-Cr-Ni representatiu dels inoxidables austenítics, així com també detalla les microestructures que presenten a temperatura ambient en experimentar un refredament típic de soldadura. Cal fer notar que en aquesta figura, a diferència de la *figura 1.11*, l'eix d'ordenades representa cap a la dreta valors majors de ràtio Cr/Ni.

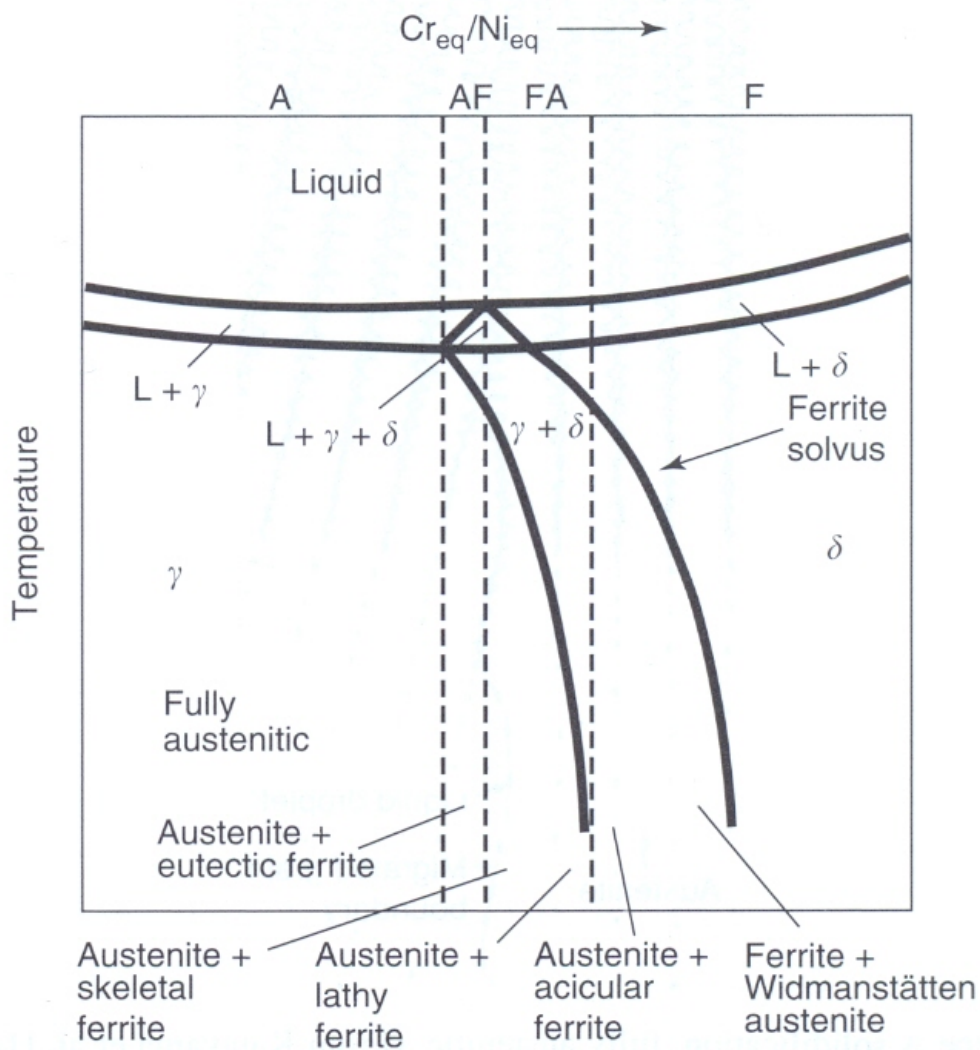


Fig 1.12- Representació dels modes de solidificació i de les microestructures sobre esbós del diagrama pseudo-binari Fe-Cr-Ni. [27]

### Mode de solidificació austenític [A]

Els aliatges que presenten aquest mode de solidificació experimenten la reacció  $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$ . Solidifiquen com a austenita  $\gamma$  primària i l'estructura es manté estable com a austenita  $\gamma$  fins a temperatura ambient. La figura 1.13 il·lustra esquemàticament la solidificació. Es caracteritzen per una morfologia de solidificació cel·lular o dendrítica, tal i com mostra la figura 1.14.

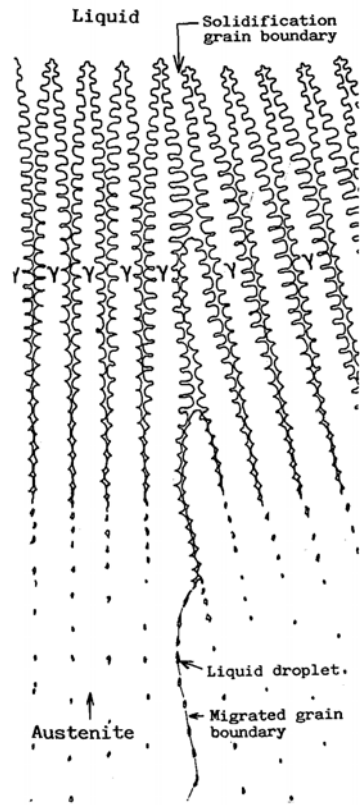


Fig. 1.13- Representació esquemàtica del mode de solidificació [A]- [93]

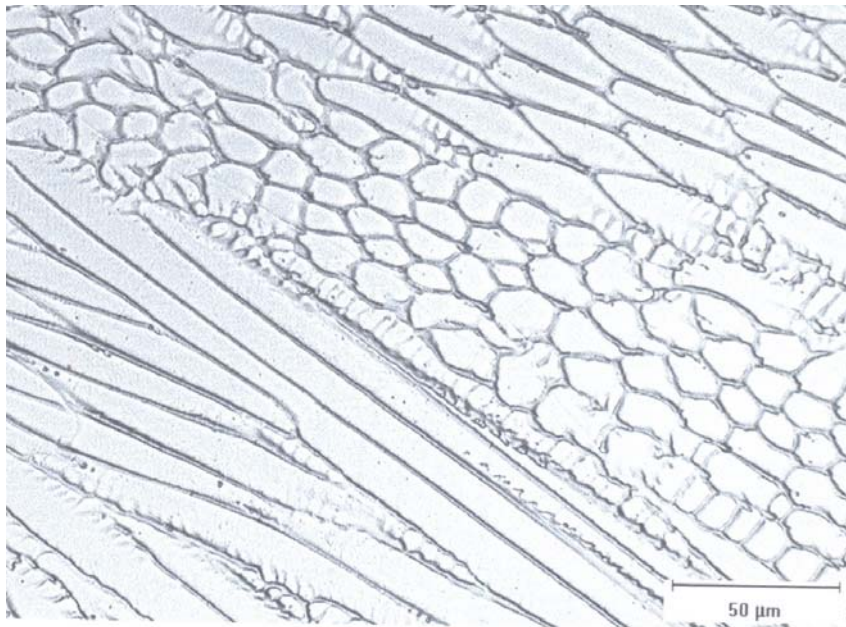


Fig. 1.14- Micrografia d'una mostra totalment austenítica [27]

## Mode de solidificació austenític-ferrític [AF]

Els aliatges que presenten aquest mode de solidificació, experimenten una solidificació primària com a austenita  $\gamma$ , però el fet que durant la solidificació la seva composició caigui dins l'àrea trifàsica ( $L+\delta+\gamma$ ) representada pel triangle del diagrama pseudo-binari (*figura 1.11*), indica que abans de finalitzar totalment la solidificació es forma ferrita  $\delta$  en equilibri amb l'austenita  $\gamma$  i el líquid. La formació de la fase ferrita  $\delta$  és explicada pels investigadors [23, 83, 88, 99, 108] a partir del mecanisme de la reacció eutèctica  $L \rightarrow \gamma + \delta$  que té lloc en el límit de gra amb el darrer líquid abans de finalitzar la solidificació. L'origen d'aquesta reacció està en el sistema Cr-Ni descrit anteriorment a la *figura 1.6*, i que influeix alhora en el comportament de l'aliatge ternari.

La reacció global per aquest mode de solidificació és :  $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + (\gamma + \delta)_{\text{cut}} \rightarrow \gamma + \delta$ . La *figura 1.15* mostra una representació esquemàtica de la solidificació.

Quan la solidificació primària és austenítica, tal i com succeeix en els modes [A] i [AF], els autors [27, 77, 92, 99, 100, 109, 110] han comprovat que les segregacions que tenen lloc al llarg de la solidificació donen lloc a un empobriment del sòlid (austenita  $\gamma$ ) en crom i níquel i a un enriquiment del líquid en ambdós elements. Aquest enriquiment en crom del darrer líquid explica que en el mode de solidificació [AF] aquesta ferrita  $\delta$  producte de la reacció eutèctica sigui molt estable i que no experimenti transformació posterior en estat sòlid, de manera que és observable a temperatura ambient. La ferrita  $\delta$  en el mode [AF] es localitza en el límit de gra, en l'espai entre les dendrites d'austenita primària, és per aquest motiu que alguns autors [93, 98, 100, 108] l'han designat com **ferrita intercel·lular o interdendrítica**, altres com a **ferrita globular** [99, 111] o **vermicular** [80, 111] per la seva morfologia, mentre que la major part d'investigadors [27, 83, 88, 90, 92, 108, 109, 110, 111, 112, 113] l'han designat com a **ferrita eutèctica** degut al seu origen (veure *figura 1.16*).

El resultat de la reacció eutèctica no presenta la característica morfologia de fines làmines ordenades i alternades dels dos constituents. Es tracta un eutèctic divorciat en el que ambdues fases es presenten sense ordre establert en el límit de gra [8, 100, 114].

Inoue *et al* [99] demostrà que la direcció cristal·logràfica de la ferrita eutèctica  $\langle 100 \rangle_{\delta}$  és paral·lela a la direcció cristal·logràfica de l'austenita primària  $\langle 100 \rangle_{\gamma}$ .

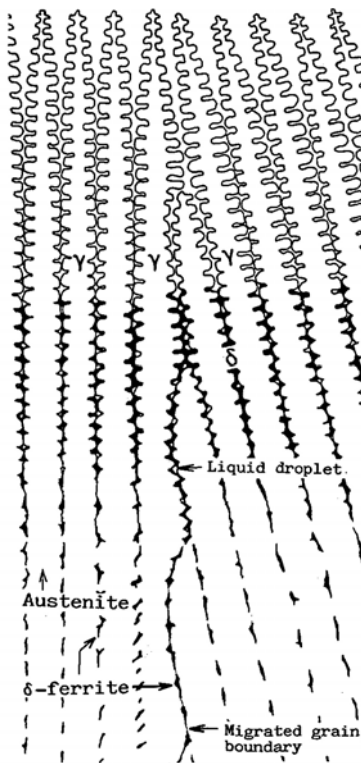


Fig. 1.15- Representació esquemàtica del mode de solidificació [AF]- [93]

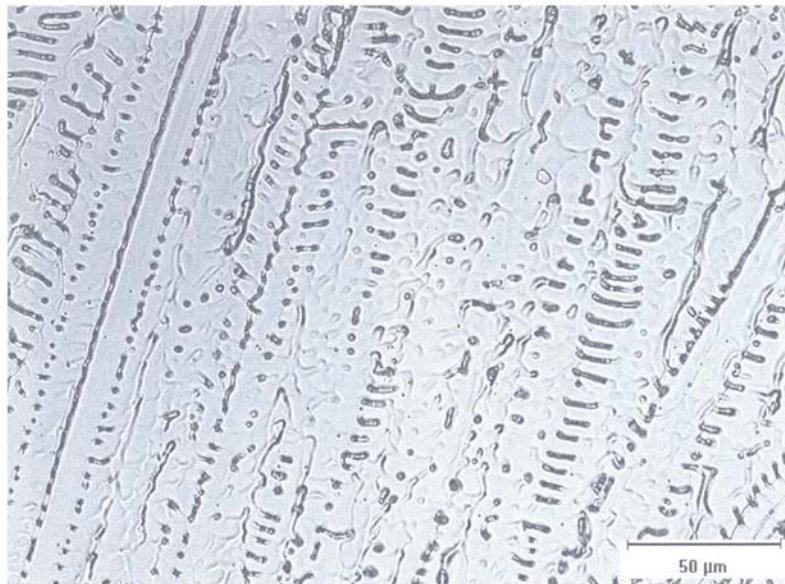
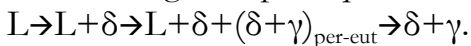


Fig. 1.16- Micrografia mode [AF] mostrant morfologia de ferrita eutèctica [27]

## Mode de solidificació ferrític-austenític [FA]

Els aliatges que solidifiquen amb aquest mode, experimenten la solidificació primària com a ferrita  $\delta$ , però el fet que durant la solidificació la seva composició caigui dins l'àrea trifàsica ( $L+\delta+\gamma$ ) representada pel triangle del diagrama pseudo-binari (*figura 1.11*), indica que abans de finalitzar totalment la solidificació es forma austenita  $\gamma$  en equilibri amb la ferrita  $\delta$  i amb el darrer líquid. La formació de la fase austenita  $\gamma$  és explicada pels investigadors [27, 79, 88, 92, 93, 99, 110, 112] a partir d'un mecanisme de reacció peritèctic-eutèctic (peritèctic  $L+\delta\rightarrow\gamma$  ó eutèctic  $L\rightarrow\delta+\gamma$  encara actualment no es coneix el punt de transició entre una reacció i l'altra per les condicions de solidificació en soldadura), de manera que l'austenita  $\gamma$  es forma al final de la solidificació en el límit de gra de les dendrites ferrítiques primàries.

La reacció global per aquest mode de solidificació seria :



Quan la solidificació primària és ferrítica, els investigadors [77, 92, 99, 100, 109, 110] han demostrat que les segregacions composicionals que tenen lloc a la interfase sòlid-líquid fan que el sòlid format (ferrita  $\delta$ ) estigui enriquit en crom i empobrit en níquel, i com a conseqüència el líquid s'enriqueixi en níquel i s'empobreixi en crom. Aquest enriquiment en níquel del darrer líquid facilita la formació d'austenita  $\gamma$  en el darrer estadi de la solidificació, i alhora l'enriquiment de la dendrita primària de ferrita  $\delta$  en crom farà que durant la posterior transformació en estat sòlid  $\delta\rightarrow\gamma$  el cor de la dendrita de ferrita  $\delta$  romanguí inalterable fins temperatura ambient.

Un cop finalitzada la solidificació s'inicia el refredament fins a temperatura ambient. Durant el refredament es produeix la reacció de transformació en estat sòlid  $\delta\rightarrow\gamma$ , de manera que la ferrita  $\delta$  primària es transforma en austenita  $\gamma$  secundària. Aquest procés està controlat per la difusió, per tant en augmentar la velocitat de refredament es dificultarà la difusió i el grau de transformació en austenita  $\gamma$  serà inferior, de manera que a temperatura ambient caldrà esperar un major nivell de ferrita  $\delta$  residual [96]. Aquesta reacció de transformació en estat sòlid també influeix en la morfologia de la ferrita  $\delta$  que es podrà observar a temperatura ambient.

Quan la velocitat de refredament de la soldadura és moderada i/o quan la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  és baixa dins el rang [FA], la ferrita  $\delta$  presenta a temperatura ambient una **morfologia esquelètica** [27, 83, 88, 90, 112, 115], és a dir que a temperatura ambient es pot observar el primitiu cor de les dendrites de ferrita primària més enriquit en crom resultat de la segregació durant la solidificació, mentre que la zona exterior de les dendrites de ferrita  $\delta$  ha estat la zona que ha patit la transformació a austenita  $\gamma$  en estat sòlid donat que és la zona que per segregació ha estat més enriquida en níquel i on la difusió ha tingut més facilitat per produir-

se. La *figura 1.17(a)* presenta l'esquema de la solidificació i la *figura 1.18* mostra la morfologia de la ferrita esquelètica.

Hi ha hagut autors que s'han referit a aquesta mateixa morfologia emprant el terme de **ferrita vermicular** [76, 80, 82, 92, 98, 99, 111, 114, 116, 117, 118].

Quan la velocitat de refredament és major i/o quan la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  augmenta dins el rang [FA], llavors la ferrita  $\delta$  presenta a temperatura ambient una morfologia de **llistons**, tal i com es pot observar a les *figures 1.17(b) i 1.19*. Per designar aquesta morfologia els investigadors han emprat els termes anglesos *lathy* [80, 83, 88, 90, 99, 112], *lacy* [98, 114, 116, 118] o *acicular* [82]. La ferrita en llistons s'origina en haver-hi restriccions de difusió en la transformació en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$ , donat que l'eficiència de la difusió augmenta si té lloc entre fines làmines molt properes.

Inoue *et al* [99, 114, 116] estudiaren el mecanisme de formació de les diferents morfologies de ferrita en el mode [FA] dels inoxidable austenítics soldats, i trobaren una correlació entre la direcció d'evacuació de calor, l'orientació cristal·logràfica entre ferrita  $\delta$  i austenita  $\gamma$  i les morfologies esquelètica i de llistons de la ferrita  $\delta$  (veure *figura 1.20*). Segons aquests investigadors, durant la solidificació de les mostres que presenten ferrita esquelètica troben que tant la ferrita  $\delta$  com l'austenita  $\gamma$  creixen amb la seva orientació cristal·logràfica  $\langle 100 \rangle$  paral·leles a la direcció d'evacuació de calor, però sense orientació específica en la interfase  $\delta/\gamma$ . Un cop finalitzada la solidificació, la transformació en estat sòlid s'inicia en l'austenita  $\gamma$  del límit de gra que avança de forma planar cap a l'interior de la dendrita de ferrita  $\delta$ , però mantenint la interfase incoherent. Aquest creixement és el que dona lloc a la ferrita esquelètica. D'altra banda, en les mostres que presenten ferrita en llistons han observat com entre la ferrita  $\delta$  i l'austenita  $\gamma$  durant la solidificació existeix una relació cristal·logràfica ordenada tipus K-S (Kurdjumov-Sachs) definida per  $(110)_{\delta} \parallel (111)_{\gamma}$  i  $[-1-11]_{\delta} \parallel [-1-10]_{\gamma}$ . Un cop finalitzada la solidificació, l'austenita  $\gamma$  inicia un creixement epitaxial en forma laminar des del límit de gra cap a l'interior de la dendrita primària de ferrita  $\delta$ , mantenint la interfase  $\delta/\gamma$  coherent d'acord a la relació cristal·logràfica K-S i donant lloc així a la morfologia de ferrita en llistons.



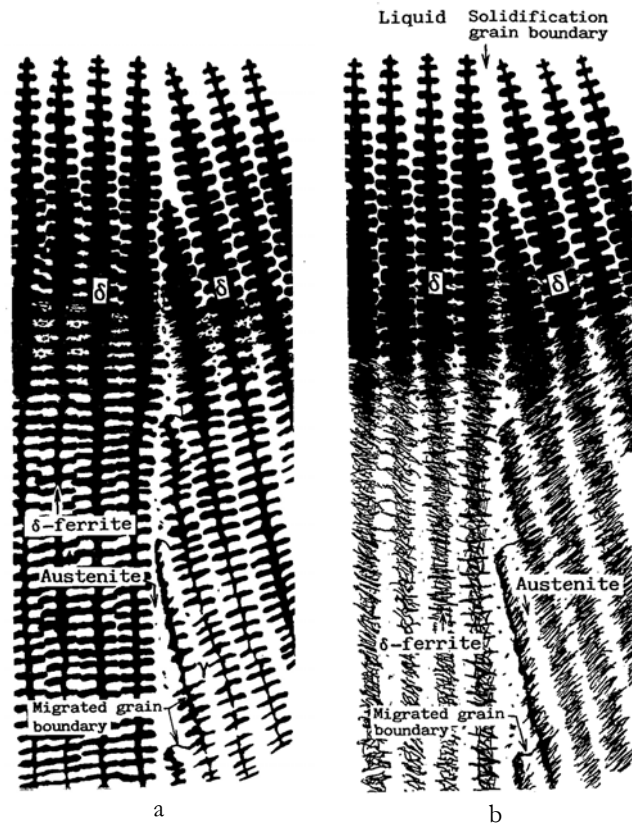


Fig. 1.17- Representació esquemàtica del mode de solidificació [FA] i de les transformacions en estat sòlid que resulten en diferents morfologies de ferrita  $\delta$  [(a) esquelètica, (b) en llistons ] [93]



Fig. 1.18- Micrografia mode solidificació [FA] mostrant ferrita de morfologia esquelètica [27]

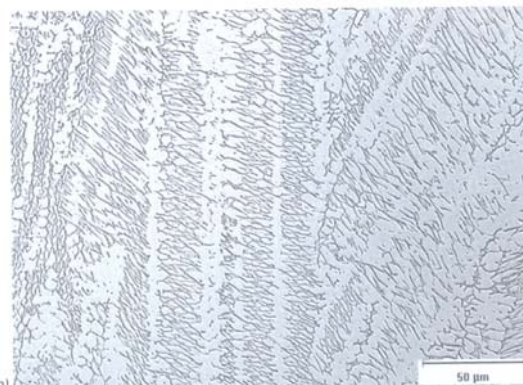
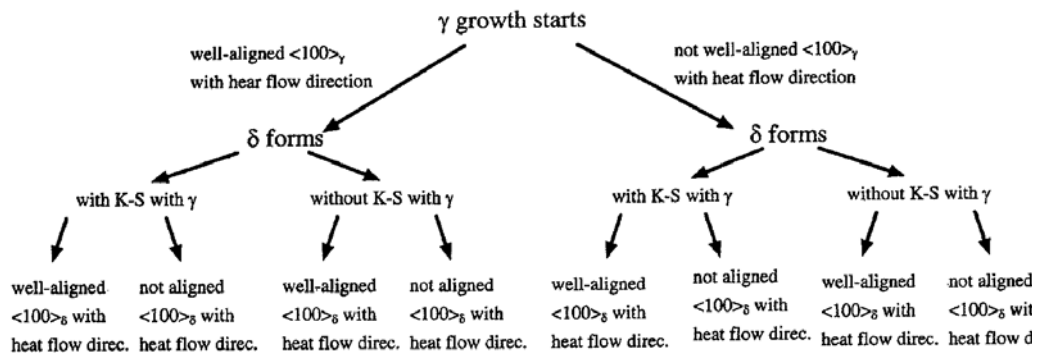
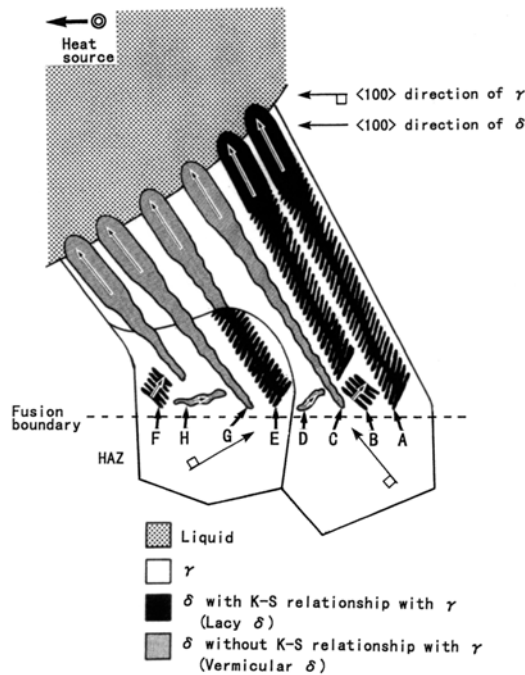


Fig. 1.19- Micrografia mode solidificació [FA] mostrant ferrita en llistons [27]





Case	A	B	C	D	E	F	G	H
Initial morph.	Lacy	Lacy	Vermicular	Vermicular	Lacy	Lacy	Vermicular	Vermicular
δ status	continues	dies off, replaced by new δ	continues	dies off, replaced by new δ	continues	dies off, replaced by new δ	continues	dies off, replaced by new δ
γ status	continues	continues	continues	continues	dies off, replaced by aligned γ	dies off, replaced by aligned γ	dies off, replaced by aligned γ	dies off, replaced by aligned γ
Final morph	Lacy	Vermicular (Case C) or Lacy (Case A)	Vermicular	Vermicular (Case C) or Lacy (Case A)	Vermicular	Vermicular (Case E or G)	Vermicular	Vermicular (Case E or G)

Fig. 1.20- Correlació entre morfologies de ferrita δ, evacuació de calor i orientacions cristal·logràfiques al mode [FA] – [114]

## Mode de solidificació ferrític [F]

Es caracteritza per una solidificació completa com a ferrita  $\delta$  primària. La reacció global és :  $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta + \gamma$ . En el moment de finalitzar la solidificació només es troben dendrites de ferrita  $\delta$ . Aquesta ferrita primària, durant el posterior refredament fins arribar a temperatura ambient experimenta la transformació en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$  a austenita secundària. L'extensió de la reacció té lloc en funció de la velocitat de refredament i de la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  degut a que és un procés controlat per la difusió tal i com ja s'ha fet constar anteriorment.

A velocitats de refredament moderades i ràtios  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  baixes dins el rang [F], la transformació té lloc en gran extensió i s'observa a temperatura ambient una morfologia de **ferrita  $\delta$  acicular** en una matriu austenítica. Durant la transformació en estat sòlid es comença formant austenita  $\gamma$  en els primitius límits de gra de les dendrites de ferrita  $\delta$  i va progressant la transformació cap a l'interior de les dendrites de ferrita  $\delta$  tal i com mostra la *figura 1.21(a)*. En aquestes mateixes condicions de velocitat de refredament però amb valors superiors de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  dins el rang [F], la transformació tindrà lloc a temperatures menors, i la microestructura a temperatura ambient estaria formada per una matriu ferrítica on es formarien a partir de la transformació en estat sòlid unes plaques **d'austenita Widmanstätten** nucleades en el límit de gra i en direcció cap al centre de les antigues dendrites de ferrita, tal i com mostra la *figura 1.21(b)*. En aquest mode de solidificació els autors coincideixen en les nomenclatures de les microestructures. Inoue *et al* [99] trobaren que independentment de la morfologia de l'austenita  $\gamma$  formada en la transformació en estat sòlid, la relació cristal·logràfica entre la ferrita  $\delta$  primària i l'austenita  $\gamma$  seguia la relació K-S detallada anteriorment. Aquest mode de solidificació és menys habitual en els inoxidable austenític i més propi dels inoxidable dúplex definits anteriorment.

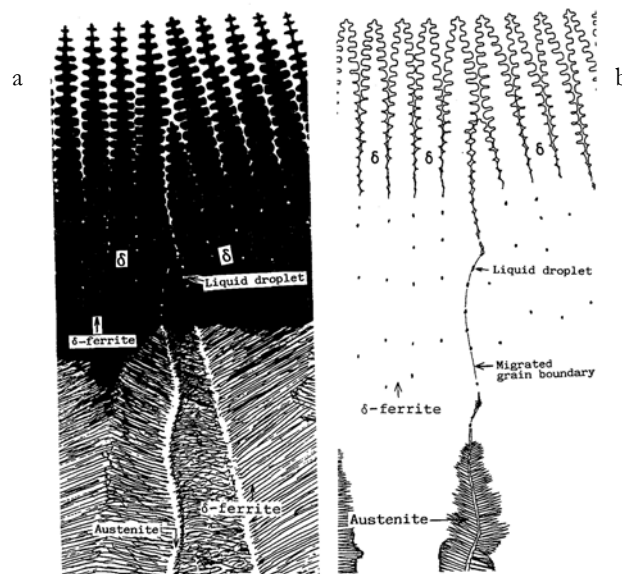


Fig. 1.21- Representació esquemàtica del mode de solidificació [F] i de les transformacions en estat sòlid que resulten en diferents morfologies ((a) ferrita  $\delta$  acicular (b) austenita Widmanstätten)– [93]

### 1.2.5- Transició entre modes de solidificació [AF] i [FA]

Determinar la transició entre la solidificació primària austenítica i la solidificació primària ferrítica es tradueix en trobar la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  per la qual es produeix la transició entre els modes de solidificació [AF] i [FA].

A continuació es detallen les dades aportades per la bibliografia i més endavant al capítol de resultats es mostren les transicions experimentals pel grup de mostres en estudi i es discuteixen i comparen les dades de la bibliografia amb els resultats experimentals trobats.

Tot i conèixer les limitacions de l'ús del diagrama d'equilibri Fe-Cr-Ni pel cas del refredament fora d'equilibri en soldadura, de la *figura 1.11* es pot determinar que la transició entre la solidificació primària austenítica-ferrítica per un inoxidable austenític (Cr+Ni = 30%, Fe= 70%) es trobaria quan 18%Cr-12%Ni, per tant amb una ràtio Cr/Ni = 1.50, i pel cas de (Cr+Ni = 40%, Fe=60%) el punt d'inflexió entre modes primaris de solidificació es trobaria quan 25%Cr-15%Ni, amb una ràtio Cr/Ni= 1.67.

Es recullen a continuació els resultats de les recerques de diversos investigadors realitzades en diferents condicions de refredament i amb diferents composicions químiques dins el rang d'inoxidables austenítics:

Hammar i Svensson [55] van realitzar unes 70 experiències d'anàlisi tèrmica diferencial durant la solidificació de diferents mostres amb composicions típiques 17%Cr-12%Ni-70%Fe amb una velocitat de refredament constant de 20°C/min = 0.33 °C/s, i en aquestes condicions de refredament tan lent en forn d'inducció amb atmosfera inert van trobar que la transició entre modes de solidificació tenia lloc quan  $Cr_{eq}/Ni_{eq}=1.35$ . (En aquest cas Cr+Ni = 30% aprox.)

Suutala preparà les seves mostres emprant el procés GTAW on les velocitats de refredament experimentades pel material es situen entre els 300°C/s i els 600°C/s i obtingué  $Cr_{eq}/Ni_{eq}= 1.48$  (Schaeffler) [80] i  $Cr_{eq}/Ni_{eq}= 1.50-1.55$  (H&S) [86]. Kujanpaä [23, 87] també ratifica els resultats de Suutala amb els coeficients H&S.

Koseki *et al* [100, 101] amb GTAW troba la transició a  $Cr_{eq}/Ni_{eq}= 1.36$  (DeLong modificat). Utilitza 14 mostres d'inoxidables austenítics amb diferent Cr+Ni.

Anderson [119] amb la tècnica de refusió per arc elèctric i emprant mostres a partir d'elements purs estableix  $Cr_{eq}=(Cr+Mo)$  i  $Ni_{eq}=Ni$ , de manera que troba que la ràtio a la que es produeix la transició és  $Cr_{eq}/Ni_{eq}= 1.5$  (equivalents propis).

Brooks *et al* [90, 91] cita a Suutala i experimentalment troba que emprant els coeficients H&S en soldadures GTAW d'inoxidables AISI 303 la ràtio crítica és  $Cr_{eq}/Ni_{eq}= 1.55$  (H&S). L'autor també cita Kotecki i Siewert [120] qui varen

plasmar al seu diagrama WRC-1992 el límit entre modes de solidificació [AF] i [FA] amb una recta d'un pendent aproximadament de  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.4$  (equivalents WRC-1992). Kotecki i Siewert empraren els seus propis equivalents desenvolupats en el mateix article i varen passar a ser els equivalents WRC-1992.

#### 1.2.6- Relació entre velocitat de refredament i modes de solidificació dels acers inoxidable austenítics

Experimentalment s'ha observat que el principal factor que influeix en el mode de solidificació és la composició química de l'aliatge, expressada pel paràmetre  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ . Tanmateix, en aquells inoxidable en els que la seva composició cau o és a prop de la reacció eutèctica-peritèctica i per tant a la zona trifàsica  $L+\delta+\gamma$  (veure *figures 1.10-1.11*), llavors en aquests casos la velocitat de refredament és un paràmetre clau que determinarà el mode de solidificació [88, 98, 104, 113, 117, 119].

Tot i que posteriorment al llarg de la present recerca s'aprofundeix en les velocitats de refredament, en aquest moment es citen a nivell informatiu les velocitats típiques de refredament dels diferents processos de soldatge : GTAW  $10-10^3$  °C/s, làser (LBW) i feix d'electrons (EBW)  $10^4-10^7$  °C/s

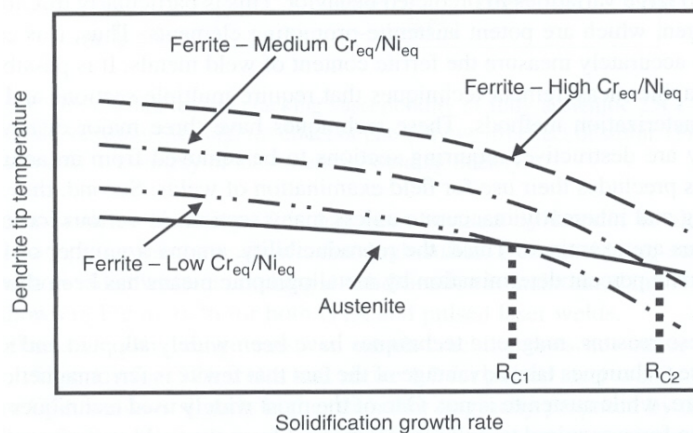
Els investigadors han realitzat comparatives en mostres soldades amb diferents processos, per exemple mostres foses amb GTAW i LBW, i han observat que els aliatges que mostraven modes de solidificació [A] en soldadura GTAW també mostraven el mateix mode de solidificació en LBW, i les que mostraven mode de solidificació [F] també el mostraven en ambdós processos. Els canvis i salts en els modes de solidificació en augmentar la velocitat de refredament es troben en mostres que presenten els modes de solidificació [AF] i [FA] en processos de soldadura a l'arc elèctric.

Elmer [98] trobà que una mostra que fosa amb arc elèctric presentava un mode de solidificació [FA], en ser refós amb feix d'electrons (EBW) passava a tenir un mode de solidificació [A]. Suutala [86] i Fukumoto [14, 121] amb procés làser (LBW) van demostrar que les altes velocitats de refredament afavorien l'austenita  $\gamma$  com a fase primària en la solidificació.

Brooks [88, 90] coincideix amb els anteriors investigadors afirmant que en augmentar la velocitat de refredament, la transició [AF]/[FA] es produeix a valors superiors de ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ , de l'ordre de 1.7 en soldadures amb làser mentre que en GTAW els valors són inferiors tal i com s'ha vist a l'apartat anterior. Brooks trobà que l'aliatge 23%Cr-12%Ni ( $Cr/Ni = 1.9$ ) amb GTAW presentava solidificació primària ferrítica mentre que amb feix d'electrons (EBW) i làser (LBW) presentava solidificació austenítica. Aquest autor cita a Katayama qui va observar solidificació primària austenítica emprant làser YAG-CO<sub>2</sub> polsant a ràtios de  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.8$  (equivalents Schaeffler). Katayama [108] va fer diverses experiències que corroboren l'estabilitat de l'austenita  $\gamma$  en augmentar la velocitat de refredament, per exemple, el mateix aliatge amb  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.39$  (equivalents Schaeffler) el sotmet a fusions amb diferents velocitats de refredament i trobà que

en refredar en forn (0.17°C/s) hi ha coexistència [AF] i [FA] en la mostra, en procedir amb GTAW (220°C/s) la mostra és [AF] i en procedir amb làser CO<sub>2</sub> (1550°C/s) la mostra és [A]. Procedeix anàlogament amb un aliatge 304 sotmetent-lo a làser amb diferents velocitats de refredament i trobà que a 10<sup>4</sup> °C/s la mostra solidifica [FA] mentre que a 5 · 10<sup>4</sup> °C/s la mostra solidifica [AF]. Lippold [113] trobà que en el cas de mostres foses amb làser (LBW) la transició en el mode de solidificació es trobava en Cr<sub>eq</sub>/Ni<sub>eq</sub>=1.65 (equivalents WRC-92)

El fenomen que explica aquest comportament en condicions de velocitat de refredament molt elevades és el subrefredament de la punta de la dendrita durant la solidificació (*dendrite tip undercooling*) [88, 90, 105, 113, 121, 122, 123]: La fase de solidificació més favorable serà la que tingui la major temperatura d'interfase. El subrefredament de la punta de la dendrita augmenta en augmentar la velocitat de refredament, tant per la ferrita δ com per l'austenita γ. Tanmateix la rapidesa amb la que es produeix l'increment és superior per la ferrita δ, per tant existeix una velocitat de refredament crítica per sobre de la qual l'austenita γ és la fase estable donat que la punta de la seva dendrita tindrà una major temperatura. La velocitat crítica és funció de la ràtio Cr/Ni, de manera que a major ràtio, major velocitat de refredament és necessària per produir el salt en el mode de solidificació (veure *figura 1.22*).



*Fig. 1.22-* Efecte de la velocitat de refredament en la temperatura de la punta de la dendrita respecte la ràtio Cr<sub>eq</sub>/Ni<sub>eq</sub> [113]

En augmentar la velocitat de refredament es pot observar el següent comportament:

- a) Els aliatges que solidifiquen amb mode [A] : no s'observa variació en mode de solidificació.
- b) Els aliatges que solidifiquen amb mode [AF]: disminueix el nivell de ferrita δ residual perquè es forma menys ferrita durant la solidificació degut a que

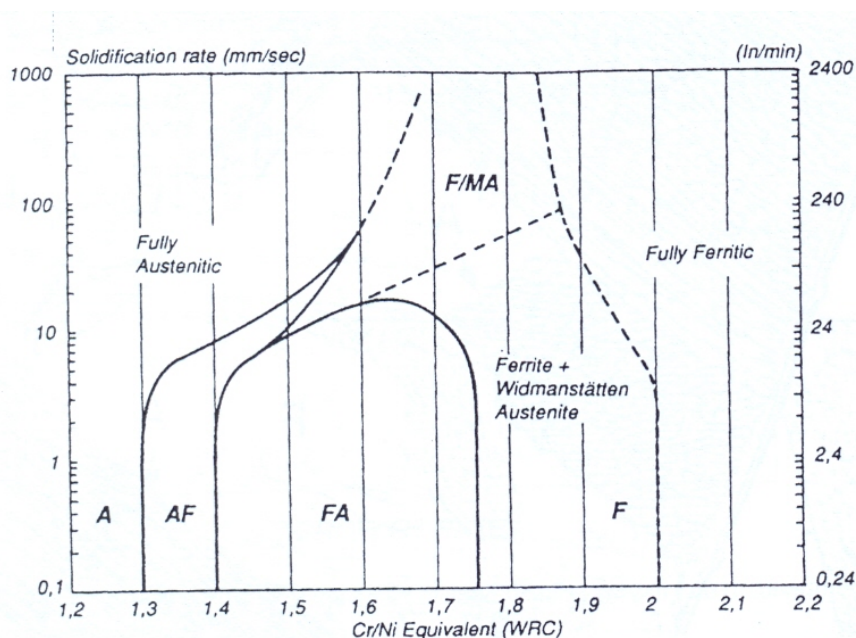
hi ha menor segregació de crom al líquid i també degut al subrefredament de la punta de la dendrita.

- c) Els aliatges que solidifiquen amb mode [FA] o [F]: augmenta el nivell de ferrita  $\delta$  residual perquè la reacció en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$  queda suprimida, donat que no hi ha temps per tal que es produeixi la difusió.

Aquests comportaments generals presenten dues excepcions :

- d) En aliatges amb mode [F] i molt elevades velocitats de refredament es pot produir una transformació massiva  $\delta \rightarrow \gamma$  i formar-se austenita massiva, de manera que a temperatura ambient no es detectarà ferrita residual [27, 98, 104, 119, 124].
- e) En aliatges amb composició propera a la reacció eutèctica-peritèctica que hagin canviat el seu mode de solidificació de [FA] a baixes velocitats de refredament i hagin passat a [AF] a altes velocitats de refredament, presentaran menys nivell de ferrita  $\delta$  residual de l'esperat.

En definitiva, en augmentar la velocitat de refredament, el rang de composicions en el que es pot observar coexistència  $\delta + \gamma$  a temperatura ambient és molt més reduït, donat que es tendeix a microestructures monofàsiques  $\delta$  o  $\gamma$ , tal i com il·lustra la *figura 1.23*.



*Fig. 1.23*- Mapa de microestructures en funció de la composició i de la velocitat de refredament (equivalents WRC-1992) Nota: MA- austenita massiva [113]

### 1.3. Determinació experimental i predicció del contingut de ferrita $\delta$ als acers inoxidable.

El contingut residual de ferrita  $\delta$  que roman en els inoxidable austenítics a temperatura ambient un cop soldats, és a dir, un cop han experimentat els processos successius de fusió i solidificació, determinarà les propietats i el comportament del material durant la seva vida en servei, tal i com s'ha subratllat anteriorment. D'altra banda, tal i com també s'ha citat prèviament, la solidificació primària ferrítica evita la tendència a la fissuració en calent dels inoxidable austenítics, però la determinació del mode de solidificació implica determinació metal·logràfica i destrucció de la mostra, de manera que a la pràctica es considera com a indicador acceptable que la mostra presenti un contingut de ferrita  $\delta$  residual mínim de 3-4 FN per tal d'assegurar l'absència de fissuració durant la solidificació. Tanmateix en determinades aplicacions o condicions de servei és necessari imposar un màxim de ferrita  $\delta$ , com per exemple en el cas d'aplicacions a elevades temperatures o davant cicles tèrmics (550-900°C), la ferrita  $\delta$  pot transformar-se parcialment o total en fase sigma  $\sigma$ , causant fragilitat i alhora fent disminuir la resistència a la corrosió. La segregació del crom i el molibdè enriquint la fase sigma  $\sigma$  en els límits de gra  $\gamma/\delta$  causa l'empobriment de la matriu en aquests elements d'aliatge i augmenta la vulnerabilitat del material front els agents corrosius. És també necessari imposar un màxim de ferrita  $\delta$  en el cas dels inoxidable d'ús en criogènia donat que un excés de ferrita  $\delta$  provocaria una disminució de la ductilitat del material així com de la seva tenacitat a baixa temperatura. Alguns autors com Brouwer [125] i especialment Lefebvre [126] presenten una guia detallada del nivell de ferrita  $\delta$  aconsellable en funció de quina sigui l'àrea d'aplicació de l'inoxidable. A la pràctica, les especificacions de compra de consumibles de soldadura o els contractes d'execució d'obra exigeixen uns determinats nivells de ferrita  $\delta$  per les construccions soldades, de manera que el nivell de ferrita és una variable a mesurar pel personal de control de qualitat i que resulta indicativa del risc del material soldat a experimentar una disminució de les seves propietats.

Aquesta clara relació entre les propietats mecàniques i anticorrosives vers el contingut de la ferrita  $\delta$  als inoxidable, va estimular l'enginy dels investigadors per tal de trobar eines de predicció i/o de mesura del nivell de ferrita  $\delta$  des de principis del segle XX. Curiosament el primer diagrama predictiu data de l'any 1920, i importants avanços es varen fer al 1949 amb el definitiu diagrama de Schaeffler o al 1973 amb la revisió del diagrama de DeLong i fins i tot el primer estàndard per la mesura de la ferrita data de l'any 1974 (AWS A4.2), però durant aquells anys els investigadors encara no coneixien els modes de solidificació ni havien creat unes designacions per referir-se a les morfologies de la ferrita  $\delta$ , fet que cal atribuir a Suutala al 1979 tal i com hem referit anteriorment.

Quan es parla de mesurar o determinar experimentalment el contingut de ferrita  $\delta$  en una soldadura, la bibliografia reconeix [8, 118, 125, 127, 128, 129, 130] que el mateix cordó de soldadura pot exhibir localment una variació de ferrita  $\delta$  degut a

microsegregacions composicionals provocades per variacions locals en les condicions de refredament de cada zona del cordó o per pèrdues d'elements durant el procés de soldatge, i que pel mateix inoxidable, segons el procediment i els paràmetres de fusió emprats es pot donar lloc a diferències en els valors mesurats, de manera que qualsevol valor que es doni de FN per a un material soldat haurà de correspondre a un valor promig obtingut a partir de la realització de varies mesures, tal i com exemplifica la norma DIN 32514 [127].

A continuació es presenta la cronologia dels diferents mètodes que els investigadors han proposat al llarg de la història, tant per a la predicció com per a la determinació experimental. Més endavant en aquest mateix capítol es detallaran els avantatges i limitacions que els principals mètodes actuals presenten.

### 1.3.1- Predicció i determinació del contingut de ferrita $\delta$ : evolució històrica

Olson [131] al 1985 presentà un exhaustiu recull cronològic que s'inicia l'any 1920 amb Strauss i Maurer quan introduïren un diagrama per predir les fases metal·logràfiques presents en acers inoxidables laminats representant la concentració de crom vers la concentració de níquel. La *figura 1.24* mostra la modificació posterior que va realitzar Maurer del diagrama inicial. A partir d'aquella data, les guerres mundials varen motivar l'estudi dels materials adients per blindatge armamentístic i varen portar els investigadors a buscar expressions que relacionessin la composició química de l'aliatge amb l'estabilitat entre les fases ferrita  $\delta$  i austenita  $\gamma$ . D'aquesta manera Newell i Fleischman l'any 1938 establiren que pels inoxidables laminats, el límit entre la microestructura austenítica i la microestructura mixta austenita  $\gamma$  + ferrita  $\delta$  es trobava quan es complia l'*equació 1.2*.

$$Ni = (Cr+2Mo-16)^2/12 - Mn/2 + 30(0.10-C)+8 \quad (1.2)$$

Feild, Bloorm i Linnert al 1943 (veure *eq. 1.3*), Binder, Brown i Franks al 1949 o Thomas també al 1949 (veure *eq. 1.4*) varen proposar equacions similars per establir el límit entre l'estabilitat de l'austenita  $\gamma$  i la formació de ferrita  $\delta$ , però agrupant els elements d'aliatge que afavorien cada fase microestructural al mateix membre de l'equació.

$$Ni+0.5 Mn+30C = (Cr+2Mo-16)^2/12 + 14 \quad (1.3)$$

$$Ni+0.5Mn+30C = 1.1 (Cr+Mo+1.5Si+0.5Nb)-8.2 \quad (1.4)$$

El següent pas natural el donaren Campbell i Thomas l'any 1946 a partir de l'estudi de la microestructura de l'inoxidable soldat 25Cr-20Ni en fer-hi petites addicions de molibdè i niobi, de manera que establiren per primera vegada el concepte de *crom equivalent* per agrupar i representar la contribució dels elements d'aliatge (*eq. 1.5*)



$$Cr_{eq} = Cr + 1.5Mo + 2Nb \quad (1.5)$$

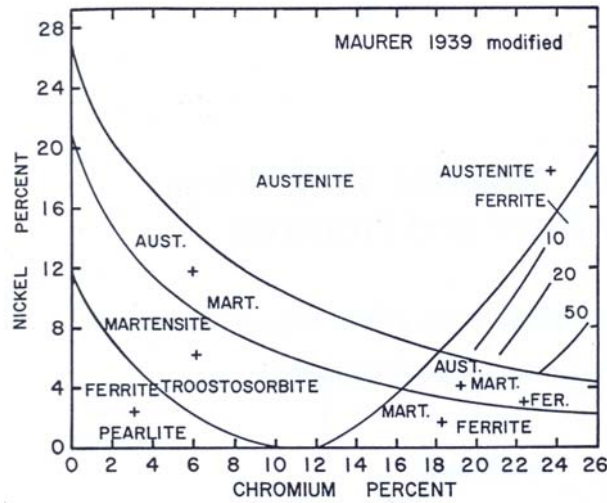


Fig. 1.24- Diagrama de Maurer del 1939 per a la predicció de les fases metal·logràfiques en acers inoxidable laminats pel rang de composicions de Cr (0-26%) i Ni (0-25%) [131].

Aquestes recerques inicials basades en la linealització de la contribució dels elements d'aliatge a la microestructura, varen suposar el fonament de tots els futurs diagrames predictius de ferrita  $\delta$  que es desenvoluparien els anys següents fins l'arribada l'any 2000 de les complexes xarxes neuronals basades en regressions no-lineals.

L'any 1947 Schaeffler va publicar el seu primer diagrama (*figura 1.25-a*) establint als eixos les correlacions de crom equivalent i níquel equivalent (*eqs. 1.6.a-b*) i plasmant al diagrama les fases microestructurals que havia observat.

$$Cr_{eq} = Cr + 1.8Mo + 2.5Si + 2Nb \quad (1.6 a)$$

$$Ni_{eq} = Ni + 0.5Mn + 30C \quad (1.6 b)$$

Tal i com mostra al diagrama, la frontera microestructural entre l'austenita  $\gamma$  i la zona mixta austenita  $\gamma$  + ferrita  $\delta$ , segueix una equació de segon grau (*eq. 1.7*).

$$Ni_{eq} = 12 + (Cr_{eq} - 16)^2 / 12 \quad (1.7)$$

L'any 1948 Schaeffler publica de nou el diagrama (*figura 1.25-b*) però ara afegint a les fases microestructurals les línies iso-ferrítiques (% de ferrita) que havia determinat a partir de la determinació per metal·lografia quantitativa, i finalment l'any 1949 [132] presenta el diagrama tal i com es coneix actualment (*figura 1.25-c*) en el que va variar el crom equivalent (*eq. 1.8*) disminuint el pesos relatius de molibdè, silici i niobi respecte l'equivalent proposat inicialment (*eq. 1.6 a*), però

continuava incloent les fases microestructurals observades i el % en volum de ferrita.

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5Si + 0.5Nb \quad (1.8)$$

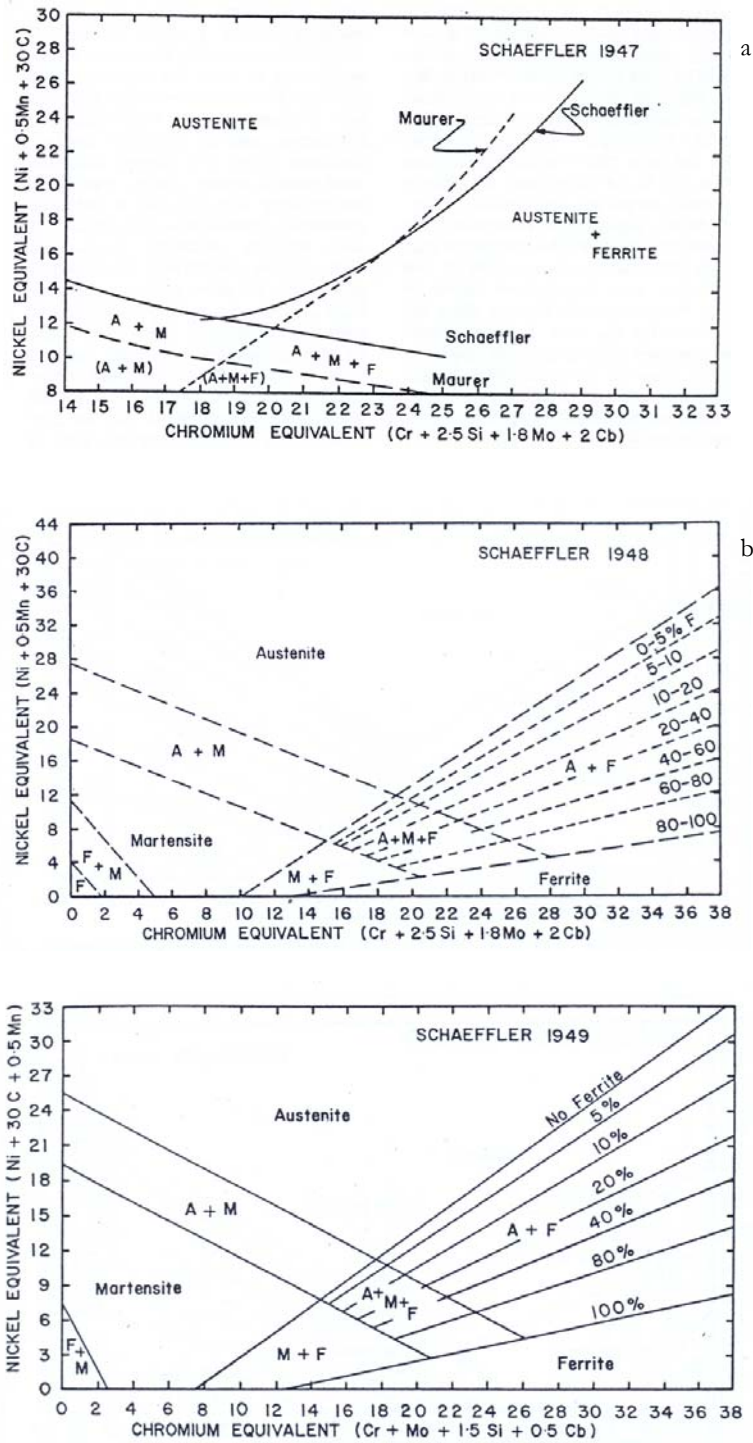


Fig. 1.25- Diagrama de Schaeffler (a)- versió 1947, (b)- versió 1948, (c)- versió definitiva de 1949 [131, 132].

A aquest diagrama se li atribueix una precisió global d'un +/- 4% en volum de ferrita, o de +/- 3FN pel 78% dels casos, i ha estat àmpliament utilitzat per a la predicció del nivell de ferrita dels inoxidable soldats i per a la predicció de la microestructura resultant en soldadures dissimilars a partir del percentatge de dilució característic del procés de soldatge.

L'any 1956 DeLong [133, 134, 135, 136] investiga el tram del diagrama de Schaeffler que correspon als inoxidable austenítics i estableix la primera versió del seu diagrama (*figura 1.26-a*). DeLong estudia la influència que el nitrogen té en la disminució del contingut de ferrita  $\delta$  observat al metall soldat degut a l'entrada d'aquest element al bany de fusió per turbulències en el cabal de gas de protecció al GMAW i al GTAW o per una excessiva longitud d'arc al SMAW, i quantifica l'efecte austenitzant del nitrogen amb un coeficient de 30 a l'expressió del níquel equivalent (*eq. 1.9 a*). DeLong continua emprant com a vàlida la darrera expressió del crom equivalent de Schaeffler (*eq. 1.9 b*). D'altra banda DeLong modifica la localització de les línies iso-ferrítiques de Schaeffler per millorar la precisió del diagrama front a nous inoxidable austenítics de més aliatge (AISI 309, 316, 317) i utilitza mitjans de determinació magnètica enlloc de determinació metal·logràfica per tal de confeccionar el seu primer diagrama, que presenta una precisió global del +/- 3% en volum de ferrita pel 92% dels casos, millorant les prediccions pels inoxidable austenítics que feia el diagrama de Schaeffler. DeLong basa el seu primer diagrama en els resultats que obtingué a partir de la preparació d'unes 600 mostres de metall dipositat preparades amb SMAW.

$$Ni_{eq} = Ni + 0.5Mn + 30C + 30N \quad (1.9 a)$$

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5Si + 0.5Nb \quad (1.9 b)$$

L'any 1973 DeLong presenta una nova edició del diagrama inicial de 1956 (veure *figura 1.26-b*). La principal novetat és que el diagrama incorpora, a banda del % en volum de ferrita, el *nombre de ferrita* (FN) que és la nova escala estandarditzada pel Welding Research Council (WRC) per tal d'expressar el nivell de ferrita i que es detallarà més endavant en aquest capítol. L'autor ha complementat els resultats experimentals ara amb dipòsits soldats mitjançant GTAW i GMAW, de manera que incorpora noves dades experimentals per substituir les extrapolacions que havia realitzat per continguts de ferrita superiors a 8 FN, de manera que introdueix canvis en els pendents de les línies iso-ferrítiques per millorar la predicció en els inoxidable més aliats. La precisió pel 95% dels casos es troba entre el +/- 3 FN per GMAW i GTAW i el +/- 4 FN per SMAW.

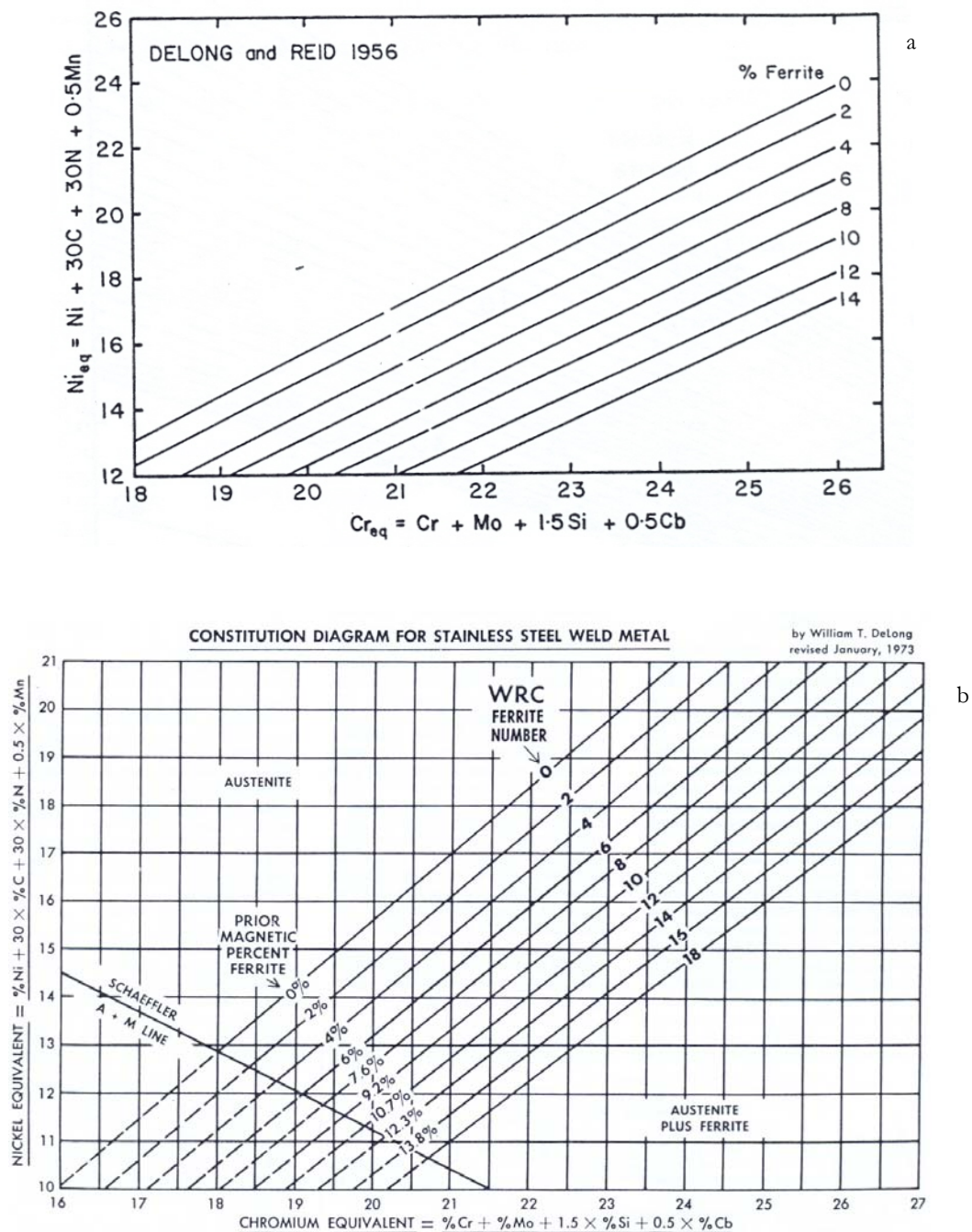


Fig. 1.26- Diagrama de DeLong (a)- versió 1956 (b)- versió definitiva de 1973- [131, 134].

Entre tant, paral·lelament a la recerca en soldadura, d'altres autors com Potak [137] l'any 1972 i Schoefer [138, 139] l'any 1974 varen establir els seus propis coeficients  $Cr_{eq}$  i  $Ni_{eq}$  i desenvoluparen diagrames per a la predicció microestructural i del nivell de ferrita  $\delta$  en el cas dels inoxidable emmotllats. Les figures 1.27 i 1.28 mostren ambdós diagrames.

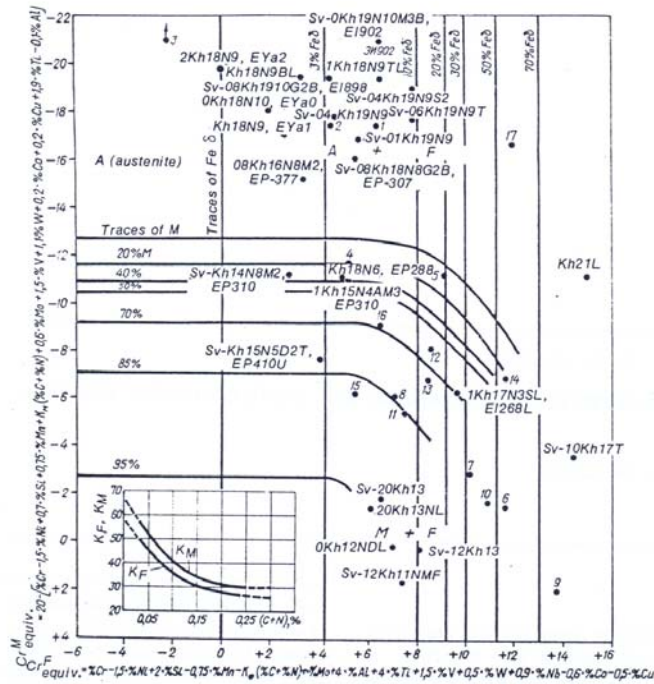


Fig. 1.27- Diagrama de Potak [137]. Els equivalents  $Cr_{eq}^M$  i  $Cr_{eq}^F$  representen la influència dels elements d'aliatge en la formació de martensita i de ferrita respectivament. El rang composicional d'aplicació del diagrama és per Cr: 10-22%, Ni <10%, C i N : 0.03-0.20%

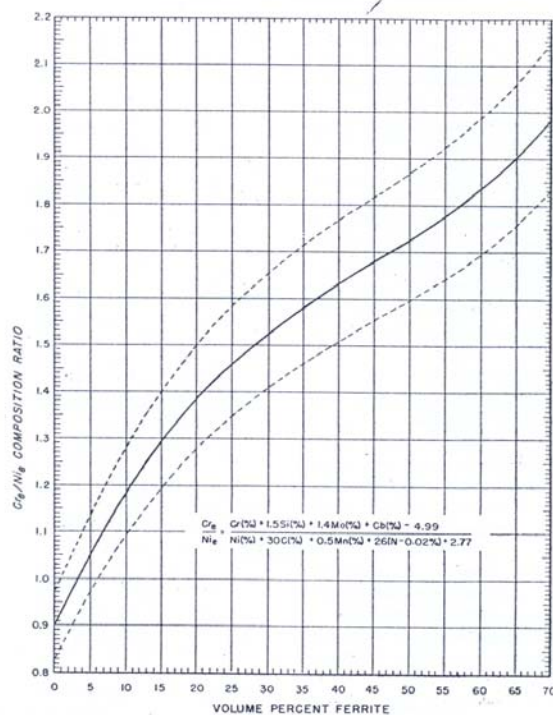


Fig. 1.28- Diagrama de Schoefer [138]. La zona puntejada correspon a la franja d'error. La limitació composicional d'aplicació del diagrama és per Cr: 17-28%, Ni: 4-13%, Mo: 0-4%, Nb: 0-1% i fins 0.20%C, 0.20%N, 2%Mn i 2%Si. Aquest diagrama forma part de l'estandard ASTM A800-1991[4] com a un dels mètodes acceptats per a la predicció del nivell de ferrita  $\delta$  en els inoxidable austenítics emmotllats.



Fins l'any 1973 la principal tècnica per a la determinació experimental del contingut de ferrita  $\delta$  es basava en la metal·lografia, de manera que la mostra era atacada per un reactiu químic que permetia distingir les fases ferrita  $\delta$  i austenita  $\gamma$ , s'aplicava una graella sobre la imatge obtinguda per microscòpia òptica i es feia el recompte dels punts de ferrita  $\delta$  respecte els punts totals per tal d'obtenir el percentatge de ferrita  $\delta$ . Més endavant en aquest mateix capítol es detallaran les limitacions d'aquesta tècnica. En aquelles dates també es començaren a emprar mètodes magnètics per a la determinació experimental del percentatge de ferrita  $\delta$ , fonamentats en la naturalesa magnètica de la fase ferrita front el paramagnetisme de la fase austenítica. Per aquests motius Schaeffler l'any 1949 i DeLong al 1956 presentaren el contingut de ferrita  $\delta$  en forma de % en volum de ferrita  $\delta$  en els seus diagrames. Tanmateix a l'època existia un greu problema en la reproductibilitat de les mesures experimentals, donat que cada laboratori podia emprar un reactiu metal·logràfic amb diferent capacitat de contrast de les fases, o anàlogament podia emprar qualsevol equipament magnètic, de manera que existia una gran variabilitat i dispersió de resultats en la mesura del nivell de ferrita  $\delta$  de la mateixa mostra depenent del laboratori que realitzava l'anàlisi. El WRC, l'IIW (Institut Internacional de Soldadura) i altres investigadors com Björkroth [140] varen constatar la necessitat d'establir un estàndard per a la determinació de la ferrita  $\delta$  als inoxidable. D'aquesta manera el WRC junt amb l'IIW varen establir l'1 de Juliol de 1972 un procediment per a l'estandardització de les mesures de ferrita  $\delta$ . Bàsicament es tractava d'adoptar el terme arbitrari *nombre de ferrita* (FN) que es defineix en funció de la força atractiva existent entre un iman estandarditzat i uns patrons primaris de material ferromagnètic recoberts amb diferents gruixos de material no-magnètic. El procediment defineix la relació entre FN i els patrons primaris, i estableix també una sèrie de patrons de calibratge secundaris pel cas dels equips de medicació magnètica que no puguin ser calibrats amb patrons primaris. Ben aviat l'AWS (American Welding Society) va publicar aquest procediment l'any 1974 com a AWS A4.2 [141], i posteriorment també va ser adoptat com a ISO 8249 [142]. Tots els detalls referents als patrons i al procediment poden trobar-se a la bibliografia [129, 135].

A partir d'aquest moment històric, DeLong revisa el seu diagrama l'any 1973 per tal d'adaptar-lo al nou terme FN i des d'aquest moment els investigadors i la indústria tendeixen a deixar d'emprar el terme % de ferrita que perd tot el sentit degut a la manca d'un estàndard de referència i d'acord en el procediment per quantificar-la.

Entre els anys 1973 i 1988 investigadors com Hull [15] i Kotecki [143, 144, 145] estudien l'efecte de certs elements d'aliatge en el nivell de ferrita, proposant nous coeficients per alguns elements en els equivalents. Concretament Hull proposa uns nous equivalents de crom i níquel (*eqs. 1.10-a,b*) incorporant la contribució d'altres elements minoritaris sobre el diagrama de Schaeffler i proposant una contribució del manganès de segon grau en el níquel equivalent. Kotecki estudia la influència del molibdè, el manganès i el silici i proposa corregir els coeficients emprats per

DeLong (mostrats a les *equacions 1.9a-b*), de manera que proposa disminuir el coeficient del molibdè en el  $Cr_{eq}$  de 1 a 0.7, tot i que com es veurà posteriorment al 1992, Kotecki continuarà mantenint el coeficient de 1 per al molibdè al nou diagrama que proposarà. Pel cas del manganès, Kotecki proposa afegir una constant de 0.35 al terme del  $Ni_{eq}$  de DeLong perquè en els casos on el contingut de manganès és superior al 2.5% el diagrama de DeLong sembla subestimar el valor de FN. Pel que respecta al silici, Kotecki considera que el coeficient de 1.5 proposat per Schaeffler i DeLong sobreestima l'efecte d'aquest element, i ell obté que el coeficient hauria de ser del voltant de 0.1. Tanmateix en el diagrama que l'autor proposarà posteriorment no inclourà coeficients ni pel silici ni pel manganès.

$$Ni_{eq} = Ni + 0.11Mn - 0.0086Mn^2 + 18.4N + 24.5C + 0.41Co + 0.44Cu \quad (1.10 \text{ a})$$

$$Cr_{eq} = Cr + 1.21Mo + 0.48Si + 2.27V + 0.72W + 2.20Ti + 0.14Nb + 0.21Ta + 2.48Al \quad (1.10 \text{ b})$$

L'any 1982 Kotecki [146, 147] proposa la solució a un nou problema pràctic que es presenta davant l'entrada al mercat d'un nou grup d'inoxidables, els dúplex, amb continguts de ferrita  $\delta$  d'aproximadament 50% en volum. L'estàndard promogut pel WRC i adoptat per l'AWS al 1974 només permetia arribar fins la mesura de 28 FN, degut a l'equipament i els patrons de calibratge que s'havien establert. A partir de contrapesos emprats en l'equipament i de nous patrons, Kotecki aconseguix realitzar mesures de fins 100 FN. Aquesta metodologia va ser acceptada pel WRC i per l'AWS de manera que a la revisió AWS A4.2-86 i a la primera edició de l'ISO 8249-1985 ja es disposa de patrons de calibratge per cobrir tot el rang de medició incloent també els inoxidables dúplex.

L'any 1988 Siewert, McCowan i Olson [148] desenvoluparen un nou diagrama per a la predicció del contingut de ferrita  $\delta$  a partir d'un sistema de regressions lineals multivariable en el que la FN era la variable dependent i cadascun dels elements químics les variables independents. Amb l'ús de programari informàtic realitzaren iteracions per tal d'optimitzar les regressions lineals fins a confeccionar el diagrama. Les dades experimentals de partida sobre les que establiren les regressions lineals les conformaren la base de dades recollida pel WRC [149] formada per la composició química i el valor de FN de 923 aliatges inoxidables. A diferència del diagrama de DeLong, que estava basat únicament en inoxidables austenítics de la sèrie AISI-300, aquest nou diagrama inclou dades d'inoxidables austenítics més aliats, inoxidables dúplex i altres aliatges experimentals, ampliant el rang de predicció fins 100FN. Altres diferències importants amb diagrames anteriors són que fins el moment, s'havien fet constar als diagrames les fases metal·logràfiques presents, però aquest és el primer diagrama que deixa de fer-ho per incorporar informació relativa al mode de solidificació, emprant la designació de Suutala anteriorment detallada ([A], [AF], [FA], [F]), així com també incorpora les línies que indiquen la transició entre els modes de solidificació. Les *equacions*

1.11a-b mostren els equivalents proposats pels autors i la *figura 1.29* mostra el diagrama, designat com a diagrama WRC-1988.

Els autors del diagrama WRC-1988 comparen les prediccions realitzades pel seu diagrama amb les prediccions que els diagrames de Schaeffler i de DeLong farien de les mostres recollides per la base de dades del WRC [149]. Per tal de fer una comparació justa amb DeLong, es prenen només les dades amb FN<18, donat que el diagrama de DeLong no estava dissenyat per aliatges amb major contingut de ferrita  $\delta$ , i obtenen que WRC-1988 prediu el 84% de les dades amb un error inferior al +/- 2.5 FN, mentre que DeLong només prediu el 66% de les dades amb aquest nivell d'error inferior al +/- 2.5 FN. Realitzant la comparativa amb el diagrama de Schaeffler, obtingueren per FN>18 que només un 35% de les dades tindrien un error inferior al +/- 9 FN i per FN<18 un 52% de les dades tindrien un error de l'ordre de +/- 2.5 FN. Queda palès com havíem detallat anteriorment, que el diagrama de DeLong presenta una millor predicció que Schaeffler, però també que el diagrama WRC-1988 millora les prediccions de DeLong. Per il·lustrar aquestes comparatives entre la precisió del diagrama WRC-1988 i els anteriors de Schaeffler i DeLong, es mostren els corresponents histogrames a la *figura 1.30*.

Analitzant la bondat del diagrama WRC-1988 amb composicions i FN experimentals diferents a les de la base de dades, es troba que per dades de fins 35FN, existeix un error d'un +/- 4FN per al 95% de mostres (interval de confiança  $2\sigma$ ) i que per dades de més de 35FN l'error pot arribar a un +/-10FN pel 95% de les mostres.

$$Ni_{eq} = Ni + 35C + 20N \quad (1.11 \text{ a})$$

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 0.7Nb \quad (1.11 \text{ b})$$

L'any 1992 Kotecki i Siewert [120, 150] varen realitzar una modificació sobre el diagrama WRC-1988 afegint en el níquel equivalent un coeficient pel coure (+0.25Cu), (veure la *figura 1.31* i les *expressions 1.12*), de manera que s'aconseguia millorar la precisió de la predicció de FN pels inoxidable dúplex que podien contenir prop del 2%Cu en la seva composició. També varen realitzar l'extensió dels eixos a l'estil de Schaeffler, de manera que el diagrama també podia ser emprat per predir composicions químiques i valors de FN en soldadures o recàrregues de materials dissimilars coneixent el percentatge de dilució que té lloc durant el procés.

$$Ni_{eq} = Ni + 35C + 20N + 0.25Cu \quad (1.12 \text{ a})$$

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 0.7Nb \quad (1.12 \text{ b})$$



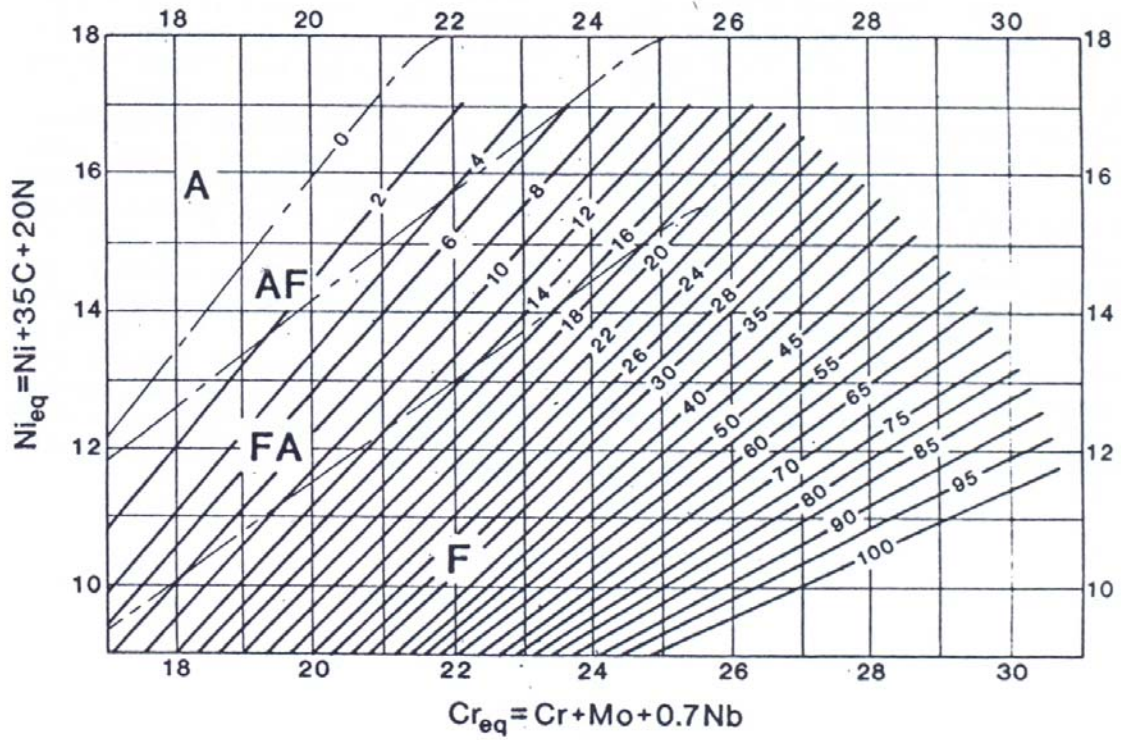


Fig. 1.29- Diagrama WRC-1988 [148]. Major precisió quan el rang de composicions està entre  $Cr_{eq}$ : 17-30%,  $Ni_{eq}$ : 9-17% i  $Mn < 10\%$ ,  $Mo < 3\%$ ,  $N < 0.2\%$ ,  $Si < 1\%$

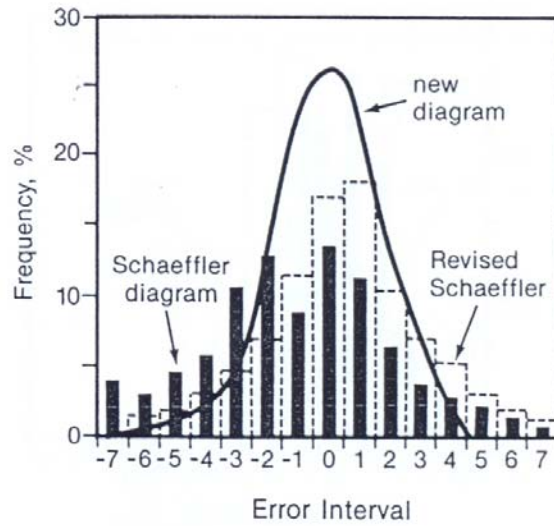


Fig. 1.30- Histogrames comparatius WRC-1988/DeLong /Schaeffler [149]. Nota: La figura presenta la notació de *Revised Schaeffler* fent referència als resultats del diagrama de DeLong.

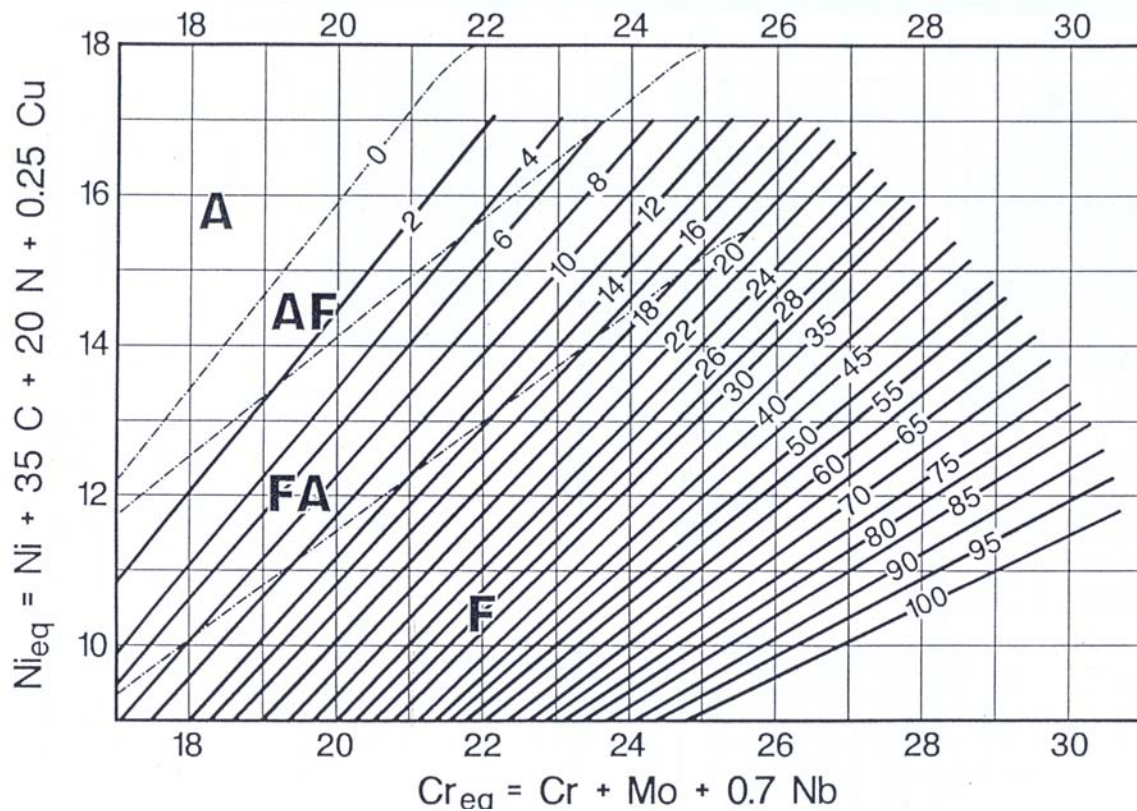


Fig. 1.31- Diagrama WRC-1992 [120]. Límit composicional del diagrama ( $Cr_{eq}$ : 17-31%,  $Ni_{eq}$ : 9-18%)

Aquest diagrama WRC-1992 va reemplaçar l'any 1994 el diagrama de DeLong en el codi de disseny ASME III- Divisió 1- Figura NB-2433.1-1 i encara es manté com a diagrama vigent actualment pels inoxidables austenítics i dúplex.

Posteriorment, l'any 1999 el mateix Kotecki [11, 12] va voler incrementar l'aplicabilitat del diagrama WRC-1992 pel cas de la predicció en recobriments o revestiments amb inoxidables del 1%, 4% i 10% de manganès, i va incloure sobre el mateix diagrama WRC-1992 els límits de formació de martensita, donat que el darrer diagrama que havia estudiat el límit de formació de martensita havia estat Schaeffler. La figura 1.32 mostra el diagrama WRC-1992 amb els límits de formació de martensita.

El darrer dels diagrames que es presenta va ser desenvolupat l'any 2000 per Balmforth i Lippold [25] per tal de representar les microestructures i el percentatge de ferrita presents en els inoxidables ferrítics i martensítics, de manera que el rang d'aplicació està fora del nostre estudi. La figura 1.33 mostra el diagrama i els equivalents de crom i níquel trobats pels autors. En aquest cas, donat que la martensita i la ferrita presenten ambdues resposta magnètica, per a la realització del diagrama els autors empraren anàlisi metal·logràfica i les línies iso-ferrítiques corresponen a % ferrita.

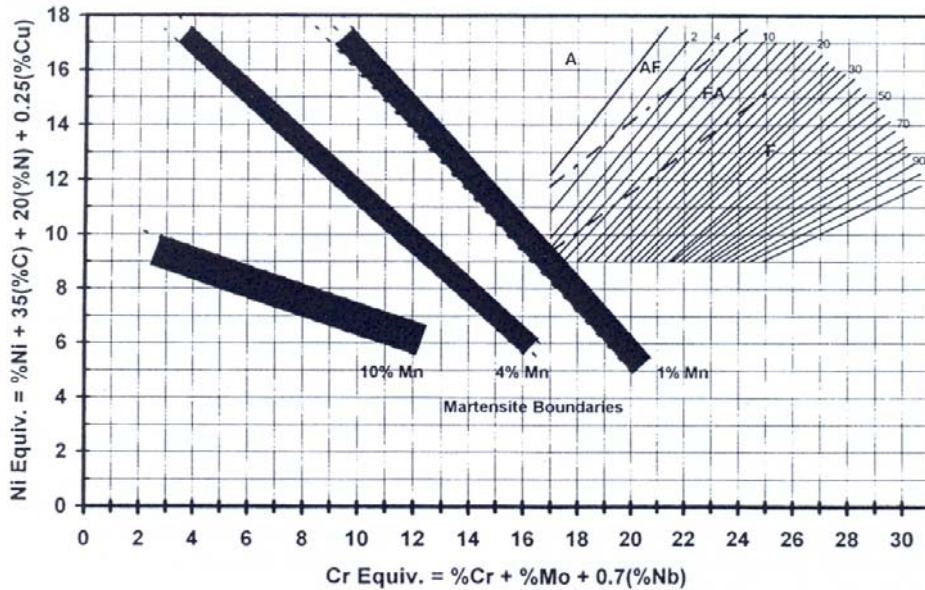


Fig. 1.32- Diagrama WRC-1992 amb els límits de formació de martensita per 1%Mn, 4%Mn i 10%Mn [12].

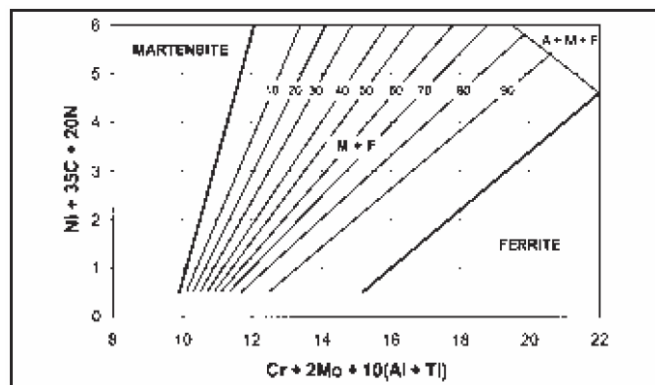


Fig. 1.33- Diagrama ferrític-martensític. Rang aplicació 11-30%Cr, 0.1-3.0%Ni, 0.3-1.0%Si, 0.07-0.20%C, 0.3-1.8%Mn, 0-0.23%Al, 0-0.33Ti, 0-0.48Nb, 0-2%Mo, 0-0.25%N [25]

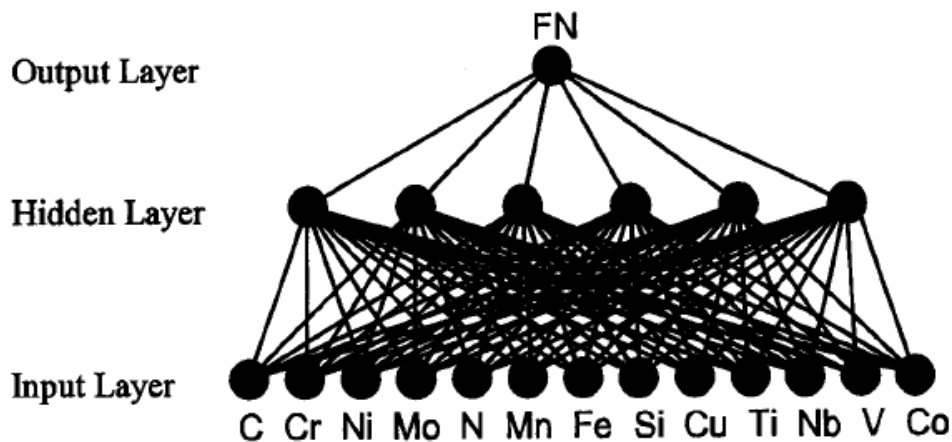
Des de finals dels anys 90 i fins els nostres dies, les innovacions en la predicció del contingut de ferrita als inoxidable han vingut acompanyades per l'ús de potents eines de càlcul per ordinador. A tall d'exemple es citen la regressió proposada per Aström [151] (eq. 1.13) per a la predicció de FN a partir de la composició química del material, o la regressió lineal de Kannan [152] (eq. 1.14) per a la predicció de FN als revestiments dipositat per FCAW d'inoxidables dúplex a partir de paràmetres com la intensitat de soldadura (I en Ampers), la velocitat de soldadura (S en cm/min), la distància de la punta de la torxa a la peça (N en mm) i l'angle de la torxa de soldadura (T en graus).

$$FN = -48.53 - 13.85C + 12.73Si + 1.16Mn + 3.89Cr - 3.14Ni + 4.60Mo + 10.10Cu - 20.36N \quad (1.13)$$

$$FN = 31.596 - 3.750I - 4.333S + 1.000N - 1.750T + 0.771I^2 - 1.479S^2 + 0.521N^2 + 1.375IT - 2.000ST \quad (1.14)$$

Tanmateix l'avanç significatiu en la predicció de FN al llarg del S.XXI ha estat el desenvolupament de xarxes neuronals artificials per tal d'establir relacions entre la composició química dels materials i determinades propietats físiques, per exemple Bhadeshia [153] ha proposat xarxes neuronals per a la predicció de la propagació de fissures per fatiga o per a la predicció del límit de termofluència. Pel cas que ens ocupa, han estat Vasudevan [154] i Vitek *et al* [155, 156, 157, 158] qui han desenvolupat xarxes neuronals per a la predicció de FN a partir de la composició química dels inoxidable austenítics i dúplex.

La xarxa neuronal és un mètode de regressió no-lineal multivariable que pot identificar relacions complexes entre variables difícils d'identificar mitjançant regressions lineals. El mètode està basat en les interrelacions entre 3 capes, tal i com s'il·lustra a la *figura 1.34*. La primera capa està formada pels nodes d'entrada, és a dir, les concentracions que s'introdueixen de cadascun dels elements químics que formen la composició del material i que pel cas de Vitek inclou 13 elements, a continuació hi ha la capa oculta amb un nombre de nodes ajustable i optimitzat de manera que s'aconsegueixi la màxima precisió en el resultat sense sobrecarregar el sistema de variables i que pel cas de Vitek obtingueren amb 6 nodes ocults, i per finalitzar la capa de sortida conté un node, el valor predit de FN.



*Fig. 1.34-* Esquema xarxa neuronal artificial FNN-1999 de Vitek *et al* [155]

Aquests autors reconeixen que el nivell de ferrita residual a temperatura ambient depèn de molts factors interrelacionats tals com la composició química, el mode de solidificació i la velocitat de refredament (que controla la transformació en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$  i que pot provocar fins i tot un canvi en el mode de solidificació tal i com hem vist prèviament en aquest capítol). D'aquesta manera consideren que les expressions de crom equivalent i el níquel equivalent proposades pels autors dels diagrames, on es considera constant la influència de cada element al llarg de tot el rang de composicions i on no es té en compte la possible interacció entre els elements d'aliatge, és una manera molt simplificada de tractar el tema.



Tant Vasudevan com Vitek varen emprar en el desenvolupament de les seves xarxes neuronals la base de dades del WRC [149] que tal i com hem citat anteriorment, també va servir per a desenvolupar el diagrama WRC-1992.

Vitek va desenvolupar dues xarxes neuronals, la FNN-1999 l'any 2000 contemplant únicament les composicions químiques com a variables d'entrada, i l'ORFN l'any 2003 afegint a les variables d'entrada anteriors, la velocitat de refredament de la soldadura.

Per dissenyar la xarxa ORFN, Vitek va partir de fonts de dades diverses. Disposava de la base de dades del WRC que inclou dades de soldadura per arc elèctric, i l'autor va considerar per defecte prendre un valor de 10°C/s per totes aquelles dades, i per les noves mostres que va preparar de soldadures per làser (LBW) en alguns casos degut a les petites dimensions no va poder emprar mètodes magnètics per a la determinació de la ferrita  $\delta$  i va haver d'emprar metal·lografia quantitativa, i en altres casos va haver de determinar la velocitat de refredament a partir d'expressions que trobà a la bibliografia, de manera que es va trobar amb certs inconvenients per consolidar les dades dels diferents orígens i reconeix que la pretensió és donar únicament un ordre de magnitud de la velocitat de refredament.

El rang d'aplicació està entre 10-3.10<sup>6</sup> °C/s, 0-131FN, 14.7-32%Cr, 4.6-33.5%Ni, 0.008-0.2%C, 0.01-6.85%Mo, 0.35-12.7%Mn, 0.003-1.3%Si.

La *taula 1.4* detalla la comparativa dels errors estimats pels mètodes ORFN, FNN-1999 i WRC-1992. Vitek utilitza el paràmetre RMS definit com  $[RMS = \sqrt{(\sum(FN_{experimental} - FN_{predicció})^2) / 1196}]$  com a indicador de l'error de la predicció, de manera que un valor menor de RMS implica una major concordància entre el valor predit pel mètode i l'experimental. Es pot veure que emprant les dades de la base de dades WRC, és a dir, en el cas de soldadures per arc elèctric, la xarxa neuronal FNN-1999 realitza una predicció molt més acurada que el diagrama WRC-1992 i que la xarxa ORFN. Tanmateix en el cas de soldadures realitzades amb làser o processos d'alta energia que comporten elevades velocitats de refredament, la xarxa neuronal ORFN és la que realitza la predicció més acurada (base de dades ampliada).

*Taula 1.4-* Comparativa errors dels mètodes ORFN, FNN-1999 i WRC-1992 [158]

Model predictiu	RMS (1196 dades- incloent dades amb elevades $V_R$ )	RMS (961 dades del WRC)
Xarxa neuronal ORFN	4.70	3.88
Xarxa neuronal FNN-1999	11.00	3.52
Diagrama WRC-1992	9.92	5.84

### 1.3.2- Principals mètodes per a la predicció i la determinació del contingut de ferrita $\delta$ actualment. Ambit d'aplicació i limitacions.

La bibliografia és extensa pel que fa a la metodologia de predicció, a les tècniques i a la instrumentació emprades històricament en la determinació del contingut de ferrita  $\delta$  als acers inoxidable. Valdria la pena ressaltar el recull bibliogràfic que realitza Stalmasek [129] l'any 1986 per al WRC, mostrant 25 maneres de determinar-la degudament documentades, o les revisions realitzades per Kotecki [159] l'any 1997 o per Lundin [160] l'any 1999. Donat que anteriorment s'ha repassat la cronologia, en aquest punt de la introducció se'n detallen breument l'àmbit d'aplicació i les limitacions dels mètodes més recents.

#### a) Mètodes predictius : Diagrama WRC-1992 i xarxes neuronals FNN-1999 i ORFN

Els mètodes predictius tenen el seu camp d'aplicació en casos on s'està en fase d'estudi i selecció del consumible de soldadura i no es disposa encara del metall soldat, o bé es volen estudiar diferents alternatives de material d'aportació i tenir estimació del nivell de ferrita  $\delta$  per cada consumible.

