

Análisis Diferencial de Temperatura en la Solidificación de Uniones Soldadas Disímiles con Curvas de Referencias Generadas por Aproximaciones Lineales

Differential thermal analysis of solidification in dissimilar welds with reference curves generated by linear approximations

Luis Daniel Galván Pantoja¹, Doris Ivette Villalobos Vera², Gabriela Valerio Canales³, Iván Mendoza Bravo^{4*}

Tecnológico Nacional de México / I. T. Veracruz, Calz. Miguel Ángel de Quevedo 2779

Col. Formando Hogar, Veracruz, Ver. México C.P. 91897

l17020292@veracruz.tecnm.mx¹, Doris.vv@veracruz.tecnm.mx², gabriela.vc@veracruz.tecnm.mx³, ivan.mb@veracruz.tecnm.mx^{4*}

Resumen

Este trabajo presenta el análisis de solidificación en una unión soldada disímil (USD), para determinar la temperatura solidus con datos experimentales debido a que el material base y el material de aporte presentan un comportamiento diferente de solidificación en función de la temperatura. Como parte inicial, se realizaron uniones soldadas con el proceso de arco eléctrico con electrodo no consumible de tungsteno y protección gaseosa "GTAW".

Para registrar las temperaturas de solidificación en la USD se realizó la inserción de un termopar tipo C en el charco de soldadura. El análisis de datos se realizó basándose en la teoría del análisis térmico diferencial (DTA) y cálculo numérico mediante los cuales se desarrolló un algoritmo basado en aproximaciones lineales de la curvas de enfriamiento para generar una curva de referencia sintética.

Esto permite obtener diferenciales de temperatura para cada punto de la curva y en función de su valor, determinar en cuál de ellos ocurrió una reacción termodinámica. Con este análisis de datos es posible establecer cuantitativamente el valor de la temperatura solidus, así como una representación gráfica. La temperatura solidus obtenida concuerda con la calculada mediante la simulación de la ecuación de Scheil-Gulliver realizada en el programa termodinámico Thermo-Calc.

Abstract

This work presents the analysis of solidification in a dissimilar welded joint (USD) to determine the solidus temperature with experimental data since the base material and the filler metal have different solidification behavior depending on the temperature. As an initial part, the USD were performed using the electric arc process with a non-consumable tungsten electrode and gas shielding "GTAW".

To record the solidification temperatures in the USD, a type C thermocouple was inserted into the weld pool. Based on the theory of differential thermal analysis (DTA) and using a programming and numerical calculation platform, an algorithm was obtained. This algorithm allows the analysis and processing of acquired data to generate reference curves through a succession of linear approximations based on the cooling curves.

This permit to obtain temperature differentials for each point of the curve and based on their value, determines at which of them a thermodynamic reaction may occur. With this data analysis, it is possible to quantitatively establish the value of the solidus temperature, as well as a graphical representation. Results show that the solidus temperature obtained agrees with that calculated by simulating the Scheil equation from commercial thermodynamic programs.

Palabras clave:

Análisis térmico diferencial, Curva de Referencia, Solidificación, Uniones Soldadas Disímiles, Temperatura solidus

Keywords:

Differential Thermal Analysis, Reference Curve, Solidification, Dissimilar Metal Weld, Solidus Temperature

Introducción

Las uniones soldadas disímiles (USD) son una opción para diseñar un componente sometido a diferentes condiciones de temperatura, presión y de resistencia a la corrosión que comprometan la integridad mecánica de un material, siendo necesario unirlo a otro material que satisfaga dichas exigencias. En la industria nuclear las USD son aplicadas para unir la vasija del reactor nuclear / boquilla / tubería de enfriamiento [1] así como en las plantas de generación avanzadas ultra supercríticas donde la temperatura del vapor y la presión de trabajo son determinantes para escoger el material

de la tubería de enfriamiento [2]. Esto demanda la unión de aceros al carbono de baja aleación con aleaciones base Níquel, buscando reducir la diferencia en el coeficiente de expansión térmica y evitar la fatiga térmica [3].

