

## CORROSIÓN POR PICADO EN SOLDADURAS DE AISA (AL6XN<sup>®</sup>)

J. M. Echarri<sup>1a</sup>, C.A. Gervasi<sup>2,3b</sup>, P.D. Bilmes<sup>1</sup>, C.L. Llorente<sup>1,3</sup>, P. F. Bonvicini<sup>1</sup>, J.A Martínez<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF), Facultad de Ingeniería UNLP, La Plata 1900, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones, Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de la Plata, Sucursal 4-C.C. 16, 1900 La Plata, Argentina. Area Electroquímica, Facultad de Ingeniería UNLP, 1900 La Plata, Argentina.

<sup>3</sup> Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Buenos Aires, La Plata 1900, Argentina.  
E-mail: <sup>a</sup>[juanmanuel.echarri@ing.unlp.edu.ar](mailto:juanmanuel.echarri@ing.unlp.edu.ar), <sup>b</sup>[gervasiaudio@gmail.com](mailto:gervasiaudio@gmail.com)

### Resumen

Los aceros inoxidables super-austeníticos (AISA) de alto Mo, en su estado soldado, pueden presentar la problemática de una marcada caída en la resistencia a la corrosión localizada del componente soldado respecto del metal base. En función de esto se han realizado diferentes trabajos sobre estas familias de aleaciones para comprender este fenómeno y asistir a la problemática que se plantea con origen, por un lado, en la marcada tendencia a la segregación química de molibdeno en el metal de soldadura concentrándose en las regiones interdendríticas; y por el otro en la formación de la denominada zona fundida no mezclada (*unmixed zone-UMZ*) inmediata a la zona afectada por el calor (ZAC) y adyacente al metal fundido (MS). En el presente trabajo se caracteriza el sistema electroquímico compuesto por cordones soldados con y sin metal de aporte sobre un acero Inoxidable Superaustenítico AL6XN<sup>®</sup> (UNS N08367) como metal base. Los ensayos se realizan según una adaptación del método ASTM G48-A (Ensayo de Resistencia al Picado y Crevice) y la Técnica de Análisis Potenciostático o por Pulsos o tren de onda cuadrada (PPT). En el desarrollo experimental se confeccionaron cordones de soldadura *bead-on-plate* (BOP), con y sin metal de aporte, sobre una placa de AISA AL6-XN<sup>®</sup>, empleando el proceso de soldadura *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW). Para el ensayo de inmersión las muestras fueron placas, extraídas de cupones, y el mismo fue conducido según ASTM G48-A adaptado a las variaciones propuestas en diversos trabajos patrocinados por el TWI. En dichos trabajos los autores encontraron una variabilidad considerable en ensayos inter-laboratorios atribuibles a dispersión en criterios de temperatura específica de ensayo, tiempo específico de ensayo, criterio de caracterización del daño, preparación de la solución, preparación superficial y dimensiones de la pieza. A su vez, el método A de la norma sólo provee lineamientos generales para el ensayo, no existiendo lineamientos ampliamente aceptados para evaluar el desempeño frente a la corrosión en superaleaciones en su estado soldado. Por lo tanto, el presente trabajo tiene por objetivo estudiar la respuesta de los cordones soldados (en las condiciones con y sin aporte) al ensayo de inmersión con el agregado de Na-EDTA como agente estabilizador de la solución; implementando a su vez la técnica de análisis potencio dinámico por pulsos o tren de onda cuadrada a fin de caracterizar el sistema electroquímico para evaluar tanto al metal de soldadura como a las UMZ en las distintas condiciones experimentales.

**Palabras clave:** AL6XN<sup>®</sup>, zona fundida no mezclada (UMZ), corrosión por picado, Técnica de Pulsos Potenciostáticos (PPT).