Per a la predicció mitjançant diagrames és necessari entrar-hi una composició química del metall soldat del que es vol realitzar la predicció. En general, la precisió que donen els diagrames ve determinada per la precisió de la composició química que s'utilitzi d'entrada. En el cas que la composició d'entrada no sigui acurada, o en el cas que en lloc d'emprar la composició química del metall soldat s'utilitzi la composició química del metall d'aportació, el diagrama cometrà més imprecisió en la predicció. Cal també tenir en compte que cada diagrama ha estat confeccionat a partir d'unes assumpcions i regressions lineals amb les seves limitacions i que també poden donar-se variacions en la composició química degudes al mateix procés de soldatge, per exemple en SAW pot variar la concentració de crom depenent del tipus de flux que s'utilitzi, o en SMAW, GTAW i GMAW pot produir-se l'entrada de nitrogen atmosfèric si s'utilitza una distància d'arc excessiva. Els diagrames tenen una altra limitació, que és la de no considerar la influència que la velocitat de refredament té sobre el contingut de ferrita  $\delta$  en el material, i han estat confeccionats per al seu ús únicament en soldadures per arc elèctric. Respecte aquest darrer punt, els investigadors [104, 108, 113, 161] confirmen que els diagrames convencionals proposats per Schaeffler, DeLong o WRC-1992, no són aplicables en les condicions de les velocitats de refredament dels processos de soldatge d'alta energia com el làser (LBW) i el feix d'electrons (EBW), i per tant l'estimació del nivell de ferrita i del mode de solidificació que es pot extreure d'ells no és correcte en aquest supòsit. Alguns investigadors [108, 161, 162] han proposat modificacions sobre el diagrama de Schaeffler tradicional per adaptar-los a les condicions d'elevades velocitats de refredament, però tenen les seves limitacions.

Pel que fa a les xarxes neuronals artificials, és imprescindible també partir d'una composició química acurada per tal d'obtenir un valor de FN precís. La limitació del mètode ve donada per la precisió i el nombre de dades de composició química i FN de la base de dades de la que es parteix, així com de la pròpia arquitectura per tal d'optimitzar la xarxa. La xarxa neuronal FNN-1999 s'ha generat a partir de la mateixa base de dades que el diagrama WRC-1992, per tant no té en compte efectes deguts a la velocitat de refredament i només pot ser emprada en prediccions amb soldadures per arc elèctric. En el cas de la xarxa neuronal ORFN s'han descrit les dificultats i limitacions que els autors han tingut per consolidar les dades de la velocitat de refredament provinents de diferents orígens, però el mètode pot ser emprat tant en la predicció de FN per soldadures per arc elèctric com per soldadures làser (LBW).

## b) Mètodes per a la determinació i mesura

### b.1) Determinació magnètica

La determinació magnètica a través de les tècniques basades en les forces atractives i en la permeabilitat magnètica són els mètodes recomanats pel WRC, ja que la seva estandardització AWS A4.2 i ISO 8249 ha contribuït a reduir enormement la dispersió de resultats entre laboratoris. A més, són tècniques ràpides i no destructives que poden ser emprades tant en laboratori com en línia de producció o control de qualitat. Tots els detalls respecte l'estandardització, el calibratge i la descriptiva dels tipus de patrons primaris i secundaris poden trobar-se extensivament a la bibliografia [127, 129, 136, 141, 142, 159, 163]. En els inoxidable austenítics la austenita  $\gamma$  és una fase no magnètica, de manera que la intensitat del magnetisme present al material soldat només és deguda a la ferrita  $\delta$ .

La diferència de paràmetres magnètics emprats en relacionar el magnetisme amb el nivell de ferrita  $\delta$  és el que difereix i fonamenta les diferents tècniques magnètiques i aparells comercials desenvolupats. Les principals tècniques magnètiques emprades actualment estan basades en les forces atractives (equip Magna-Gage) i en la permeabilitat magnètica (equip Fischer Ferritoscopi), mentre que les tècniques que han deixat d'emprar-se estaven basades en la saturació magnètica i en l'efecte Mössbauer.

La tècnica basada en l'efecte Mössbauer només es va arribar a emprar en mesures de laboratori, donat que era necessari irradiar la mostra amb rajos gamma provinents de l'isòtop radioactiu  $\text{Co}^{57}$ . La ressonància provocada a la superfície de la mostra era recollida per un comptador de manera que l'àrea sota l'espectre donava la indicació de la quantitat de ferrita  $\delta$  present a la mostra. La pobre precisió obtinguda en comparació amb altres tècniques magnètiques junt amb l'ús de material radioactiu van anar arraconant la tècnica.

La tècnica basada en la saturació magnètica permetia determinar el % en volum de ferrita a la mostra, però la intensitat de la saturació magnètica observada depenia de la composició química de la ferrita  $\delta$ , que no és fàcil de mesurar, a més a més de ser una tècnica destructiva que necessitava de la mecanització de la mostra en forma cilíndrica d'un volum precís.

La tècnica de les forces atractives es basa en la força que s'ha de realitzar per separar un iman permanent estandarditzat en l'equipament, d'una mostra ferromagnètica. La mesura d'aquesta força es va relacionar a través d'una escala (FN) amb els patrons de calibratge.

La tècnica de la permeabilitat magnètica es basa en fer arribar a la mostra un corrent elèctric de baixa freqüència a través d'una sonda, que en interaccionar amb la ferrita  $\delta$  del material provocarà la generació d'un camp magnètic. La magnitud del voltatge induït es resultat de la permeabilitat magnètica de la mostra i és doncs, funció directa del contingut de ferrita  $\delta$ . Els estàndards contempnen també l'existència de patrons de calibratge per aquesta tècnica, que ha estat l'emprada durant el transcurs del treball experimental d'aquesta recerca a partir d'un Ferritoscopi Fischer.

El volum de mostra analitzat per l'equip en cada mesura és d'aproximadament 10 mm<sup>3</sup>, i s'han de tenir en compte una sèrie de limitacions pràctiques d'aquesta tècnica com ara :

- Dimensions mínimes de la mostra (> 6 mm gruix) i distància de la sonda als límits de la mostra. L'efecte de col·locar la sonda prop del contorn de la mostra provoca una caiguda en la lectura del valor de ferrita, és l'anomenat *edge effect* o efecte de vora. Pel cas del Ferritoscopi com a mínim la distància entre el punt de medició i la vora ha de ser superior als 5-10 mm.
- Es requereix una distància mínima de la sonda a materials molt ferromagnètics, per exemple en el cas de realitzar mesures de ferrita  $\delta$  en un recobriment d'inoxidable austenític realitzat sobre un acer al carboni, si les lectures es fan prop de la interfase entre els materials, s'obtindran lectures de valor superior a les reals.
- Les mesures han de realitzar-se sobre superfície plana, mai sobre superfícies corbes, de manera que la sonda contacti perpendicularment amb la mostra. Respecte el grau de rugositat que presenti la mostra, els resultats obtingut en Round-Robins del WRC [164, 165] mostren que el tipus d'acabat superficial (as-welded, polit, amolat, desbastat) és una variable significativa que influeix en el valor mesurat de FN, però no poden determinar una tendència consistent en les 4 mostres analitzades, podent observar-ne diferències en FN de l'ordre de +/- (10-12%) del valor segons l'acabat superficial.



- Donat que la distribució de ferrita  $\delta$  en el metall soldat no és homogènia, s'ha d'assegurar un nombre adient de punts de mesura a la mostra per tal d'obtenir un valor promig representatiu i acurat de la mostra.

## b.2) Determinació metal·logràfica

La determinació metal·logràfica consisteix en realitzar un recompte quantitatiu visual de manera manual o automàtica a partir de microscòpia òptica del nombre de subdivisions en les que es detecta la presència de ferrita  $\delta$  a la secció d'una mostra prèviament polida i atacada metal·logràficament.

El mètode està basat en l'assumpció acceptada de que la proporció volumètrica és igual a la proporció superficial mesurada, de manera que els valors que s'obtenen de % volum de ferrita  $\delta$  en una mostra són valors arbitraris que depenen de molts factors o fonts d'error inherents al mètode i que no permeten obtenir valors reproduïbles entre diferents laboratoris. Alguns d'aquests factors són : la selecció del reactiu d'atac, l'habilitat de l'operari per diferenciar la ferrita  $\delta$  d'altres precipitats com carburs, sulfurs o inclús fase  $\sigma$ , o si el recompte es fa automàticament, els ajustos del llindar clar/fosc de l'equipament, el procediment de mesura (amplificacions), les regles de com comptar i la cobertura estadística assegurant un nombre representatiu de punts i l'espaiat entre punts.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, la distribució de ferrita  $\delta$  no és homogènia en els inoxidable soldats, de manera que prèviament s'hauria de comprovar que l'àrea que es seleccioni per realitzar la mesura sigui una zona amb microestructura representativa de la mostra. Altres inconvenients que el mètode presenta són la dificultat de determinar el recompte amb precisió, donat que la morfologia de la ferrita és molt fina (especialment les morfologies eutèctica i esquelètica).

Des de l'any 1976 existeix l'estàndard ASTM E562 [166] amb la darrera revisió l'any 2008 en el que es descriu com realitzar el recompte sistemàtic manual i l'estimació estadística del tant per cent (%) volumètric d'una fase identificable a través de la microestructura. Aquest recompte de punts o *point counting* pot considerar-se un mètode vàlid per a la determinació del % ferrita  $\delta$  en emmotllats on la mida i morfologia de la fase ferrita és més esfèrica i de mida major, però en el cas del metall soldat la morfologia irregular i fina de la ferrita  $\delta$  no el fan un mètode aconsellable.

Un camp d'aplicació en el que s'ha trobat adient la metal·lografia quantitativa ha estat en la determinació del nivell de ferrita  $\delta$  en la ZAC (zona afectada per la calor) de les soldadures dels inoxidable dúplex, donat que és una zona tan estreta que les mesures magnètiques no donen resultats acurats per influència amb els materials contigus, de manera que l'Institut de Soldadura Anglès (TWI) va establir

l'any 1993 [167] unes recomanacions pràctiques per a la determinació del % en volum de ferrita  $\delta$  als inoxidable dúplex mitjançant recompte de punts.

### 1.3.3- Altres mètodes

En aquest darrer apartat es fan constar altres mètodes d'ús minoritari que s'han trobat a la bibliografia, com són la determinació mitjançant difracció per rajos-X, la determinació electroquímica i el magnetòmetre amb vibració.

#### Difracció de rajos-X

El fonament físic de la tècnica es basa en exposar la mostra inoxidable a una radiació X monocromàtica, de manera que segons l'estructura cristal·lina de la fase present (ferrita CC, austenita CCC), s'obtidran pics de reflexió per cada fase present, la intensitat dels quals és proporcional a la concentració de cada fase a la mostra.

Segons la bibliografia consultada, la determinació quantitativa de la ferrita  $\delta$  en inoxidable soldats no ha resultat satisfactòria, possiblement perquè la fina estructura esquelètica de la ferrita  $\delta$  i les segregacions composicionals entre el cor de la dendrita i la matriu fan que els patrons de difracció siguin difusos, de manera que no fan pràctica la tècnica en el cas dels inoxidable soldats. L'equipament és molt car i només s'ha emprat en assajos de laboratori.

#### Determinació mitjançant electroquímica

La tècnica va ser proposada per Gill [168] l'any 1979. Es basa en dissoldre la fase austenita  $\gamma$  i mantenir la fase ferrita  $\delta$  passivada exposant-la a un electròlit i a un potencial determinat, de manera que es dissolgui selectivament l'austenita  $\gamma$  i que la ferrita  $\delta$  es separi i sigui estimada gravimètricament.

Les limitacions o inconvenients que presenta respecte altres tècniques és que a banda de tractar-se d'un mètode destructiu, prèviament a l'experiment s'ha de determinar el diagrama de polarització anòdica de l'austenita  $\gamma$  per cada aliatge en el que es vulgui aplicar la tècnica i trobar així el potencial que s'ha d'aplicar per assegurar la total dissolució de l'austenita  $\gamma$ . D'altra banda és un mètode molt lent, donat que per dissoldre l'austenita d'una mostra d'un mil·límetre de gruix amb aproximadament un 3% de ferrita  $\delta$  es necessiten 40 hores.

#### Magnetòmetre amb vibració de mostra (VSM)

La tècnica va ser emprada per Elmer i Eagar l'any 1990 [169] per tal de mesurar la ferrita  $\delta$  en mostres de 5mg i menys de 0.5 mm de gruix d'inoxidable soldats amb EBW i LBW, és a dir, que havien experimentat velocitats de refredament de l'ordre de  $10^4$ - $10^5$  °C/s. Les reduïdes dimensions de la mostra no permetien realitzar les mesures magnètiques tradicionals ni permetien emprar metal·lografia

quantitativa, i els diagrames tradicionals tampoc contempnen la predicció de ferrita  $\delta$  en velocitats de refredament fora de l'arc elèctric, per tant els autors empraren un equipament magnètic amb vibració de la mostra basat en el fonament de la magnetització per saturació.

## 1.4. Bibliografia

- [1] MOLERA, Pere. *Soldadura industrial: clases y aplicaciones*. Barcelona: Editorial Marcombo, 1992. 121 p. Col.lecció Productiva. ISBN 84-267-0875-7.
- [2] JAMES J. LINCOLN ARC WELDING FOUNDATION. *The procedure handbook of arc welding*. 14 Edició. Cleveland : 2000.
- [3] Apunts del 1r Master *Soldadura: Ciencia y Técnica*. Organitzat per la Universitat de Barcelona i l'ITCS i acreditat per l'EFWF. Mòdul 1. Curs 1999-2000.
- [4] KEN HICKEN, G. Gas-Tungsten Arc Welding. En ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook – Welding, Brazing and Soldering*. Ohio: 2000, vol. 6, p. 190-194.
- [5] MARSHALL, P.I., GOOCH, T.G. Effect of composition on corrosion resistance of high-alloy austenitic stainless steel weld metals. *Corrosion*. 1993, vol. 49, núm. 6, p. 514-526.
- [6] GOODWIN, G.M., COLE, N.C., SLAUGHTER, G.M. A study of ferrite morphology in austenitic stainless steel weldments. *Welding Journal*. 1972, vol. 51, núm 9, p. 425s-429s.
- [7] LIPPOLD, J.C., SAVAGE, W.F. Solidification of Austenitic Stainless Steel Weldments : Part I – A proposed mechanism. *Welding Journal*. 1979, vol. 58, núm. 12, p. 362s-374s.
- [8] LIPPOLD, J.C., SAVAGE, W.F. Solidification of Austenitic Stainless Steel Weldments : Part II – The effect of alloy composition on ferrite morphology. *Welding Journal*. 1980, vol. 59, núm. 2, p. 48s-58s.
- [9] ELMER, J.W., OLSON, D.L., MATLOCK, D.K. The thermal expansion characteristics of stainless steel weld metal. *Welding Journal*. 1982, vol. 61, núm. 9, p. 293s-301s.
- [10] DUPONT, J.N., *et al.* Microstructural evolution and weldability of dissimilar welds between a superaustenitic stainless steel and nickel-based alloys. *Welding Journal*. 2003, vol. 82, núm. 6, p. 125s-135s.
- [11] KOTECKI, D.J. A martensite boundary on the WRC-1992 diagram. *Welding Journal*. 1999, vol. 78, núm. 5, p. 181s-192s.
- [12] KOTECKI, D.J. Martensite prediction in stainless steel weld cladding. Paper presented at the *Stainless Steel World Conference*. 1999, núm. 2, p. 573-583.

- [13] HURTUK, D.J., *et al.* The effects of carbon, nickel and phosphorus on the refinement of cast steel solidification structures. *Grain refinement in castings and welds. Proceedings of a symposium sponsored by the Solidification Committee of The Metallurgical Society of AIME, St. Louis, Missouri, 25-26 Octubre 1982.* St. Louis, 1982, p. 151-163.
- [14] FUKUMOTO, S., *et al.* Solidification phase and microstructure selection maps for Fe-Cr-Ni alloys. *ISIJ International.* 1999, vol. 39, núm. 12, p. 1270-1279
- [15] HULL, F.C. Delta ferrite and martensite formation in stainless steels. *Welding Journal.* 1973, vol. 51, núm. 5, p. 193s-203s.
- [16] TOMIMURA, K., *et al.* Optimal chemical composition in Fe-Cr-Ni alloys for ultra grain refining by reversion from deformation induced martensite. *ISIJ International.* 1991, vol. 31, núm. 7, p. 721-727
- [17] FUJITA, N., *et al.* Expressions for solubility products of  $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$  carbide and  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  Laves phase in Nb alloyed ferritic stainless steels. *ISIJ International.* 2003, vol. 43, núm. 12, p. 1999-2006.
- [18] FUJITA, N., *et al.* Precipitation sequence in niobium-alloyed ferritic stainless steel. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering.* 2004, núm. 12, p. 273-284
- [19] TSUJI, N., *et al.* Effect of initial orientation on the recrystallization behaviour of solidified columnar crystals in a 19%Cr ferritic stainless steel. *ISIJ International.* 1993, vol. 33, núm. 7, p. 783-792.
- [20] OKANE, T., *et al.* Eutectic growth of unidirectionally solidified Fe-Cr-Ni alloy. *ISIJ International.* 1998, vol. 38, núm. 5, p. 454-460.
- [21] MIYAZAKI, A., *et al.* Effect of Nb on the proof strength of ferritic stainless steel at elevated temperatures. *ISIJ International.* 2002, vol. 42, núm. 8, p. 916-920.
- [22] VOLKOVA, O., *et al.* Microstructure and cleanliness of rapidly solidified steels. *ISIJ International.* 2003, vol. 43, núm. 11, p. 1724-1732.
- [23] KUJANPÄÄ, V.P., *et al.* Formation of hot cracks in austenitic stainless steel welds- solidification cracking. *Welding Journal.* 1986, vol. 65, núm. 8, p. 203s-212s.
- [24] KAJIHARA, M., *et al.* Experimental study on dissolution of  $\alpha$  phase in  $\gamma/\alpha/\gamma$  diffusion couples of the Fe-Cr-Ni system. *ISIJ International.* 1993, vol. 33, núm. 4, p. 498-507.

[25] BALMFORTH, M.C., LIPPOLD, J.C. A New Ferritic-Martensitic Stainless Steel Constitution Diagram. *Welding Journal*. 2000, vol. 79, núm. 12, p. 339s-345s.

[26] ASTM International. *Standard practice for preparation of metal and alloy samples by electric arc remelting for the determination of chemical composition*, E1306-94 (Reaprovada 2004). Pensilvànica.

[27] LIPPOLD, John C.; KOTECKI, Damian J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. ISBN 0-471-47379-0

[28] SOURMAIL, T; BHADESHIA, H.K.D.H. Stainless Steels. En *University of Cambridge homepage* [en línia]. 2005. [Consulta 19 d'Abril 2007]. Disponible a: [www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/Stainless steels/stainless.html](http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/Stainless%20steels/stainless.html)

[29] LEFFLER, B. Stainless steels and their properties. En *Outokumpu homepage* [en línia]. Agost 2001. [Consulta 27 de Setembre 2004]. Disponible a: <http://www.outokumpu.com/files/group/HR/documents/stainless20.pdf>

[30] CIHAL, V, *et al.* Corrosion and metallographic study of stainless steels using potentiostat techniques. *Journal of The Iron and Steel Institute*, 1959, núm. Desembre, p. 360-367.

[31] GOOCH, T.G. Corrosion behavior of welded stainless steels. *Welding Journal*. 1996, núm. 5, p. 135s-153s.

[32] COLLINS, S. *et al.* Electropolished tubing: avoiding corrosion in welded applications. *Chemical processing*. 2000, núm. Desembre, p. 33-36.

[33] TERÁN, G, *et al.* Estudio de la corrosión producida en aceros inoxidables 304 en procesos de soldadura. *Dyna*, 2004, núm. 144, p.61-66.

[34] NAKAO, Y, *et al.* Effects of delta-ferrite on sensitisation of austenitic stainless steel weld metal. *Welding International*. 1992, vol. 6, núm. 7, p. 523-530.

[35] NISHIMOTO, K, *et al.* Low temperature sensitization in the weld metal of type 308 stainless steel and its improvement by laser surface melting treatment. *ISIJ International*, 1995, vol. 35, núm. 10, p. 1265-1271

[36] SOURMAIL, T., *et al.* Sensitisation and evolution of chromium-depleted zones in Fe-Cr-Ni-C systems. *ISIJ International*. 2003, vol. 43, núm. 11, p. 1814-1820.

[37] METRODE PRODUCTS LTD. *Welding Consumables Technical Handbook*. Chertsey (UK): 2007. Rev. 9

- [38] NICHOL, T.J., *et al.* Embrittlement of Ferritic Stainless Steels. *Metallurgical Transactions A*, 1980, vol. 11A, núm. 4, p. 573-585.
- [39] GOOCH, T.G., FARRAR, J.C.M, MARSHALL, A.W., Embrittlement of stainless steel welds by low temperature heat treatment: a summary review. *Welding in the world*. 1995, vol. 35, núm. 4, p. 248-254.
- [40] MALONE, M.O. Sigma and 885°F embrittlement of chromium-nickel stainless steel weld metals. *Welding Journal*. 1967, núm. 6, p. 241s-253s.
- [41] LAUGHLIN, D.E. *et al.* Spinodal structures. ASM International. *Metals Handbook- Metallography and Microstructures*. Ohio: 1985, vol. 9, edició 9, p. 652-654.
- [42] MIMURA, H, *et al.* Thermal embrittlement of simulated heat-affected zone in cast austenitic stainless steels. *Welding Journal*. 1998, núm. 8, p. 350s-360s.
- [43] DAVID, S.A., *et al.* Nanoindentation microhardness study of low-temperature ferrite decomposition in austenitic stainless steel welds. *Welding Journal*. 1987, vol. 66, núm. 8, p. 235s-240s.
- [44] IVANOV, K.M, *et al.* The thermal embrittlement of chromium-nickel austenitic-ferritic weld metals when aged at temperatures below 500°C. *Svar. Proiz.* 1969, núm. 5, p. 1-4.
- [45] STRANGWOOD, M, *et al.* Aging effects in welded cast CF3 stainless steel. *Materials Science and Technology*. 1990, vol. 6, núm. 3, p. 237-246.
- [46] BONNET, S., *et al.* Relationship between evolution of mechanical properties of various cast duplex stainless steels and metallurgical and aging parameters: outline of current EDF programmes. *Materials Science and Technology*. 1990, vol. 6, núm. 3, p. 221-229.
- [47] PUMPHREY, P.H., *et al.* Aging kinetics of CF3 cast stainless steel in temperature range 300-400°C. *Materials Science and Technology*. 1990, vol. 6, núm. 3, p. 211-218.
- [48] WALE, J. Effect of thermal ageing on the mechanical properties of cast stainless steel- a literature review. *Proceedings of the Applications of Stainless Steel*. Estocolm: 1992, p. 104-113.
- [49] MILLER, M.K., *et al.* APFIM and AEM investigation of CF8 and CF8M primary coolant pipe steels. *Materials Science and Technology*. 1990, vol. 6, núm. 3, p. 285-292.

- [50] BROWN, J.E., *et al.* Quantitative atom probe analysis of spinodal reaction in ferrite phase of duplex stainless steel. *Materials Science and Technology*. 1990, vol. 6, núm. 3, p. 293-300.
- [51] AUGER, P., *et al.* Atom probe and transmission electron microscopy study of aging of cast duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*. 1990, vol. 6, núm. 3, p. 301-312.
- [52] ALEXANDER, K.B., *et al.* Microscopical evaluation of low temperature aging of type 308 stainless steel weldments. *Materials Science and Technology*. 1990, vol. 6, núm. 3, p. 314-320.
- [53] GILL, T.P.S., *et al.* Transformation of delta-ferrite during the postweld heat treatment of type 316L stainless steel weld metal. *Welding Journal*. 1986, núm. 5, p. 122s-127s.
- [54] NAYAK, J., *et al.* Prediction of embrittlement during aging of nuclear grade AISI 304 stainless steel TIG welds. *Materials Science and Technology*. 2005, vol. 21, núm. 10, p. 1161-1165.
- [55] HAMMAR, Ö, SVENSSON, U. Influence of steel composition on segregation and microstructure during solidification of austenitic stainless steels. The Metals Society. *International Conference on Solidification and Casting of Metals*. Sheffield (UK): 1979, p. 401-410.
- [56] FLEMINGS, M.C, Solidification of Castings and Ingots. En FLEMINGS, M.C. *Solidification Processing*. Nova York: Editorial McGraw-Hill, 1974, capítol 5, p. 135-174.
- [57] DAVIES, G.J., *et al.* Solidification Structures and Properties of Fusion Welds. *International Metallurgical Reviews*. 1975, vol. 20, p. 83-106.
- [58] SAVAGE, W.F., *et al.* Weld Metal Solidification Mechanics. *Welding Journal*. 1965, núm. 4, p. 175s-181s.
- [59] SAVAGE, W.F. Solidification, segregation and weld imperfections. *Welding in the World*. 1980, vol. 18, núm. 5/6, p. 89-114.
- [60] SAHM, P.R., *et al.* Keynote Address: Solidification phenomena and properties of cast and welded microstructures. The Metals Society. *Proceedings of the International Conference on Solidification and Casting of Metals*. Londres: 1979, p. 389-400.



- [61] GIESE, S.C., Solidification and Grain Size Strengthening. En *University of Northern Iowa Metal Casting Center*. 2004. [Consulta 15 Maig 2004]. Disponible a : <http://jpkc.hfut.edu.cn/jpkc2004/2004/cxyn/wbnkcjs/vedio/jiangzuo/3.ppt>.
- [62] BHADESHIA, H.K.D.H. Lectures 3-4-5 Solidification. En *University of Cambridge homepage* [en línia]. [Consulta 10 d'Abril 2008]. Disponible a: [www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/abstracts/L3-5.pdf](http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/abstracts/L3-5.pdf)
- [63] GHOSH, A. Segregation in cast products. *Sadhana*. 2001, vol. 26, núm. 1-2, p. 5-24.
- [64] OLSON, D.L., *et al.* Role of solidification on HSLA steel weld metal chemistry. *Proceedings of the ASM Weldability of Materials Symposium*. Detroit (USA): 6-12 Octubre 1990, p. 183-189.
- [65] HUNT, J.D. Pattern formation in solidification. *Materials Science and Technology*. 1999, vol. 15, p. 9-14.
- [66] POOLE, W.J., *et al.* Observations of the columnar-to-equiaxed transition in stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1998, vol. 29A, núm. 3, p. 855-861.
- [67] VITEK, J.M., *et al.* Recent Advances in Modeling of Solidification Behavior. En *University of Cambridge homepage* [en línia]. [Consulta 15 d'Abril 2008]. Disponible a: [www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/vitek.ppt](http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/vitek.ppt)
- [68] SANDIA NATIONAL LABORATORIES. Solidification Diagnostics for Joining and Microstructural Simulations. 2003, informe referència SAND2002-4014, 66 pàg.
- [69] BENES, M. Mathematical and computational aspects of solidification of pure substances. *Acta Mathematica Universitatis Comenianae*. 2001, vol. 70, núm. 1, p. 123-151.
- [70] SOURMAIL, T., *et al.* Modelling simultaneous precipitation reactions in austenitic stainless steels. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2003, vol. 27, p. 169-175.
- [71] BHADESHIA, H.K.D.H., *et al.* Modelling the Evolution of Microstructure in Steel Weld Metal. En CERJAK, H., *Mathematical Modelling of Weld Phenomena*. Londres: Ed. Maney, 1993, p. 109-182, ISBN 0901716162.
- [72] DAVID, S.A., *et al.* Welding: Solidification and Microstructure. *JOM – Journal of TMS The Minerals, Metals and Materials Society*. 2003, vol. 55, núm. 6, p. 14-20.

[73] RAMIREZ, J.C., *et al.* Phase-field modeling of binary alloy solidification with coupled heat and solute diffusion. *Physical Review E*. 2004, vol. 69, p. 051607/1-051607/16.

[74] GOURGUES-LORENZON, A.F. Application of electron backscatter diffraction to the study of phase transformations. *International Materials Reviews*. 2007, vol. 52, núm. 2, p. 65-128.

[75] ELMER, J.W. A new path forward for understanding microstructural evolution during welding. 2008, vol. 87, núm. 6, p. 149s-166s.

[76] ELMER, J.W., *et al.* Direct observation of phase transformations in austenitic stainless steel welds using in-situ spatially-resolved and time-resolved X-ray diffraction. *Second International Symposium on the Joining of Advanced Materials, ASM Materials Solutions*. Cincinnati (USA): 1-4 Novembre 1999, 9 pàg.

[77] FOLKHARD, Erik. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. Viena: Springer-Verlag, 1988. ISBN 3-211-82043-4

[78] PADILHA, A.F., *et al.* Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. *ISI International*. 2002, vol. 42, núm. 4, p. 325-337.

[79] KUNDRAT, D.M, *et al.* Phase relationships in the Fe-Cr-Ni system at solidification temperatures. *Metallurgical Transactions A*. 1988, vol. 19A, p. 899-908.

[80] SUUTALA, N., *et al.* The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds. *Metallurgical Transactions A*. 1979, vol. 10A, núm. 4, p. 512-514.

[81] KUJANPÄÄ, V.P., *et al.* Correlation between solidification cracking and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds. *Welding Research International*. 1979, vol. 9, núm. 2, p. 55-75.

[82] LIPPOLD, J.C., *et al.* Solidification of austenitic stainless steel weldmentes: part III – The effect of solidification behavior on hot cracking susceptibility. *Welding Journal*. 1982, núm. 12, p. 388s-396s.

[83] BROOKS, J.A., *et al.* Variations in weld ferrite content due to P and S. *Welding Journal*. 1983, núm. 8, p. 220s-225s.

[84] KUJANPÄÄ, V.P., *et al.* Solidification cracking - estimation of the susceptibility of austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds. *Metal Construction*. 1980, vol. 12, núm. 6, p. 282-285.

- [85] SUUTALA, N., *et al.* Technical note: Comment on the transformation  $\delta \rightarrow \gamma$  by a massive mechanism in austenitic stainless steel. *Welding Journal*. 1981, núm. 5, p. 92s-93s.
- [86] SUUTALA, N. Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steels. *Metallurgical Transactions A*. 1983, vol 14A, núm. 2, p. 191-197.
- [87] KUJANPÄÄ, V.P. Effects of steel type and impurities in solidification cracking of austenitic stainless steel welds. *Metal Construction*. 1985, vol. 17, núm. 1, p. 40R-46R.
- [88] BROOKS, J.A. Solidification behavior and cracking susceptibility of austenitic stainless steel welds. *Proceedings of the 8th Annual North American Welding Research Conference, Columbus, 19-21 October 1992*. Ohio, 1992, 14 pàg.
- [89] LI, L., *et al.* The effects of phosphorus and sulfur on susceptibility to weld hot cracking in austenitic stainless steels. *Welding Journal*. 1999, núm. 12, p. 387s-396s.
- [90] BROOKS, J.A., *et al.* Weld solidification and cracking behavior of free-machining stainless steel. *Welding Journal*. 2003, núm. 3, p. 51s-64s.
- [91] BROOKS, J.A., *et al.* Weld properties of AISI 303 free-machining stainless steel. *Welding Journal*. 2003, núm. 4, p. 84s-92s.
- [92] SHANKAR, V., *et al.* Solidification cracking in austenitic stainless steel welds. *Sadhana*. 2003, vol. 28, p. 359-382.
- [93] KATAYAMA, Seiji, *et al.* Correlation among solidification process, microstructure, microsegregation and solidification cracking susceptibility in stainless steel weld metals. *Transactions of Japanese Welding Research Institute*. 1985, vol. 14, núm. 1, p. 123-138.
- [94] LUNDIN, C.D., *et al.* Ferrite-fissuring relationship in austenitic stainless steel weld metals. *Welding Journal*. 1975, núm. 8, p. 241s-246s.
- [95] LUNDIN, C.D., *et al.* The fissure bend test. *Welding Journal*. 1976, núm. 6, p. 145s-151s.
- [96] MUNDT, R., *et al.* The continuous  $\delta$ - $\gamma$  transformation during cooling of ferritic-austenitic iron-chromium-nickel alloys. *Arch Eisenhüttenwes.* 1983, vol. 54, núm. 8, p. 333-336.

- [97] LYMAN, C.E. Analytical electron microscopy of stainless steel weld metal. *Welding Journal*. 1979, núm. 7, p. 189s-194s.
- [98] ELMER, J.W., *et al.* Microstructural development during solidification of stainless steel alloys. *Metallurgical Transactions A*. 1989, vol. 20A, p. 2117-2131.
- [99] INOUE, H., *et al.* Effect of solidification and subsequent transformation on ferrite morphologies in austenitic stainless steel welds. *International Institute of Welding*. 1996. Doc. IX-1835. 24 pages. Síntesi en llengua anglesa de 5 articles tècnics apareguts al *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*. 1997, vol. 15, núm. 1, p. 77-87, 88-99, núm. 2, p. 281-291, 292-304, 305-313.
- [100] KOSEKI, T., *et al.* Numerical modeling of solidification and subsequent transformation of Fe-Cr-Ni alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1994, vol. 25A, p. 1309-1321.
- [101] KOSEKI, Toshihiko, *et al.* Prediction of solidification and phase transformation of stainless steel weld metals. *Nippon Steel Technical Report*. 1995, núm. 65, p. 33-40.
- [102] OHSASA, K., *et al.* Analysis of solidification path of Fe-Cr-Ni ternary alloy. *ISIJ International*. 1995, vol. 35, núm. 6, p. 629-636.
- [103] FREDRIKSSON, H. Transition from peritectic to eutectic reaction in iron-base alloys. *Solidification and Casting of Metals. Conference*. Londres: The Metals Society. 1979, p. 131-138.
- [104] ELMER, J.W., *et al.* The influence of cooling rate on the ferrite content of stainless steel alloys. *Proceedings of the 2nd International Conference on Trends in Welding Research, Gatlinburg, 14-18 May 1989*. Tennessee: ASM International, 1989, p. 165-170.
- [105] IAMBOLIEV, T., *et al.* Interpretation of phase formation in austenitic stainless steel welds. *Welding Journal*. 2003, núm. 12, p. 337s-347s.
- [106] MA, J.C, *et al.* Microstructural evolution in AISI 304 stainless steel during directional solidification and subsequent solid-state transformation. *Materials Science and Engineering A*. 2007, vol. 444, núm. 1, p. 64-68.
- [107] FUKUMOTO, Shigeo, *et al.* Crystallographic relationships between  $\delta$ -ferrite and  $\gamma$ -austenite during unidirectional solidification of Fe-Cr-Ni alloys. *ISIJ International*. 2000, vol. 40, núm. 7, p. 677-684.

- [108] KATAYAMA S., MATSUNAWA, A. Solidification microstructure of laser welded stainless steels. *Proceedings International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics (ICALEO)*. Laser Institute of America. 1984, vol. 44, p. 60-67.
- [109] SMITH, J.J., *et al.* Influence of microstructure and composition on mechanical properties of some AISI 300 series weld metals. *International Materials Reviews*. 1993, vol. 38, núm. 1, p. 25-50.
- [110] RAJASEKHAR, K, *et al.* Microstructural evolution during solidification of austenitic stainless steel weld metals: a color metallographic and electron microprobe analysis study. *Materials Characterization*. 1997, vol. 38, núm. 2, p. 53-65.
- [111] TAMURA, H., *et al.* Transmission electron microscopy and microanalysis of type SUS316L weld metal- low temperature toughness of austenitic stainless steel weld metal. *Welding International*. 1987, núm. 12, p. 1148-1154.
- [112] TOSTEN, M.H, *et al.* Microstructural study of fusion welds in 304L and 21Cr-6Ni-9Mn stainless steels. *Westinghouse Savannah River Company*. 2005, ref. TR-2004-00456, 27 pàg.
- [113] LIPPOLD, J.C. Solidification behavior and cracking susceptibility of pulsed-laser welds in austenitic stainless steels. *Welding Journal*. 1994, núm. 6, p. 129s-139s.
- [114] INOUE, H, *et al.* Clarification of solidification behaviors in austenitic stainless steels based on welding process. *Nippon Steel Technical Report*. 2007, núm. 95, p. 62-70.
- [115] FARRAR, R.A. The importance of microstructural transformations for welding and the stability of long term service properties. *Welding in the World*. 1995, vol. 36, p. 143-151.
- [116] INOUE, H, *et al.* Formation mechanism of vermicular and lacy ferrite in austenitic stainless steel weld metals. *Science and Technology of Welding and Joining*. 2000, vol. 5, núm. 6, p. 385-396.
- [117] STELLING, K., *et al.* Solidification behaviour and weldability of austenitic steels in laser and hybrid welding. *Welding and cutting*. 2007, vol. 6, núm. 3, p. 171-175.
- [118] DAVID, S.A. Ferrite morphology and variations in ferrite content in austenitic stainless steel welds. *Welding Journal*. 1981, núm. 4, p. 63s-71s.

[119] ANDERSON, T.D., *et al.* The influence of molybdenum on stainless steel weld microstructures. *Welding Journal*. 2007, vol. 86, núm. 9, p. 281s-292s.

[120] KOTECKI, D.J., *et al.* WRC-1992 Constitution Diagram for stainless steel weld metals: a modification of the WRC-1988 Diagram. *Welding Journal*. 1992, núm. 5, p. 171s-178s.

[121] FUKUMOTO, Shigeo, *et al.* Prediction of the  $\delta$  to  $\gamma$  transition in austenitic stainless steels during laser treatment. *ISIJ International*. 1998, vol. 38, núm. 1, p. 71-77.

[122] ELMER, J.W., *et al.* Modeling second-phase formation during rapid resolidification of stainless steel alloys. *Conference on Stainless Steels, June 10-13, Chiba*. Japó, 1991, 8 pàg.

[123] ELMER, J.W., *et al.* Single-phase solidification during rapid-resolidification of stainless steel alloys. *Proceedings of the Materials Weldability Symposium*. Ohio: ASM International, 1990, p. 143-150.

[124] INOUE, H., *et al.* Effect of solidification on subsequent ferrite-to-austenite massive transformation in an austenitic stainless steel weld metal. *ISIJ International*. 1995, vol. 35, núm. 10, p. 1248-1257.

[125] BROUWER, G. Ferrite in austenitic stainless steel weld metal – advantage or disadvantage?. *Philips Welding Reporter*. 1978, núm. 3, p. 16-19.

[126] LEFEBVRE, J. Guidance on specifications of ferrite in stainless steel weld metal. *Welding in the world*. 1993, vol. 31, núm. 6, p. 390-406.

[127] DIN. *Determination of ferrite number of austenitic weld metal- measurement method. DIN 32514-part 1*. Düsseldorf: DIN, 1990.

[128] PRASAD RAO, K., *et al.* Assessment criterion for variability of delta ferrite in austenitic weld and clad metals. *Welding Journal*. 1984, vol. 63, núm. 7, p. 231s-236s.

[129] STALMASEK, E. Measurement of ferrite content in austenitic stainless steel weld metal giving internationally reproducible results. *WRC Bulletin*. 1986, núm. 318, p. 23-98.

[130] KOTECKI, D.J. Predicted and Measured FN in Specifications – A Position Statement of the Experts of IIW Commission IX. Document IIS/IIW-1420-98. *International Institute of Welding. Commission IX*. Octubre 1998. 5 pàg.

- [131] OLSON, D.L. Prediction of austenitic weld metal microstructure and properties. *Welding Journal*. 1985, vol. 64, núm. 10, p. 281s-295s.
- [132] SCHAEFFLER, A.L. Constitution diagram for stainless steel weld metal. *Metal Progress*. 1949, vol. 56, núm. 11, p. 680-680B.
- [133] DELONG W.T. A modified phase diagram for stainless steel weld metals. *Metal Progress*. 1960, vol. 77, núm. 2, p. 99-100B.
- [134] LONG, C.J., DELONG, W.T. The ferrite content of austenitic stainless steel weld metal. *Welding Journal*. 1973, vol. 52, núm. 7, p. 281s-297s.
- [135] DELONG, W.T. Ferrite in austenitic stainless steel weld metal. *Welding Journal*. 1974, núm. 7, p. 273s-286s.
- [136] REID, H.F., DELONG W.T. Making sense out of ferrite requirements in welding stainless steels. *Metal Progress*. 1973, núm. 6, p. 73-77.
- [137] POTAK, Y.M., *et al.* Structural diagram for stainless steels as applied to cast metal and metal deposited during welding. *Avt. Svarka*. 1972, núm. 5, p. 10-13.
- [138] ASTM. *Standard practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof. A800/A800M-91*. Pensilvània: ASTM, 1991.
- [139] SCRATA. The measurement of delta ferrite in cast austenitic stainless steels. *Technical bulletin of the Steel Castings Research and Trade Association*. 1981, núm. 23, 4 pàg.
- [140] BJÖRKROTH, J., *et al.* Ferrite-a structure element with favourable and harmful effects in austenitic stainless welds. *Ponència organitzada per la Swedish Welding Society el 23 Novembre 1965*. 1965, 27 pàg.
- [141] ANSI/AWS. *Standard procedures for calibrating magnetic instruments to measure the delta ferrite content of austenitic and duplex austenitic-ferritic stainless steel weld metal. AWS A4.2-91*. Florida: AWS, 1991.
- [142] ISO. *Soldeo- determinación del número ferrítico (FN) de metal depositado en acero inoxidable austenítico y dúplex austeno-ferrítico Cr-Ni. ISO 8249: 2000*. Brussel·les: ISO, 2000
- [143] KOTECKI, D.J., SZUMACHOWSKI, E.R. Manganese effect on stainless steel weld metal ferrite. *IIW International Institute of Welding*. 1983, Referència document II-C-706-83. 26 pàg.

- [144] KOTECKI, D.J. Silicon effect on stainless steel weld metal ferrite. *IIW International Institute of Welding*. 1986, Referència document II-C-779-86. 7 pàg.
- [145] KOTECKI, D.J. Molybdenum effect on stainless steel weld metal ferrite. *IIW International Institute of Welding*. 1983, Referència document II-C-707-83. 6 pàg.
- [146] KOTECKI, D.J. Extension of the WRC Ferrite Number system. *Welding Journal*. 1982, vol. 61, núm. 11, p. 352s-361s.
- [147] KOTECKI, D.J. Ferrite control in duplex stainless steel weld metal. *Welding Journal*. 1986, núm. 10, p. 273s-278s.
- [148] SIEWERT, T.A., *et al.* Ferrite Number prediction to 100 FN in stainless steel weld metal. *Welding Journal*. 1988, vol. 67, núm. 12, p. 289s-298s.
- [149] McCOWAN, C.N., *et al.* Stainless steel weld metal: Prediction of ferrite content. *WRC Bulletin*. 1989, núm. 342, 36 pàg.
- [150] FELDSTEIN, J. The WRC Diagram. *Svetsaren*. 1993, vol. 47, núm. 2, p. 36-39.
- [151] ASTRÖM, H. Prediction of FN from chemical analysis. ELGA Technical Memo. 1998. 6 pàg.
- [152] KANNAN, T., *et al.* Prediction of ferrite number of duplex stainless steel clad metals using RSM. *Welding Journal*. 2006, núm. 5, p. 91s-100s.
- [153] BHADESHIA, H.K.D.H, *et al.* Neural-Network modeling. En *ASM Handbook: Fundamentals of modeling for metals processing*. Ohio: ASM International, 2009, vol. 22A, p. 435-439.
- [154] VASUDEVAN, M., *et al.* Application of Bayesian neural network for modeling and prediction of ferrite number in austenitic stainless steel welds. [En línia]. [Consulta 2 de Novembre 2004]. Disponible a: [http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2001/Ferrite\\_number.pdf](http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2001/Ferrite_number.pdf)
- [155] VITEK, J.M., *et al.* Improved ferrite number prediction in stainless steel arc welds using artificial neural networks- part 1: neural network development. *Welding Journal*. 2000, núm. 2, p. 33s-40s.
- [156] VITEK, J.M., *et al.* Improved ferrite number prediction in stainless steel arc welds using artificial neural networks- part 2: neural network results. *Welding Journal*. 2000, núm. 2, p. 41s-50s.



[157] VITEK, J.M., *et al.* Improved ferrite number prediction model that accounts for cooling rate effects- part 1: model development. *Welding Journal*. 2003, núm. 1, p. 10s-17s.

[158] VITEK, J.M., *et al.* Improved ferrite number prediction model that accounts for cooling rate effects- part 2: model results. *Welding Journal*. 2003, núm. 2, p. 43s-50s.

[159] KOTECKI, D.J. Ferrite determination in stainless steel welds- advances since 1974. *Welding Journal*. 1997, núm. 1, p. 24s-37s.

[160] LUNDIN, C.D., *et al.* Ferrite measurement in austenitic and duplex stainless steel castings. *Literature review submitted to SFSA/CMC/DOE*. Materials Joining Research Group. University of Tennessee. Knoxville: 1999, 40 pàg.

[161] DAVID, S.A., *et al.* Effect of rapid solidification on stainless steel weld metal microstructures and its implications on the Schaeffler Diagram. *Welding Journal*. 1987, núm. 10, p. 289s-300s.

[162] JOHNSON, E., *et al.* Microstructure of rapidly solidified stainless steel. *Materials Science and Engineering*. 1988, vol. 98, núm. 2, p. 301-303.

[163] McCOWAN, C.N., *et al.* Reference materials for weld metal ferrite content: gauge calibration and material characterization. *Welding Journal*. 2001, núm. 4, p. 106s-114s.

[164] SIEWERT, T.A., *et al.* Statistical Evaluation of a Round-Robin Experiment: Uncertainties in Ferrite Measurement in Weldments. Document IIW: IX-H-531-02. *International Institute of Welding. Commission IX*. 2002, 23 pàg.

[165] FARRAR, J.C.M. The Measurement of Ferrite Number (FN) in Real Weldments- Final Report. Document IIW: IX-H-590-04. *International Institute of Welding. Commission IX*. 2004, 16 pàg.

[166] ASTM. *Standard practice for determining volume fraction by systematic manual point count. E562-83*. Pensilvània: ASTM, 1984.

[167] TWI. *Recommended practice for determining volume fraction of ferrite in duplex stainless steel weldments by systematic point count*. Ref. 5632/18/93. 1993, 6 pàg.

[168] GILL, T.P.S., *et al.* Estimation of delta ferrite in austenitic stainless steel weldments by an electrochemical technique. *Welding Journal*. 1979, núm. 12, p. 375s-378s.

[169] ELMER, J.W., *et al.* Measuring the residual ferrite content of rapidly solidified stainless steel alloys. *Welding Journal*. 1990, núm. 4, p. 141s-150s.



## 2-MATERIALS I METODOLOGIA

Al llarg d'aquest capítol s'identifiquen les varetes emprades com a material base i l'equipament utilitzat per a l'elaboració i la caracterització de les mostres. Així també es detalla la metodologia seguida en el disseny, l'elaboració i en la caracterització de les mostres.

### 2.1. Material base

Es parteix inicialment de varetes comercials d'aportació per soldadura GTAW de longitud 1 m i diàmetres 1.6 i 2.4 mm.

A continuació es mostren les designacions, lots, característiques i composicions químiques de les varetes emprades tant en la fabricació de les mostres objecte d'estudi (veure *Taula 2.1*), com en la de les mostres elaborades inicialment per a la validació del procediment de preparació emprat (veure *Taula 2.2*), i que es discutirà posteriorment amb més detall a l'apartat 3.1.

*Taula 2.1-* Varetes emprades en la preparació de les mostres

Referència comercial	Ø x L (mm)	Designació AWS	Lot	C (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	Cr (%)	Ni (%)	O (%)	N (%)
310S94	1.6 x 1000	ER310	WO11557	0.108	1.70	0.34	0.0018	0.013	25.92	20.65	0.008	0.043
ER70S-6	1.6 x 1000	ER70S-6	WO20929	0.076	1.43	0.81	0.0112	0.011	0.025	0.015	0.010	0.003
312S94	1.6 x 1000	ER312	WO14634	0.105	1.85	0.41	0.0006	0.021	30.31	9.15	0.010	0.151
312S94	1.6 x 1000	ER312	WO11381	0.105	1.80	0.31	0.0005	0.023	30.35	9.12	0.010	0.087

*Taula 2.2-* Varetes emprades en la validació del procediment

Referència Experiments	Ø x L (mm)	Designació AWS	Lot	C (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Nb (%)	Cu (%)	N (%)
1-6	2.4 x 1000	ER347H	WO20545	0,06	1,74	0,46	0,008	0,022	19,55	9,1	0,18	0,63	0,14	-
7-10	1.6 x 1000	ER310	WO11557	0.10	1.67	0.37	0.001	0.013	25.72	20.8	0.06	0.010	0.04	0.023
7-10	1.6 x 1000	ER312	WO14634	0.10	1.88	0.44	0.001	0.019	30.57	9.21	0.11	0.005	0.10	0.056
7-10	1.6 x 1000	ER70S-6	WO20929	0.09	1.46	0.86	0.008	0.010	0.003	0.01	0.00	0.001	0.007	0.003

Les dades de composició química de les varetes emprades per validar el procediment de preparació són les subministrades per l'acereria. Tanmateix, en el cas de les varetes emprades en l'obtenció de les mostres d'estudi, es va encarregar l'anàlisi elemental absoluta de les varetes a un laboratori analític extern per tal de disposar de valors de la màxima fiabilitat. A l'*annex 1* es poden consultar els corresponents certificats d'anàlisi.

## 2.2. Equipament

S'identifica a continuació l'equipament emprat tant en l'elaboració de les mostres com en la seva anàlisi o caracterització :

### 2.2.1. – *Elaboració de les mostres*

a) Talladora semiautomàtica de varetes

Stommel u. Voos, model SV700/12/EE, n° sèrie 30056. Fabricada a Solingen (Alemanya) el 1983. Disposa d'un circuit hidràulic amb aire comprimit per accionar la guillotina.

b) Bàscula

Sartorius, model PT-310, d=0.01 g, n° sèrie 80310209, capacitat màxima 310 g.

c) Forn

Cianflone Scientific Instruments Corporation, model 2701, n° de sèrie 1559 (Pittsburg, USA). S'utilitza exactament el model de forn comercial que troba satisfactori l'ASTM a l'estàndard E1306-94.

Les mànegues de connexió i els components accessoris al forn tals com el manòmetre d'argó, la bomba de buit, el tungstè no consumible ( $\varnothing$  0.5" aprox. 12.7 mm), etc, són escollits d'acord a les indicacions de l'estàndard.

S'utilitza com a gas inert argó (Ar) de puresa mínima 99.998%, sota denominació comercial *Pureshield Argon* del proveïdor BOC envasat en cilindres de 1460 x 230 mm, 85 Kgs i 230 bars de pressió a 15°C màxim.

Acoblat al forn es troba el generador de soldadura : Miller Syncrowave 500. Equip AC/DC 40 V, 500 A al 60% del cicle de treball. Màxim voltatge en circuit obert (OCV) 80 V. Rang de soldadura DC+ : 25-625A. N° de sèrie JJ353838

d) Altres accessoris

Es varen emprar altres accessoris durant la preparació de les mostres amb el forn de fusió, tals com :

d.1) Cronòmetre digital (Casio) emprat pel control del temps de fusió.

d.2) Termòmetre Technoterm 9400 (Testoterm Ltd) emprat per la mesura de la temperatura de l'aigua de refrigeració del forn.

d.3) Broca de gir automàtic amb escombreta (Spears&Jackson SJ-ID600K fins 2600 rpm) per tal de netejar el gresol de coure del forn.

d.4) Paper abrasiu (Norton R222 de 25 m x 25 mm ample) per tal de netejar amb més intensitat el gresol de coure si l'acció de la broca no és suficient.

d.5) Dissolvent TF-90<sup>R</sup> (Action Can Ltd.) d'assecatge ràpid per la neteja prèvia de les varetes.

### 2.2.2- Refusió de les mostres mitjançant GTAW

- a) Generador de soldadura, marca CEA, Model Matrix 250HF.
- b) Accessoris tals com
  - b.1) Torxa de soldadura SR-17 (capacitat fins 170A)
  - b.2) Tungstè al 2% Th de diàmetre 2.4 mm
  - b.3) Gas de protecció Ar (Abelló-Linde referència 429971).
- c) Termòmetre digital : Mastertech TM902 (-50°C, +750°C) equipat amb sonda tipus “k” model S-110 (fins +900°C).
- d) Cronòmetre digital: Casio DGW-300

### 2.2.3- Preparació superficial

- a) Talladora de disc  
Designació: Abrasive Cutter Buehler Metaserv, fabricada per Buehler UK Ltd., utilitza discs d'alúmina lubricats i refrigerats amb emulsió de tall. Emprada per realitzar els talls transversals a les mostres d'estudi.
- b) Material divers per a la preparació metal·logràfica:
  - b.1) Paper de desbast Buehler-Met<sup>R</sup> P400, P600 i P1200 de carbur de silici.
  - b.2) Draps de polir impregnats amb partícules de diamant de 6 µm i 1 µm. Fabricant Buehler Metadi<sup>R</sup>, referències 40-6272 i 40-6264.
  - b.3) Fluid lubricant Metadi Fluid, referència 155001 de Buehler.
  - b.4) Polidores semiautomàtiques rotatives (Buehler Metaserv pel polit de 6 µm i Struers a 500 rpm pel polit 1 µm.
  - b.5) Microscopi òptic : Nikon model bàsic ubicat al laboratori de pràctiques del departament.

### 2.2.4- Caracterització microestructural

- a) Microscopi electrònic de rastreig (SEM)  
S'ha utilitzat l'equip LEICA-Stereoscan 360 (Microscòpia SEM + Microanàlisi EDS) n° de sèrie 82583 de Cambridge Instruments, i puntualment s'ha emprat l'equip d'alta resolució Hitachi S-4100 (FEG-SEM).
- b) Microscopi òptic  
Axiovert 100A (Zeiss-Germany) equipat amb el software “Delta Pix Viewer LE”, que permet captar i digitalitzar les imatges.

### 2.2.5- Ferritoscopi

Fischer Feritscope. Tipus M10B-FE, n° sèrie 046-1116, equipat amb sonda de contacte tipus GAB1.3. Característiques elèctriques 240V, 50-60Hz. Fabricat a Alemanya per Helmut Fischer GmbH+Co.

El Ferritoscopi s'utilitza acompanyat dels patrons de calibració secundaris establerts per la comissió II de l'IIW (International Institute of Welding)

#### 2.2.6- *Espectròmetre de masses*

Model : Spectrolab. Tipus : LAVWA18A. N° sèrie : 10226/98.

Característiques elèctriques 230V AC, 50Hz, Potència 2500 VA. Fabricat a Alemanya per Spectro Analytical Instruments.

### 2.3. Metodologia

Aquest apartat recull la metodologia emprada tant en el disseny com en l'elaboració de les mostres en el forn de refusió, així com el procés emprat en la preparació de les refusions realitzades amb GTAW comercial sobre les mostres. Finalment es detalla la metodologia seguida per a la determinació experimental del nivell de ferrita i per la preparació metal·logràfica.

#### 2.3.1- *Elaboració de les mostres*

Inicialment es van preparar les mostres seguint l'estàndard ASTM E1306-94 [1], que estableix com ha de realitzar-se la preparació de mostres sòlides homogènies (botons) mitjançant la refusió per arc elèctric en forn d'atmosfera inert, a partir de ferritja, llimadures, varetes o escòries, de manera que el material sigui dimensionalment adequat per ser analitzada posteriorment la seva composició química.

El gran ventall de metalls a què es pot aplicar l'estàndard inclou metalls reactius (zirconi, titani i els seus aliatges), aliatges de ferro (acers al carboni, acers inoxidable, acers d'eina) i aliatges no fèrrics (níquel, cobalt i els seus aliatges, niobi i tungstè).

Donat que la fusió al forn es realitza emprant els fonaments del procediment GTAW (Gas Tungsten Arc Welding), és a dir, generant un arc elèctric en una atmosfera inert entre el material a fondre i un ànode de tungstè, s'ha simulat el metall fos de l'experiència com si fos material dipositat mitjançant el procediment GTAW, i a més s'ha eliminat un fenomen inevitable a les soldadures reals: el de la dilució del material dipositat degut al metall base i que òbviament té una influència en la composició química i en la microestructura del metall finalment dipositat.

Malgrat que l'esperit de l'estàndard és el d'obtenir una mostra sòlida homogènia dimensionalment adient per la determinació posterior de la seva composició química, en aquest estudi es proposa utilitzar aquest estàndard

perquè l'equipament i les seves condicions operatives permeten produir mostres foses homogènies de composició química controlada, talment com si fos un dipòsit de soldadura pur, sense dilució obtingut per GTAW.

Tal i com es justifica i descriu posteriorment a l'apartat de resultats 3.1.1, durant el curs d'aquest treball es va veure la necessitat de tenir en compte certs paràmetres i operatives que l'estàndard no contemplava fins aquells moments, de manera que es va enviar un informe a l'ASTM que va ser acceptat i que va comportar una nova revisió de l'estàndard, l'E1306-07 [2] que continua vigent actualment.

#### 2.3.1.1- *Descripció de l'operativa*

Les varetes i l'equipament emprats, són els descrits anteriorment en aquest capítol.

Es procedeix a netejar la superfície de les varetes amb desgreixador per tal d'eliminar possibles restes de lubricants emprats durant el procés de conformació de les varetes. Un cop netes es procedeix a tallar-les utilitzant la talladora semiautomàtica en segments de longitud màxima 18 mm, tot i que se n'obtenen una dispersió de longituds majoritària entre 10-18 mm.

Els segments dels tres tipus d'aliatges es pesen i mesclen en diferent proporció tal i com es detalla al següent apartat per tal d'obtenir una massa total per mostra de 50 g.

Cada mescla de varetes és introduïda al forn, i un cop tancat el forn amb la bomba de buit s'extreu l'aire i se'n fan tres purgues seguides de la cambra del forn amb argó pur amb un cabal de 16 litres/minut, per tal d'assegurar la fusió en un ambient inert.

Els paràmetres de fusió emprats són : 550 A, 30 V, 60 s. Les diverses raons per emprar aquests paràmetres com a òptims són detallats a l'apartat de resultats 3.1.1.

Es segueix l'estàndard ASTM E1306-94 en la preparació, però introduint la següent modificació per tal d'assegurar-ne l'homogeneïtat de les mostres: un cop realitzada la fusió dels segments de varetes, se n'extreu el botó sòlid obtingut, se li dona la volta i es torna a introduir al forn de manera que la superfície que havia estat en contacte amb el gresol de coure sigui ara la superfície que quedi a la part superior més a prop de l'ànode.

Un cop girat el botó, es torna a tancar el forn, es tornen a realitzar les purgues amb argó pur i es tornen a aplicar els paràmetres energètics descrits anteriorment per refondre ara el botó i obtenir-ne la mostra final.



Cal remarcar que un cop passats els 60 segons de fusió, es manté la mostra dins el forn tancat i sota el cabal d'argó en continu durant un mínim de 3 minuts addicionals durant els quals la mostra es va refredant per l'acció de l'argó i per l'acció de l'aigua de refrigeració sobre el gresol de coure del forn. Aquest punt sobre el temps de refredament no queda especificat a l'estàndard, però després de fer les proves prèvies descrites a 3.1.2.1 es va determinar que 3 minuts era el temps òptim.

### 2.3.1.2- *Disseny d'experiments en funció de la composició*

Es preparen dues sèries d'experiments, una amb  $[Cr_{eq}+Ni_{eq}] = 40\%$  que consta de 45 mostres i l'altra amb  $[Cr_{eq}+Ni_{eq}] = 30\%$  que consta de 42 mostres, essent aquests Crom i Níquel equivalents els determinats per Hammar i Svensson (eqs. 1.1a-b) [3]:

$$Cr_{eq} = Cr + 1.37 Mo \quad (1.1 a)$$

$$Ni_{eq} = Ni + 0.31 Mn + 22 C + 14.2 N \quad (1.1 b)$$

La descripció i composició química de les varetes i lots emprats estan descrits a la *Taula 2.1*. Cal notar que en el cas de les varetes 312S94 es van emprar dos lots diferents el W014634 i el lot W011381, que es designen a les *Taules 2.3 i 2.4* com (a) i (b) respectivament.

A cadascuna de les sèries d'experiments es manté constant la suma  $[Cr_{eq} + Ni_{eq}]$  i es fa variar la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  entre els valors 1.22 i 2.00 en petits passos incrementals entre 0.01 i 0.03.

Les *Taules 2.3 i 2.4* detallen per cadascuna de les mostres preparades, els grams emprats de cadascuna de les varetes corresponents als tres aliatges, el percentatge en pes que corresponen a la mostra, així com la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  de cada mostra.

A banda de les mostres detallades, es varen preparar tres mostres addicionals, designades com a A01, A02 i A03 que corresponen a les mostres resultants de fer la fusió de 50,0 grams de varetes de material base 310S94, 312S94 i ER70S-6 respectivament.

A partir dels grams emprats de cada aliatge i de la composició química de cada vareta base, es calcula la composició química teòrica per cadascun dels experiments, tal i com es mostra a les *Taules 2.5 i 2.6*.

Taula 2.3- Sèrie d'experiments  $[Cr_{eq} + Ni_{eq}] = 40\%$

$Cr_{eq} / Ni_{eq}$	$Cr_{eq} + Ni_{eq}$ %	310S94		312S94		ER70S-6		Massa mostra g	Ref. Mostra	
		%	g	%	g	(a)	g			
1,22	40,49	61,97	30,99	20,20	10,10	(a)	17,83	8,92	50,01	A18
1,24	40,52	60,41	30,20	22,00	11,00	(a)	17,59	8,79	49,99	A19
1,26	40,53	58,71	29,36	23,98	11,99	(a)	17,31	8,66	50,01	A20
1,28	40,58	57,01	28,50	26,01	13,00	(a)	16,98	8,49	49,99	A21
1,30	40,04	55,70	27,85	26,70	13,35	(b)	17,60	8,80	50,00	A22R
1,31	40,58	54,01	26,99	29,40	14,69	(a)	16,59	8,29	49,97	A23
1,32	40,58	52,59	26,29	30,99	15,49	(a)	16,42	8,21	49,99	A24
1,34	40,62	51,00	25,50	32,90	16,45	(a)	16,10	8,05	50,00	A25
1,37	40,65	49,02	24,50	35,19	17,59	(a)	15,79	7,89	49,98	A26
1,38	40,61	47,70	23,85	36,60	18,30	(a)	15,70	7,85	50,00	A27
1,40	40,01	48,00	24,00	35,50	17,75	(b)	16,50	8,25	50,00	A28R
1,42	40,67	44,79	22,39	40,03	20,01	(a)	15,18	7,59	49,99	A29
1,43	40,68	43,50	21,75	41,50	20,75	(a)	15,00	7,50	50,00	A30
1,44	40,66	42,50	21,25	42,60	21,30	(a)	14,90	7,45	50,00	A31
1,46	40,67	41,10	20,56	44,18	22,10	(a)	14,72	7,36	50,02	A32
1,48	40,71	39,50	19,74	46,10	23,04	(a)	14,40	7,20	49,98	A33
1,50	40,02	41,00	20,50	43,60	21,80	(b)	15,40	7,70	50,00	A34R
1,52	40,71	36,49	18,25	49,49	24,75	(a)	14,02	7,01	50,01	A35
1,54	40,00	38,00	19,00	47,00	23,50	(b)	15,00	7,50	50,00	A54R
1,55	40,01	37,50	18,75	47,60	23,80	(b)	14,90	7,45	50,00	A55R
1,57	40,03	36,50	18,25	48,80	24,40	(b)	14,70	7,35	50,00	A56R
1,59	40,02	35,00	17,50	50,50	25,25	(b)	14,50	7,25	50,00	A57R
1,60	40,04	34,60	17,30	51,00	25,50	(b)	14,40	7,20	50,00	A58R
1,62	40,00	33,30	16,65	52,40	26,20	(b)	14,30	7,15	50,00	A59R
1,64	40,81	28,20	14,10	59,10	29,55	(a)	12,70	6,35	50,00	A60
1,65	40,77	27,00	13,51	60,38	30,21	(a)	12,62	6,31	50,03	A61
1,67	40,80	25,99	13,00	61,59	30,80	(a)	12,42	6,21	50,01	A62
1,68	40,81	25,03	12,51	62,69	31,34	(a)	12,28	6,14	49,99	A63
1,70	40,82	23,99	12,00	63,89	31,95	(a)	12,12	6,06	50,01	A64
1,72	40,81	22,99	11,50	64,99	32,50	(a)	12,02	6,01	50,01	A65
1,73	40,02	26,40	13,20	60,40	30,20	(b)	13,20	6,60	50,00	A66R
1,75	40,02	25,10	12,55	61,90	30,95	(b)	13,00	6,50	50,00	A67R
1,76	40,00	24,80	12,40	62,20	31,10	(b)	13,00	6,50	50,00	A68R
1,78	40,00	23,50	11,75	63,70	31,85	(b)	12,80	6,40	50,00	A69R
1,79	40,01	23,00	11,50	64,30	32,15	(b)	12,70	6,35	50,00	A70R
1,81	40,00	22,10	11,05	65,30	32,65	(b)	12,60	6,30	50,00	A71R
1,83	40,01	21,00	10,50	66,60	33,30	(b)	12,40	6,20	50,00	A711
1,85	40,03	20,00	10,00	67,80	33,90	(b)	12,20	6,10	50,00	A712
1,87	40,00	18,90	9,45	69,00	34,50	(b)	12,10	6,05	50,00	A713
1,89	40,02	17,90	8,95	70,20	35,10	(b)	11,90	5,95	50,00	A714
1,91	40,00	16,90	8,45	71,30	35,65	(b)	11,80	5,90	50,00	A715
1,93	40,02	15,90	7,95	72,50	36,25	(b)	11,60	5,80	50,00	A716
1,95	40,02	14,50	7,25	74,10	37,05	(b)	11,40	5,70	50,00	A72R
1,97	40,44	14,00	7,00	75,70	37,85	(b)	10,30	5,15	50,00	A73
2,00	40,02	12,00	6,00	77,00	38,50	(b)	11,00	5,50	50,00	A731

Essent (a) lot W014634 i (b) lot W011381, els diferents lots de vareta 312S94.

Taula 2.4- Sèrie d'experiments  $[Cr_{eq} + Ni_{eq}] = 30\%$

Cr <sub>eq</sub> / Ni <sub>eq</sub>	Cr <sub>eq</sub> + Ni <sub>eq</sub> %	310S94		312S94			ER70S-6		Massa mostra g	Ref. Mostra
		%	g	%	g		%	g		
1.22	30,34	41,71	20,86	19,18	9,59	(a)	39,11	19,56	50,01	A36
1.24	30,35	40,20	20,10	20,90	10,45	(a)	38,90	19,45	50,00	A37
1.26	30,38	39,09	19,55	22,22	11,11	(a)	38,69	19,35	50,01	A38
1.28	30,37	37,49	18,74	24,00	12,00	(a)	38,51	19,25	49,99	A39
1.30	30,01	38,00	19,00	23,00	11,50	(b)	39,00	19,50	50,00	A40R
1.31	30,39	35,69	17,85	26,10	13,05	(a)	38,21	19,11	50,01	A41
1.33	30,40	34,29	17,14	27,70	13,85	(a)	38,01	19,00	49,99	A42
1.35	30,42	33,01	16,51	29,19	14,60	(a)	37,80	18,91	50,02	A43
1.37	30,41	32,01	16,01	30,31	15,16	(a)	37,68	18,85	50,02	A44
1.38	30,40	31,19	15,60	31,19	15,60	(a)	37,62	18,81	50,01	A45
1.40	30,04	31,90	15,95	30,10	15,05	(b)	38,00	19,00	50,00	A46R
1.41	30,46	29,11	14,55	33,69	16,84	(a)	37,20	18,59	49,98	A47
1.43	30,44	27,92	13,96	34,98	17,49	(a)	37,10	18,55	50,00	A48
1.45	30,48	27,12	13,56	35,99	18,00	(a)	36,89	18,45	50,01	A49
1.47	30,47	26,00	13,00	37,22	18,61	(a)	36,78	18,39	50,00	A50
1.48	30,49	25,02	12,51	38,39	19,19	(a)	36,59	18,29	49,99	A51
1.50	30,00	26,70	13,35	36,00	18,00	(b)	37,30	18,65	50,00	A52R
1.53	30,47	22,50	11,25	41,19	20,59	(a)	36,31	18,15	49,99	A53
1.55	30,00	24,00	12,00	39,10	19,55	(b)	36,90	18,45	50,00	A531
1.57	30,00	22,80	11,40	40,50	20,25	(b)	36,70	18,35	50,00	A532
1.59	30,04	22,10	11,05	41,40	20,70	(b)	36,50	18,25	50,00	A533
1.61	30,23	21,20	10,60	42,90	21,45	(b)	35,90	17,95	50,00	A74
1.63	30,25	20,20	10,10	44,10	22,05	(b)	35,70	17,85	50,00	A75
1.65	30,23	19,19	9,60	45,20	22,61	(b)	35,61	17,81	50,02	A76
1.68	30,25	18,19	9,10	46,40	23,21	(b)	35,41	17,71	50,02	A77
1.70	30,24	17,30	8,65	47,40	23,70	(b)	35,30	17,65	50,00	A78
1.71	30,24	16,80	8,40	47,99	24,00	(b)	35,21	17,61	50,01	A79
1.73	30,01	15,70	7,85	48,70	24,35	(b)	35,60	17,80	50,00	A80R
1.75	30,03	14,70	7,35	49,90	24,95	(b)	35,40	17,70	50,00	A81R
1.77	30,02	13,90	6,95	50,80	25,40	(b)	35,30	17,65	50,00	A82R
1.79	30,01	13,00	6,50	51,80	25,90	(b)	35,20	17,60	50,00	A83R
1.81	30,01	12,30	6,15	52,60	26,30	(b)	35,10	17,55	50,00	A84R
1.83	30,25	11,60	5,80	54,00	27,00	(b)	34,40	17,20	50,00	A85
1.85	30,25	10,90	5,45	54,80	27,40	(b)	34,30	17,15	50,00	A86
1.87	30,28	10,00	5,00	55,90	27,95	(b)	34,10	17,05	50,00	A87
1.88	30,25	9,50	4,75	56,40	28,20	(b)	34,10	17,05	50,00	A88
1.90	30,28	8,70	4,35	57,40	28,70	(b)	33,90	16,95	50,00	A89
1.92	30,27	7,90	3,95	58,30	29,15	(b)	33,80	16,90	50,00	A90
1.95	30,25	7,00	3,50	59,29	29,65	(b)	33,71	16,86	50,01	A91
1.96	30,26	6,40	3,20	60,00	30,00	(b)	33,60	16,80	50,00	A92
1.98	30,26	5,80	2,90	60,70	30,35	(b)	33,50	16,75	50,00	A93
2.00	30,00	5,00	2,50	61,00	30,50	(b)	34,00	17,00	50,00	A94

Essent (a) lot W014634 i (b) lot W011381, els diferents lots de vareta 312S94.

Taula 2.5- Composició química teòrica per la sèrie  $[Cr_{eq} + Ni_{eq}] = 40\%$

Creq / Nieq	Ref. Mostra	C (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	Cr (%)	Ni (%)	N (%)	O (%)
1,22	A18	0,102	1,68	0,44	0,0032	0,014	22,19	14,65	0,058	0,009
1,24	A19	0,102	1,69	0,44	0,0032	0,014	22,33	14,49	0,060	0,009
1,26	A20	0,102	1,69	0,44	0,0031	0,015	22,49	14,32	0,062	0,009
1,28	A21	0,102	1,69	0,44	0,0031	0,015	22,66	14,15	0,064	0,009
1,30	A22R	0,102	1,68	0,41	0,0031	0,015	22,55	13,94	0,048	0,009
1,31	A23	0,102	1,70	0,44	0,0030	0,015	22,91	13,85	0,068	0,009
1,32	A24	0,102	1,70	0,44	0,0030	0,015	23,03	13,70	0,070	0,009
1,34	A25	0,102	1,71	0,44	0,0029	0,015	23,20	13,54	0,072	0,009
1,37	A26	0,102	1,71	0,44	0,0029	0,015	23,38	13,35	0,075	0,009
1,38	A27	0,102	1,71	0,44	0,0028	0,016	23,46	13,20	0,076	0,009
1,40	A28R	0,102	1,69	0,41	0,0029	0,016	23,22	13,15	0,052	0,009
1,42	A29	0,102	1,72	0,44	0,0027	0,016	23,75	12,91	0,080	0,009
1,43	A30	0,102	1,72	0,44	0,0027	0,016	23,86	12,78	0,082	0,009
1,44	A31	0,102	1,72	0,44	0,0027	0,016	23,93	12,68	0,083	0,009
1,46	A32	0,102	1,73	0,44	0,0027	0,016	24,05	12,53	0,085	0,009
1,48	A33	0,102	1,73	0,44	0,0026	0,016	24,21	12,38	0,087	0,009
1,50	A34R	0,102	1,70	0,40	0,0027	0,017	23,86	12,45	0,056	0,009
1,52	A35	0,102	1,74	0,44	0,0025	0,017	24,46	12,07	0,091	0,009
1,54	A54R	0,102	1,71	0,40	0,0026	0,017	24,12	12,14	0,058	0,009
1,55	A55R	0,102	1,71	0,40	0,0026	0,017	24,17	12,09	0,058	0,009
1,57	A56R	0,102	1,71	0,39	0,0025	0,018	24,28	11,99	0,059	0,009
1,59	A57R	0,102	1,71	0,39	0,0025	0,018	24,40	11,84	0,059	0,009
1,60	A58R	0,102	1,71	0,39	0,0025	0,018	24,45	11,80	0,060	0,009
1,62	A59R	0,102	1,71	0,39	0,0025	0,018	24,54	11,66	0,060	0,009
1,64	A60	0,102	1,75	0,44	0,0023	0,017	25,23	11,23	0,102	0,009
1,65	A61	0,102	1,76	0,44	0,0023	0,018	25,30	11,10	0,103	0,009
1,67	A62	0,102	1,76	0,44	0,0022	0,018	25,41	11,01	0,105	0,009
1,68	A63	0,102	1,76	0,44	0,0022	0,018	25,49	10,91	0,106	0,009
1,70	A64	0,102	1,76	0,44	0,0022	0,018	25,59	10,80	0,107	0,010
1,72	A65	0,102	1,77	0,44	0,0021	0,018	25,66	10,70	0,108	0,010
1,73	A66R	0,102	1,72	0,38	0,0023	0,019	25,18	10,96	0,064	0,009
1,75	A67R	0,102	1,73	0,38	0,0022	0,019	25,30	10,83	0,065	0,009
1,76	A68R	0,102	1,73	0,38	0,0022	0,019	25,31	10,80	0,065	0,010
1,78	A69R	0,102	1,73	0,38	0,0022	0,019	25,43	10,66	0,066	0,010
1,79	A70R	0,102	1,73	0,38	0,0022	0,019	25,48	10,62	0,066	0,010
1,81	A71R	0,102	1,73	0,38	0,0021	0,019	25,55	10,52	0,067	0,010
1,83	A711	0,102	1,73	0,38	0,0021	0,019	25,66	10,41	0,067	0,010
1,85	A712	0,102	1,73	0,38	0,0021	0,020	25,76	10,32	0,068	0,010
1,87	A713	0,102	1,74	0,38	0,0020	0,020	25,84	10,20	0,069	0,010
1,89	A714	0,102	1,74	0,37	0,0020	0,020	25,95	10,10	0,069	0,010
1,91	A715	0,102	1,74	0,37	0,0020	0,020	26,02	9,99	0,070	0,010
1,93	A716	0,102	1,74	0,37	0,0019	0,020	26,13	9,90	0,070	0,010
1,95	A72R	0,102	1,74	0,37	0,0019	0,020	26,25	9,75	0,071	0,010
1,97	A73	0,102	1,75	0,37	0,0018	0,020	26,61	9,80	0,072	0,010
2,00	A731	0,102	1,75	0,37	0,0018	0,020	26,48	9,50	0,072	0,010

Taula 2.6- Composició química teòrica per la sèrie  $[Cr_{eq} + Ni_{eq}] = 30\%$

Creq / Nieq	Ref. Mostra	C (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	Cr (%)	Ni (%)	N (%)	O (%)
1,22	A36	0,095	1,62	0,54	0,0052	0,014	16,63	10,37	0,048	0,009
1,24	A37	0,095	1,63	0,54	0,0052	0,014	16,76	10,22	0,050	0,009
1,26	A38	0,095	1,63	0,54	0,0052	0,014	16,88	10,11	0,052	0,009
1,28	A39	0,095	1,63	0,54	0,0051	0,014	17,00	9,94	0,054	0,009
1,30	A40R	0,095	1,62	0,52	0,0052	0,015	16,84	9,95	0,038	0,009
1,31	A41	0,095	1,64	0,54	0,0051	0,014	17,17	9,76	0,056	0,009
1,33	A42	0,095	1,64	0,54	0,0050	0,014	17,29	9,62	0,058	0,009
1,35	A43	0,095	1,64	0,54	0,0050	0,015	17,41	9,49	0,059	0,009
1,37	A44	0,095	1,64	0,54	0,0050	0,015	17,49	9,39	0,061	0,009
1,38	A45	0,095	1,65	0,54	0,0050	0,015	17,55	9,30	0,062	0,009
1,40	A46R	0,095	1,63	0,51	0,0050	0,015	17,41	9,34	0,041	0,009
1,41	A47	0,095	1,65	0,54	0,0049	0,015	17,77	9,10	0,065	0,009
1,43	A48	0,095	1,65	0,54	0,0049	0,015	17,85	8,97	0,066	0,009
1,45	A49	0,095	1,65	0,54	0,0048	0,015	17,95	8,90	0,067	0,009
1,47	A50	0,095	1,66	0,54	0,0048	0,015	18,03	8,78	0,068	0,009
1,48	A51	0,095	1,66	0,54	0,0048	0,015	18,13	8,69	0,070	0,009
1,50	A52R	0,095	1,64	0,50	0,0048	0,016	17,86	8,80	0,044	0,009
1,53	A53	0,095	1,66	0,54	0,0047	0,016	18,33	8,42	0,073	0,010
1,55	A531	0,095	1,64	0,50	0,0048	0,016	18,10	8,53	0,045	0,010
1,57	A532	0,095	1,64	0,50	0,0047	0,016	18,21	8,41	0,046	0,010
1,59	A533	0,095	1,64	0,50	0,0047	0,016	18,30	8,34	0,047	0,010
1,61	A74	0,095	1,65	0,50	0,0046	0,017	18,52	8,30	0,048	0,010
1,63	A75	0,095	1,65	0,49	0,0046	0,017	18,63	8,20	0,048	0,010
1,65	A76	0,095	1,65	0,49	0,0046	0,017	18,70	8,09	0,049	0,010
1,68	A77	0,095	1,65	0,49	0,0045	0,017	18,81	7,99	0,049	0,010
1,70	A78	0,095	1,65	0,49	0,0045	0,017	18,88	7,90	0,050	0,010
1,71	A79	0,095	1,65	0,49	0,0045	0,017	18,93	7,85	0,050	0,010
1,73	A80R	0,095	1,65	0,49	0,0045	0,017	18,86	7,69	0,050	0,010
1,75	A81R	0,095	1,65	0,49	0,0045	0,017	18,96	7,59	0,051	0,010
1,77	A82R	0,095	1,66	0,49	0,0045	0,017	19,03	7,51	0,051	0,010
1,79	A83R	0,095	1,66	0,49	0,0044	0,017	19,10	7,41	0,052	0,010
1,81	A84R	0,095	1,66	0,49	0,0044	0,018	19,16	7,34	0,052	0,010
1,83	A85	0,095	1,66	0,49	0,0043	0,018	19,40	7,33	0,053	0,010
1,85	A86	0,095	1,66	0,48	0,0043	0,018	19,47	7,25	0,053	0,010
1,87	A87	0,095	1,66	0,48	0,0043	0,018	19,57	7,17	0,054	0,010
1,88	A88	0,095	1,66	0,48	0,0043	0,018	19,59	7,11	0,054	0,010
1,90	A89	0,095	1,67	0,48	0,0042	0,018	19,68	7,04	0,055	0,010
1,92	A90	0,095	1,67	0,48	0,0042	0,018	19,75	6,95	0,055	0,010
1,95	A91	0,095	1,67	0,48	0,0042	0,018	19,82	6,86	0,056	0,010
1,96	A92	0,095	1,67	0,48	0,0042	0,018	19,88	6,80	0,056	0,010
1,98	A93	0,095	1,67	0,48	0,0042	0,018	19,93	6,74	0,056	0,010
2,00	A94	0,095	1,67	0,48	0,0042	0,018	19,82	6,60	0,056	0,010

### 2.3.2- Soldatge GTAW

La velocitat de refredament del metall fos és un dels paràmetres clau que determinarà la microestructura i el nivell de ferrita de les 90 mostres preparades mitjançant el forn de refusió amb les condicions detallades a l'apartat anterior.

Per tal de poder discernir si existeixen o no diferències significatives en la velocitat de refredament d'aquestes mostres comparant amb la velocitat de refredament que experimentarien si enlloc de sotmetre's a un forn de refusió per arc elèctric es sotmetessin a una soldadura GTAW autògena amb un equipament comercial, s'ha preparat la següent experiència :

Es parteix de 6 mostres significatives pels seus diferents modes de solidificació utilitzant l'equipament descrit anteriorment en aquest capítol.

Es procedeix a fer una fusió mitjançant el procediment de soldadura GTAW autògena al centre de la seva superfície transversal amb els següents paràmetres:

Cabal de gas inert (Argó) : 8 l/min

Voltatge d'arc: 11 V

Amperatge: 60 A

Temps de fusió : 15 s

Temperatura ambient (taller): 14°C

La fusió es va realitzar en condicions reals de soldadura, és a dir sobre banc de soldadura metàl·lic, sense emprar suport refractari que evités la fuga de calor que disminuïria la velocitat de refredament, i amb els paràmetres energètics òptims tenint en compte el gruix de la mostra i la zona central que es desitjava fondre. Es varen fer proves a (250 A, 15 V) i a (100 A, 13 V) però les provetes quedaven massa afectades tèrmicament al final dels 15 segons establerts.

La *Figura 2.1* mostra una macrografia de la refusió realitzada sobre la secció transversal. En ella s'observa que el diàmetre de la zona refosa està entre els 4 – 5 mm.

Un cop realitzada cadascuna de les 6 fusions, es va enregistrar la temperatura de la superfície de la zona fosa al llarg del temps de refredament.

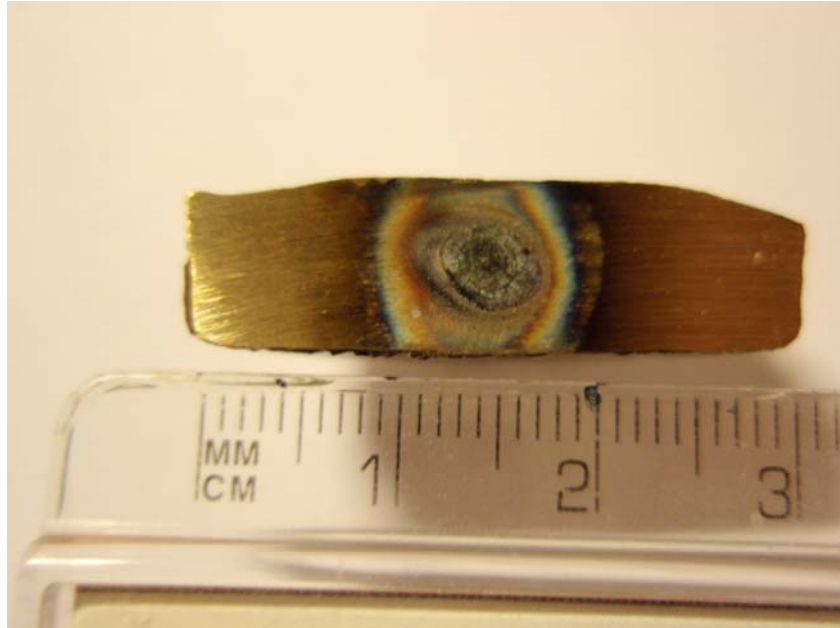


Fig. 2.1 – Macrografia refusió GTAW

### 2.3.3- Determinació experimental del nivell de ferrita $\delta$ (FN)

Per a la determinació experimental del nivell de ferrita ó FN s'ha seguit la norma internacional EN ISO 8249: 2000 [4] que especifica el mètode i l'equipament per mesurar el contingut de ferrita delta als acers inoxidable austenítics i dúplex soldats, expressat en forma de FN. La norma determina també la preparació i requisits a complir pels patrons de calibratge a emprar.

Així mateix, s'ha considerat també la norma DIN 32514: 1990 [5] en el moment de planificar i decidir la distribució dels punts de mesura en la mostra.

Per l'ús correcte del Ferritoscopi calibrat descrit anteriorment, es segueix el procediment intern referència P66-rev2 de Metrode Products Ltd. [6] que estableix la seqüència i patrons de calibratge a emprar.

La determinació del contingut de ferrita es realitza a diferents punts de la mostra (o botó):

a) Superfície superior

És la superfície de la mostra que ha estat en contacte amb el gas inert a la cambra del forn, veure Fig. 2.2.a. Es realitzen 20 mesures distribuïdes aleatòriament sobre la superfície i se n'obté el valor promig, el màxim i el mínim.

b) Superfície inferior

És la superfície de la mostra que ha estat en contacte amb el gresol de coure refrigerat, per tant és la zona de la mostra on localment la velocitat de refredament experimentada ha estat superior. Es realitzen també 20 mesures distribuïdes aleatòriament per tota la superfície i se n'obté el valor promig, el màxim i el mínim. Veure *Fig. 2.2.a*.

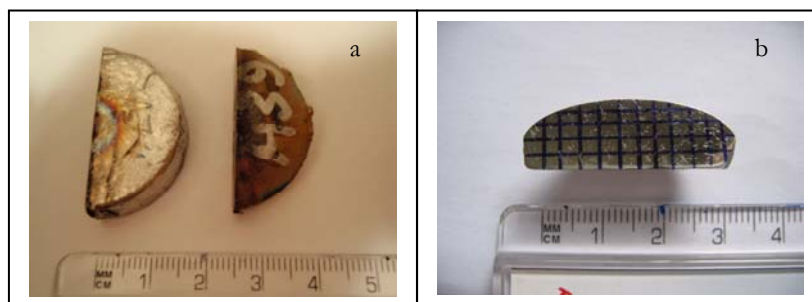
c) Superfície transversal

És la superfície que s'obté en tallar transversalment la mostra pel centre. El tall es realitza mitjançant la talladora de disc descrita anteriorment i a continuació es fa un lleuger desbast emprant paper de desbast P400.

Aquesta és la superfície que presenta major interès d'estudi perquè és on es podran determinar variacions en la microestructura i en el nivell de ferrita segons les diferents velocitats de refredament locals de la mostra dins el forn.

Tal i com es mostra a la *Fig. 2.2.b*, geomètricament la superfície es podria caracteritzar com a un rectangle de 30 mm de llarg i 7 mm d'alçada junt amb un segment circular de corda 30 mm i alçada 3 mm. La superfície total es divideix en 12 columnes i 5 files resultant una graella de com a mínim 50 caselles. A cadascuna de les 50 caselles de cada mostra, amb una àrea aproximada de 6 mm<sup>2</sup> per casella, es fan 5 mesures amb ferritoscopi calibrat, i se n'extreuen els valors màxim, mínim i promig.

D'aquesta manera, se n'obtenen un mínim de 250 lectures de ferrita per cadascuna de les mostres preparades.



*Fig. 2.2* - Detall superfícies : (a) Meitats de les superfícies inferior i superior –d'esquerra a dreta de la imatge (b) Superfície transversal.



#### 2.3.4- Preparació metal·logràfica

La preparació metal·logràfica es realitza a la superfície de la secció transversal central de les mostres (*Fig. 2.2.b*), amb la finalitat d'obtenir una superfície polida especular que permeti l'anàlisi de la mostra mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM). Aquestes superfícies transversals corresponen a les mateixes que han passat pel procés de determinació de ferrita descrit a l'apartat anterior.

Els materials i equipaments emprats per la preparació metal·logràfica són descrits anteriorment en aquest capítol.

Els processos de desbast i polit són els comunament aplicats en preparació metal·logràfica convencional. El desbast es realitza manualment emprant bandes de paper de SiC mecànicament fixades sobre una lloseta inclinada que incorpora un sistema de circulació d'aigua corrent per tal de lubricar, netejar i refrigerar el procés. La seqüència de papers de desbast utilitzats ha estat P400, P600 i P1200. El polit de les mostres es porta a terme amb dos equips de base giratòria automàtica amb draps lubricats i degudament impregnats en diamant 6  $\mu\text{m}$  i 1  $\mu\text{m}$  per l'acabat final.

Al llarg d'aquest estudi es consideren diferents reactius d'atac metal·logràfic i a l'apartat de resultats 3.2.2 se'n justifica la seva idoneïtat. L'aplicació dels reactius és també convencional, deixant-los actuar el temps establert i procedint a la neteja de la superfície de la mostra mitjançant aigua corrent, aigua destil·lada i finalment unes gotes d'etanol absolut abans d'assecar-la. L'única variació en el procediment anterior es troba quan s'utilitzen els reactius de tipus Ferrofluid, donat que la neteja de l'excés de reactiu es realitza exclusivament amb èter de petroli.

### **2.4. Tècniques de caracterització**

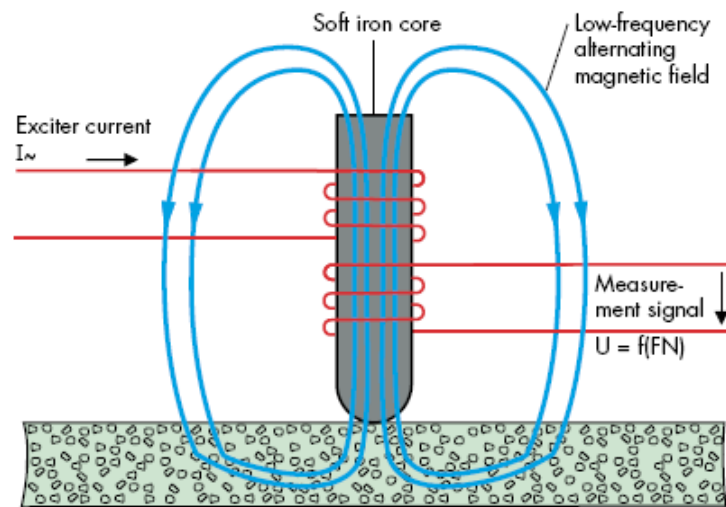
A continuació es fa esment de les tècniques emprades en la caracterització de les mostres objecte d'estudi.

#### 2.4.1- Determinació magnètica del nivell de ferrita $\delta$

Tal i com s'ha justificat al capítol introductori, es decideix realitzar la determinació del nivell de ferrita (FN) a partir de mètodes magnètics. Concretament s'utilitza un Ferritoscopi (Fischer Feritscope). El principi físic de la permeabilitat i la inducció magnètica fonamenta el funcionament de l'equip, i fa possible la determinació del contingut de ferrita  $\delta$ .

La llei de Faraday [7] estableix la relació entre la variació temporal del flux magnètic que travessa un circuit i el voltatge (o força electromotriu) induït en conseqüència.

Aquest principi és traslladat a la construcció del Ferritoscopi d'acord amb ASTM B499 i DIN EN ISO 2178 [8], de manera que a una de les bobines de la sonda de contacte de l'equip es rep un corrent altern de baixa freqüència que genera un camp magnètic també de baixa freqüència. Aquest camp magnètic interactua amb el component magnètic de la mostra (ferrita) i els canvis en el camp indueixen un voltatge proporcional al contingut de ferrita en una segona bobina de l'equip, tal i com s'il·lustra a la *Figura 2.3*.



*Fig. 2.3-* Operativa bàsica de la tècnica de mesura per inducció magnètica [8]

#### 2.4.2- *Microscòpia i microanàlisi*

##### 2.4.2.1- Microscòpia òptica

La microscòpia òptica durant aquesta recerca és emprada com a tècnica inicial en la determinació dels modes de solidificació de les mostres.

##### 2.4.2.2- Microscòpia electrònica de rastreig (SEM) acoblada a microanàlisi per espectrometria de dispersió energètica de raigs X (EDS)

La microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i la microanàlisi per dispersió de raigs X (EDS) han estat emprades per tal d'obtenir una informació més detallada dels modes de solidificació de les mostres.

### 2.4.3- *Espectrometria de masses (MS)*

L'espectrometria de masses és la tècnica emprada en l'anàlisi química de les mostres elaborades.