No obstante, se ha determinado que la funcionalidad de las uniones disímiles se basa en el mecanismo de solidificación en la región del borde de fusión, la cual está en función del porcentaje de dilución del metal base en el metal de soldadura, ya que este proceso formará una zona con composi-

ción química y propiedades diferentes, así como también su temperatura *liquidus* (T_L) y *solidus* (T_S). Por lo tanto, para determinar el mecanismo de solidificación en una unión soldada disímil es importante caracterizar las temperaturas T_L y T_S del resultado de la dilución de los materiales.

Una de las técnicas empleadas para determinar dichas temperaturas y transformaciones de fase, es el Análisis Térmico Diferencial (DTA) desarrollada por Le Chateliér [4], determinando las variaciones entre la gráfica de temperatura de los datos experimentales contra los teóricos del proceso de temperatura aplicado, teniendo como objetivo encontrar desviaciones en la curva causadas por reacciones exotérmicas o endotérmicas. Esta técnica ha tenido algunos arreglos como el propuesto por Roberts-Austen [4] utilizando una muestra de referencia y el uso de termopares para medir las temperaturas durante el programa térmico experimental [5,6,7]. Posteriormente, se presentó una variación llamada Análisis Térmico Diferencial con un Sensor (SDTA) el cual compara la curva de la muestra con la curva calculada o medida del programa térmico experimental dentro de un horno [6,8]. Los resultados de estas técnicas antes mencionadas se basan en la capacidad y resolución del equipamiento para obtener los datos experimentales en condiciones controladas [9,10,11]. Por lo tanto, estas técnicas se ven limitadas para aplicaciones *in situ* y experimentos en condiciones fuera de equilibrio como los procesos de soldadura por arco eléctrico.

Por otro lado, Alexandrov & Lippold [12] desarrollaron la técnica de Análisis Térmico Diferencial con Sensor Único (SS-DTA), el cual no utiliza una muestra de referencia o equipo especializado ya que la curva de enfriamiento es ajustada a modelos matemáticos de flujo de calor determinados por el usuario.

El presente trabajo propone una mejora a la técnica SS-DTA con el objetivo de aplicarse a procesos de solidificación de soldaduras disímiles en donde no es posible considerar una curva de referencia de un material en específico o un flujo térmico direccional. Es aquí donde a través del análisis de datos y la aplicación de un algoritmo de sucesiones lineales se genera una curva referencia sintética que permite determinar transformaciones de fase a través de cambios pronunciados en el diferencial de temperatura. Esta propuesta de análisis es aplicable a materiales experimentales para caracterizar su proceso de solidificación.

Desarrollo

Los materiales utilizados para realizar la unión soldada disímil son el acero de baja aleación A572 recubierto con la aleación base Níquel ER625 mediante el proceso de soldadura por arco con electrodo de tungsteno protegido con gas (GTAW por sus siglas en inglés), realizándose recubrimientos con variables del proceso establecidas previamente para cada dilución (D). En este trabajo se analizó la USD con

30%D la cual, se encuentra en el rango de dilución reportados en USD aplicadas en la industria nuclear [13].

La Figura 1 muestra la micrografía de la sección transversal de la USD, indicándose la región del borde de fusión con una longitud promedio de 24 micras. Considerándose la complejidad de realizar mediciones *in-situ*, se desarrolló una aleación experimental con una composición equivalente a la dilución del 30%, basada en la composición química de la Tabla 1 y la siguiente ecuación [14]:

$$\text{Wt\% Solut}_A \text{ en WM} = (\text{wt\% soluto}_A \text{ en el BM})(D) + (\text{wt\% soluto}_A \text{ FM})(100\% - D) \quad (1)$$

Donde; WM: metal de soldadura, BM: metal base, FM: metal de aporte, D: dilución

Tabla 1.- Composición química del metal base y aporte para el cálculo de la composición con una dilución del 30%

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	Fe	Cu	Nb
A 572 (BM)	0.04	0.07	0.02	1.4	0.01	0.17	0	0.03	0.03
ER625 (FM)	22.5	58	9	0.5	0.5	0.1	0	0	0
30%D (WM)	15.8	40.6	6.31	0.77	0.35	0.12	0	0.01	0.01