## Abstract

High Mo super-austenitic stainless steels (SASS), when welded, can present the drawback of a marked decrease in the resistance to localized corrosion of the welded component with respect to the parent metal. Based on this, different works on these alloy families have been carried out in order to understand this phenomenon and solve this issue resulting from, on the one hand, the marked tendency to chemical segregation of molybdenum in the welding metal being concentrated in the interdendritic regions; and on the other, in the formation of the so-called unmixed zone (UMZ) close to the heat affected zone (HAZ) and adjacent to the melted metal (WM). In this work, it is characterized the electrochemical system consisting of weldments with and without filler metal on a SASS AL6-XN<sup>®</sup> (UNS N08367) as base metal. Tests are carried out according to an adaptation of the method ASTM G48-A (Tests for Pitting and Crevice Corrosion Resistance) and the Technique for Potentiostatic Analysis by Pulses or square wave train (PPT). In the experimental development, *bead-on-plate* (BOP) weldings were performed, with and without filler metal, on a SASS plate AL6XN<sup>®</sup>, using the process *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW). For the immersion test, the samples were plates, extracted from welding coupons, and the test was carried out according to ASTM G48-A adapted to the variations proposed in different works sponsored by TWI. In such works, the authors found a considerable variability in interlaboratory studies assignable to dispersion in criteria of test specific temperature, test specific time, damage characterization criteria, solution preparation, superficial preparation and piece dimensions. In turn, the A method of the standard only provides general guidelines for the test, and there are no widely accepted guidelines for assessing the performance in the case of corrosion in super alloys on as welded condition. Therefore, the present work has the aim to study the response of welded beads (autogenous and filler metal condition) to the immersion test with the addition of Na-EDTA as stabilizing agent of the solution; implementing, at the same time, the technique of potentiostatic analysis by pulses or square wave train in order to characterize the electrochemical system to assess both the welding metal and the UMZ in the different experimental conditions.

**Keywords:** AL6XN<sup>®</sup>, un-mixed zone (UMZ), pitting corrosion, potentiostatic pulse technique (PPT).

## 1. Introducción

Originalmente desarrollados para la construcción de intercambiadores de calor con agua de mar como medio de enfriamiento, condensadores en plantas de desalinización, construcción de componentes empleados en industrias químicas, petroquímicas y de refinación del petróleo, los aceros Inoxidables super-austeníticos (AISA, de aquí en más), con contenidos de Ni y Mo superiores a los Duplex 2205 y Super Duplex 2507, otorgan mejores propiedades en estos servicios mientras que son una alternativa de menor costo a las super-aleaciones base níquel en exigencias de corrosión moderadas a severas. Entre sus principales propiedades se encuentra su excelente resistencia a la corrosión localizada basada en su balance composicional entre el Cr (20-22%), Mo (6-7%) y N (0,18-0,25%). Nuestro caso de estudio, el AL6-XN<sup>®</sup>, posee un elevado índice de resistencia al picado ( $PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 30N$ ) del orden de 50 [1-3].

A lo largo de las últimas décadas se desarrollaron métodos experimentales de carácter electroquímico para evaluar parámetros asociados a la resistencia a la corrosión localizada, donde los AISA muestran incrementos significativos en el potencial de picado ( $E_p$ ) y en la temperatura crítica de picado (CPT, de su sigla en inglés) respecto a los

grados estándar de aceros inoxidable austeníticos [4-7]. Sin embargo, su excelente resistencia a la corrosión localizada puede verse afectada cuando estos aceros son soldados mediante los procesos convencionales *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW) y *Gas Metal Arc Welding* GMAW, acentuándose el debilitamiento para altos calores aportados [1,4, 8, 9]. Las uniones soldadas de AISA presentan una estructura dendrítica en el metal de soldadura (MS) con micro-segregación de los elementos de aleación que participan en el PREN (Cr, Mo) y empobrecimiento de los mismos en los núcleos dendríticos así como en las adyacencias de las fases precipitadas en las regiones interdendríticas [1-3,10,11]. Esta segregación y heterogeneidad química se ve acentuada para aquellos grados de inoxidable con carga de elementos que mejoran la resistencia a la corrosión localizada (Cr y Mo); por lo cual, atendiendo a los coeficientes de reparto desfavorables para el Cr y Mo respecto de la solidificación fuera del equilibrio propia del proceso de soldadura, se impone un desafío a la hora de volcar el potencial del balance químico en la elección del consumible [4,8,12].

De esta forma la corrosión por picado en componentes soldados para estos aceros es materia de estudio con numerosas contribuciones a los problemas de segregación de los elementos de aleación introducidos en el balance composicional que dan como consecuencia una condición “como soldado” del acero marcadamente más susceptible a la corrosión que el metal base.