L'equip emprat durant l'estudi és el descrit anteriorment en aquest capítol, i es fonamenta en la següent operativa: es genera una guspira per descàrrega elèctrica sota atmosfera inert d'argó que fa canviar de fase de sòlid a plasma la zona a analitzar. Els àtoms i ions en estat plasma són excitats fins l'emissió de radiació que és alhora transmesa i descomposta a través de fibra òptica en els seus components espectrals. El rang de longituds d'ona emeses per cada element es mesura mitjançant fotomultiplicadors, i donat que la intensitat de la radiació és proporcional a la concentració de l'element a la mostra, l'equip recalcula a partir de corbes internes de calibratge la concentració dels elements en forma de tant per cent (%).

La figura 2.4 il·lustra l'esquema operatiu de l'espectròmetre emprat [9].

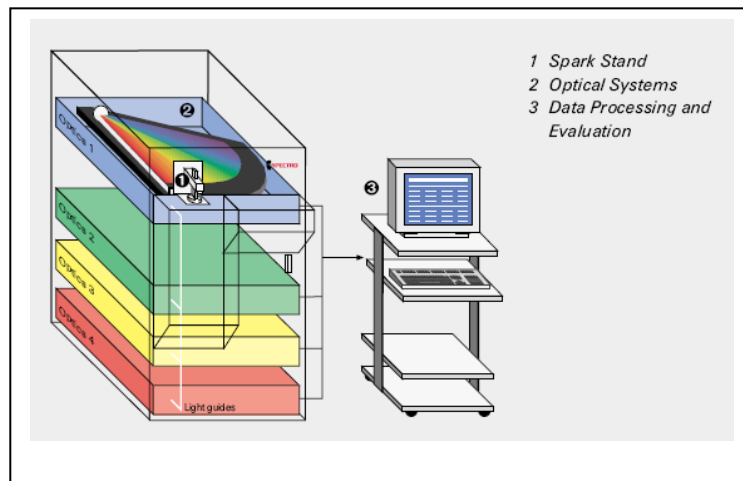


Fig. 2.4- Esquema operatiu de l'espectròmetre [9]

## 2.5. Bibliografia

[1] ASTM E1306-94 (Reapproved 2004) *Standard Practice for Preparation of Metal and Alloy Samples by Electric Arc Remelting for the Determination of Chemical Composition*. Philadelphia: ASTM International, 2004.

[2] ASTM E1306-07 *Standard Practice for Preparation of Metal and Alloy Samples by Electric Arc Remelting for the Determination of Chemical Composition*. Philadelphia: ASTM International, 2007.

[3] HAMMAR, Ö.; SVENSSON, U.; Influence of steel composition on segregation and microstructure during solidification of austenitic stainless steels. *Solidification and casting of metals. Conference*. The Metals Society. 1979, p.401-410.

[4] EN ISO 8249-2000 *Soldeo-Determinación del Número Ferrítico (FN) de metal depositado en acero inoxidable austenítico y dúplex austeno-ferrítico Cr-Ni*. Brusel·les: CEN, 2000

[5] DIN 32514-1990-part 1. *Determination of ferrite number of austenitic weld metal. Measurement method*. Düsseldorf: Deutscher Verlag für Schweißtechnik, 1990.

[6] METRODE PRODUCTS LTD. *Procedure for use of feritscope*. Referència P66, revisió n.2, 11/10/1996, 2 pàg.

[7] EDMINISTER, Joseph A. *Electromagnetismo*. Colombia: Editorial McGraw-Hill Latinoamericana, 1990. ISBN 968-451-004-7

[8] HELMUT FISCHER GmbH Institut für Elektronik und Messtechnik. *Feritscope FMP30 Measurement of the Ferrite Content in Austenitic and Duplex Steel*. [en línia]. Alemanya: Febrer 2008. Referència 902-039 09/08. [Consulta: 4 març 2009]. Disponible a <[http://www.helmut-fischer.com/globalfiles/DE\\_Feritscope\\_EN.pdf](http://www.helmut-fischer.com/globalfiles/DE_Feritscope_EN.pdf)> .

[9] SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS GmbH. *Products-Stationary Metal Analyzers- Spectrolab- Working principle*. [en línia]. Alemanya. [Consulta: 29 octubre 2008]. Disponible a <<http://www.spectro.com/pages/e/p0102wp01.htm>>



### 3. RESULTATS EXPERIMENTALS I DISCUSSIÓ

Els resultats experimentals que es presenten a continuació s'engloben conceptualment en dos grans blocs, ja que donen resposta a dos necessitats diferents però complementàries. En primer lloc es presenten els resultats obtinguts com a conseqüència de l'establiment i la constatació de les condicions de preparació de les mostres. Aquest grup estaria format pels resultats obtinguts en la validació del procediment ASTM E1306, pel resultat de la determinació de la velocitat de refredament de les mostres i pels resultats relatius a l'anàlisi química posterior a la preparació de les mostres.

El segon bloc de resultats correspon als resultats relatius a la caracterització principal de les mostres, és a dir, a la determinació de ferrita  $\delta$  i a la caracterització microestructural. Aquest segon bloc de resultats és el que permetrà respondre l'objectiu principal d'aquest treball, però és indispensable disposar del primer bloc de resultats per tal d'establir les condicions de contorn que donen validesa a les conclusions d'aquest estudi.

#### 3.1. Validació del mètode de simulació

Els resultats que es presenten a continuació responen a tres qüestions fonamentals sense les quals no es podria emmarcar adequadament l'estudi microestructural de la solidificació dels acers inoxidable austenítics. En primer lloc es presenten els resultats relatius a la validació del procediment per a l'elaboració de les mostres, a continuació es presenten les dades relatives a la determinació de la velocitat de refredament de les mostres durant el procediment, i per finalitzar es presenta una comparativa entre l'anàlisi química real i teòrica de les mostres.

##### 3.1.1. *Validació del procediment per l'elaboració de les mostres*

El primer pas d'aquest estudi havia de ser fixar les condicions experimentals que permetessin obtenir els botons sòlids homogenis seguint pas a pas les indicacions de l'ASTM E1306-94 [1].

A la secció 7.2 de l'estàndard [1] s'estableix que el generador de soldadura ha de poder subministrar un corrent d'arc entre els 400 i els 600 A., i considerant que la secció 11.5.2 de l'estàndard estableix que un cop la càrrega introduïda al forn s'ha fos, s'ha de mantenir la potència d'arc durant 30 segons més, es va decidir iniciar la primera experiència emprant condicions altament energètiques per garantir la fusió. Els paràmetres foren: 600 A, 20 V y 45 s de temps de fusió.

Un cop preparada la primera mostra (botó) segons l'estàndard, es va observar que aquest mostrava a la seva superfície inferior (en contacte amb el gresol de

coure) signes visuals de que alguns dels segments de les varetes inicials no s'havien fos totalment durant el procés. (Veure *figura 3.1.a*).

Aquesta evidència indicava possibles limitacions de l'ASTM E1306-94 per la preparació de botons homogenis.

### 3.1.1.1. Notes pràctiques al procediment E1306-94 establert per l'ASTM

a) Es va emprar tungstè com a ànode enlloc de grafit, donat que el carboni afavoreix la formació d'austenita i una possible contaminació de la mostra en contacte amb l'ànode podria afectar al mode de solidificació de les mostres. Aquesta alternativa és recollida a la secció 6.1 de l'estàndard.

b) L'estàndard també considera a la secció 11.3.1 – nota 2 que *“ha de determinar-se experimentalment la quantitat exacta de material per carregar el gresol així com l'amperatge correcte i el temps per produir una mostra”*, i a la nota 1 estableix que *“es necessiten aproximadament 40 g de zircon i aliatge de zircon per omplir el gresol”*.

Per la sèrie d'experiments es va decidir preparar botons de 50 g donat que una massa inferior no permetria unes dimensions suficients per futures anàlisis metal·logràfiques. Abans de fondre, l'altura de la pila de varetes tallades al gresol era aproximadament de 10 mm. Com a materials base es van emprar varetes GTAW descrites a la *Taula 2* de l'apartat 2.1.

### 3.1.1.2. Preparació de les sèries de mostres

El balanç macroscòpic d'energia en el sistema vindria donat per l'expressió general (*eq. 3.1*).

$$Q_a + Q_g = Q_f + Q_d \quad (3.1)$$

Essent:

$Q_a$  = Entrada de calor al sistema (*heat input*), funció directament proporcional al voltatge, l'amperatge i el temps de fusió al forn. [ $Q_a = f(V, A, t)$ ].

$Q_g$  = Generació de calor dins el sistema = 0 ( donat que no hi ha cap reacció química involucrada)

$Q_f$  = Calor de fusió; on l'única variable que podria ser modificada és la massa de segments de varetes a ser foses.

$Q_d$  = Dissipació de calor (principalment per conducció degut al gresol de coure refrigerat amb aigua).

Així doncs, les úniques variables sobre les que es pot actuar per tal que l'entrada de calor sigui suficientment energètica com per sobrepassar la calor

de fusió son: els paràmetres energètics del generador (**voltatge** i **amperatge**), **temps** de fusió i **massa** de varetes a ser foses.

a) Primera sèrie de mostres: Experiments 1-6

Durant els experiments 1-5 es mantenen constants la massa i els paràmetres energètics de l'arc, però es va incrementant progressivament el temps de fusió, tal i com detalla la *Taula 3.1*. A l'experiment n° 6 es redueix la massa i es mantenen els paràmetres més energètics. En tots els casos s'utilitzen varetes tipus ER347H.

*Taula 3.1* – Experiments 1-6 : Condicions experimentals

Experiment n°	Massa (g)	Amperatge	Voltatge	Temps de fusió (s)	Ref. Botó
1	50	600	20	45	B-1
2	50	600	20	90	B-2
3	50	600	20	120	B-3
4	50	600	20	150	B-4
5	50	600	20	180	B-5
6	30	600	20	180	B-6

b) Segona sèrie de mostres: Experiments 7-10

En tots els casos es va mantenir constant la massa del botó en 50 g a partir de la mescla de 21.25 g d'ER310, 21.30 g d'ER312 i 7.45 g d'ER70S-6 de segments de varetes.

Durant aquesta segona sèrie de mostres es van mantenir el temps de fusió i els paràmetres energètics constants, però es va variar el nombre de refusions, tal i com detalla la *Taula 3.2*. D'aquesta manera, R0 és el botó obtingut en fondre inicialment els segments de varetes. R1 és el botó obtingut en fondre una vegada el botó R0, i així successivament fins R3.

*Taula 3.2* – Experiments 7-10 : Condicions experimentals

Experiment n°	Massa (g)	Amperatge	Voltatge	Temps de fusió(s)	N° de refusions	Ref. Botó
7	50	550	30	60	0	A31-R0
8	50	550	30	60	1	A31-R1
9	50	550	30	60	2	A31-R2
10	50	550	30	60	3	A31-R3



### 3.1.1.3- Resultats i discussió

Totes les superfícies inferiors de la primera sèrie de mostres, B-1 a B-6 mostren traces de segments de vareta aparentment no fosos, que per conveniència es designen com a “restes” (veure *figura 3.1.b*).

A partir d'un examen visual, sembla que hi ha una millora en termes d'homogeneïtat superficial en la mostra B-2 respecte B-1, així que fondre durant 90 segons sembla millor que fondre només durant 45 segons. Tanmateix no s'aprecien senyals de millora quan es comparen les mostres entre B-2 i B-5, de manera que els botons fosos durant 120, 150 i 180 segons mostren una superfície similar al botó fos durant 90 segons.

Això porta a concloure que només variant el **temps de fusió** no serà possible obtenir botons homogenis.

A l'experiment n°6 es decideix reduir la massa de la mostra a 30 g i (igual que al n°5) es mantenen durant el temps més llarg, les condicions més energètiques, però el botó produït també mostra traces de segments inicials a la seva superfície (veure *figura 3.1.c*).

D'altra banda, el botó de 30 g no té la mida suficient per la seva manipulació posterior amb la finalitat de la seva anàlisi metal·logràfica.

Aquesta darrer resultat ens porta a concloure respecte el paràmetre **massa**, que la seva disminució no permet obtenir botons homogenis.

Durant els experiments 5 i 6, portats a terme amb un temps de fusió de 180 segons, es varen comprovar la resistència tèrmica i la limitació en la dissipació de calor del forn i dels seus components: la carcassa o allotjament de l'ànode (no refrigerat per aigua) i el gresol de coure (constantment refrigerat per aigua) estaven assolint els seus límits. Així mateix la punta del tungstè inicialment afilada es va arrodonir degut a les altes temperatures assolides.

Aquests fets mostren que s'han excedit els límits tèrmics del sistema en la dissipació de calor i que el sobreescalfament ha provocat la degradació dels components del forn. La *figura 3.2* mostra el detall dels components del forn emprat.

Aquests resultats visuals junt amb els límits físics del forn porten a preparar el següent grup de mostres amb les condicions inicials de l'experiment n° 2 (600 A- 20V- 90 s), però introduint una modificació procedimental a l'estàndard:

Un cop preparat el botó a partir dels segments de varetes, s'extreu del forn, se li dóna la volta i es torna a introduir al forn per tal de ser refós, de manera que la superfície inferior que presenta les restes de material sense fondre, ara quedi com a superfície superior col·locada més a prop de l'ànode. D'aquesta manera es pretén garantir l'homogeneïtat de la mostra.

Després d'una curta sèrie de 10 fusions, deixant temps raonable entre cadascuna d'elles per tal de permetre el refredament del forn, es va observar que l'anella segelladora de neoprè entre les parts superior i inferior de la carcassa del forn, així com el plàstic de la finestreta o espiell que permet la visualització de la fusió mentre s'està produint, s'havien deformat; també els forats de fixació de l'espiell sobre l'aïllant de baquelita ubicats a la part superior de la carcassa, mostraven esquerdes. Tot aquest conjunt d'efectes mostren que de nou s'estan excedint els límits tèrmics i operatius del forn.

Conseqüentment la primera sèrie de resultats demostra que ni incrementant al límit màxim els paràmetres energètics, ni augmentant el temps de fusió, ni disminuint la massa del material es poden produir botons amb superfícies inferiors lliures de traces de varetes. També queda demostrat que les condicions de treball altament energètiques fan malbé els components del forn.

Els resultats anteriors porten a preparar una segona sèrie d'experiments a menor amperatge i amb un temps de fusió més curt, per tal d'evitar excedir la capacitat de dissipació de calor del forn, i intentar resoldre el problema de la falta d'homogeneïtat de les mostres mitjançant la realització de refusions dels botons inicialment preparats.

La mostra A31-R0 (veure *Taula 3.2*) es prepara a partir de la fusió dels segments de varetes sense posterior refusió, tal i com estableix l'estàndard E1306-94, i com era previsible la seva superfície inferior mostra traces de varetes sense fondre (veure *figura 3.1.d*). Tanmateix aquest fet no és visible a les mostres A31-R1 fins A31-R3, on es varen donar la volta als botons i van ser sotmesos a successives refusions (veure *figura 3.1.e*).

A banda de la inspecció visual de la superfície inferior, es realitzaren talls transversals de les abans esmentades mostres, que varen ser polides, atacades químicament amb reactiu Beraha modificat (*taula 3.24*) i analitzades mitjançant microscòpia SEM i microanàlisi EDS.

Els resultats mostren que les mostres A31-R1, A31-R2 i A31-R3 són homogènies a la seva secció transversal (veure *figura 3.3*). Tanmateix, un cop analitzada la secció transversal de la mostra A31-R0 es varen trobar senyals de falta d'homogeneïtat (veure *figura 3.4*) a la part inferior de la secció del botó.

Utilitzant la microanàlisi EDS tant en forma puntual com en forma d'anàlisi lineal, es varen detectar 5 restes parcialment fosos del material inicial ER70S-6. Les dues restes dimensionalment més evidents tenien una longitud aproximada de 2.9 mm, i les altres restes eren partícules menors situades sota la partícula més gran col·locada a la part inferior dreta de les imatges. Per il·lustrar aquests resultats es poden observar les micrografies SEM – *figures 3.5 i 3.6* - i la microanàlisi de les *figures 3.7 i 3.8*. Un altre efecte que queda palès al microanàlisi lineal és la difusió de Cr i Ni que té lloc a través de la interfase

acer al carboni/acer inoxidable, que provoca un enriquiment en Cr i Ni als límits externs de la partícula d'acer al carboni i alhora un empobriment local d'aquests elements a la matriu degut a la migració per difusió.

Cap d'aquestes cinc partícules no foses havia pogut ser detectada durant la inspecció visual de la superfície inferior, donat que totes aquestes restes estan immerses a l'interior del botó.

Malgrat la mescla amb agitació dels segments de varetes dels tres tipus d'aliatges, per tal d'assegurar una distribució homogènia de les varetes prèviament a la fusió, la totalitat de les cinc partícules no foses trobades pertanyen a l'aliatge d'acer al carboni ER70S-6. Aquest fet podria explicar-se perquè aquest és, dels tres aliats mesclats, el de punt de fusió més elevat. Tanmateix, donat que la dissolució de l'acer al carboni en la mescla fosa hauria de tenir lloc per sota del seu propi rang de fusió sense massa dificultats, també implica que el grau de sobreescalfament que es pot obtenir és limitat amb l'equipament i els paràmetres de fusió pràctics emprats. Així doncs, si no s'adopta el pas de la refusió en el procediment, és previsible que les mostres que es preparin a partir de la combinació de diferents ferralles emprant aquest estàndard amb la finalitat posterior de fer una anàlisi química, un cop analitzades donin resultats erronis.

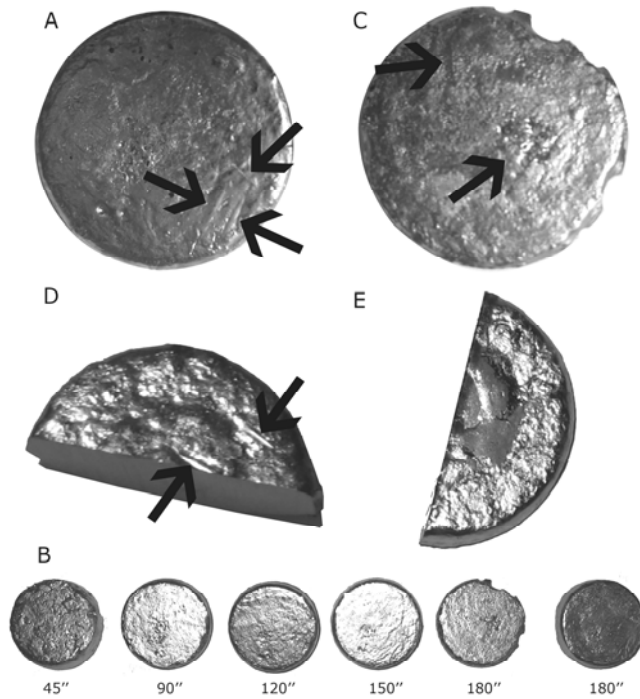


Fig. 3.1 – Macrografies de la superfície inferior de les mostres. A)- Botó 600A, 20V, 45s. Es mostren segments de vareta no fosos. B)- Botons B1-B6 mostrant restes de varetes sense fondre. C)- Mostra de 30g que mostra restes de varetes no fosos. D)- Superfície del botó A31-R0 mostrant restes de varetes no fosos. E)- Superfície del botó A31-R1 sense restes de faltes de fusió.

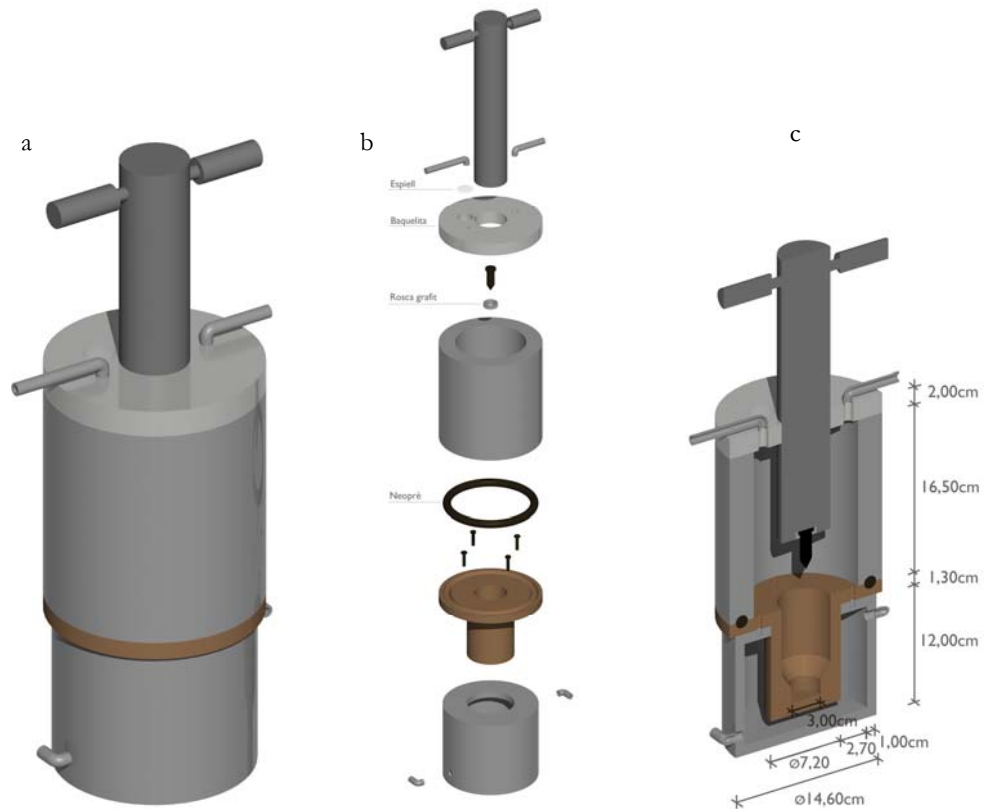
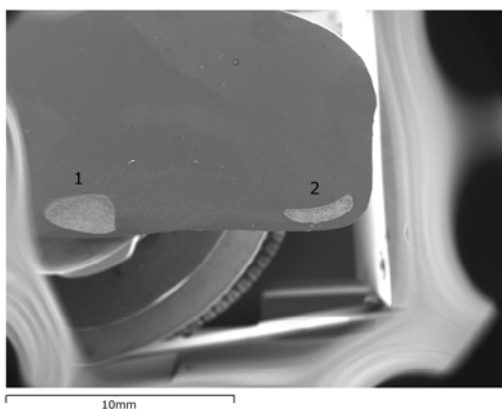


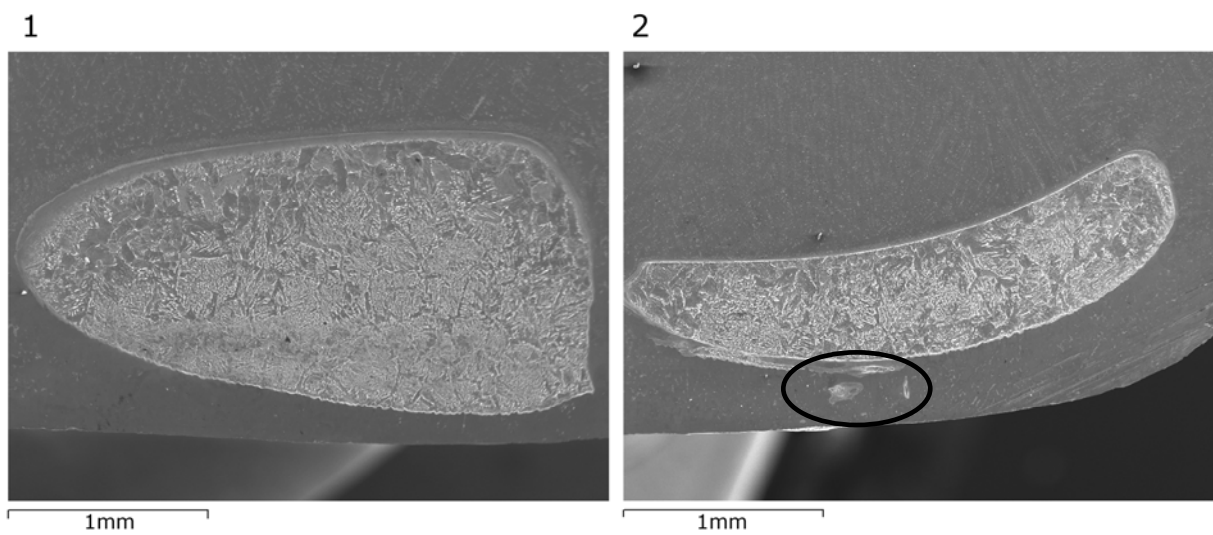
Fig. 3.2 (a)- Vista general del forn. (b)- Detall dels components. (c) Tall transversal



*Fig. 3.3* – Macrografia de la secció de la mostra A31-R1



*Fig. 3.4* – Imatge SEM de la secció de la mostra A31-R0



*Fig. 3.5* – Micrografies SEM (1) Partícula 1. (2) Partícula 2.

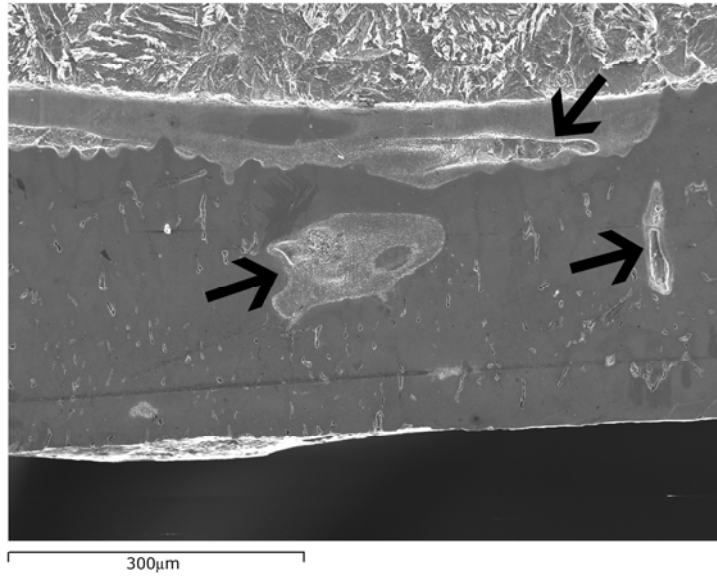


Fig. 3.6 – Micrografia SEM detall de la figura 3.5 (2) mostrant algunes partícules d'inferior mida observades sota la partícula 2

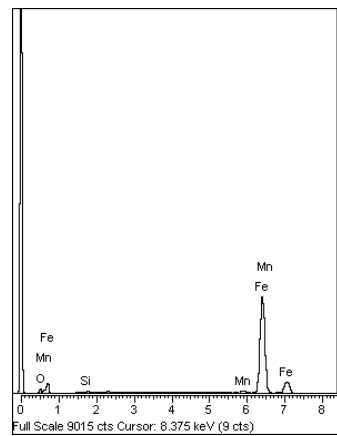


Fig. 3.7 – Microanàlisi EDS de la partícula 1

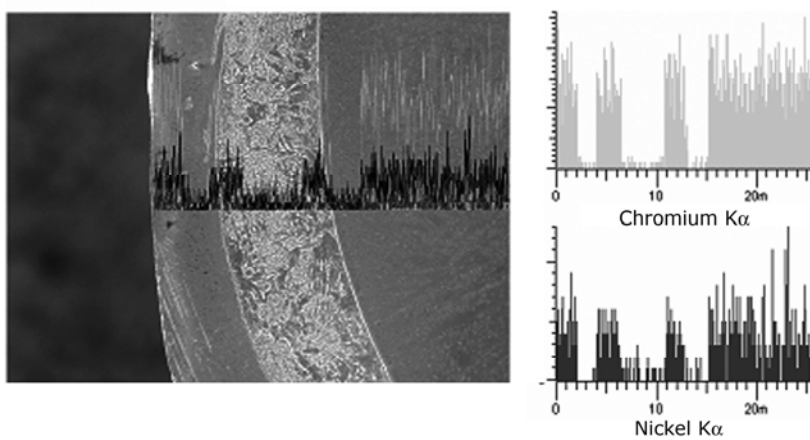


Fig. 3.8 – EDS lineal de la partícula 2

#### 3.1.1.4- Conclusions

a) Les mostres preparades a partir dels segments de varetes d'acord amb l'estàndard ASTM E1306-94 mostren inevitablement "restes" de varetes no foses que a vegades poden ser detectades visualment a la seva superfície inferior i/o altres vegades resten immerses a la part inferior de la matriu solidificada.

b) De manera previsible, la manca d'homogeneïtat està localitzada a la part inferior de la mostra, donat que es la zona més allunyada de l'ànode i que alhora està en contacte amb el gresol de coure contínuament refrigerat, així doncs, és l'àrea amb major gradient de dissipació de calor en el sistema.

c) Tant en els experiments on s'ha fos només un únic aliatge, com en els que s'han mesclat varetes d'aliatges diferents, sempre s'han trobat restes no foses, tot i que en el darrer cas, pertanyen a l'aliatge de punt de fusió més elevat.

d) Els paràmetres energètics òptims a ser emprats durant la preparació de les mostres, queden limitats per la resistència tèrmica dels components del forn.

e) Per tal de resoldre la falta d'homogeneïtat a les mostres, i considerant la limitació tèrmica del forn, es necessari fer com a mínim una refusió del botó obtingut a partir de la fusió dels segments de varetes inicials.

#### 3.1.1.5- Proposta de revisió de l'estàndard ASTM E1306 -94

Els resultats mostrats anteriorment porten a proposar una modificació a l'estàndard ASTM E1306-94, que aplicaria a les següents seccions del document:

a) Secció 4 – Títol "*Summary of Practice*" – Apartat 4.1

*"L'acció de l'arc genera una agitació i mescla del metall fos que produeix una mostra homogènia"*

Per tal de mantenir textualment aquesta afirmació, seria necessari incloure a l'estàndard un nou apartat que es suggereix a l'apartat (c) d'aquesta proposta.

b) Secció 11- Títol "*Procedure*" – Apartats 11.5.2-11.5.3 "*Melting the sample*"

*"Sense interrompre el circuit, incrementar la potència amb el pedal. Mantenir-ho durant 30 s."*

L'estàndard estableix que un cop que el material que hem carregat al forn s'ha fos completament, llavors s'ha de mantenir 30 segons més la fusió a la màxima potència fixada.

Tenint en compte els resultats anteriors, l'estàndard hauria de recomanar que el temps sigui determinat en cada cas experimentalment, i a més hauria d'introduir una nota prevenint sobre el temps màxim de fusió per tal d'evitar danys als components del forn. Aquest temps màxim en el present estudi ha estat de 90 segons.

c) Secció 11- Títol "*Procedure*" – Apartat 11.6 "*Removal of the sample*"

Un cop la mostra s'ha tret del forn (11.6.2) i abans de continuar amb l'apartat 11.7 ("*Preparation of the sample for analysis*"), s'hauria d'introduir a l'estàndard un nou apartat descrivint la necessitat de donar la volta a la mostra i de tornar a inserir-la al forn de manera que la superfície abans en contacte amb el gresol de coure sigui ara la superfície superior propera a l'ànode. Un cop efectuat aquest pas, i esperant si és necessari a que el forn es refredi, hauria de requerir-se la repetició dels procediments descrits en l'estàndard des dels apartats 11.3.2 i 11.4 en endavant (tancant el forn i fent la purga amb gas inert de la cambra).

Al llarg d'aquest treball s'ha demostrat que l'homogeneïtat de la mostra no pot ser garantida si no es realitza com a mínim una refusió.

Recollint els resultats i conclusions anteriorment descrits es va preparar i enviar l'informe titulat "*Validation and limitations of ASTM E1306-94*" el 20 d'abril de 2006 a Mr. Larry Creasy, el president del sots-comitè E01.20 de l'ASTM, per tal que pogués ser considerat a la seva propera reunió de la comissió tècnica del 14 de maig 2006.

3.1.1.6- ASTM E1306-07: nova revisió de l'estàndard ASTM E1306 -94

Un cop celebrada la reunió es va confirmar que l'ASTM instauraria una nova revisió de l'estàndard considerant els punts assenyalats a l'informe. L'*annex 2* recull la correspondència electrònica mantinguda amb l'ASTM a aquest efecte. A partir de la data de la reunió i fins la següent reunió del sots-comitè, l'ASTM va emetre un *work item* sobre l'estàndard i finalment el 15 de gener de 2007 va ser aprovada la nova revisió. El mateix *annex 2* recull també la carta rebuda de l'ASTM reconeixent la contribució d'aquesta recerca en la revisió de l'estàndard.



Tanmateix, analitzant el nou estàndard ASTM E1306-07 [2], es va observar que els únics punts que s'havien modificat eren els següents:

- La nota a peu de pàgina nº 3 deia anteriorment : *“S’ha trobat satisfactori el forn comercial i els recanvis fabricats per Cianflone Scientific Instruments Corp., Pittsburgh PA.”* i a la nova revisió diu *“En aquests moments el comitè només coneix una única font comercial pel subministrament del forn i els recanvis, que és Cianflone Scientific Instruments Corp., Pittsburgh, PA. Si algú coneix algun proveïdor alternatiu, si us plau, que proveeixi d’aquesta informació a la seu central de l’ASTM”*.

- La màxima capacitat tèrmica del forn no es citava. A la nova versió, la nota 2 diu *“ El temps màxim de fusió haurà de determinar-se per evitar la degradació dels components del forn.”*

- L’antic estàndard no mencionava el fet de donar la volta a la mostra. A la nova revisió, s’ha inclòs una nova secció, la 11.6.3 que diu *“Examineu la mostra per assegurar-vos que tot el material ha estat fos i que la mostra és homogènia. Si no ho fos, doneu la volta a la mostra i refoneu”*. No s’ha incorporat l’obligatorietat d’efectuar la refusió, tal i com es demanava a l’informe presentat, i tampoc s’estableix com s’ha de fer l’examen a la mostra, perquè si l’examen és únicament visual, ha quedat demostrat en aquest treball que és insuficient per garantir l’homogeneïtat de la mostra.

### 3.1.2. Determinació de la velocitat de refredament

Tal i com s'ha detallat al capítol introductori, la composició química i la velocitat de refredament són els paràmetres clau que determinen tant el mode de solidificació primari dels acers inoxidable austenítics, com el contingut i morfologia de la ferrita present a temperatura ambient.

Prèviament s'ha justificat que a les mostres amb modes de solidificació [AF] i [FA] la velocitat de refredament és important perquè un augment en les velocitats de refredament pot comportar un salt en el mode de solidificació primari, afavorint-ne la solidificació primària austenítica. Així també, en els modes [FA] i [F], un augment en la velocitat de refredament impedeixen la difusió i l'extensió de la transformació  $\delta \rightarrow \gamma$  en estat sòlid. D'aquesta manera les velocitats de refredament elevades afavoreixen la retenció de ferrita  $\delta$  a temperatura ambient, mentre que velocitats de refredament baixes afavoriran la difusió i donaran menor presència de ferrita  $\delta$  a temperatura ambient. Tanmateix, quan es tracta de velocitat de refredament molt elevades, de l'ordre de  $10^4$ - $10^7$  °C/s com les que provoquen els processos de soldatge làser i feix d'electrons, s'ha observat que les mostres amb mode de solidificació [F] poden experimentar una transformació massiva a austenita  $\gamma$ , i per tant no presentar ferrita  $\delta$  a temperatura ambient.

Donat que el present estudi té com a objectius principals la modelització del contingut de ferrita i l'estudi de la ràtio crítica  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  en la transició dels modes de solidificació [AF] i [FA], es de cabdal importància poder determinar la velocitat de refredament (d'ara en endavant  $V_R$ ) que experimenten les 90 mostres preparades en aquest estudi, o com a mínim obtenir un valor de l'ordre de magnitud d'aquest paràmetre.

Al llarg de la present recerca es considera únicament la  $V_R$  macroscòpica del global de la mostra, tot i que es reconeix que la velocitat de refredament als punts en contacte amb el gresol de coure refrigerat, al centre de la mostra o a la part superior en contacte amb l'argó, han pogut experimentar velocitats de refredament diverses tot i que seran del mateix ordre de magnitud.

Les mostres es varen preparar a partir del forn de refusió per arc elèctric descrit al capítol anterior, i durant la preparació de totes les mostres es va seguir la mateixa operativa amb els mateixos paràmetres energètics (voltatge, amperatge, temps de fusió i temps de refredament) definits a l'apartat de metodologia, per tant, menyspreant les diferències de conductivitat tèrmica que pugui haver entre aquests aliatges, es pot concloure per extrapolació que la velocitat de refredament per les 90 mostres serà la mateixa.

El forn emprat i esquematitzat a la *figura 3.2*, tal i com s'ha mencionat prèviament, és el recomanat en l'estandar per l'ASTM, així doncs el primer pas

va ser contactar amb el fabricant del forn per tal de saber si disposaven de dades relatives a la capacitat de refrigeració del forn que havien dissenyat i construït. Malauradament no es va poder obtenir informació per aquesta via.

### 3.1.2.1. Determinació del temps de refredament de les mostres al forn

Donat que l'estàndard no fa referència al temps que ha de romandre la mostra al forn un cop transcorreguts els 60 s de fusió, es va enregistrar l'evolució respecte del temps de la temperatura de l'aigua de refrigeració a la sortida del forn. (veure *taula 3.3* i *figura 3.9*):

Els valors enregistrats s'obtingueren durant la preparació de la mostra A87.

S'enregistraren també els valors de  $T_{ao}$  i  $T_o$ , essent :

$T_{ao}$  = Temperatura inicial de l'aigua de refrigeració, abans d'iniciar-se la fusió = 26.0°C

$T_o$  = Temperatura de l'aigua de refrigeració just en el moment de finalitzar la fusió = 69.0°C

*Taula 3.3* – Dades temperatura vs temps durant el refredament de la mostra A87

t (s)	T (°C)	t (s)	T (°C)
0	69.0	160	29.3
20	55.8	170	28.9
30	48.0	180	28.5
40	43.3	210	27.9
50	40.2	240	27.4
60	38.1	270	27.0
70	36.7	300	26.8
80	34.9	330	26.6
90	33.7	360	26.5
100	32.7	390	26.4
110	32.0	420	26.3
120	31.2	550	26.2
130	30.5	615	26.1
150	29.6	728	26.0

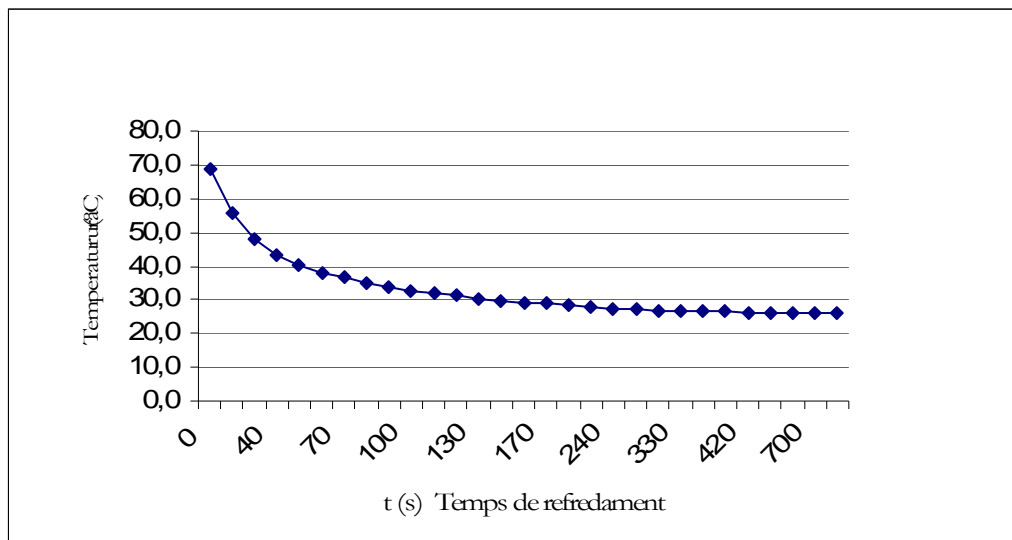


Fig. 3.9– Gràfic perfil temperatura vs temps durant el refredament de la mostra A87

Aquestes dades permeten concloure que un temps de refredament al voltant de 180 segons (3 minuts) ens garanteix que la temperatura al gresol de coure i per aproximació, a l'interior del forn, és la mateixa que en el moment previ a l'inici de la fusió, donat que la temperatura de l'aigua de refrigeració ha tornat als valors inicials (entre els 22 i els 29°C). Aquest és el punt on s'inicia la tendència asimptòtica al voltant de la temperatura inicial.

D'aquesta manera s'establí al procediment d'elaboració de les mostres (apartat 2.3.1.1) que el temps de refredament o temps de permanència de les mostres dins el forn un cop finalitzada la fusió seria de 3 min = 180 s.

### 3.1.2.2. Primera aproximació al càlcul de la $V_R$

Es realitzen les següents consideracions prèvies al càlcul de la  $V_R$  :

- a) Limitacions constructives del forn. La impossibilitat d'acoblar termoparells o calorímetres fa impossible disposar de dades de temperatura a l'interior del forn així com de poder determinar l'evolució de la temperatura de la mostra durant el refredament.
- b) Es reconeix que la densitat del flux de calor i que la velocitat de refredament són magnituds vectorials els valors de les quals és funció del punt de la mostra on s'hagin d'avaluar (la part inferior de la mostra en contacte amb el gresol de coure refrigerat i la zona central de la mostra experimentaran velocitats de refredament diferents). Tanmateix la impossibilitat de conèixer l'evolució de les temperatures a la mostra dins el forn, fa que el valor  $V_R$  calculat sigui un valor aproximat.

- c) Es considera  $T_f = 1450^\circ\text{C}$  la temperatura inicial en el procés de refredament. Aquest valor es considera un promig dels valors de temperatures de fusió que mostren els diagrames pseudo-binaris per  $[\text{Fe}] = 70\%$  i  $[\text{Fe}] = 60\%$  en el rang de les ràtios Cr/Ni estudiades [3]. No es considera el grau de sobreescalfament que pot tenir la mostra al forn en iniciar-se el refredament.
- d) El promig de temperatura final, un cop passats els 180 s en extreure la mostra del forn és de  $65^\circ\text{C}$ .

Així doncs, tenint en compte les consideracions anteriors, s'obté de forma aproximada la velocitat de refredament de les mostres dins el forn aplicant l'equació 3.2 :

$$V_R = \frac{\Delta T_R}{\Delta t_R} = \frac{1450^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}}{180\text{ s}} = 7.7^\circ\text{C/s} \quad (3.2)$$

En la mesura experimental de la velocitat de refredament, algunes fonts bibliogràfiques [4, 5] utilitzen el concepte de temps de refredament o *cooling time* com  $t_{12/8}$  o  $t_{8/5}$  que respectivament representaria el temps que triga el material en passar de  $1.200^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$  o bé el temps per passar de  $800^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ . D'aquesta manera es disposaria d'un mateix criteri en la determinació de la  $V_R$  que permetria establir comparacions entre les diferents recerques. Terasaki [4] obtingué valors de velocitats de refredament  $t_{12/8}$  entre **14 i  $110^\circ\text{C/s}$**  en realitzar soldadures sobre material inoxidable amb elèctrode revestit (SMAW), i Zhang [5] assenyala com a velocitats de refredament  $t_{8/5}$  durant la soldadura per arc elèctric (SMAW, GTAG, SAW) d'acers al carboni i de baix aliatge valors entre **2 i  $30^\circ\text{C/s}$** .

Altres autors no utilitzen aquest conveni de referència, i assenyalen velocitats de refredament per la soldadura amb arc elèctric de l'ordre de  **$10 - 10^3^\circ\text{C/s}$**  [6, 7], i d'entre  $300 - 600^\circ\text{C/s}$  en la soldadura GTAW d'acers inoxidables amb una velocitat de soldadura de  $8\text{ cm/min}$  [8]. Elmer [9] determina una velocitat de refredament de  **$7.0^\circ\text{C/s}$**  en fabricar botons d'acer inoxidable 59% Fe-Ni-Cr emprant arc elèctric en un forn amb ambient inert i gresol de coure refrigerat.

Es pot concloure que el valor aproximat obtingut per  $V_R$  està dins el rang de velocitats de refredament obtingudes per altres autors. D'altra banda, es compararà a continuació aquest valor obtingut amb el valor resultant del càlcul indirecte de la  $V_R$  a partir de la distància entre braços de la dendrita.

### 3.1.2.3. Càlcul indirecte de la $V_R$ : Relació entre $V_R$ i la distància entre braços de dendrita (*dendrite arm spacing*)

És conegut que les dendrites es fan més fines a mesura que el refredament és més ràpid, i sobre aquesta base, són molts els autors que han emprat la distància o espaiat entre braços de la dendrita (*dendrite arm spacing*) que representarem per  $\lambda$ , per tal de relacionar l'efecte de les condicions del refredament amb la morfologia de la dendrita.

Aquesta via pel càlcul de la  $V_R$  és metodològicament més senzilla, donat que només es requereix la mesura de  $\lambda$  a partir de la tècnica de microscòpia, mentre que la determinació directa, tal i com s'ha apuntat a l'apartat anterior, requereix d'un equipament més complex que permeti l'enregistrament del perfil temperatura/temps dins la mostra durant el refredament, i en alguns casos, tals com el de la soldadura amb làser (LBW) o feix d'electrons (EBW) és encara més difícil que en la soldadura per arc elèctric.

Flemings [10] presenta la relació general (*equació 3.3*), aplicable tant a distància entre braços primaris ( $\lambda_1$ ) com a distància entre braços secundaris ( $\lambda_2$ ), i essent les constants  $a_1$ ,  $a_2$  i  $n_1$ ,  $n_2$  funció de cada material, i determinables experimentalment.

$$\lambda = a \cdot V_R^{-n} \quad (3.3)$$

A banda dels acers inoxidables, objecte d'estudi d'aquest treball, hi ha hagut altres investigadors que han trobat expressions derivades de l'anterior pels acers al carboni. Per exemple, Goto [11] estudià l'efecte de la velocitat de refredament en la composició dels òxids precipitats durant la solidificació dels acers al carboni (veure *equació 3.4*), mentre que Won [12], proposant un model per descriure la microsegregació durant la solidificació dels acers al carboni, trobà una relació experimental entre  $\lambda_2$ ,  $V_R$  i la composició de carboni [C] de l'acer (veure *equacions 3.5 a-b*).

$$\lambda_2 = 688 \cdot V_R^{-0.36} \quad (3.4)$$

$$\text{on } \lambda_2 \text{ en } \mu\text{m i } V_R \text{ en } \frac{\text{K}}{\text{min}}$$

$$\lambda_2 = (169.1 - 720.9 \cdot [\text{C}]) \cdot V_R^{-0.4935} \quad \text{per } 0 < [\text{C}] \leq 0.15 \quad (3.5 \text{ a})$$

$$\lambda_2 \text{ en } \mu\text{m i } V_R \text{ en } \frac{^\circ\text{C}}{\text{s}}$$

$$\lambda_2 = 143.9 \cdot V_R^{-0.3616} \cdot [\text{C}]^{(0.5501 - 1.996[\text{C}]/100)} \quad \text{per } [\text{C}] > 0.15 \quad (3.5 \text{ b})$$

$$\lambda_2 \text{ en } \mu\text{m i } V_R \text{ en } \frac{^\circ\text{C}}{\text{s}}$$

Però tornant als acers inoxidables, Esaka [13] estableix una relació experimental pel cas de l'acer inoxidable SUS 304 (veure *equació 3.6*) i Katayama [14] estableix dues relacions pel cas de l'acer inoxidable 310 (*equacions 3.7 a-b*), una emprant la distància entre braços primaris i l'altra emprant la distància entre braços secundaris.

$$\lambda_2 = 111.3 \cdot V_R^{-0.45} \quad (3.6)$$

Essent  $\lambda_2$  en  $\mu\text{m}$  i  $V_R$  en  $\frac{\text{K}}{\text{s}}$

$$\lambda_1 = 80 \cdot V_R^{-0.33} \quad (3.7 \text{ a})$$

$$\lambda_2 = 25 \cdot V_R^{-0.28} \quad (3.7 \text{ b})$$

on  $\lambda$  en  $\mu\text{m}$  i  $V_R$  en  $\frac{\text{K}}{\text{s}}$

Investigadors com Fukumoto [15] en el seu estudi sobre les fases i microestructures resultants de la solidificació amb làser en acers inoxidables, utilitzà la relació d'Esaka. Tanmateix Elmer [7, 9, 16, 17] en els seus estudis sobre microestructura durant la solidificació i sobre la influència de la velocitat de refredament en el contingut de ferrita dels acers inoxidables, va emprar les equacions de Katayama. Així com Gilath [18] va aplicar l'equació de Katayama en determinar la velocitat de refredament de les mostres d'acer inoxidable 304L soldades mitjançant làser  $\text{CO}_2$ .

D'altra banda, Volkova [19] estudiant la microestructura, inclusions i els paràmetres de solidificació de diferents materials en condicions de refredament ràpid, pel cas concret de l'acer inoxidable 304 proposa l'*equació 3.8*.

$$\lambda_2 = 38.0 \cdot V_R^{-0.44} \quad (3.8)$$

on  $\lambda_2$  en  $\mu\text{m}$  i  $V_R$  en  $\text{K/s}$

Tenint en compte que la composició nominal de l'inoxidable 304 és 19%Cr 9%Ni, amb un total de Cr+Ni aproximat de 30%, s'aplicaran les equacions d'Esaka i Volkova en calcular la  $V_R$  a partir de l'anàlisi macroscòpica de la mostra A74 ( $\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}} = 30\%$ ).

D'altra banda, s'aplicarà l'equació de Katayama trobada per l'inoxidable 310 (25%Cr 20%Ni), amb un total aproximat de Cr+Ni = 45% per trobar la  $V_R$  de la mostra A32, representativa de la sèrie ( $\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}} = 40\%$ ).

Es prenen les mostres A74 i A32 com a representatives de les seves sèries, donat que el seu mode de solidificació és [FA] i és més fàcil determinar metal·logràficament la distància entre braços de dendrita quan la mostra solidifica inicialment com a ferrita primària.

Els valors de distància entre braços de dendrita es prenen a partir de les imatges obtingudes per microscòpia a la zona central de la mostra, i es consideren valors representatius per totes les mostres donat que totes són sotmeses a les mateixes condicions de fusió i de refredament. Es consideren menyspreables les diferències en conductivitat tèrmica que pugui haver-hi entre el mateix grup de mostres.

La *taula 3.4* recull les mesures experimentals de  $\lambda_2$  i els resultats de calcular  $V_R$  aplicant les expressions trobades a la bibliografia.

*Taula 3.4-* Distància entre braços secundaris i  $V_R$  calculades

$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$V_{R \text{ Katayama}}$	$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$V_{R \text{ Esaka}}$	$V_{R \text{ Volkova}}$
17	4.0	11.1	167.0	16.3
19	2.7	13.0	117.6	11.4
19	2.7	13.0	117.6	11.4
15	6.2	11.1	167.0	16.3
21	1.9	14.8	88.1	8.5
22	1.6	16.7	67.4	6.5
18	3.2	16.7	67.4	6.5
13	10.3	16.7	67.4	6.5
16	4.9	20.4	43.2	4.1
15	6.2	14.8	88.1	8.5
14	7.9	18.7	52.4	5.0
14	7.9	17.7	59.2	5.7
13	10.3	16.7	67.4	6.5
17	4.0	16.7	67.4	6.5
16	4.9	12.0	140.4	13.7

La mitjana aritmètica i desviació estàndard per cadascuna de les expressions aplicades :

- Segons l'expressió de Katayama :  $\bar{V}_R = 5.2 \pm 2.7 \text{ K/s}$
- Segons l'expressió de Volkova:  $\bar{V}_R = 8.9 \pm 3.8 \text{ K/s}$

Calculant ara la mitjana i desviació globals considerant les 30 dades :  $\bar{V}_R = 7.1 \pm 3.8 \text{ K/s}$

Aquest resultat obtingut a partir de la determinació indirecta de la velocitat de refredament és consistent amb el resultat obtingut a l'apartat anterior amb el càlcul experimental aproximat.

A més, el rang del valor de  $V_R$  : 3.3 – 10.9 K/s és coherent també amb els valors de velocitats de refredament obtinguts per altres autors en els processos de soldadura per arc comentats a l'apartat anterior, per tant es pot concloure també que el procés de refusió per arc elèctric en atmosfera inert és assimilable en quant a microestructures i a velocitats de refredament a un procés de soldadura per arc elèctric.



Les velocitats de refredament obtingudes mitjançant l'expressió d'Esaka són de l'ordre de 10 vegades superiors a les obtingudes mitjançant les expressions de Katayama i de Volkova. La mitjana aritmètica i la desviació estàndard dels valors obtinguts mitjançant la relació d'Esaka és  $91.8 \pm 39.1$  K/s, per tant es descarta aquesta expressió com a vàlida per descriure la velocitat de refredament de les mostres d'aquest estudi.

#### 3.1.2.4. Altres mètodes per a la determinació de la $V_R$

Tot i que en aquest estudi no s'han contemplat, a la bibliografia s'han trobat altres mètodes per a la determinació de la  $V_R$ :

- a) Terasaki [4] proposa una equació per trobar el  $t_{12/8}$  en el cas d'inoxidables dúplex (austenític-ferrític) soldats per arc elèctric. L'equació té aproximadament un 15% d'error respecte les mesures experimentals i contempla el fet que la font de calor es va desplaçant (moviment de la torxa de soldadura). En el present treball, no s'ha considerat aquest model perquè la nostra font de calor és de posició fixa en l'espai.
- b) Suutala [8] en el seu estudi sobre la influència de les condicions de solidificació sobre els modes de solidificació dels acers inoxidable austenític utilitza una solució analítica per proposada per Rosenthal l'any 1946, on intervien propietats del material i de l'arc elèctric, així com de la geometria de la junta. L'expressió està formulada per fonts de calor mòbil i la velocitat de soldadura és un paràmetre important. En el cas de les mostres del present estudi, la font de calor és fixa, per tant, tampoc es considera aplicable aquest mètode.
- c) Sham [20] estudia el fenomen de la solidificació en els casos de fundicions de precisió (*precision castings*) i en soldadura per feix d'electrons (EBW) d'acers. Proposa una expressió per trobar el temps de solidificació en un motlle, però per aplicar-la s'han de conèixer paràmetres tèrmics del motlle i graus de sobreescalfament que en el nostre cas no són coneguts.

#### 3.1.2.5. Eficiència de l'arc elèctric

A banda de la velocitat de refredament, l'eficiència de l'arc  $\eta_{arc}$  és un altre paràmetre que caracteritza el procés de soldadura per arc elèctric.

Es pretén determinar l'eficiència tèrmica de l'arc durant la fusió dins el forn i a continuació comparar-la amb els valors d'eficiència tèrmica de la bibliografia pel procés de soldadura GTAW.

Es planteja el balanç macroscòpic d'energia calorífica al forn durant els 60 segons de fusió, en forma general (*equació 3.9*).

$$E + G = S + A \quad (3.9)$$

Essent :

$E$  = Entrada de calor al forn

L'origen és únic, i és el degut a l'arc elèctric. Es pot calcular a partir de l'equació 3.10

$$E = V \cdot A \cdot t = 30V \cdot 550 A \cdot 60 s = 990.000 J = 990 KJ \quad (3.10)$$

$G$  = Generació de calor. Aquest terme és nul donat que a l'interior del forn no es produeix reacció química.

$A$  = Acumulació de calor. Tenint en compte que es treballa en discontinu i en estat no-estacionari, el terme  $\frac{de}{dt} \neq 0$  i a més és independent de la posició dins el forn (balanç macroscòpic).

$S$  = Sortida de calor del forn. Aquest és el terme presenta diferents contribucions (eq. 3.11).

$$S = S1(\text{escalfament i fusió}) + S2(\text{pèrdues conducció}) + S3(\text{pèrdues convecció}) + S4(\text{pèrdues radiació}) \quad (3.11)$$

**$S1$ : Energia emprada en l'escalfament i la fusió de les varetes**

$$S1 = Q_{T_{amb} \rightarrow T_f} + Q_f(\text{calor latent de fusió}) = m \cdot C_p \cdot \Delta T + m \cdot L_f \quad (3.12)$$

Essent :

$m$  = massa de varetes = 50 g = 0.05 Kg

$C_p$  = calor específic. Aquest valor és funció de la temperatura i de l'estructura de l'acer inoxidable. Com a valor aproximat per aquest càlcul es considera 440 J/Kg°C pels inoxidables austenítics a 20°C [21]

$$\Delta T = T_f - T_{amb} = 1450^\circ C - 20^\circ C = 1430^\circ C$$

Com a temperatura de fusió es considera un promig entre els valors que mostren els diagrames pseudo-binari per [Fe] = 70% i 60% en el rang de les ràtios Cr/Ni estudiats. [3]

$L_f$  = calor latent de fusió. No es troben valors a la bibliografia pels inoxidables austenítics, però se'n troba pels metalls purs :

$$L_f^{Fe} = 272 \text{ KJ/Kg}, L_f^{Ni} = 297 \text{ KJ/Kg}, L_f^{Cr} = 331 \text{ KJ/Kg} \text{ i } L_f^{Mo} = 289 \text{ KJ/Kg. Es decideix fer la següent ponderació } L_f = 0.65 L_f^{Fe} + 0.35[(L_f^{Cr} + L_f^{Ni})/2] = 286.7 \text{ KJ/Kg} = 2.87 \cdot 10^5 \text{ J/Kg}$$

Substituint a l'equació 3.12, s'obté el valor per  $S1$ :

$$S1 = 0.05 \text{ Kg} \cdot 440 \frac{\text{J}}{\text{Kg}^\circ\text{C}} \cdot 1430^\circ\text{C} + 0.05 \text{ Kg} \cdot 2.87 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{Kg}} = 45810 \text{ J} = 45.81 \text{ KJ} \quad (3.13)$$

## S2: Energia dissipada per **conducció**

Tant el gresol de coure com el gas argó romanen en contacte directe amb la mostra durant la fusió i la subsegüent solidificació, són per tant els dos elements que dissiparan energia per conducció.

### a) Dissipació al gresol de coure (S2a)

Tal i com es detalla a la *fig. 3.2(c)*, el gresol de coure ubicat a la part inferior del forn està recobert per una camisa d'aigua de refrigeració.

Donat que no és possible plantejar la llei de Fourier per desconèixer i impossibilitat de determinar la temperatura a les cares interior i exterior del gresol de coure, es va procedir a determinar la dissipació de calor indirectament analitzant l'evolució de la temperatura de l'aigua de refrigeració.

Durant la preparació de 66 mostres es varen enregistrar les dades  $T_{ao}$  i  $T_o$  (veure *taula 3.5*), es va calcular la massa d'aigua que circulava per la camisa del forn durant els 60 segons de fusió i es va calcular la calor evacuada mitjançant l'*expressió 3.14*.

$$Q_{\text{aigua}} = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (3.14)$$

Essent :

$m$  = massa d'aigua

$\tau$  = cabal d'aigua = 3.45 l/min. Determinat experimentalment.

$\rho$  = densitat aigua = 1 Kg/l (a 1 atm i 4°C) considerarem valor constant.

$t$  = temps = 1 minut

$$m = \tau \cdot \rho \cdot t = 3.45 \frac{\text{l}}{\text{min}} \cdot 1.0 \frac{\text{Kg}}{\text{l}} \cdot 1 \text{ min} = 3.45 \text{ Kg} = 3450 \text{ g} \quad (3.15)$$

$C_p$  = Calor específica de l'aigua = 4.18 J/g °C (a 15°C), però tot i que aquesta propietat varia amb la temperatura, es considera constant per aquest càlcul.

$\Delta T$  = Mitjana aritmètica obtinguda a partir dels valors dels 66 registres = 47.7°C

Substituint aquests valors a l'equació 3.14 es calcula la calor evacuada per l'aigua de refrigeració durant el temps de fusió (eq. 3.16).

$$Q_{\text{aigua}} = m \cdot C_p \cdot \Delta T = 3450 \text{ g} \cdot 4.18 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 47.7^\circ\text{C} = 687881.7 \text{ J} = 687.88 \text{ KJ} \quad (3.16)$$

b) Dissipació deguda al gas argó (S2b)

L'energia que dissipa per conducció el gas argó en contacte amb la mostra durant la fusió es podria calcular de manera aproximada mitjançant l'expressió 3.17.

$$Q_{\text{Ar}} = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (3.17)$$

Essent :

$$m = \text{massa Ar} = \tau \cdot \rho \cdot t = 16 \frac{\text{l}}{\text{min}} \cdot 1.78 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 1 \text{ min} = 28.48 \text{ g} = 0.028 \text{ Kg} \quad (3.18)$$

$$\tau = \text{cabal d'argó} = 16 \text{ l/min}$$

$$\rho = \text{densitat de l'argó} = 1.78 \text{ g/l (a } 0^\circ\text{C i 1 atm)}$$

$$t = 1 \text{ min}$$

$$C_{p \text{ Ar}} = 520 \text{ J /Kg}^\circ\text{C}$$

$\Delta T$  = Degut a la configuració del forn no s'ha pogut determinar experimentalment aquest valor, però tenint en compte que hi ha una circulació forçada i constant de gas, aquest increment de temperatura no serà superior als 50°C.

Substituint els anteriors valors a l'equació 3.17, es calcula l'energia que dissipa per conducció el gas argó (eq. 3.19).

$$Q_{\text{Ar}} = m \cdot C_p \cdot \Delta T = 0.028 \text{ Kg} \cdot 520 \frac{\text{J}}{\text{Kg} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 50^\circ\text{C} = 728 \text{ J} = 72.80 \text{ KJ} \quad (3.19)$$

D'aquesta manera, es pot aproximar el global de l'energia dissipada per conducció a partir de la contribució del gresol de coure i del gas argó tal i com es mostra a l'equació 3.20.

$$S2 = Q_{\text{aigua}} + Q_{\text{Ar}} = 687.88 \text{ KJ} + 72.80 \text{ KJ} = 760.68 \text{ KJ} \quad (3.20)$$

Taula 3.5. Registre de dades  $T_{ao}$  i  $T_o$ .

Ref. Mostra	$T_{ao}$ (°C)	$T_o$ (°C)	$\Delta T$	Ref. Mostra	$T_{ao}$ (°C)	$T_o$ (°C)	$\Delta T$	Ref. Mostra	$T_{ao}$ (°C)	$T_o$ (°C)	$\Delta T$
A60	22.6	68.4	45.8	A87	26.0	69.0	43.0	A02R	26.2	70.2	44.0
A74	25.3	67.1	41.8	A88	26.1	65.9	39.8	A01	27.3	71.7	44.4
A75	25.0	60.8	35.8	A89	26.1	69.1	43.0	A01R	24.6	73.1	48.5
A76	25.4	68.5	43.1	A90	25.8	73.8	48.0	A60R	26.1	72.8	46.7
A77	25.3	69.0	43.7	A91	26.3	72.6	46.3	A61R	26.5	74.8	48.3
A78	25.1	71.2	46.1	A92	26.5	67.4	40.9	A62R	26.7	75.0	48.3
A79	25.3	68.5	43.2	A93	26.4	67.8	41.4	A63R	27.0	72.7	45.7
A80	22.8	62.8	40.0	A54R	25.9	72.0	46.1	A64R	27.0	72.2	45.2
A81	25.3	72.9	47.6	A55R	25.9	63.4	37.5	A65R	27.0	74.3	47.3
A82	26.1	67.6	41.5	A56R	25.8	68.0	42.2	A66R	25.6	75.6	50.0
A83	25.8	64.2	38.4	A57R	26.0	66.8	40.8	A67R	25.9	77.0	51.1
A84	25.8	62.8	37.0	A58R	26.0	62.8	36.8	A68R	26.1	78.5	52.4
A85	25.9	72.8	46.9	A59R	23.0	63.5	40.5	A69R	26.7	81.2	54.5
A86	26.0	69.9	43.9	A03R	26.2	71.2	45.0	A70R	26.9	84.9	58.0

Ref. Mostra	$T_{ao}$ (°C)	$T_o$ (°C)	$\Delta T$	Ref. Mostra	$T_{ao}$ (°C)	$T_o$ (°C)	$\Delta T$
A71R	26.7	81.8	55.1	A84R	24.9	83.4	58.5
A72R	26.6	78.1	51.5	A85R	28.1	78.7	50.6
A73	26.8	79.1	52.3	A86R	27.8	75.8	48.0
A73R	27.7	81.0	53.3	A87R	28.2	74.3	46.1
A74R	27.7	81.2	53.5	A88R	30.1	82.2	52.1
A75R	27.8	83.3	55.5	A89R	28.4	80.3	51.9
A76R	27.8	81.1	53.3	A90R	28.2	79.2	51.0
A77R	27.4	74.7	47.3	A91R	28.3	78.1	49.8
A78R	27.2	78.5	51.3	A92R	28.6	80.4	51.8
A79R	27.1	78.4	51.3	A93R	28.3	83.6	55.3
A80R	27.1	90.1	63.0				
A81R	26.9	91.3	64.4				
A82R	26.8	82.4	55.6				
A83R	26.6	82.8	56.2				

### S3 : Energia dissipada per **convecció**

L'acer que recobreix el gresol de coure refrigerat a la part inferior del forn, també augmenta la seva temperatura durant la fusió, i això és degut a la dissipació d'energia per convecció de l'aigua de refrigeració. Anàlogament, els components interns de la part superior del forn tals com la baquelita, el suport de grafit i l'acer de l'estructura de la part superior són també escalfats degut a la dissipació per convecció que el gas argó realitza. (Veure *fig. 3.2a-b*).

S'utilitza l'expressió emprada per DuPont [22] en la determinació de les pèrdues per convecció (*eq. 3.21*).

$$S_3 = (T - T_0)^{1.25} \cdot h \cdot A \quad (3.21)$$

Essent :

T: Temperatura a la superfície de la mostra. Considerant el cas més extrem, que seria la temperatura de fusió = 1450°C = 1723 K

T<sub>0</sub> : Temperatura ambient = 25°C = 298 K

h : coeficient de convecció = 1.6 Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1.25</sup> [22]

A: superfície de material =  $\pi \cdot \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 = 7.07 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

Substituint les dades anteriors a l'equació 3.21, s'obté :

$$S_3 = (1723 - 298)^{1.25} \cdot 1.6 \cdot 7.07 \cdot 10^{-4} = 9.90 \text{ J/s} \quad (3.22)$$

Donat que el càlcul es realitza per 60 segons, l'energia dissipada per convecció durant el temps de fusió serà  $60\text{s} \cdot 9.90\text{J/s} = 594\text{J} = 0.59 \text{ KJ}$  (3.23)

### S4 : Energia dissipada per **radiació**

Els valors proposats per la bibliografia són diferents, DuPont [22] utilitza un valor estimat de 10 W per un acer al carboni A36, mentre que Tanaka [23] amb el seu model numèric pel balanç d'energia d'un procés GTAW estacionari sobre acer inoxidable 304 obté un valor de 276 W (en condicions de 150A i 8.1V). Com a valor orientatiu i aproximat, es prendrà aquest darrer valor de referència i es calcularà segons l'equació 3.24.

$$S_4 = 60\text{s} \cdot 276 \frac{\text{J}}{\text{s}} = 16560\text{J} = 16.56\text{KJ} \quad (3.24)$$

Tornant al balanç previ inicial (eq. 3.9) es pot reescriure com detalla l'equació 3.25 i determinar l'acumulació de calor que experimenta el forn durant els 60 segons de fusió a partir de les expressions 3.26 i 3.27.

$$E + G = S1 + S2a + S2b + S3 + S4 + A \quad (3.25)$$

$$A = E + G - S1 - S2a - S2b - S3 - S4 \quad (3.26)$$

$$A = 990 + 0 - 45.81 - 687.88 - 72.80 - 0.59 - 16.56 = 166.36 \text{ KJ} \quad (3.27)$$

L'eficiència de l'arc és la mesura de la fracció d'energia que realment arriba al sòlid a fondre respecte l'energia total que aporta l'arc elèctric (*heat input*). La fracció restant correspon a les pèrdues d'energia ambientals (radiació, conducció i convecció per part del gas inert).

D'altra banda, l'energia que arriba al sòlid provoca per una part l'escalfament i la fusió del sòlid i per l'altra la pèrdua per conducció amb el sòlid base (en el nostre estudi amb el gresol de coure, però en soldadures convencionals la pèrdua per conducció tindria lloc amb el material base).

Amb les dades obtingudes a partir del balanç d'energia, es calcula l'eficiència d'arc a partir de l'expressió 3.28, trobant-se un valor de 0.74.

$$\eta_{\text{arc}} = \frac{S1 + S2a}{E} = \frac{45.81 + 687.88}{990} = 0.74 \quad (3.28)$$

La taula 3.6 mostra valors d'eficiència de l'arc pel procés de soldadura GTAW trobats a la bibliografia.

Taula 3.6 -Eficiències d'arc a diferents referències bibliogràfiques

Ref. Bibliogràfica	$\eta_{\text{arc}}$
DuPont [22]	0.67
Welding Handbook [24]	0.55-0.87
Fuerschbach [25]	0.80 aprox
Lab. Sandia [26]	0.67-0.80 Recomana 0.75

El valor experimental obtingut i els valors de la bibliografia estan en consonància, per tant s'evidencia novament que el procés emprat per la preparació de les mostres amb forn és assimilable a un procés de soldadura GTAW convencional. El fet que l'eficiència d'arc sigui del mateix ordre implica que l'energia que arriba al material en ambdós procediments és del mateix ordre, i per tant les propietats que exhibiran les mostres preparades en aquest estudi en quant al nivell de ferrita com a la microestructura i que es descriuen en apartats següents, seran extrapolables a les propietats que tindrien mostres preparades amb GTAW convencional.

### 3.1.2.6. Velocitat de refredament ( $V_R$ ) de les refusions amb GTAW comercial

Tal i com s'ha detallat anteriorment, es realitza la fusió de la zona central de la superfície transversal de 6 mostres mitjançant el procediment de soldadura autògena GTAW emprant un equipament comercial. Les mostres escollides són representatives pels seus diferents modes de solidificació i es detallen a la *taula 3.7*.

*Taula 3.7:* Mostres refoses mitjançant GTAW comercial

Sèrie: $Cr_{eq} + Ni_{eq}$	Ref. Mostra	$Cr_{eq} / Ni_{eq}$	Ref. Mostra	$Cr_{eq} / Ni_{eq}$	Ref. Mostra	$Cr_{eq} / Ni_{eq}$
30%	A39	1.28	A74	1.61	A94	2.00
40%	A21	1.28	A57R	1.59	A731	2.00

Es procedeix a determinar a partir de càlcul indirecte la  $V_R$  a partir de la distància dels braços de dendrita en les zones centrals refoses mitjançant GTAW comercial. Un cop determinat, es podrà comparar amb el valor de velocitat de refredament obtingut a l'apartat anterior per les mostres foses al forn.

Les 6 mostres referenciades són atacades amb ferrofluid EMG 911 i examinades mitjançant microscòpia òptica. De totes elles la que presenta clarament una solidificació amb morfologia de dendrites primàries de ferrita és la A57R, per tant les mesures de distància entre braços secundaris de dendrita es realitzen per aquesta mostra. Donat que totes les refusions amb GTAW comercial s'executen en les mateixes condicions, la velocitat de refredament calculada per aquesta mostra es considera representativa per totes elles.

Es mostren a la *taula 3.8* les 15 lectures experimentals de  $\lambda_2$  ( $\mu\text{m}$ ) i les velocitats de refredament calculades mitjançant les expressions d'Esaka [13], Katayama [14] i Volkova [19].

La mitjana aritmètica i desviació estàndard per cadascuna de les expressions aplicades :

- Segons l'expressió de Katayama :  $\overline{V_R} = 1886.3 \pm 1039.3 \text{ K/s}$
- Segons l'expressió de Volkova:  $\overline{V_R} = 303.9 \pm 108.0 \text{ K/s}$
- Segons l'expressió d'Esaka:  $\overline{V_R} = 2911.0 \pm 1012.5 \text{ K/s}$

A l'igual que en el càlcul de la velocitat de refredament dels botons, l'expressió d'Esaka és la que continua donant valors més alts de  $V_R$  i es decideix desestimar aquesta expressió per ser la que dona uns valors molt llunyans de la resta de models.



Taula 3.8 Distància entre braços secundaris i  $V_R$  calculades

$\lambda_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$V_{R \text{ Esaka}}$ (K/s)	$V_{R \text{ Volkova}}$ (K/s)	$V_{R \text{ Katayama}}$ (K/s)
4	1621.3	166.8	695.7
4	1621.3	166.8	695.7
4	1621.3	166.8	695.7
3.5	2181.4	225.9	1120.8
3.5	2181.4	225.9	1120.8
3.5	2181.4	225.9	1120.8
3	3072.5	320.7	1943.7
3	3072.5	320.7	1943.7
3	3072.5	320.7	1943.7
3	3072.5	320.7	1943.7
3	3072.5	320.7	1943.7
3	3072.5	320.7	1943.7
3	3072.5	320.7	1943.7
2.5	4607.4	485.3	3727.6
2.5	4607.4	485.3	3727.6
2.5	4607.4	485.3	3727.6

Les mostres refoses amb GTAW comercial es refreden a una major velocitat si els comparem amb els botons preparats al forn. Mentre els botons es refredaven a velocitats de l'ordre de 10 K/s [ $\bar{V}_R = 5.2 \pm 2.7$  K/s (Katayama) i  $\bar{V}_R = 8.9 \pm 3.8$  K/s (Volkova)], les refusions amb GTAW comercial solidifiquen a velocitats de l'ordre de  $10^2$ - $10^3$  K/s. Aquestes velocitats de refredament obtingudes continuen estant dins el rang estàndard per les soldadures per arc elèctric, establert entre  $10 - 10^3$  °C/s [6, 7].

D'altra banda durant la refusió de les 6 mostres s'enregistrà la temperatura de la superfície de la zona fosa en funció del temps de refredament, obtenint-ne els resultats mostrats a la *taula 3.9* i representats gràficament a la *figura 3.10 (a-b)*.

A partir de les dades de la *taula 3.9* i representat el perfil de temperatura respecte el temps a la *figura 3.10 (a-b)*, s'observa que la temperatura presenta un comportament asimptòtic quan  $t \rightarrow \infty$  cap a la temperatura ambient, i se'n pot extreure també un valor aproximat de la velocitat de refredament tenint en compte que just a l'instant  $t=0$  (moment en el que es finalitza la fusió i s'inicia la solidificació), es considera que la temperatura de la mostra és la temperatura de fusió i la temperatura mesurada és la temperatura de la superfície, donat que l'equipament del que es disposa no permet prendre mesures de la temperatura a l'interior de la mostra durant el refredament.

Partint d'aquestes limitacions, es pot aproximar la  $V_R$  com a quocient entre  $\Delta T$  entre  $t = 2$  s i  $t = 0$  s a partir de les dades de la *taula 3.9*, de manera que els 6 valors individuals obtinguts són: 476°C/s, 483°C/s, 465°C/s, 458°C/s, 474°C/s i 453°C/s i la mitjana aritmètica és de **468°C/s**.

Aquest valor aproximat es troba dins el rang del valor de velocitat de refredament obtingut a partir de l'aplicació de l'equació de Volkova.

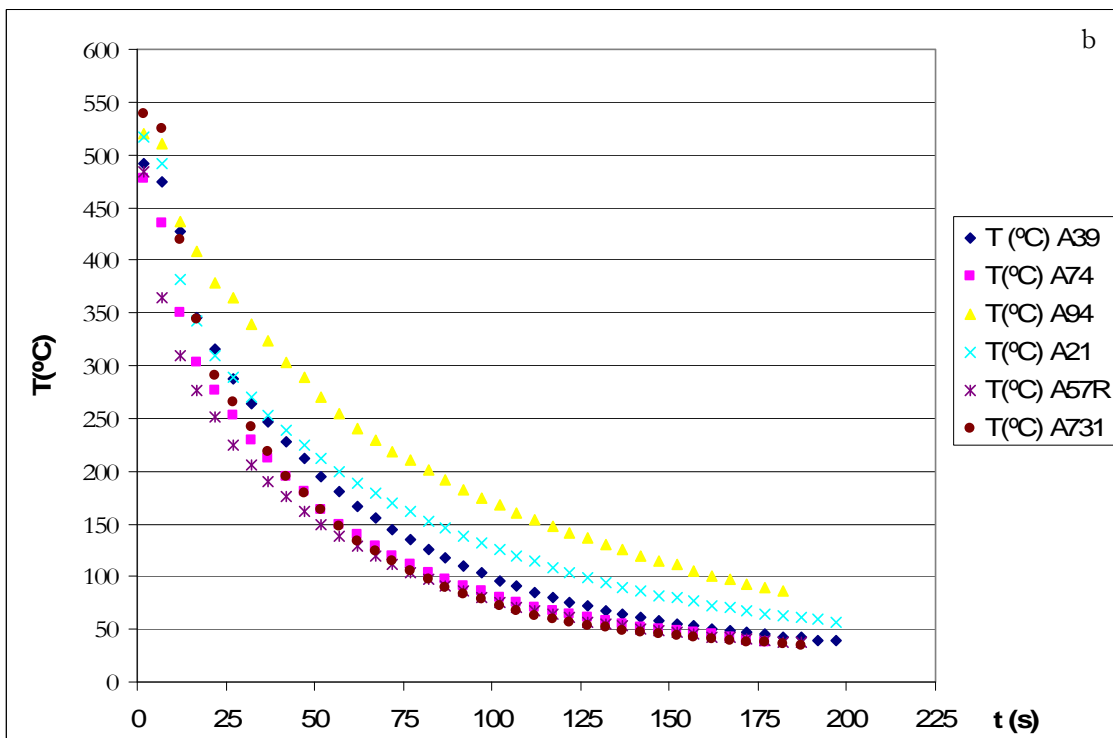
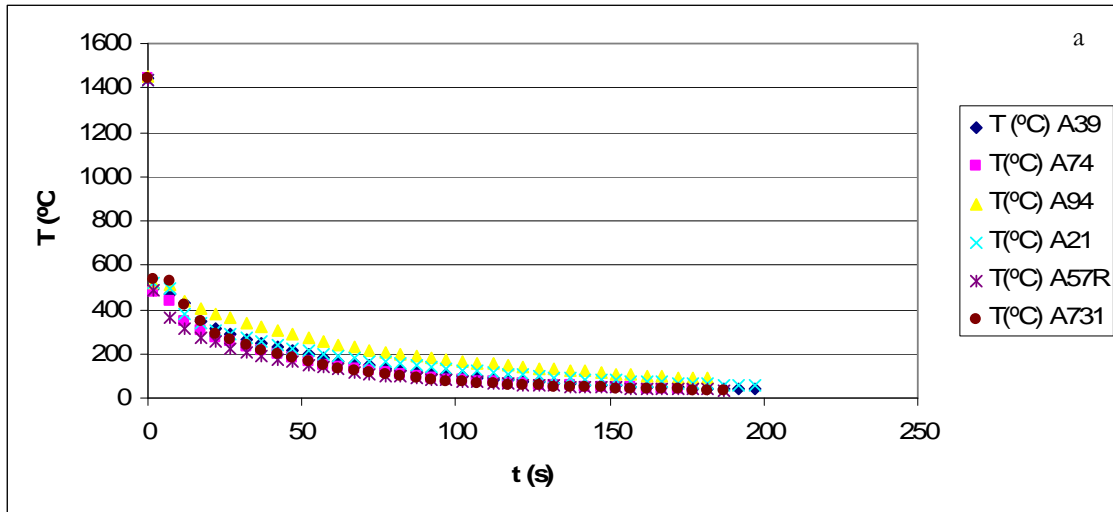


Figura 3.10 Perfil T vs t durant refredament refusions GTAW (a)- Perfil total (b) –Detall pel rang de temperatures [0-600°C]

Taula 3.9- Dades T vs t durant refredament refusions GTAW

t (s)	T (°C) A39	T(°C) A74	T(°C) A94	T(°C) A21	T(°C) A57R	T(°C) A731
0	1444	1444	1450	1432	1432	1444
2	492	478	520	517	484	539
7	474	435	511	492	365	525
12	428	350	436	382	310	420
17	346	303	408	342	276	344
22	315	276	379	309	252	291
27	288	253	365	289	225	266
32	264	230	340	270	206	242
37	247	212	323	253	190	218
42	227	194	303	239	176	195
47	212	180	289	225	162	179
52	194	164	270	212	150	163
57	181	150	255	199	139	148
62	167	140	240	188	129	133
67	155	129	230	179	119	124
72	145	120	218	169	111	114
77	135	112	210	161	103	106
82	126	104	201	153	97	97
87	118	97	191	146	91	90
92	110	91	182	139	86	83
97	104	86	175	132	80	78
102	96	80	168	125	76	72
107	91	75	160	120	71	68
112	85	71	154	114	67	63
117	80	68	148	109	64	60
122	76	64	142	104	61	57
127	72	61	136	99	57	54
132	67	58	131	94	55	52
137	64	55	125	90	53	49
142	61	52	120	86	50	47
147	58	50	115	82	48	46
152	55	48	111	80	47	44
157	53	47	105	77	45	42
162	51	45	101	73	43	41
167	48	43	97	71	42	40
172	47	40	93	68	41	38
177	45	38	90	65	40	37
182	43	-	87	63	38	36
187	42	-	-	61	37	35
192	40	-	-	59	-	-
197	39	-	-	57	-	-
302	-	-	43	-	-	-
362	-	-	34	-	-	-
422	-	-	30	-	-	-

### 3.1.3. Anàlisi química

Amb la finalitat de controlar i constatar el rang de vaporització d'alguns elements i la segregació d'altres durant el procés de fusió per arc elèctric, es va procedir a realitzar l'anàlisi química per espectrometria de masses de la superfície transversal de totes les mostres, optant-ne per fer una única analítica al centre de la superfície transversal de les mostres. Els resultats obtinguts en aquest apartat hauran de concloure si les diferències entre les composicions químiques teòriques inicials i les composicions químiques del metall dipositat analitzat són significatives.

Les composicions químiques experimentals obtingudes amb l'espectròmetre per les 87 mostres es poden consultar a les *taules 3.10 i 3.11*.

Per tal de poder extreure conclusions sobre possibles vaporitzacions o segregacions dels diferents elements químics durant la fusió, es comparen les composicions químiques obtingudes experimentalment, amb les composicions ideals inicials obtingudes a partir de la composició i pes de les varetes base.

Per la sèrie de mostres amb  $[Cr_{eq}+Ni_{eq}] = 40\%$  es comparen les dades de les *taules 2.5 i 3.10* i per la sèrie de mostres amb  $[Cr_{eq}+Ni_{eq}] = 30\%$  es comparen les dades de les *taules 2.6 i 3.11*

Amb la finalitat de seguir un mateix criteri, s'ha definit un paràmetre  $\varepsilon$  anomenat **ràtio de desviació**, de manera que numèricament fos el quocient entre la composició experimental i la composició teòrica. Una ràtio de desviació inferior a 1 significa que experimentalment es troba menys concentració d'aquell element que el que teòricament s'ha introduït, i anàlogament una ràtio de desviació superior a la unitat significa que experimentalment es troba més concentració que la inicial.

Les *taules 3.12 i 3.13* mostren els resultats numèrics de la ràtio de desviació per cada element químic en realitzar les comparatives per cada sèrie de mostres.

Les *figures 3.11 i 3.12* il·lustren gràficament la desviació dels elements químics principals mostrats a les *taules 3.12 i 3.13*.