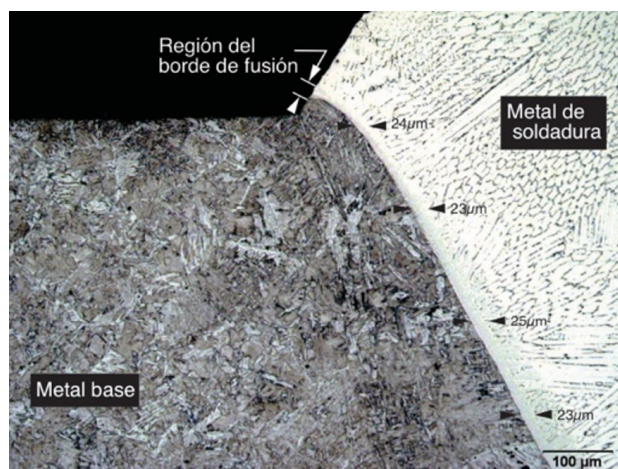


Figura 1.- Identificación de la región del borde de fusión en la unión soldada disímil con 30% de dilución.

Una vez fabricada la aleación experimental, se realizó una fusión parcial, a la cual, se le insertó un termopar tipo C cuando la aleación se encuentra en estado líquido. La Figura 2 muestra cómo el termopar queda embebido una vez solidificado el material. Para registrar las temperaturas de solidificación se utilizó una tarjeta de adquisición de datos con los cuales se puede graficar la curva de enfriamiento (T-t).

El análisis de los datos del proceso de solidificación para determinar transformaciones de fase se realizó en la plataforma de programación Matlab, en la cual se desarrolló un algoritmo. Considerando que la temperatura cambia durante un intervalo de tiempo y su comportamiento puede ser des-

crito con una función vectorial f , entonces, para cada valor de t se asocia un valor $f(t)$ que represente la temperatura en ese instante, en relación con un sistema de coordenadas rectangulares.



Figura 2.- Termopar tipo C embebido en la aleación experimental durante el proceso de fusión parcial.

$f(t)$ puede describir el comportamiento de solidificación de un metal puro, pero es inadecuada para una aleación debido a que experimenta diferentes comportamientos termodinámicos relacionados con cambios de fase y/o velocidades de enfriamiento. Entonces, se debe conocer $f(t)$ para cada segmento de la curva.

Por ejemplo; si existiera solo un cambio de fase en la temperatura T_1 la función de la curva es descrita como sigue:

$$f(t) = \begin{cases} f_1(t), t_1 > t > t_0 \\ f_2(t), t_{final} > t > t_1 \end{cases} \quad (2)$$

Sabiendo que una curva es una función continua y no puede haber interrupciones en su trazo, entonces, para una aleación con n cambios de fase y/o velocidad, la función $f(t)$ es la suma de todos sus componentes, es decir:

$$f(t) = \begin{cases} f_1(t), t_1 > t > t_0 \\ f_2(t), t_2 > t > t_1 \\ f_3(t), t_3 > t > t_2 \\ \dots \\ f_n(t), t_{final} > t > t_{n-1} \end{cases} \quad (3)$$

El análisis vectorial de la curva $f(t)$ solo es aplicable si se

conoce donde inicia y termina cada segmento de la curva, es decir, donde hay una “reacción termodinámica”, lo cual es posible mediante el análisis DTA cuando se tiene una curva de referencia para un metal puro y/o aleación.