Las investigaciones realizadas sobre las tecnologías y procedimientos de soldadura de aceros inoxidable austeníticos de medio y alto molibdeno han encontrado problemas en el empleo de protocolos para evaluar la susceptibilidad al picado o *Crevice*, transitando la adaptación de normas ASTM G48-G61 y variantes de sus métodos [6,13-17] así como el desarrollo y la aplicación de métodos electroquímicos potencioestáticos [18,19], todos con el objetivo de evaluar de forma acelerada la resistencia a la corrosión de las uniones soldadas y con la necesidad de establecer de forma precisa las regiones más débiles del componente soldado para poder comprender el fenómeno y mitigar sus consecuencias. En este sentido se presentaron trabajos basados en el empleo de la norma G48 y el análisis microestructural de AISA en la condición “como soldado” donde los elementos de aleación Cr y Mo, se reparten fuertemente hacia las regiones interdendríticas; en el caso del Cr, los valores del coeficiente de reparto ( $k$ ) varían entre 0,84 y 0,99, mostrando una tendencia leve a segregarse hacia el líquido, mientras que para el Mo estos valores pueden llegar hasta 0,65 evidenciando una tendencia mucho más importante a segregarse hacia el líquido, concentrándose en las regiones interdendríticas con la consecuente caída del PREN en los núcleos dendríticos y el debilitamiento de la resistencia al picado. [4,8,10]. No obstante ello, más recientemente, y en concordancia con los resultados del presente trabajo, Kim y Col. [2,9] estudiaron, mediante el empleo de técnicas potenciodinámicas, un mecanismo de inicio de la corrosión localizada asociado a la precipitación de fase sigma ( $\sigma$ ) en las regiones interdendríticas. Esta fase, rica en Cr y Mo, genera un empobrecimiento en las adyacencias de la interfaz matriz-precipitado, donde se propicia la disolución del material sin verse afectado el núcleo dendrítico, dando lugar a una forma de corrosión interdendrítica. Para estudiar estos fenómenos, si bien se ha utilizado el ensayo ASTM G48 para promover la condición de picado y encontrar la región de inicio de la falla, el mismo es controvertido, pues se hace extremadamente dificultoso estudiar a escala de microsegregación el mecanismo de inicio del picado dado que el daño generado durante el ensayo es marcadamente severo y macroscópico. En función de lo anterior, en el presente trabajo se vuelca y discute la respuesta de la aleación AL6-XN<sup>®</sup>, en su estado soldado mediante GTAW con y sin metal de aporte, al ensayo de inmersión con base en la norma ASTM G48 con modificaciones y mejoras

implementadas por diversos autores [6,13-17], a la vez que se evalúa la respuesta del material a la técnica de Pulsos Potenciostáticos [18,19], PPT (de su sigla en inglés).

## 2. Desarrollo experimental

Se realizaron cordones *Bead-on-plate* sobre una placa de AL-6XN® (UNS N08367) de 5 mm de espesor. Las uniones soldadas se realizaron mediante GTAW de forma autógena y con metal de aporte, de acuerdo a AWS 5.14, ERNiCrMo-10 (ver tabla 1).

**Tabla 1. Composición del metal base y metal de aporte.**

Aleación/ aporte	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe	Cu	W	V	Otros
AL6-XN®	0,03	20-22	23,5- 25,5	6-7	2,0	1,0	Bal	0,75	-	0,22	0,18-0,25 N
ERNiCrMo- 10	0,015	20- 22,5	Bal	12,5- 14,5	0,5	0,08	2-6	0,5	2,5- 4,5	0,35	2,5 Co

### 2.1 Ensayo de inmersión según ASTM G48

Se extrajeron de los cordones soldados muestras con dimensiones de 25x25x3 mm y se identificaron como A y B (sin y con metal de aporte respectivamente). Se prepararon todas las caras de las probetas mediante desbaste con lija hasta grano malla 2000 y pulido con pasta de diamante de 6 y 1 µm. Luego del pulido, las muestras se limpiaron en un baño de ultrasonido con etanol. Posteriormente se dejaron en atmósfera de laboratorio por al menos 24hs para favorecer el crecimiento de la película pasiva y previo a la inmersión se realizó una limpieza desengrasante con tricloroetileno.