Taula 3.10: Composició química experimental de la sèrie  $[Cr_{eq} + Ni_{eq}] = 40\%$

Creq / Nieq	Ref. Mostra	C (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	Cr (%)	Ni (%)	N (%)	O (%)
1,22	A18	0,0776	1,593	0,4853	0,0080	0,0160	21,97	14,85	0,1748	0,0231
1,24	A19	0,0805	1,607	0,4810	0,0055	0,0138	22,16	14,66	0,0629	0,0016
1,26	A20	0,0863	1,600	0,4871	0,0051	0,0140	22,16	14,56	0,0522	0,0364
1,28	A21	0,0945	1,616	0,4891	0,0050	0,0138	22,23	14,39	0,0496	0,0377
1,30	A22R	0,0871	1,598	0,4946	0,0051	0,0169	22,60	14,16	0,2543	>0,0660
1,31	A23	0,1005	1,622	0,5070	0,0044	0,0136	22,46	14,17	0,0537	0,0295
1,32	A24	0,0857	1,605	0,4919	0,0052	0,0145	22,63	13,92	0,0517	0,0136
1,34	A25	0,0830	1,624	0,4907	0,0047	0,0135	22,79	13,76	0,1461	0,0278
1,37	A26	0,0968	1,612	0,5080	0,0047	0,0142	22,97	13,62	0,0515	0,0355
1,38	A27	0,0820	1,639	0,4879	0,0061	0,0155	23,16	13,30	0,1050	0,0191
1,40	A28R	0,0881	1,626	0,4841	0,0046	0,0170	23,27	13,37	0,2219	>0,0660
1,42	A29	0,0865	1,647	0,4923	0,0055	0,0150	23,24	13,07	0,1248	0,0205
1,43	A30	0,0823	1,642	0,4778	0,0058	0,0158	23,65	12,84	0,1143	0,0178
1,44	A31	0,0876	1,652	0,4849	0,0053	0,0154	23,63	12,80	0,0812	0,0057
1,46	A32	0,0862	1,658	0,4850	0,0054	0,0149	23,81	12,60	0,1342	0,0248
1,48	A33	0,0911	1,661	0,4980	0,0042	0,0147	23,83	12,55	0,0607	0,0391
1,50	A34R	0,0861	1,644	0,4755	0,0043	0,0182	23,77	12,75	0,1244	0,0630
1,52	A35	0,0909	1,661	0,5000	0,0043	0,0151	24,06	12,26	0,0736	0,0209
1,54	A54R	0,0874	1,652	0,4662	0,0039	0,0179	24,15	12,30	0,0410	0,0129
1,55	A55R	0,0905	1,620	0,4165	0,0055	0,0192	24,06	12,01	>0,4800	0,0581
1,57	A56R	0,0884	1,632	0,4241	0,0054	0,0201	24,19	12,15	0,1445	0,0068
1,59	A57R	0,0845	1,608	0,4129	0,0054	0,0191	24,26	11,68	>0,4800	0,0617
1,60	A58R	0,0863	1,630	0,4157	0,0051	0,0197	24,33	11,86	0,3562	0,0421
1,62	A59R	0,0925	1,642	0,4222	0,0050	0,0197	24,41	11,81	0,2328	0,0294
1,64	A60	0,1233	1,726	0,4705	0,0043	0,0157	24,94	11,22	0,0802	0,0280
1,65	A61	0,1411	1,721	0,4698	0,0034	0,0149	25,41	11,11	0,0737	0,0165
1,67	A62	0,1429	1,713	0,4751	0,0034	0,0154	25,30	11,02	0,0761	0,0329
1,68	A63	0,1111	1,695	0,4533	0,0049	0,0172	25,73	10,70	0,1625	0,0199
1,70	A64	0,0826	1,708	0,4741	0,0048	0,0173	25,70	10,79	0,1232	0,0142
1,72	A65	0,0836	1,703	0,4711	0,0056	0,0180	25,83	10,64	0,1151	--
1,73	A66R	0,0897	1,644	0,4145	0,0048	0,0208	24,98	11,13	0,2867	0,0331
1,75	A67R	0,0894	1,642	0,4124	0,0051	0,0210	25,19	10,92	0,3836	0,0387
1,76	A68R	0,0893	1,603	0,4125	0,0053	0,0216	25,09	10,93	0,2733	0,0135
1,78	A69R	0,0937	1,654	0,4195	0,0043	0,0202	25,17	10,82	0,1072	0,0047
1,79	A70R	0,0866	1,630	0,4063	0,0049	0,0212	25,29	10,66	0,4100	0,0443
1,81	A71R	0,0910	1,653	0,4127	0,0049	0,0219	25,25	10,67	0,1212	<0,0010
1,83	A711	0,0925	1,657	0,4167	0,0046	0,0216	25,33	10,56	0,1719	0,0193
1,85	A712	0,0942	1,666	0,4187	0,0047	0,0221	25,36	10,55	0,1282	0,0078
1,87	A713	0,0900	1,660	0,4052	0,0047	0,0219	25,56	10,29	>0,4800	0,0595
1,89	A714	0,0921	1,657	0,4125	0,0049	0,0221	25,43	10,17	0,2909	0,0357
1,91	A715	0,0889	1,656	0,4024	0,0047	0,0214	25,65	10,08	0,3074	0,0276
1,93	A716	0,0915	1,658	0,4017	0,0049	0,0217	25,45	9,77	0,3370	0,0303
1,95	A72R	0,0897	1,656	0,4017	0,0045	0,0224	26,00	9,79	0,1927	0,0128
1,97	A73	0,0828	1,688	0,3974	0,0033	0,0206	26,72	9,81	0,0940	0,0048
2,00	A731	0,0923	1,651	0,3936	0,0043	0,0221	26,27	9,46	0,3659	0,0418

Taula 3.11: Composició química experimental de la sèrie  $[Cr_{eq} + Ni_{eq}] = 30\%$

Creq / Nieq	Ref. Mostra	C (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	Cr (%)	Ni (%)	N (%)	O (%)
1,22	A36	0,0831	1,579	0,580	0,0094	0,0148	16,50	10,55	0,0714	0,0465
1,24	A37	0,0844	1,589	0,576	0,0080	0,0133	16,71	10,38	0,1498	0,0596
1,26	A38	0,0881	1,594	0,585	0,0075	0,0129	16,73	10,31	0,1068	0,0615
1,28	A39	0,0866	1,598	0,584	0,0080	0,0142	16,95	10,15	0,1098	0,0661
1,30	A40R	0,0933	1,563	0,615	0,0078	0,0160	16,67	10,25	0,1359	>0,2400
1,31	A41	0,0945	1,594	0,590	0,0060	0,0122	16,98	10,05	0,0411	0,0479
1,33	A42	0,0884	1,607	0,579	0,0073	0,0131	17,12	9,80	0,1147	0,0551
1,35	A43	0,0816	1,611	0,549	0,0052	0,0110	17,33	9,57	0,0772	0,0100
1,37	A44	0,0878	1,586	0,560	0,0059	0,0123	17,36	9,43	0,0639	0,0020
1,38	A45	0,0875	1,572	0,558	0,0068	0,0132	17,46	9,34	0,1161	<0,0010
1,40	A46R	0,0891	1,585	0,590	0,0061	0,0158	17,35	9,60	0,2974	0,1623
1,41	A47	0,0893	1,597	0,560	0,0057	0,0124	17,71	9,16	0,1289	0,0024
1,43	A48	0,0783	1,598	0,561	0,0057	0,0128	17,73	9,06	0,0644	<0,0010
1,45	A49	0,0805	1,592	0,552	0,0063	0,0138	17,91	8,89	0,0856	<0,0010
1,47	A50	0,0855	1,592	0,562	0,0065	0,0133	17,95	8,77	0,2242	0,0072
1,48	A51	0,0821	1,598	0,553	0,0064	0,0141	18,07	8,65	0,0910	<0,0010
1,50	A52R	0,0872	1,602	0,596	0,0054	0,0161	17,78	9,19	0,0928	0,0925
1,53	A53	0,0838	1,602	0,561	0,0061	0,0140	18,23	8,49	0,0581	<0,0010
1,55	A531	0,0789	1,607	0,586	0,0048	0,0156	18,31	8,80	0,0531	0,0518
1,57	A532	0,0850	1,616	0,588	0,0054	0,0158	18,33	8,61	0,1612	0,0638
1,59	A533	0,0843	1,609	0,583	0,0050	0,0167	18,54	8,65	0,0694	0,0264
1,61	A74	0,1393	1,613	0,529	0,0060	0,0165	18,93	8,48	0,0594	0,0346
1,63	A75	0,0757	1,613	0,510	0,0065	0,0175	19,15	8,27	0,0786	0,0108
1,65	A76	0,0786	1,614	0,508	0,0058	0,0162	19,19	8,11	0,0571	0,0061
1,68	A77	0,0822	1,612	0,523	0,0063	0,0162	19,30	8,17	0,0811	0,0258
1,70	A78	0,0740	1,617	0,507	0,0065	0,0174	19,49	7,98	0,1013	0,0225
1,71	A79	0,0844	1,618	0,507	0,0035	0,0137	19,44	7,93	0,1241	0,0298
1,73	A80R	0,0857	1,615	0,525	0,0065	0,0188	18,83	7,97	0,1519	0,0279
1,75	A81R	0,0813	1,596	0,514	0,0062	0,0183	18,97	7,82	0,1005	0,0134
1,77	A82R	0,0889	1,606	0,531	0,0064	0,0191	19,16	7,73	0,1620	0,0153
1,79	A83R	0,0821	1,554	0,526	0,0064	0,0188	19,06	7,75	0,1183	0,0248
1,81	A84R	0,0867	1,611	0,521	0,0069	0,0197	19,15	7,56	0,2749	0,0318
1,83	A85	0,0793	1,617	0,515	0,0064	0,0189	19,89	7,51	0,0492	--
1,85	A86	0,0739	1,612	0,496	0,0065	0,0192	20,00	7,36	0,0997	--
1,87	A87	0,0743	1,631	0,501	0,0059	0,0184	20,17	7,26	0,1120	--
1,88	A88	0,0720	1,619	0,511	0,0061	0,0185	20,05	7,30	0,0737	--
1,90	A89	0,0728	1,622	0,495	0,0057	0,0186	20,33	7,07	0,0884	--
1,92	A90	0,0791	1,642	0,503	0,0051	0,0176	20,21	7,14	0,0763	--
1,95	A91	0,0795	1,619	0,504	0,0060	0,0194	20,35	6,92	0,0628	--
1,96	A92	0,0833	1,633	0,506	0,0059	0,0193	20,37	6,95	0,0661	--
1,98	A93	0,0842	1,623	0,493	0,0042	0,0166	20,47	6,83	0,0690	--
2,00	A94	0,0897	1,611	0,512	0,0059	0,0200	19,86	6,76	0,1572	0,0118

Taula 3.12- Ràtio desviació mostres sèrie  $[Cr_{eq} + Ni_{eq}] = 40\%$

Creq / Nieq	Ref. Mostra	$\epsilon_C$	$\epsilon_{Mn}$	$\epsilon_{Si}$	$\epsilon_S$	$\epsilon_P$	$\epsilon_{Cr}$	$\epsilon_{Ni}$	$\epsilon_N$	$\epsilon_O$
1,22	A18	0,763	0,95	1,11	2,4735	1,122	0,99	1,01	3,031	2,637
1,24	A19	0,791	0,95	1,10	1,7248	0,958	0,99	1,01	1,053	0,182
1,26	A20	0,848	0,95	1,11	1,6242	0,961	0,99	1,02	0,842	4,124
1,28	A21	0,928	0,95	1,12	1,6211	0,936	0,98	1,02	0,771	4,255
1,30	A22R	0,858	0,95	1,19	1,6413	1,103	1,00	1,02	5,330	7,427
1,31	A23	0,987	0,95	1,16	1,4634	0,905	0,98	1,02	0,788	3,307
1,32	A24	0,842	0,94	1,12	1,7497	0,957	0,98	1,02	0,740	1,520
1,34	A25	0,815	0,95	1,12	1,6104	0,882	0,98	1,02	2,027	3,096
1,37	A26	0,950	0,94	1,16	1,6424	0,916	0,98	1,02	0,689	3,936
1,38	A27	0,805	0,96	1,11	2,1505	0,993	0,99	1,01	1,377	2,111
1,40	A28R	0,867	0,96	1,19	1,5920	1,048	1,00	1,02	4,266	7,301
1,42	A29	0,849	0,96	1,12	2,0023	0,943	0,98	1,01	1,557	2,252
1,43	A30	0,807	0,95	1,09	2,1386	0,986	0,99	1,00	1,397	1,950
1,44	A31	0,859	0,96	1,10	1,9707	0,956	0,99	1,01	0,978	0,623
1,46	A32	0,845	0,96	1,10	2,0355	0,917	0,99	1,01	1,582	2,702
1,48	A33	0,893	0,96	1,13	1,6148	0,896	0,98	1,01	0,698	4,245
1,50	A34R	0,846	0,97	1,19	1,6040	1,067	1,00	1,02	2,220	6,863
1,52	A35	0,891	0,96	1,14	1,7038	0,905	0,98	1,02	0,810	2,255
1,54	A54R	0,859	0,97	1,18	1,5006	1,029	1,00	1,01	0,711	1,396
1,55	A55R	0,889	0,95	1,05	2,1303	1,100	1,00	0,99	8,278	6,281
1,57	A56R	0,868	0,95	1,08	2,1198	1,143	1,00	1,01	2,466	0,734
1,59	A57R	0,830	0,94	1,05	2,1544	1,075	0,99	0,99	8,078	6,634
1,60	A58R	0,847	0,95	1,06	2,0477	1,106	1,00	1,01	5,968	4,523
1,62	A59R	0,908	0,96	1,08	2,0300	1,097	0,99	1,01	3,858	3,150
1,64	A60	1,207	0,98	1,07	1,8822	0,898	0,99	1,00	0,788	2,967
1,65	A61	1,381	0,98	1,06	1,5038	0,848	1,00	1,00	0,714	1,744
1,67	A62	1,399	0,97	1,08	1,5259	0,871	1,00	1,00	0,728	3,470
1,68	A63	1,087	0,96	1,03	2,2250	0,968	1,01	0,98	1,536	2,095
1,70	A64	0,808	0,97	1,07	2,2095	0,968	1,00	1,00	1,150	1,492
1,72	A65	0,818	0,96	1,07	2,6049	1,002	1,01	0,99	1,062	--
1,73	A66R	0,880	0,95	1,08	2,1280	1,108	0,99	1,02	4,459	3,495
1,75	A67R	0,877	0,95	1,08	2,3001	1,109	1,00	1,01	5,898	4,075
1,76	A68R	0,876	0,93	1,08	2,3945	1,139	0,99	1,01	4,194	1,420
1,78	A69R	0,919	0,96	1,10	1,9769	1,057	0,99	1,01	1,627	0,493
1,79	A70R	0,849	0,94	1,07	2,2707	1,106	0,99	1,00	6,192	4,644
1,81	A71R	0,892	0,95	1,09	2,2945	1,136	0,99	1,01	1,817	0,105
1,83	A711	0,907	0,96	1,10	2,1907	1,113	0,99	1,01	2,553	2,015
1,85	A712	0,923	0,96	1,11	2,2756	1,131	0,98	1,02	1,887	0,813
1,87	A713	0,882	0,96	1,08	2,3035	1,114	0,99	1,01	7,005	6,184
1,89	A714	0,902	0,95	1,10	2,4427	1,117	0,98	1,01	4,208	3,703
1,91	A715	0,871	0,95	1,08	2,3710	1,076	0,99	1,01	4,413	2,857
1,93	A716	0,896	0,95	1,08	2,5155	1,084	0,97	0,99	4,796	3,130
1,95	A72R	0,878	0,95	1,08	2,3581	1,110	0,99	1,00	2,712	1,318
1,97	A73	0,808	0,97	1,09	1,8497	1,012	1,00	1,00	1,302	0,494
2,00	A731	0,903	0,94	1,07	2,3459	1,079	0,99	1,00	5,048	4,283

Taula 3.13- Ràtio desviació mostres sèrie  $[Cr_{eq} + Ni_{eq}] = 30\%$

Creq / Nieq	Ref. Mostra	$\epsilon_C$	$\epsilon_{Mn}$	$\epsilon_{Si}$	$\epsilon_S$	$\epsilon_P$	$\epsilon_{Cr}$	$\epsilon_{Ni}$	$\epsilon_N$	$\epsilon_O$
1,22	A36	0,876	0,97	1,08	1,7917	1,076	0,99	1,02	1,485	5,073
1,24	A37	0,889	0,98	1,07	1,5367	0,957	1,00	1,02	2,995	6,481
1,26	A38	0,928	0,98	1,09	1,4505	0,921	0,99	1,02	2,073	6,672
1,28	A39	0,912	0,98	1,09	1,5589	1,004	1,00	1,02	2,051	7,146
1,30	A40R	0,984	0,97	1,19	1,5096	1,102	0,99	1,03	3,622	25,974
1,31	A41	0,995	0,97	1,10	1,1814	0,852	0,99	1,03	0,735	5,158
1,33	A42	0,930	0,98	1,08	1,4483	0,906	0,99	1,02	1,987	5,916
1,35	A43	0,859	0,98	1,02	1,0393	0,755	1,00	1,01	1,300	1,071
1,37	A44	0,924	0,96	1,04	1,1851	0,838	0,99	1,00	1,053	0,214
1,38	A45	0,921	0,96	1,04	1,3706	0,895	0,99	1,00	1,883	0,107
1,40	A46R	0,939	0,97	1,16	1,2247	1,036	1,00	1,03	7,246	17,336
1,41	A47	0,939	0,97	1,04	1,1652	0,829	1,00	1,01	1,998	0,255
1,43	A48	0,824	0,97	1,04	1,1710	0,850	0,99	1,01	0,977	0,106
1,45	A49	0,846	0,96	1,02	1,3027	0,911	1,00	1,00	1,275	0,106
1,47	A50	0,899	0,96	1,04	1,3512	0,873	1,00	1,00	3,274	0,759
1,48	A51	0,863	0,96	1,03	1,3393	0,919	1,00	1,00	1,303	0,105
1,50	A52R	0,918	0,98	1,18	1,1161	1,016	1,00	1,04	2,113	9,772
1,53	A53	0,881	0,96	1,04	1,2927	0,899	0,99	1,01	0,796	0,105
1,55	A531	0,830	0,98	1,17	1,0083	0,965	1,01	1,03	1,168	5,441
1,57	A532	0,894	0,98	1,18	1,1433	0,968	1,01	1,02	3,494	6,685
1,59	A533	0,887	0,98	1,17	1,0655	1,018	1,01	1,04	1,489	2,762
1,61	A74	1,463	0,98	1,07	1,2996	0,996	1,02	1,02	1,250	3,613
1,63	A75	0,795	0,98	1,03	1,4184	1,048	1,03	1,01	1,633	1,125
1,65	A76	0,825	0,98	1,03	1,2721	0,964	1,03	1,00	1,174	0,634
1,68	A77	0,863	0,98	1,06	1,3923	0,957	1,03	1,02	1,647	2,677
1,70	A78	0,777	0,98	1,03	1,4438	1,021	1,03	1,01	2,037	2,331
1,71	A79	0,886	0,98	1,03	0,7802	0,801	1,03	1,01	2,480	3,084
1,73	A80R	0,901	0,98	1,07	1,4402	1,096	1,00	1,04	3,027	2,880
1,75	A81R	0,854	0,96	1,05	1,3843	1,059	1,00	1,03	1,979	1,381
1,77	A82R	0,934	0,97	1,08	1,4357	1,099	1,01	1,03	3,162	1,574
1,79	A83R	0,863	0,94	1,07	1,4429	1,076	1,00	1,05	2,288	2,546
1,81	A84R	0,911	0,97	1,07	1,5626	1,122	1,00	1,03	5,276	3,260
1,83	A85	0,831	0,97	1,06	1,4775	1,067	1,03	1,03	0,928	--
1,85	A86	0,775	0,97	1,02	1,5075	1,079	1,03	1,01	1,867	--
1,87	A87	0,779	0,98	1,04	1,3789	1,027	1,03	1,01	2,076	--
1,88	A88	0,755	0,97	1,06	1,4278	1,030	1,02	1,03	1,360	--
1,90	A89	0,763	0,97	1,03	1,3442	1,030	1,03	1,00	1,616	--
1,92	A90	0,829	0,98	1,04	1,2087	0,969	1,02	1,03	1,384	--
1,95	A91	0,833	0,97	1,05	1,4291	1,063	1,03	1,01	1,129	--
1,96	A92	0,873	0,98	1,05	1,4120	1,053	1,02	1,02	1,181	--
1,98	A93	0,882	0,97	1,03	1,0096	0,902	1,03	1,01	1,225	--
2,00	A94	0,941	0,97	1,06	1,4038	1,086	1,00	1,02	2,795	1,192



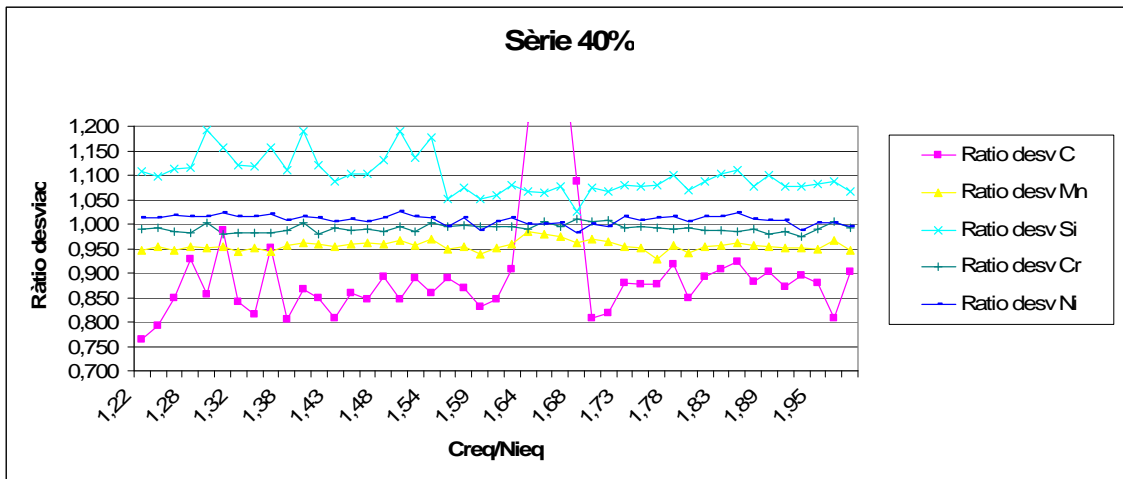


Fig. 3.11- Desviació elements principals sèrie 40%

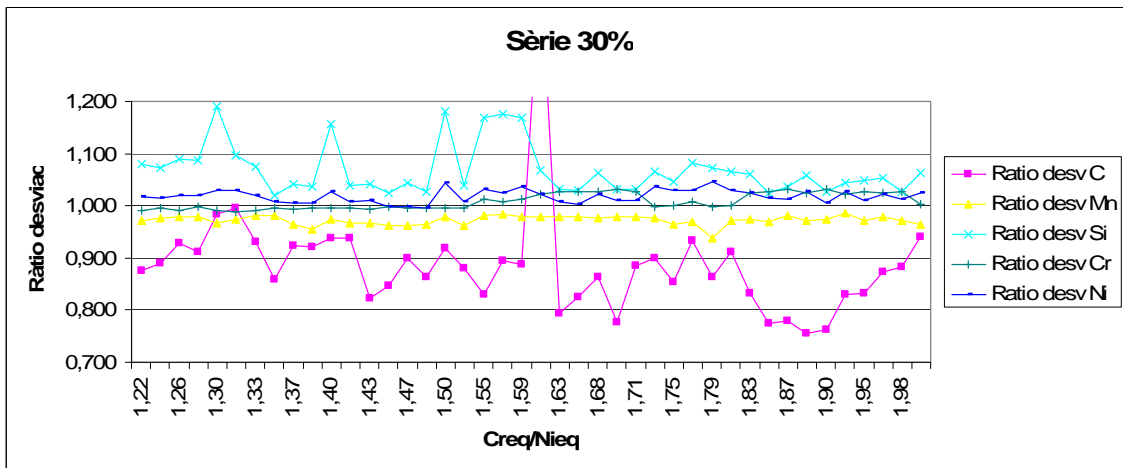


Fig. 3.12- Desviació elements principals sèrie 30%

### 3.1.3.1. Anàlisi i interpretació dels resultats

A la vista de la comparativa química tabulada anteriorment, queda palès que els elements químics que presenten menor desviació absoluta són el crom i el níquel. Silici i sofre presenten en general ràtios de desviació superiors a la unitat, i manganès i carboni presenten principalment ràtios de desviació inferiors a la unitat.

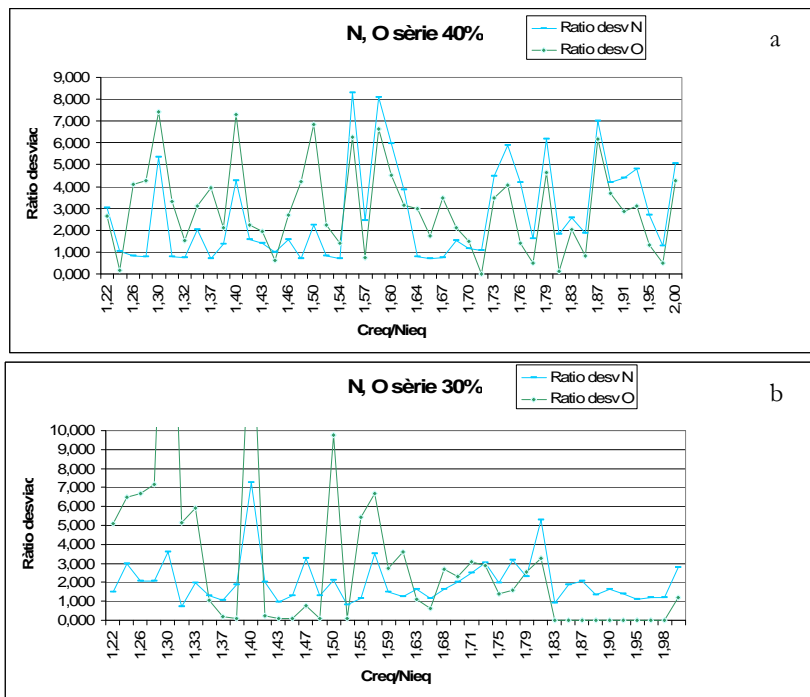
A continuació es realitza una anàlisi i interpretació de la desviació element per element a partir de les dades contingudes a les *taules 3.12 i 3.13*.

#### a) Nitrogen i Oxigen

Ambdós elements presenten  $\varepsilon \gg 1$ , essent aquestes desviacions les més grans en valor absolut, arribant-se a tenir ràtios de desviació fins 8 i en dos casos

puntuals superiors a 10, el que significa que experimentalment se'n pot trobar fins un 800% més de nitrogen o oxigen respecte el que inicialment contenien les varetes.

Tal i com queda representat a la *fig. 3.13*, nitrogen i oxigen presenten la mateixa tendència en quant a la variació de la desviació. Els augments i disminucions en la variació es produeixen anàlogament en les mateixes mostres, el que indica que hi ha un mateix origen per ambdós elements. L'explicació estaria en l'entrada d'aire a la cambra de l'espectròmetre possiblement degut a una deficiència d'aïllament en l'equip. Durant la caracterització microestructural realitzada a les mostres no s'han detectat en cap moment òxids o nitrurs presents a la microestructura, per tant els valors obtinguts experimentalment en l'anàlisi química de la mostra pel nitrogen i l'oxigen no es poden tenir en compte i són conseqüència de la contaminació de la cambra de l'espectròmetre per l'entrada d'aire exterior durant l'anàlisi.



*Fig. 3.13-* Representació gràfica de la ràtio de desviació de nitrogen i oxigen  
(a) Sèrie 40%-(b) Sèrie 30%

## b) Carboni

Només en 5 de les 87 mostres la ràtio de desviació ha estat superior a 1, tal i com queda representat a la *figura 3.14*. Aquest fet puntual es pot explicar per la possible contaminació de la mostra dins el forn durant la seva elaboració degut a partícules de grafit provinent del suport roscat del tungstè. Aquest suport es va degradant fusió rere fusió, i el fet d'haver-lo de manipular cada vegada que s'ha d'extreure el tungstè per afilar-lo, fa que també es puguin alliberar partícules de grafit en el procés d'acoblament i roscat del tungstè.

Tanmateix, la desviació observada es troba en l'interval  $\varepsilon_c = (0.76 - 0.99)$ , essent la mitjana aritmètica dels valors 0.87, el que significa que durant la fusió per arc elèctric es produeix una descarbonització que en promig representa una pèrdua del 13% del carboni inicialment present a les varetes base, però que pot arribar a trobar-se entre un mínim d'un 1% i un màxim del 24%.

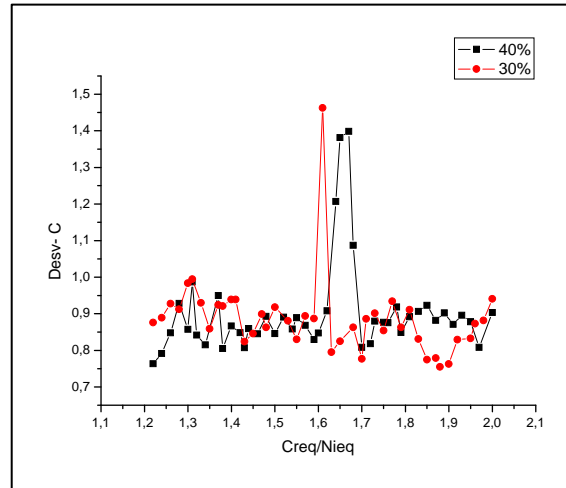


Fig. 3.14- Representació gràfica de la desviació del carboni

És conegut el fet que en augmentar l'energia del procés de fusió i la pressió de vapor de les espècies presents, les pèrdues per vaporització augmenten. De fet, investigadors com Nakao [27] han aprofitat aquest fonament per tal d'eliminar per vaporització carboni, oxigen i nitrogen durant la fusió de varetes d'acer inoxidable i obtenir-ne lingots de material més purs emprant la fusió mitjançant feix d'electrons (EB).

### c) Manganès

La totalitat de les mostres presenta una ràtio de desviació inferior a 1 pel manganès. Els valors es troben en el rang  $\varepsilon_{Mn} = (0.93-0.98)$  amb un valor mitjà de 0.96, el que significa una pèrdua del 4% de promig del manganès present inicialment que pot oscil·lar entre el 2% i el 7%. Analitzant la figura 3.15 s'observa també que a trets generals, la pèrdua de Mn a les mostres de la sèrie del 40% ( $Cr_{eq} + Ni_{eq}$ ) és superior a la pèrdua de Mn a les mostres de la sèrie del 30% ( $Cr_{eq} + Ni_{eq}$ ). Aquest darrer fet es pot explicar perquè les mostres de la sèrie del 40% també contenen inicialment més concentració de Mn (1.68%-1.77%) que les de la sèrie del 30% (1.62%-1.67%), i per tant en haver-hi més concentració, la seva pressió de vapor sigui superior i per tant s'afavoreix una major vaporització d'aquest element.

La pèrdua observada en la concentració de manganès per volatilització d'aquest element durant l'arc elèctric és un fenomen que ha estat observat per diversos autors: Block-Bolten [28] al llarg de l'estudi per trobar un model que

expliqués la vaporització produïda en acers inoxidable soldats mitjançant GTAW, va trobar mitjançant anàlisi espectrogràfica dels fums produïts durant la fusió al llarg de 60 minuts d'inoxidable AISI 308L, que la concentració de manganès a la fase vapor és sempre superior a la del ferro. El diagrama de pressions de vapor respecte la temperatura que incorpora aquesta referència bibliogràfica també deixa constància que el Mn és l'element més volàtil dels components principals dels acers inoxidable. Jenkins [29] mostra les concentracions dels cations presents en els fums obtinguts mitjançant GTAW de material AWS ER308, de manera que  $X_{Mn} > X_{Fe} > X_{Cr} > X_{Ni}$ , demostrant que l'element amb major fracció molar al fum de soldadura és el manganès. En altres procediments de soldadura per arc elèctric com el GMAW, Jenkins [30] assenyala que els estats d'oxidació més probables pel Mn en els fums de soldadura són +2 i +3, i que pel cas dels acers al carboni, el 10% del cations presents al fum corresponen al manganès.

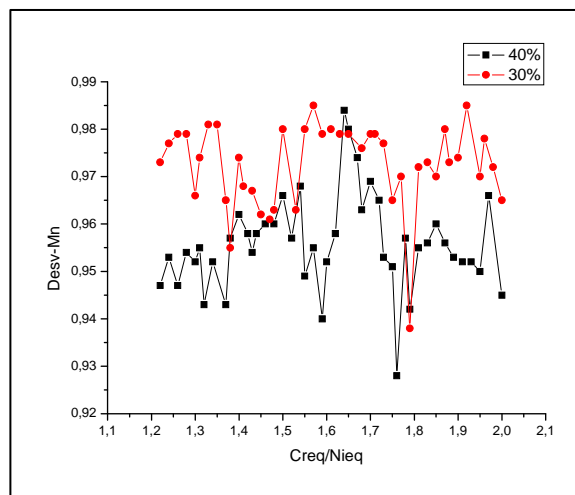


Fig. 3.15- Representació gràfica de la desviació del manganès

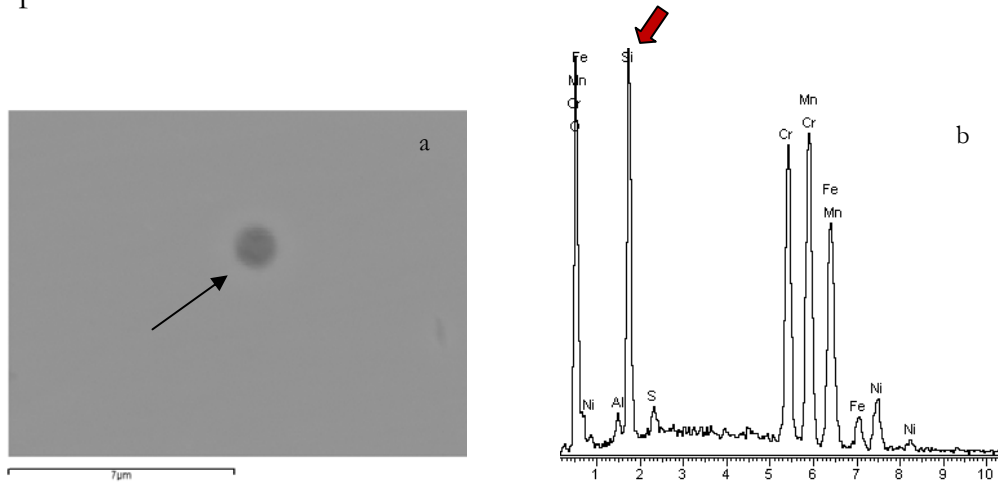
#### d) Silici

A diferència del manganès, el silici presenta en totes les mostres una ràtio de desviació superior a 1.  $\epsilon_{Si} = (1.02-1.19)$ , amb un valor mitjà de 1.08 el que significa un promig del 8% d'augment de la concentració respecte el silici inicial, i que es pot trobar entre el 2% i el 19%.

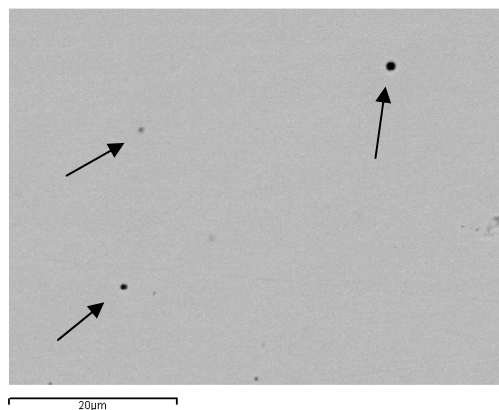
Durant la microanàlisi de tot el ventall de mostres s'han detectat precipitats esfèrics de l'ordre del micròmetre de diàmetre molt rics en silici i amb una mínima contribució d'elements residuals com l'alumini i el sofre (veure figures 3.16 a i b).

Aquest fet podria explicar-se per la segregació del silici durant la solidificació de les mostres.

El fet que en un àrea d'uns 40 x 60 micròmetres del centre de la superfície transversal es puguin detectar per microscòpia de l'ordre de 2- 3 partícules riques en silici, tal i com es mostra a la *figura 3.17*, explica que en fer l'anàlisi per espectroscòpia de masses localment s'obtinguin concentracions de silici superiors a les inicials.



*Fig. 3.16 (a)- Imatge SEM partícula rica en silici; (b)- Microanàlisi EDS partícula*



*Fig 3.17- Imatge SEM distribució partícules riques en silici*

#### e) Crom i Níquel

Són els elements determinants del mode de solidificació i del nivell de ferrita de les mostres. La ràtio de desviació d'aquests elements és la menor en valor absolut observada, tal i com s'il·lustra a les *figures 3.18 a i b*.

Pel cas del crom la ràtio de desviació es troba en l'interval  $\varepsilon_{Cr} = (0.97-1.03)$ , essent la mitjana aritmètica obtinguda per totes les mostres de 0.999, que arrodonint a les dues xifres significatives, seria la unitat 1.00, i que mostraria

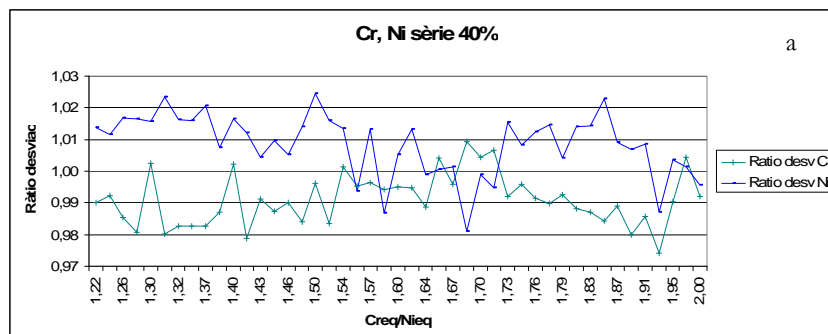
que per aquestes mostres en promig no hi ha variació en la concentració de crom respecte l'inicial. Tanmateix es poden trobar fluctuacions entre un 3% per sota i un 3% per sobre de la inicial.

Pel que respecta al níquel,  $\varepsilon_{Ni} = (0.98- 1.05)$ , essent la mitjana aritmètica 1.01 i que en promig significaria que s'observa un guany de 1% en níquel respecte la composició inicial, tot i que es poden observar valors entre un 2% de pèrdua i un 5% de guany en aquest element.

Analitzant les *figures 3.19 i 3.20* s'observa que les mostres de la sèrie del 40% ( $Cr_{eq} + Ni_{eq}$ ) són les que presenten a trets generals les pèrdues superiors en Cr i Ni, mentre que les mostres de la sèrie del 30% ( $Cr_{eq} + Ni_{eq}$ ) són les que presenten els valors de guany superiors en Cr i Ni.

Si la causa d'aquesta variació fos la volatilització durant l'arc elèctric, seria lògic que com més quantitat hi hagués en la mostra dels elements, majors pèrdues per volatilització es produïssin, i per tant explicaria la tendència observada. L'anàlisi dels fums realitzada per Metrode Products Ltd. per l'elaboració de les fitxes de seguretat del consumibles emprats en aquest estudi com a varetes base (310S94, 312S92 i ER70S-6) [31] mostra com el % en pes dels elements trobats als fums es superior a mesura que l'aliatge conté més concentració d'aquell element.

Autors com Jenkins [29], citat a l'apartat anterior trobà pel cas dels fums GTAW de varetes ER308 que  $X_{Cr} > X_{Ni}$  i Eagar [32] estudiant el crom en els fums GMAW durant la soldadura dels acers inoxidable trobà que el quocient entre % de metall en fase vapor i el % de vapor total era superior pel Cr que pel Ni, fets que corroboren la vaporització d'aquests elements durant l'arc, i que corroboren també el fet que a la major part de mostres, les pèrdues de crom són superiors a les pèrdues de níquel.



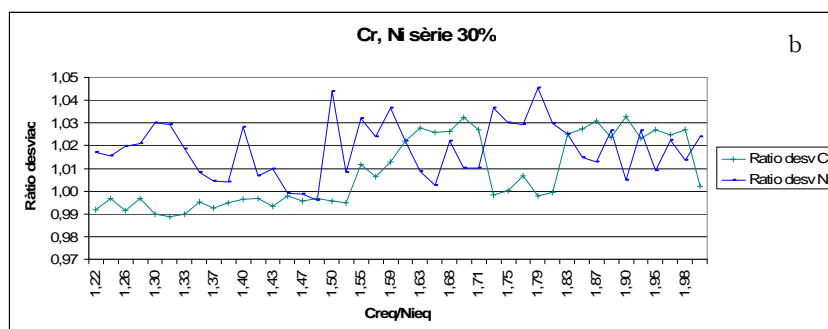


Fig. 3.18- Representació gràfica de la desviació de crom i níquel  
(a) sèrie 40%(b) sèrie 30%

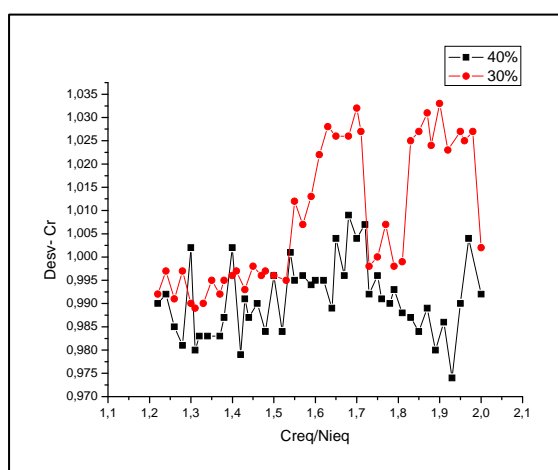


Fig. 3.19- Comparativa desviació de crom per cada sèrie

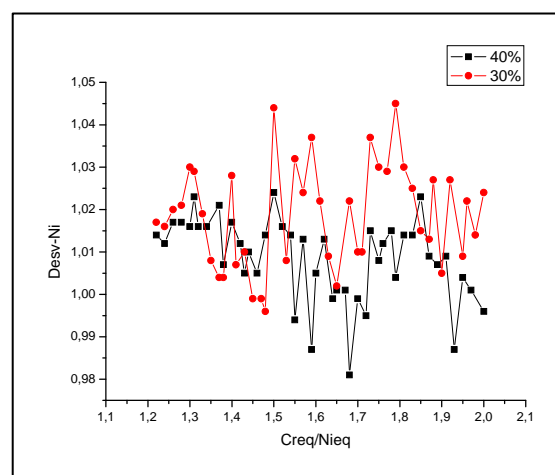


Fig. 3.20- Comparativa desviació de níquel per cada sèrie

## f) Fòsfor

La ràtio de desviació del fòsfor oscil·la entre  $\varepsilon_p = (0.83-1.12)$  i la mitjana aritmètica de tots els valors està en 1.00, el que significa que en promig no hi ha variacions en la concentració de fòsfor, tot i que es poden trobar mostres amb concentració entre un 17% per sota i un 12% per sobre de la concentració inicial de l'element. A les figures 3.21 a i b s'intueix una tendència entre la desviació en la concentració i el mode de solidificació, de manera que les mostres amb modes de solidificació [A], [AF] i en les que coexisteixen [AF] i [FA], presenten en general una  $\varepsilon_p < 1$ , mentre que les mostres amb mode de solidificació [FA], les de major ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  presenten una tendència a  $\varepsilon_p > 1$ .

Durant l'anàlisi microscòpica i la microanàlisi no s'ha detectat la segregació del fòsfor en forma de fosfurs als límit de gra.

La bibliografia [33] confirma la presència del fòsfor en solució sòlida tant en la fase ferrita com en la fase austenita als acers inoxidable, tot i que té preferència per la fase ferrita. Durant la transformació en estat sòlid ( $\delta \rightarrow \gamma$ ),

es produeix un rebuig de l'austenita al fòsfor, de manera que la distribució del fòsfor queda concentrada i segregada en la ferrita adjacent a la interfase  $\delta/\gamma$ . Aquest rebuig es pot explicar per la diferència de difusivitat del fòsfor en aquestes fases [34], essent unes 10 vegades superior la difusivitat en la ferrita que en l'austenita (a 1300°C, D (cm<sup>2</sup>/s) en austenita  $5.66 \times 10^{-9}$ , i en ferrita  $6.61 \times 10^{-8}$ ).

Aquest fet, podria explicar com és que a les mostres on el mode de solidificació és [FA], que són les mostres on té lloc la transformació en estat sòlid ( $\delta \rightarrow \gamma$ ), siguin les mostres on es detecti un augment en la concentració de fòsfor.

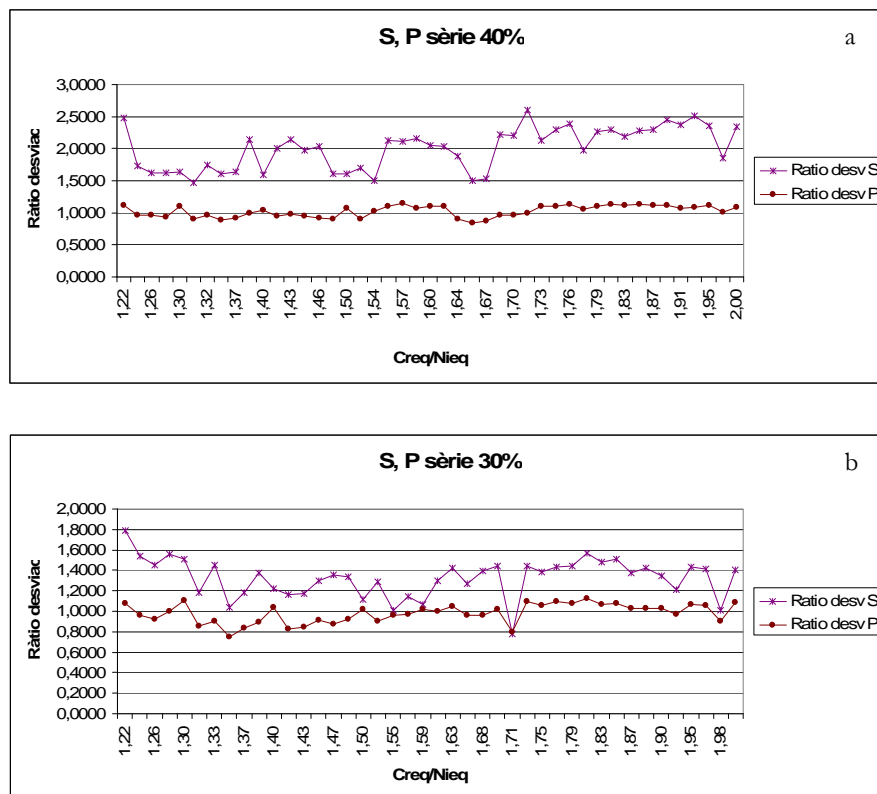


Fig. 3.21-Representació gràfica de la desviació de fòsfor i sofre a) sèrie 40%, b) sèrie 30%

### g) Sofre

El sofre presenta una ràtio de desviació  $> 1$ , tal i com queda palès a les figures 3.21 a i b . El rang de desviació va del 20% al 230% d'augment de concentració respecte el sofre inicial, essent el valor promig per totes les mostres del 68 %.

És conegut l'efecte del *hot cracking* o fissuració en calent provocat pel sofre (i el fòsfor) als acers inoxidable austenítics. Aquest efecte és en part conseqüència de la tendència a la segregació del sofre, que forma sulfurs de baix punt de fusió als límits de gra, així com a la seva elevada difusivitat [35].



Anàlogament al fòsfor, però amb més facilitat degut a la seva major difusivitat, durant la transformació en estat sòlid ( $\delta \rightarrow \gamma$ ), el sofre es segrega a la fase ferrita adjacent a la interfase  $\delta/\gamma$ . Aquest fet és explicable també per la diferència de difusivitat del sofre en aquestes fases [34], essent unes 10 vegades superior la difusivitat en la ferrita que en l'austenita (a 1300°C,  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) en austenita  $9.2 \times 10^{-8}$ , i en ferrita  $5.66 \times 10^{-7}$ ). Així doncs, els valors de ràtio de desviació  $>1$  observats, poden ser explicats per la forta tendència a la segregació i l'acumulació de concentració d'aquest element minoritari, present en forma de sulfurs.

Durant la caracterització microestructural i la microanàlisi de les mostres es va observar en ambdues sèries de mostres i independentment del mode de solidificació, la segregació del sofre en forma de partícules de morfologia esfèrica de diàmetre aproximat entre 1-3  $\mu\text{m}$ , en el que probablement sigui (Mn,Cr)S. A tall d'exemple les figures 3.22 i 3.23 mostren respectivament una micrografia SEM i una microanàlisi EDS que corroboren aquest fet.

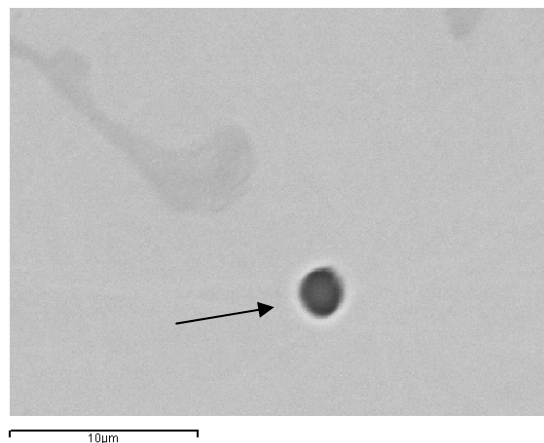


Fig 3.22- Micrografia SEM partícula rica en sofre

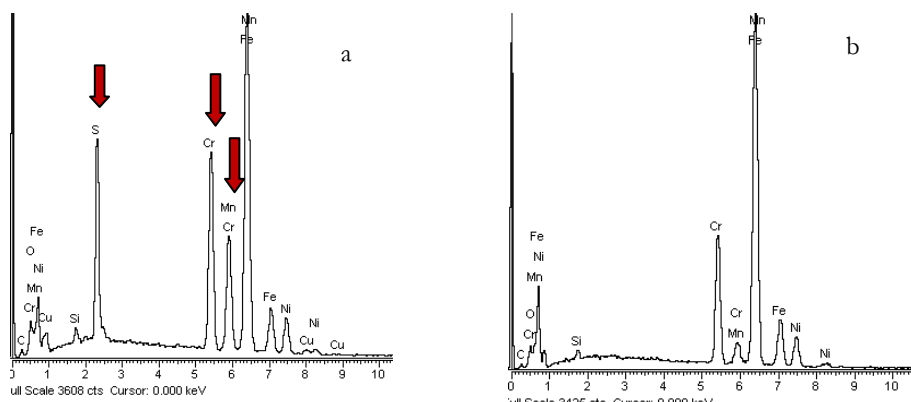


Fig 3.23- Microanàlisi EDS a) partícula- b) matriu

En resum, es pot afirmar que al llarg de la fusió per arc elèctric de les mostres preparades s'han observat :

- a) Pèrdues per vaporització en promig respecte la composició inicial d'un 13% de carboni i d'un 4% de manganès.
- b) Segregacions durant la solidificació dels elements silici i sofre.
- c) Crom, níquel i fòsfor no experimenten pràcticament variació en la seva composició.

El fet que crom i níquel experimentin una variació tan mínima i que alhora siguin els elements químics determinants en el mode de solidificació i en el nivell de ferrita de les mostres permet concloure que els resultats que s'obtenen posteriorment tant pel que fa a nivell de ferrita com a microestructura de les mostres experimentalment dissenyades es correspondran a les ràtios de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  de les mostres inicialment dissenyades.

Tal i com s'extreu de les *taules 2.5 i 2.6*, el rang de composicions inicials de carboni i de manganès és el següent:  $[C]= 0.095-0.102\%$  i  $[Mn]= 1.62-1.77\%$  i considerant el pes relatiu que carboni i manganès tenen en el càlcul del  $Ni_{eq}$  (expressions de Hammar & Svensson [36], *eqs. 1.1a-b*),  $Ni_{eq} = Ni + 0.31 Mn + 22 C + 14.2 N$ , es pot veure que una reducció del 13% en la baixa composició del carboni i una disminució d'un 4% de manganès ponderat amb un 0.31, continuen mantenint els valors de  $Ni_{eq}$  pràcticament inalterables dins el rang de composicions dels inoxidable austenítics i per tant es pot concloure que la vaporització inherent al procediment de preparació no ha d'influir en els resultats relatius a modes de solidificació i nivell de ferrita. Aquest fet hauria de ser comprovat en el cas que la preparació es realitzés amb un procés de fusió més energètic que el GTAW, donat que si la fusió es realitzés amb feix d'electrons (EBW), làser (LBW) o arc submergit (SAW) la calor aportada o *heat input* és substancialment superior i les pèrdues per volatilització podrien ser molt més elevades.

La segregació observada de silici no és preocupant, donat que no segresta elements principals i el silici no és contemplat per Hammar i Svensson [36] com a element austenititzant o ferrititzant. El mateix succeeix amb el sofre, tanmateix la segregació d'aquest element va acompanyada d'un segrest de manganès (element austenititzant) i de crom (element ferrititzant) en la matriu. El fet que inicialment la concentració de sofre es mantingui molt baixa, entre 0.0018% i 0.0052% (*taules 2.5 i 2.6*) en tot el rang de mostres fa que la possible disminució d'elements principals sigui també molt reduïda.

Alguns investigadors com Hull [37] i DeLong [38] van observar també lleugeres pèrdues en el nivell de C, Cr, Ni, Mn i Mo que van considerar negligibles i que van estimar que no afectarien en més de 0.5 FN el nivell de ferrita  $\delta$ .

### 3.1.3.2. Error associat a l'espectròmetre

L'espectròmetre emprat en aquest estudi i descrit al capítol anterior, disposa de diferents programes d'anàlisi (pel cas dels acers inoxidable: FE-30, FE-31 i FE-33) que es seleccionen en funció del contingut dels elements majoritaris de la mostra a analitzar. El procediment en l'ús de l'equip és el de fer diàriament una anàlisi sobre un patró de composició certificada (BS07D), i el de constatar si la composició obtinguda en analitzar la mostra patró està dins els valors mínims i màxims permesos per cada element. En cas que algun dels valors sortís del rang, es procediria de nou al calibratge l'equip. Aquest control es realitza sistemàticament cada dia en iniciar-se l'ús de l'espectròmetre, i per defecte es realitza sempre emprant el programa d'anàlisi FE-33.

Els programes emprats per l'anàlisi de les mostres del present estudi foren els FE-30 i FE-31, per tant la incertesa dels valors obtinguts en els nostres resultats degut a l'espectròmetre no serà estrictament la obtinguda en analitzar els resultats del programa FE-33, però si pot ser orientatiu i servir com a guia de la incertesa en les mesures obtingudes.

S'han pres les dades de les 27 anàlisis realitzades a la mostra patró BS07D durant el mes de novembre del 2007, data en la que es varen analitzar les mostres corresponents a aquest estudi, i es presenta a la *taula 3.14* la desviació estàndard absoluta obtinguda per cada element.

*Taula 3.14-* Desviació estàndard composicions espectròmetre

Element	Desviació estàndard (FE-33)
C	0.0012
Mn	0.013
Si	0.0177
S	0.0009
P	0.0011
Cr	0.08
Ni	0.08

Prenent com a guia aquestes desviacions estàndard obtingudes amb el programa FE-33, i aplicant-les sobre les composicions químiques experimentals obtingudes amb els programes FE-30 i FE-31, es calculen les ràtios de desviació màxima i mínima per cada element i cada sèrie de mostres i es comparen amb els trobats experimentalment a la *taula 3.15*.

Taula 3.15- Comparativa entre ràtios de desviació experimentals i ràtios de desviació derivats de l'error del espectròmetre.

Element		Interval (min, màx) Sèrie 30% ( $Cr_{eq} + Ni_{eq}$ )	Interval (min, màx) Sèrie 40% ( $Cr_{eq} + Ni_{eq}$ )
C	$\varepsilon -$	(0.742, 1.450)	(0.751, 1.387)
	$\varepsilon \text{ exp}$	(0.755, 1.463)	(0.763, 1.399)
	$\varepsilon +$	(0.767, 1.475)	(0.775, 1.410)
Mn	$\varepsilon -$	(0.93, 0.98)	(0.92, 0.98)
	$\varepsilon \text{ exp}$	(0.94, 0.98)	(0.93, 0.98)
	$\varepsilon +$	(0.95, 0.99)	(0.94, 0.99)
Si	$\varepsilon -$	(0.99, 1.16)	(0.99, 1.15)
	$\varepsilon \text{ exp}$	(1.02, 1.19)	(1.03, 1.19)
	$\varepsilon +$	(1.05, 1.22)	(1.07, 1.23)
S	$\varepsilon -$	(0.586, 1.626)	(1.119, 2.205)
	$\varepsilon \text{ exp}$	(0.780, 1.792)	(1.463, 2.605)
	$\varepsilon +$	(0.974, 1.957)	(1.753, 3.010)
P	$\varepsilon -$	(0.680, 1.060)	(0.786, 1.082)
	$\varepsilon \text{ exp}$	(0.755, 1.122)	(0.848, 1.143)
	$\varepsilon +$	(0.829, 1.184)	(0.910, 1.205)
Cr	$\varepsilon -$	(0.98, 1.03)	(0.97, 1.01)
	$\varepsilon \text{ exp}$	(0.99, 1.03)	(0.97, 1.01)
	$\varepsilon +$	(0.99, 1.04)	(0.98, 1.01)
Ni	$\varepsilon -$	(0.99, 1.03)	(0.97, 1.02)
	$\varepsilon \text{ exp}$	(1.00, 1.04)	(0.98, 1.02)
	$\varepsilon +$	(1.00, 1.06)	(0.99, 1.03)

Com es pot comprovar comparant les ràtios de les desviacions, el possible error associat a l'espectròmetre no influeix en la tendència de les ràtios analitzades al sots-apartat anterior.

## 3.2. Caracterització de les mostres

A continuació es presenten els resultats obtinguts tant en la determinació de la ferrita  $\delta$  com en la caracterització microestructural de les mostres. Donat que els objectius principals d'aquesta recerca són la modelització matemàtica del nivell de ferrita i l'estudi de la ràtio crítica  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  en la transició entre els modes de solidificació [AF] i [FA], els resultats que segueixen a continuació seran els que permetran respondre aquests objectius.

### 3.2.1. Determinació experimental del nivell de ferrita $\delta$ i predicció mitjançant modelització matemàtica

La determinació experimental del contingut de ferrita a la superfície transversal de les 87 mostres (45 mostres de la sèrie  $Cr_{eq}+Ni_{eq}=40\%$  i 42 mostres de la sèrie  $Cr_{eq}+Ni_{eq}=30\%$ ) s'ha realitzat d'acord amb el procediment i equipaments detallats anteriorment.

Respecte el nombre de lectures realitzades, la superfície transversal de cada mostra ha quedat descrita amb un mínim de 250 valors i les superfícies superior i inferior amb 20 lectures cadascuna.

L'*annex 3* inclou els mapes amb totes les lectures experimentals del contingut de ferrita mesurat a les superfícies transversals – superior, central i inferior- (*figura 2.2-b*), així com les superfícies superior i inferior de les mostres (*figura 2.2-a*).

Per l'anàlisi de les dades de la superfície transversal, es va decidir dividir-la en 3 zones tal i com es mostra a la *figura 3.24*. La zona transversal inferior inclouria les caselles de la graella en contacte amb el gresol de coure, la zona transversal superior inclouria les caselles de material que havien estat en contacte amb l'atmosfera inert d'argó durant la fusió, i la zona transversal central inclouria les 12 caselles centrals (4 columnes x 3 files) que no han estat en contacte directe ni amb el gresol refrigerat ni amb l'argó. Aquestes divisions en la mostra han resultat coherents amb la configuració cristal·lina observada durant la caracterització microestructural detallada més endavant a l'apartat 3.2.2, donat que la velocitat local de refredament i la direcció d'evacuació de la calor durant la solidificació han mostrat diferències en quant a direccionalitat i ramificació de les dendrites de ferrita de manera diferenciada en aquestes zones.

Dels 5 valors de FN mesurats a cada casella o cel·la, el ferritoscopi n'extreia el valor promig. Dels 12 valors promig de cada cel·la per cada zona, se n'ha determinat el valor promig de la zona, de manera que la secció transversal de cada mostra quedava determinada per 3 valors : el valor promig de FN a la zona transversal superior en contacte amb l'argó, el valor promig de la zona transversal central o interior i el valor de FN promig per la zona transversal inferior en contacte amb el gresol de coure refrigerat.

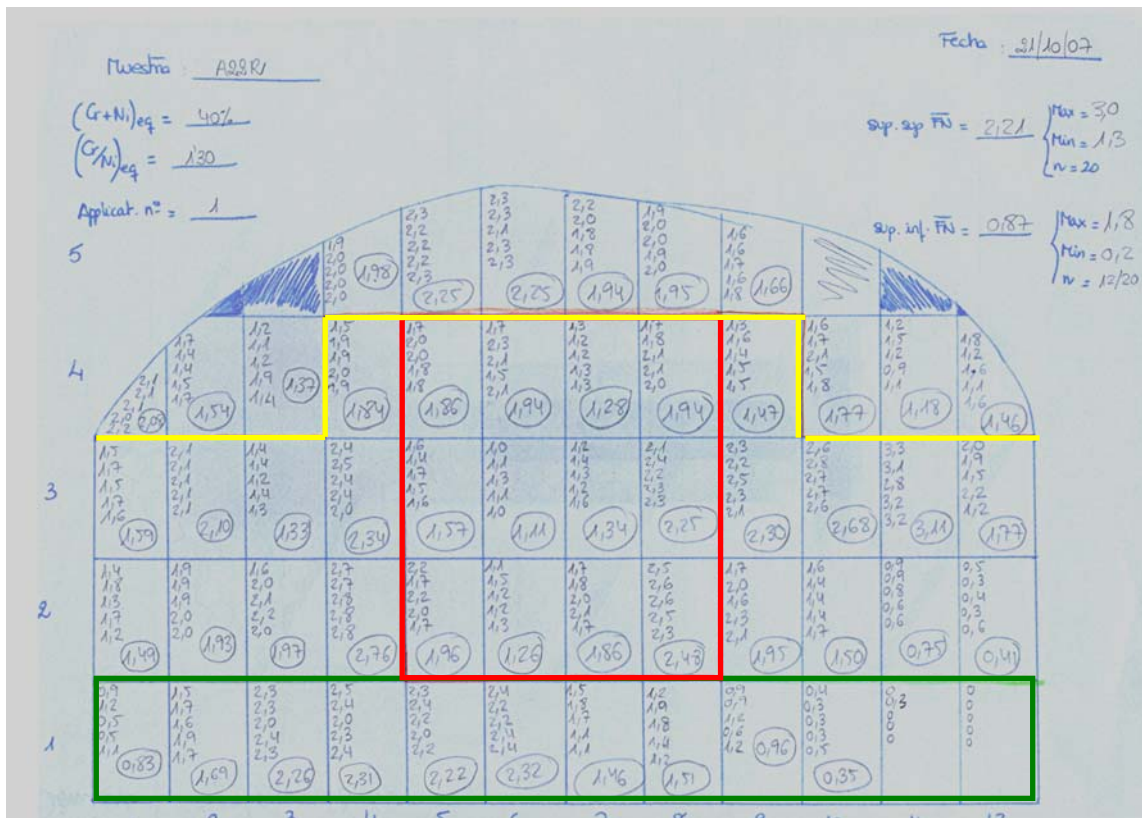


Fig. 3.24- Exemple de mapa de ferrita (mostra A22R)

A partir de les dades dels mapes de ferrita de l'annex 3, s'ha preparat una animació que mostra gràficament el nivell de FN promig de cada cel·la transversal central per cada mostra preparada, de manera que es visualitzen alhora els nivells de ferrita per la mateixa ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  en ambdues sèries de mostres. L'annex 5 mostra una selecció d'imatges de l'animació.

L'annex 4 recull les taules amb els valors promig de FN de cada zona per ambdues sèries de mostres, i la figura 3.25 mostra la representació gràfica de les dades del citat annex.

A la figura 3.25 queda palès que el nivell de ferrita a les mostres respecte la composició ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ) matemàticament sembla seguir un comportament polinòmic de 2n grau per cada sèrie.

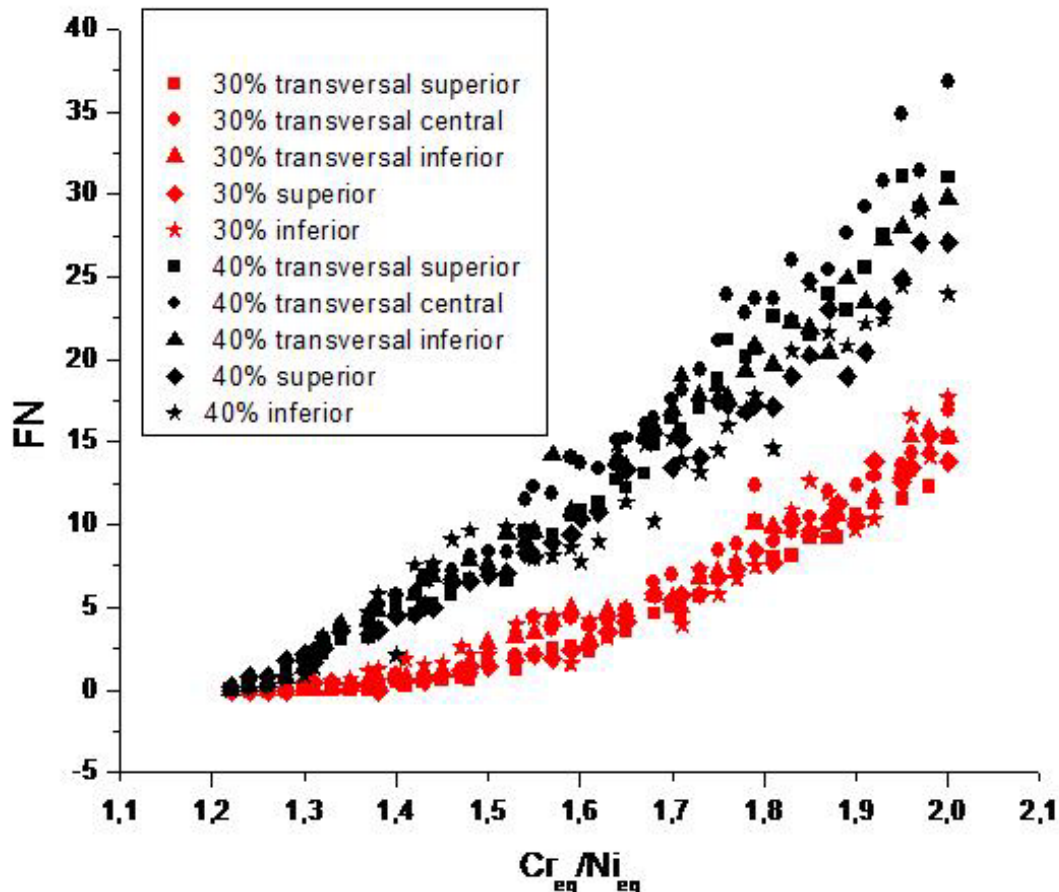


Fig. 3.25- Representació del promig de FN de cada zona d'anàlisi respecte la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$

Arribats a aquest punt es van valorar diverses opcions :

- Aproximar matemàticament amb una única funció les dades corresponents a les 5 zones de la mostra, i obtenir així una única funció per cada sèrie de mostres.
- Aproximar matemàticament cada sèrie amb 5 funcions diferents.
- Aproximar matemàticament únicament les dades obtingudes per la zona transversal central o interior de la mostra.**

Es va decidir aquesta darrera opció per diferents raons:

- Les superfícies superior i inferior mostren rugositat i curvatura, així per pròpia limitació de la tècnica de mesura, que requereix superfície plana, les lectures obtingues en aquestes superfícies poden presentar lectures errònies.

- Les superfícies transversals superior i especialment la inferior en contacte amb el coure refrigerat són sotmeses a velocitats de refredament extremes no representatives de les condicions en les que es troba el metall dipositat en una soldadura GTAW convencional. En segon lloc, i pel que fa referència també a la limitacions de la tècnica (efecte de vora), les lectures que es realitzen a menys de 10 mm del límit de la mostra poden donar lectures inferiors al valor real, per tant no és aconsellable prendre aquests valors de FN com a base per una modelització.
- La velocitat de refredament de la zona central o interior de les mostres calculada anteriorment, demostra que la velocitat de refredament obtinguda al centre és coherent amb el rang de valors obtinguts per altres autors en l'estudi de les velocitats de refredament de soldadures per arc elèctric, per tant es pot concloure que la zona central de la secció transversal de la mostra és la que ens representa de manera més fidel el material dipositat en una soldadura GTAW convencional.

Així doncs, la *figura 3.26* representa els valors de ferrita FN a la zona transversal central respecte la ràtio ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ) per cadascuna de les sèries de mostres. Analitzant la figura s'observen les següents tendències :

- Per un valor constant de ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ), a mesura que augmenta el valor de ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ), augmenta el nivell de ferrita.
- A major nivell d'aliatge ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ), la detecció de ferrita es produeix a menors ràtios  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ .
- Per assolir un determinat valor de ferrita, com major sigui el nivell d'aliatge ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ) menor haurà de ser el valor de la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ .
- Per un valor constant de la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ , com menor sigui el nivell d'aliatge ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ), menor valor de ferrita s'obtindrà.
- La variació del nivell de ferrita en funció de la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  segueix matemàticament per cada sèrie ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ) una tendència polinòmica de 2n grau.



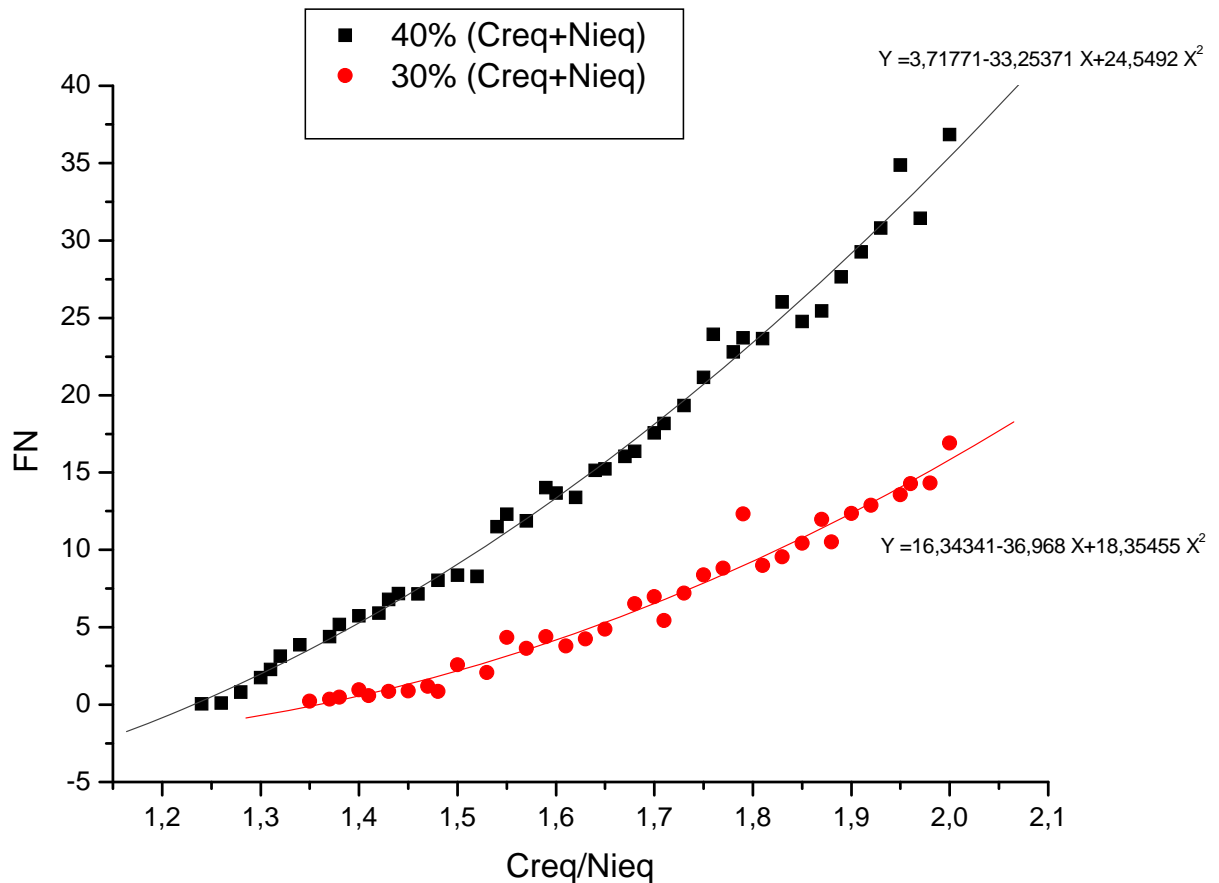


Figura 3.26- Representació FN zona transversal central vs  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  i ajust matemàtic

Es procedeix a aproximar cada sèrie de dades de la figura 3.26 pel mètode dels mínims quadrats, obtenint-ne per cada sèrie una funció polinòmica de 2n grau, geomètricament representada en 2D com a una paràbola. Els resultats de l'aproximació es mostren numèricament a la taula 3.16 i gràficament a la figura 3.26.

Taula 3.16- Coeficients ajust funcions polinòmiques de 2n grau

$y = a + b*x + c*x^2$ , essent $y = FN$ i $x = Cr_{eq}/Ni_{eq}$				
Sèrie	a	b	c	R <sup>2</sup>
30%	16,34	-36,97	18,35	0,97
40%	3,72	-33,25	24,55	0,99

En fer aquest ajust només s'han tingut en compte aquelles mostres on  $FN > 0$ . No es consideren les mostres on la  $FN = 0$ , és a dir aquelles on no hi ha suficient ferrita com perquè el ferritoscopi la detecti.

Tal i com es pot observar, els coeficients de regressió indiquen un molt bon ajust entre les dades experimentals i les aproximacions a una funció polinòmica de 2n grau.

Fins recentment a la bibliografia consultada, ningú havia publicat resultats que mostressin un comportament de la FN aproximat a una funció polinòmica de 2n grau vers la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ . Tanmateix al 2007, TD Anderson publica *The influence of molybdenum on stainless steel weld microstructures* [39], utilitzant la mateixa tècnica de fusió de botons, però sense seguir l'estandard ASTM E1306 per la preparació.

Entre els seus resultats l'autor mostra el gràfic d'una paràbola amb un coeficient de correlació inferior ( $R^2=0.88$ ) als trobats en el present treball. La possible explicació a aquest fet és que l'autor ha correlacionat dades de mostres amb diferents  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$ . A l'article l'autor no fa referència a la zona on s'han fet les mesures de FN ni tampoc dóna dades sobre la velocitat de refredament, i utilitza el  $Cr_{eq}$  proposat per WRC-1992.

Treballant sobre aquest article es van traduir els equivalents WRC-1992 a equivalents H&S, es van determinar els valors de  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  de cada mostra i es va constatar que no hi havia dues mostres amb el mateix valor de  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$ , per tant es va intentar agrupar les dades per valors semblants de  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  de manera aproximada, però malauradament en molts casos els rangs contenien molt pocs punts i en altres es va deduir que les velocitats de refredament de les mostres de l'autor havien de ser diferents a les del present estudi, donat que per valors semblants de  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  i de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  els nivells de FN eren diferents als obtinguts en el present estudi.

Cal fer notar, que tant en l'aproximació de les dades a funcions polinòmiques de segon grau, com en la modelització que es realitza en subsegüents apartats, únicament es consideraran dues xifres significatives, fet que ve condicionat per les xifres significatives de les variables de partida (FN i  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ). Pel que fa a  $Cr_{eq}$  i a  $Ni_{eq}$  són calculats segons les expressions de H&S [36] (*eqs. 1.1a-b*) a partir de les composicions químiques corresponents, essent les composicions químiques dels elements crom i níquel les que presenten el menor nombre de xifres significatives (dues). Pel que fa al nivell de ferrita  $\delta$ , les mesures individuals realitzades amb el ferritoscopi mostren una xifra decimal, tanmateix, tal i com s'ha detallat anteriorment, es pren el valor experimental de FN com el valor promig d'un grup de cel·les, el valor de cadascuna de les quals és també el promig de lectures individuals. S'ha considerat convenient seguir el criteri d'emprar dues xifres decimals en la manipulació algebraica del valor de FN per tal de minimitzar l'error acumulatiu que es pot cometre en realitzar càlculs, tot i que es reconeix que actualment no té sentit físic emprar més d'un decimal. En referència a aquesta afirmació, l'estandard AWS A4.2 [40] recomana en informar de mesures de FN arrodonir al següent nombre enter per valors superiors a 25 FN, arrodonir en  $\pm 0.5$  per valors de FN entre 5 i 25 FN i arrodonir en  $\pm 0.1$  per valors inferiors a 5 FN.

### 3.2.1.1. Modelització matemàtica : Expressió general del nivell de ferrita $\delta$ en funció de la composició química.

S'ha pogut comprovar que la funció polinòmica de 2n grau permet un bon ajust entre les dades experimentals de FN i  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ . Tanmateix el nivell de ferrita no depèn exclusivament de la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ , donat que ha quedat palesa també la influència en el nivell de ferrita de la quantitat d'aliatge de la mostra, representada per la variable  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$ .

En aquest estudi es planteja l'objectiu de trobar una expressió analítica general que ens permeti modelitzar aquests resultats experimentals i predir el valor de FN d'una mostra inoxidable austenítica, únicament a partir de la seva composició química.

Es defineixen les variables (*equacions 3.29*) i es planteja una expressió general de manera que la relació entre les variables  $y$  i  $x$  sigui de tipus polinòmic de 2n grau, i que els coeficients de  $x$  siguin alhora funcions de la variable  $z$ , tal i com es detalla a les *equacions 3.30*.

$$\begin{aligned} FN &= y \\ Cr_{eq}/Ni_{eq} &= x \\ (Cr_{eq}+Ni_{eq}) &= z \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} y &= a + b x + c x^2 \\ a &= f(z), b = g(z), c = h(z) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Les condicions de contorn són les següents :

- $y > 0$  : presència de ferrita
- $1.22 < x < 2.00$  : condició dels inoxidables austenítics
- $0.2 < z < 0.5$  : condició dels inoxidables austenítics

El problema consisteix a trobar les funcions  $f(z)$ ,  $g(z)$ ,  $h(z)$  que relacionen la variació dels coeficients de l'expressió del polinomi respecte la variable  $z$ .

Coneguts els valors dels coeficients per  $z = 0.3$  (sèrie del 30%) i  $z = 0.4$  (sèrie del 40%), (veure *taula 3.16*) es suposa una variació lineal dels valors dels coeficients (*equacions 3.31, 3.32 i 3.33*).

$$f(z) = a = \alpha + \beta \cdot z \quad (3.31)$$

$$g(z) = b = \alpha' + \beta' \cdot z \quad (3.32)$$

$$h(z) = c = \alpha'' + \beta'' \cdot z \quad (3.33)$$

Substituint els parells de valors coneguts  $(a, z)$  de la *taula 3.16* a l'*equació 3.31*, resulta un sistema de 2 equacions amb 2 incògnites  $(\alpha, \beta)$ , compatible determinat. Es realitza el mateix procés amb els parells de valors  $(b, z)$  a l'

equació 3.32 i  $(c, z)$  a l'equació 3.33, de manera que en resoldre els 2 sistemes de 2 equacions amb 2 incògnites cadascun, s'obtenen els valors restants  $(\alpha', \beta')$  i  $(\alpha'', \beta'')$ .

Reescrivint les equacions 3.31, 3.32 i 3.33 introduint-hi els coeficients calculats, s'obtenen les expressions 3.34, 3.35 i 3.36.

$$a = 54.22 - 126.26 z \quad (3.34)$$

$$b = -48.11 + 37.14 z \quad (3.35)$$

$$c = -0.23 + 61.95 z \quad (3.36)$$

Substituint aquestes expressions dels coeficients en funció de la variable  $z$  a l'expressió general (eq. 3.30) inicialment plantejada s'obté  $y$  com a funció dependent de les variables  $x$  i  $z$ .

$$y = 54.22 - 126.26 z + (-48.11 + 37.14z)x + (-0.23 + 61.95z)x^2 \quad (3.37)$$

Reescrivint l'expressió 3.37 desferint el canvi de variables i emprant les variables físiques, s'obté l'expressió 3.38.

$$\begin{aligned} \text{FN} = & 54.22 - 126.26(\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}}) + \\ & [-48.11 + 37.14(\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}})] (\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}) + \\ & [-0.23 + 61.95(\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}})] (\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}})^2 \end{aligned} \quad (3.38)$$

L'expressió analítica general 3.38 permet determinar el valor de FN únicament a partir de conèixer la composició química del material.

#### a) Representacions gràfiques

L'expressió general trobada (eq. 3.38) mostra que la funció que descriu el nivell de ferrita depèn de dues variables, de la ràtio  $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$  i del nivell d'aliatge  $(\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}})$ .

Per totes aquelles sèries de mostres on es mantingui constant el nivell d'aliatge  $(\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}})$ , s'observarà que el nivell de ferrita seguirà el comportament descrit per una funció polinòmica de 2n grau respecte la ràtio  $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ , i que per aquelles sèries de mostres on la ràtio  $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$  es mantingui constant, s'observarà que el nivell de ferrita tindrà una variació lineal i directament proporcional al nivell d'aliatge  $(\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}})$ .

Les figures 3.27-(a), (b) i (c) il·lustren gràficament la funció general (eq. 3.38) en 3D per diferents rangs de valors de les variables. La figura 3.27(c) representa la funció en el domini estrictament marcat per les condicions de contorn del sistema definides anteriorment [ $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}} = (1.22, 2.00)$  i  $(\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}}) = (0.20, 0.50)$ ].

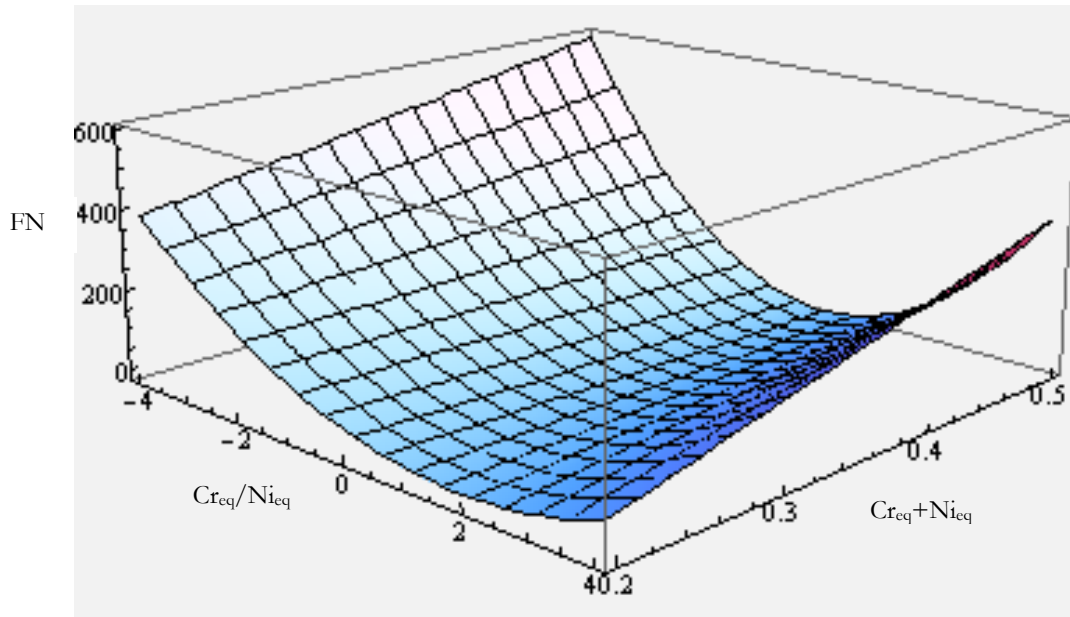


Fig. 3.27-(a)- Representació del nivell de FN pel rang de valors  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = (-4, 4)$  i  $(Cr_{eq}+Ni_{eq}) = (0.20, 0.50)$

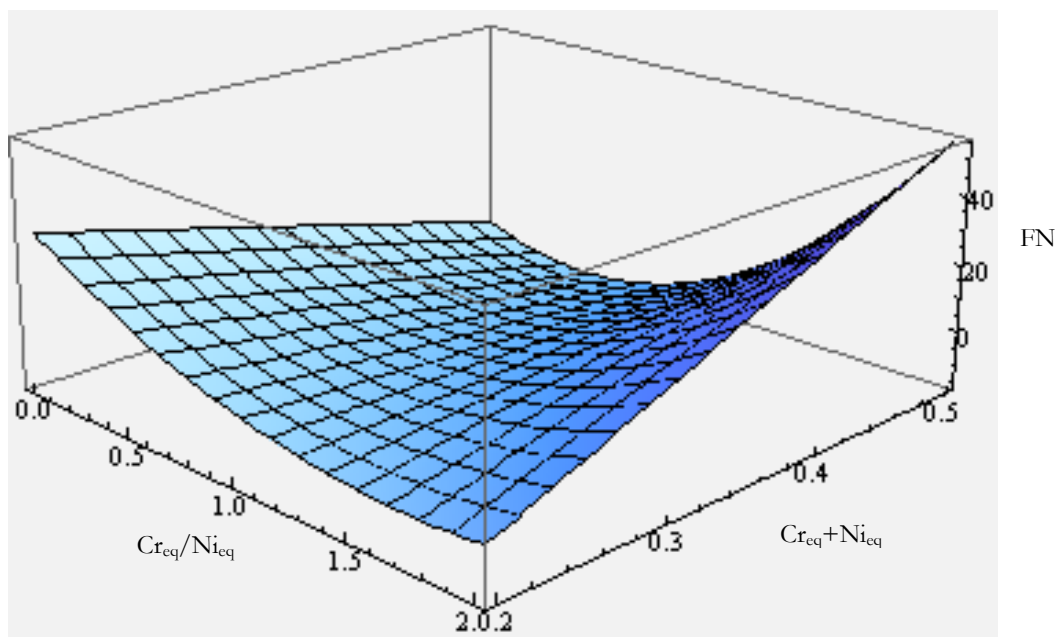


Fig. 3.27-(b)- Representació del nivell de FN pel rang de valors  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = (0, 2)$  i  $(Cr_{eq}+Ni_{eq}) = (0.20, 0.50)$

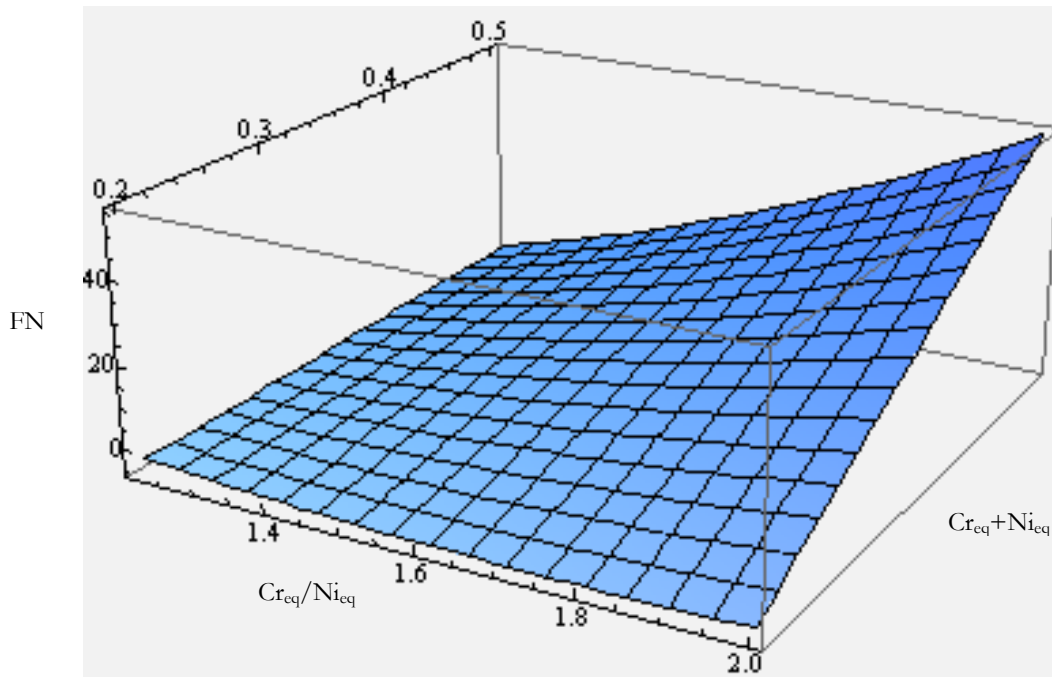


Fig. 3.27-(c)- Representació del nivell de FN pel rang de valors  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = (1.22, 2.00)$  i  $(Cr_{eq}+Ni_{eq}) = (0.20, 0.50)$

La *figura 3.28* representa la variació de FN en funció de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  per diferents nivells d'aliatge ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ) constant en tot el domini dels  $\mathcal{R}$ . La família de paràboles representades s'han obtingut a partir de l'expressió 3.38 i es resumeixen a la *taula 3.17*.

Analitzant aquesta figura, es pot observar com les paràboles presenten punts en comú i com es pot establir una relació entre els punts de tall amb l'eix X ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ) i el valor de  $z$  ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ). Es decideix per tant caracteritzar amb més detall l'expressió matemàtica trobada (eq. 3.38). L'*annex 6* recull la caracterització matemàtica de la funció, incloent-hi entre altres el càlcul dels punts invariants, el desenvolupament de les expressions dels punts de tall de la funció amb l'eix X i la determinació i naturalesa dels punts crítics de la funció.

Taula 3.17- Expressions de FN vs  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  per diferents valors constants de ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ )

$Cr_{eq}+Ni_{eq}$	$z$	Expressió analítica ( $y = FN, x = Cr_{eq}/Ni_{eq}$ )
20%	0.20	$y = 28.97 - 40.68 x + 12.16 x^2$
25%	0.25	$y = 22.66 - 38.82 x + 15.26 x^2$
35%	0.35	$y = 10.03 - 35.11 x + 21.45 x^2$
45%	0.45	$y = -2.59 - 31.40 x + 27.65 x^2$
50%	0.50	$y = -8.91 - 29.54 x + 30.74 x^2$

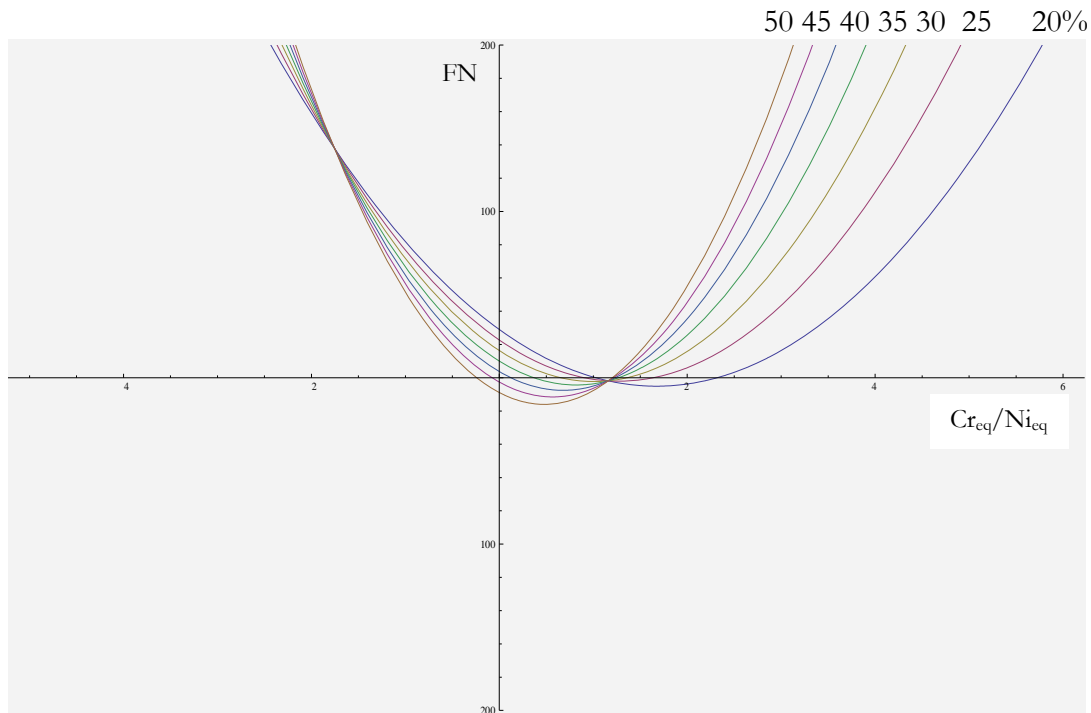


Fig. 3.28- Representació del nivell de FN vs  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  per valors constants de  $(Cr_{eq} + Ni_{eq})$

b) Valor  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  mínim en el disseny d'aliatges

Quan es desitgi preparar un aliatge d'estructura austenítica sense presència de ferrita (o amb la presència mínima sota el llindar de sensibilitat del ferritoscopi), s'haurà de comprovar que la concentració de  $Cr_{eq}$  i de  $Ni_{eq}$  que es volen incloure per formar part del nou aliatge, no superen el valor crític  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  de detecció de ferrita pel  $(Cr_{eq} + Ni_{eq})$  incorporat.

A l'annex 6 partint de l'eq. 3.38 es determina l'expressió matemàtica general del punt de tall de la funció polinòmica amb l'eix X (eq. a6.1).

$$x = \frac{48.11 - 37.14 \cdot z + \sqrt{2364.45 - 17125.49 \cdot z + 32666.61 \cdot z^2}}{123.90 \cdot z - 0.46} \quad (a6.1)$$

Aquesta expressió permet calcular per qualsevol valor de  $Cr_{eq} + Ni_{eq}$  ( $z$ ), el valor mínim de la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  ( $x$ ) a partir de la qual a la mostra es detectaria ferrita. Aquest fet permetria disposar d'un paràmetre clau en el disseny d'aliatges.

Per exemple, per un aliatge del 20% ( $Cr_{eq} + Ni_{eq}$ ) la ràtio mínima  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  que s'hauria d'incloure en l'aliatge per tal de detectar ferrita hauria de ser de 2.32, mentre que per un aliatge del 50% ( $Cr_{eq} + Ni_{eq}$ ) la ràtio mínima  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  està en 1.20.

El fet experimental que a mesura que el nivell d'aliatge augmenta, la detecció de ferrita es produeix a menors ràtios  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  ha quedat palès al recull de dades dels *annexes 3 i 4*, així com a les *figures 3.25 i 3.26*. Així mateix l'expressió matemàtica *a6.1* recull i reflecteix aquest fet experimental.

c) Valor  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  mínim en el disseny d'aliatges

L'expressió general obtinguda permet fixar com a constant el valor de la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  i trobar l'expressió de FN respecte  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  per cada valor constant de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ . Es tracta de relacions lineals donat que com a premissa en el desenvolupament de l'expressió *3.38* els coeficients de la relació polinòmica s'han suposat funció lineal de  $Cr_{eq}+Ni_{eq}$  (*eqs. 3.31, 3.32 i 3.33*).

L'*annex 6* inclou el detall de les expressions FN vs  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  per diferents valors fixats de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  entre 1.22 i 2.00, així com les seves representacions gràfiques.

A partir del punt de tall d'aquestes expressions lineals amb l'eix Z es pot obtenir per un valor de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  constant quin ha de ser el valor mínim de  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  a partir del qual a l'aliatge es pot detectar ferrita, fet que també resultaria útil en el disseny d'aliatges inoxidable austenítics.

A partir dels gràfics i càlculs de l'*annex 6* es pot concloure que a mesura que augmenta el valor de  $x$  ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ), el punt de tall de les rectes amb l'eix Z és un valor menor, el que significa que per detectar ferrita a les mostres, com menor sigui el valor de  $(Cr_{eq}/Ni_{eq})$ , més alt haurà de ser el valor de  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  i viceversa. Conclusió a la que també s'havia arribat analitzant les dades dels *annexes 3 i 4* i les *figures 3.25 i 3.26*.

A tall d'exemple es fan constar alguns valors lliars calculats. Per una ràtio constant  $(Cr_{eq}/Ni_{eq})$  de 1.22 el valor lliar de  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  per detectar ferrita haurà de ser superior al 43%, mentre que per una ràtio de 2.00 el valor lliar només ha de ser superior al 22%.

### 3.2.1.2. Validació de la funció polinòmica general

Per tal de validar la funció polinòmica general obtinguda per la determinació de la FN de les mostres inoxidable austenítiques, hi hauria dues alternatives:

- a) Preparar noves sèries de mostres amb diferents valors de  $x$  ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ) del rang dels inoxidable austenítics (0.20-0.50), mesurar els valors de FN a la seva superfície transversal i verificar si la representació experimental de la FN vs  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  s'ajusta a la predicció de la funció polinòmica general pel valor de  $x$  concret de la sèrie preparada. Aquesta possibilitat es contempla com una futura ampliació d'aquest treball realitzat.



- b) Buscar el màxim de dades experimentals contrastades d'altres autors a la bibliografia, que aportin informació de la composició química i de la FN de mostres soldades. Es calcularien els valors de  $Cr_{eq}$  i  $Ni_{eq}$  (H&S) i es comprovaria si la FN experimental que aporten els autors s'ajusta als valors predits per la funció general proposada en aquest estudi. Aquesta és l'opció triada en aquest estudi.

Es realitza la validació de la funció general 3.38 a partir de la base de dades del Welding Research Council (WRC) [41], que és la que va servir com a base de dades per establir l'internacionalment reconegut diagrama WRC-1992 vigent en diferents codis (ASME II, ASME III) encara a data d'avui, i la base de dades que també emprà Vitek al 2000 per a l'establiment de la xarxa neuronal artificial FNN-1999, mostrada com el mètode predictiu més precís dels desenvolupats fins ara [42] tal i com s'ha detallat al capítol introductori.

Es tracta de 923 dades de mesures de FN i de composició química d'acers inoxidable on el 90% d'elles prové de fabricants d'elèctrodes i usuaris de soldadura seguint les directrius i estandarditzacions del WRC en la presa de dades, una altra part prové de la literatura i un 1% de les dades de la literatura s'han convertit les dades de % volum ferrita en FN.

L'histograma que mostra el resultat d'aplicar el model aquí desenvolupat (eq. 3.38) a les composicions químiques de les 923 mostres sense discriminar el tipus d'inoxidable, es mostra a la *figura 3.29*, essent la **diferència absoluta** la diferència entre el valor de FN que prediu la funció 3.38 trobada en aquest estudi emprant les composicions químiques de les mostres del WRC i la FN experimental aportada pel WRC.

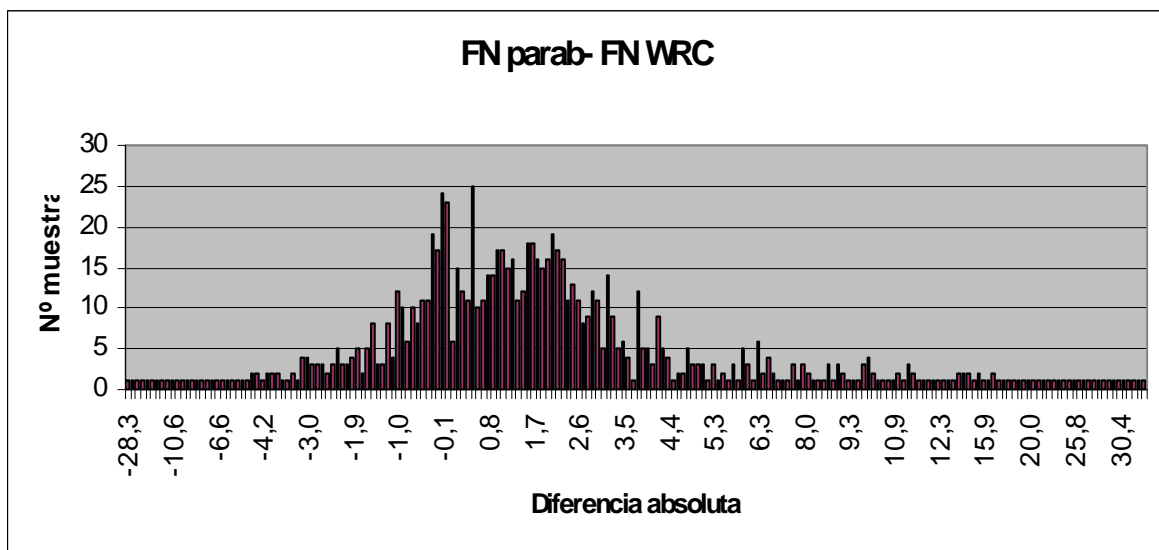


Fig. 3.29- Comparativa entre predicció FN i FN experimental WRC (923 mostres)

Fent un tractament estadístic d'aquestes 923 dades es troba que les freqüències segueixen una distribució normal on l'esperança es trobaria en una diferència absoluta de 2.47 i on la desviació estàndard seria de +/- 5.75 per una probabilitat del 68%. Tenint en compte que les 923 dades inclouen mostres de tot tipus d'inoxidables (martensítics, ferrítics, dúplex i superaustenítics) i no només els austenítics objectes d'aquest estudi, es pot concloure que la dispersió entre la FN que prediu l'equació 3.38 i la mesurada pel WRC és acceptable. S'ha comprovat també que elements com el molibdè i el manganès contribueixen de manera important a l'augment de la dispersió dels valors quan es troben en concentració superior a la que tenen als inoxidables austenítics.