Para casos como uniones soldadas disímiles y aleaciones experimentales donde no existen referencias, se pueden utilizar los datos experimentales de la curva de enfriamiento y la aplicación de una sucesión de aproximaciones lineales para generar una curva de referencia sintética $f_r(t)$, descrita a continuación:

$$f_r(t) = \sum_{i=1}^M f_i(t) \quad (4)$$

Donde

M : es la cantidad de segmentos en los que se divide la curva

Aplicando el concepto de linealización [15]

$$f_i(t) = \begin{cases} m_i t + b_i, l_i \leq t \leq u_i \\ 0, \text{ de lo contrario} \end{cases} \quad (5)$$

Donde:

W : es el rango de tiempo establecido para realizar la aproximación lineal.

m_i y b_i : son los coeficientes de la aproximación lineal dada por l_i y u_i

Entonces:

$$l_i = (i-1) \cdot W \quad (6)$$

y

$$u_i = i \cdot W \quad (7)$$

Una vez determinada la curva de referencia sintética se puede calcular $\Delta T(t)$, la desviación de temperatura en un tiempo t dado, la cual es calculada como la diferencia de la temperatura real $f(t)$ menos la aproximación lineal segmentada de temperatura $f_r(t)$ en un tiempo dado.

$$\Delta T(t) = f(t) - f_r(t) \quad (8)$$

La aplicación de la técnica DTA presenta gráficas con un arreglo de datos tipo *temperatura contra desviación de temperatura* ($\Delta T - T$) [4-8,12]. Sin embargo, en el análisis de la curva de enfriamiento, el tiempo es la variable independiente. Por lo tanto, el arreglo de datos *desviación de temperatura contra tiempo* ($\Delta T - t$) permite mantener como constante el tiempo y por lo tanto estudiar a detalle los cambios en el

diferencial de temperatura.

Para validar los datos obtenidos del análisis de datos, se simuló el proceso de solidificación implementando la ecuación de Scheil-Gulliver en el programa Thermo-Calc[®] utilizando la composición química de la aleación experimental de la dilución de 30% mostrada en la tabla

Resultados y Discusión

La Figura 3 muestra las curvas del proceso de solidificación y enfriamiento ($T - t$) de la aleación A572, Níquel ER625 y la USD 30% Dilución. El análisis cualitativo de las curvas permite estimar que el acero A572 inicia su solidificación a $\approx 1490^{\circ}\text{C}$ mientras que el ER-625 inicia a una temperatura del orden de $\approx 1300^{\circ}\text{C}$, ambos con una diferencia de $\approx 180^{\circ}\text{C}$. Por otro lado, la USD con 30% Dilución tiende a solidificar a una temperatura aproximada al ER625.

Las velocidades de enfriamiento promedio en el rango de 1200°C a 800°C , muestran que el acero A572 disminuye su temperatura con una $V_{12-8A}=157.26^{\circ}\text{C/s}$, seguido por el Níquel ER625 con $V_{12-8Ni}=107.48^{\circ}\text{C/s}$ y la USD con 30% $V_{12-8D}=87.70^{\circ}\text{C/s}$.

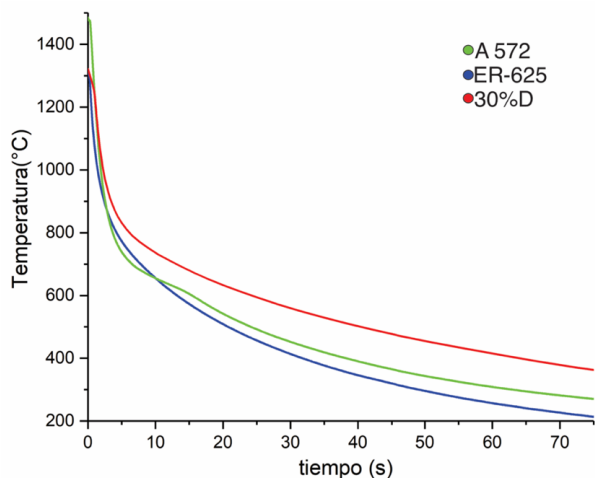


Figura 3.- Curvas de enfriamiento del acero A572, Níquel ER625 y la USD 30D

Durante el enfriamiento, la aleación ER625 y la USD con dilución de 30% presentan cambios discretos en la pendiente de sus curvas, pero no es posible indicar la temperatura solidus. Por otro lado, la curva del acero A572 muestra cambios repentinos de las pendientes en el rango de 800°C a 600°C , indicando una transformación en estado sólido.

Los resultados del análisis DTA con la curva de referencia sintética, permite graficar los datos con el arreglo ($T - \Delta T$) mostrada en la Figura 4, en la cual, es notable la formación de dos indicaciones en el material, a 1250°C y 908°C .