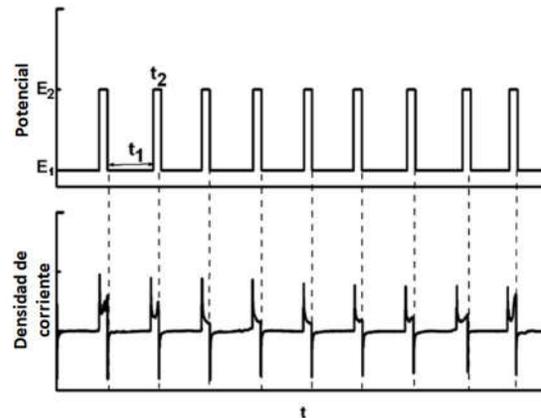
El medio de inmersión cumple con la concentración de FeCl<sub>3</sub> de la norma ASTM G48 (6% FeCl<sub>3</sub>) en agua bi-distilada con el agregado de 20 g/l de Na-EDTA. La temperatura de ensayo fue de 60 °C para la muestra A y 70 °C para la muestra B; mientras que el tiempo de ensayo se estableció en 24hs con el objeto de evitar un avance grosero del picado sobre las muestras de ensayo y poder estudiar los estadios iniciales de las picaduras, su morfología y distribución buscando lograr una correlación con la microestructura.

Concluidos los ensayos, las muestras se limpiaron bajo un chorro de agua corriente. Posteriormente se realizó una pasada inferior a los cinco segundos con una pasta de pulido de diamante de 0,025 µm para una remoción eficiente de los productos de corrosión finalizando con una limpieza ultrasónica con etanol para remoción de cualquier especie que pueda haber quedado en la superficie.

### 2.2 Técnica de Pulsos Potenciostáticos (PPT)

Las muestras se componen del material en estudio extraído de los cupones soldados exponiendo un área aproximada de 100 mm<sup>2</sup> incluidos en resina tipo epoxy garantizando la continuidad eléctrica a través de un conector de alambre de cobre de 1 mm de diámetro. Luego de curada la resina se extrajo el polímero sobrante del contorno de la muestra y se procedió al desbaste y pulido. Todas las caras de la muestra se pulieron con pasta de diamante de 1 µm. Previo a la introducción en la celda la muestra fue lavada con alcohol isopropílico y observada en un microscopio electrónico de barrido, SEM (FEI Quanta 200®) con un analizador dispersivo en energías (EDAX – Apollo 40 SDD®) en los modos de observación de detección de electrones secundarios (SED) y electrones retrodispersados (BSED), para garantizar que la misma quede libre de rayas groseras y restos de cuerpos extraños.

Se empleó para el ensayo de Pulsos Potenciostáticos un Potenciostato Autolab PGSTAT101 y una celda tradicional de tres electrodos. El electrodo de referencia es del tipo SCE (electrodo de Calomel Saturado) y el contra-electrodo una placa de Pt. En la figura 1 puede visualizarse esquemáticamente el ciclo de pulsos de potencial aplicado junto a la curva respuesta densidad de corriente vs tiempo.



**Figura 1. Diagrama esquemático típico de tren de pulsos potenciostáticos con su correspondiente respuesta (curva  $j$  vs.  $t$ )**