Si es tenen únicament en compte les 279 mostres del grup austenític, és a dir, aquelles on la composició química està en els rangs de composició : Cr = (19-27%), Ni = (6.6-20%), Mn = (1-2%), C=(0.02-0.08%), Mo = (0-2%) i N=(0-0.15%), la dispersió trobada s'il·lustra a la figura 3.30. Analitzant estadísticament l'histograma es veu que l'esperança es troba en una diferència absoluta de 1.01 i que la desviació estàndard és de +/- 1.06 per una probabilitat del 68% i de +/- 2.12 FN per una probabilitat del 95%. Amb altres termes, podríem assegurar que l'equació 3.38 per la predicció de FN en els inoxidables austenítics ens dóna una fiabilitat del 95% de que el valor predit de ferrita difereixi del valor determinat experimentalment entre -1.11 i +3.13.

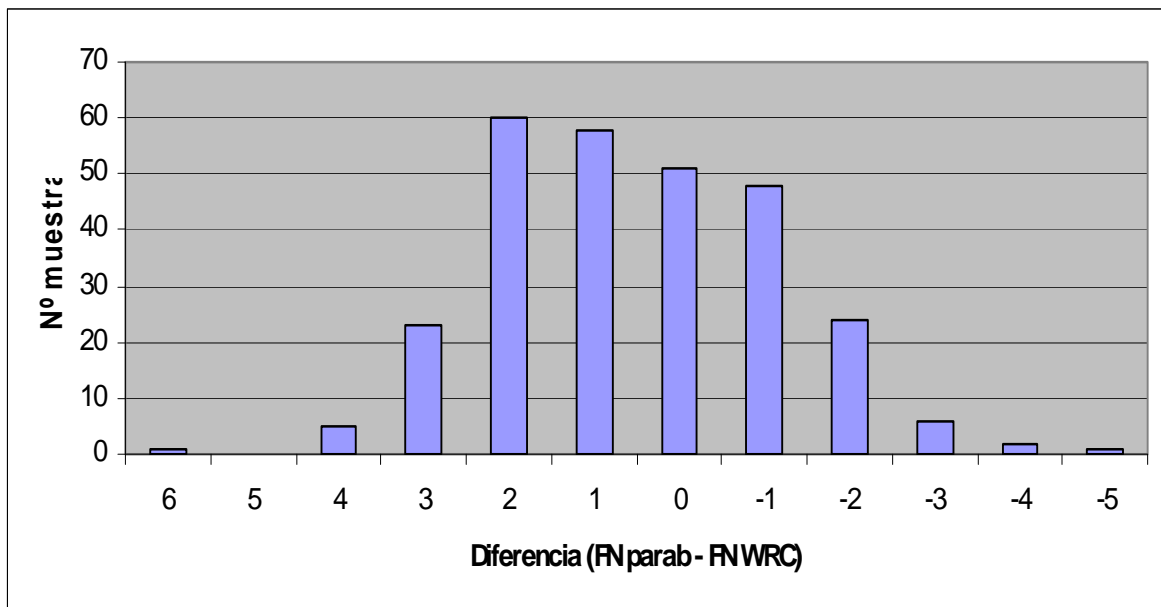


Fig. 3.30- Comparativa entre predicció FN i FN experimental WRC (279 mostres)

Per analitzar si aquest marge d'error obtingut per la funció general 3.38 és acceptable o no, es consideren els següents punts :

- a) Comparativa amb el diagrama WRC-1992 i amb la xarxa neuronal FNN-1999
- b) Error associat al ferritoscopi
- c) Error associat al càlcul dels valors promig
- d) Resultats dels *Round Robins*
- e) Histogrames del Diagrama de Delong i del Diagrama WRC-1988

Que es presenten detalladament a continuació.

a) *Comparativa amb el diagrama WRC-1992 i amb la xarxa neuronal FNN-1999*

Tal i com s'ha detallat al capítol introductori, el diagrama WRC-1992 i la xarxa neuronal FNN-1999 són els mètodes predictius més acurats actualment per a les soldadures per arc elèctric, així doncs, una manera de comparar la bondat relativa entre els mètodes seria introduir les dades de composició química de les 87 mostres preparades en aquest estudi (*taules 2.5 i 2.6*), calcular quina predicció de FN realitzarien tant el WRC-1992, FNN-1999 i l'expressió general 3.38, i comparar-ho amb els valors experimentals mesurats.

Els resultats s'il·lustren a la *figura 3.31*, on la línia vermella discontinua representaria l'ajust perfecte entre els valors predits i els experimentals. L'expressió polinòmica desenvolupada en aquesta recerca és la que proporciona major precisió. Es pot observar que el diagrama WRC-1992 prediu uns valors de FN per sota dels valors reals en tot el rang de composicions, i que la xarxa neuronal FNN-1999 realitza una molt bona predicció per a les mostres entre 0-10 FN, que entre 10-15 FN hi ha mostres en les que subestima i altres en les que sobreestima el valor de FN i que per  $FN > 15$  la tendència és com en el cas de la predicció del diagrama WRC-1992, a subestimar el valor de FN.

Cal tenir en compte que per determinar els valors de WRC-1992 hi ha un error addicional inherent a la representació gràfica i a la lectura dels punts sobre el diagrama de Kotecki.

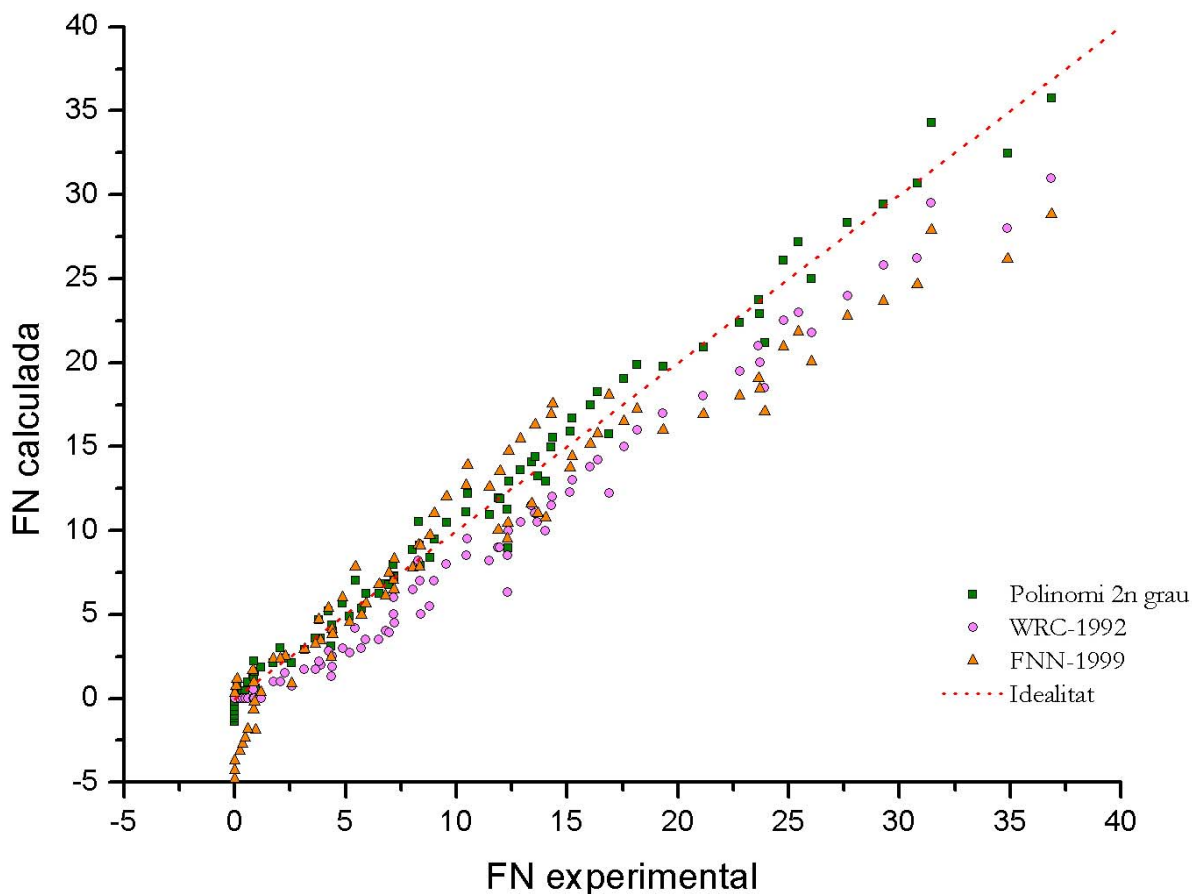


Fig. 3.31- Comparativa predicció entre mètodes

b) *Error associat al ferritoscopi*

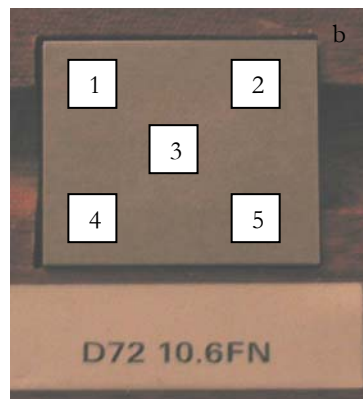
El procediment intern establert per Metrode Products Ltd. (propietari de l'equip) per l'ús del ferritoscopi [43] incorpora el resultat de la seva anàlisi estadística respecte la tolerància de les mesures obtingudes amb l'equip respecte el rang de FN mesurat, tal i com queda detallat a la *taula 3.18*.

Taula 3.18- Toleràncies mesures del ferritoscopi respecte el rang de FN

Rang FN	Tolerància
[ 0 – 14 ]	+/- 1 FN
[14 - 24]	+/- 2 FN
[ 24 – 40]	+/- 3 FN
[ 40 – 70]	+/- 5 FN

De les 279 mostres 275 presenten FN<14, per tant l'error de les mesures associat al ferritoscopi estaria en +/- 1FN.

A banda de la anàlisi estadística realitzada per Metrode Products Ltd., es va decidir corroborar la bondat de l'equip calculant la desviació del ferritoscopi a partir de la mesura del nivell de ferrita dels patrons de calibratge. Es disposa del set n° 72 de patrons de metall soldat preparats per a la comissió II del IIW (Institut Internacional de Soldadura) per The Welding Institute. Aquest set o conjunt de patrons consta de 8 blocs metàl·lics massissos en forma de paral·lelepípedes de 3 cm de llargada, 3 cm d'amplada i 1.5 cm d'altura (veure *figura 3.32a*).



*Fig. 3.32* (a)- Fotografia conjunt patrons de metall soldat IIW  
(b)- Detall punts de mesura sobre el patró

Sobre la cara superior de cada patró es defineixen 5 punts de mesura, un d'ells al centre i els altres quatre distanciats 1 cm dels costats per evitar l'efecte de vora, tal i com s'il·lustra a la *figura 3.32b*.

Es realitzen 5 lectures de ferrita individuals a cadascun dels 5 punts i dels 8 patrons i es determinen els valors promig del punt i del patró. Fent la

diferència entre el valor promig de cada bloc i el valor nominal de ferrita es pot obtenir una estimació de l'error comès per l'equip. Els resultats de l'experiència queden registrats a la *taula 3.19* i es pot comprovar com l'error que es pot associar al ferritoscopi es troba al rang +/- 1 FN per tots els blocs patró, fins i tot en aquells amb FN superior a 14 on era previsible poder obtenir fins i tot un error més elevat. Els errors registrats cauen dins la desviació màxima permesa per ISO 8249-2000 [44]

*Taula 3.19-* Resultats de l'experiment pel càlcul d'errors del ferritoscopi

Bloc	Punt	Valors lectures individuals					Promig punt	Promig bloc	
							FN	FN	Error
A72 2.5 FN	1	2.4	2.3	2.5	2.5	2.4	2.4	0.1	
	2	2.3	2.3	2.4	2.4	2.4			
	3	2.4	2.4	2.3	2.4	2.4			
	4	2.3	2.3	2.5	2.5	2.5			
	5	2.3	2.3	2.4	2.4	2.5			
B72 4.4 FN	1	4.3	4.4	4.5	4.5	4.5	4.4	0.0	
	2	4.4	4.4	4.5	4.3	4.4			
	3	4.7	4.7	4.7	4.7	4.5			
	4	3.8	4.0	4.0	4.1	3.9			
	5	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3			
C72 8.4 FN	1	7.8	8.0	7.9	7.9	8.0	7.9	0.5	
	2	7.6	7.7	8.1	7.9	7.8			
	3	8.5	8.3	8.4	8.6	8.6			
	4	7.7	7.6	7.9	7.8	7.8			
	5	7.6	7.6	7.6	7.7	7.8			
D72 10.6 FN	1	9.5	10.0	10.1	10.3	9.8	10.0	0.6	
	2	9.6	9.3	9.5	9.9	9.9			
	3	12.1	11.0	11.1	11.3	11.6			
	4	9.5	9.4	9.8	9.8	9.8			
	5	9.6	9.7	9.7	9.7	9.3			
E72 14.1 FN	1	14.6	13.9	13.1	13.0	13.7	13.5	0.6	
	2	12.1	11.3	13.8	11.6	11.0			
	3	13.5	13.1	13.7	13.4	13.5			
	4	14.2	14.3	13.6	14.1	14.3			
	5	14.4	14.4	14.3	14.2	14.5			
F72 18.0 FN	1	18.9	18.6	18.4	18.4	18.3	17.2	0.8	
	2	15.8	16.2	16.6	16.1	16.1			
	3	18.4	18.3	17.6	17.9	18.6			
	4	16.4	16.2	16.4	16.6	16.5			
	5	17.1	16.7	16.6	17.0	16.3			
G72 23.8 FN	1	24.5	23.8	24.0	24.1	24.0	23.2	0.6	
	2	23.2	22.5	22.8	23.2	23.3			
	3	22.7	25.5	24.9	24.3	23.9			
	4	22.7	22.7	22.3	21.2	22.4			
	5	23.8	20.8	21.2	22.9	22.1			
H72 26.1 FN	1	26.7	24.1	26.2	24.3	26.3	25.7	0.4	
	2	27.2	26.8	27.4	26.9	27.4			
	3	23.3	24.6	24.0	25.6	23.9			
	4	24.5	24.6	26.3	25.5	24.6			
	5	25.8	26.1	27.0	26.1	27.0			

c) *Error associat al càlcul dels valors promig*

La fiabilitat de la caracterització del nivell de ferrita a la superfície transversal de les mostres s'aconsegueix a partir de realitzar un elevat nombre de mesures experimentals. Tanmateix cal deixar constància de la desviació que es pot estar cometent en treballar amb valors promig. A continuació es detalla el tractament estadístic realitzat sobre els valors de ferrita obtinguts en la secció transversal de 2 mostres.

Es prenen els mapes de ferrita de les mostres A22R i A731 (recollits a l'annex 3) com a mostres representatives de nivells baix i alt de ferrita respectivament.

De la columna central de la secció transversal (columna 6) es fan els càlculs de la mitjana aritmètica i la desviació estàndard per les cel·les de les files 1 (inferior), 3 (central) i 5 (superior). Es fan els càlculs també de la mitjana aritmètica i desviació estàndard per la totalitat de lectures de cadascuna de les 3 zones transversals.

La *taula 3.20* mostra els valors obtinguts i deixà constància de que en tots els casos la desviació estàndard dels valors promig amb els que s'ha treballat en aquesta recerca està per sota de la tolerància de l'espectròmetre. Les desviacions estàndard a la mostra A22R estan per sota del valor 1, i les desviacions estàndard a la mostra A731 són inferiors a 3, en ambdós casos desviacions inferiors a les pròpies del ferritoscopi per aquests rangs de ferrita tal i com mostra la *taula 3.18*

*Taula 3.20- Mitjana aritmètica i desviació estàndard*

Mostra	Cel·la (F1,C6)		Cel·la (F3,C6)		Cel·la (F5,C6)		Zona transversal inferior		Zona transversal central		Zona transversal superior	
	5 lectures		5 lectures		5 lectures		60 lectures		60 lectures		60 lectures	
	$\overline{FN}$	$\sigma$	$\overline{FN}$	$\sigma$	$\overline{FN}$	$\sigma$	$\overline{FN}$	$\sigma$	$\overline{FN}$	$\sigma$	$\overline{FN}$	$\sigma$
A22R	2.32	0.098	1.10	0.109	2.26	0.08	1.35	0.86	1.74	0.44	1.79	0.37
A731	27.56	0.87	38.42	1.92	30.94	1.47	29.79	2.96	36.85	2.99	31.04	2.12

d) *Resultats dels Round Robins : mesura de l'error entre laboratoris*

Al Round Robin realitzat entre 1992-1993 [45] la precisió va ser +/- 10% del valor mesurat. És a dir, per una mostra amb FN=5, es trobaren dispersió de resultats entre (4.5-5.5 FN) i per una mostra FN=40 es trobaren resultats entre (36-44 FN)

Al Round Robin organitzat al 1998 per l'IIW (International Institute of Welding) van participar 17 laboratoris de 9 països [46] i varen realitzar

mesures de ferrita sobre soldadures reals. Els rangs de ferrita i les toleràncies a les que varen arribar queden especificades a la *taula 3.21*.

*Taula 3.21- Resultats Round Robin 1998*

Mostra i FN nominal	Rang de FN i tolerància (+/-)
308H FN = 5	[ 3 – 6] +/- 1.5 FN
2205 FN = 40	[ 30 +/- 7 fins 42 +/- 9 FN
309Mo FN = 10	[ 13 – 18 ] +/- 3 FN
16.8.2 FN = 2.5	[ 1.5 – 3 ] +/- 1 FN

Al Round Robin organitzat al 2004 també per l'IIW [45], van obtenir resultats anàlegs als del 1998 i van establir que si es tractava de soldadures reals, l'error associat al laboratori està al voltant del +/- 20% del valor mesurat.

Fins a FN 10, l'error del laboratori +/- 2FN, i per dúplex (30-60FN) l'error del laboratori està entre +/-10 FN

Quan es fan prediccions de FN amb WRC-1992 emprant dades de composició química d'un únic laboratori es poden esperar desviacions de fins el 40% del valor promig (entre errors deguts a la precisió de la composició d'entrada i errors del mètode predictiu).

*e) Histogrames del Diagrama de Delong i del Diagrama WRC-1988*

Tal i com també s'ha citat a la introducció (*figura 1.30*), pel rang FN (0-18), l'histograma de Delong estava centrat en el +2FN i tenia una amplitud de +/- 8 FN, i la composició química de les mostres provenia d'un únic laboratori. [47, 48]

Pel mateix rang FN (0-18), el diagrama WRC-1988 estava centrat en el -1 FN i tenia una amplitud de +/- 4FN, però les composicions químiques provenien de diferents laboratoris, per tant hi ha una certa compensació d'errors en la determinació de les composicions químiques (923 dades). [47, 48]

A la vista de tots aquests resultats, es pot afirmar que la funció general trobada en aquesta recerca per a la predicció del nivell de ferrita dels inoxidables austenítics (*equació 3.38*) és una aproximació molt bona, donat que amb una confiança del 95% el valor predit distarà de l'experimental amb una tolerància entre (-1.11 i + 3.13).



### 3.2.1.3. Validació de la funció polinòmica general pel cas de les soldadures GTAW comercials

Es determina mitjançant el ferritoscopi calibrat la ferrita (FN) de la secció central de les 7 mostres sotmeses a refusió mitjançant procediment de soldadura GTAW manual preparades segons s'ha especificat al capítol anterior.

Els resultats de les 20 mesures realitzades a la zona refosa de cada mostra (veure *figura 2.1*) són els mostrats a la *taula 3.22*.

*Taula 3.22-* Mesures de FN a les mostres refoses amb GTAW comercial

Mostra	A39	A42	A21	A74	A57R	A94	A731
$Cr_{eq}/Ni_{eq}$	1.28	1.33	1.28	1.61	1.59	2.00	2.00
$Cr_{eq}+Ni_{eq}$	30%	30%	40%	30%	40%	30%	40%
Lectures FN experimental	0.0	0.0	0.2	3.3	12.8	19.6	56.1
	0.0	0.0	0.5	3.3	10.7	21.6	59.3
	0.0	0.0	0.3	4.0	14.6	19.6	49.9
	0.0	0.0	0.3	4.0	13.0	19.8	66.5
	0.0	0.0	1.0	3.3	12.1	23.4	60.5
	0.0	0.0	0.9	3.5	13.4	20.9	51.0
	0.0	0.2	0.3	4.6	10.6	20.6	68.8
	0.0	0.0	0.3	3.5	13.2	18.1	55.5
	0.0	0.0	1.3	3.7	13.5	21.8	49.4
	0.0	0.0	1.1	3.2	11.7	21.1	69.6
	0.0	0.0	0.3	3.9	14.8	19.5	86.7
	0.0	0.0	0.3	3.1	13.6	21.3	45.5
	0.0	0.0	0.3	3.8	14.6	21.6	49.2
	0.0	0.0	0.8	3.7	12.1	19.9	54.9
	0.0	0.0	0.3	4.0	11.0	19.5	61.4
	0.0	0.0	0.6	4.1	10.8	20.2	70.7
	0.0	0.0	1.3	4.0	15.4	18.8	58.2
	0.0	0.0	0.2	3.4	11.5	21.0	77.8
	0.0	0.0	0.4	3.7	11.5	20.4	54.1
	0.0	0.0	0.5	3.1	15.0	19.5	64.3

Es calculen el valor promig i la desviació estàndard de les dades anteriors, així com el valor que la funció general (eq. 3.38) prediu per aquestes mostres, i es mostren els resultats a la *taula 3.23*.

Entre parèntesi es mostren els valors de FN que la funció general prediu negatius. Qualsevol valor negatiu resultant d'aplicar la funció general ha de considerar-se com valor zero, és a dir, absència de ferrita  $\delta$  o nivell tan baix que no podria ser detectat per l'equip.

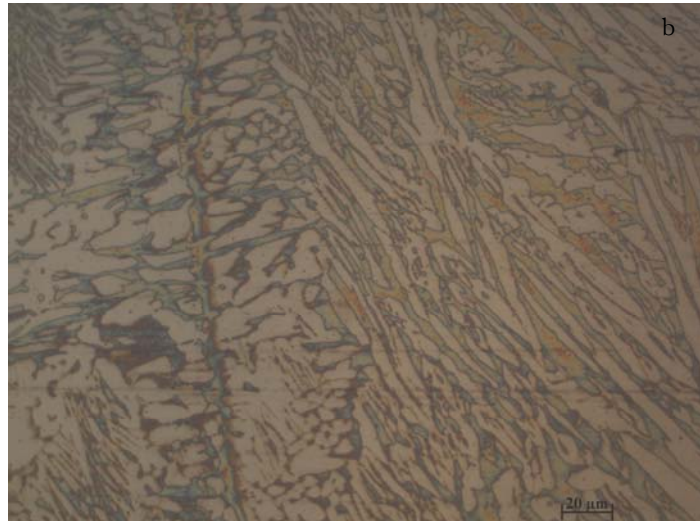
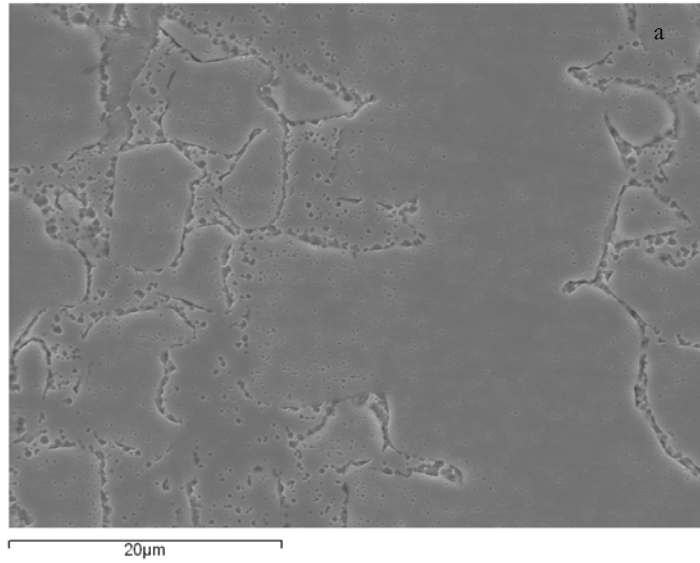
Taula 3.23- Comparativa resultats FN mostres refoses amb GTAW

Mostra	Cr <sub>eq</sub> /Ni <sub>eq</sub>	Cr <sub>eq</sub> + Ni <sub>eq</sub>	Promig FN GTAW Experimental	Desviació estàndard	Predicció FN funció general	Promig FN centre mostres forn	Error ferritoscopi
A39	1.28	30%	0.0	+/- 0.0	(-0.9)	0.0	+/- 1
A42	1.33	30%	0.01	+/- 0.04	(-0.4)	0.0	+/- 1
A21	1.28	40%	0.6	+/-0.4	1.4	0.8	+/- 1
A74	1.61	30%	3.7	+/-0.4	4.4	3.8	+/- 1
A57R	1.59	40%	12.8	+/-1.5	12.9	14.0	+/- 1
A94	2.00	30%	20.4	+/-1.2	15.8	16.9	+/- 2
A731	2.00	40%	60.5	+/-10.2	35.4	36.8	+/- 5

Tenint en compte l'error associat al ferritoscopi es pot comprovar com la predicció de la funció general pel nivell de FN és també adequada per aquestes mostres refoses amb el procediment GTAW manual.

Les majors divergències es troben en les mostres amb ràtio Cr<sub>eq</sub>/Ni<sub>eq</sub> = 2.00, és a dir les mostres amb mode de solidificació primari ferrític on la velocitat de refredament de la mostra té major influència en el nivell de ferrita residual a temperatura ambient. Tal i com s'ha determinat anteriorment, l'ordre de magnitud de la velocitat de refredament per les mostres refoses amb GTAW manual està en 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> °C/s, mentre que les de les mostres foses en forn està en l'orde de 10 °C/s. Tal i com es detalla al capítol introductori, la ferrita δ residual present a les mostres amb mode de solidificació primari ferrític és funció de la velocitat de refredament, i en el cas de la mostra amb mode de solidificació primari ferrític com la A731 refredada a una o altra velocitat veu limitada la difusió i transformació en estat sòlid δ → γ, per tant és coherent observar un major nivell de ferrita a major velocitat de refredament, mentre que en mostres com la A39 o A42 amb mode de solidificació primari austenític la velocitat de refredament no és un paràmetre crític, donat que no té lloc cap transformació en estat sòlid posterior.

La figura 3.33 mostra micrografies de la mostra A731 sotmesa a dues velocitats de refredament diferents. A menor velocitat, la difusió té lloc en major extensió i les dendrites de ferrita δ primària es mostren pràcticament consumides per la transformació δ→γ. Tanmateix la mostra refredada a major velocitat presenta clarament cors de dendrites de ferrita δ primària sense transformar, en color blau i marró a la imatge.



*Fig. 3.33* Micrografies mostra A731 (a)-  $V_R=10$  °C/s reactiu Kallings n°2,  $FN_{promig}=36.85$   
(b)  $V_R=10^2-10^3$  °C/s, reactiu Ferrofluid EMG911,  $FN_{promig}=60.47$

### 3.2.2. Caracterització microestructural

La microestructura observada a les mostres al final de la solidificació ens ha de permetre interpretar quin ha estat el seu mode de solidificació primari. Els diagrames pseudobinaris [3] junt amb les velocitats de refredament i els valors de ferrita determinats en apartats anteriors, seran la clau per interpretar les microestructures i les ràtios crítiques  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  en les que es produiran les transicions entre modes de solidificació primari.

Al llarg d'aquest apartat també s'incorporen els resultats de l'estudi previ realitzat per a la selecció del reactiu metal·logràfic a emprar.

Aconseguir un bon acabat superficial de la superfície transversal de les mostres, adient per a una anàlisi microscòpica posterior, ha estat extremadament difícil a la pràctica. La presència de ratlles i la inclusió de partícules abrasives durant la preparació han estat una constant en totes les mostres. Concretament s'han detectat partícules d'alúmina provinents del disc de tall emprat i partícules de SiC provinents del paper de desbast.

És ben conegut que els acers inoxidable en general i els inoxidable austenítics en particular són susceptibles a la deformació superficial durant la preparació metal·logràfica. Les fonts bibliogràfiques [49, 50] recomanen precaució i suggereixen l'ús d'equips semi-automatitzats per minimitzar els efectes que tant el desbast com el polit ocasionen a la superfície a analitzar. Tanmateix en aquesta recerca no s'ha pogut mantenir un control estricte sobre la força aplicada durant el desbast, donat que es feia manualment sobre lloseta, ni tampoc s'ha pogut polir a baixes revolucions, donat que l'equipament del que es disposava treballava a un mínim de 500 rpm. Aquests factors pràctics poden haver contribuït a la dificultat experimentada en obtenir unes mostres amb unes superfícies totalment lliures de deformació superficial.

#### 3.2.2.1. Selecció del reactiu metal·logràfic

Al llarg d'aquest estudi, s'han assajat 8 reactius metal·logràfics la composició dels quals s'especifica a la *taula 3.24*.

La raó per la qual ha estat necessari assajar l'atac amb diferents reactius fins trobar-ne els òptims en el contrast de les fases austenita/ferrita ha estat la coneguda resistència a l'atac amb àcids que presenten els acers inoxidable.

Tret dels Ferrofluids, la resta de reactius han estat preparats in situ a partir de la preparació per dissolució dels compostos que els formen.

Taula 3.24- Reactius metal·logràfics i composició

Reactiu	Composició	Ref. Bibl.
Fry	5g CuCl <sub>2</sub> 40 ml HCl (37%) 30 ml H <sub>2</sub> O destil·lada 25 ml Etanol (absolut)	[49]
Àcid oxàlic al 10%	10g àcid oxàlic 90 ml H <sub>2</sub> O destil·lada	[49]
Lichtenegger-Blöch	20g NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> (bifluorur amònic) 0.5g K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (metabisulfit potàssic) 100 ml H <sub>2</sub> O destil·lada	[51]
Murakami	10g K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 10g NaOH 100 ml H <sub>2</sub> O destil·lada	[49], [52]
Beraha modificat	2g NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> (bifluorur amònic) 1g K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (metabisulfit potàssic) 20 ml HCl (37%) 80 ml H <sub>2</sub> O destil·lada	[51], [53], [50]
Kalling's n° 2	5g CuCl <sub>2</sub> 100 ml HCl (37%) 100 ml Etanol (absolut)	[49],[52]
Ferrofluid 230300-135-3	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> col·loidal en medi aquós	
Ferrofluid EMG 911	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> col·loidal en un medi orgànic (hidrocarbur lleuger)	

Tots els reactius metal·logràfics tenen en comú la formació d'un film o capa superficial selectiva segons la fase present (austenita/ferrita), que ens ha de permetre mitjançant microscòpia la diferenciació de les fases. Tanmateix el mecanisme o tipus d'atac que realitzen sobre la mostra és diferent.

Dels reactius considerats, realitzen un atac químic : Fry, Kalling's n°2, Lichtenegger-Blöch, Beraha i Murakami. Aquests tres últims es consideren reactius colorants [53] de manera que els colors observats mitjançant microscòpia òptica depenen del gruix de la capa no metàl·lica formada a partir de la reacció química entre el material i el reactiu, però també depenen de les condicions d'atac, de la composició química, de l'estructura i de l'orientació cristal·logràfica de la microestructura.

L'àcid oxàlic actua mitjançant atac electrolític i el mecanisme d'actuació dels ferrofluids es basa en la naturalesa magnètica de la fase ferrítica.

A continuació es detallen les condicions d'atac dels reactius emprats així com els avantatges i inconvenients observats amb cadascun d'ells :

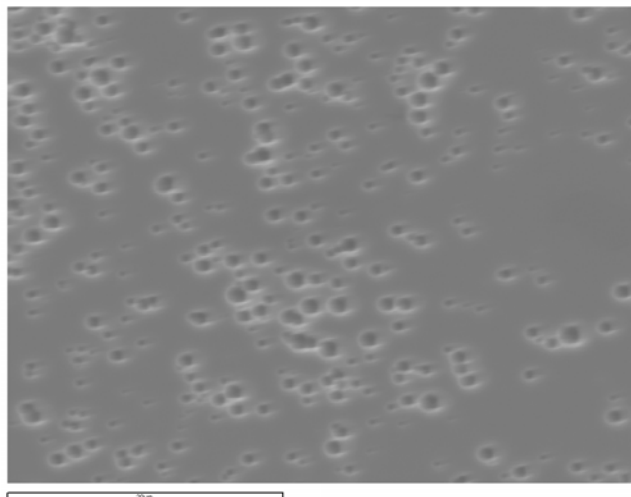
### a) Reactiu Fry

El temps d'immersió recomanat per la bibliografia [49] va des dels segons fins un minut. Inicialment es va procedir a fer la immersió de la superfície de la mostra durant 10 segons, però aquesta s'oxidava ràpidament i a simple vista s'observaren picadures (*figura 3.34*). Així doncs, per tal de controlar i alentir la velocitat d'atac es varen fer assajos disminuint el temps d'atac i augmentant l'addició d'etanol respecte la inicialment establerta a la bibliografia (*taula 3.24*). Finalment es va trobar un punt òptim fent la immersió només durant 2 segons i afegint 20 ml d'etanol extra, de manera que la composició del reactiu emprada finalment va ser:

5g  $\text{CuCl}_2$   
40 ml HCl (37%)  
30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  destil·lada  
45 ml Etanol (absolut)

Tot i així, en aquestes condicions per evitar les picadures, les imatges obtingudes mitjançant microscòpia electrònica sobre 6 mostres amb diferents modes de solidificació mostren que aquest reactiu no resol adientment les microestructures donat que no permet distingir clarament les fases ferrita i austenita, tal i com es mostra a la *figura 3.35*. En intentar variar mínimament el temps d'atac per provocar un major contrast entre les fases, s'observen picadures.

Aquesta forta dependència del resultat vers el temps d'atac, va fer desestimar aquest reactiu.



*Fig. 3.34-* Picadures provocades pel reactiu Fry

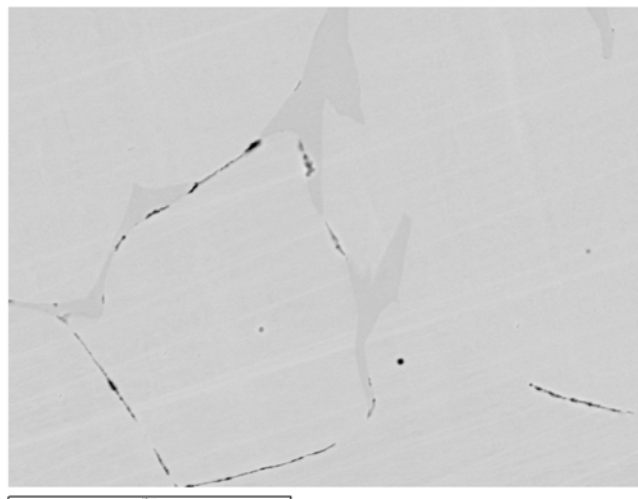


Fig. 3.35- Micrografia que mostra el feble contrast de les fases ferrita/austenita amb el reactiu Fry.

#### b) Atac electrolític amb àcid oxàlic al 10%

Les condicions d'atac recomanades per la bibliografia [49] són l'aplicació de 6 Volts entre uns segons fins 1 minut.

Per portat a terme l'atac electrolític es va utilitzar l'equip del que es disposa al departament (ElectroMet de Buehler) que permet treballar a uns 5 Volts aproximadament, sense possibilitat de variar aquest valor ni de conèixer-lo amb exactitud.

Respecte el temps d'atac òptim es varen fer proves a 15, 30, 40 i 60 segons amb dues mostres amb modes de solidificació diferents però amb una ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  molt semblant:

Mostra A49,  $(Cr_{eq} + Ni_{eq}) = 30\%$ ,  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.45$ , FN promig centre = 0.89

Mostra A31,  $(Cr_{eq} + Ni_{eq}) = 40\%$ ,  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.44$ , FN promig centre = 7.18

Es va concloure que per les mostres amb mode de solidificació [FA] com la A31, 30 segons d'atac eren suficients. Tanmateix per les mostres amb mode de solidificació principalment [AF] com la A49, passats els 60 segons la mostra continuava inalterada i la seva visualització mitjançant microscòpia electrònica d'alta resolució no va mostrar atac de la fase ferrítica.

D'altra banda, per tal d'obtenir una resolució adient de la microestructura en la mostra A31, ni la microscòpia òptica ni l'equip LEICA de microscòpia electrònica van permetre obtenir unes imatges acceptables (veure figura 3.36a), i va ser necessari recórrer a un equip de microscòpia electrònica equipat amb emissió de camp (veure figura 3.36b). El feix d'electrons d'aquest equip és molt més prim i garanteix una resolució de fins 1.5 nm. Com a contrapartida,

aquest equip no disposa d'equip acoblat per tal de realitzar microanàlisi, i l'alçada i dimensions de les mostres no fan fàcil l'ús d'aquest equip.

Les raons per les que es va descartar aquest reactiu foren la poca sensibilitat que mostrava en mostres amb baix contingut de ferrita (mode de solidificació [AF]), i que pel cas de mostres amb major nivell de ferrita (mode de solidificació [FA]) hagi de ser necessari recórrer a l'equip d'emissió de camp per tenir una bona resolució d'imatge. També es va valorar que l'equipament d'atac no permetés controlar amb fiabilitat el voltatge aplicat.

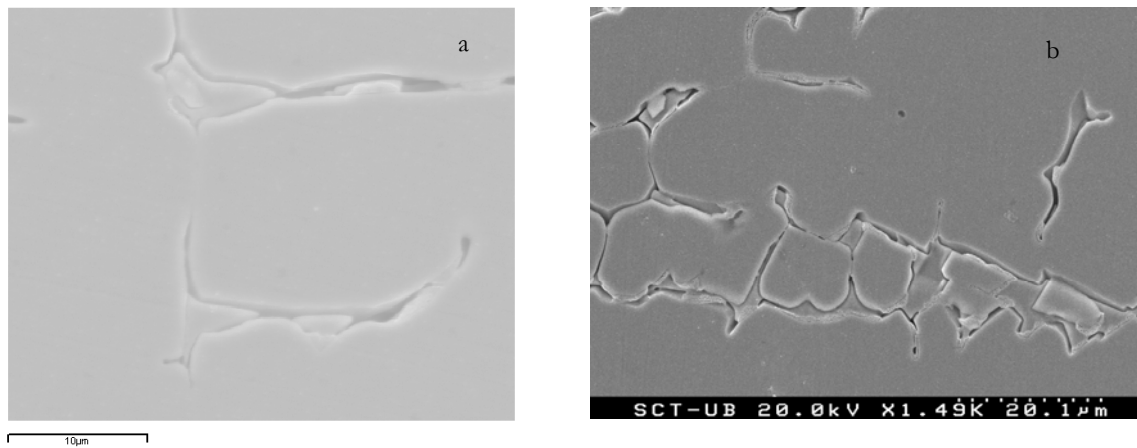


Fig. 3.36- Mostra A31 atacada amb àcid oxàlic. (a) Visualització equip SEM (b) Visualització equip FEG-SEM

### c) Reactiu de Lichtenegger-Blösch

El tret diferenciador que fa especialment interessant aquest reactiu per alguns autors [3] es troba en què és l'únic que permet revelar l'estructura de la solidificació primària experimentada per les mostres si s'utilitza en unes determinades condicions de temps d'atac i temperatura del reactiu. El motiu pel que habitualment els reactius d'atac químic no permeten revelar l'estructura primària és perquè dissolen la fase ferrita.

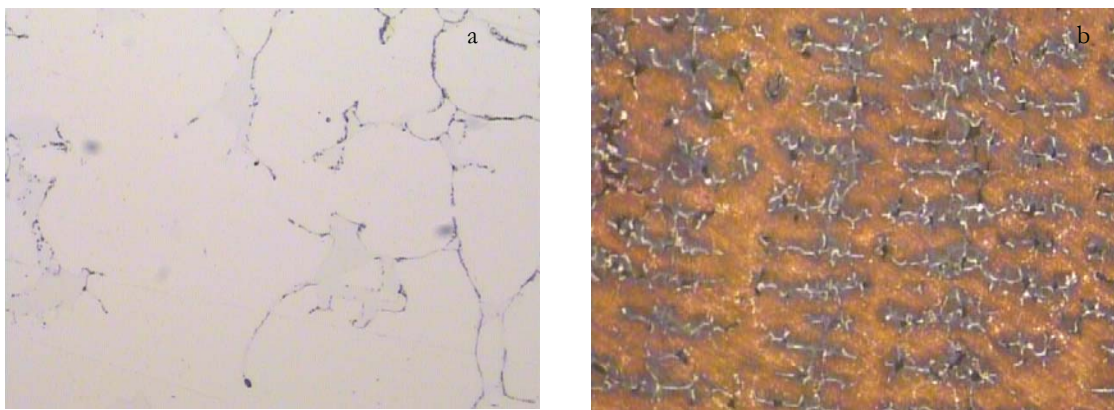
Amb el reactiu Lichtenegger-Blösch, malgrat que la mostra hagi pogut experimentar transformació  $\delta \rightarrow \gamma$  en estat sòlid, segons la bibliografia [54] si l'atac es realitza a temperatura ambient, els colors permeten diferenciar en les mostres [FA] el cor ferrític de la dendrita primària (color blanc), l'estructura primària de solidificació (color blau, que correspon a austenita en el cas de les mostres [AF] o a ferrita en el cas de les mostres [FA]), i el líquid interdendrític (color groc marronós). Tanmateix, si l'atac es realitzés en calent els colors mostrarien la microestructura final de la mostra de manera que l'austenita es mostraria de color blanc i la ferrita o marró o blau segons la seva composició química.



Els investigadors P. Lichtenegger i R. Blöch [55], després d'analitzar diferents reactius de tipus Beraha que ataquen la fase ferrita basant-se en la descomposició en medi HCl del  $K_2S_2O_5$ , varen concloure que la substitució del HCl emprat per Beraha pel  $NH_4HF_2$  aconseguia mantenir la ferrita més enriquida en crom inalterable a l'atac (cor ferrític de la dendrita primària).

Respecte les condicions d'atac emprades en aquest estudi, es va provar d'atacar la mostra A31 durant 30 segons en fred i en calent. Els resultats obtinguts foren que en fred no va resultar atacada i en calent l'atac va ser molt feble, tal i com es pot comprovar a la *figura 3.37a*. Així doncs es va provar augmentant el temps fins els 45 segons i la temperatura de la dissolució fins ebullició. En aquestes condicions extremes efectivament el reactiu ens mostra el mode de solidificació primari (veure *figura 3.37b*). Es mostra el cor de la dendrita primària de ferrita en blanc, la dendrita primària de ferrita en blau i el líquid interdendrític que esdevé austenita en marró.

Tanmateix, segons la bibliografia, es podria haver observat el mode de solidificació primari en fred, però aquí ha estat necessari portar el reactiu fins ebullició per tal d'aconseguir-ho, donat que en fred la mostra no resultava atacada. El fet que l'atac hagués de realitzar-se amb el reactiu a la temperatura d'ebullició i que la temperatura del reactiu sigui un paràmetre clau en l'atac així com en la variabilitat de colors de les fases presents segons la temperatura d'atac, van ser la raó per descartar també aquest reactiu.



*Fig. 3.37-* Mostra A31. (a)Atac durant 30 segons en calent ( Microscopi òptic x 500)  
(b) Atac durant 45 segons fins ebullició ( Microscopi òptic x 200)

#### d) **Reactiu Murakami**

Aquest reactiu es pot emprar amb diferents condicions d'atac [49, 52], segons el tipus de mostres inoxidables que s'estiguin analitzant. Pel cas concret en estudi, es va emprar el reactiu atacant a temperatura ambient durant 5 i 10 segons, tot i que la bibliografia estableix un marge entre els 5 i els 60 segons.

Els colors teòrics a observar serien per la ferrita un to groc fosc i l'austenita inalterada (de color blanc), tot i que en cas d'excedir-se el temps d'atac, es tornaria marró.

Aplicant el reactiu per immersió a les mostres, tot i reduint el temps d'atac al mínim, les mostres presentaren davant el microscopi òptic una gama àmplia de tons groguencs, canella i marronós, de manera que la microestructura no es va poder distingir de manera clara per la similitud de colors de la mateixa gama.

Possiblement la utilitat principal d'aquest reactiu estigui en estudis on la presència i detecció de fase  $\sigma$  sigui clau, donat que davant d'aquest reactiu hauria de mostrar un color blau clar que contrastaria amb claredat sobre la resta de fases.

#### e) **Reactiu Beraha modificat**

Els reactius dissenyats per Beraha són diversos i nombrosos [50, 53, 55]. Pel cas del reactiu específic pels acers inoxidables, el seu mecanisme d'atac es basa en la producció de sulfurs a partir de la dissolució aquosa de metabisulfit potàssic ( $K_2S_2O_5$ ) en medi àcid clorhídric (HCl).

Inicialment es va aplicar mitjançant immersió a temperatura ambient de la superfície a atacar durant 90 segons. La microscòpia electrònica mostrava clarament les dendrites de ferrita enfosquides i l'austenita de color clar, però a l'interior de les dendrites de ferrita, s'intuïa la presència d'una textura granular (veure *figura 3.38a*). Es va provar doncs a reduir el temps d'atac fins els 10 segons per tal de comprovar si l'efecte visual podia ser degut a un excés d'atac. Tanmateix, la microscòpia electrònica continuava mostrant aquella textura a l'interior de les dendrites de ferrita, per tant es descartava que l'efecte fos degut a l'excés del temps d'atac.

Es va realitzar microanàlisi EDS puntual a l'interior de la dendrita (veure *figura 3.38b*) i microanàlisi lineal (veure *figura 3.38c*). En ambdós casos els resultats denoten la presència de sofre a l'interior de la dendrita de ferrita, fet inusual que no s'observa en altres mostres atacades amb diferents reactius. Tal i com efectivament era d'esperar, la microanàlisi lineal confirma un augment de concentració de crom i una disminució de concentració de níquel a l'interior de la dendrita de ferrita, tendència que s'inverteix en els trams que analitzen la matriu austenítica.

L'origen d'aquest sofre dins les dendrites de ferrita només pot ser degut al metabisulfít del reactiu d'atac, per tant, tenint en compte també que aquesta morfologia granular a l'interior de les dendrites de ferrita no s'havia observat amb cap altre reactiu dels emprats a l'estudi, es va concloure que el reactiu Beraha provocava un fals efecte visual, un *artifact* o defecte de revelat metal·logràfic en les mostres, i en conseqüència es va descartar.

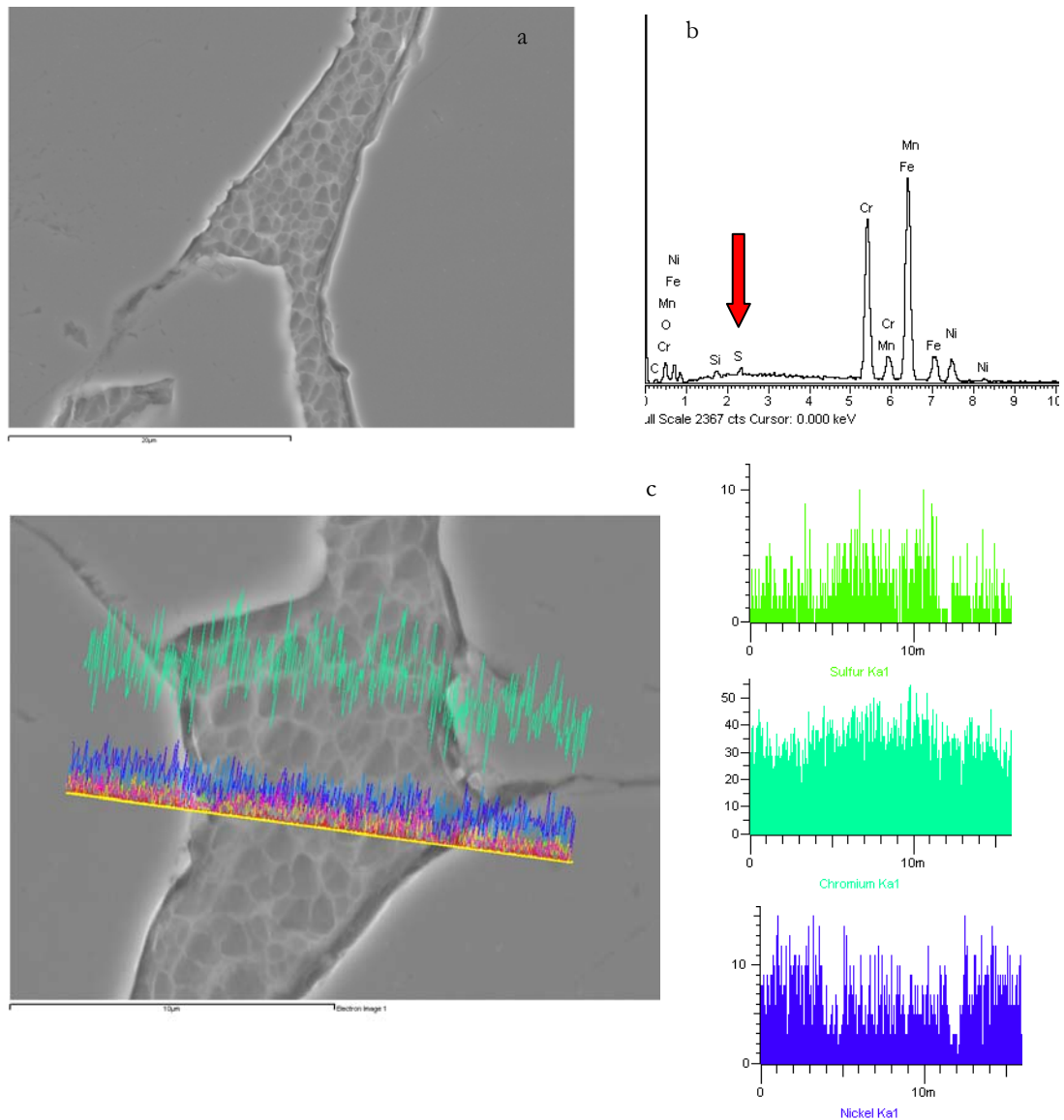


Fig. 3.38- Mostra A31

(a) Micrografia de l'atac amb reactiu Beraha

(b) Espectre EDS puntual de l'interior de la dendrita de ferrita  $\delta$  mostrada a la imatge a

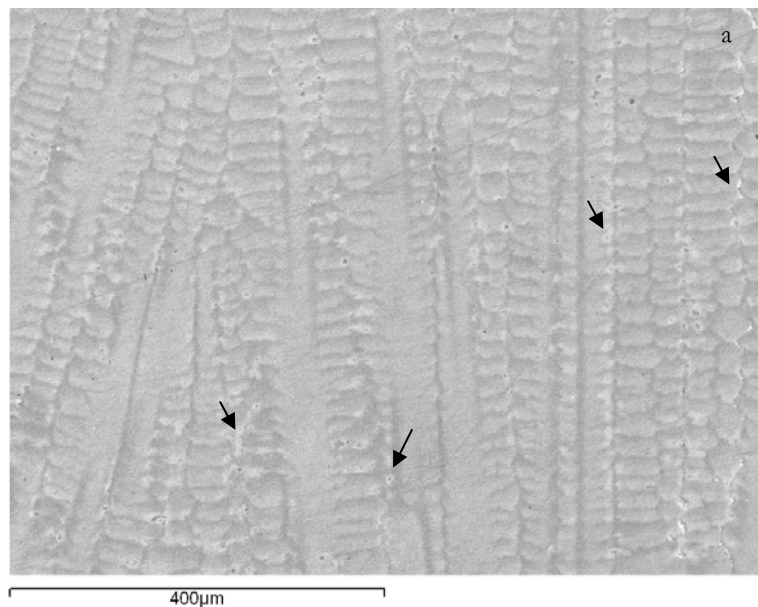
(c) Detall de l'interior de la dendrita de ferrita  $\delta$  de la imatge a i microanàlisi EDS lineal.

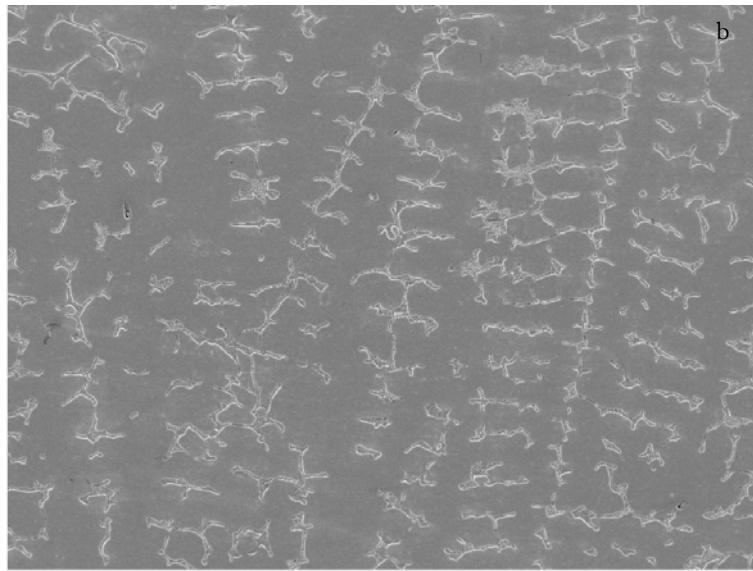
## f) Reactiu Kalling's n° 2

La bibliografia [49, 52] recomana immersió de les mostres entre uns segons fins uns minuts a temperatura ambient. Es van fer diferents proves i es va trobar que pel cas de les mostres principalment austenítiques 2 segons d'immersió eren suficients, però en el cas de les mostres principalment ferrítiques, s'havia d'allargar el temps d'atac fins els 8-10 segons. Un cop atacada la mostra, la fase ferrítica es presenta fosca i la fase austenítica més clara. Es va comprovar que aquest reactiu permetia resoldre l'interior de les dendrites ferrítiques sense donar falsos efectes visuals, i no presentava els desavantatges dels reactius descartats anteriorment, tant es va prendre aquest reactiu com a reactiu principal en l'estudi microscòpic de les mostres.

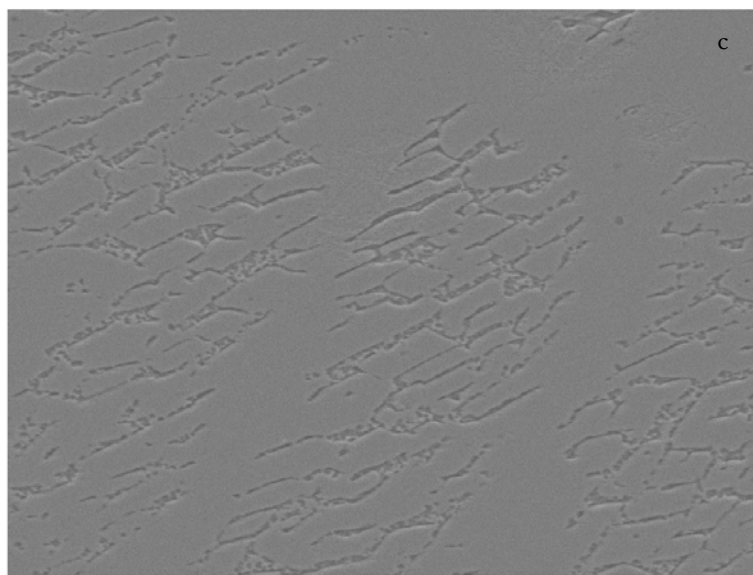
Es va tenir la precaució d'utilitzar sempre reactiu amb un temps de vida inferior als 7 dies, donat que segons la bibliografia [52] si no s'utilitza una preparació jove, podria provocar corrosió en forma de picadures sobre la mostra.

Les *figures 3.39* il·lustren el bon contrast que aquest reactiu aporta entre la fase austenítica i les tres principals morfologies de ferrita caracteritzades en aquesta recerca, és a dir, la ferrita eutèctica (també anomenada globular, interdendrítica o vermicular), la ferrita esquelètica, la ferrita en llistons i la ferrita acicular.

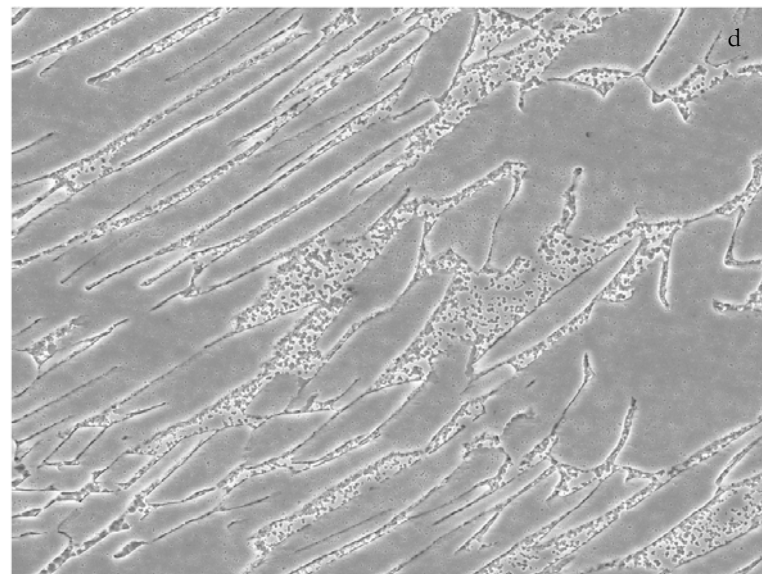




100µm



40µm



40µm

*Fig.3.39(a)*- Ferrita eutèctica en el límit de gra de l'austenita primària (b) Ferrita esquelètica (c) Ferrita en llistons (d) Ferrita acicular

### g) Reactius tipus ferrofluid

A diferència de la resta de reactius on s'atacava químicament o electrolítica la mostra, el mecanisme d'actuació dels ferrofluids es fonamenta en la naturalesa magnètica de la fase ferrítica, fet que permet contrastar mitjançant microscòpia òptica les fases ferromagnètiques (ferrita, martensita) de les fases paramagnètiques (austenita, fase  $\sigma$ ) presents a la mostra, tot i que a les mostres objecte d'aquest estudi es redueix únicament a contrastar les fases ferrita i austenita.

La tècnica inicial desenvolupada per Bitter l'any 1931 en la que dispersava pols de material magnètic sobre les mostres sota l'efecte d'un camp magnètic, ha anat patint modificacions per tal de millorar l'aplicació de la tècnica a la pràctica [56]. Avui en dia els Ferrofluids són suspensions col·loïdals en medi líquid de nanopartícules d'òxid ferrós fèrric (mida aprox. 10 nm) recobertes per un surfactant que evita la seva aglomeració i que n'estabilitza la suspensió.

La mida i concentració de partícules, el surfactant emprat i el tipus de dissolvent o medi líquid són variables que generen un gran ventall de ferrofluids al mercat. Les principals aplicacions industrials dels ferrofluids es troben en la fabricació d'amplificadors d'àudio, en semiconductors, en la detecció de camps magnètics, en el segellat d'equips que han de treballar al buit i en l'àmbit de la recerca biomèdica [57, 58]. El contacte inicial amb les dues principals empreses fabricants de ferrofluids va evidenciar que l'ús dels ferrofluids com a reactius magnètics per microscòpia actualment és una aplicació pràctica poc coneguda per ells tot i que existeixen publicacions des de l'any 1985 [56, 59, 60].

Un cop aplicat el ferrofluid sobre la superfície de la mostra i esbandit el seu excés amb èter de petroli, el magnetisme residual fa que les nanopartícules d'òxid ferrós fèrric romanguin dipositades sobre la superfície de la fase ferrítica, i que la fase austenítica quedi lliure d'aquestes partícules. El gruix de la deposició de les partícules provoca un contrast de coloració entre les fases observable mitjançant microscòpia òptica.

Aquesta tècnica, a banda de ser utilitzada en la identificació de les fases austenita i ferrita als acers inoxidable dúplex [59, 60], ha estat també emprada en aplicacions diverses tals com la visualització dels camps magnètics als vidres metàl·lics de  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  [61], o en la identificació i contrast entre les fases austenita i martensita en soldadures dissimilars [62].

g.1) **Reactiu ferrofluid 230300-135-3**

El ferrofluid 230300-135-3 és una suspensió col·loïdal de partícules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en medi aquós subministrada per la Dra. Anna Julià del Dpt. Física Fonamental de la UB.

Es va aplicar sobre la superfície transversal de les següents mostres representatives pels seus diferents modes de solidificació, per tal d'analitzar la resposta del reactiu en els diferents casos :

A36 ( $\text{Cr}_{\text{cq}}/\text{Ni}_{\text{cq}}=1.22$ )

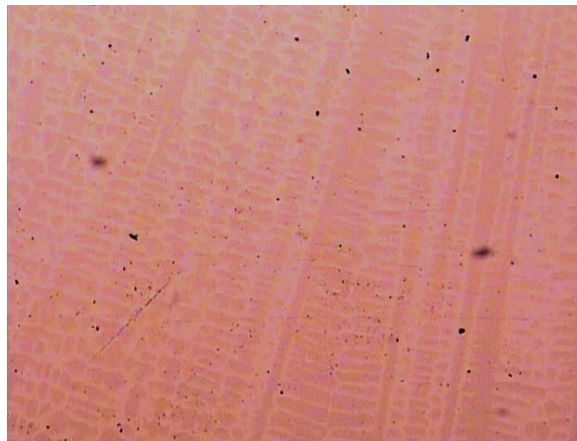
A53 ( $\text{Cr}_{\text{cq}}/\text{Ni}_{\text{cq}}=1.53$ )

A93 ( $\text{Cr}_{\text{cq}}/\text{Ni}_{\text{cq}}=1.98$ )

A02 ( $\text{Cr}_{\text{cq}}/\text{Ni}_{\text{cq}} > 3$ )

El resultat esperat al microscopi òptic hagués estat que el magnetisme residual de la mostra degut a la fase ferrítica hagués atret les partícules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , i hagués deixat inalterable la fase austenítica.

Tanmateix les *figures 3.40 i 3.41* mostren que tant la mostra austenítica A36 com la resta de mostres presentaven un atac químic, possiblement degut a que durant el procés de fabricació del ferrofluid s'havia emprat una resina de bescanvi catiònic amb grups  $\text{SO}_3^-$  processada posteriorment amb aigua, de manera que el ferrofluid conté grups sulfit protonats responsables de l'atac químic evidenciat sobre totes les mostres analitzades, independentment del magnetisme que presenten. Queda demostrat així que aquest ferrofluid no és adient per contrastar les fases ferrita i austenita.



*Fig. 3.40-* Atac ferrofluid 230300-135-3 sobre mostra amb mode de solidificació [A] (A36) (Microscopi òptic x 50)



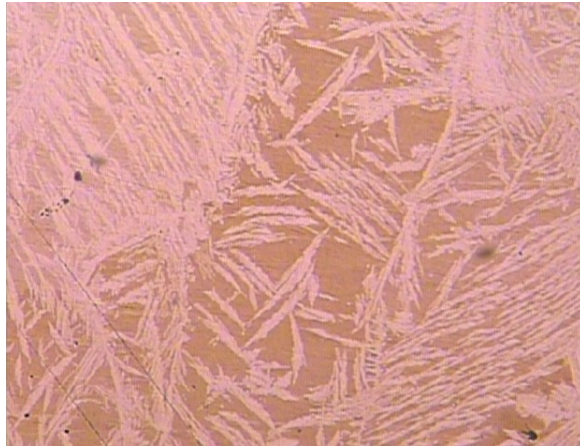


Fig. 3.41- Atac ferrofluid 230300-135-3 sobre mostra amb mode de solidificació [F] (A02) (Microscopi òptic x 50)

## g.2) Reactiu ferrofluid EMG 911

El ferrofluid de referència EMG 911 conté un 2% en volum de partícules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de mida nominal 10 nm en suspensió col·loïdal en medi orgànic (hidrocarbur lleuger).

Els autors Walker i Ginn [60] obtingueren bons resultats l'any 1987 emprant un ferrofluid que actualment ja no es comercialitza, de concentració 3.3% que diluïren fins un 1% amb èter de petroli. Així doncs, en el present estudi es va partir del ferrofluid EMG 911 i es va diluir fins obtenir una dissolució amb 1%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  amb dissolvent EMG 900 (hidrocarbur isoparafínic).

En aquest cas es varen atacar tres mostres de modes de solidificació diferents:

A01 ( $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}} < 1.22$ ) mode [A]

A32 ( $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}} = 1.46$ ) mode [FA]

A02 ( $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}} > 3$ ) mode [F]

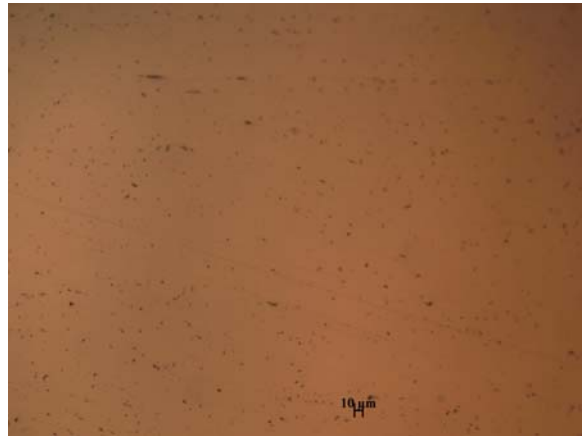
Els resultats foren molt satisfactoris, donat que cap de les mostres presentava indicatiu d'atac químic per part del ferrofluid, i mitjançant l'observació amb microscòpia òptica, quedaven ben contrastades les fases austenita i ferrita.

La *figura 3.42* il·lustra el resultat de l'aplicació del ferrofluid sobre la mostra A01, i queda constància com no queden partícules magnètiques a la superfície perquè la mostra és completament austenítica. A les *figures 3.43 i 3.44* la fase austenita presenta una tonalitat clara blanc-groguenca, mentre que la fase ferrita presenta una tonalitat blavosa-marronosa.

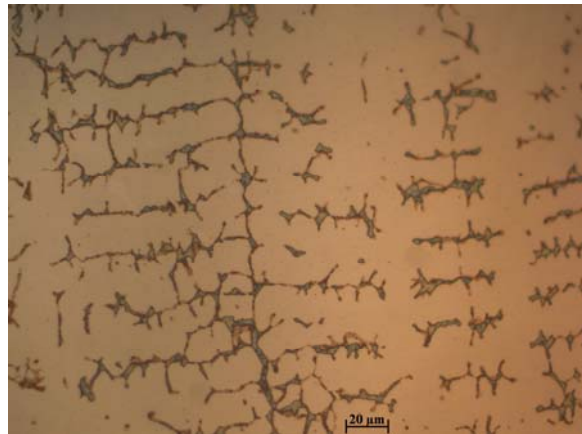
Les tonalitats estan en relació directa amb el gruix residual de ferrofluid present un cop esbandida la mostra, i que és alhora causat pel magnetisme de



cada fase. A major magnetisme residual, major gruix de partícules  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  present i color més fosc observat amb microscòpia òptica.



*Fig. 3.42-* Atac ferrofluid EMG 911 sobre mostra A01 amb mode de solidificació [A].



*Fig. 3.43-* Atac ferrofluid EMG 911 sobre mostra A32 amb mode de solidificació [FA].



*Fig. 3.44-* Atac ferrofluid EMG 911 sobre mostra A02 amb mode de solidificació [F].

## Conclusions:

- a) La bibliografia presenta un ventall de reactius possibles per a l'atac metal·logràfic dels acers inoxidable. Tanmateix, el rang de composicions químiques específiques de les mostres en estudi fan que el comportament del reactiu sigui més o menys adient.
- b) En aquest estudi, per valorar la idoneïtat d'un reactiu s'han tingut en compte els següents criteris:
  - Absència de corrosió sobre la mostra
  - Possibilitat d'ús d'equipament d'anàlisi estàndard
  - Atac a temperatura ambient
  - Bon contrast entre les fases ferrita i austenita
  - Absència de defectes de revelat metal·logràfic o *artifacts*
  - Senzillesa de preparació i aplicació

Únicament 2 reactius dels 8 assajats compleixen amb aquests criteris, Kalling's n°2 i ferrofluid EMG 911, i per tant han estat els escollits.

- c) Cal remarcar que tot i que el fonament físic dels ferrofluids és el mateix, no tots els ferrofluids permeten distingir les fases ferrítica i austenítica. Cal assegurar que el surfactant emprat en l'elaboració del ferrofluid no produeixi un atac químic sobre les mostres.
- d) Si l'objectiu és fer una anàlisi del mode de solidificació de les mostres mitjançant microscòpia òptica, el reactiu més adient seria el Ferrofluid EMG 911 (diluït a 1%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) donat l'excel·lent contrast observat entre austenita i ferrita i la senzillesa d'aplicació.
- e) Si es requereix realitzar microanàlisi i microscòpia electrònica el reactiu més adient seria el Kalling's n°2.

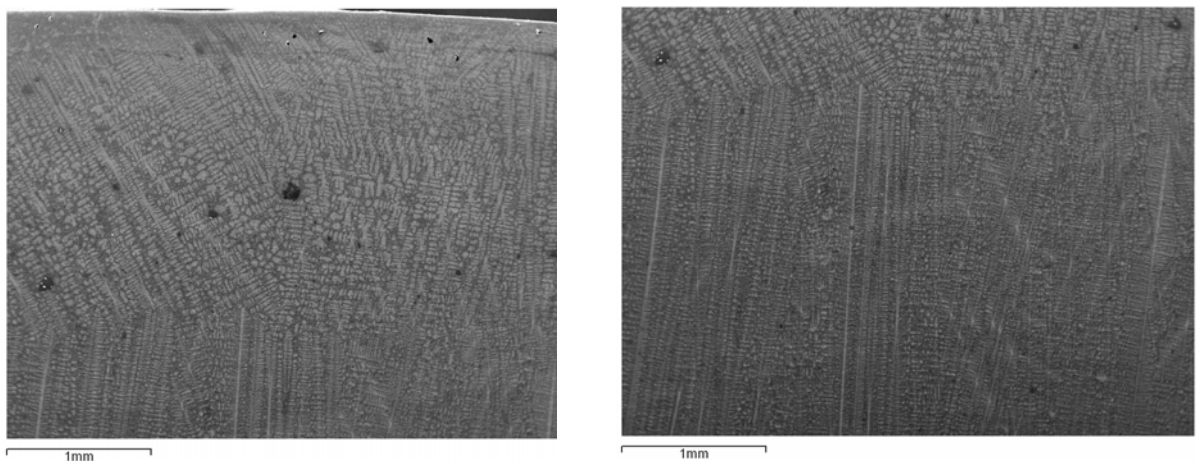
### 3.2.2.2. Microestructures i modes de solidificació primaris

En aquest apartat es mostren els resultats d'analitzar les microestructures de les dues sèries de mostres ( $Cr_{eq} + Ni_{eq} = 30\%$  i  $Cr_{eq} + Ni_{eq} = 40\%$ ) a les seves superfícies transversals mitjançant microscòpia òptica i electrònica i emprant els reactius ferrofluid EMG 911 (diluint a l'1%) i Kalling's n° 2 respectivament.

El rang de ràtios  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  en estudi (de 1.22 a 2.00) ha estat cobert per l'anàlisi microestructural de 16 mostres de la sèrie  $Cr_{eq} + Ni_{eq} = 40\%$  i de 15 mostres de la sèrie  $Cr_{eq} + Ni_{eq} = 30\%$ , on la màxima diferència de ràtios entre mostres ha estat de 0.06.

Independentment del mode de solidificació i de la morfologia de ferrita observada, totes les mostres presenten un patró molt semblant pel que fa a l'estructura de grans columnars observada en analitzar la secció transversal. Aquest és un fenomen general i conegut en la solidificació de lingots [10] que Folkhard [3] també descriu en el cas concret dels cordons de soldadura d'acers inoxidable austenítics, i que està relacionat amb la direcció d'evacuació de la calor aportada per realitzar la fusió i amb la velocitat de refredament que localment experimenten les diferents zones de la mostra.

Experimentalment s'observa en les mostres d'aquest estudi com la direcció de creixement de les dendrites ve determinada per la direcció majoritària en la dissipació de la calor. A la part inferior de les mostres (major velocitat de refredament) s'observen dendrites columnars poc ramificades i verticalment dirigides. A mesura que es va pujant en la secció transversal i va disminuint la velocitat de refredament, les dendrites augmenten en ramificació, fins que en arribar a la part superior, les estructures no són tan dirigides (s'allunyen de la verticalitat inicial) perquè a la part superior la calor es dissipa en direccions diverses. Les *figures 3.45 i 3.60* il·lustren aquest fenomen.



*Fig. 3.45-* Exemple d'estructura columnar a la secció transversal de les mostres i del canvi d'orientació per la dissipació de la calor. (a) zona superior (b) zona inferior

Els modes de solidificació observats a partir de l'anàlisi microestructural de les sèries de mostres ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}=40\%$ ) i ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}=40\%$ ) es mostren a la *taula 3.25*, i s'il·lustren a les *figures 3.46 i 3.47* incorporant els modes de solidificació al diagrama del promig de FN del centre de la mostra respecte la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ . A partir d'aquest recull de resultats experimentals, se n'extreuen les següents observacions:

- a) A la sèrie 40% ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ) no s'observa cap mostra amb mode de solidificació austenític pur [A]. La mostra de la sèrie amb menor ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  (1.22) ja presenta mode de solidificació [AF]. Tanmateix a la sèrie 30% ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ) fins la ràtio 1.33 les mostres presenten mode de solidificació austenític pur [A].

Per tant a menor nivell d'aliatge és necessària una major ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  per observar la transició [A]-[AF] en el mode de solidificació.

- b) A la **sèrie 40%** les mostres que presenten coexistència a la seva microestructura entre els modes [AF] i [FA] estan entre  **$Cr_{eq}/Ni_{eq}$  (1.28-1.32)**. Tanmateix l'interval de la ràtio és més extens per les mostres de la **sèrie 30%**, donat que hi ha coexistència de modes de solidificació entre  **$Cr_{eq}/Ni_{eq}$  (1.38-1.55)**, i fins 1.73 encara es pot trobar, tot i que de forma més minoritària la presència de mode [AF] en aquestes mostres.

Per tant, a menor nivell d'aliatge sembla més probable i menys abrupta la transició entre els modes [AF] i [FA]. En contraposició, en haver-hi més aliatge el mode de solidificació únic a la mostra és el cas més probable.

Anàlogament al fet mencionat al paràgraf (a), a menor nivell d'aliatge és necessària una major ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  per observar la transició [AF]-[FA] en el mode de solidificació.

- c) A la sèrie 40% s'observa el mode de solidificació [FA] pur a partir de  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.38$ , mentre que a la sèrie 30% s'observa a partir de  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.79$ . Tal i com ha quedat palès, el major nivell d'aliatge afavoreix la presència de ferrita amb menors ràtios.

- d) Tal i com també s'ha analitzat a l'apartat de resultats dedicat a la ferrita (3.2.1), a les *figures 3.46 i 3.47* també queda palès com la sèrie del 30% presenta menors nivells de ferrita que la sèrie del 40% per una determinada ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ .

- e) La sèrie del 40% presenta mode de solidificació [F] a partir de la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.78$ , i la sèrie del 30% únicament presenta aquest mode de solidificació per  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 2.00$ . Les *figures 3.39(d), 3.44 i 3.51* mostren micrografies d'aquestes mostres i es poden observar les morfologies de

la ferrita acicular i de l'austenita Widmanstätten resultat de la transformació en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$ .

Taula 3.25- Modes de solidificació determinats experimentalment

Sèrie ( $Cr_{eq} + Ni_{eq}$ ) = 40%			Sèrie ( $Cr_{eq} + Ni_{eq}$ ) = 30%		
Ref.	$Cr_{eq}/Ni_{eq}$	Mode	Ref.	$Cr_{eq}/Ni_{eq}$	Mode
A18	1.22	AF	A36	1.22	A
A21	1.28	AF/FA	A39	1.28	A
A24	1.32	AF/FA	A42	1.33	AF
A27	1.38	FA	A45	1.38	AF/FA
A30	1.43	FA	A48	1.43	AF/FA
A31	1.44	FA	A51	1.48	AF/FA
A33	1.48	FA	A531	1.55	AF/FA
A54R	1.54	FA	A74	1.61	FA
A57R	1.59	FA	A77	1.68	FA
A60	1.64	FA	A80R	1.73	FA
A63	1.68	FA	A83R	1.79	FA
A66R	1.73	FA	A86	1.85	FA
A69R	1.78	F	A89	1.90	FA
A711	1.83	F	A92	1.96	FA
A714	1.89	F	A94	2.00	FA/F
A731	2.00	F			

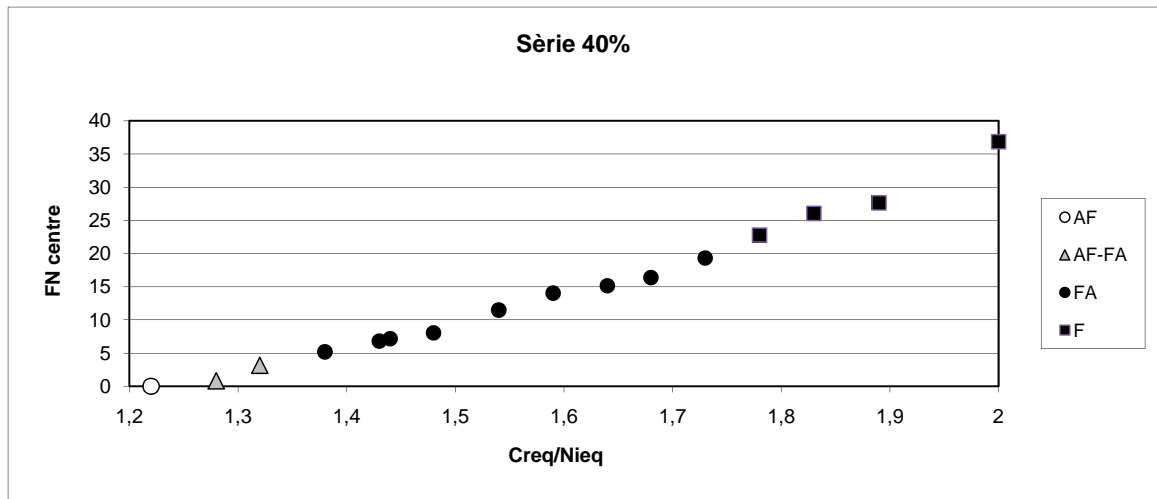


Fig. 3.46- Modes de solidificació sobre el gràfic FN promig centre vs  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  per la sèrie de mostres  $Cr_{eq} + Ni_{eq} = 40\%$

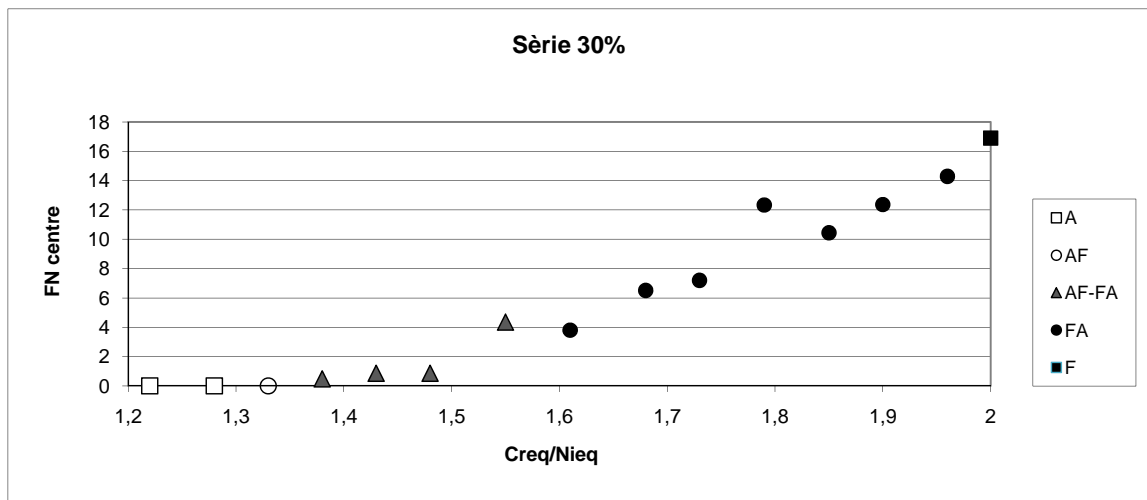


Fig. 3.47- Modes de solidificació sobre el gràfic FN promig centre vs  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  per la sèrie de mostres  $Cr_{eq}+Ni_{eq}=30\%$ .

Cal fer notar que aquests modes de solidificació s'han obtingut en mostres que han experimentat una velocitat de refredament de l'ordre de  $10^{\circ}C/s$ , tal i com s'ha determinat anteriorment en aquest estudi. Tal i com s'ha detallat al capítol introductori, si enlloc d'emprar la fusió per arc elèctric s'haguessin emprat altres tècniques de fusió com el làser o el feix d'electrons on la velocitat de refredament pot arribar fins els  $10^7^{\circ}C/s$ , seria d'esperar una ampliació del mode de solidificació primari austenític, és a dir, uns valors de ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  per a la transició [AF]-[FA] superiors als trobats en aquest estudi.

En aquest cas, es procedeix a comparar les microestructures i els modes de solidificació en les mostres obtingudes amb forn GTAW i les obtingudes a les mostres refoses amb GTAW comercial, que van experimentar una velocitat de refredament de l'ordre de  $10^2-10^3^{\circ}C/s$ . Tal i com es detalla a continuació, no s'observen canvis en el mode de solidificació ni variacions significatives en el nivell de ferrita  $\delta$ , tret de la mostra amb mode de solidificació [F].

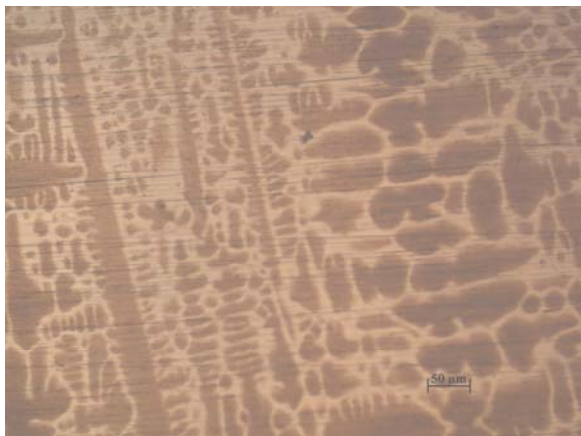
A partir de la *taula 3.25* amb els modes de solidificació de les mostres i de la *taula 3.23* amb la comparativa de valors de ferrita entre les mostres estàndard i les mostres refoses amb GTAW, s'estableix la *taula 3.26* sobre la que es realitzarà la comparativa.

Taula 3.26- Comparativa mostres amb diferent velocitat de refredament

Ref.	$Cr_{eq}/Ni_{eq}$	$V_R = 10^{\circ}C/s$		$V_R = 10^2-10^3^{\circ}C/s$
		Mode solidif.	FN centre	FN
A39 (30%)	1.28	A	0.0	0.0
A21 (40%)	1.28	$AF_{mai}/FA_{min}$	0.8	0.6
A57R (40%)	1.59	FA	14.0	12.8
A731 (40%)	2.00	F	36.8	60.5

a) Mostra A39 ( $Cr_{cq}/Ni_{cq}$ ) = 1.28

Independentment de la velocitat de refredament, la microestructura únicament mostra presència d'austenita  $\gamma$  i el ferritoscopi corrobora l'absència de ferrita  $\delta$  en ambdós casos. L'única diferència apreciada és la morfologia de l'austenita present. En el cas de velocitat de refredament de  $10^\circ\text{C}/\text{s}$  mostra morfologia dendrítica, mentre que en el cas del refredament a  $10^2\text{-}10^3^\circ\text{C}/\text{s}$  mostra coexistència de morfologies dendrítica i cel·lular amb una inferior distància de braç de dendrita degut a l'augment de velocitat de refredament. Les *figures 3.48* il·lustren aquestes observacions.



(a)



(b)



(c)



(d)

*Fig. 3.48-* (a)- Austenita dendrítica  $V_R=10^\circ\text{C}/\text{s}$   
(b) – Coexistència austenita dendrítica i cel·lular  $V_R=10^2\text{-}10^3^\circ\text{C}/\text{s}$   
(c) – Detall austenita dendrítica  $V_R=10^2\text{-}10^3^\circ\text{C}/\text{s}$   
(d)- Detall austenita cel·lular  $V_R=10^2\text{-}10^3^\circ\text{C}/\text{s}$



b) Mostra A21 ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ) = 1.28

En el cas de velocitat de refredament de 10 °C/s la mostra presenta majoritàriament mode de solidificació [AF] i de manera minoritària [FA]. Analitzant la microestructura de la zona refosa i refredada a  $10^2$ - $10^3$  °C/s es comprova que la presència de ferrita és lleugerament inferior a la zona refredada a 10°C/s, i les mesures del ferritoscopi també ho corroboren. En ambdues zones s'aprecia ferrita eutèctica i el mateix mode de solidificació. L'explicació al fet que hi hagi menor presència de ferrita  $\delta$  és que la major velocitat de refredament no afavoreix la formació de la ferrita eutèctica en el límit de gra.

La *figura 3.49(a)* mostra la zona refosa al centre de la imatge i la zona refredada a 10°C/s a la part superior esquerra de la imatge, i a la *figura 3.49(b)* es mostra un detall de la ferrita eutèctica formada entre els límits de gra austenítics de la zona refredada a 10 °C/s.



*Fig. 3.49-(a)* Micrografia de la mostra A21 refosa -*(b)* Detall de ferrita eutèctica a la zona refredada a 10 °C/s de la micrografia *(a)*.

c) Mostra A57R ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ) = 1.59

S'observa el mateix mode de solidificació [FA] per ambdues velocitats de refredament. Amb velocitat de refredament de 10 °C/s la mostra presenta morfologia de ferrita esquelètica al centre i a la part inferior de la secció vertical (veure *figura 3.50-a*) i ferrita en llistons a la part superior (*figura 3.50-b*). La mateixa morfologia s'observa a velocitats de refredament de  $10^2$ - $10^3$  °C/s a les *figures 3.50-c i 3.50-d* tot i que lògicament amb menor distància de braç entre dendrites. Els valors de ferrita registrats pel ferritoscopi són molt semblants (veure *taula 3.26*).



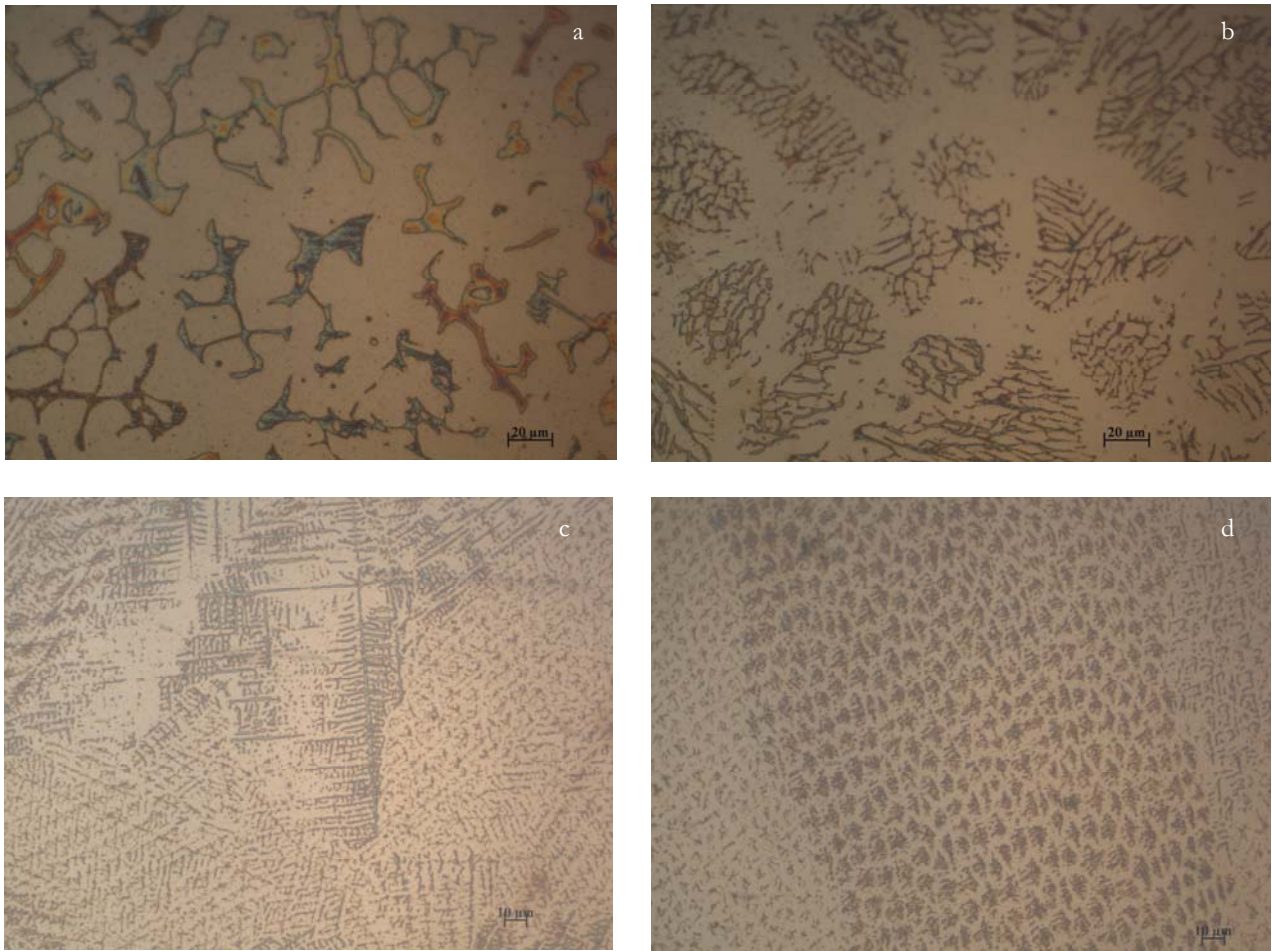


Fig. 3.49- Micrografies mostra A57R

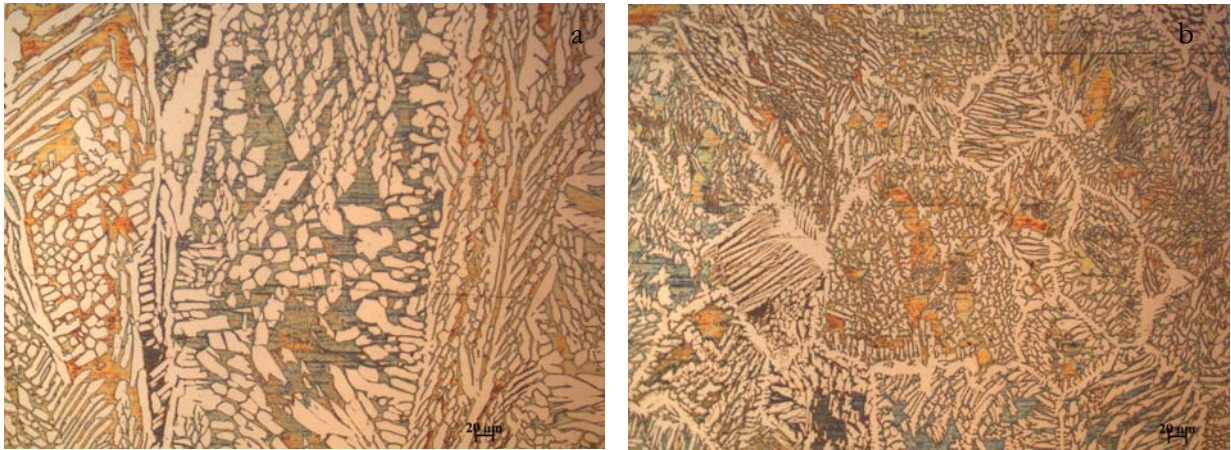
- (a) Ferrita esquelètica  $V_R = 10 \text{ }^\circ\text{C/s}$
- (b) Ferrita en llistons  $V_R = 10 \text{ }^\circ\text{C/s}$
- (c) Ferrita esquelètica  $V_R = 10^2\text{-}10^3 \text{ }^\circ\text{C/s}$
- (d) Ferrita en llistons  $V_R = 10^2\text{-}10^3 \text{ }^\circ\text{C/s}$

d) Mostra A731 ( $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}} = 2.00$ )

Els valors de ferrita registrats pel ferritoscopi són molt diferents, donat que la mostra refredada a  $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$  té un promig de ferrita al centre 36.8 FN mentre que la mateixa mostra refredada a  $10^2\text{-}10^3 \text{ }^\circ\text{C/s}$  té un promig de ferrita de 60.5 FN.