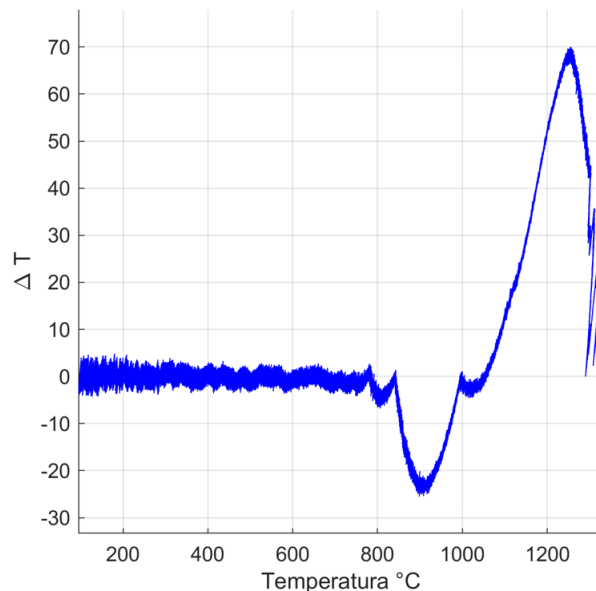


Figura 4.- Analisis de datos de la solidificación de la USD 30D presentados mediante el arreglo $\Delta T - T$

La Figura 5 muestra una gráfica con el arreglo ($\Delta T - t$) la cual, permite representar la información como un análisis de señales, en donde los datos de *desviación de temperatura* están espaciados de manera continua y constante, por lo cual, es posible poder reinterpretar esta señal como la suma de senos y cosenos o, en otras palabras, como la suma de diferentes señales. Como se mencionó anteriormente la desviación de temperatura será cero (o aproximadamente cero) cuando no exista ningún cambio de fase en un material metálico, lo cual se puede considerar como la señal “base”; una señal constante y continua ubicada en cero.

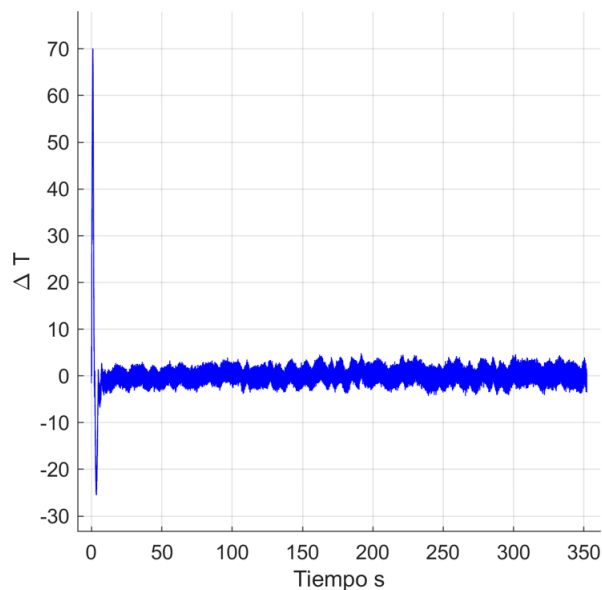


Figura 5.- Analisis de datos de la solidificación de la USD 30D presentados mediante el arreglo $\Delta T - t$

Cuando ocurre un cambio de fase se puede observar un cambio en esta señal base, sin embargo, esto únicamente ocurre

en una región de tiempo, es decir, después de un tiempo la señal regresa a la señal base. Es importante establecer que los picos de las temperaturas indican una transformación exotérmica o endotérmica, pero el punto de inflexión no es indicativo de cuándo y dónde ocurre la transformación [5]. Después de este punto ocurre un pequeño periodo de ajuste térmico y se estabiliza la señal base hasta que ocurre otro cambio de fase.

Esto quiere decir que cada cambio de fase cristalina se puede considerar como una señal de pulso, por lo cual, la desviación de temperatura de un material multifásico es la suma de señales de pulso; a partir de una señal constante ubicada en cero.