Los experimentos se realizaron en una solución 1 M NaCl (solución sin desairear) a 25 °C. Las muestras fueron posicionadas verticalmente formando un menisco con la solución garantizando que el electrolito no acceda a la junta metal/resina. El electrodo de trabajo fue inicialmente polarizado catódicamente a  $-0,9 V_{SCE}$  durante 5 min en función de eliminar cualquier óxido formado en la superficie de la muestra con el objetivo de mejorar la reproductibilidad del ensayo. Posteriormente, se dejó estabilizar la superficie de la muestra al potencial de circuito abierto ( $E_{corr}$ ) igual a  $-0,097 V_{SCE}$  durante 10 min. Una vez concluida esta etapa el ensayo continuó con la implementación de pulsos aplicando un potencial de  $0,6 V_{SCE}$  durante 3 seg (región de picado), seguido de un potencial de  $-0,1 V_{SCE}$  por 3 seg (región de repasivación). Este salto de potencial se repitió en cada ensayo un número de 100 ciclos. Para incrementar la agresividad del ensayo se procedió a subir el potencial de picado con un paso de  $0,2 V_{SCE}$  hasta llegar a  $1,1 V_{SCE}$ . Para identificar el par muestra/ensayo se empleó el subíndice con el potencial de permanencia en la región de picado para la muestra analizada, es decir, Muestra  $A_{1V_{SCE}}$  refiere a la muestra soldada sin aporte y ensayada vía PPT con el potencial superior aplicado igual a  $1 V_{SCE}$ . Los parámetros restantes son los descritos anteriormente sin variación. Una vez finalizado el ensayo las muestras fueron evaluadas vía SEM para corroborar la inexistencia de *crevice* en la región de la junta entre el material ensayado y la resina.

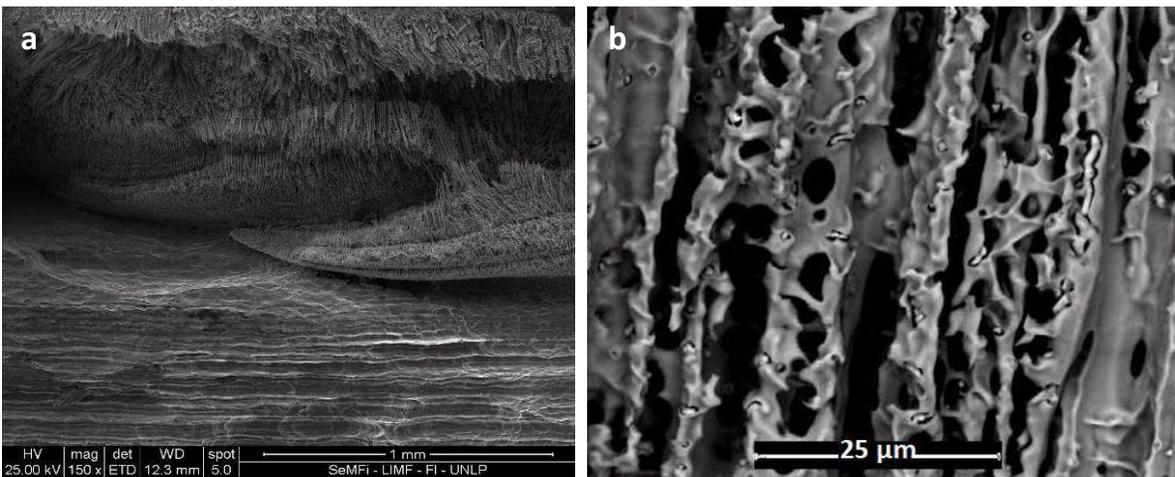
### 2.2.3 Evaluación de resultados

Una vez finalizado el ensayo para ambas técnicas las muestras fueron estudiadas en un microscopio electrónico de barrido SEM (FEI Quanta 200<sup>®</sup>) con un analizador dispersivo en energías (EDAX – Apollo 40 SDD<sup>®</sup>). Los modos de observación empleados fueron por detección de electrones secundarios (SED) y por detección de electrones retrodispersados (BSED) con el fin de evaluar rasgos topográficos y contraste por número atómico respectivamente. Las muestras se analizaron a varios aumentos incluyendo en el análisis regiones compuestas por el metal base (MB), línea de fusión (LF), zona fundida no mezclada (UMZ) y metal de soldadura (MS). En el presente trabajo se volcarán los resultados representativos del fenómeno en estudio.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Ensayo de inmersión según ASTM G48-11