En aquest cas queda clar que a velocitats de refredaments elevades, la transformació en estat sòlid de la ferrita primària a austenita no es veu afavorida, i per tant el nivell de ferrita que roman a la mostra és superior al nivell de ferrita que es troba a velocitats més baixes on la difusió ha permès la transformació a austenita secundària. S'observa en ambdós casos el mateix mode de solidificació [F], però l'avanç de la reacció  $\delta \rightarrow \gamma$  ha estat diferent. La *figura 3.51a* mostra una micrografia de la mostra refredada a  $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$  i la *figura 3.51b* de la mateixa mostra

refredada a  $10^2$ - $10^3$  °C/s. Com en els casos anteriors, la distància interdendrítica o intercel·lular és menor en el cas de les velocitats de refredament superiors. En ambdues figures es mostra la presència d'austenita Widmanstätten (plaques blanques) sobre matriu ferrítica (colors taronja i blau).



*Fig. 3.51-* Micrografies mostra A731  
 (a) Refredada a  $V_R = 10^\circ\text{C/s}$  (b)- Refredada  $V_R = 10^2$ - $10^3$  °C/s

A continuació es reprèn la caracterització dels diferents modes de solidificació observats a les mostres objecte d'aquest estudi refredades a  $10^\circ\text{C/s}$ , incloent-hi micrografies on s'il·lustren les diferents morfologies de ferrita observades. El capítol introductori detalla el fonament teòric de cadascun dels modes de solidificació a continuació presentats.

#### Caracterització del mode de solidificació [A]

Únicament es detecta austenita de morfologia dendrítica al llarg de tota la superfície transversal analitzada.

Tot i que en cap moment s'observa ferrita al límit de gra, sí que s'observa una microsegregació composicional del crom en comparar la microanàlisi puntual del centre d'una dendrita d'austenita amb la microanàlisi puntual en el límit de gra, evidenciant-ne lògicament més riquesa en crom el límit de gra que el centre de la dendrita (veure *figura 3.52*). Les imatges que mostren exemples d'aquest mode de solidificació es troben a les *figures 3.40, 3.48(a) i 3.53*.

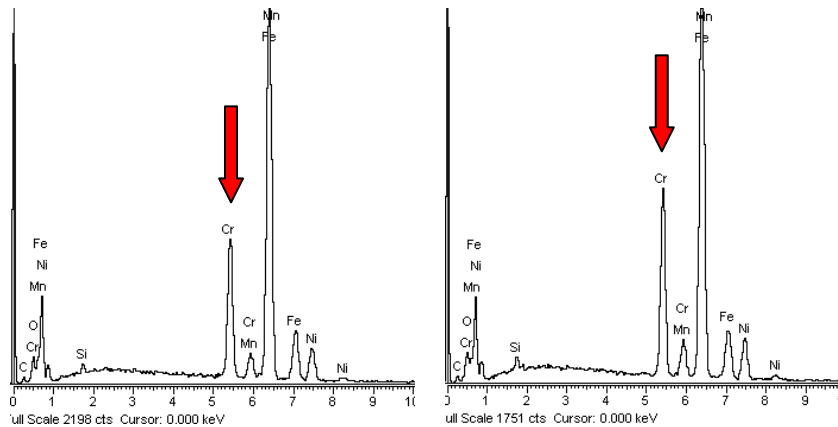


Fig. 3.52 -Microanàlisi EDS puntual (esquerra: centre de dendrita, dreta : límit de gra)

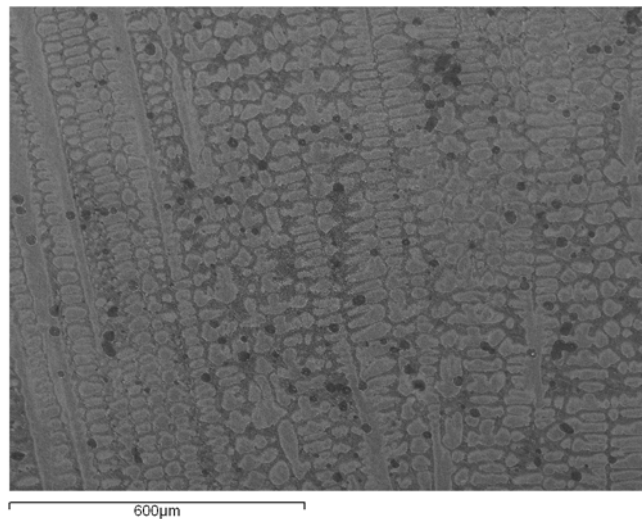


Fig. 3.53- Imatge SEM mostra A36 mode solidificació [A]

### Caracterització del mode de solidificació [AF]

S'observa austenita  $\gamma$  amb morfologia dendrítica i es detecta la presència de ferrita de morfologia globular o vermicular en el límit de gra. Inicialment solidifica austenita  $\gamma$ , i a partir del darrer líquid abans de finalitzar la solidificació, té lloc la reacció eutèctica que provoca la formació d'una petita quantitat de ferrita  $\delta$  situada sempre en el límit de gra de l'austenita primària. Imatges obtingudes que il·lustren aquest mode de solidificació es troben a les figures 3.39(a), 3.49(b) i 3.54(a). La figura 3.54(b) mostra el resultat de la microanàlisi lineal sobre la ferrita  $\delta$  en el límit de gra, on queda palesa la segregació que té lloc durant la solidificació, de manera que el darrer líquid en solidificar ha quedat enriquit en crom respecte les dendrites d'austenita contigües.



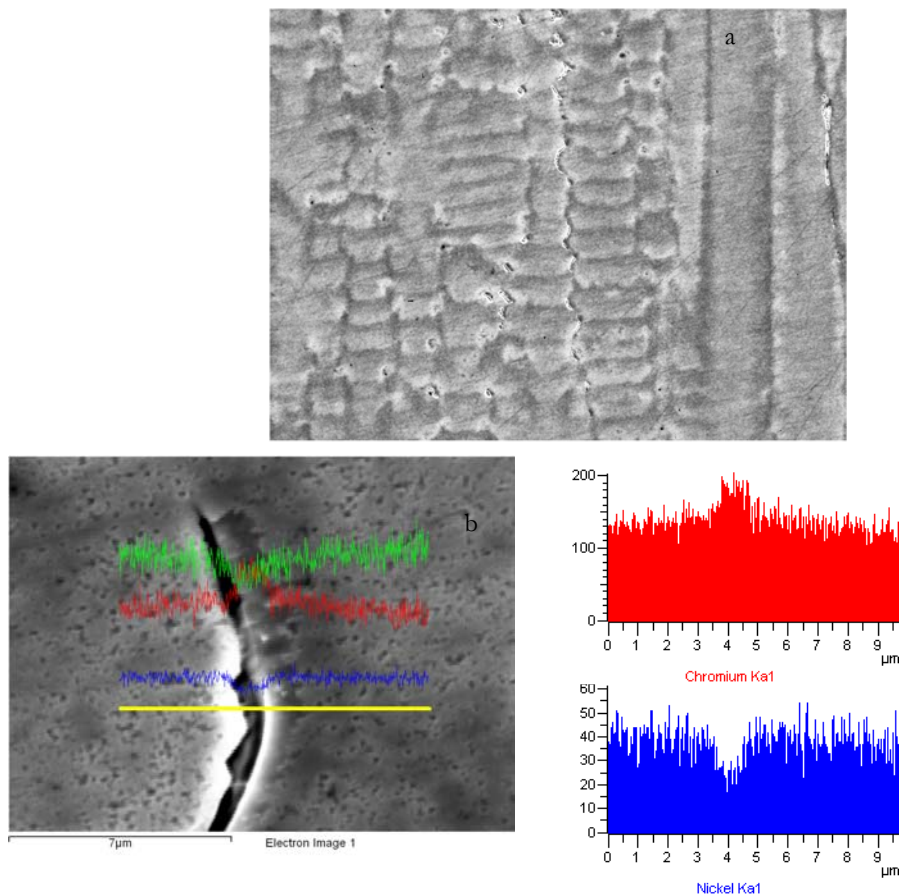


Fig. 3.54- (a) Imatge SEM mostra A18 mode solidificació [AF]  
 (b) Microanàlisi EDS lineal realitzat sobre ferrita eutèctica de la mostra il·lustrada a (a)

### Caracterització de la coexistència de modes de solidificació [AF] i [FA]

S'ha pogut constatar la coexistència d'ambdós modes de solidificació a la secció transversal d'aquestes mostres. Tal i com il·lustra la *figura 3.55*, la zona inferior propera al gresol de coure presenta dendrites d'austenita primària amb ferrita eutèctica al límit de gra [AF] i alhora s'observen dendrites de ferrita primària amb morfologia esquelètica [FA]. El mateix fenomen té lloc a la zona central, tal i com il·lustra la *figura 3.56*, tanmateix la zona superior de la mostra únicament presenta mode de solidificació [AF] amb dendrites d'austenita primària i ferrita globular resultat de la reacció eutèctica en el límit de gra, tal i com es pot observar a la *figura 3.57*.

A mesura que la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  va augmentant en aquest grup de mostres, va guanyant terreny el mode [FA], ocupant la zona inferior i la central de la mostra, i observant-ne el mode [AF] únicament a la zona superior de la mostra on la velocitat de refredament és localment inferior.

S'observa també com en augmentar la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  la morfologia de la ferrita que inicialment era únicament esquelètica, es diversifica i apareix també ferrita amb morfologia de llistons, coexistint ambdues morfologies i guanyant terreny els llistons a mesura que la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  augmenta, tal i com es pot observar a les figures 3.58 i 3.59.

A la zona més inferior d'aquestes mostres, tocant amb el gresol de coure, la ferrita de morfologia esquelètica presenta únicament braços primaris, tanmateix en anar ascendint dins la zona inferior, les dendrites de ferrita presenten un augment de ramificacions en forma de braços secundaris. La figura 3.60 il·lustra aquest fenomen anteriorment explicat a l'inici de l'apartat.

A mesura que augmenta la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  també es pot observar l'efecte de la transformació en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$  sobre la ferrita primària. Tant la ferrita esquelètica com la ferrita en llistons presents inicialment van transformant-se en austenita secundària que va progressant des del límit de gra cap a l'interior de la dendrita de ferrita. La ferrita es presenta com ferrita residual entre la nova austenita formada (austenita secundària) tal i com es mostra a la figura 3.61.

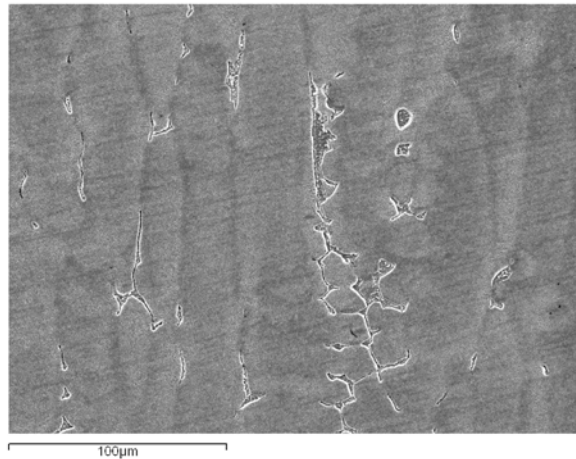


Fig. 3.55- Imatge zona inferior mostra A21. Coexistència [AF]- ferrita eutèctica i [FA]- ferrita esquelètica.

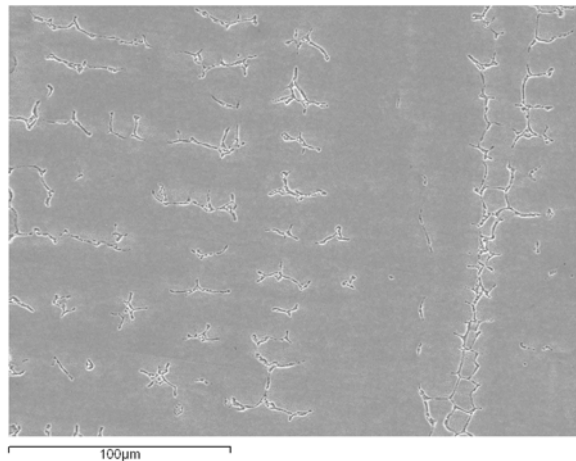
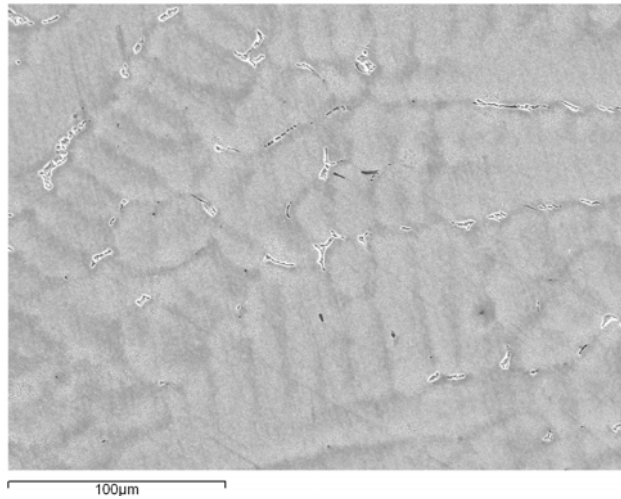
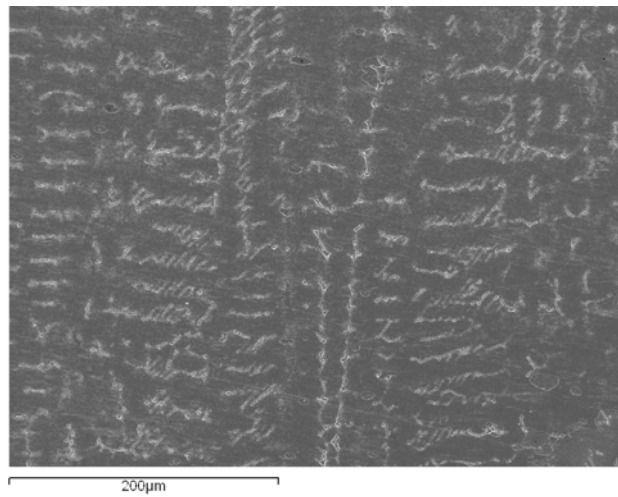


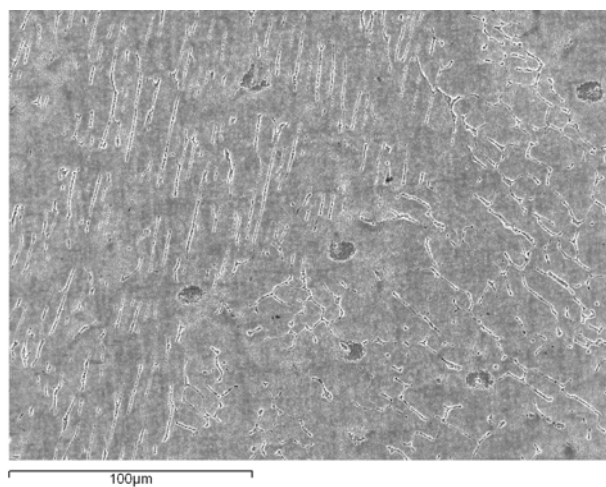
Fig. 3.56- Imatge zona central mostra A24 coexistència [AF]-ferrita eutèctica i [FA]-ferrita esquelètica.



*Fig. 3.57-* Imatge zona superior mostra A21, exclusivament [AF] ferrita eutèctica.



*Fig. 3.58-* Coexistència morfologies ferrita (esquelètica i llistons) al centre mostra A48  
 $Cr_{eq}/Ni_{eq}=1.43$



*Fig. 3.59-* Coexistència morfologies ferrita (esquelètica i llistons) al centre mostra A80R,  
 $Cr_{eq}/Ni_{eq}=1.73$

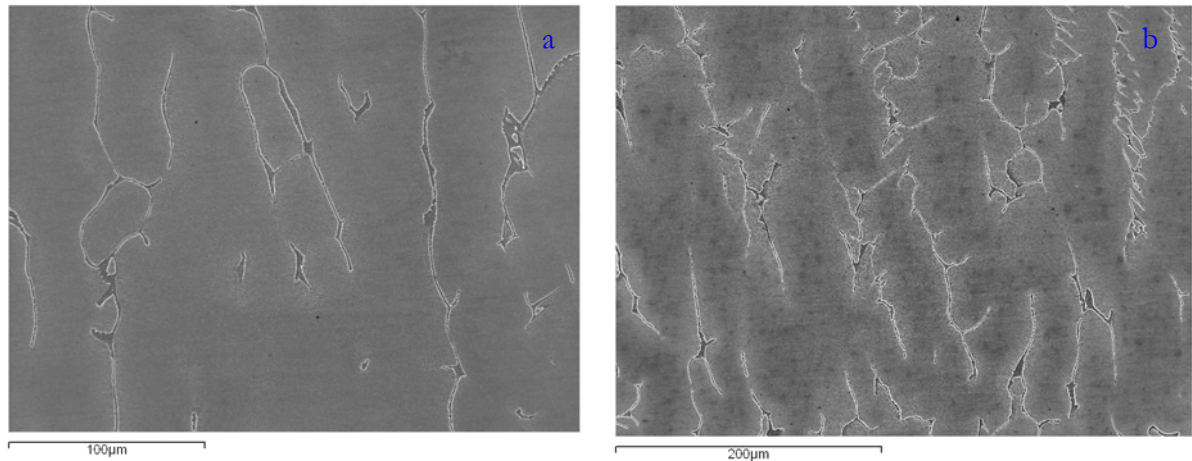


Fig. 3.60- Diferència ramificació dendrites de ferrita esquelètica a la zona inferior de la mostra A51 (a) zona molt inferior tocant el gresol de coure (b) zona inferior.

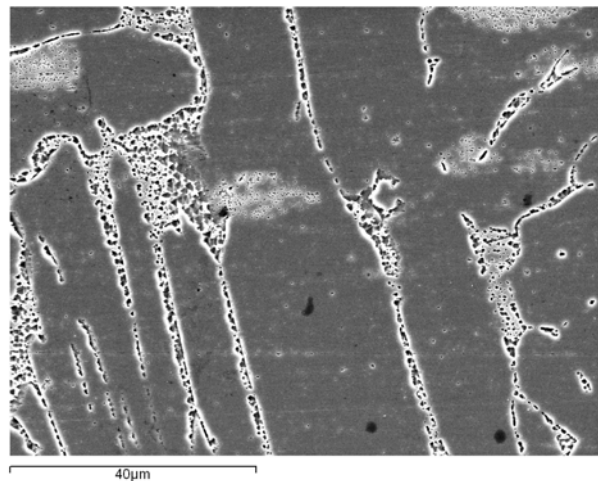


Fig. 3.61- Imatge representativa transformació en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$  mostra A77

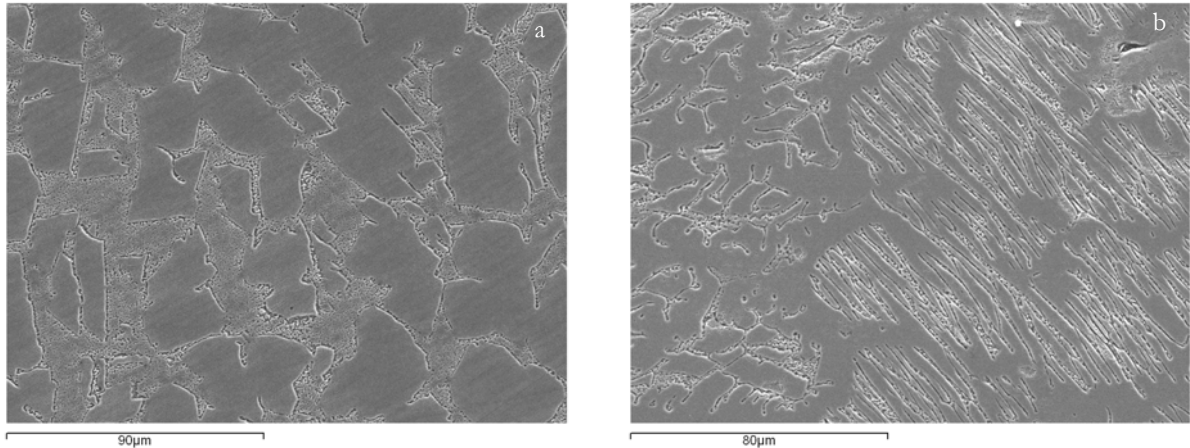
### Caracterització del mode de solidificació [FA]

Les mostres amb mode de solidificació primari [FA] presenten a la zona inferior ferrita de morfologia esquelètica. A la zona central s'observa coexistència entre morfologies esquelètica i en llistons i a la part superior de la mostra, ferrita de morfologia llistons, tal i com queda il·lustrat a la *figura 3.62*.

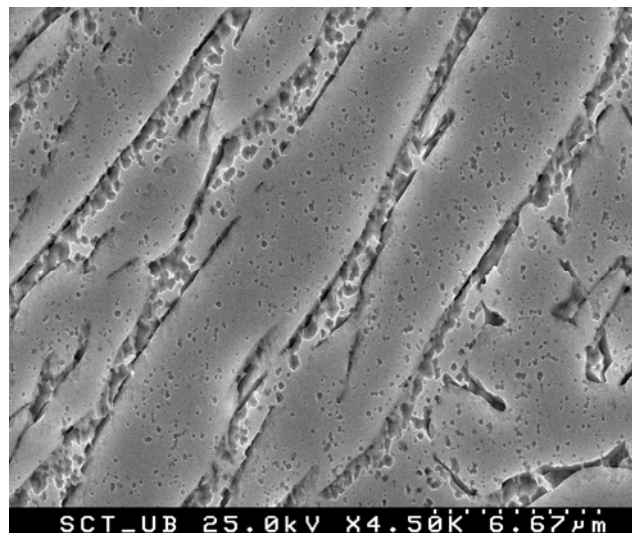
En augmentar la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  en aquest grup de mostres, la morfologia de ferrita en llistons guanya terreny al centre i part inferior de la mostra, fins arribar a valors de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  de l'ordre de 1.73 de la sèrie 40% i de 1.96 a la sèrie del 30% on la morfologia de la ferrita és en llistons pràcticament a tota la

mostra tret d'una petita zona a la part més inferior que continua presentant morfologia esquelètica poc ramificada.

En tot el grup de mostres amb modes de solidificació [FA] i [F], s'observa l'efecte de la transformació en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$  sobre la ferrita primària. La *figura 3.63* il·lustra aquest efecte.



*Fig. 3.62-* Mostra A66R ( $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.73$ )  
(a) zona inferior ferrita morfologia esquelètica  
(b) zona central coexistència morfologies ferrita esquelètica i llistons.



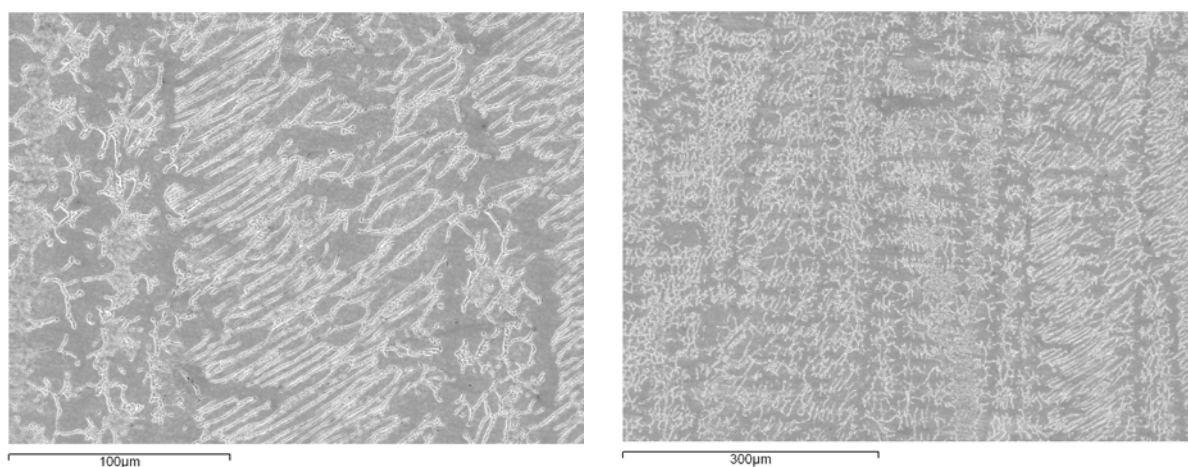
*Fig. 3.63-* Micrografia FEG-SEM transformació en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$  en la ferrita en llistons de la mostra A714( $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.89$ )



## Caracterització del mode de solidificació [F]

La sèrie 40% presenta aquest mode de solidificació a partir de  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.78$  i la sèrie 30% només presenta aquest mode de solidificació a  $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 2.00$  en coexistència amb [FA]. Aquest no és el mode de solidificació més habitual pels inoxidable austenítics, però sí que s'observa en els inoxidable dúplex.

La microestructura que s'observa per ràtios entre 1.78-1.89 és la de ferrita acicular en una matriu austenítica, molt semblant a la ferrita en llistons però estenent-se a amplades superiors a la de les dendrites primàries, tal i com es mostra a les *figures 3.64*, i només a la ràtio 2.00 s'observa l'austenita en forma de plaques d'austenita Widmanstätten, tal i com descriuen les *figures 3.44 i 3.51*.



*Fig. 3.64-* Micrografies mostrant ferrita acicular

### 3.2.2.3. Discussió : transició modes de solidificació [AF] i [FA]

El capítol introductorí inclou el desenvolupament i referències dels estudis realitzats al llarg de la història respecte la transició entre els modes de solidificació [AF] i [FA] dels acers inoxidable austenítics, el resum de les quals es presenta a continuació a la *taula 3.27*.

*Taula 3.27-* Valors crítics  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  per a la transició entre modes de solidificació [AF]-[FA] obtinguts per diversos investigadors.

Investigador	Procés	Equivalents	$V_R$	$Cr_{eq}/Ni_{eq}$
Suutala [63]	GTAW	Schaeffler	300-600°C/s	1.48
Suutala [8]	GTAW	H&S	300°C/s	1.52 (1.50-1.55)
Koseki [64]	GTAW	DeLong modif.	---	1.36
Hammar i Svensson [36]	Forn inducció	H&S	0.33°C/s	1.35
Anderson [39]	Forn GTAW	Propis : $Cr_{eq}=(Cr+Mo)$ $Ni_{eq}=Ni$	30°C/s	1.5
Brooks [65]	GTAW	H&S	---	1.55

Per comparar els resultats obtinguts en aquesta recerca amb els que preveuria el vigent diagrama WRC-1992, partint de la composició química de les mostres d'aquest estudi, es varen calcular els seus equivalents  $Cr_{eq}$  i  $Ni_{eq}$  d'acord amb WRC-1992 i es van representar en el corresponent diagrama (veure *figura 3.65*). Segons la previsió de WRC-1992, la transició entre els modes de solidificació [AF]-[FA] s'hauria de trobar al voltant de la mostra A33 ( $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1.48$ ) per la sèrie  $Cr_{eq}+Ni_{eq} = 40\%$  i de la mostra A531 ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}=1.55$ ) per la sèrie  $Cr_{eq}+Ni_{eq} = 30\%$ .

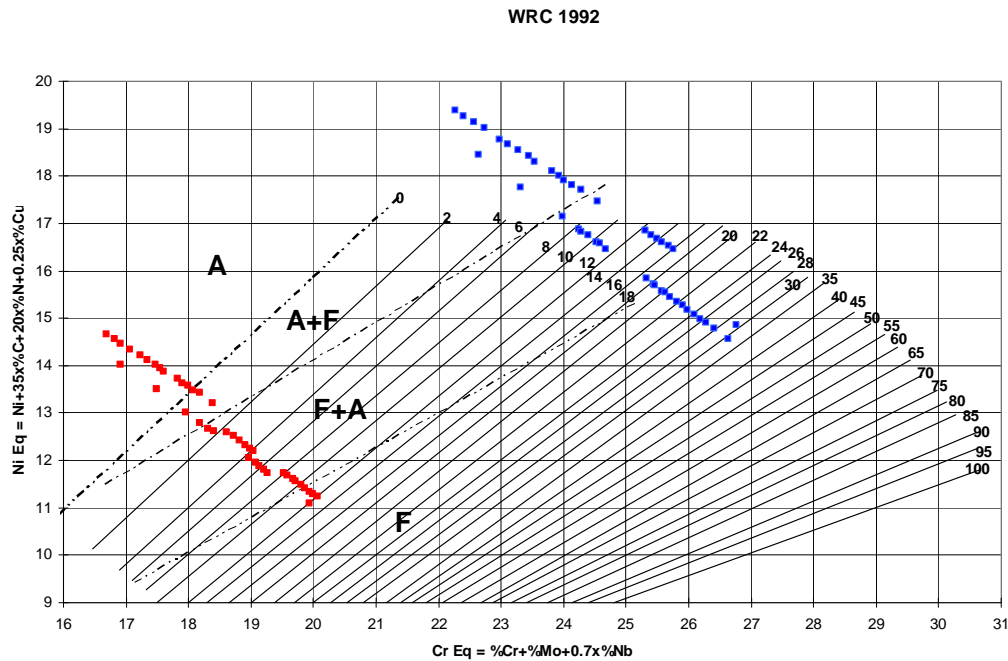


Fig. 3.65- Localització de les mostres sobre el diagrama WRC-1992 [66]

Cap dels autors anteriors ha considerat en els seus estudis la possible influència del nivell d'aliatge ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ) en la transició [AF]-[FA], de manera que els seus experiments presenten o bé un únic aliatge o bé diversos aliatges amb diferents nivells de ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ). Els resultats de la present recerca tant per la predicció del nivell de ferrita  $\delta$  com per la transició [AF]-[FA], demostren que el canvi en el mode de solidificació no és únicament funció de la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ , sinó també del nivell d'aliatge ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ). S'ha trobat que per velocitats de refredament de l'ordre de  $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  i per ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ) = 30% la ràtio crítica per la transició [AF]-[FA] es troba a partir de **1.38** i fins **1.55** i a aquesta mateixa velocitat de refredament per ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ) = 40% la ràtio crítica és menor i es troba entre **1.28-1.32**.

De fet no s'observa una transició abrupta entre modes de solidificació, sinó una coexistència de modes en la mateixa mostra que en el cas de la sèrie del 30% es perllonga fins la ràtio 1.73.

Per comparar els valors experimentals amb els valors trobats per altres investigadors (*taula 3.27*) s'ha de tenir en consideració que a la bibliografia no hi ha unanimitat en els equivalents emprats, que cada investigador ha

determinat la ràtio crítica sense fixar o tenir en compte el mateix nivell d'aliatge, i que tot i que és un factor secundari, les mostres no han estat sotmeses estrictament a la mateixa velocitat de refredament. Considerant tot això, els resultats experimentals trobats en aquesta recerca estan en concordança amb els obtinguts pels investigadors que han emprat els equivalents de Hammar i Svensson i són de l'ordre dels trobats amb altres equivalents.

Respecte la velocitat de refredament, es pot considerar una variable secundària en la transició entre modes de solidificació quan estem dins el rang de les mostres foses amb arc elèctric. A la introducció s'ha detallat la influència que la velocitat de refredament té sobre els modes de solidificació quan es realitza la comparativa amb soldatge per làser (LBW) o feix d'electrons (EBW). Tanmateix, dins el rang de velocitat de refredament de les mostres foses amb arc elèctric, s'ha demostrat que tant les mostres foses al forn GTAW a  $V_R = 10$  °C/s com les foses amb GTAW manual refredades a velocitats de l'ordre de  $10^2$ - $10^3$  °C/s, mantenen el mateix mode de solidificació i que les variacions en el nivell de ferrita mesurat només són notòries quan la mostra presenta mode solidificació [F] i no pas quan el mode de solidificació és [A], [AF] o [FA]. L'explicació es troba en què la transformació en estat sòlid  $\delta \rightarrow \gamma$  controlada pel mecanisme de la difusió, es veu limitada davant les altes velocitats de refredament i per tant, una mateixa mostra dins el rang de solidificació [F], presentarà un nivell de ferrita residual superior en sotmetre-la a una velocitat de refredament més elevada.

### 3.3. Bibliografia

- [1] ASTM E1306-94 (Reapproved 2004) *Standard Practice for Preparation of Metal and Alloy Samples by Electric Arc Remelting for the Determination of Chemical Composition*. Philadelphia: ASTM International, 2004.
- [2] ASTM E1306-07 *Standard Practice for Preparation of Metal and Alloy Samples by Electric Arc Remelting for the Determination of Chemical Composition*. Philadelphia: ASTM International, 2007.
- [3] FOLKHARD, Erik. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. Viena: Springer-Verlag, 1988. ISBN 3-211-82043-4
- [4] TERASAKI, T., *et al.* Prediction of Cooling Time for Ferrite-Austenite Transformation in Duplex Stainless Steel. *ISIJ International*. 1995, vol. 35, núm. 10, p. 1272-1276.
- [5] ZHANG, Zhuyao, *et al.* *An atlas of continuous cooling transformation (CCT) diagrams applicable to low carbon low alloy weld metals*. Londres: The Institute of Materials, 1995. 95 p. ISBN 0-901716-94-9
- [6] IAMBOLIEV, T., *et al.* Interpretation of Phase Formation in Austenitic Stainless Steel Welds. *Welding Journal*. 2003, núm. 12, p. 337s-347s.
- [7] ELMER, J.W. *et al.* Microstructural Development during Solidification of Stainless Steel Alloys. *Metallurgical Transactions A*. 1989, vol. 20A, p. 2117-2131.
- [8] SUUTALA, N. Effect of Solidification Conditions on the Solidification Mode in Austenitic Stainless Steels. *Metallurgical Transactions A*. 1983, vol. 14A, núm. 2, p. 191-197.
- [9] ELMER, J.W. *et al.* The influence of cooling rate on the ferrite content of stainless steel alloys. *Proceedings of the 2nd International Conference on Trends in Welding Research*. Gatlinburg, 14-18 Maig 1989. ASM International, p. 165-170
- [10] FLEMINGS, M.C, Solidification of Castings and Ingots. En FLEMINGS, M.C. *Solidification Processing*. Nova York: Editorial McGraw-Hill, 1974, capítol 5, p. 135-174.
- [11] GOTO, Hiroki, *et al.* Effect of Cooling Rate on Composition of Oxides Precipitated during Solidification of Steels. *ISIJ International*. 1995, vol. 35, núm. 6, p. 708-714.

- [12] WON, Young-Mok, *et al.* Simple Model of Microsegregation during Solidification of Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2001, vol. 32A, p. 1755-1767.
- [13] ESAKA, Hisao, *et al.* Relation Between Secondary Dendrite Arm Spacing and Cooling Rate for SUS304 Steel. *CAMP-ISIJ*. 1988, vol. 1, p. 268.
- [14] KATAYAMA, Seiji, *et al.* Solidification Microstructure of Laser Welded Stainless Steels. Laser Institute of America. *Proceedings ICALEO (International Congress on Applications of Laser & Electro-Optics)*. 1984, vol. 44, p. 60-67.
- [15] FUKUMOTO, Shigeo, *et al.* Solidification Phase and Microstructure Selection Maps for Fe-Cr-Ni Alloys. *ISIJ International*. 1999, vol. 39, núm. 12, p. 1270-1279.
- [16] ELMER, J.W. *The influence of cooling rate on the microstructure of stainless steel alloys*. Director: Thomas W. Eagar. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology. Department of Materials Science and Engineering. 1988.
- [17] ELMER, J.W., *et al.* Single-phase solidification during rapid-resolidification of stainless steel alloys. ASM International. *Proc. of the Materials Weldability Symposium*. Ohio: 1990, p. 143-150.
- [18] GILATH, I., *et al.* A comparison of methods for estimating the weld-metal cooling rate in laser welds. *Journal of Materials Science*. Springer Netherlands, 1994, vol. 29, núm. 12, p. 3358-3362.
- [19] VOLKOVA, Olena, *et al.* Microstructure and Cleanliness of Rapidly Solidified Steels. *ISIJ International*. 2003, vol. 43, núm. 11, p. 1724-1732.
- [20] SAHM, P.R., *et al.* Keynote Address: Solidification phenomena and properties of cast and welded microstructures. The Metals Society. *Proceedings of the International Conference on Solidification and Casting of Metals*. Londres: 1979, p. 389-400.
- [21] LEFFLER, Béla. *Stainless steels and their properties*. [en línia]. Setembre 2004. [Consulta: 20 agost 2008]. Disponible a <http://www.outokumpu.com/files/group/HR/Documents/stainless20.pdf> 45 pàg.
- [22] DUPONT, J.N, *et al.* Thermal Efficiency of Arc Welding Processes. *Welding Journal*. 1995, vol.74, núm. 12, p. 406s-416s.

- [23] TANAKA, Manabu, *et al.* A Unified Numerical Modeling of Stationary Tungsten-Inert-Gas Welding Process. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2002, vol. 33A, p. 2043-2052.
- [24] AMERICAN WELDING SOCIETY. *Welding Handbook*. Volum 1, 8<sup>a</sup> Edició. Miami, 1987. ISBN 0-87171-657-7.
- [25] FUERSCHBACH, P.W, *et al.* A Study of Melting Efficiency in Plasma Arc and Gas Tungsten Arc Welding. *Welding Journal*. 1991, vol. 70, p. 287s-297s.
- [26] FUERSCHBACH, P.W. Energy Transfer Efficiencies (ETE) for Fusion Welding Processes. En *Sandia National Laboratories homepage* [en línia]. 28 abril 2004 [Consulta: 15 febrer 2009]. Disponible a: [www.sandia.gov/soar/pdf docs/Ener trans effic.pdf](http://www.sandia.gov/soar/pdf_docs/Ener_trans_effic.pdf)
- [27] NAKAO, Ryuji, *et al.* Evaporation of Alloying Elements and Behavior of Degassing Reactions of High Chromium Steel in Electron Beam Melting. *ISIJ International*. 1992, vol. 32, núm. 5, p. 685-692.
- [28] BLOCK-BOLTEN, A, *et al.* Metal Vaporization from Weld Pools. *Metallurgical Transactions B*. 1984, vol. 15B, p. 461-469.
- [29] JENKINS, N.T, *et al.* Effect of Arc Welding Electrode Temperature on Vapor and Fume Composition. ASM International. *Trends in Welding Research Conference*. Ohio, 2005. 6 pàg.
- [30] JENKINS, N.T, *et al.* Chemical Analysis of Welding Fume Particles. *Welding Journal*. 2005, vol. 84, núm. 6, p. 87s-93s.
- [31] METRODE PRODUCTS LIMITED. Health & Safety Data for Welding Consumables. Revisió 09, Juny 2004, 12 pàg.
- [32] EAGAR, T.W, *et al.* Study of Chromium in Gas Metal Arc Welding Fume. ASM International. *Trends in Welding Research Conference*. Calloway, 1998. 5 pàg.
- [33] BROOKS, J.A, *et al.* Variations in Weld Ferrite Content Due to P and S. *Welding Journal*. 1983, núm. 8, p. 220s-225s.
- [34] LI, L., *et al.* Segregation of Phosphorus and Sulfur in Heat-Affected Zone Hot Cracking of Type 308 Stainless Steel. *Welding Journal*. 2002, vol. 81, núm. 5, p. 78s-84s.

- [35] LI, L., *et al.* The effects of Phosphorus and Sulfur on Susceptibility to Weld Hot Cracking in Austenitic Stainless Steels. *Welding Journal*. 1999, vol. 78, núm. 12, p. 387s-396s.
- [36] HAMMAR, Ö.; SVENSSON, U.; Influence of steel composition on segregation and microstructure during solidification of austenitic stainless steels. *Solidification and casting of metals. Conference*. The Metals Society. 1979, p.401-410.
- [37] HULL, F.C. Delta ferrite and martensite formation in stainless steels. *Welding Journal*. 1973, vol. 51, núm. 5, p. 193s-203s.
- [38] LONG, C.J., DELONG, W.T. The ferrite content of austenitic stainless steel weld metal. *Welding Journal*. 1973, vol. 52, núm. 7, p. 281s-297s.
- [39] ANDERSON, T.D, *et al.* The Influence of Molybdenum on Stainless Steel Weld Microstructures. *Welding Journal*. 2007, vol. 86, p. 281s-292s.
- [40] ANSI/AWS. *Standard procedures for calibrating magnetic instruments to measure the delta ferrite content of austenitic and duplex austenitic-ferritic stainless steel weld metal*. AWS A4.2-91. Florida: AWS, 1991.
- [41] McCOWAN, C.N, *et al.* Stainless Steel Weld Metal: Prediction of Ferrite Content. *WRC Bulletin*. 1989, vol. 342, 36 pàg.
- [42] VITEK, J.M., *et al.* Improved ferrite number prediction in stainless steel arc welds using artificial neural networks- part 2: neural network results. *Welding Journal*. 2000, núm. 2, p. 41s-50s.
- [43] METRODE PRODUCTS LTD. *Procedure for use of feritscope*. Referència P66, revisió n.2, 11/10/1996, 2 pàg.
- [44] ISO. *Soldeo- determinación del número ferrítico (FN) de metal depositado en acero inoxidable austenítico y dúplex austeno-ferrítico Cr-Ni*. ISO 8249: 2000. Brussel·les: ISO, 2000
- [45] FARRAR, J.C.M. The Measurement of Ferrite Number (FN) in Real Weldments- Final Report. Document IIW: IX-H-590-04. *International Institute of Welding. Commission IX*. 2004, 16 pàg.
- [46] SIEWERT, T.A, *et al.* Statistical Evaluation of a Round-Robin Experiment: Uncertainties in Ferrite Measurement in Weldments. Document IIW: IX-H-531-02. *International Institute of Welding. Commission IX*. 2002, 23 pàg.

[47] SIEWERT, T.A, *et al.* Ferrite Number Prediction to 100 FN in Stainless Steel Weld Metal. *Welding Journal*. 1988, vol. 67, núm. 12, p. 289s-298s.

[48] KOTECKI, D.J. Predicted and Measured FN in Specifications – A Position Statement of the Experts of IIW Commission IX. Document IIS/IIW-1420-98. *International Institute of Welding. Commission IX*. Octubre 1998. 5 pàg.

[49] ASM Metals Handbook. *Metallography, structures and phase diagrams*. Vol. 8. 8a Edició. Pàgs [97-99]. American Society for Metals. Ohio. 1973. ISBN 27-12046

[50] STRUERS A/S. *Application notes: Metallographic preparation of stainless steel*. [en línia]. Dinamarca: Gener 2005 [Consulta: 13 setembre 2006]. Disponible a <<http://www.struers.com/resources/elements/12/74400/Application%20Notes%20Stainless%20Steel%20English.pdf>>.

[51] LICHTENEGGER, P.; BLÖCH, R. Colour Etching of High Alloy Steels. *Praktische Metallographie*. 1975, vol. 12, p. 567-573

[52] LIPPOLD, John C.; KOTECKI, Damian J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. ISBN 0-471-47379-0

[53] VANDER VOORT, G.F.; Color Metallography. *Microscopy Today*. The Microscopy Society of America. Largo (FL): 2005, vol. 13, n°6, p. 22-27. ISSN 1551-9295

[54] INDUSTEEL. *Duplex stainless steel weld*. [en línia]. Le Creusot. [Consulta: 25 octubre 2005]. Disponible a <[http://www.industeel.info/tech\\_pub/main.asp](http://www.industeel.info/tech_pub/main.asp)>

[55] LICHTENEGGER, P.; BLÖCH, R. Colour Etching of High Alloy Steels. *Praktische Metallographie*. 1975, vol. 12, p. 567-573

[56] GRAY, R.J. Magnetic Etching. En VANDER VOORT, G.F. *Applied Metallography*. New York: Ed. Van Nostrand Reinhold Co., 1986, capítol 4, p. 53-61

[57] FERROTEC CORPORATION. *Ferrotec Markets and Applications*. [en línia]. Bedford, New Hampshire, USA. [Consulta: 28-09-2006]. Disponible a <<http://www.ferrotec.com/markets/>>



- [58] FERROLABS INC. *Application*. [en línia]. Dulles, VA, USA. [Consulta: 28-09-2006]. Disponible a <<http://www.ferrolabs.com/en/information/3>>
- [59] GINN, B.J. A technique for determining austenite to ferrite ratios in welded duplex stainless steels. *The Welding Institute Research Bulletin*. 1985, Novembre, p. 365-367
- [60] WALKER, R.A., GINN, B.J. A magnetic “etching” technique for phase identification in duplex ferritic-austenitic and other stainless steels. ASM Int. 19th Annual Technical meeting. *Field metallography, failure analysis and metallography*. Ohio: Editor Michael E. Blume, 1987, vol. 15, p. 519-528
- [61] BIROL, Yücel. Magnetic Domain Structures in As-Quenched and Annealed Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> Metallic Glass Ribbons. *Turkish Journal of Physics*. 1998, vol. 22, p. 481-488
- [62] ROWE, M.D. *et al.* Hydrogen-Induced cracking along the fusion boundary of dissimilar metal welds. *Welding Journal*. AWS, 1999, vol. 78, núm. 2, p. 31s-37s
- [63] SUUTALA, N., *et al.* The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds. *Metallurgical Transactions A*. 1979, vol. 10A, núm. 4, p. 512-514.
- [64] KOSEKI, Toshihiko, *et al.* Prediction of solidification and phase transformation of stainless steel weld metals. *Nippon Steel Technical Report*. 1995, núm. 65, p. 33-40.
- [65] BROOKS, J.A., *et al.* Weld properties of AISI 303 free-machining stainless steel. *Welding Journal*. 2003, núm. 4, p. 84s-92s.
- [66] KOTECKI, D.J., *et al.* WRC-1992 Constitution Diagram for stainless steel weld metals: a modification of the WRC-1988 Diagram. *Welding Journal*. 1992, núm. 5, p. 171s-178s.

## 4- CONCLUSIONS

1. Tradicionalment ha estat la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  el paràmetre emprat pels investigadors per designar la influència de la composició química vers la fissuració en calent, o el que és el mateix, vers la transició entre els modes de solidificació [AF] i [FA]. Els investigadors no han considerat el nivell d'aliatge ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ) com un paràmetre que influís en aquestes propietats, però els resultats experimentals d'aquesta recerca mostren que el nivell d'aliatge és un paràmetre a considerar tant pel que fa al nivell de ferrita  $\delta$  com a la transició entre modes de solidificació.
2. S'ha trobat que la variació del nivell de ferrita  $\delta$  (FN) en funció de la ràtio  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  segueix matemàticament per cada sèrie ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ) una tendència polinòmica de 2n grau, de manera que :

$$\begin{aligned} FN &= 16.34 - 36.97(Cr_{eq}/Ni_{eq}) + 18.35(Cr_{eq}/Ni_{eq})^2 && \text{per } (Cr_{eq}+Ni_{eq}) = 30\% \\ FN &= 3.72 - 33.25(Cr_{eq}/Ni_{eq}) + 24.55(Cr_{eq}/Ni_{eq})^2 && \text{per } (Cr_{eq}+Ni_{eq}) = 40\% \end{aligned}$$

A partir d'aquests resultats, s'ha desenvolupat una expressió general per poder predir el nivell de ferrita  $\delta$  (FN) en funció de la composició química :

$$FN = 54.22 - 126.26 (Cr_{eq} + Ni_{eq}) + [- 48.11 + 37.14 (Cr_{eq} + Ni_{eq})] (Cr_{eq}/Ni_{eq}) + [- 0.23 + 61.95 (Cr_{eq} + Ni_{eq})] (Cr_{eq}/Ni_{eq})^2$$

Essent  $Cr_{eq}$  i  $Ni_{eq}$  els equivalents de Hammar i Svensson. Aquesta és una expressió vàlida en el rang dels inoxidable austenítics fosos amb arc elèctric, dona una fiabilitat del 95% de que el valor predit de ferrita  $\delta$  difereixi del valor determinat experimentalment entre -1.11 i +3.13. Aquest nivell de fiabilitat és molt elevat, tenint en compte els errors associats a altres mètodes tan reconeguts com el diagrama de DeLong, que presenta un error de +/- 8 FN o WRC-1988 amb una desviació de +/- 4 FN. D'altra banda la predicció de FN realitzada per l'expressió trobada en aquest estudi presenta menys desviació que les prediccions realitzades per les mateixes mostres pel diagrama WRC-1992 i per la xarxa neuronal FNN-1999.

3. El tractament matemàtic de l'expressió general anterior ha permès trobar altres expressions matemàtiques que poden ser útils en el camp del disseny d'aliatges inoxidable. Així, es podrien calcular els valors líndars de composició química que haurien de tenir els aliatsges i consumibles de soldadura per arc elèctric per tal d'aconseguir l'absència o el mínim nivell de ferrita  $\delta$  en aplicacions de criogènia, on la ferrita ha de controlar-se en els mínims valors.

4. S'ha trobat que per velocitats de refredament de l'ordre de  $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  i per  $(\text{Cr}_{\text{eq}}+\text{Ni}_{\text{eq}})=30\%$  la ràtio crítica per la transició [AF]-[FA] es troba entre **1.38** i **1.55** i a aquesta mateixa velocitat de refredament per  $(\text{Cr}_{\text{eq}}+\text{Ni}_{\text{eq}})=40\%$  la ràtio crítica és menor i es troba entre **1.28-1.32**. Experimentalment no s'observa una transició abrupta entre modes de solidificació, sinó una coexistència de modes en la mateixa mostra.
  
5. El càlcul aproximat de la velocitat de refredament a les mostres dins el forn GTAW és de  $7.7^{\circ}\text{C/s}$  i la determinació indirecta de la velocitat de refredament a partir de la distància de braços de dendrita és de  $7.1\text{ }+/-3.8^{\circ}\text{C/s}$ . En realitzar una refusió localitzada de les mostres amb un procés GTAW convencional el càlcul aproximat de la velocitat de refredament és de  $468^{\circ}\text{C/s}$ , i en determinar-la indirectament a partir de la distància de braços de dendrita s'obtenen valors de  $303.9\text{ }+/-108^{\circ}\text{C/s}$  i  $1886.3\text{ }+/-1039.3^{\circ}\text{C/s}$ , és a dir, de l'ordre de  $10^2\text{-}10^3\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ . La velocitat de refredament de les mostres amb el procés GTAW convencional és superior a l'experimentada per les mostres en el forn. Tanmateix ambdues velocitats són coherents i es troben dins el rang de les velocitats de refredament obtingudes per altres autors en els processos de soldadura per arc elèctric ( $10\text{-}10^3\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ).
  
6. La velocitat de refredament es pot considerar una variable secundària en la transició entre modes de solidificació quan estem dins el rang de les mostres foses amb arc elèctric. Dins aquest rang, s'ha demostrat que tant les mostres foses al forn GTAW a  $V_R=10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  com les foses amb GTAW manual refredades a velocitats de l'ordre de  $10^2\text{-}10^3\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ , mantenen el mateix mode de solidificació. Els nivells de ferrita  $\delta$  (FN) experimentals de les mostres preparades en forn i de les mostres refoses amb GTAW manual són els mateixos quan el mode de solidificació és [A], [AF] o [FA] i només hi ha diferències notòries entre el valor experimental i la predicció de FN de l'expressió general en mostres amb mode de solidificació primari marcadament ferrític, és a dir, a elevades ràtios de  $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}=2.00$ . Aquest fet és coherent amb les recerques d'altres investigadors que indiquen que un augment en la velocitat de refredament en mostres ferrítiques primàries impedeix el mecanisme de difusió que produeix la transformació en estat sòlid  $\delta\rightarrow\gamma$ , i per tant les mostres ferrítiques refredades a major velocitat mostren un nivell de ferrita  $\delta$  (FN) residual superior a les refredades a menor velocitat.

7. El forn GTAW permet obtenir velocitats de refredament i una eficiència d'arc (0.74) dins el rang de valors de les mostres soldades amb arc elèctric convencional, per tant si l'energia que arriba al material en ambdós procediments i la velocitat de refredament és del mateix ordre es pot concloure que els resultats experimentals obtinguts en quant a nivell de ferrita  $\delta$  i microestructures estaran amb consonància amb els obtinguts a partir d'un procés de soldadura per arc elèctric convencional.
  
8. La tècnica de preparació de mostres mitjançant GTAW en forn d'atmosfera inert és una tècnica que ha estat emprada per investigadors sense seguir cap estàndard. En aquesta recerca s'ha partit de l'estàndard ASTM E1306-94, s'han trobat i exposat a l'ASTM les limitacions observades en l'estàndard per a l'obtenció de mostres homogènies i s'ha aconseguit que l'organització establís el nou estàndard E1306-07 on queden recollits parcialment els suggeriments aportats en aquesta recerca.
  
9. Es pot constatar que al llarg de la fusió per arc elèctric de les mostres preparades s'han detectat pèrdues per vaporització en promig respecte la composició inicial d'un 13% de carboni i d'un 4% de manganès. S'ha detectat la segregació dels elements silici i sofre durant la solidificació en forma de partícules riques en aquests elements. Crom, níquel i fòsfor no experimenten pràcticament variació en la seva composició. El fet que crom i níquel experimentin una variació tan mínima i que alhora siguin els elements químics determinants en el mode de solidificació i en el nivell de ferrita de les mostres, permet concloure que els resultats que s'obtenen posteriorment tant pel que fa a nivell de ferrita com a microestructura de les mostres experimentalment dissenyades es correspondran a les ràtios de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  de les mostres inicialment dissenyades.
  
10. Tot i que la bibliografia presenta un ampli ventall de reactius possibles per a l'atac metal·logràfic dels acers inoxidables, en aquest estudi s'han valorat 8 reactius dels quals únicament 2 d'ells compleixen amb els següents criteris:
  - a. Absència de corrosió sobre la mostra
  - b. Possibilitat d'ús d'equipament d'anàlisi estàndard
  - c. Atac a temperatura ambient
  - d. Bon contrast entre les fases ferrita  $\delta$  i austenita  $\gamma$
  - e. Absència d'*artifacts*
  - f. Senzillesa de preparació i aplicació

Si es requereix realitzar microanàlisi i microscòpia electrònica el reactiu més adient seria el **Kalling's n°2**, mentre que si l'objectiu és fer una anàlisi del mode de solidificació de les mostres mitjançant microscòpia òptica, el reactiu més adient seria el **Ferrofluid EMG 911** (diluït a 1%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) donat l'excel·lent contrast observat entre austenita i ferrita i la senzillesa d'aplicació.

Cal remarcar que tot i que el fonament físic dels ferrofluids és el mateix, no tots els ferrofluids permeten distingir les fases ferrítica i austenítica. Cal assegurar que el surfactant emprat en l'elaboració del ferrofluid no produeixi un atac químic sobre les mostres.

## ANNEXOS

**Annex 1-** Certificats d'anàlisi absoluta de les varetes

**Annex 2-** Comunicació de la revisió i modificació de l'estàndard ASTM E1306-94 en ASTM E1306-07

**Annex 3-** Mapes de ferrita

**Annex 4-** Taules valor promig de FN per zones

**Annex 5-** Captures de l'animació amb la comparativa del nivell de FN per cel·la entre ambdues sèries

**Annex 6:** Caracterització matemàtica de la funció general



## Annex 1

Certificats d'anàlisi absoluta de les varetes







**ATI Allvac Ltd**

Allegheny Technologies

Blackmore Street, Sheffield S4 7TZ

telephone: +44 (0)114 276 8758

fax: +44 (0)114 272 0449 e-mail: cts@allvac.co.uk

**Commercial Testing Services**

**TEST REPORT**



Date received : 09/08/06 Date reported : 09/08/06

Lab number 0225871	Customer Metrode Products Ltd Hanworth Lane Chertsey Surrey KT16 9LH	Customers order PO0034155	Cast No BATCH-W014634	Position WELDING WIRE
-----------------------	---	------------------------------	--------------------------	--------------------------

Description : CTS 25284  
Customer Material Spec : COMM

Quality : 312S94

El	Proc	Result	Type	Spec min	Spec max	Spec	El	Proc	Result	Type	Spec min	Spec max	Spec
C	F	.105					V						
Si	C	.41					W						
Mn	C	1.85					Zr						
P	C	.021					Ag						
S	F	.0006					Bi						
Cr	C	30.31					Ca						
Mo							Ga						
Ni	C	9.15					Mg						
Al							Sb						
As							Se						
B							Ta						
Co							Te						
Cu							Tl						
N	G	.151					Zn						
Nb							Fe						
Pb							O	G	.010				
Sn							H						
Ti													

-----All values as wt % unless otherwise stated-----  
(NB: '\*' next to a result means that result is out of specified range, A - approx. result & V - variable result)

PROCEDURE CODES  
 A : OES  
 B : XRF  
 C : WET  
 D : AAS-FA  
 E : AAS-ETA  
 F : COMB.I/R ABS  
 G : INERT GAS FUSION  
 H : FUSION / THERMAL CONDUCTIVITY

Key to Numeric Formulae names

Comments  
 -----  
 NO SPECIFICATION SUPPLIED

Procedures C,D and E tested in accordance with procedures defined in B.S Handbook No 19, BS 6200 and documented in-house procedures.  
 The uncertainties are for a confidence probability of not less than 95%

\*\*\* Page 1 of 1 End of Report \*\*\*  
 The results on this certificate are only applicable to the specific test reported and CONFORM/DO NOT CONFORM to specification

\$ Opinions and interpretations expressed are outside the scope of UKAS Accreditation

@ Beyond the Scope of UKAS Accreditation  
 # Sub-contract testing through UKAS Approved Laboratories

This certificate may not be reproduced except in full without written approval.

When sampled by the laboratory taken from the locations defined in BS Aerospace Standards, British Standards, ASTM A370 as appropriate unless test locations are specified by customer. Non-standard test locations are identified on certificate. Results relate only to the items tested.

The terms of the Quality Requirements for suppliers to Rolls-Royce Approval No. 87440

**Matthew Webster**  
**ANALYST**

Signed

For and on behalf Commercial Testing Services



**ATI Allvac Ltd**

Allegheny Technologies

Blackmore Street, Sheffield S4 7TZ

telephone: +44 (0)114 276 8758

fax: +44 (0)114 272 0449 e-mail: cts@allvac.co.uk



**Commercial Testing Services**

**TEST REPORT**

Date received : 09/08/06 Date reported : 09/08/06

Lab number 0225869	Customer Metrode Products Ltd Hanworth Lane Chertsey Surrey KT16 9LH	Customers order PO0034155	Cast No BATCH-W011557	Position WELDING WIRE
-----------------------	---	------------------------------	--------------------------	--------------------------

Description : CTS 25284  
Customer Material Spec : COMM

Quality : 310S94

El	Proc	Result	Type	Spec min	Spec max	Spec	El	Proc	Result	Type	Spec min	Spec max	Spec
C	F	.108				V							
Si	C	.34				W							
Mn	C	1.70				Zr							
P	C	.013				Ag							
S	F	.0018				Bi							
Cr	C	25.92				Ca							
Mo						Ga							
Ni	C	20.65				Mg							
Al						Sb							
As						Se							
B						Ta							
Co						Te							
Cu						Tl							
N	G	.043				Zn							
Nb						Fe							
Pb						O	G		.008				
Sn						H							
Ti													

-----All values as wt % unless otherwise stated-----

(NB: '\*' next to a result means that result is out of specified range, A - approx. result & V - variable result)

PROCEDURE CODES

- A : OES
- B : XRF
- C : WET
- D : AAS-FA
- E : AAS-ETA
- F : COMB.I/R ABS
- G : INERT GAS FUSION
- H : FUSION / THERMAL CONDUCTIVITY

Key to Numeric Formulae names

Comments

NO SPECIFICATION SUPPLIED

Procedures C,D and E tested in accordance with procedures defined in B.S Handbook No 19, BS 6200 and documented in-house procedures.  
The uncertainties are for a confidence probability of not less than 95%

\*\*\* Page 1 of 1

End of Report \*\*\*

The results on this certificate are only applicable to the specific test reported and CONFORM/DO NOT CONFORM to specification

\$ Opinions and interpretations expressed are outside the scope of UKAS Accreditation

@ Beyond the Scope of UKAS Accreditation

# Sub-contract testing through UKAS Approved Laboratories

This certificate may not be reproduced except in full without written approval.

**Matthew Webster**

**ANALYST**

When sampled by the laboratory taken from the locations defined in BS Aerospace Standards, British Standards, ASTM A370 as appropriate unless test locations are specified by customer. Non-standard test locations are identified on certificate. Results relate only to the items tested.

The terms of the Quality Requirements for suppliers to Rolls-Royce Approval No. 87440

Signed



# ATI Allvac Ltd

Allegheny Technologies

Blackmore Street, Sheffield S4 7TZ

telephone: +44 (0)114 276 8758

fax: +44 (0)114 272 0449 e-mail: cts@allvac.co.uk

## Commercial Testing Services

### TEST REPORT



Date received : 09/08/06 Date reported : 09/08/06

Lab number 0225868	Customer Metrode Products Ltd Hanworth Lane Chertsey Surrey KT16 9LH	Customers order PO0034155	Cast No BATCH-W020929	Position WELDING WIRE
-----------------------	---	------------------------------	--------------------------	--------------------------

Description : CTS 25284  
Customer Material Spec : COMM

Quality : ER70S-6

El Proc	Result	Type	Spec min	Spec max	Spec	El Proc	Result	Type	Spec min	Spec max	Spec
C F	.076					V					
Si C	.81					W					
Mn C	1.43					Zr					
P C	.011					Ag					
S F	.0112					Bi					
Cr C	.025					Ca					
Mo						Ga					
Ni D	.015					Mg					
Al						Sb					
As						Se					
B						Ta					
Co						Te					
Cu						Tl					
N G	.003					Zn					
Nb						Fe					
Pb						O G	.010				
Sn						H					
Ti											

-----All values as wt % unless otherwise stated-----  
(NB: '\*' next to a result means that result is out of specified range, A - approx. result & V - variable result)

PROCEDURE CODES
A : OES
B : XRF
C : WET
D : AAS-FA
E : AAS-ETA
F : COMB.I/R ABS
G : INERT GAS FUSION
H : FUSION / THERMAL CONDUCTIVITY

Key to Numeric Formulae names

Comments

NO SPECIFICATION SUPPLIED

Procedures C,D and E tested in accordance with procedures defined in B.S Handbook No 19, BS 6200 and documented in-house procedures.  
The uncertainties are for a confidence probability of not less than 95%

\*\*\* Page 1 of 1

End of Report \*\*\*

The results on this certificate are only applicable to the specific test reported and **CONFORM/DO NOT CONFORM** to specification

\$ Opinions and interpretations expressed are outside the scope of UKAS Accreditation

@ Beyond the Scope of UKAS Accreditation  
# Sub-contract testing through UKAS Approved Laboratories

This certificate may not be reproduced except in full without written approval.

When sampled by the laboratory taken from the locations defined in BS Aerospace Standards, British Standards, ASTM A370 as appropriate unless test locations are specified by customer. Non-standard test locations are identified on certificate. Results relate only to the items tested.

The terms of the Quality Requirements for suppliers to Rolls-Royce Approval No. 87440

**Matthew Webster**

**ANALYST**

Signed

For and on behalf Commercial Testing Services



**ATI Allvac Ltd**

Allegheny Technologies

Blackmore Street, Sheffield S4 7TZ

telephone: +44 (0)114 276 8758

fax: +44 (0)114 272 0449 e-mail: cts@allvac.co.uk

**Commercial Testing Services**

**TEST REPORT**



Date received : 09/08/06 Date reported : 09/08/06

Lab number 0225870	Customer Metrode Products Ltd Hanworth Lane Chertsey Surrey KT16 9LH	Customers order PO0034155	Cast No BATCH-W011381	Position WELDING WIRE
-----------------------	---	------------------------------	--------------------------	--------------------------

Description : CTS 25284  
Customer Material Spec : COMM

Quality : 312S94

El Proc	Result	Type	Spec min	Spec max	Spec	El Proc	Result	Type	Spec min	Spec max	Spec
C F	.105					V					
Si C	.31					W					
Mn C	1.80					Zr					
P C	.023					Ag					
S F	.0005					Bi					
Cr C	30.35					Ca					
Mo						Ga					
Ni C	9.12					Mg					
Al						Sb					
As						Se					
B						Ta					
Co						Te					
Cu						Tl					
N G	.087					Zn					
Nb						Fe					
Pb						O G	.010				
Sn						H					
Ti											

-----All values as wt % unless otherwise stated-----

(NB: '\*' next to a result means that result is out of specified range, A - approx. result & V - variable result)

PROCEDURE CODES

- A : OES
- B : XRF
- C : WET
- D : AAS-FA
- E : AAS-ETA
- F : COMB.I/R ABS
- G : INERT GAS FUSION
- H : FUSION / THERMAL CONDUCTIVITY

Key to Numeric Formulae names

Comments

NO SPECIFICATION SUPPLIED

Procedures C,D and E tested in accordance with procedures defined in B.S Handbook No 19, BS 6200 and documented in-house procedures.  
The uncertainties are for a confidence probability of not less than 95%

\*\*\* Page 1 of 1

End of Report \*\*\*

The results on this certificate are only applicable to the specific test reported and CONFORM/DO NOT CONFORM to specification

\$ Opinions and interpretations expressed are outside the scope of UKAS Accreditation

@ Beyond the Scope of UKAS Accreditation

# Sub-contract testing through UKAS Approved Laboratories

This certificate may not be reproduced except in full without written approval.

When sampled by the laboratory taken from the locations defined in BS Aerospace Standards, British Standards, ASTM A370 as appropriate unless test locations are specified by customer. Non-standard test locations are identified on certificate. Results relate only to the items tested.

The terms of the Quality Requirements for suppliers to Rolls-Royce Approval No. 87440

**Matthew Webster**

**ANALYST**

Signed

For and on behalf Commercial Testing Services

## Annex 2

Comunicació de la revisió i modificació de l'estàndard  
ASTM E1306-94 en ASTM E1306-07





**Address** 100 Barr Harbor Drive  
PO Box C700  
W. Conshohocken, PA  
19428-2959 | USA

**Phone** 610.832.9500  
**Fax** 610.832.9666  
**Web** [www.astm.org](http://www.astm.org)

---

**Committee E01 on ANALYTICAL CHEMISTRY FOR METALS, ORES AND RELATED MATERIALS**

*Chairman:* JEAN A FERNANDEZ, Phelps Dodge Refining Corp, 850 Hawkins Blvd, El Paso, TX 79915, United States (915) 782-7388, Fax: (915) 782-7785, e-mail: [jean\\_fernandez@fmi.com](mailto:jean_fernandez@fmi.com)

*Vice Chairman:* MARY ANN WORTHINGTON, 642 Oakmont Avenue, Sun City Center, FL 33573, United States (813) 633-6095, e-mail: [mawastm@att.net](mailto:mawastm@att.net)

*Recording Secretary:* DOUGLAS GAPEN, The Timken Co, Mail Code Hsp-27, 1835 Dueber Ave S W, Canton, OH 44706, United States (330) 471-3270, Fax: (330) 471-3065, e-mail: [doug.gapen@timken.com](mailto:doug.gapen@timken.com)

*Membership Secretary:* ALICE P CROCHET, Stuller Inc, Assay Lab, 302 Rue Louis Xiv, Lafayette, LA 70508, United States (337) 262-7700, Fax: (337) 981-1655, e-mail: [alice\\_crochet@stuller.com](mailto:alice_crochet@stuller.com)

*Staff Manager:* THOMAS M O'TOOLE, (610) 832-9739, Fax: (610) 832-9666, e-mail: [totoole@astm.org](mailto:totoole@astm.org)

November 30, 2006

Maria Asuncion Valiente

ASTM Committee wishes to acknowledge your contribution to revision of E1306, Standard Practice for Preparation of Metal and Alloy Samples by Electric Arc Remelting for the Determination of Chemical Composition. Your detailed evaluation of the procedure, VALIDATION AND LIMITATIONS OF ASTM E1306-94 STANDARD By A.W.Marshall, P.Molera, M.A. Valiente, Z. Zhang, and N. Llorca, provided valuable data that led to the revision of this practice. The new version of this practice, E1306-07, will available at the next printing of the ASTM Book of Standards, Vol. 03.05.

Thank you for your participation in the ASTM process and to Committee E01 in particular.

Yours truly,

Larry E. Creasy

Chairman

ASTM Subcommittee E01.20 on Fundamental Practices



## Asun

---

**De:** Creasy, Larry [Larry.Creasy@TIMET.com]  
**Enviado el:** jueves, 16 de noviembre de 2006 17:15  
**Para:** Asun Valiente  
**Asunto:** RE: Regarding E1306

**Marca de seguimiento:** Seguimiento  
**Estado de marca:** Rojo

That revision has been approved. Thank you for your input.  
Larry

-----Original Message-----

From: Asun Valiente [mailto:asun.valiente@ub.edu]  
Sent: Thursday, November 16, 2006 11:05 AM  
To: Creasy, Larry  
Cc: totoole@astm.org  
Subject: Regarding E1306

Dear Mr. Creasy,

As per your last email dated 17th May 2006, you confirmed that after your subcommittee meeting you would institute a revision of the standard E1306 based on the report I had previously sent you.

I've been tracking your website and I found that you opened 2 work items numbers WK11462 and W12894, and I realised that you already had had the next subcommittee meeting these days, so I wonder if during last meeting you have already taken any decision about the standard revision.

Waiting for your comments,

Best regards,

--

María Asunción Valiente  
UNIVERSITAT DE BARCELONA

-----  
This mail sent through IMP: <http://horde.org/imp/>

## Asun

---

**De:** Creasy, Larry [Larry.Creasy@TIMET.com]  
**Enviado el:** miércoles, 17 de mayo de 2006 15:30  
**Para:** 'Asun Valiente'  
**Asunto:** RE: Regarding ASTM E1306-94

**Marca de seguimiento:** Seguimiento  
**Estado de marca:** Azul

At our meeting earlier this week, ASTM Subcommittee E01.20 reviewed your report and we will institute a revision of this document addressing the issues you raised. Thank you for your input into the ASTM process and for your excellent report.

Larry Creasy

Chairman - ASTM Subcommittee E01.20 on Fundamental Practices -----Original Message-----

From: Asun Valiente [mailto:asun.valiente@ub.edu]

Sent: Thursday, April 20, 2006 11:49 AM

To: larry.creasy@timet.com

Cc: totoole@astm.org

Subject: Regarding ASTM E1306-94

Dear Mr. Creasy,

According to your reply last 20th of February, you'll find attached 2 PDF files including our report and figures related to our findings about our samples preparation using the ASTM E1306-94 standard. We would like that they could be considered by you during your next Technical E01.20 subcommittee meeting (14th May).

If there is any doubt or you need any additional clarification or information, please, don't hesitate to contact me at my new email address :  
asun.valiente@ub.edu

Waiting for your comments,

With my best regards,

Maria A. Valiente  
University of Barcelona

-----  
Send them to me. Please indicate the materials with which you are working, the specific procedure you are using to prepare them, and the analytical technique to be used on the finished specimen.

Thank you for your interest.

Larry Creasy

QA Project Manager

Titanium Metals Corporation

-----Original Message-----

From: Asun Valiente [mailto:mvaliebe9@docd3.ub.edu]

Sent: Sunday, February 19, 2006 5:03 PM

To: larry.creasy@timet.com

Subject: Fwd: RE: Regarding ASTM E1306

Dear Mr. Creasy,

Last friday I sent an email to Mr. Thomas O'Toole as Staff Manager of committee E01, and now he has addressed me to contact you as chairman of the subcommittee E01.20. Well, let me explain you the reason of my email :

My name is Maria A. Valiente, I work as a welding Engineer in an Spanish Company and at the same time I'm preparing my P.h D thesis at the University

of  
Barcelona.

During the course of my project I've prepared my samples according standard ASTM E1306-94 (reapproved 2004) and I've found some evidences that maybe could be interesting for your committee to consider during next revision of the standard. So, I would like to know which are the steps I should follow in order that your subcommittee E01.20 could consider my comments to the standard, I mean, who should I address to, which is the documentation requested, structure of the

documentation or other necessary points for the ASTM.

Thanks in advance for your assistance,

I look forward to hearing from you,

Best regards,

Maria Asunción Valiente

----- Missatge reenviat de "O'Toole, Thomas" <totoole@astm.org> -----  
Data: Fri, 17 Feb 2006 12:12:38 -0500  
De: "O'Toole, Thomas" <totoole@astm.org> Respon a: "O'Toole, Thomas" <totoole@astm.org>  
Assumptes: RE: Regarding ASTM E1306  
A: Asun Valiente <mvaliebe9@docd3.ub.edu>

17 February 2006

Dear Maria Valiente,

Thank you for your interest in standard E1306. I believe that the committee and specifically the subcommittee E01.20 will find your information of interest. The "technical contact" for this standard and coincidentally the chairman of the subcommittee responsible for this standard is Mr. Larry Creasy (email - larry.creasy@timet.com). Please feel free to provide your information to Mr. Creasy at any time.

Tom O'Toole  
Manager,  
ASTM International  
Committee E01  
on Analytical Chemistry for Metals, Ores and Related Materials

tel: +1 610.832.9739  
fax: +1 610.834.7038  
Email Address: totoole@astm.org  
Web Address: <http://www.astm.org>

-----Original Message-----

From: Asun Valiente [mailto:mvaliebe9@docd3.ub.edu]  
Sent: Friday, February 17, 2006 12:05 PM  
To: O'Toole, Thomas  
Subject: Regarding ASTM E1306

Dear Mr. O'Toole,

My name is Maria A. Valiente, I work as a welding Engineer in an Spanish Company and at the same time I'm preparing my P.h D thesis at the University

of  
Barcelona.

During the course of my project I've prepared my samples according standard ASTM

E1306-94 (reapproved 2004) and I've found some evidences that maybe could be interesting for your committee to consider during next revision of the standard. I search in the ASTM website some information about the jurisdiction of the above mentioned standard and I found your contact details as Staff Manager of committee E01, so the reason for contacting you is because I would like to know which are the steps I should follow in order that your subcommittee E01.20 (or committee E01) could consider my comments to the standard, I mean, who should I address to, which is the documentation requested, structure of

the documentation or other necessary points for the ASTM.

Thanks in advance for your assistance,

I look forward to hearing from you,

Maria Asunción Valiente

-----  
This mail sent through IMP: <http://horde.org/imp/>

----- Fi del missatge reenviat -----

--  
Asun Valiente --  
Asun Valiente

-----  
This mail sent through IMP: <http://horde.org/imp/>

\*



## Annex 3

Mapes de ferrita



A30

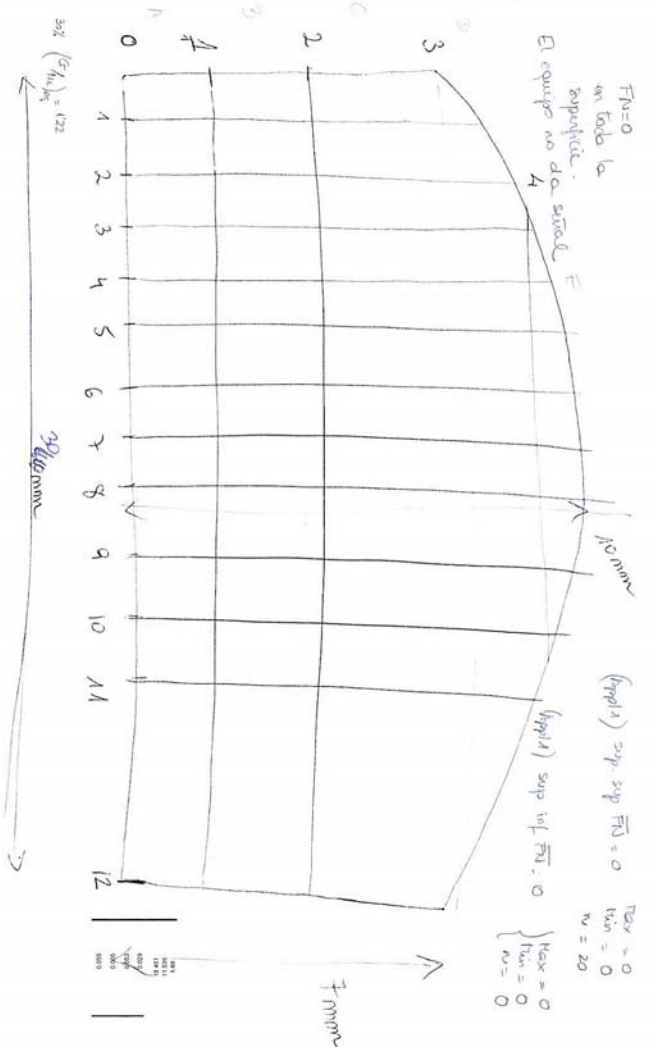
Appl n° 1

12/01/07

1 mm barre  
de la sonde

$F_N = 0$   
en toute la  
superficie.  
El equipo no da señal

$(Appl'x)$  sup sup  $F_N = 0$   
 $(Appl'x)$  sup inf  $F_N = 0$   
 $\left. \begin{matrix} T_{sup} = 0 \\ T_{inf} = 0 \\ n = 20 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} T_{sup} = 0 \\ T_{inf} = 0 \\ n = 0 \end{matrix}$



A38

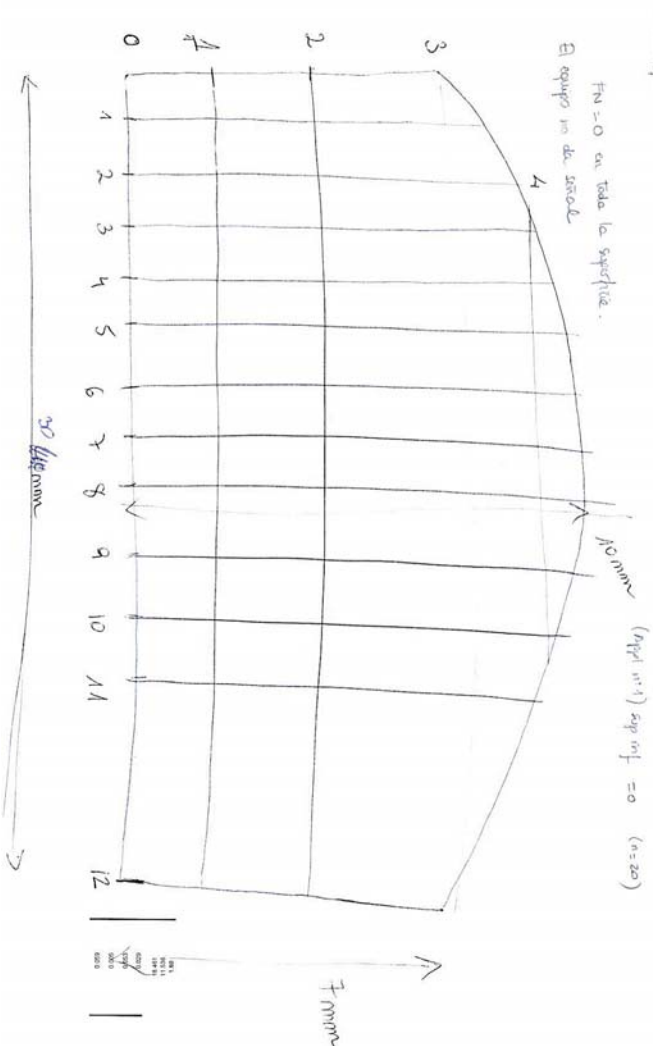
Appl n° 1

12/01/07

1 mm barre  
de la sonde

$F_N = 0$  en toute la superficie.  
El equipo no da señal

$(Appl'x)$  sup sup  $F_N = 0$  ( $n=20$ )  
 $(Appl'x)$  sup inf  $F_N = 0$  ( $n=20$ )



A37

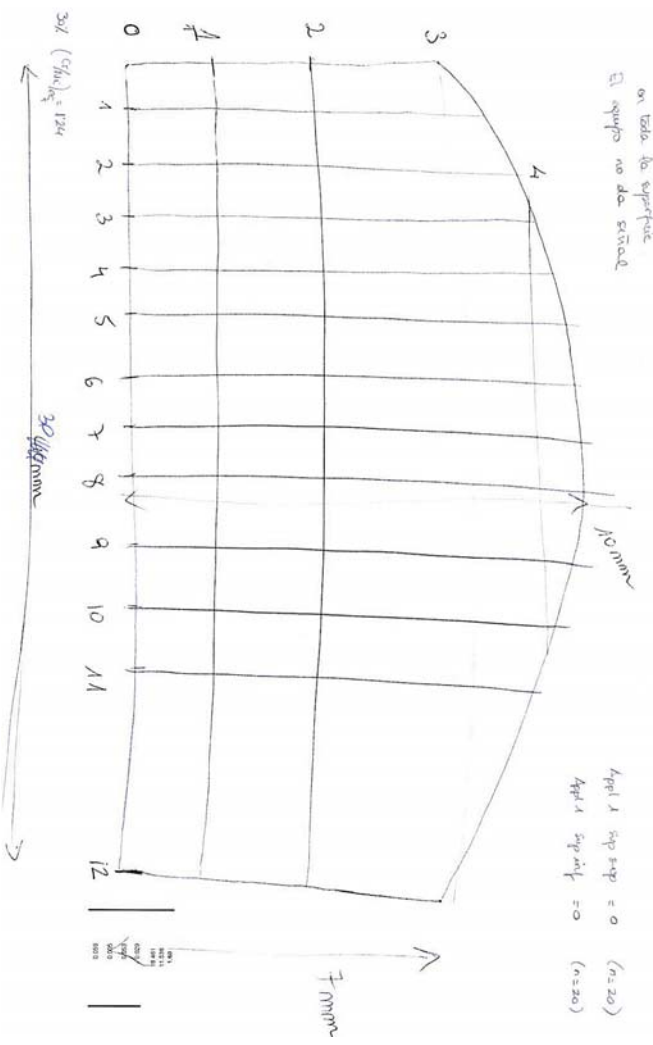
Appl n° 1

12/01/07

1 mm barre  
de la sonde

$F_N = 0$   
en toute la superficie.  
El equipo no da señal

$(Appl'x)$  sup sup  $F_N = 0$  ( $n=20$ )  
 $(Appl'x)$  sup inf  $F_N = 0$  ( $n=20$ )



A39

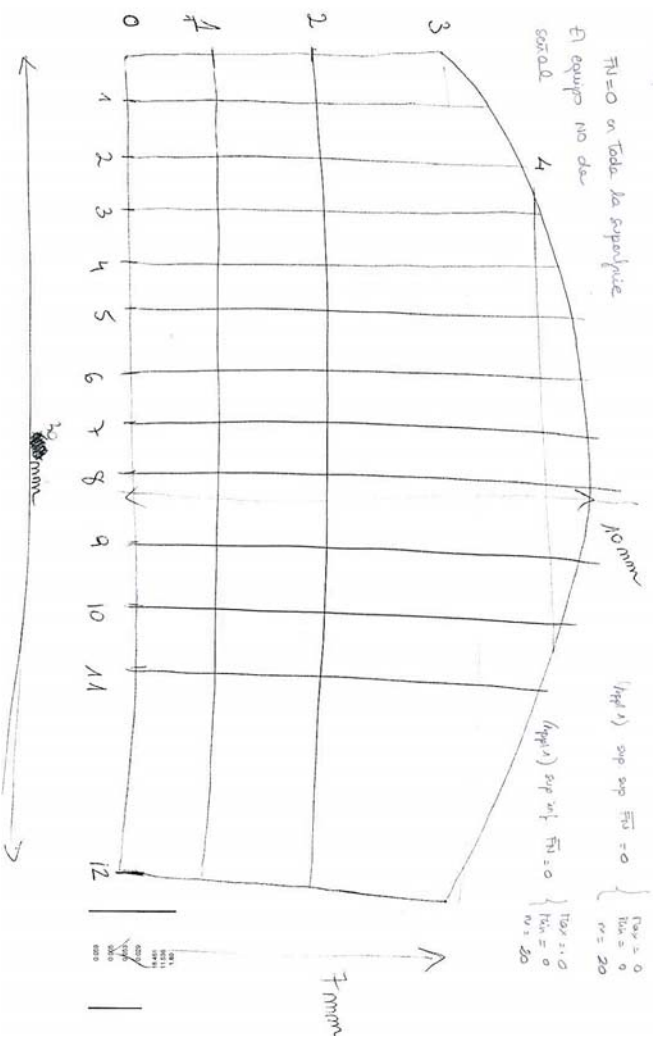
Appl n° 1

12/01/07

1 mm barre  
de la sonde

$F_N = 0$  en toute la superficie.  
El equipo no da  
señal

$(Appl'x)$  sup sup  $F_N = 0$   
 $(Appl'x)$  sup inf  $F_N = 0$   
 $\left. \begin{matrix} T_{sup} = 0 \\ T_{inf} = 0 \\ n = 20 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} T_{sup} = 0 \\ T_{inf} = 0 \\ n = 20 \end{matrix}$



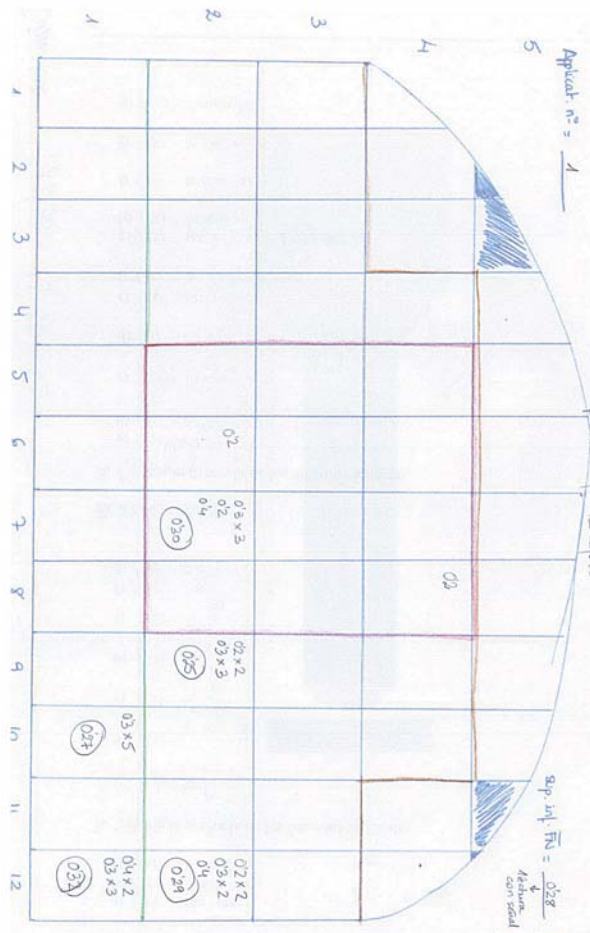


Fecha: A40/R

Fecha: 6/11/07

$(G+H)_q = 30\%$   
 $(C/H)_q = 130$   
 Aplicar  $n^{\circ} = 1$

El resto de zonas tendrán un valor de punto indicativo igual al hemisferio

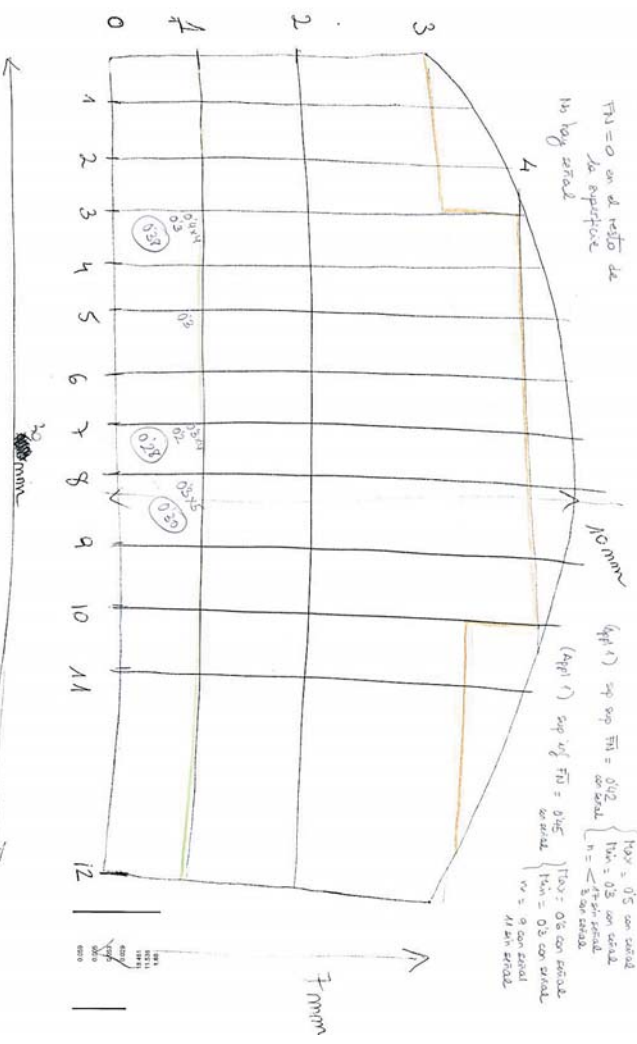


Sup. sup  $\bar{F}_i = 0.16$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Max} = 0.16 \\ \text{Min} = 0.13 \\ \text{Mediana} = 0.15 \\ \text{N} = 20 \text{ puntos} \end{array} \right.$   
 Sup. inf  $\bar{F}_i = 0.28$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Max} = 0.28 \\ \text{Min} = 0.23 \\ \text{Mediana} = 0.25 \\ \text{N} = 20 \text{ puntos} \end{array} \right.$

A42  
 $(G+H)_q = 30\%$   
 Aplicar  $n^{\circ} = 1$

1  $\bar{F}_i$  mm punto de la sonda  
 21/10/07

$F_i = 0$  en la zona de la superficie  
 no hay sonda

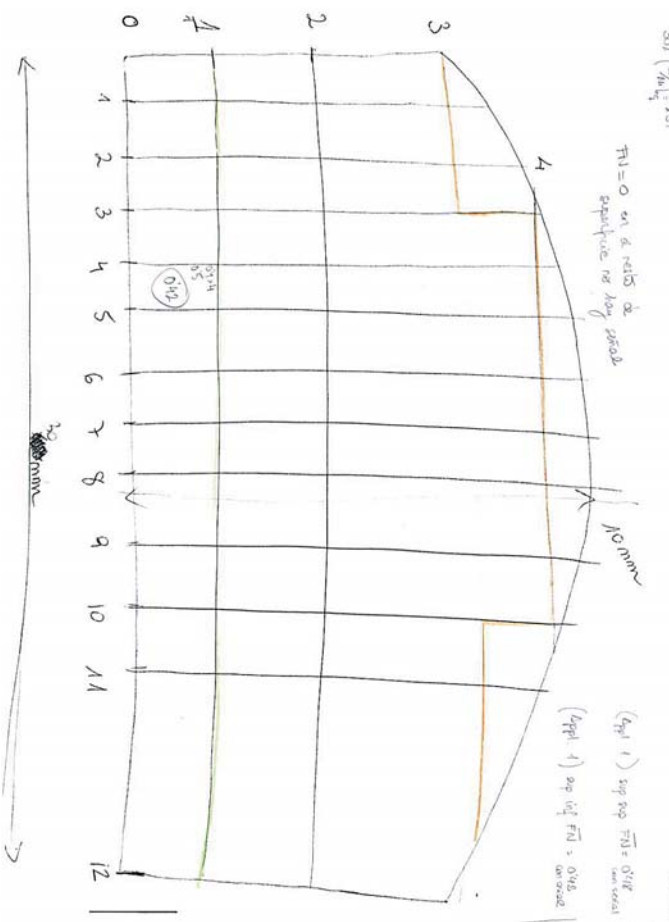


(Appl 1) sup sup  $\bar{F}_i = 0.12$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Max} = 0.15 \text{ con sonda} \\ \text{Min} = 0.05 \text{ con sonda} \\ \text{Mediana} = 0.10 \text{ con sonda} \\ \text{N} = 20 \text{ puntos} \end{array} \right.$   
 (Appl 1) sup inf  $\bar{F}_i = 0.16$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Max} = 0.18 \text{ con sonda} \\ \text{Min} = 0.12 \text{ con sonda} \\ \text{Mediana} = 0.15 \text{ con sonda} \\ \text{N} = 20 \text{ puntos} \end{array} \right.$