La Figura 6 presenta la gráfica tridimensional (t - ΔT - T) de los datos procesados mediante DTA con la curva de referencia sintética, en donde se observan dos puntos de inflexión que indican una reacción en la aleación experimental a temperatura de 1255°C, indicativo de la temperatura *solidus* y la de 908°C corresponde a una transformación de fase que ocurre en el material.

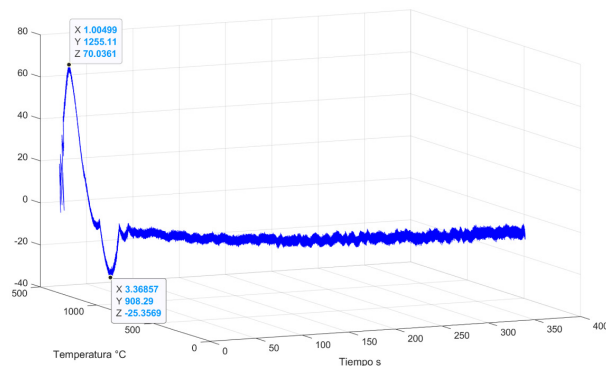


Figura 6.- Identificación de reacciones termodinámicas de la USD-70%D (cambios de fase) a través de los picos de temperatura en la gráfica (T - ΔT)

La Figura 5 muestra la solución computada para la ecuación de Scheil en donde se puede obtener un valor de la temperatura líquidus de 1350°C y la solidus de 1230°C.

En la comparación de los resultados obtenidos mediante DTA con la curva de referencia sintética y la ecuación de Scheil-Gulliver, se observa que la temperatura líquidus no aparece como una indicación en las Figuras 4, 5 y 6 debido a que el termopar fue insertado en la sección líquida de la aleación experimental y por tratarse de una fusión parcial, debe considerarse que la aleación iniciaba la transición de líquido a sólido (L+S), tal como ocurre en la región de borde de grano, la cual no alcanza el estado líquido en su totalidad.

Por otro lado, la temperatura solidus es una indicación notable en el análisis con la curva sintética y los resultados muestran una desviación de 22°C con respecto a la Figura 7 ($T_{s \text{ exp}}=1252^\circ\text{C}$, $T_{s \text{ S-G}}=1230^\circ\text{C}$).

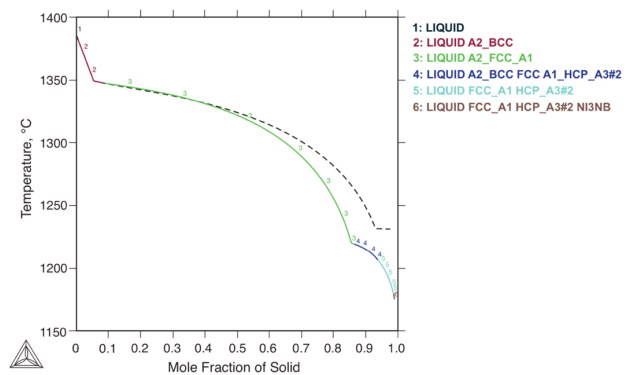


Figura 7.- Representación gráfica de la solución de la ecuación de Scheil-Gulliver para la composición química calculada en la USD-70%D.

Estos valores validan el procedimiento experimental y la técnica de análisis de datos desarrollado, debido a que debe considerarse que la ecuación Scheil-Gulliver se resuelve asumiendo simplificaciones metalúrgicas, por lo tanto, es esperada una diferencia entre los resultados de la temperatura *solidus* y *liquidus*.

Conclusiones

Basados en la técnica DTA y el uso de análisis matemático se diseña un algoritmo para generar una curva de referencia sintética, con la cual se pueda realizar el análisis de datos de una curva de solidificación obtenida experimentalmente.