A44  
 $(G+H)_q = 13\%$   
 Aplicar  $n^{\circ} = 1$

1  $\bar{F}_i$  mm punto de la sonda  
 21/10/07

$F_i = 0$  en la zona de sonda  
 superficie no hay

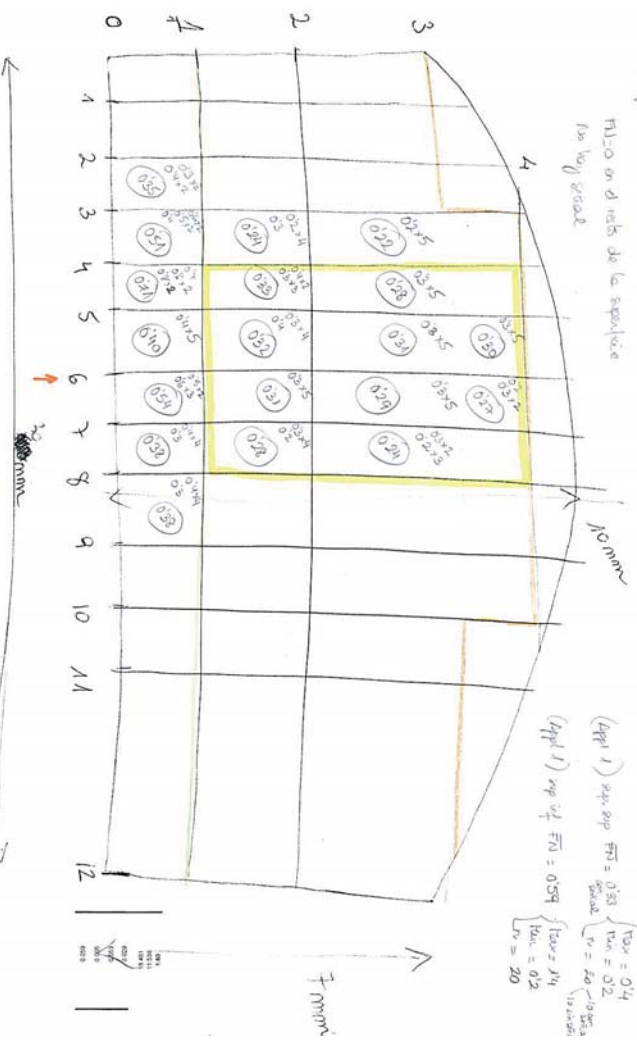


(Appl 1) sup sup  $\bar{F}_i = 0.17$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Max} = 0.18 \\ \text{Min} = 0.15 \\ \text{Mediana} = 0.165 \\ \text{N} = 20 \text{ puntos} \end{array} \right.$   
 (Appl 1) sup inf  $\bar{F}_i = 0.18$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Max} = 0.19 \\ \text{Min} = 0.15 \\ \text{Mediana} = 0.17 \\ \text{N} = 20 \text{ puntos} \end{array} \right.$

A43  
 $(G+H)_q = 13\%$   
 Aplicar  $n^{\circ} = 1$

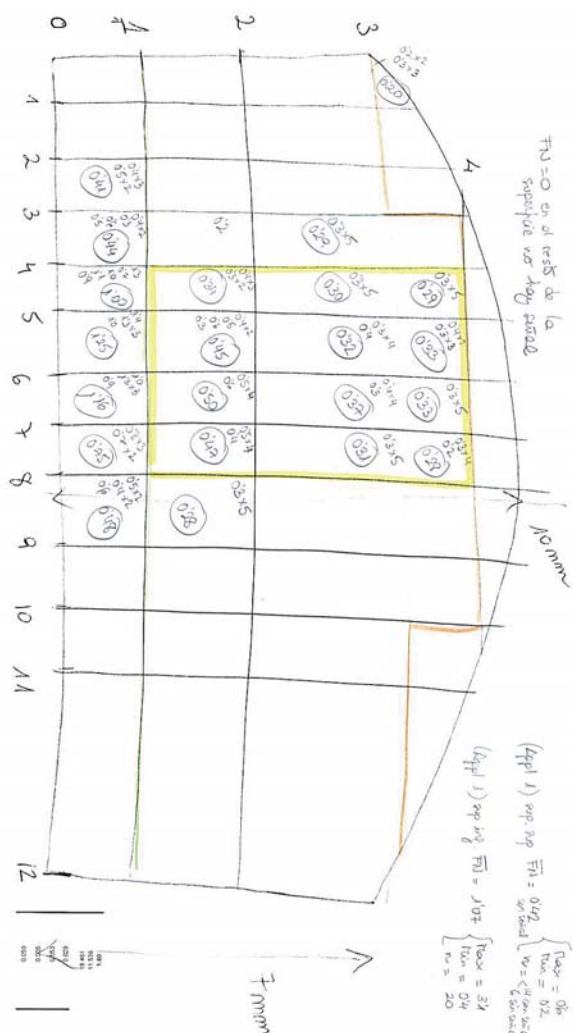
1  $\bar{F}_i$  mm punto de la sonda  
 21/10/07

$F_i = 0$  en la zona de la superficie  
 no hay sonda

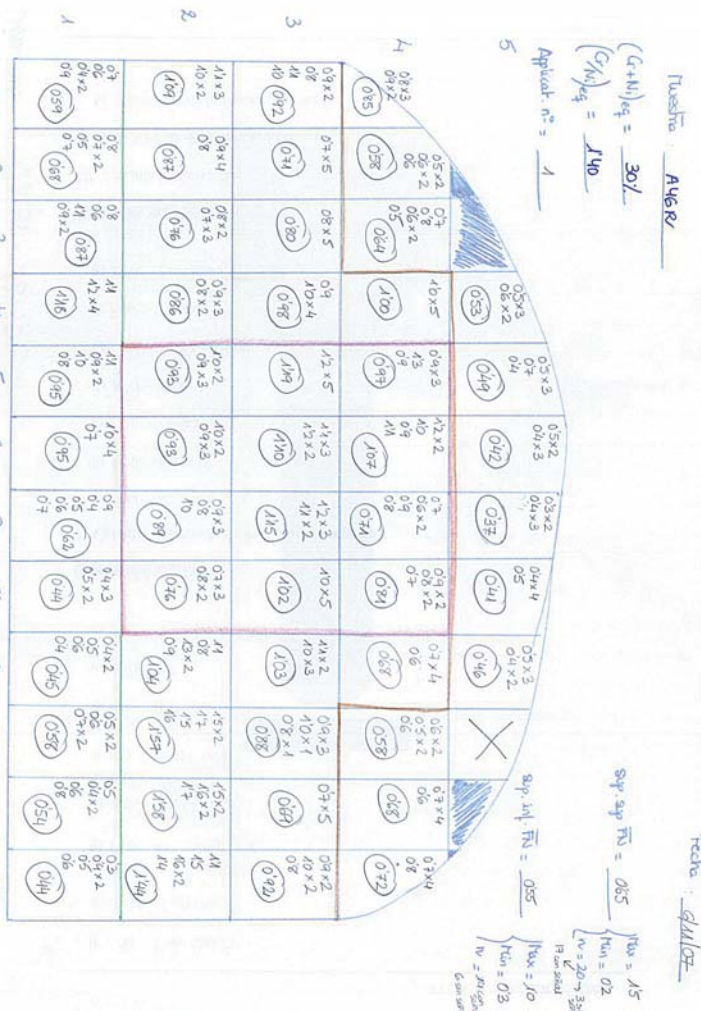


(Appl 1) sup sup  $\bar{F}_i = 0.33$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Max} = 0.34 \\ \text{Min} = 0.2 \\ \text{Mediana} = 0.27 \\ \text{N} = 20 \text{ puntos} \end{array} \right.$   
 (Appl 1) sup inf  $\bar{F}_i = 0.29$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{Max} = 0.31 \\ \text{Min} = 0.22 \\ \text{Mediana} = 0.26 \\ \text{N} = 20 \text{ puntos} \end{array} \right.$

A144  
 26/10/07  
 Appl n° 1

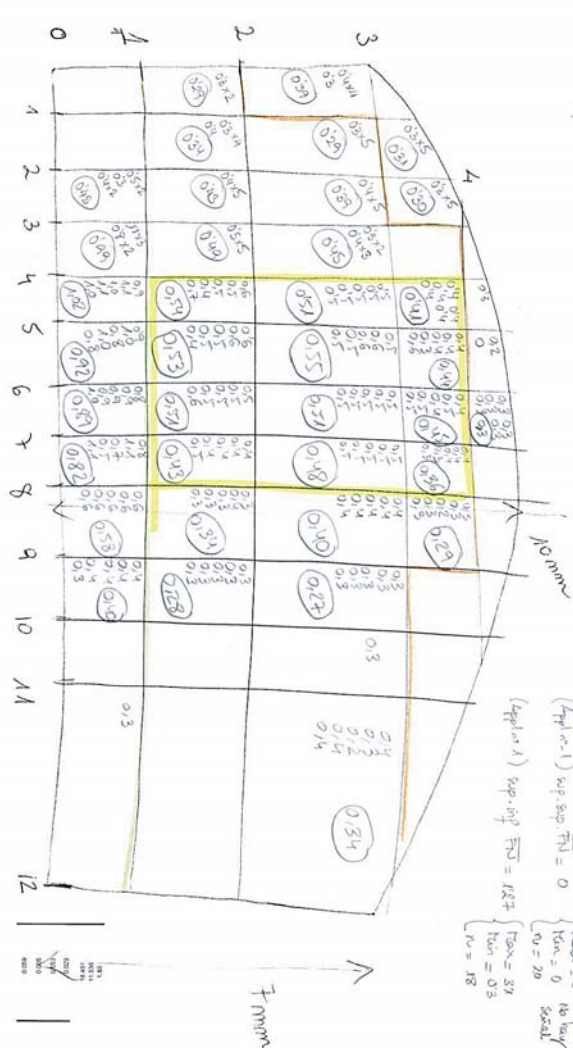


21/10/07  
 1.8 mm puente de la sonda

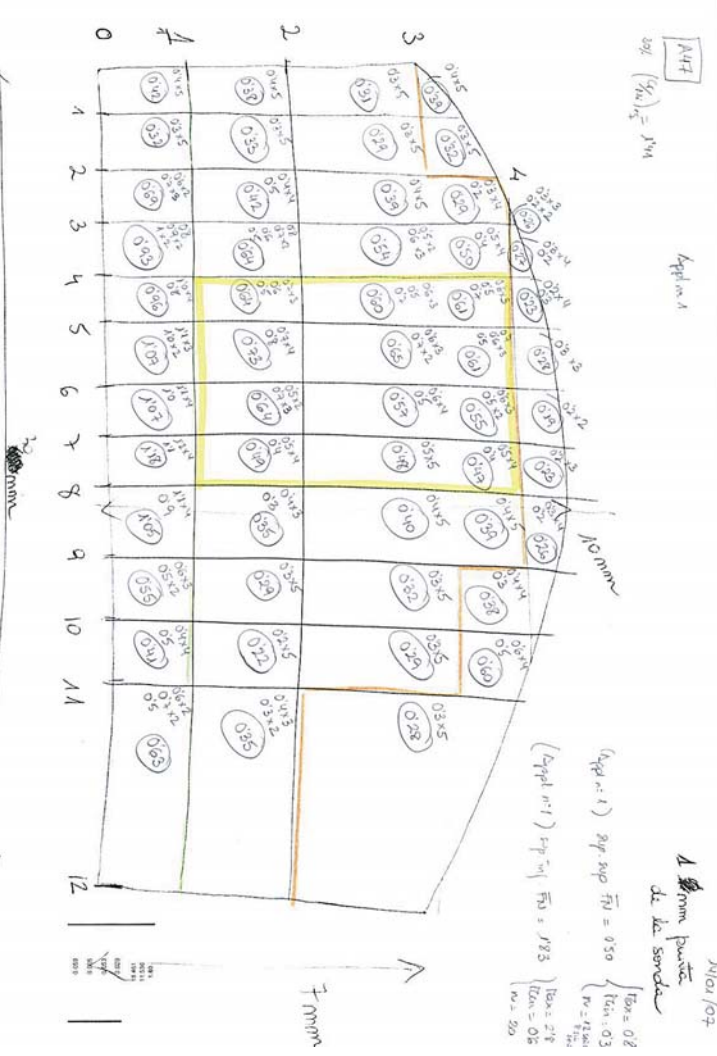


Fecha: 21/10/07

A145  
 26/10/07  
 Appl n° 1



19/10/07  
 1.8 mm puente de la sonda



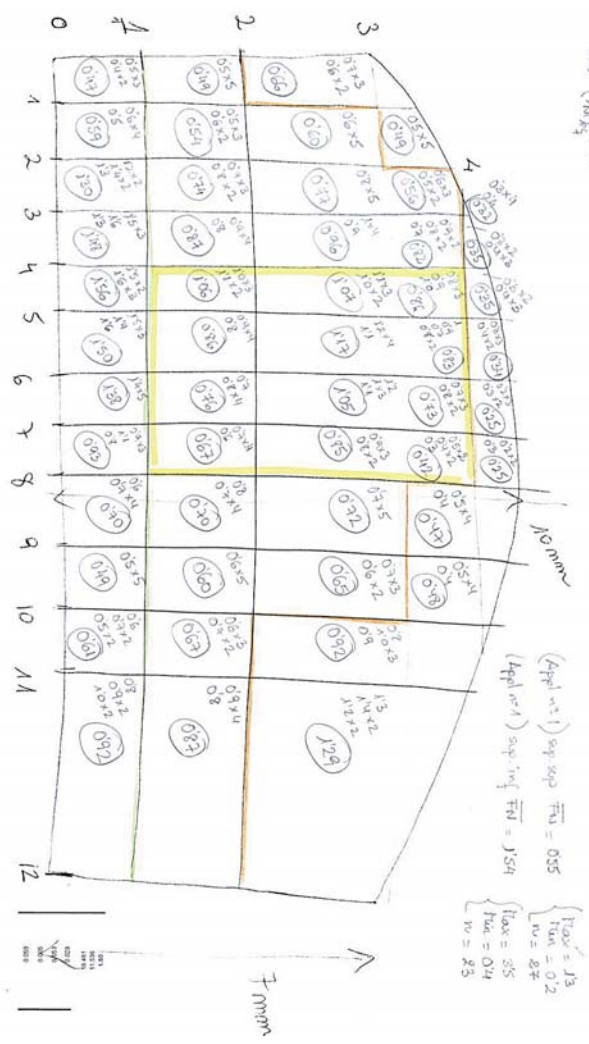
Fecha: 19/10/07



ANB  
30% ( $\sigma_{h,eq}$ ) = 1/18

Appl. n° 1

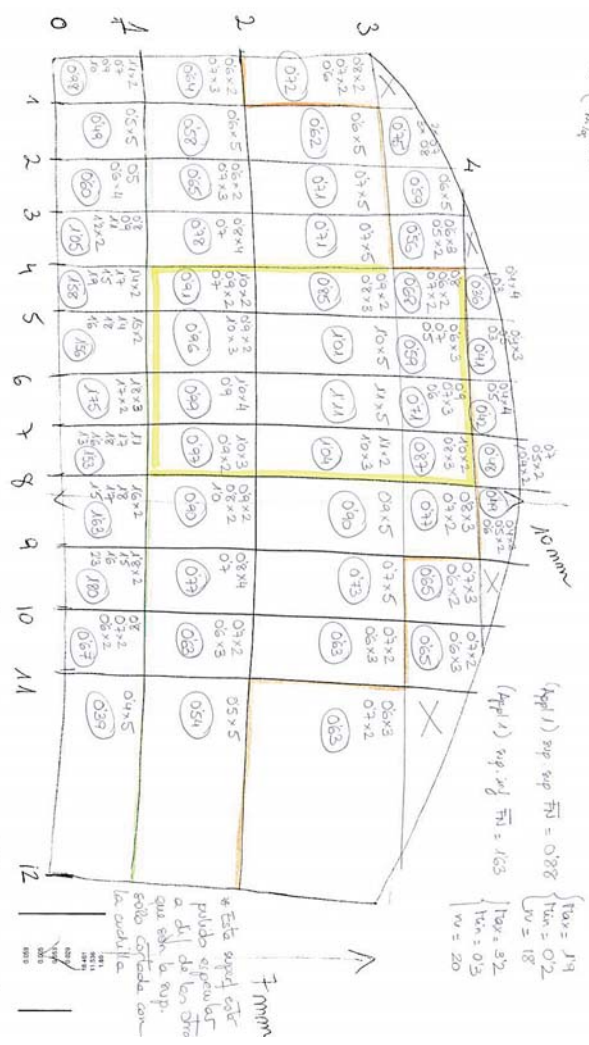
15/01/07  
A 8 mm palette de la sonde



A10  
30% ( $\sigma_{h,eq}$ ) = 1/18

Appl. n° 1

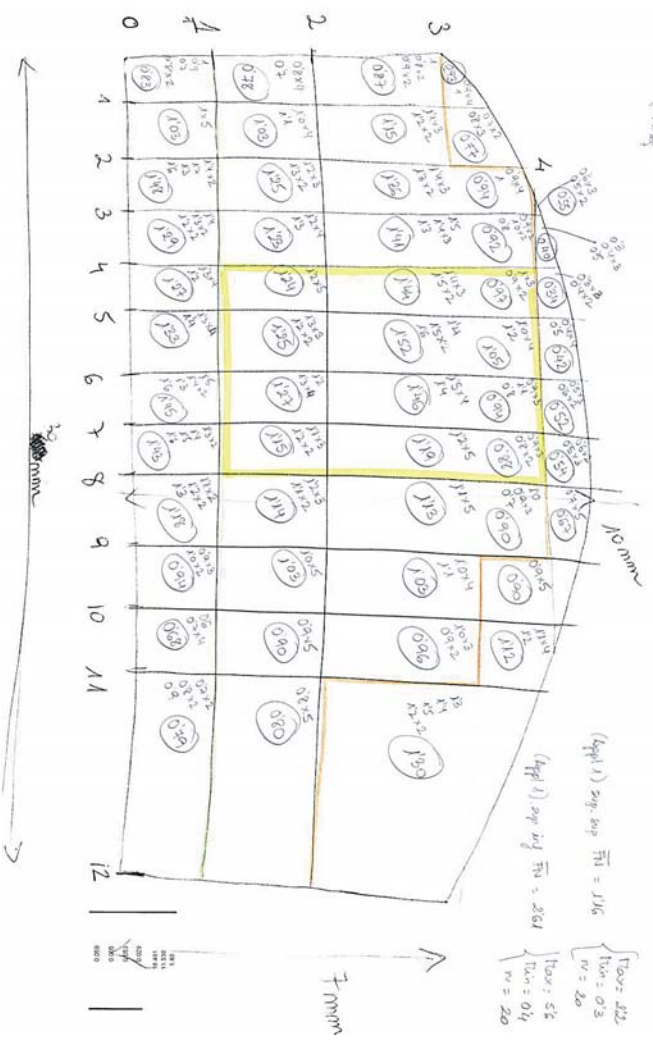
21/3/02  
A 8 mm palette de la sonde



ASO  
30% ( $\sigma_{h,eq}$ ) = 1/18

Appl. n° 1

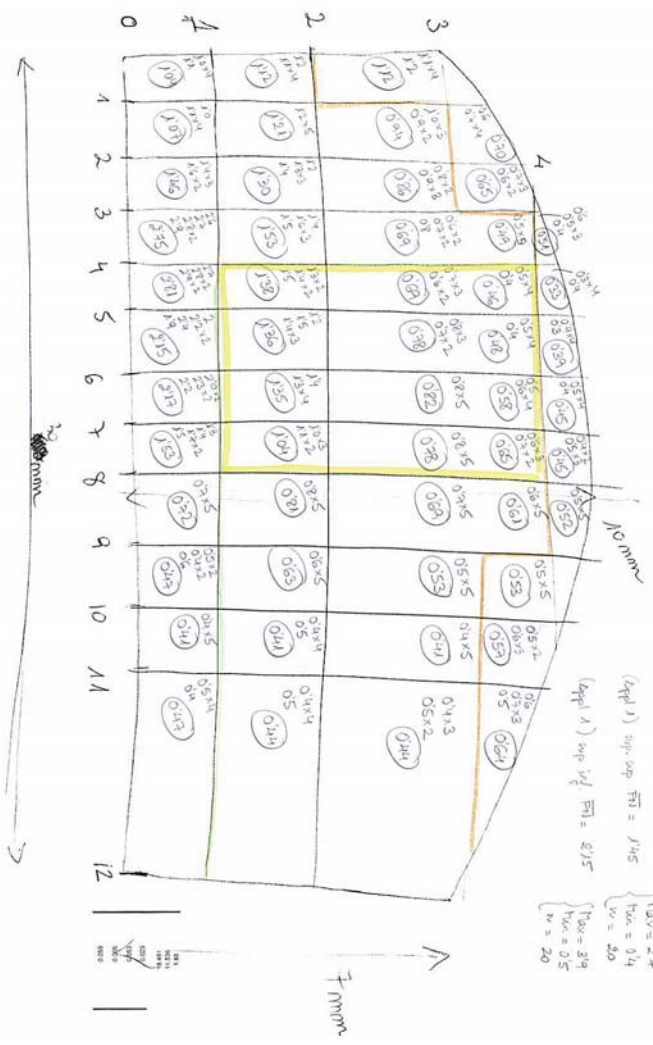
15/01/07  
A 8 mm palette de la sonde



AST  
30% ( $\sigma_{h,eq}$ ) = 1/18

Appl. n° 1

15/01/07  
A 8 mm palette de la sonde



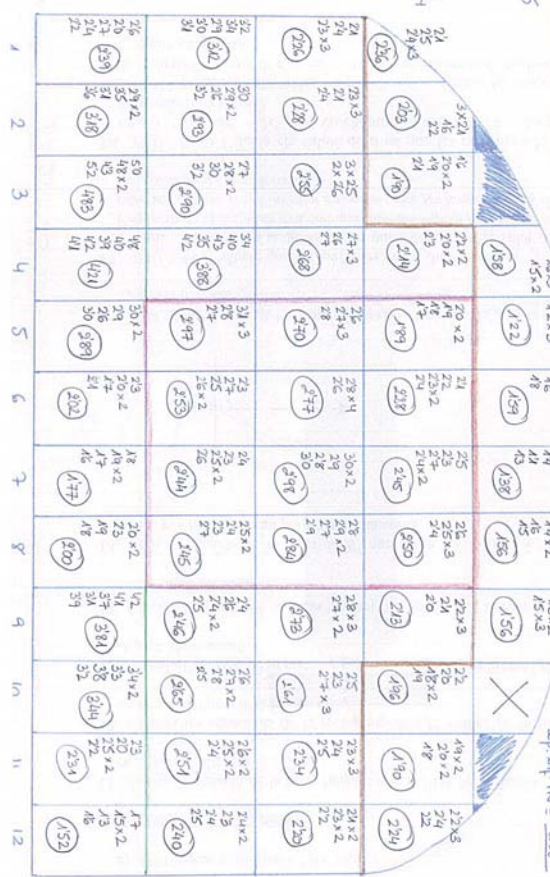
A 10 au sup. sup. e inferior se marcat al  
 reles de marcat de turnuri que se vorca  
 pe un ax central in el disc microscop



Tuesday AS2R

$(G+H)_4 = 307$   
 $(C/H)_4 = 150$

Appl.  $n^2 = 1$



Fede: 7/11/07

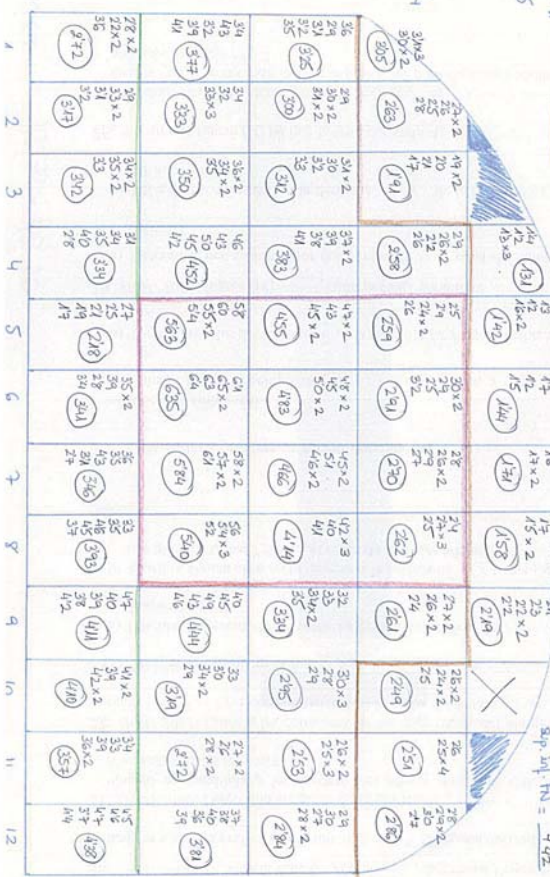
$Tux = 44$   
 $Min = 07$   
 $N = 20$

Sip. sup. FN = 208

Tuesday AS31

$(G+H)_4 = 307$   
 $(C/H)_4 = 155$

Appl.  $n^2 = 1$



Fede: 7/11/07

$Tux = 44$   
 $Min = 03$   
 $N = 20$

Sip. sup. FN = 442

AS3

$(G+H)_4 = 153$

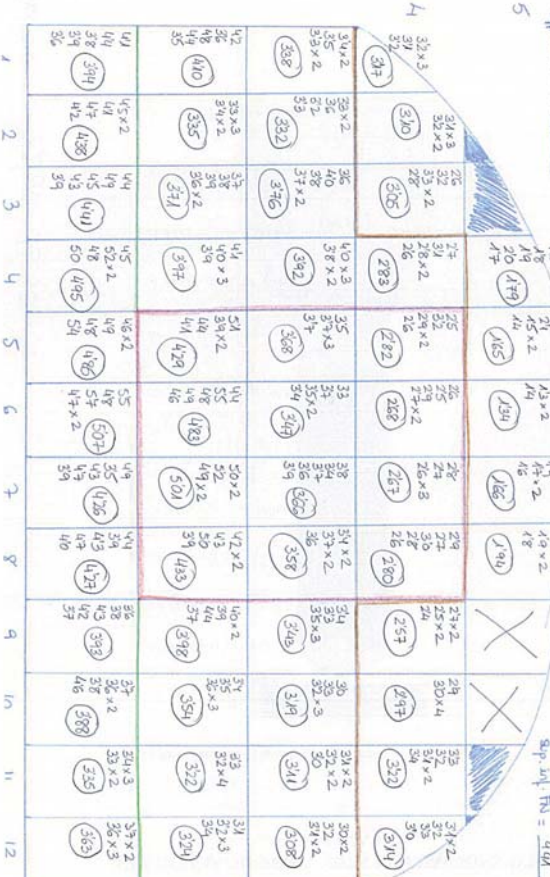
Appl.  $n^2 = 1$



Tuesday AS32

$(G+H)_4 = 307$   
 $(C/H)_4 = 157$

Appl.  $n^2 = 1$



Fede: 8/11/07

$Tux = 42$   
 $Min = 04$   
 $N = 20$

Sip. sup. FN = 444

18/01/07

18mm Puntac de la Sonda

$Tux = 29$   
 $Min = 02$   
 $N = 20$

Sip. sup. FN = 167

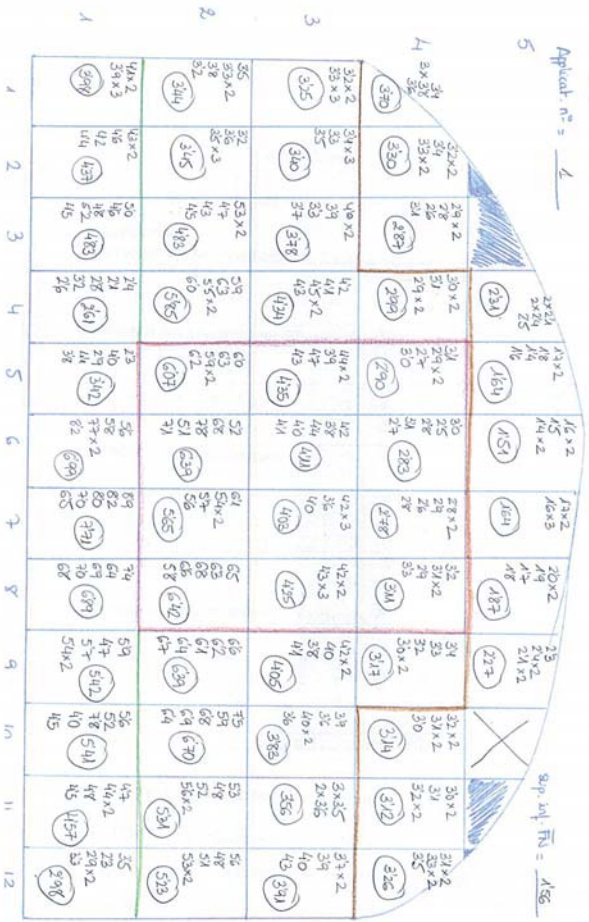


Tueste: A538

Fecha: 21/11/07

$(G+H)_{M_4} = \frac{30f}{1}$   
 $(G)_{M_4} = \frac{159}{1}$

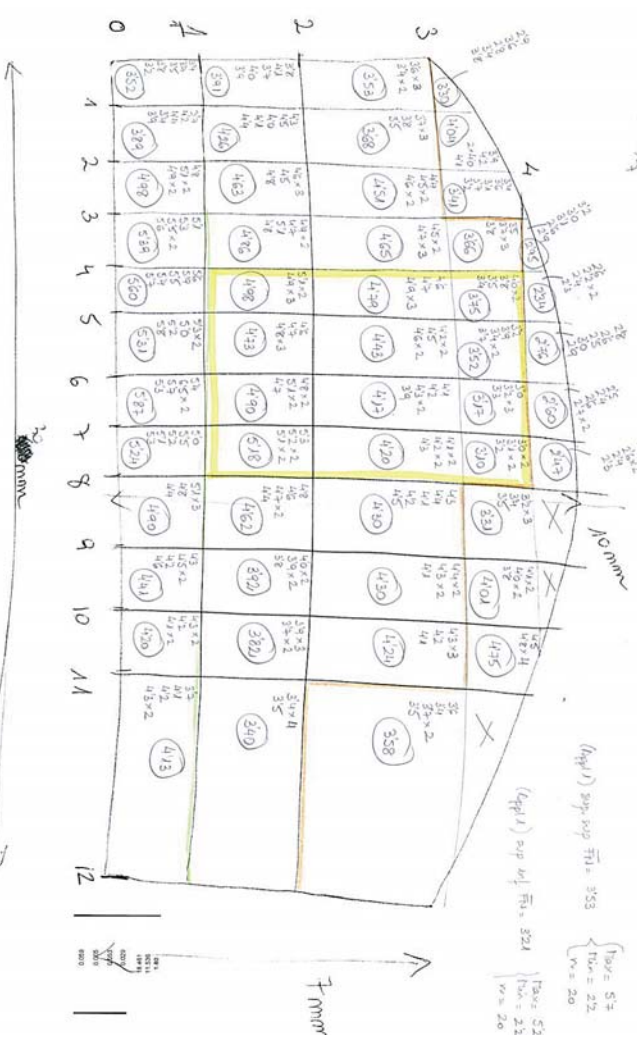
Aplicat. n° = 2  
 $\text{sup. sup. } \bar{M}_1 = \frac{218}{1}$   
 $\text{sup. inf. } \bar{M}_1 = \frac{156}{1}$   
 $\bar{M}_1 = 37$   
 $\bar{M}_2 = 04$   
 $\bar{M}_3 = 20$



A7S  
 $(G)_{M_4} = 163$

(Appl. 1)

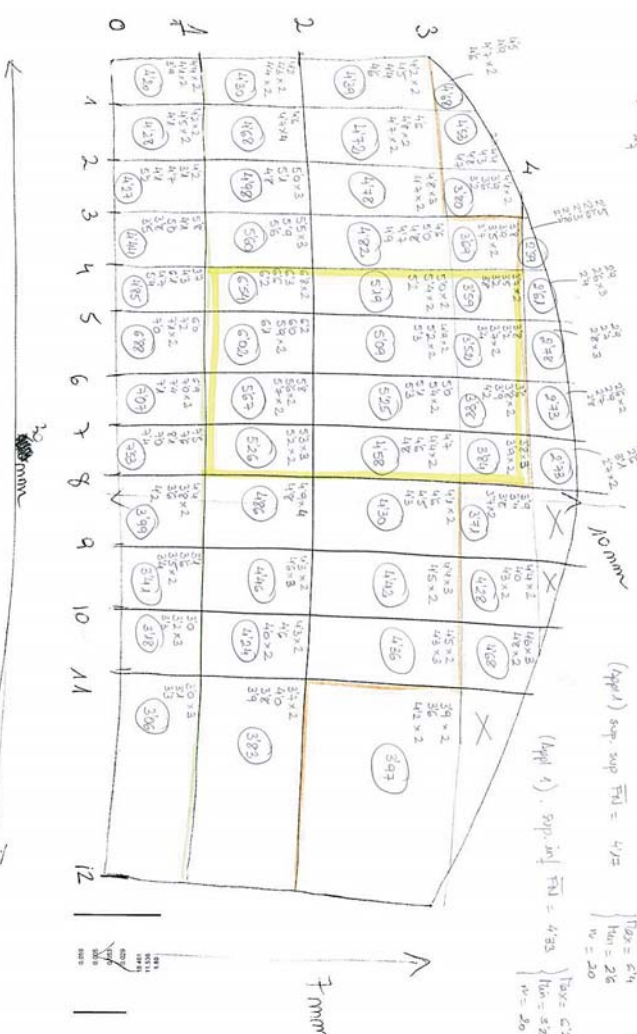
18/12/07  
 18 mm punto de la sonda



A7G  
 $(G)_{M_4} = 165$

(Appl. 1)

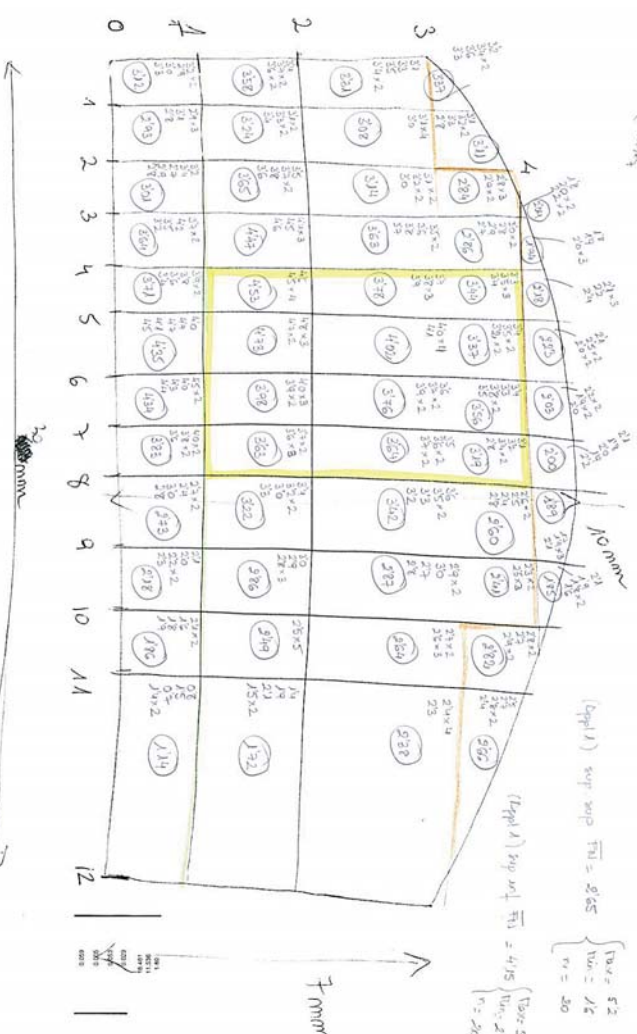
18/12/07  
 18 mm punto de la sonda



18/12/07

18 mm punto de la sonda

$\text{sup. sup. } \bar{M}_1 = \frac{218}{1}$   
 $\text{sup. inf. } \bar{M}_1 = \frac{156}{1}$   
 $\bar{M}_1 = 37$   
 $\bar{M}_2 = 04$   
 $\bar{M}_3 = 20$



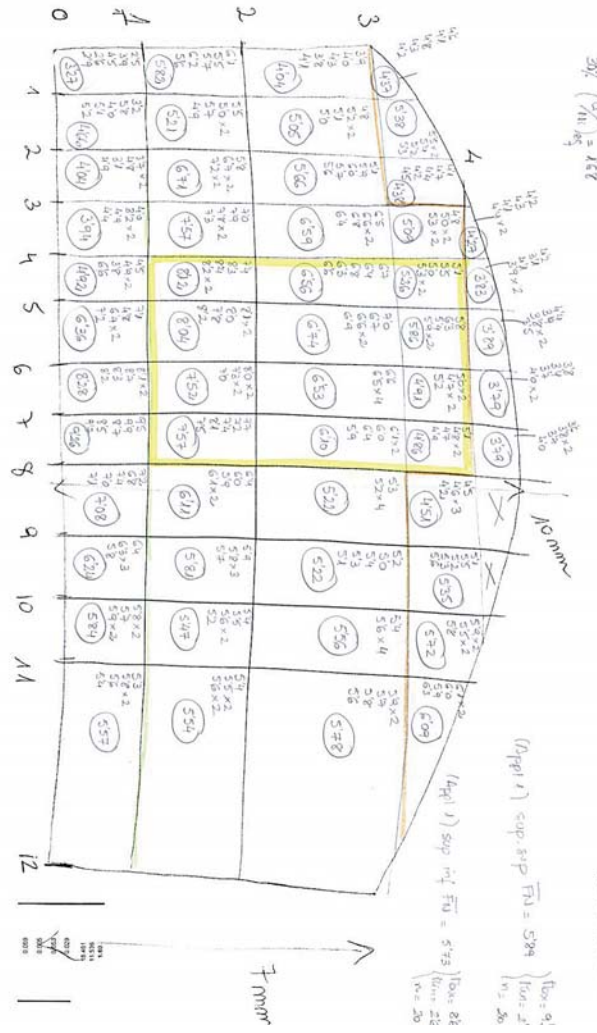


A77  
 $(C/N)_{eq} = 1.62$

(App 1)

1  $\delta$  mm pointe  
 de la sonde

JM/21/07

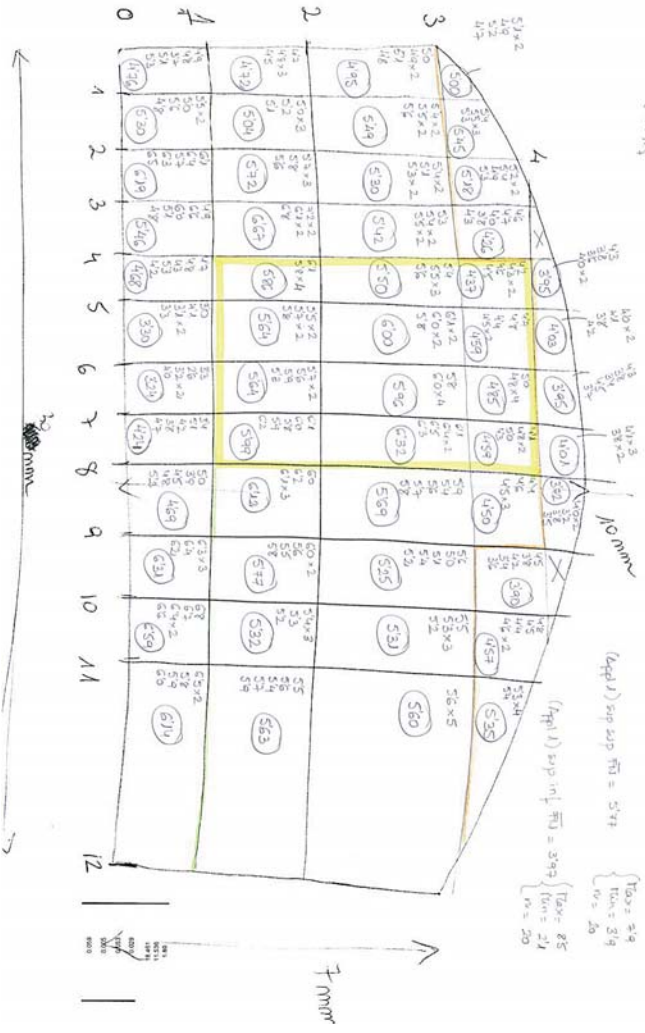


A79  
 $(C/N)_{eq} = 1.34$

(App 1)

1  $\delta$  mm pointe  
 de la sonde

JM/21/07

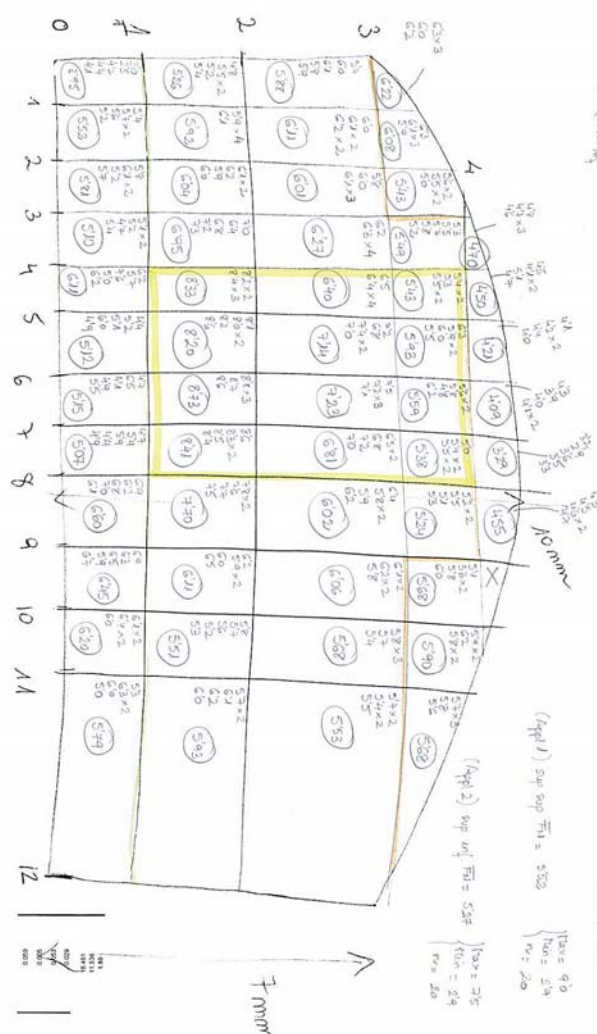


A78  
 $(C/N)_{eq} = 1.70$

(App 1)

1  $\delta$  mm pointe  
 de la sonde

JM/21/07



Tuechte A80X

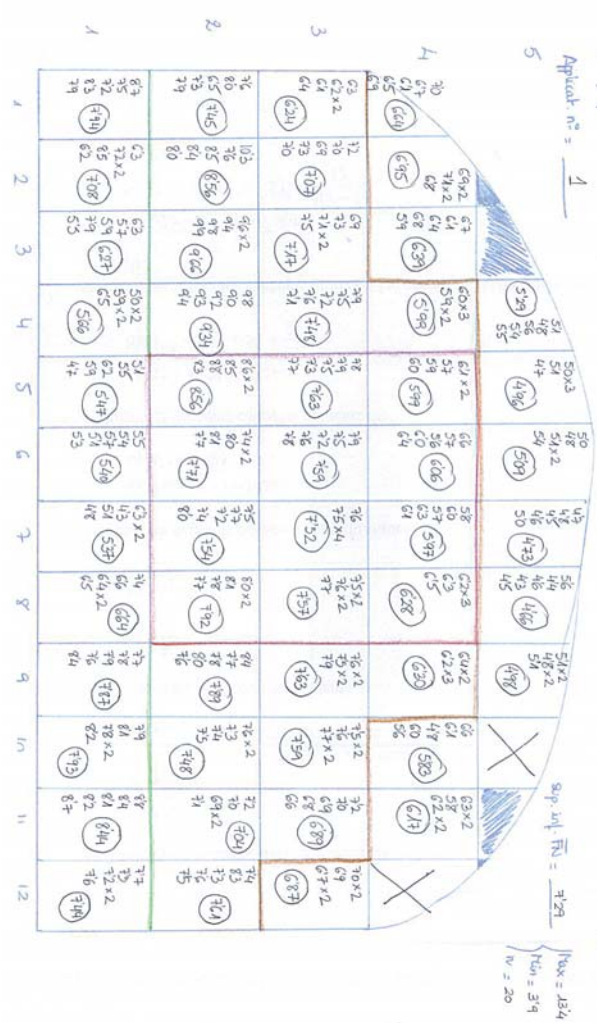
$(C/N)_{eq} = 1.33$

Appareil n° = 1

Feuille JM/11/07

sup. sup. FTU = 5.37

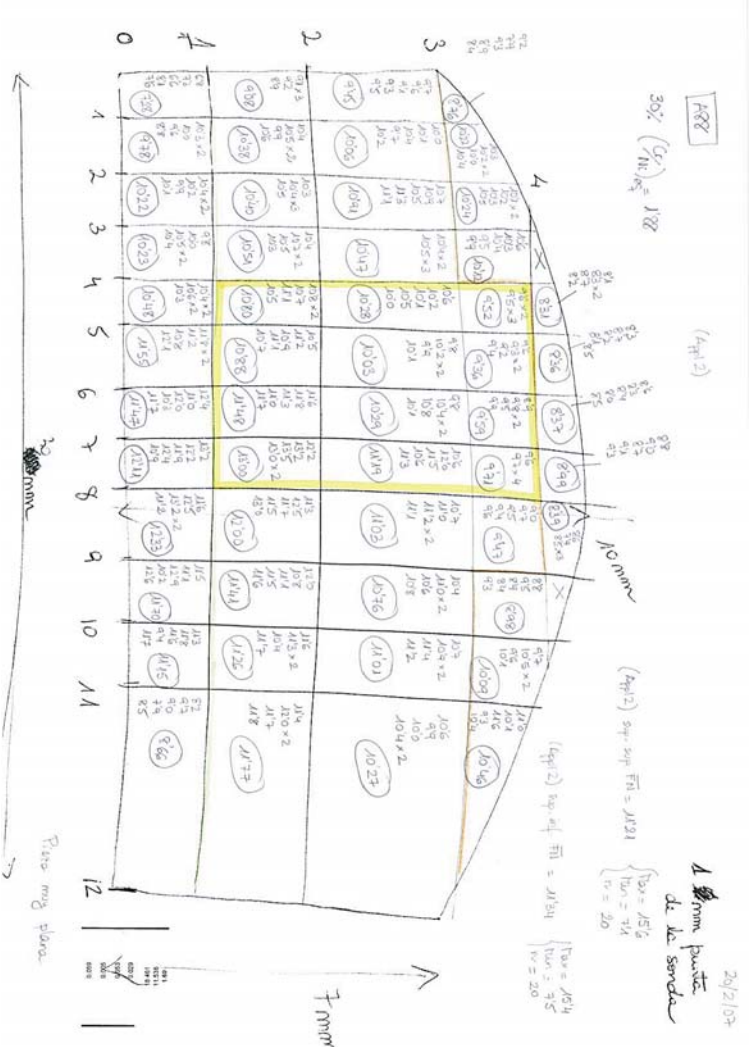
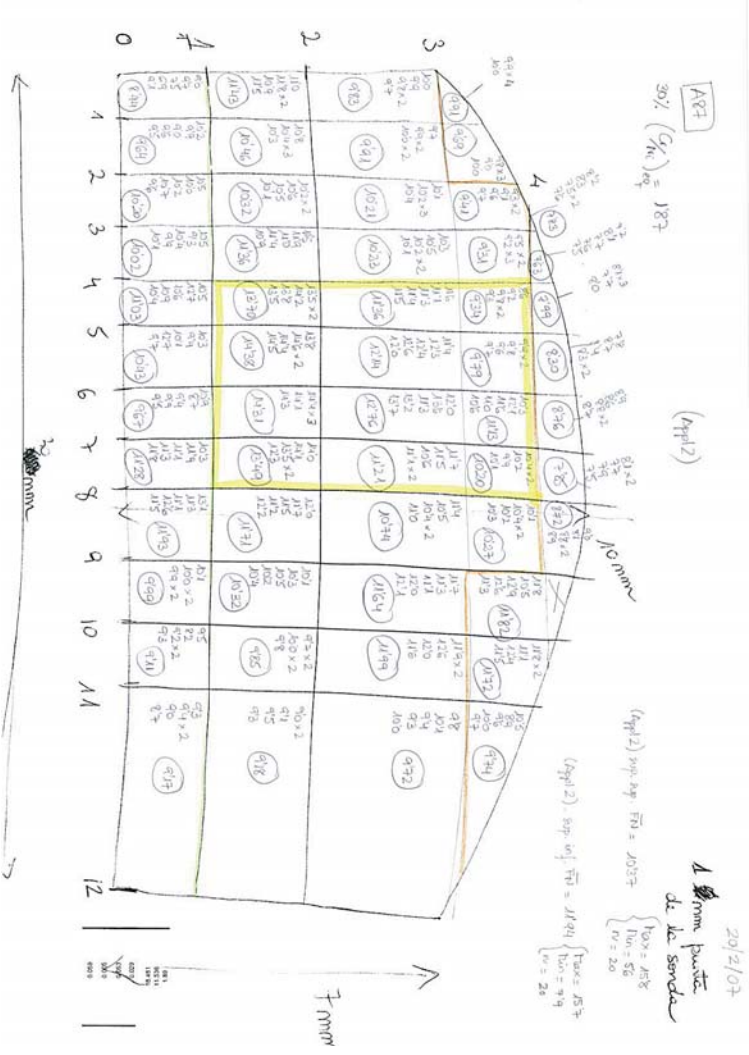
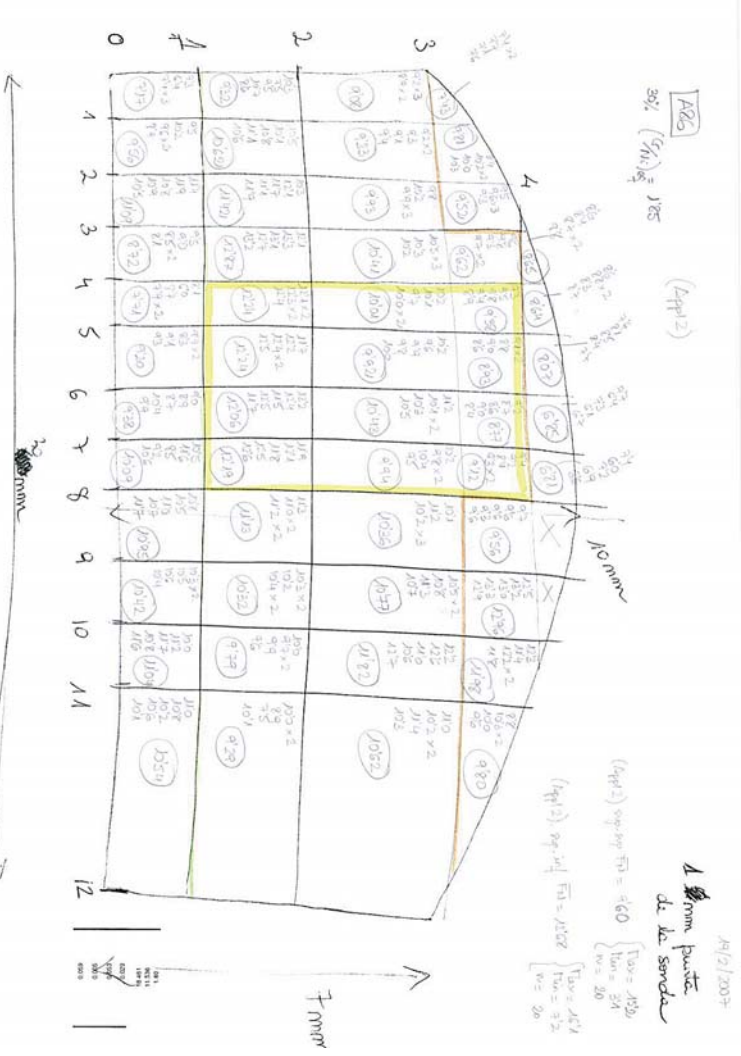
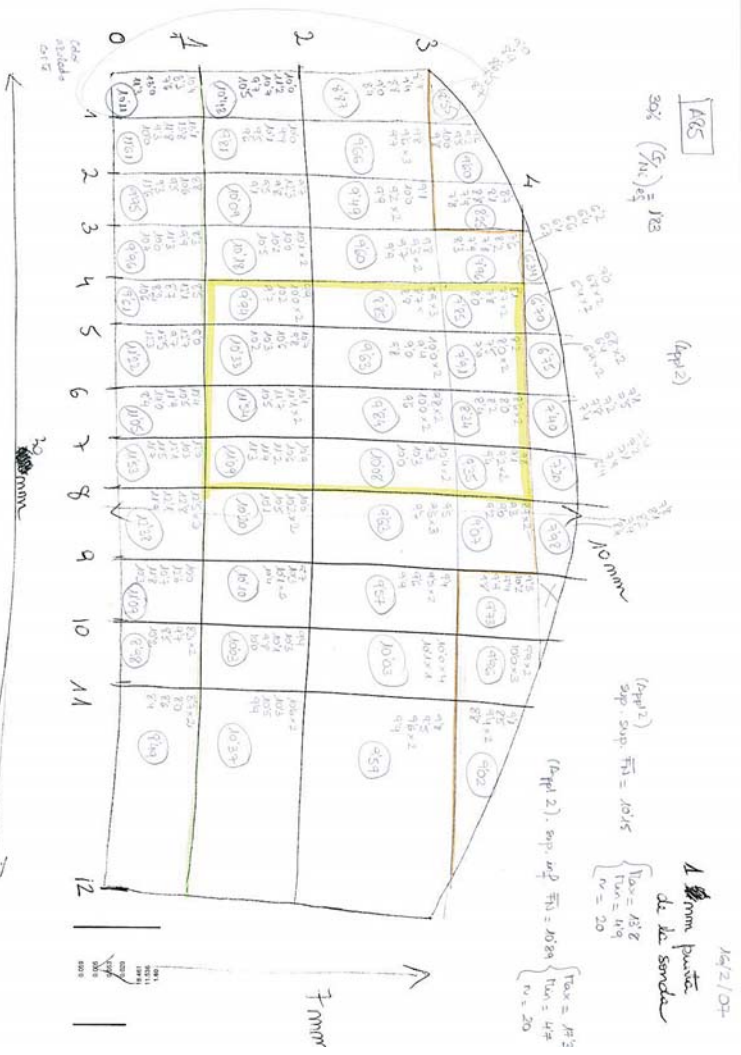
Taux = 84  
 Taux = 39  
 N = 20











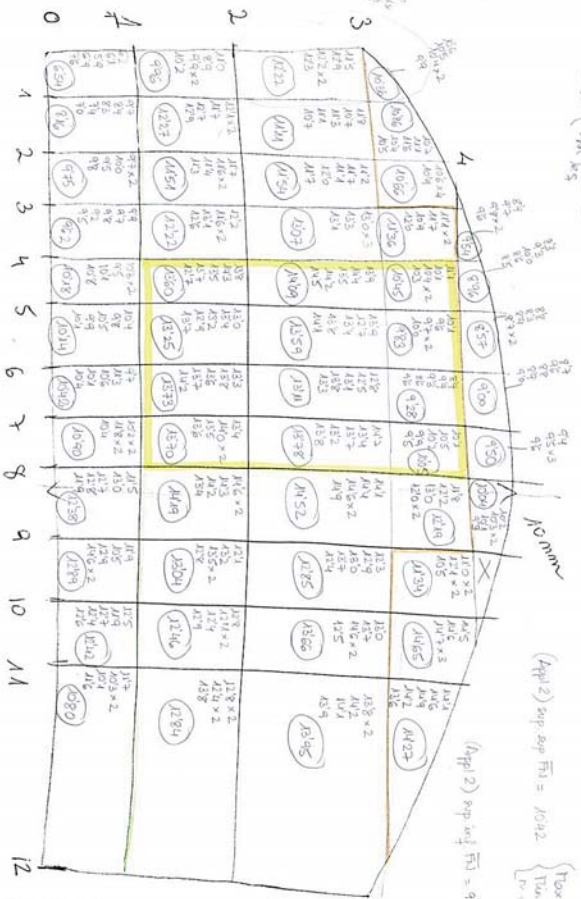


22/02/07

A89

30% (G<sub>h</sub>/N<sub>h</sub>) = 190

(App 2)



18 mm poutice de la sonde

(App 2) sup. sup. FN = 1092

$$\begin{cases} T_{0.5} = 46.5 \\ T_{1.0} = 9.5 \\ L = 20 \end{cases}$$

(App 2) sup. inf. FN = 976

$$\begin{cases} T_{0.5} = 16.6 \\ T_{1.0} = 9.2 \\ L = 20 \end{cases}$$

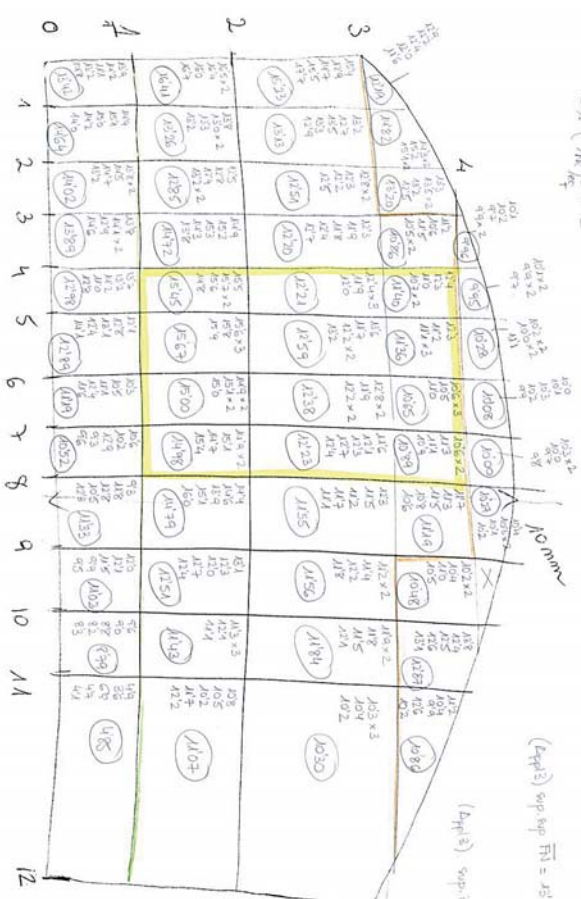
23/2/07

22/2/07

A90

30% (G<sub>h</sub>/N<sub>h</sub>) = 192

(App 3)



18 mm poutice de la sonde

(App 3) sup. sup. FN = 1393

$$\begin{cases} T_{0.5} = 18.8 \\ T_{1.0} = 8.3 \\ L = 20 \end{cases}$$

(App 3) sup. inf. FN = 1044

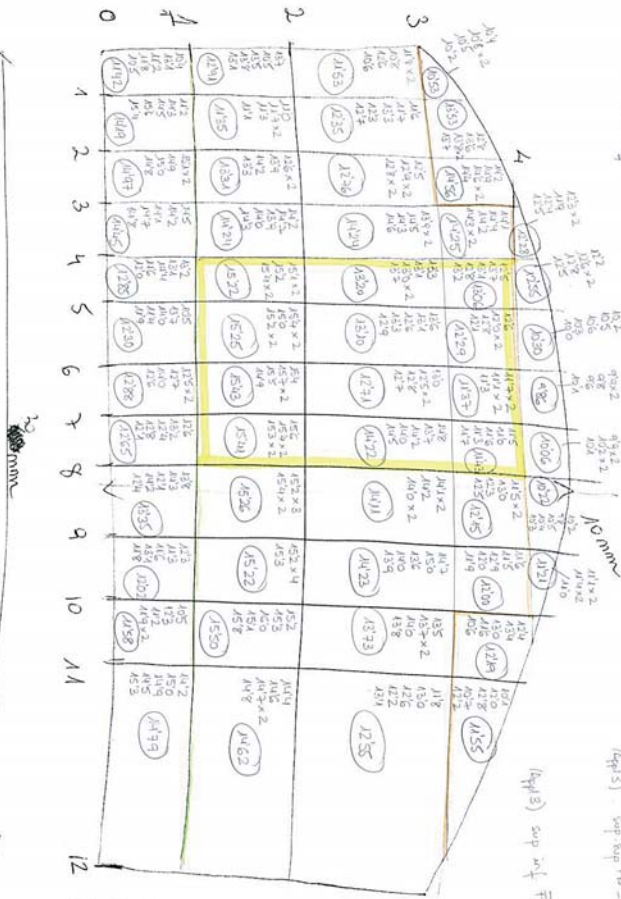
$$\begin{cases} T_{0.5} = 14.4 \\ T_{1.0} = 6.4 \\ L = 20 \end{cases}$$

23/2/07

A91

30% (G<sub>h</sub>/N<sub>h</sub>) = 195

(App 3)



18 mm poutice de la sonde

(App 3) sup. sup. FN = 1163

$$\begin{cases} T_{0.5} = 41.1 \\ T_{1.0} = 8.0 \\ L = 20 \end{cases}$$

(App 3) sup. inf. FN = 1004

$$\begin{cases} T_{0.5} = 16.8 \\ T_{1.0} = 8.5 \\ L = 20 \end{cases}$$

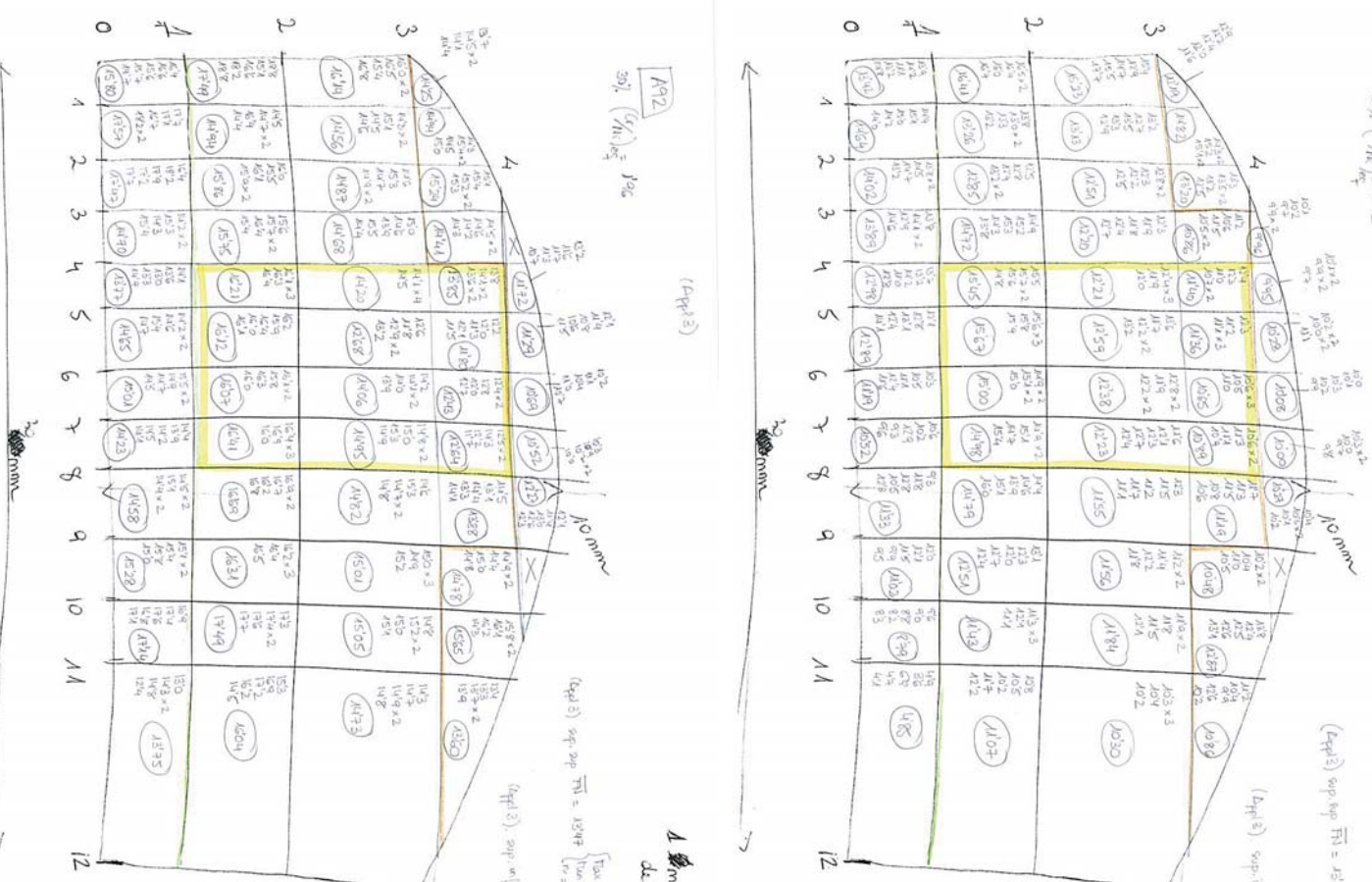
23/2/07

22/2/07

A92

30% (G<sub>h</sub>/N<sub>h</sub>) = 196

(App 3)



18 mm poutice de la sonde

(App 3) sup. sup. FN = 1394

$$\begin{cases} T_{0.5} = 19.8 \\ T_{1.0} = 9.0 \\ L = 20 \end{cases}$$

(App 3) sup. inf. FN = 1044

$$\begin{cases} T_{0.5} = 14.4 \\ T_{1.0} = 6.4 \\ L = 20 \end{cases}$$

23/2/07

A93 (Lp1=3)

1 mm punto de la sonda

$(G+H)_4 = 148$

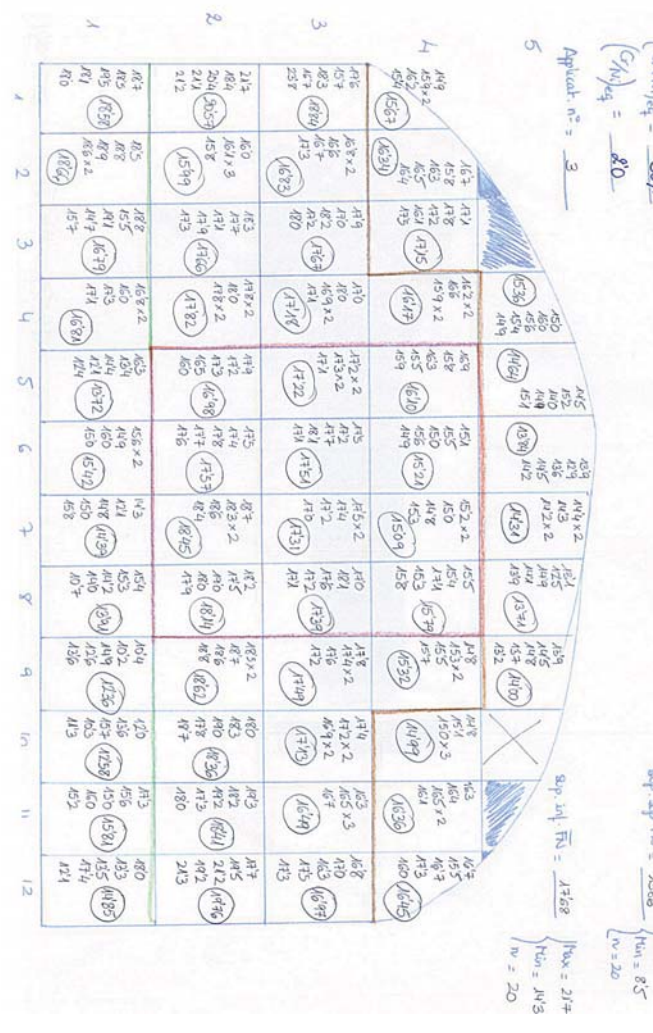
$(Lp1=3) \text{ sup. sup. } \overline{F}_0 = 15716$   
 $(\overline{F}_0 = 874)$   
 $(\overline{F}_0 = 919)$   
 $(\overline{F}_0 = 20)$



Tuestre A94

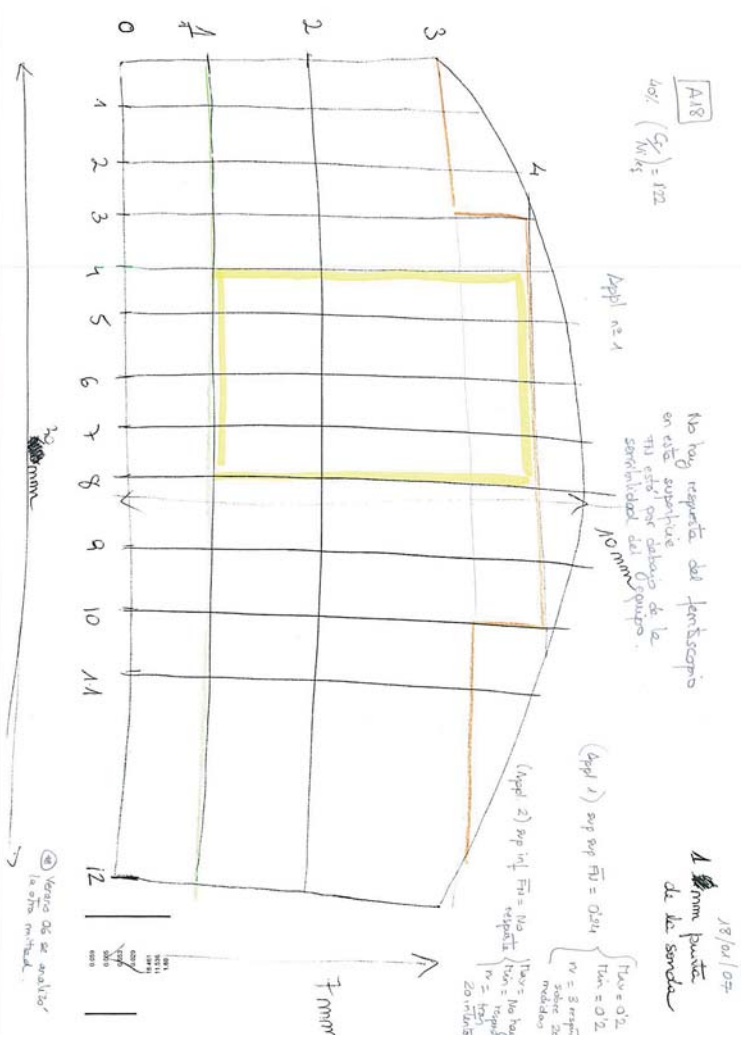
$(G+H)_4 = 301$   
 $(G+H)_4 = 80$

$(Lp1=3) \text{ sup. sup. } \overline{F}_0 = 1368$   
 $(\overline{F}_0 = 183)$   
 $(\overline{F}_0 = 85)$   
 $(\overline{F}_0 = 20)$

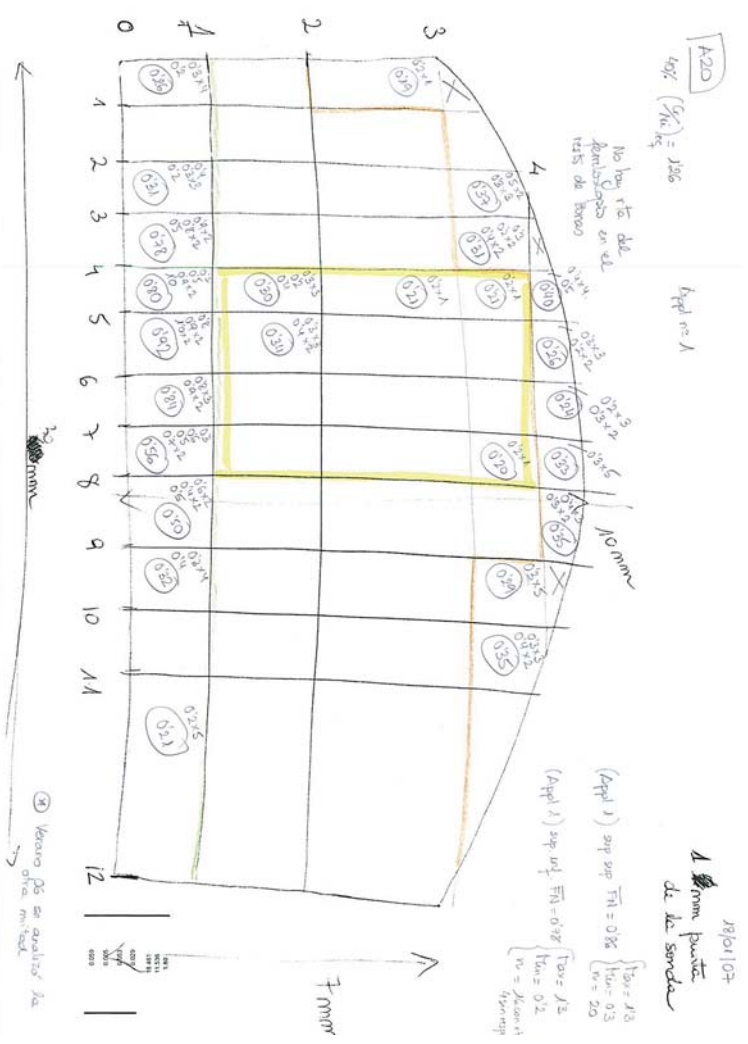




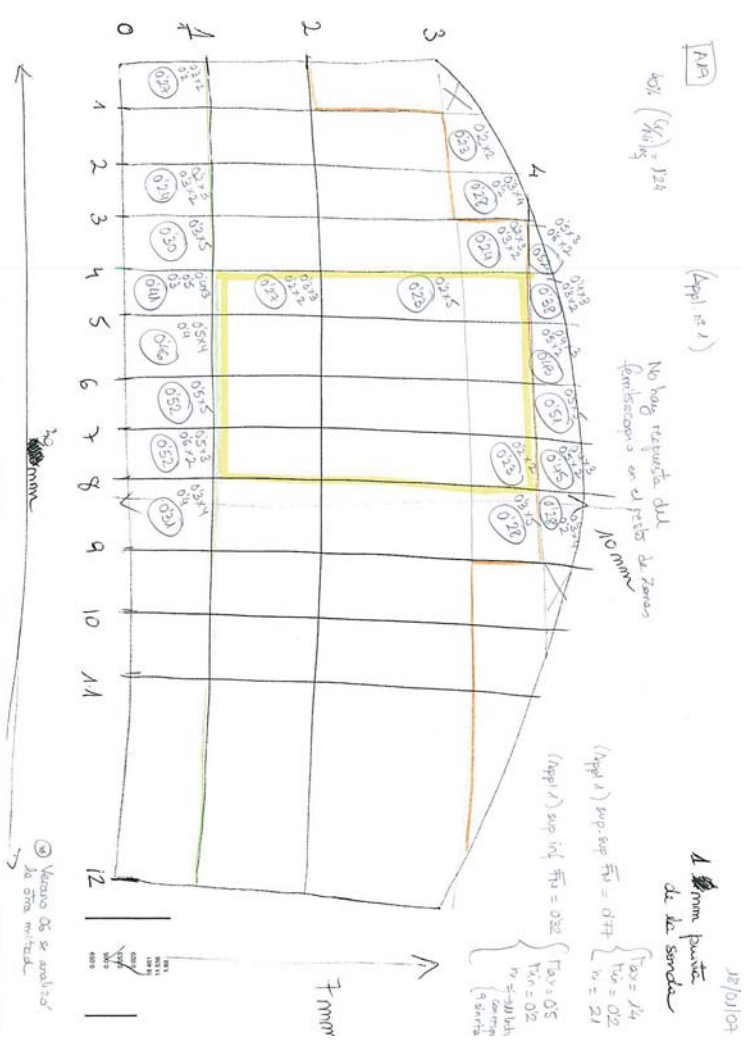
A18  
 $(\sigma_r) = 122$   
 kgf /  $(\text{cm}^2)$



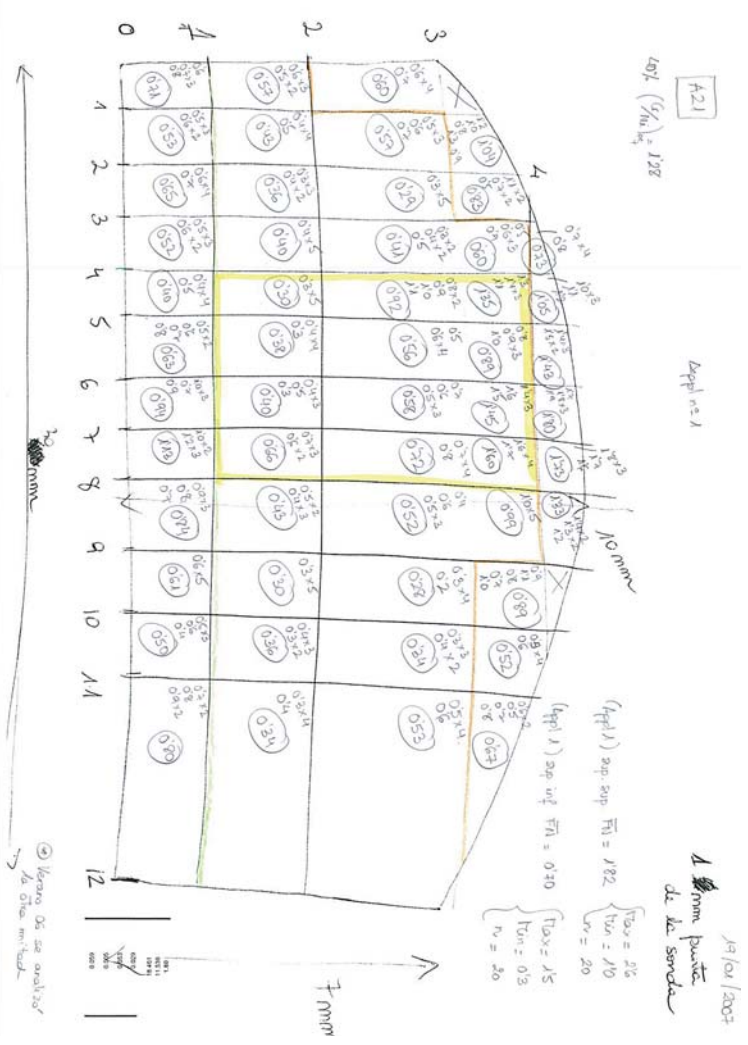
A20  
 $(\sigma_r) = 126$   
 kgf /  $(\text{cm}^2)$



A19  
 $(\sigma_r) = 124$   
 kgf /  $(\text{cm}^2)$



A21  
 $(\sigma_r) = 128$   
 kgf /  $(\text{cm}^2)$



Tuesday, August 14, 2012

$(G+N)_{eq} = 100\%$   
 $(C/N)_{eq} = 130$   
 Applied  $n^2 = 1$



Fecha: 21/10/12

sup sup  $F_{10} = 2.22$   
 $Tax = 30$   
 $Tm = 1.3$   
 $n = 20$   
 $F_{10} = 0.7$   
 $n = 17/20$

A24  
40%  $(C/N)_{eq} = 132$

Appl no 1

4 mm particle de la muestra



A23  
40%  $(C/N)_{eq} = 131$

Appl no 1

4 mm particle de la muestra



19/10/12

$Tax = 34$   
 $Tm = 1.5$   
 $n = 20$

A25  
40%  $(C/N)_{eq} = 134$

(Application 1)

4 mm particle de la muestra



19/10/12

$Tax = 38$   
 $Tm = 2.5$   
 $n = 23$







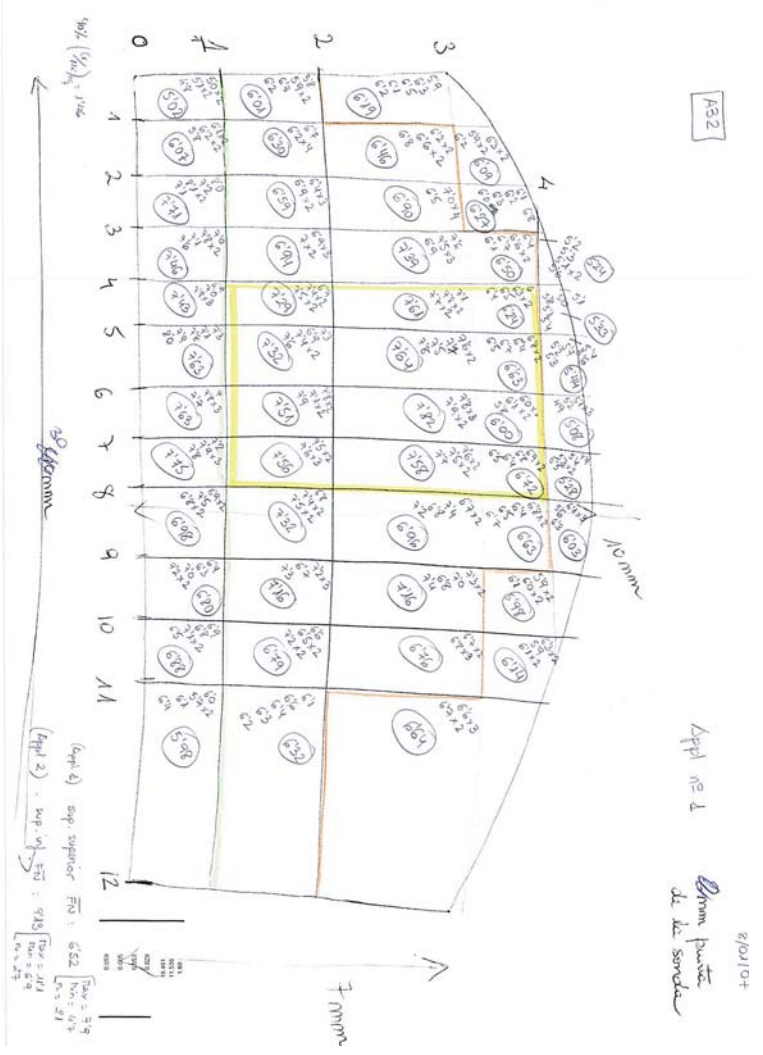
A30



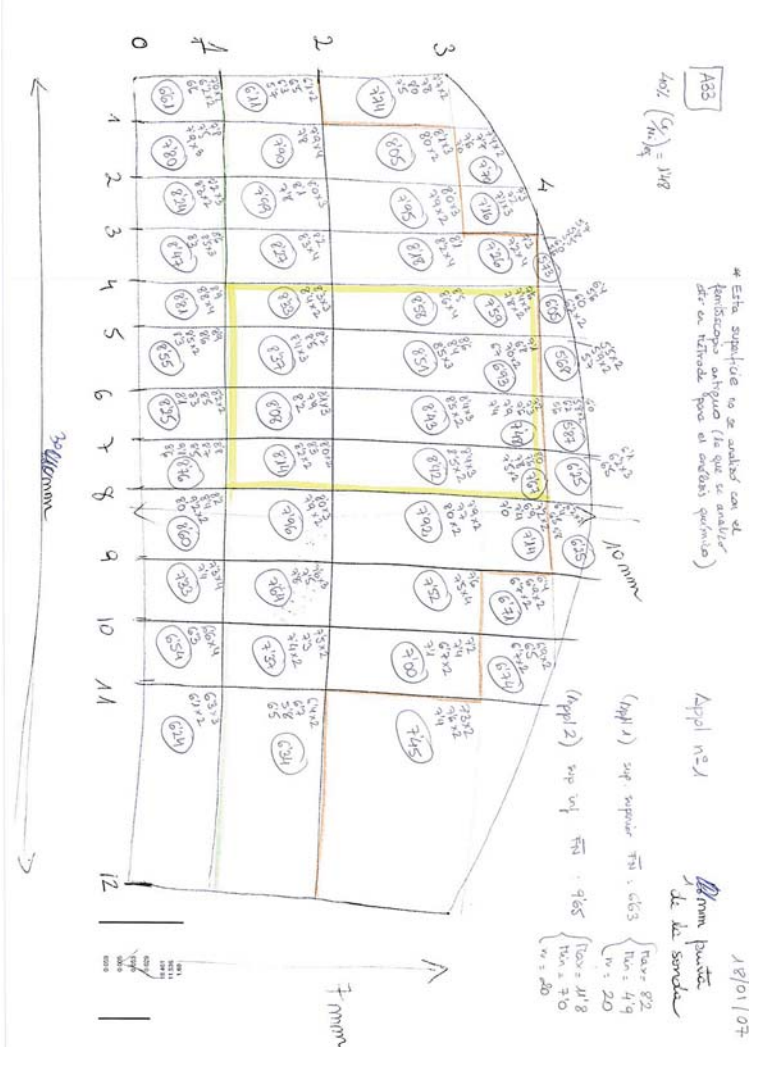
A31



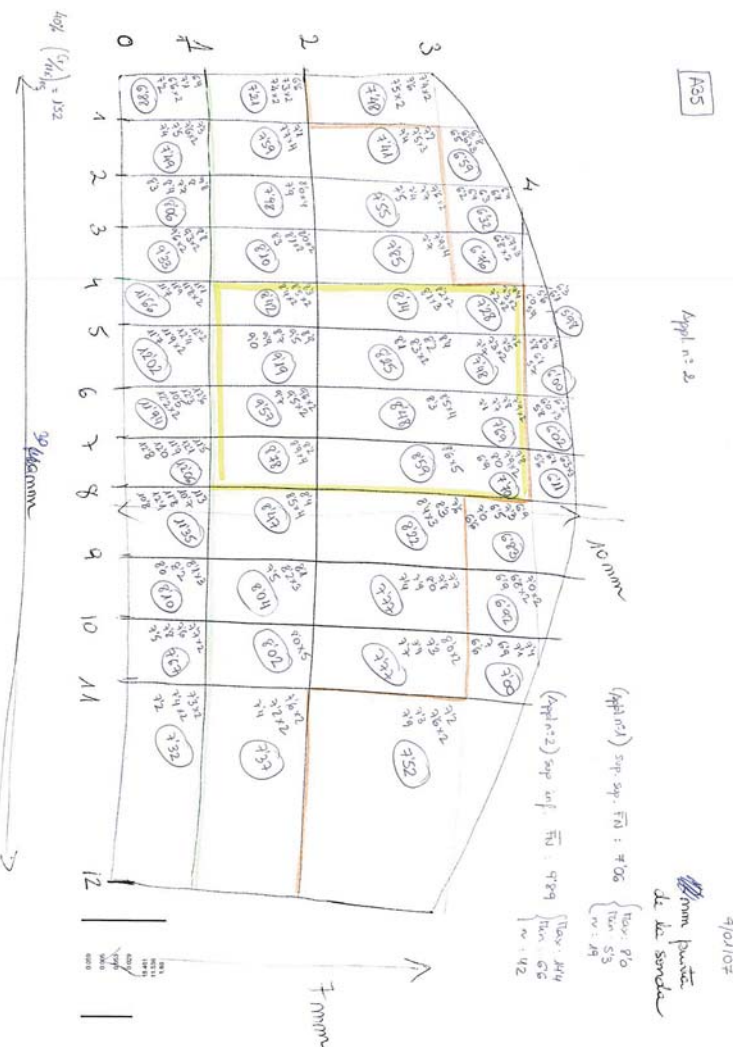
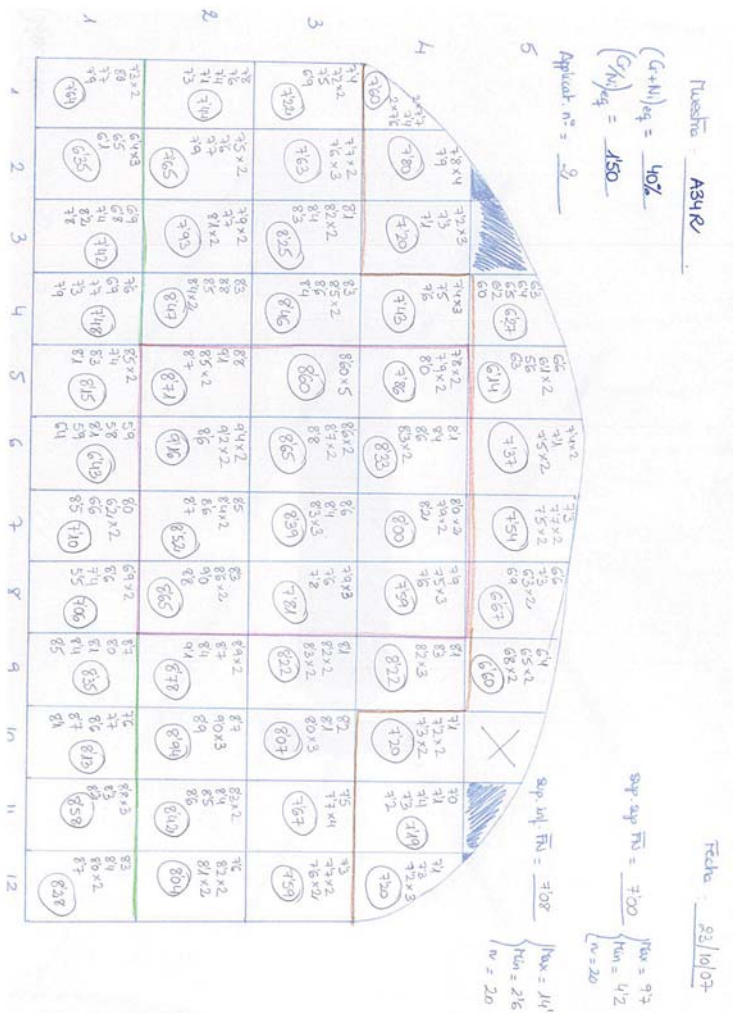
A32



A33







9/10/07  
 Form. Puntica  
 de la Sonda



Tuesday ASGR

$(G+N)_{eq} = 40/$   
 $(G/N)_{eq} = 157$

Aplicat:  $n^2 = 3$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
99	98x3	97x2	96x2	95x2	94x2	93x2	92x2	91x2	90x2	89x2	88x2
90	89x2	88x2	87x2	86x2	85x2	84x2	83x2	82x2	81x2	80x2	79x2
80	79x2	78x2	77x2	76x2	75x2	74x2	73x2	72x2	71x2	70x2	69x2
60	59x2	58x2	57x2	56x2	55x2	54x2	53x2	52x2	51x2	50x2	49x2
40	39x2	38x2	37x2	36x2	35x2	34x2	33x2	32x2	31x2	30x2	29x2
20	19x2	18x2	17x2	16x2	15x2	14x2	13x2	12x2	11x2	10x2	9x2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Sup. int. FN = 202

Fecha: 24/10/21

$N_{0x} = 285$   
 $N_{1x} = 64$   
 $N_{2x} = 20$

Tuesday ASGR

$(G+N)_{eq} = 40/$   
 $(G/N)_{eq} = 159$

Aplicat:  $n^2 = 3$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
101x2	100x2	99x2	98x2	97x2	96x2	95x2	94x2	93x2	92x2	91x2	90x2
80	79x2	78x2	77x2	76x2	75x2	74x2	73x2	72x2	71x2	70x2	69x2
60	59x2	58x2	57x2	56x2	55x2	54x2	53x2	52x2	51x2	50x2	49x2
40	39x2	38x2	37x2	36x2	35x2	34x2	33x2	32x2	31x2	30x2	29x2
20	19x2	18x2	17x2	16x2	15x2	14x2	13x2	12x2	11x2	10x2	9x2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Sup. int. FN = 261

Fecha: 24/10/21

$N_{0x} = 413$   
 $N_{1x} = 53$   
 $N_{2x} = 20$

Tuesday ASGR

$(G+N)_{eq} = 40/$   
 $(G/N)_{eq} = 160$

Aplicat:  $n^2 = 3$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
101x2	100x2	99x2	98x2	97x2	96x2	95x2	94x2	93x2	92x2	91x2	90x2
80	79x2	78x2	77x2	76x2	75x2	74x2	73x2	72x2	71x2	70x2	69x2
60	59x2	58x2	57x2	56x2	55x2	54x2	53x2	52x2	51x2	50x2	49x2
40	39x2	38x2	37x2	36x2	35x2	34x2	33x2	32x2	31x2	30x2	29x2
20	19x2	18x2	17x2	16x2	15x2	14x2	13x2	12x2	11x2	10x2	9x2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Sup. int. FN = 376

Fecha: 24/10/21

$N_{0x} = 155$   
 $N_{1x} = 55$   
 $N_{2x} = 20$

Tuesday ASGR

$(G+N)_{eq} = 40/$   
 $(G/N)_{eq} = 162$

Aplicat:  $n^2 = 3$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
101x2	100x2	99x2	98x2	97x2	96x2	95x2	94x2	93x2	92x2	91x2	90x2
80	79x2	78x2	77x2	76x2	75x2	74x2	73x2	72x2	71x2	70x2	69x2
60	59x2	58x2	57x2	56x2	55x2	54x2	53x2	52x2	51x2	50x2	49x2
40	39x2	38x2	37x2	36x2	35x2	34x2	33x2	32x2	31x2	30x2	29x2
20	19x2	18x2	17x2	16x2	15x2	14x2	13x2	12x2	11x2	10x2	9x2
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Sup. int. FN = 294

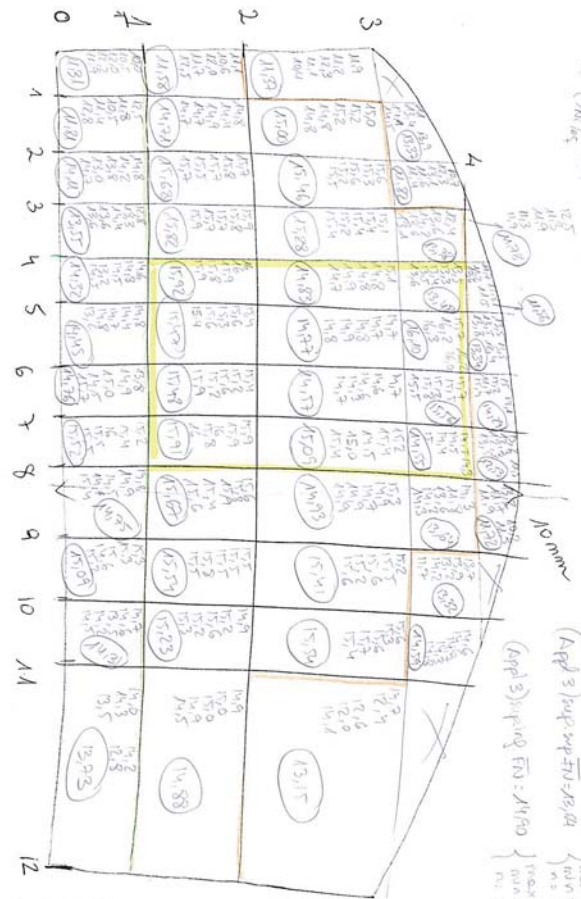
Fecha: 28/10/21

$N_{0x} = 469$   
 $N_{1x} = 57$   
 $N_{2x} = 20$



AG0  
 $h_0' (G_{h_0}') = 1814$

(Appl 3)



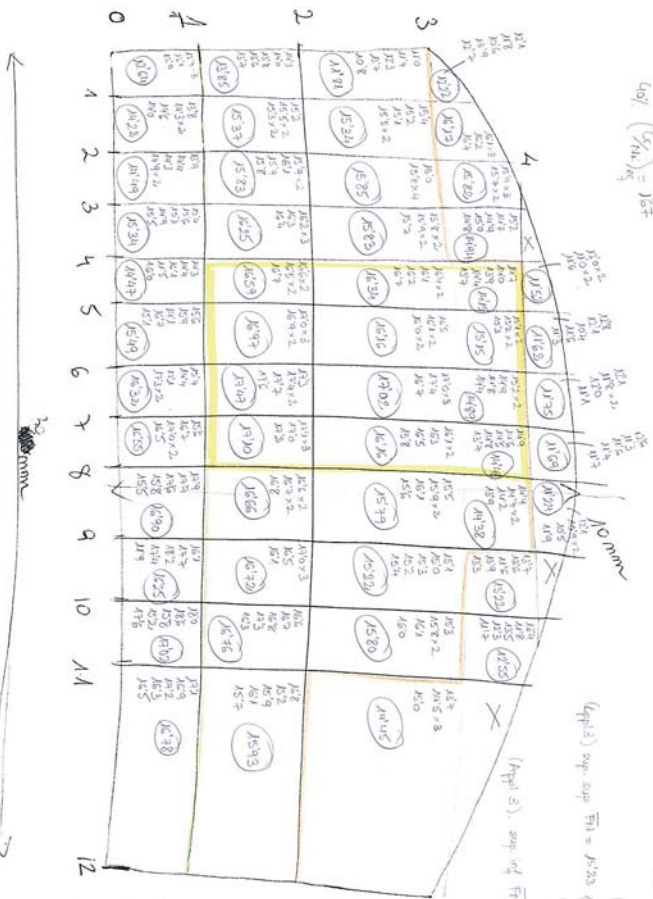
4/2/07

1 mm points  
 de la sonde

(Appl 3) sup. sup. FN = 14150  
 $\max = 2175$   
 $\min = 916$   
 $n = 20$   
 $\text{max} = 1814$   
 $\text{min} = 912$

AG2  
 $h_0' (G_{h_0}') = 1817$

(Appl 3)

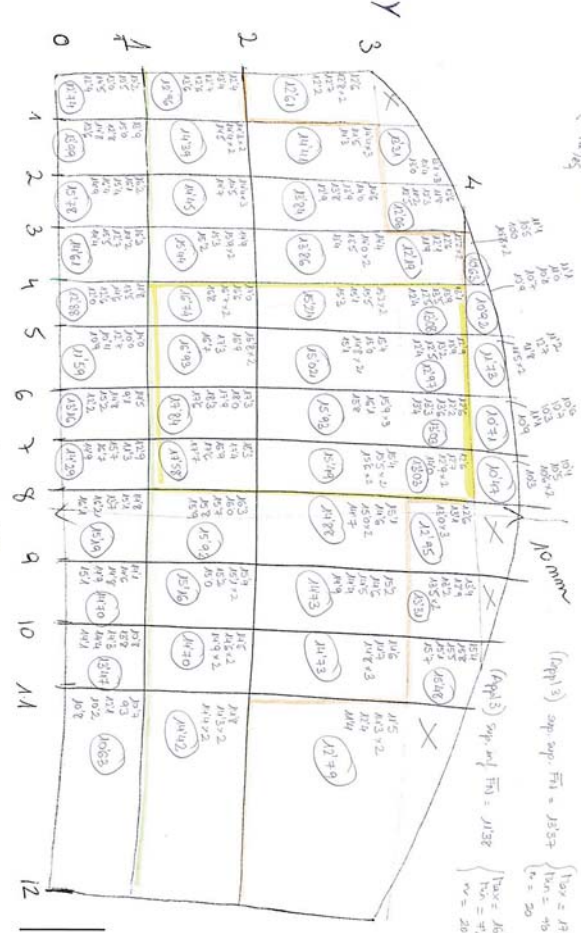


1 mm points  
 de la sonde

(Appl 3) sup. sup. FN = 14150  
 $\max = 2175$   
 $\min = 914$   
 $n = 20$

AG1  
 $h_0' (G_{h_0}') = 1815$

(Appl 3)



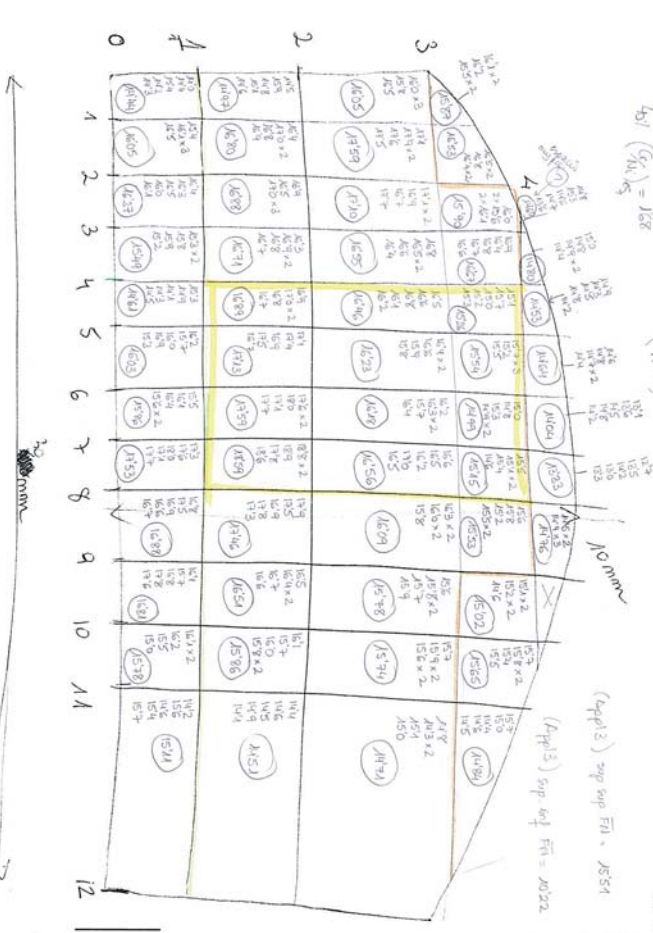
5/2/07

1 mm points  
 de la sonde

(Appl 3) sup. sup. FN = 11387  
 $\max = 1378$   
 $\min = 416$   
 $n = 20$

AG3  
 $h_0' (G_{h_0}') = 1818$

(Appl 3)



1 mm points  
 de la sonde

(Appl 3) sup. sup. FN = 20222  
 $\max = 1524$   
 $\min = 404$   
 $n = 20$





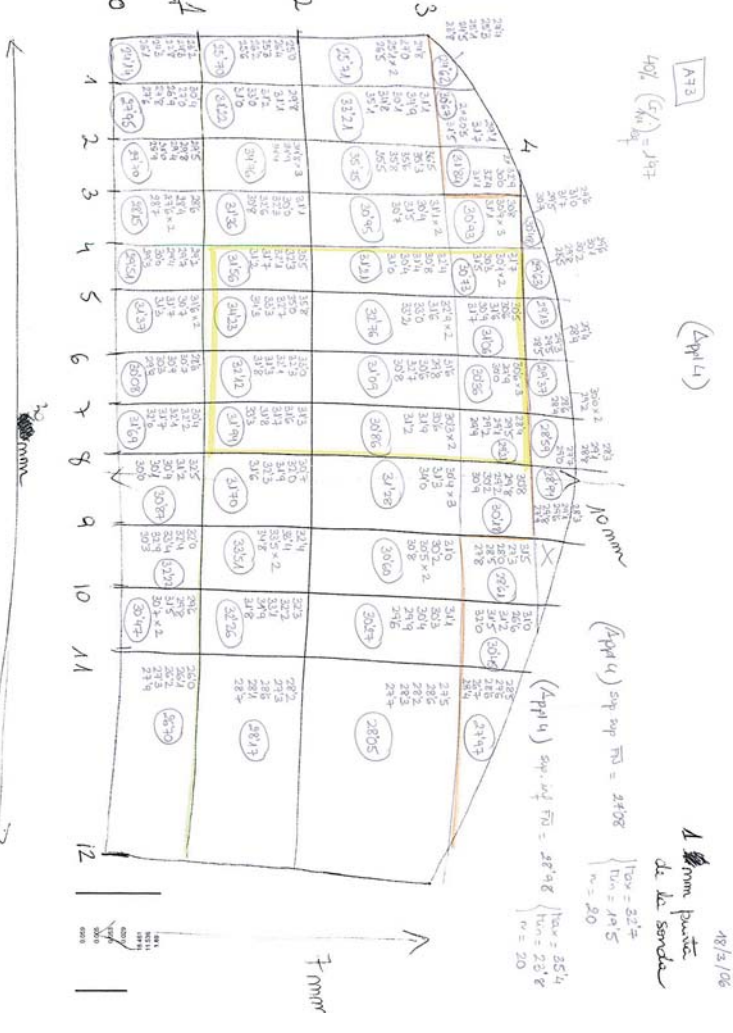
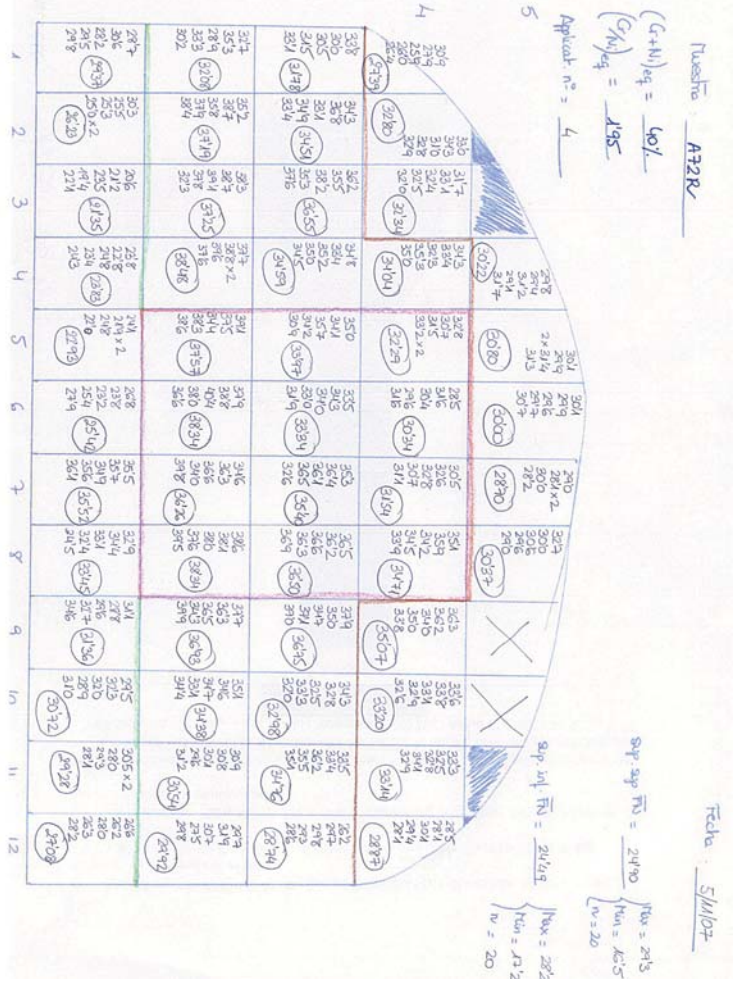
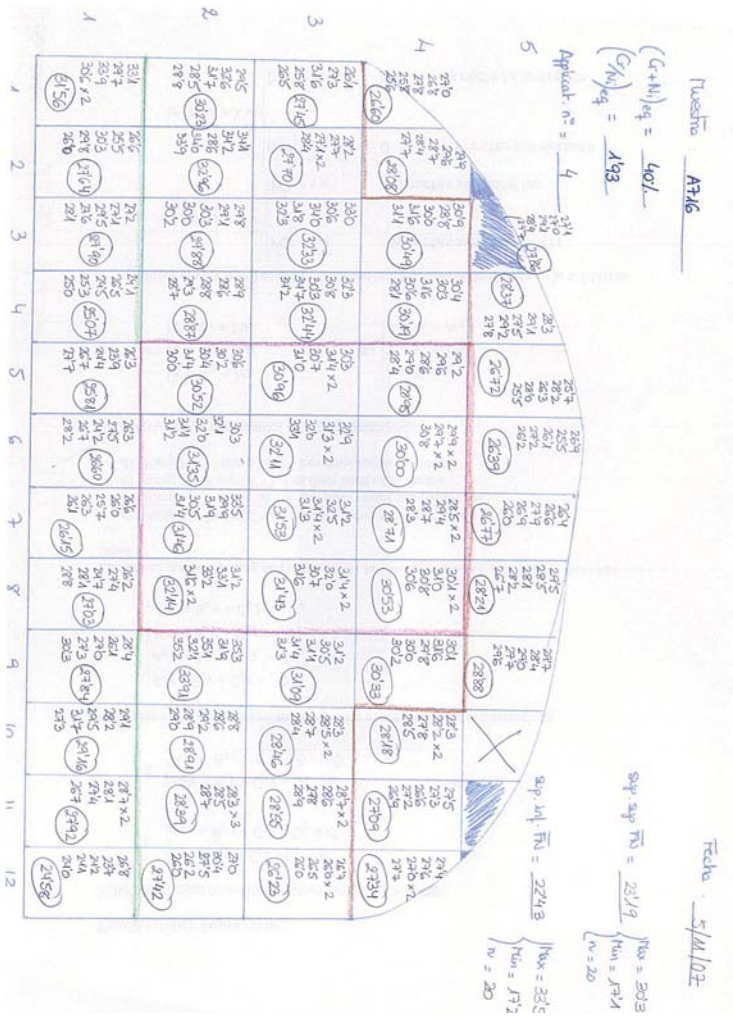
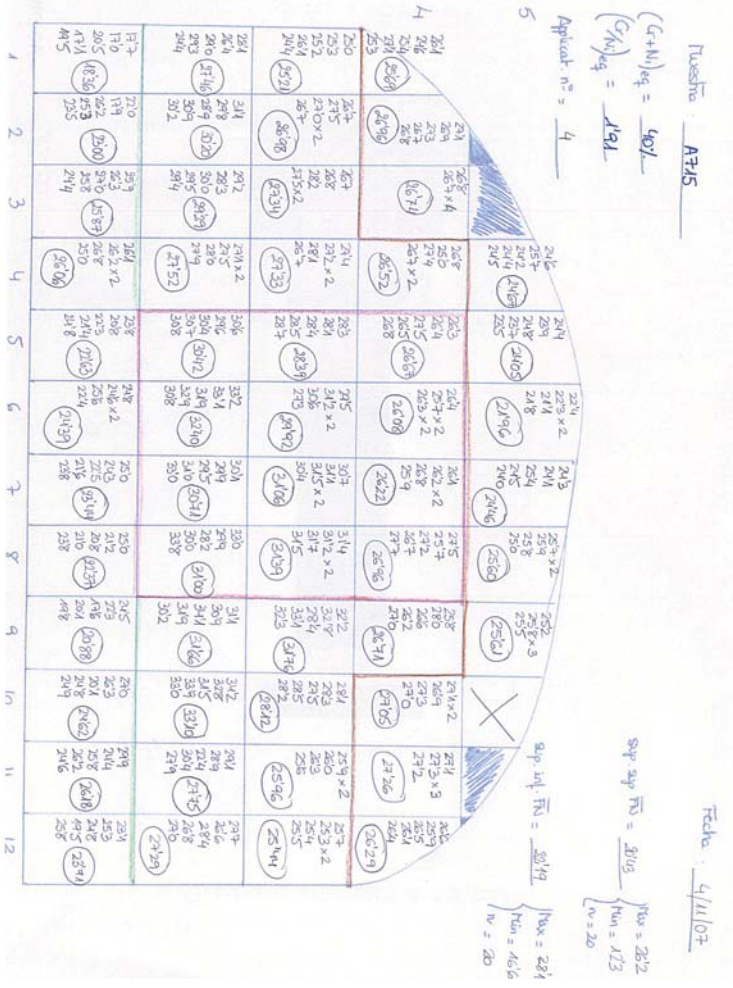


















## Annex 4

Taules valor promig de FN per zones



## TAULES VALORS PROMIG DE FN PER ZONES

a) Sèrie 40% ( $Cr_{eq} + Ni_{eq}$ ) :

REF. MOSTRA	( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ )	FN promig transversal superior	FN promig transversal central	FN promig transversal inferior	FN superior	FN inferior
A18	1,22	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00
A19	1,24	0,26	0,06	0,25	0,77	0,32
A20	1,26	0,26	0,11	0,46	0,86	0,78
A21	1,28	1,05	0,82	0,69	1,82	0,70
A22R	1,30	1,79	1,74	1,35	2,21	0,87
A23	1,31	1,66	2,27	1,97	2,25	1,40
A24	1,32	2,24	3,14	3,11	2,50	2,31
A25	1,34	3,06	3,88	3,98	3,51	3,75
A26	1,37	3,15	4,39	4,23	3,38	4,67
A27	1,38	3,69	5,19	4,79	3,63	5,75
A28R	1,40	4,99	5,73	4,77	4,49	2,14
A29	1,42	4,52	5,92	5,84	4,56	7,55
A30	1,43	5,08	6,80	6,70	5,11	6,56
A31	1,44	5,15	7,18	6,88	4,95	7,60
A32	1,46	5,81	7,16	6,95	6,52	9,13
A33	1,48	6,61	8,04	7,85	6,63	9,65
A34R	1,50	7,07	8,36	7,58	7,00	7,08
A35	1,52	6,63	8,30	9,49	7,06	9,89
A54R	1,54	9,56	11,49	8,99	8,25	9,58
A55R	1,55	9,50	12,30	9,62	8,12	7,98
A56R	1,57	9,35	11,89	14,23	8,90	8,07
A57R	1,59	10,63	14,03	10,82	9,41	8,61
A58R	1,60	10,84	13,68	10,57	10,40	7,76
A59R	1,62	11,32	13,40	11,07	10,72	8,94
A60	1,64	12,74	15,14	13,98	13,64	14,90
A61	1,65	12,25	15,24	13,58	13,37	11,38
A62	1,67	13,10	16,04	15,54	15,23	14,90
A63	1,68	14,88	16,38	15,91	15,51	10,22
A64	1,70	16,46	17,57	16,90	13,48	15,26
A65	1,71	15,72	18,17	18,99	15,17	13,93
A66R	1,73	17,13	19,33	17,87	14,08	13,19
A67R	1,75	18,83	21,15	18,43	17,48	14,50
A68R	1,76	21,20	23,92	17,75	17,30	15,97
A69R	1,78	20,13	22,79	19,26	16,84	16,94
A70R	1,79	20,59	23,71	20,81	17,29	17,79
A71R	1,81	22,57	23,65	19,70	17,16	14,59
A711	1,83	22,29	26,04	22,21	19,00	20,55
A712	1,85	21,56	24,77	21,85	20,28	24,54
A713	1,87	23,98	25,45	20,38	23,06	21,64
A714	1,89	23,03	27,65	24,90	18,98	20,84
A715	1,91	25,53	29,27	23,46	20,43	22,19
A716	1,93	27,54	30,81	27,27	23,19	22,43
A72R	1,95	31,08	34,88	28,05	24,90	24,49
A73	1,97	29,19	31,43	29,40	27,08	28,98
A731	2,00	31,04	36,85	29,79	27,10	23,96

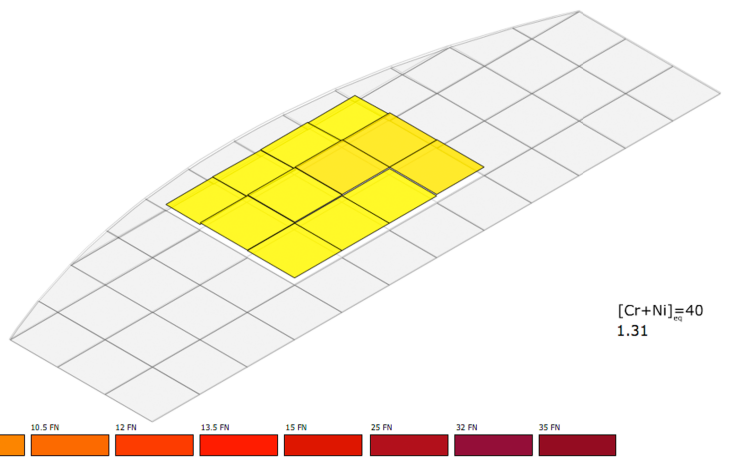
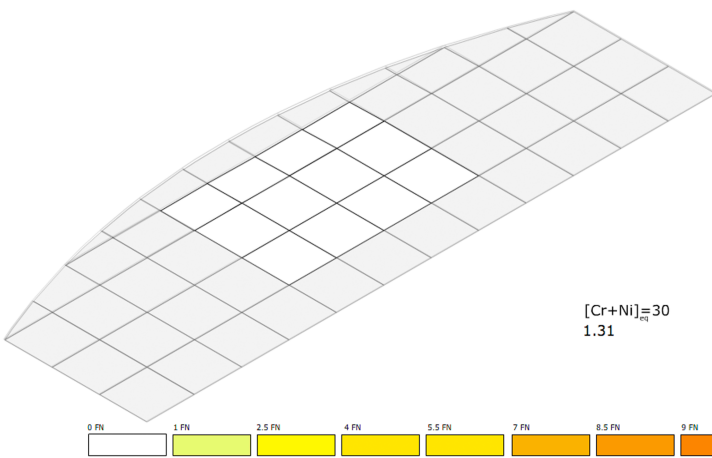
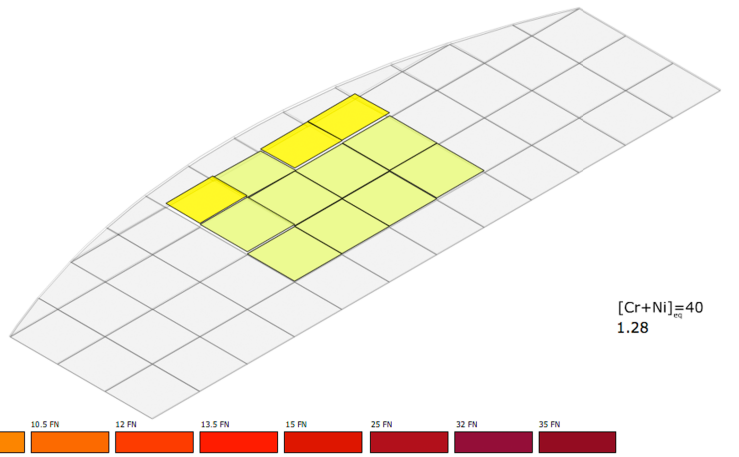
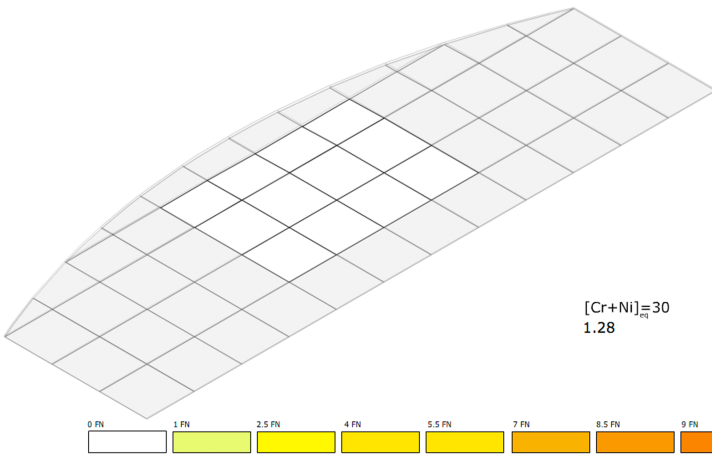
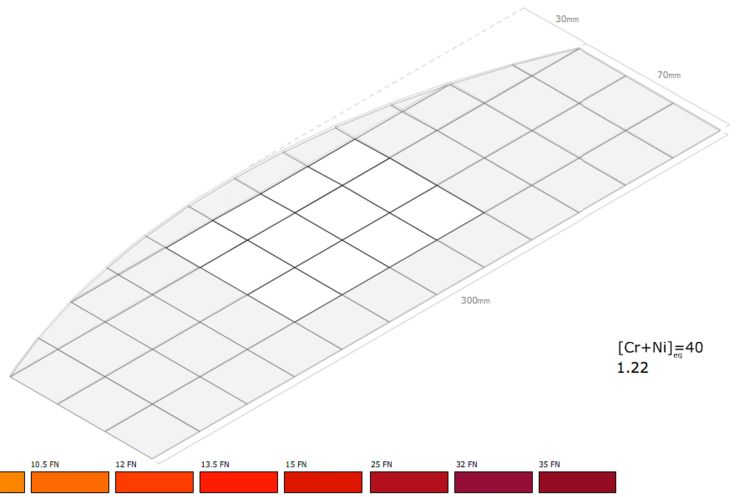
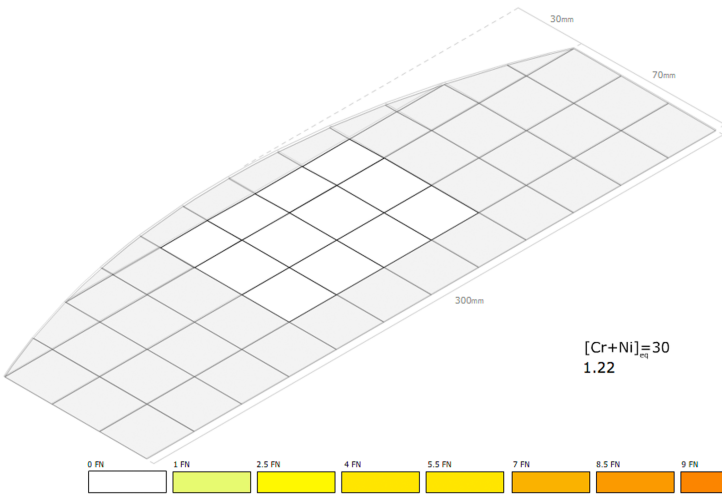
b) Sèrie 30% ( $Cr_{eq}+Ni_{eq}$ ) :

REF. MOSTRA	( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ )	FN promig transversal superior	FN promig transversal central	FN promig transversal inferior	FN superior	FN inferior
A36	1,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A37	1,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A38	1,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A39	1,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A40R	1,30	0,00	0,00	0,05	0,46	0,28
A41	1,31	0,00	0,00	0,04	0,48	0,42
A42	1,33	0,00	0,00	0,11	0,42	0,45
A43	1,35	0,00	0,24	0,27	0,33	0,59
A44	1,37	0,02	0,36	0,46	0,42	1,07
A45	1,38	0,15	0,48	0,53	0,00	1,27
A46R	1,40	0,56	0,96	0,69	0,65	0,55
A47	1,41	0,31	0,59	0,77	0,50	1,83
A48	1,43	0,51	0,86	0,99	0,55	1,54
A49	1,45	0,56	0,89	1,17	0,88	1,63
A50	1,47	0,71	1,20	1,14	1,16	2,61
A51	1,48	0,57	0,86	1,42	1,45	2,15
A52R	1,50	1,77	2,57	2,86	1,45	2,08
A53	1,53	1,23	2,07	3,18	1,76	3,90
A531	1,55	2,09	4,35	3,48	2,12	4,42
A532	1,57	2,47	3,65	4,24	1,87	4,41
A533	1,59	2,55	4,41	4,93	2,38	1,56
A74	1,61	2,34	3,80	3,07	2,65	4,15
A75	1,63	3,29	4,24	4,79	3,53	3,21
A76	1,65	3,59	4,87	4,76	4,17	4,33
A77	1,68	4,61	6,51	5,79	5,89	5,73
A78	1,70	5,03	6,97	5,56	5,52	5,27
A79	1,71	4,45	5,44	5,08	5,77	3,97
A80R	1,73	5,71	7,20	6,79	5,78	7,29
A81R	1,75	6,69	8,40	7,20	6,85	5,78
A82R	1,77	7,53	8,81	7,63	7,39	6,73
A83R	1,79	10,18	12,33	10,15	8,45	7,47
A84R	1,81	8,06	9,01	9,88	7,69	9,55
A85	1,83	8,12	9,56	10,50	10,15	10,89
A86	1,85	9,17	10,44	9,66	9,60	12,68
A87	1,87	9,16	11,98	10,08	10,37	11,94
A88	1,88	9,27	10,51	10,58	11,21	11,34
A89	1,90	10,65	12,37	10,35	10,42	9,76
A90	1,92	11,25	12,90	11,63	13,83	10,36
A91	1,95	11,57	13,56	13,12	12,63	13,04
A92	1,96	13,28	14,29	15,33	13,47	16,61
A93	1,98	12,30	14,34	15,75	15,46	14,14
A94	2,00	15,24	16,90	15,32	13,86	17,68

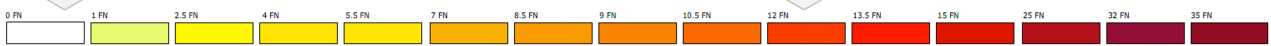
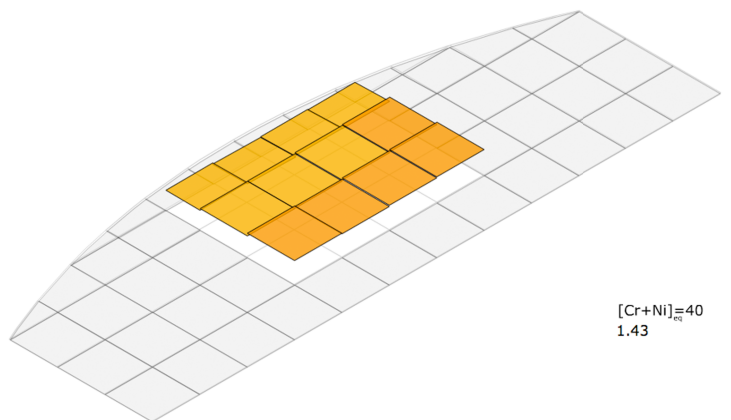
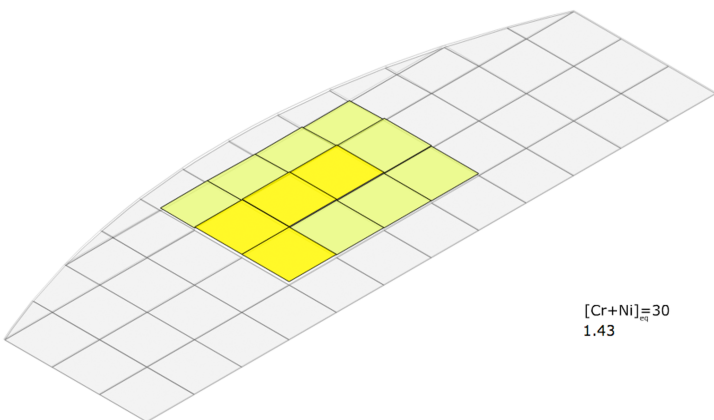
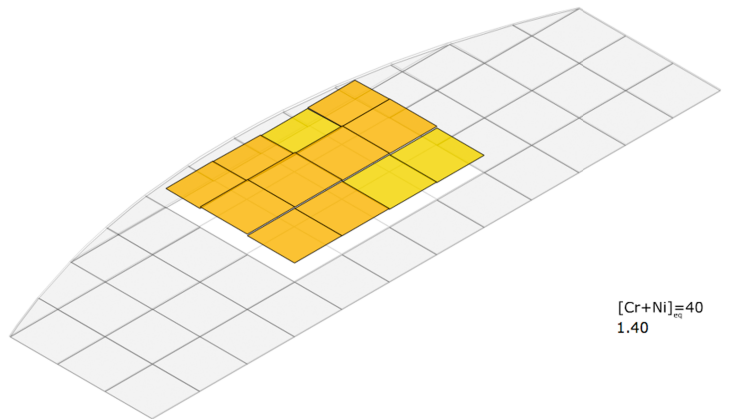
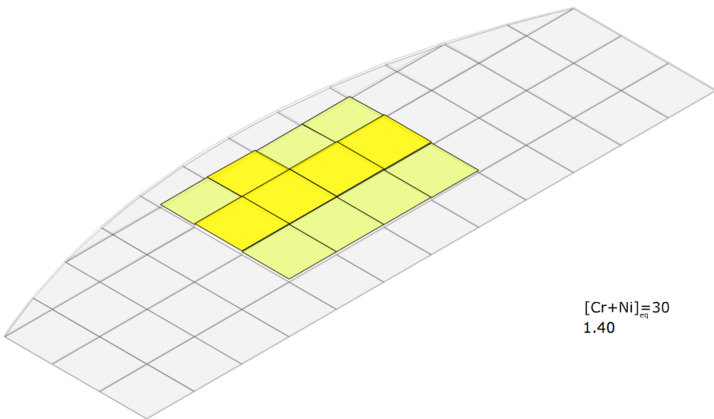
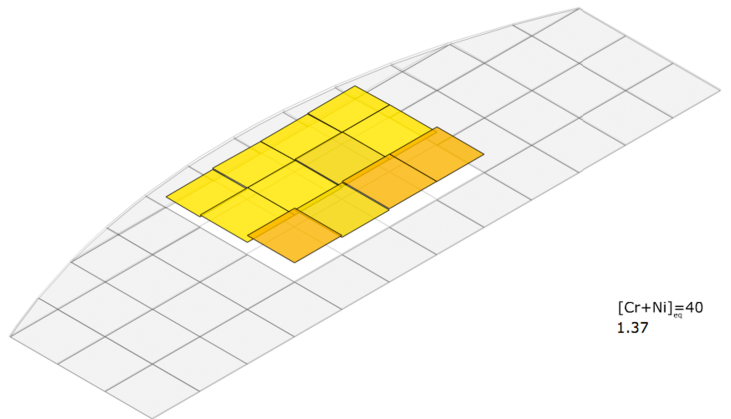
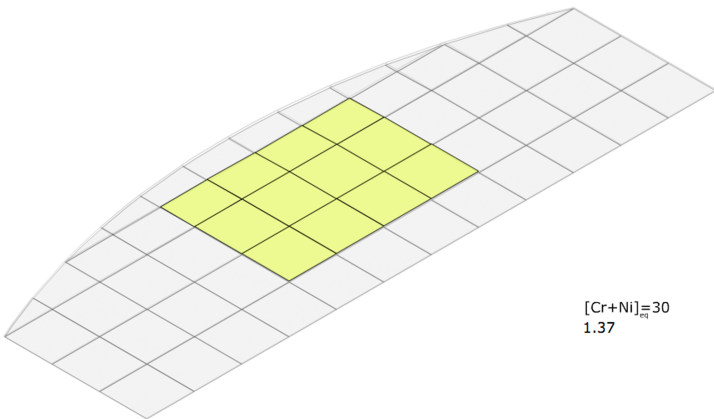
## Annex 5

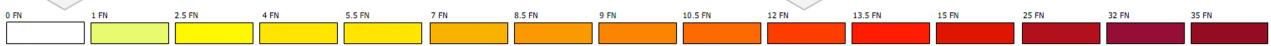
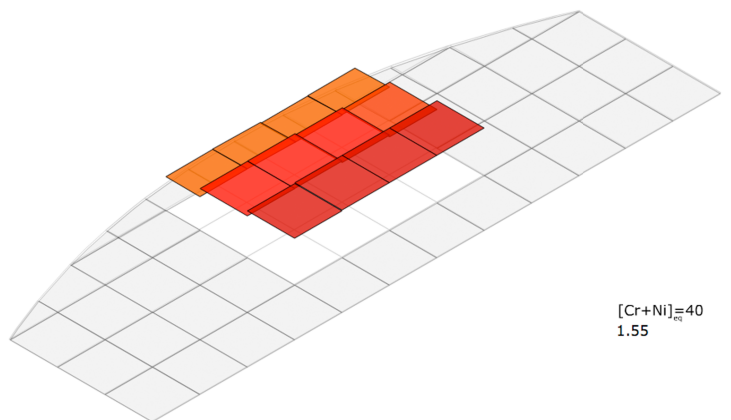
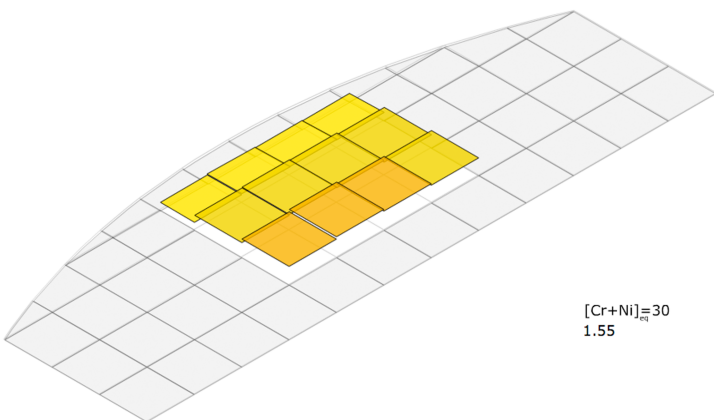
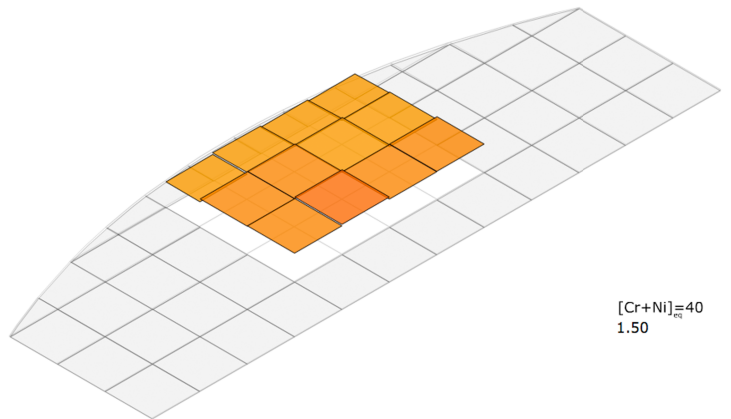
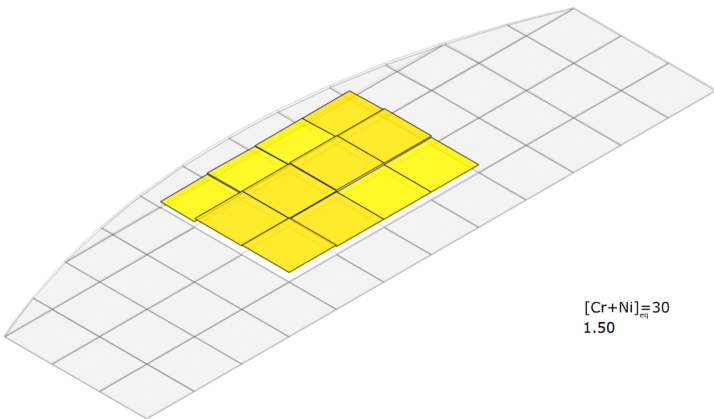
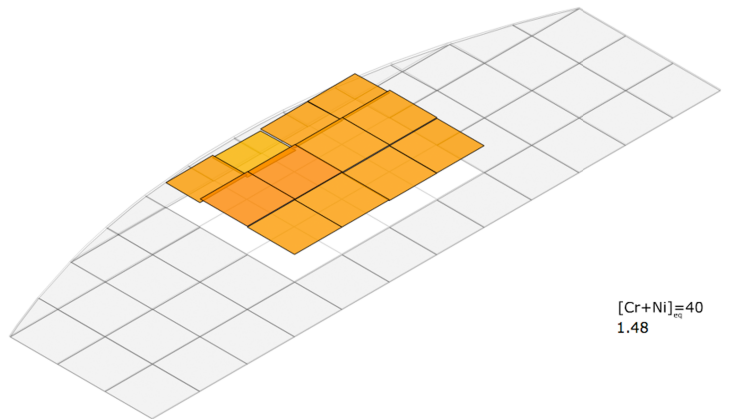
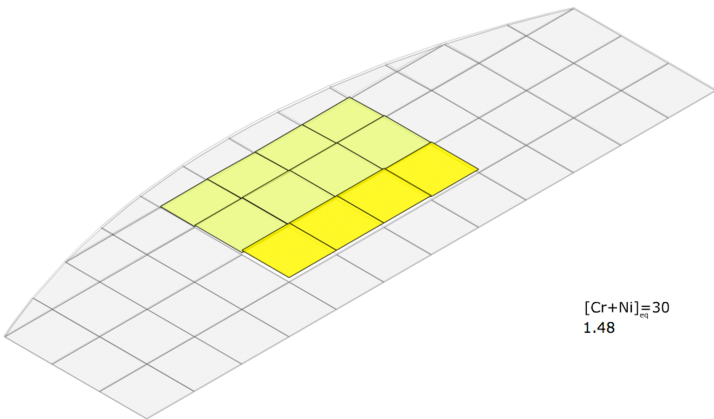
Captures de l'animació amb la comparativa del nivell de FN  
per cel·la entre ambdues sèries

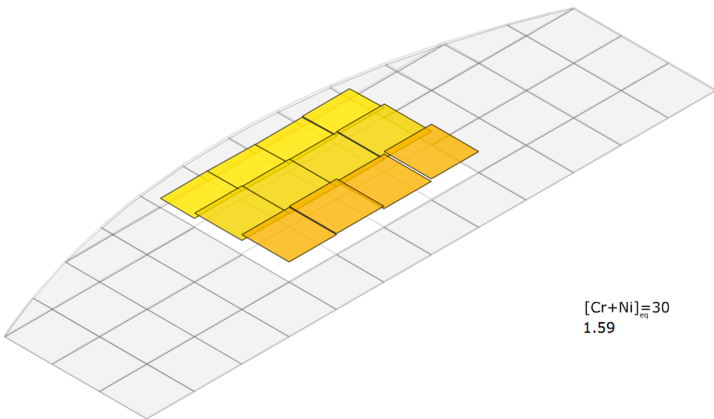




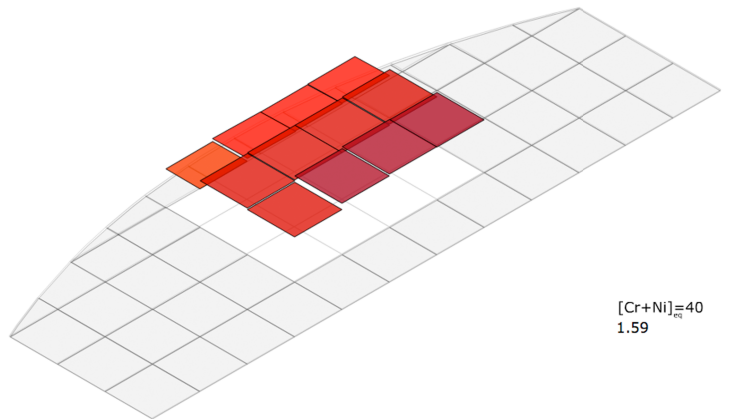




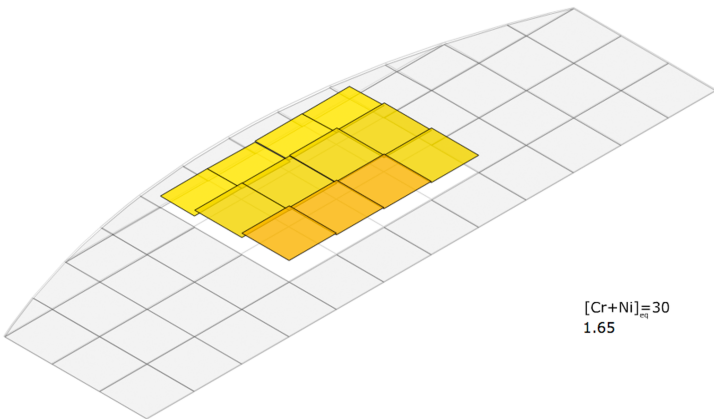




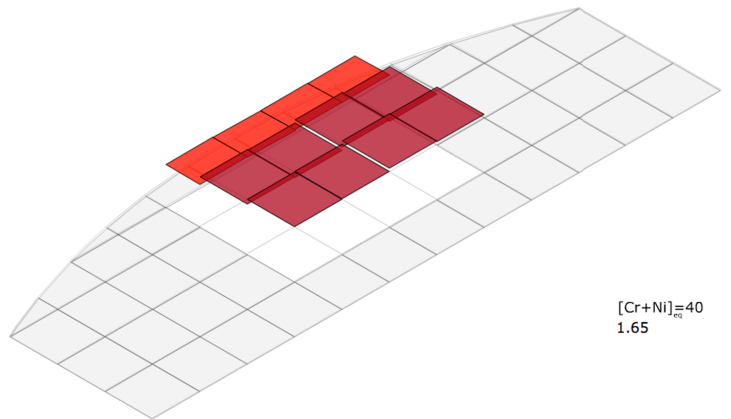
$[\text{Cr}+\text{Ni}]_{\text{eq}}=30$   
1.59



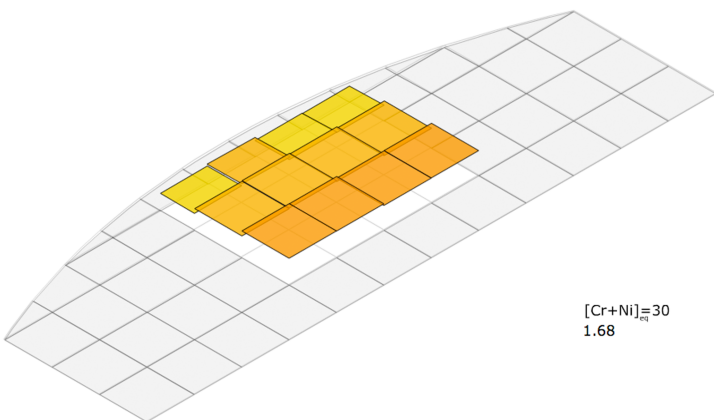
$[\text{Cr}+\text{Ni}]_{\text{eq}}=40$   
1.59



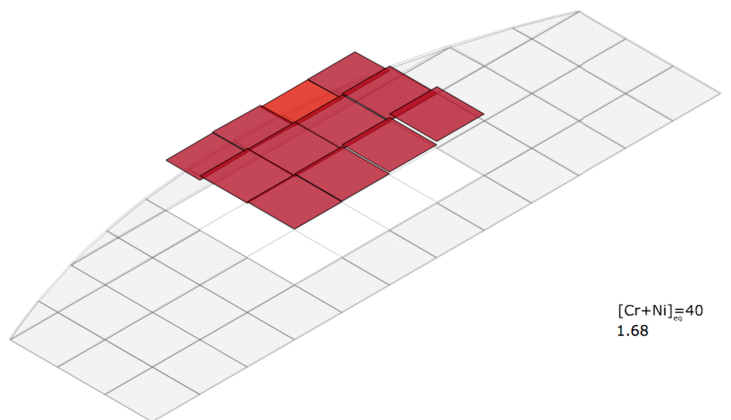
$[\text{Cr}+\text{Ni}]_{\text{eq}}=30$   
1.65



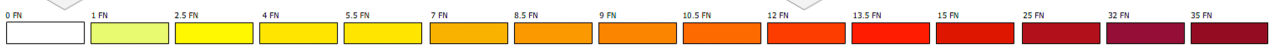
$[\text{Cr}+\text{Ni}]_{\text{eq}}=40$   
1.65

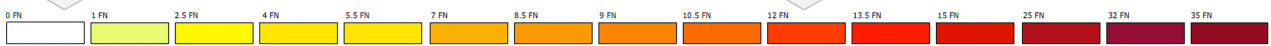
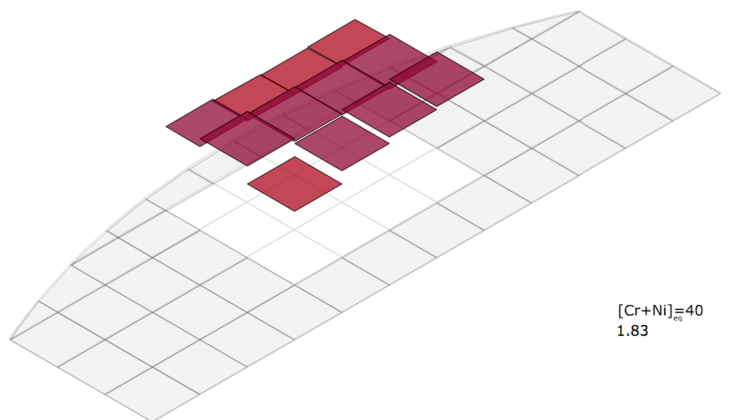
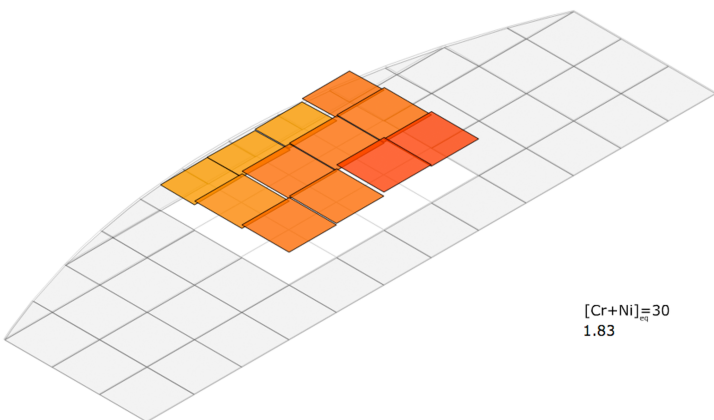
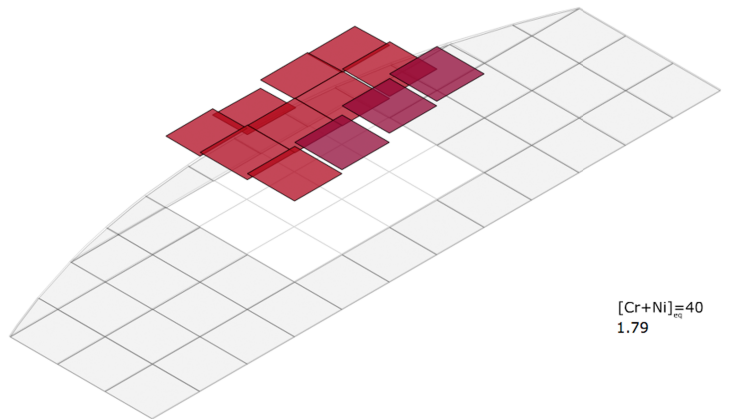
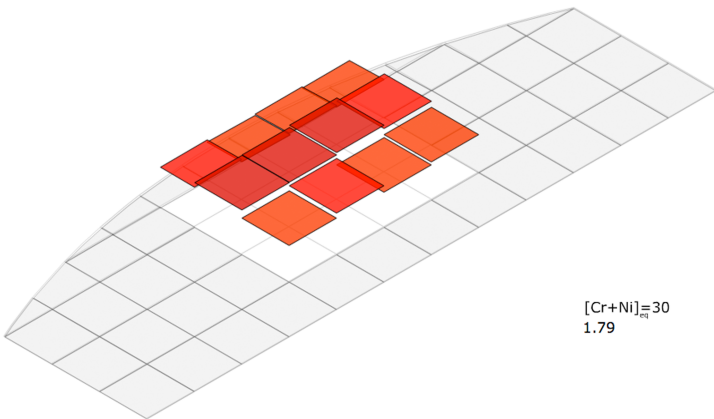
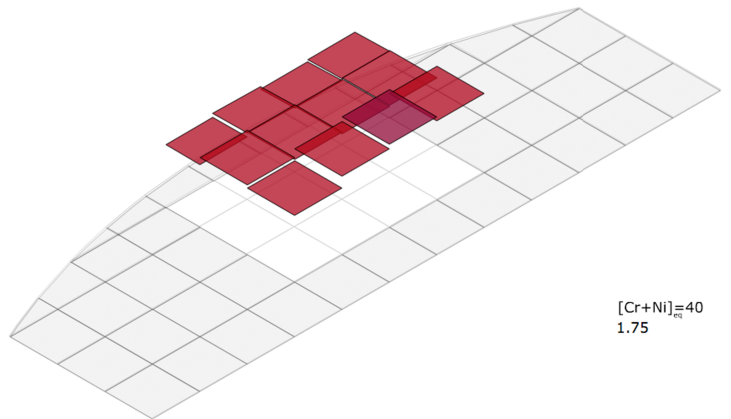
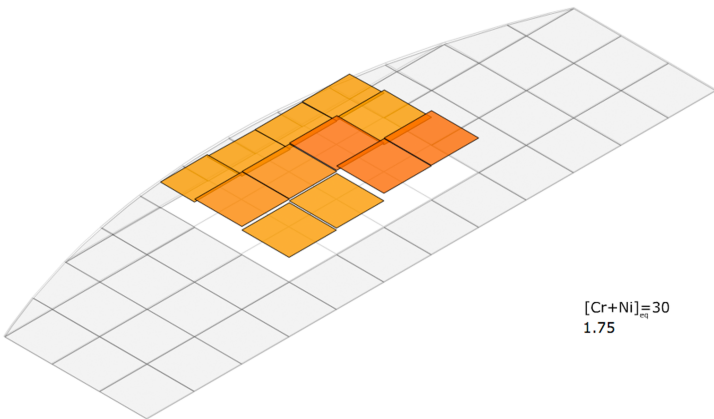


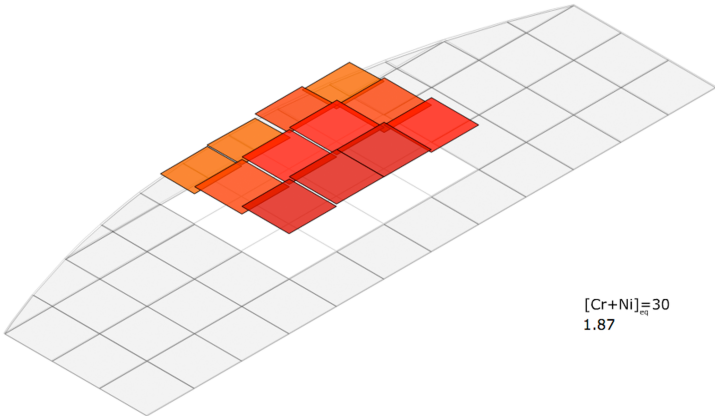
$[\text{Cr}+\text{Ni}]_{\text{eq}}=30$   
1.68



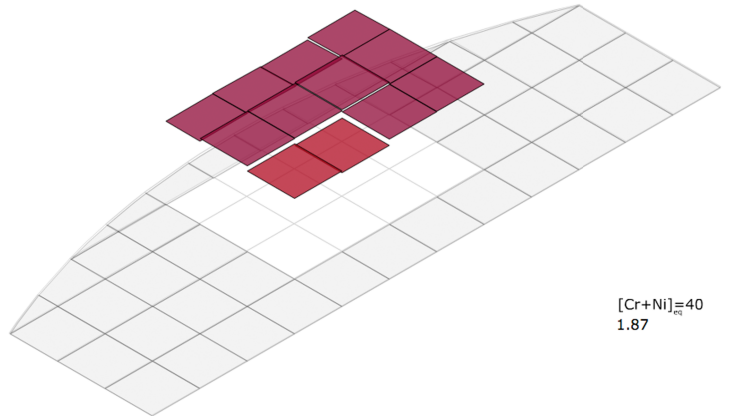
$[\text{Cr}+\text{Ni}]_{\text{eq}}=40$   
1.68



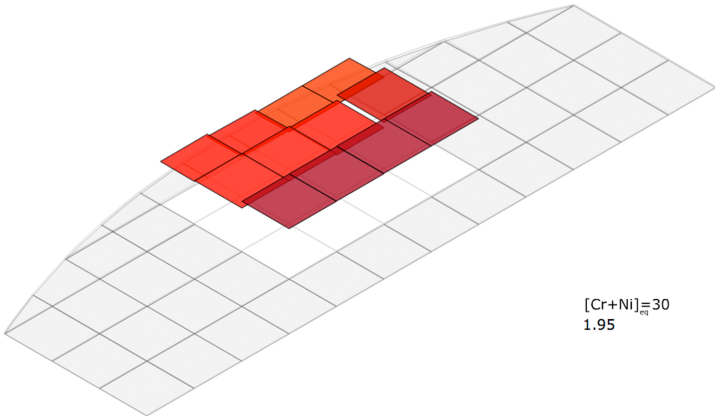




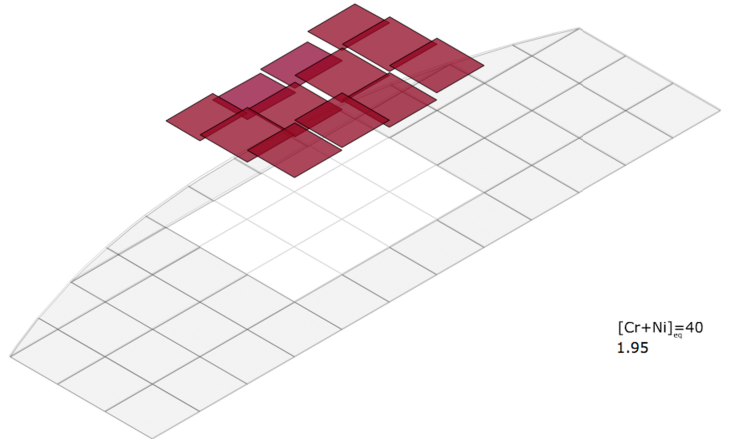
$[\text{Cr}+\text{Ni}]_{\text{eq}}=30$   
1.87



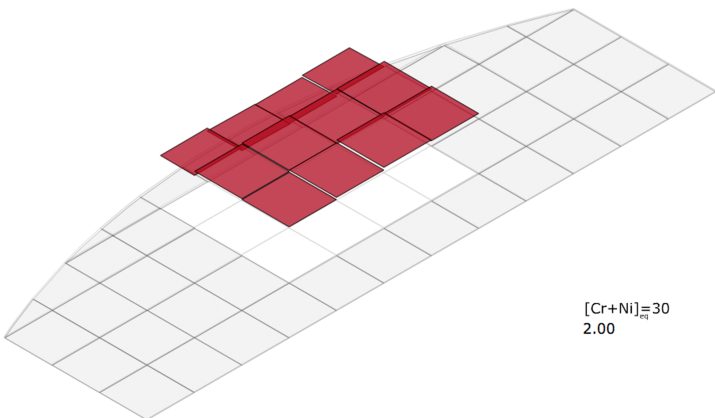
$[\text{Cr}+\text{Ni}]_{\text{eq}}=40$   
1.87



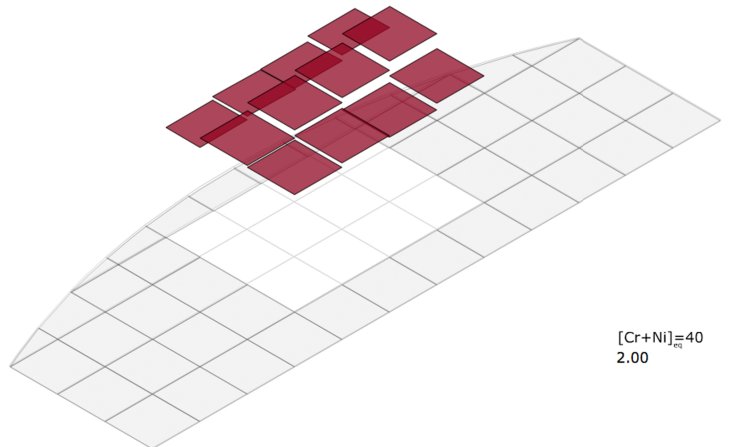
$[\text{Cr}+\text{Ni}]_{\text{eq}}=30$   
1.95



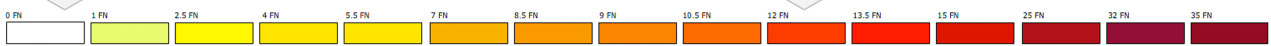
$[\text{Cr}+\text{Ni}]_{\text{eq}}=40$   
1.95



$[\text{Cr}+\text{Ni}]_{\text{eq}}=30$   
2.00



$[\text{Cr}+\text{Ni}]_{\text{eq}}=40$   
2.00



## Annex 6

Caracterització matemàtica de la funció general





## CARACTERITZACIÓ MATEMÀTICA DE LA FUNCIO GENERAL

$$\text{FN} = 54.22 - 126.26(\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}}) + [-48.11 + 37.14(\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}})] (\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}) + [-0.23 + 61.95(\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}})] (\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}})^2 \quad (3.38)$$

Durant la caracterització matemàtica s'utilitza la següent notació :

$$\begin{aligned} \text{FN} &= y \\ \text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}} &= x \\ (\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}}) &= z \end{aligned}$$

### a) Punts invariants

Per cada valor de  $z$  ( $\text{Cr}_{\text{eq}} + \text{Ni}_{\text{eq}}$ ), qualsevol que aquest sigui, la funció polinòmica corresponent presenta 2 punts invariants, comuns per tota la família de funcions generada per cada valor de  $z$ . (Veure *figura 3.28*). Per trobar les coordenades d'ambdós punts es podrien igualar les expressions de qualsevol parell de paràboles, per exemple es determinen a partir de les paràboles obtingudes per  $z = 0.3$  i  $z = 0.4$  (*taula 3.16*)

$$16.34 - 36.97 x + 18.35 x^2 = 3.72 - 33.25 x + 24.55 x^2$$

$$6.20 x^2 + 3.72 x - 12.62 = 0$$

Resolent :

$$x_1 = -1.76, y_1 = 138.25$$

$$x_2 = 1.16, y_2 = -1.85$$

Si la funció  $y$  només depengués d'una variable, aquests punts serien punts de tall, però en el cas que ens ocupa, la funció  $y$  depèn de 2 variables, per tant aquests punts invariants  $(x, y, z)$  serien **(-1.76, 138.25, z)** i **(1.16, -1.85, z)** per qualsevol valor de  $z$ .

Aquests punts invariants no presenten sentit físic, donat que estarien fora de les condicions de contorn del nostre problema els valors negatius tant de ràtio  $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$  ( $x$ ) com de FN ( $y$ ).

### b) Punts de tall de la funció polinòmica general amb l'eix X

Matemàticament, el punt de tall amb l'eix X implica que el valor de FN = 0 ( $y = 0$ ), per tant igualant l'equació 3.38 a zero es tracta de resoldre una equació de segon grau en funció de la variable  $z$ :

$$\begin{cases} y = 54.22 - 126.26 z + (-48.11 + 37.14 z) x + (-0.23 + 61.95 z) x^2 \\ y = 0 \end{cases}$$

$$54.22 - 126.26 z + (-48.11 + 37.14 z) x + (-0.23 + 61.95 z) x^2 = 0$$

Essent les solucions les expressions següents (*equacions a6.1 i a6.2*):

$$x_1 = \frac{48.11 - 37.14 \cdot z + \sqrt{2364.45 - 17125.49 \cdot z + 32666.61 \cdot z^2}}{123.90 \cdot z - 0.46} \quad (\text{a6.1})$$

$$x_2 = \frac{48.11 - 37.14 \cdot z - \sqrt{2364.45 - 17125.49 \cdot z + 32666.61 \cdot z^2}}{123.90 \cdot z - 0.46} \quad (\text{a6.2})$$

Introduint a les expressions *a6.1* i *a6.2* diferents valors del paràmetre  $z$ , s'obtenen diferents valors de punts de tall tal i com mostra la *taula a6-1*.

*Taula a6-1* – Punts de tall de la funció per diferents valors de  $(Cr_{eq} + Ni_{eq})$

$z$ $(Cr_{eq} + Ni_{eq})/100$	$x_1$ $(Cr_{eq}/Ni_{eq})$	$x_2$ $(Cr_{eq}/Ni_{eq})$
0.20	2.32	1.03
0.25	1.64	0.91
0.30	1.36	0.65
0.35	1.27	0.37
0.40	1.23	0.12
0.45	1.21	-0.08
0.50	1.20	-0.24

Els valors de les solucions  $x_2$  no tenen sentit físic. El resultat al problema físic el dona el valor de la solució  $x_1$ .

*c) Determinació dels punts crítics de la funció polinòmica general de 2n grau*

Els punts crítics de la funció polinòmica general són aquells que anul·len el gradient de la funció. Donat que la funció ( $y$ ) depèn de 2 variables ( $x$ ,  $z$ ), es calculen les derivades parcials de l'expressió general (*eq.3.38*) respecte ambdues variables i s'igualen les expressions resultants a zero :

$$\nabla y(x, z) = \left( \frac{\partial y}{\partial x}, \frac{\partial y}{\partial z} \right)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x} = -48.11 + 37.14 \cdot z + 2(-0.23 + 61.95 \cdot z) \cdot x$$

$$\frac{\partial y}{\partial z} = -126.26 + 37.14 \cdot x + 61.95 \cdot x^2 \quad (\text{a6.3})$$

Com es pot veure de l'expressió (eq. a6.3), la variació de la funció respecte la variable  $z$  és independent de  $z$ , és una constant.

$$\frac{\partial y}{\partial x} = 0 \Rightarrow -48.11 + 37.14 \cdot z + (-0.46 + 123.90 \cdot z) \cdot x = 0 \quad (\text{a6.4})$$

$$x = \frac{48.11 - 37.14 \cdot z}{123.90 \cdot z - 0.46} \quad (\text{a6.5})$$

$$\frac{\partial y}{\partial z} = 0 \Rightarrow -126.26 + 37.14 \cdot x + 61.95 \cdot x^2 = 0 \quad (\text{a6.6})$$

$$\begin{cases} x_1 = 1.16 \\ x_2 = -1.76 \end{cases}$$

Els valors de  $x_1$  i  $x_2$  solucions de l'equació a6.6 s'introdueixen a l'expressió a6.5 i es troben els valors  $z_1$  i  $z_2$  que fan que la primera condició també es compleixi (eq. a6.4)

$$\begin{aligned} z_1 &= 0.27 \\ z_2 &= -0.26 \end{aligned}$$

Substituint  $(x_1, z_1)$  i  $(x_2, z_2)$  a l'equació 3.38 es calculen  $y_1$  i  $y_2$ , de manera que els dos punts crítics  $(x, y, z)$  que presenta la funció polinòmica general són :

$$(1.16, -1.85, 0.27) \text{ i } (-1.76, 138.12, -0.26)$$

Com es pot comprovar, la coordenada  $x$  dels punts crítics és la mateixa que la dels punts invariants calculats a l'apartat (a) d'aquest annex.

Es comprova a continuació gràficament aquest mateix resultat representant en 2D les funcions  $\frac{\partial y}{\partial x}$  i  $\frac{\partial y}{\partial z}$  respecte  $x$ . (Veure figures a6.1, a6.2 i a6.3).

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{z=0.20} = -40.68 + 24.32 \cdot x$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{z=0.25} = -38.82 + 30.51 \cdot x$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{z=0.30} = -36.97 + 36.71 \cdot x$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{z=0.35} = -35.11 + 42.90 \cdot x$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{z=0.40} = -33.25 + 49.10 \cdot x$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{z=0.45} = -31.40 + 55.29 \cdot x$$

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{z=0.50} = -29.54 + 61.49 \cdot x$$

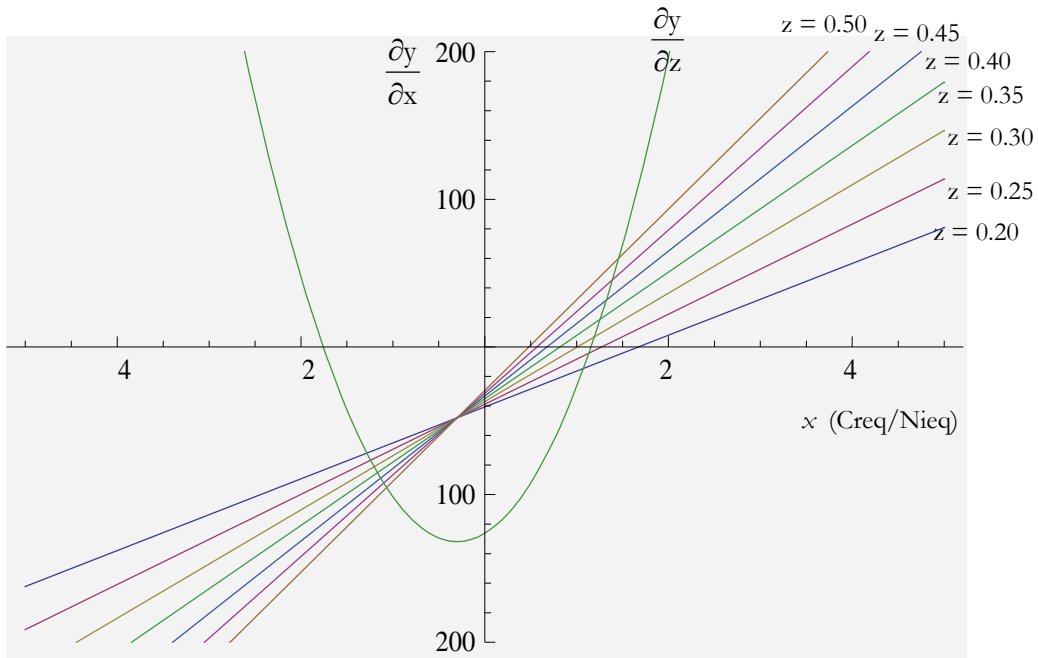


Fig. a6-1. Representació  $\frac{\partial y}{\partial x}$  i  $\frac{\partial y}{\partial z}$  respecte  $x$

La figura a6.2 representa les funcions entre  $x = (1, 1.5)$  per visualitzar en quin punt ambdues derivades parcials s'anul·len :

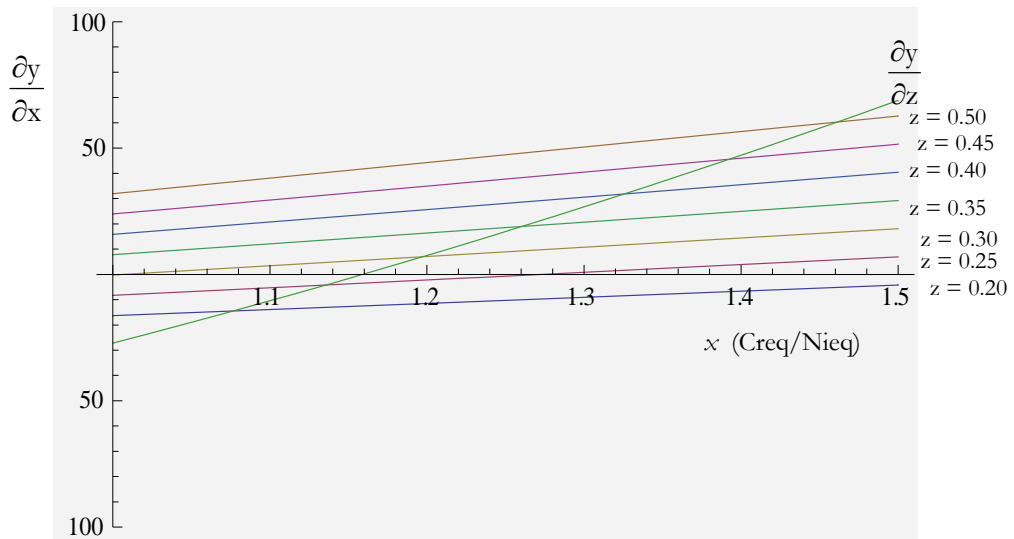
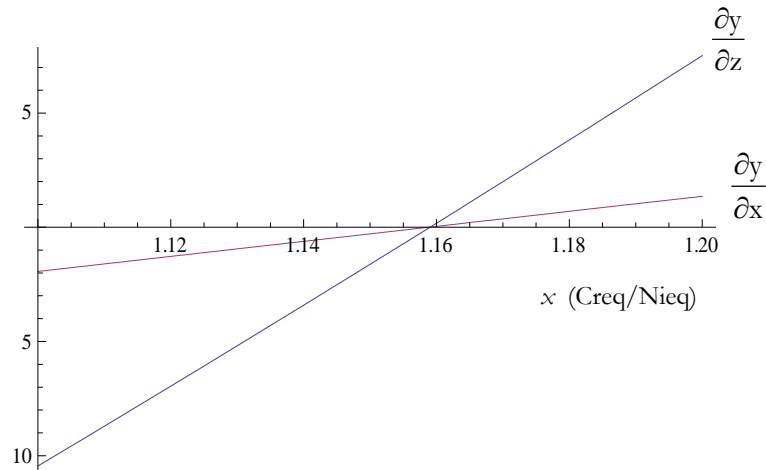


Fig. a6.2. Representació  $\frac{\partial y}{\partial x}$  i  $\frac{\partial y}{\partial z}$  respecte  $x$  entre  $x = (1.0, 1.5)$

La *figura a6.3* representa les derivades parcials pel valor  $z = 0.27$  de manera que gràficament també queda determinat el punt crític del domini de la funció trobat analíticament ( $x = 1.16, z = 0.27$ ).

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{z=0.27} = -38.11 + 32.89 \cdot x$$



*Fig. a6.3.* Representació  $\frac{\partial y}{\partial x}$  i  $\frac{\partial y}{\partial z}$  respecte  $x$  per  $z = 0.26914$

#### d) *Naturalesa dels punts crítics*

Per tal de determinar si els punts crítics són mínims, màxims o punts de sella de la funció en estudi, donat que es tracta d'una funció multivariable (2 variables), s'ha de plantejar la matriu Hessiana, i calcular el valor del determinant de la matriu Hessiana a cadascun dels punts crítics.

Ens podríem trobar en els supòsits següents :

$$|H(a)| > 0 \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial^2 y(a)}{\partial x^2} > 0 \Rightarrow \text{Punt "a" és un mínim} \\ \frac{\partial^2 y(a)}{\partial x^2} < 0 \Rightarrow \text{Punt "a" és un màxim} \end{cases}$$

$$|H(a)| < 0 \Rightarrow \text{Punt "a" és un punt de sella}$$

$$|H(a)| = 0 \Rightarrow \text{El punt "a" podria ser un extrem relatiu o no. Cas dubtós}$$

Es planteja la matriu Hessiana pel cas de una funció de dues variables :

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} & \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right) & \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} \end{pmatrix}$$

Es calculen els elements de la matriu :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 2(-0.23 + 61.95 \cdot z) \\ \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right) = 37.14 + 123.90 \cdot x \\ \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right) = 37.14 + 123.90 \cdot x \end{cases}$$

I a continuació es planteja el determinant de la matriu Hessiana :

$$|H| = \begin{vmatrix} 2(-0.23 + 61.95 \cdot z) & 37.14 + 123.90 \cdot x \\ 37.14 + 123.90 \cdot x & 0 \end{vmatrix} = -(37.14 + 123.90 \cdot x)^2$$

$$|H| = -1379.38 - 9203.29 \cdot x - 15351.21 \cdot x^2$$

L'expressió del determinant del Hessià és independent del valor de la variable  $z$ .

Substituint els punts crítics a l'expressió del determinant del Hessià :

$$|H(x = 1.16)| = -32711.78 < 0 \Rightarrow \text{Punt de sella}$$

$$|H(x = -1.76)| = -32733.50 < 0 \Rightarrow \text{Punt de sella}$$

S'obté que ambdós punts crítics ( $x = 1.16, z = 0.27$ ) i ( $x = -1.76, z = -0.26$ ) són punts de sella.

Malgrat que un dels punts crítics es troba fora del rang amb sentit físic, es presenta a la *figura a6.4* el gràfic 3D de la funció 3.38 entre  $x = (-3, 3)$  i  $z = (-1, 1)$  per tal de mostrar amb més claredat i detall visual els punts de sella.

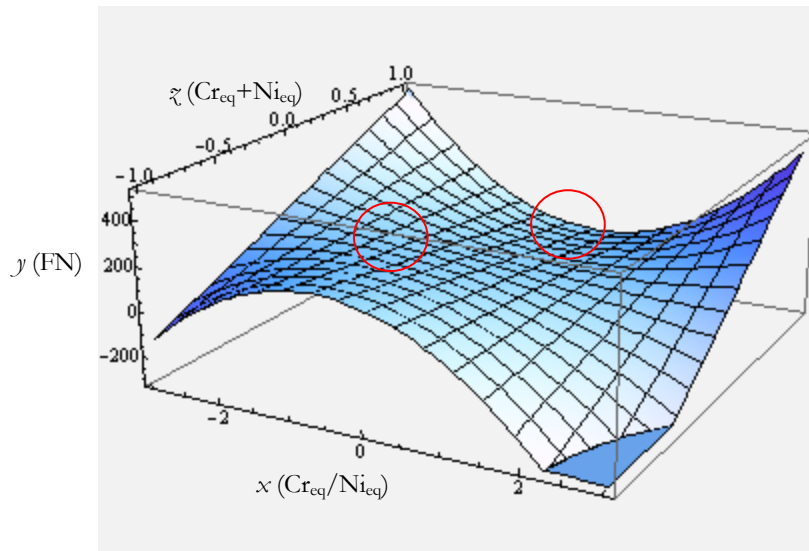


Fig. a6-4. Representació de la funció general entre  $x = (-3, 3)$  i  $z = (-1, 1)$

A la figura a6.5 s'incorpora també un diagrama 2D amb corbes de nivell pel mateix interval.

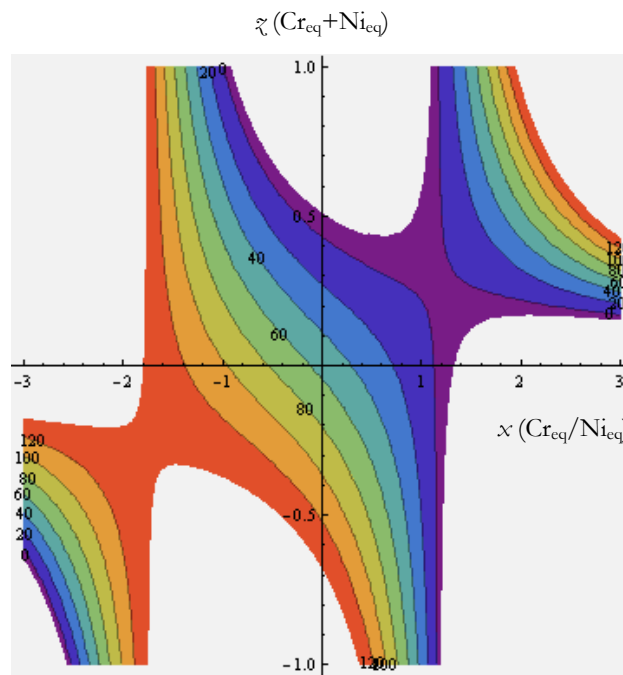


Fig. a6-5. Representació corbes de nivell de la funció general entre  $x = (-3, 3)$  i  $z = (-1, 1)$

El gradient de la funció en cada punt és el vector format per les derivades parcials i indica la direcció de màxim pendent, per tant és perpendicular en cada punt a la corba de nivell.

La figura a6.6 representa el camp vectorial que forma el gradient de la funció entre  $x = (-3, 3)$  i  $z = (-1, 1)$ .



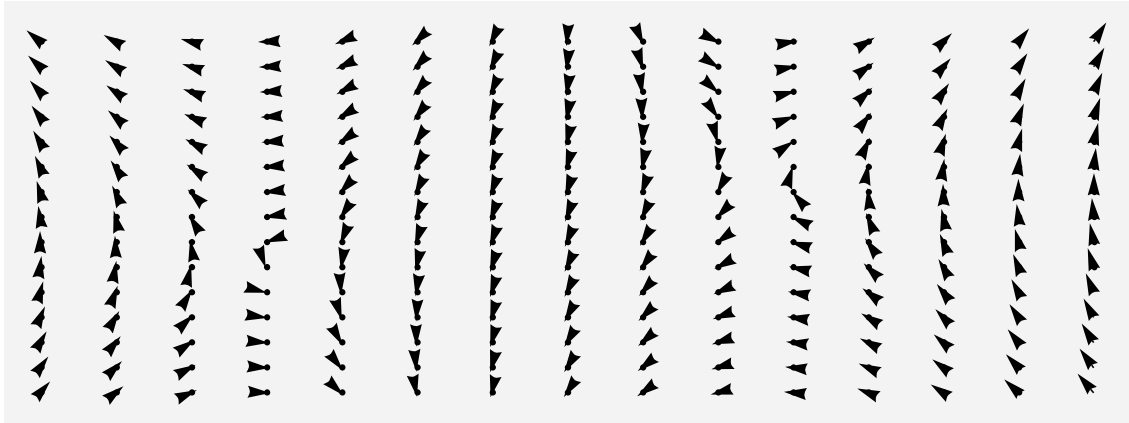


Fig. a6.6. Representació camp vectorial del gradient de la funció general entre  $x = (-3, 3)$  i  $z = (-1, 1)$

La figura a6.7 representa la superposició del camp vectorial sobre les corbes de nivell.

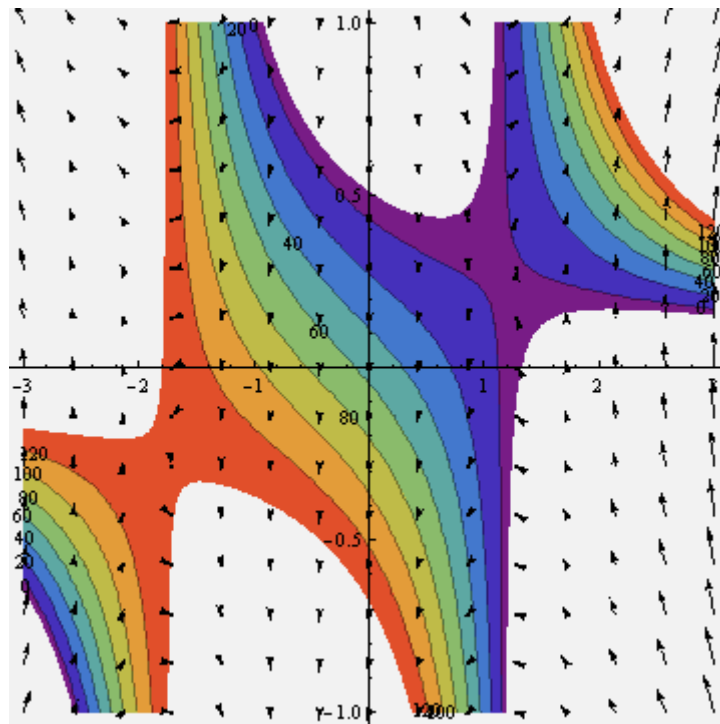


Fig. a6.7. Superposició del gradient a les corbes de nivell

e) Relació entre FN i  $(Cr_{eq} + Ni_{eq})$  per valors constants de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$

Partint de l'expressió general eq.3.38, fixant valors de  $x$  ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ) es poden determinar expressions analítiques que relacionen la FN vs  $(Cr_{eq} + Ni_{eq})$  tal i com es mostra a la tanla a6.2.

Taula a6-2 – Expressions FN vs  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  per valors constants de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$

$Cr_{eq}/Ni_{eq}$	Expressió analítica (FN) $y$ vs $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$ $z$
1.22	$y = -4.82 + 11.26 z$
1.30	$y = -8.71 + 26.72 z$
1.35	$y = -11.15 + 36.78 z$
1.40	$y = -13.58 + 47.16 z$
1.45	$y = -16.02 + 57.84 z$
1.50	$y = -18.46 + 68.84 z$
1.55	$y = -20.90 + 80.14 z$
1.60	$y = -23.34 + 91.75 z$
1.65	$y = -25.79 + 103.68 z$
1.70	$y = -28.23 + 115.91 z$
1.75	$y = -30.68 + 128.45 z$
1.80	$y = -33.12 + 141.31 z$
1.85	$y = -35.57 + 154.47 z$
1.90	$y = -38.02 + 167.94 z$
1.95	$y = -40.47 + 181.72 z$
2.00	$y = -42.92 + 195.81 z$

La *figura a6.8* recull la representació gràfica de les expressions analítiques mostrades a la *taula a6.2* per l'interval de  $z=(0, 0.5)$

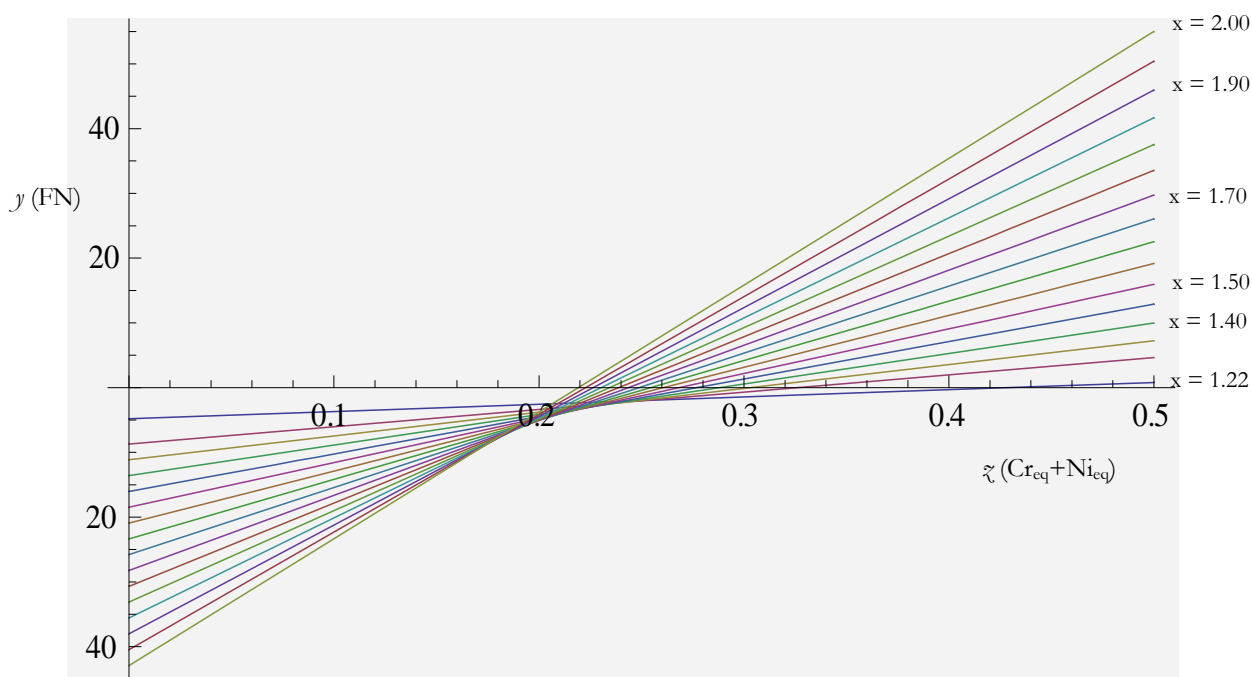


Fig. a6-8. Representació gràfica de FN vs  $(Cr_{eq}+Ni_{eq})$  entre  $z=(0, 0.5)$

La *figura a6.9* realitza la mateixa representació però únicament per l'interval dels inoxidables austenítics  $z = (0.2 - 0.5)$

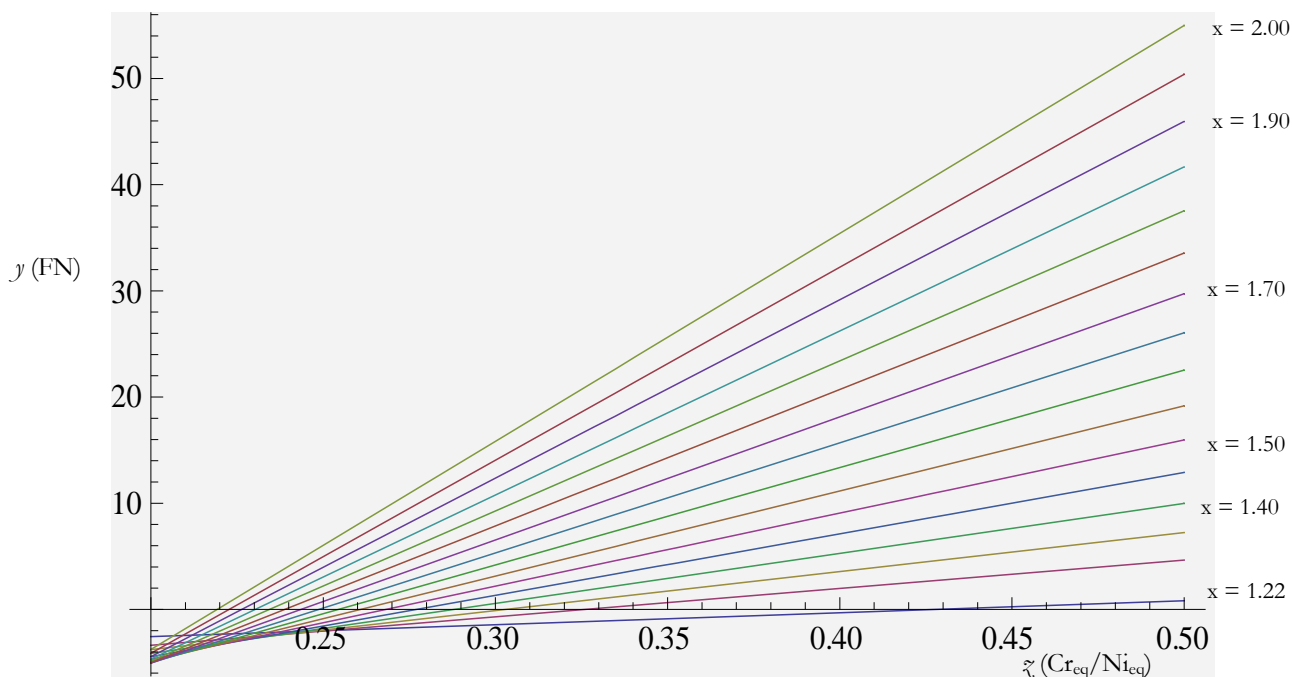


Fig. a6.9. Representació gràfica de FN vs  $(Cr_{eq} + Ni_{eq})$  entre  $z = (0.2-0.5)$

De la representació anterior, es torna a comprovar gràficament que el punt  $z = 0.27$  és un punt de sella, i s'observa un canvi en la tendència del feix de funcions lineals.

A mesura que augmenta el valor de  $x$  ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ), el punt de tall de les rectes amb l'eix  $Z$  és un valor menor. A tall d'exemple es calculen a partir de les expressions de la *taula a6.2* igualant  $y=0$  els valors llindar de  $z$  ( $Cr_{eq} + Ni_{eq}$ ) per tal de detectar ferrita en mostres de determinada  $x$  ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ). Els resultats es mostren a la *taula a6.3*.

Taula a6.3. Valors llindar  $(Cr_{eq} + Ni_{eq})$  per diferents valors de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$

$Cr_{eq}/Ni_{eq}$	Llindar $(Cr_{eq} + Ni_{eq})/100$
1.22	>0.43
1.30	>0.33
1.35	>0.30
1.40	>0.29
1.45	>0.28
1.50	>0.27
1.55	>0.26
1.60	>0.25
1.70	>0.24
1.80	>0.23
1.90	>0.23
2.00	>0.22