El proceso de análisis propuesto ayuda a determinar datos reales de reacciones termodinámicas como lo es el proceso de solidificación y/o transformaciones de fase en aleaciones experimentales o procesos de unión de materiales disímiles donde no existen curvas de referencias establecidas. La validación de los resultados con la ecuación Scheil-Gulliver permite observar que la temperatura solidus es determinada adecuadamente. Sin embargo, se requiere realizar las pruebas en diversas uniones entre materiales metálicos para obtener diferentes tipos de curvas de enfriamiento que permitan realizar ajustes al modelo de ser necesario. Con las pruebas realizadas se pueden definir los siguientes puntos:

1. Los procesos de soldadura generan condiciones fuera de equilibrio debido a las velocidades de calentamiento y enfriamiento que experimenta el material y por lo tanto una curva de referencia no sería un comparativo para determinar transformaciones de fase.
2. Es posible determinar la temperatura solidus de un material sin necesidad que el usuario tenga que intervenir en la decisión del análisis de datos como ocurre en el proceso SS-DTA.
3. La temperatura líquidus no puede ser determinada debido a que la naturaleza de la experimentación inicia su medición en la transición líquido-sólido. Sin embargo, podría ser útil para procesos de fundición.

4. El uso de curvas de enfriamiento como una serie de señales, facilita la detección de reacciones termodinámicas “indicaciones” sin embargo, es necesario el uso de programas termodinámicos en metalurgia para determinar a qué fase corresponde.

Agradecimientos

Los autores agradecen al TECNM por el financiamiento del proyecto y a The Ohio State University por las facilidades para realizar el análisis termodinámico.

Referencias

- [1] N. Hytönen, Y. Ge, Z. Que, S. Lindqvist, P. Nevasmaa, I. Virkkunen, P. Efsing, *Study of fusion boundary microstructure and local mismatch of SA508/ alloy 52 dissimilar metal weld with buttering*, Journal of Nuclear Materials 583 (2023) 1-14.
- [2] S. Sorrentino, *Welding Technologies for ultra-supercritical power plant materials*, Material for ultra-supercritical and advanced ultra supercritical power plants, Woodhead Publishing, 2017, 247-319.
- [3] C. Subramanian, *Dissimilar metal failure of steam piping in a hydrogen unit of petroleum refinery*, Engineering Failure Analysis, 134 (2022) 105983.
- [4] S. Seetharaman. *Fundamentals of Metallurgy*. First ed., Woodhead Publishing Limited, 2005, pp. 358-360.
- [5] R. C. Mackenzie, B. D. Mitchell. *Differential Thermal Analysis A review*. Analyst 87 (1962) 420-434.
- [6] M. Wagner. *Thermal Analysis in Practice*. First ed., Carl Hanser Verlag, Munich, 2018, pp.1-349.
- [7] H. E. Kissinger. *Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis*. Journal of Research of the National Bureau of Standards 57 (1956) 217-221.
- [8] A. Oliveira, R.C.S. Freire, G.S. Deep, P.R. Barros. *A digital differential thermal analysis instrument*. Measurement 23 (1998) 47-54.
- [9] T. Ozawa. *A new method of quantitative differential thermal analysis*. Bulletin of the chemical society of Japan 39 (1996) 2071-2085.
- [10] D.L. Sponseller. *Differential thermal analysis of nickel-base superalloys*. Superalloys (1996) 259-270.
- [11] C.L. Zhuang, J.H. Liu, C. Bernhard, P. Presoly. *Journal of Iron and Steel Research, International* 22(8) (2015) 709-714.
- [12] B.T. Alexandrov, J.C. Lippold. *Single sensor differential thermal analysis of phase transformations and structural changes during welding and postweld heat treatment*. Welding in the World 51 (2007) 48-59.
- [13] Li Lu et al. *Study on key parameters of dilution ratio of the bead deposited by GTAW method for nuclear components*, Metals, 2022, 12, 1506.
- [14] Kou, S. 2003. *Welding Metallurgy*, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, pp.103–114.
- [15] S. Kou. *Welding Metallurgy*. 1st. Ed. Wiley 2003 pp.1-480.
- [16] W. Nieampradit, S. Wongsai, I. Phung-On. *An Automatic Selection of Segment Width for the Single Sensor Differential Thermal Analysis (SS-DTA) Based on Piecewise Linear Approximation Technique*. Key Engineering Materials (2015) 96-100.