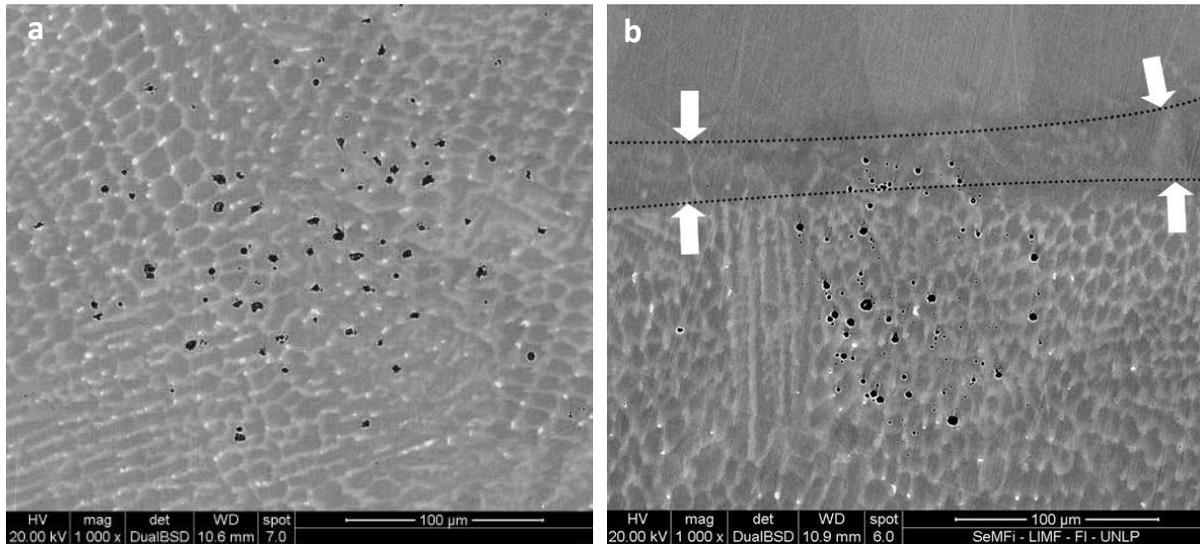
Las condiciones de ensayo (tiempo y temperatura) se establecieron buscando alcanzar un estadio de daño incipiente para lograr relacionar la condición microestructural con la región de inicio del picado. Esto planteó una dificultad en función de la severidad del daño ocasionado por la naturaleza del ensayo y, en particular, en nuestro trabajo el desafío de evitar corrosión por *crevice* en el diseño experimental con una terminación superficial (en todas las caras) con pasta de dimanante de 1  $\mu\text{m}$ . En las figuras 2 a y b se pueden apreciar rasgos microestructurales asociados a la estructura dendrítica del metal de aporte y a la presencia de una fase (contraste claro en el modo de detección BSE) reportada como fase  $\sigma$  [2,9]. No obstante el carácter inválido del ensayo para la determinación de la temperatura crítica de picado, se puede apreciar en las adyacencias del precipitado de fase  $\sigma$  algún fenómeno de disolución asociado al empobrecimiento en Cr y Mo de la matriz yuxtapuesta al mismo (figura 2b) coincidiendo con el mecanismo de ataque estudiado por Kim y Col. [2,9]; quienes habiendo realizado un barrido potencioestático sobre un AISI, en estado soldado, lograron advertir mediante la combinación de las técnicas de bombardeo de haz de iones (FIB, Focused Ion Beam), SEM-FEG y microscopía de transmisión (TEM) que las regiones adyacentes a la fase  $\sigma$  empobrecidas en Cr y Mo son los sitios de nucleación del ataque por corrosión localizada.



**Figuras 2 a, b. Muestra extraída de ensayo de inmersión en presencia de crevice y corrosión sub-superficial para la muestra B. Imagen SEM a bajos aumentos detallando la zona próxima a la línea de fusión, SED (a); imagen a altos aumentos apreciándose la estructura dendrítica, en presencia de la fase  $\sigma$  y con disolución de matriz en sus adyacencias (b).**

En ninguno de los casos analizados se pudo evitar la ocurrencia de corrosión por crevice, esto está relacionado con la fina terminación superficial (pulido 1  $\mu\text{m}$  con pasta de diamante). A la vez ASTM G48, propone una condición de agresividad del medio que se acentúa una vez que se produce el daño, haciéndose dificultoso el control de la propagación del ataque dando como resultado un daño extremadamente severo que hace inviable la visualización de la región de inicio del daño por picado. Las figuras 3 a y b muestran los resultados del ensayo de inmersión para las muestras A (autógena) y B (con

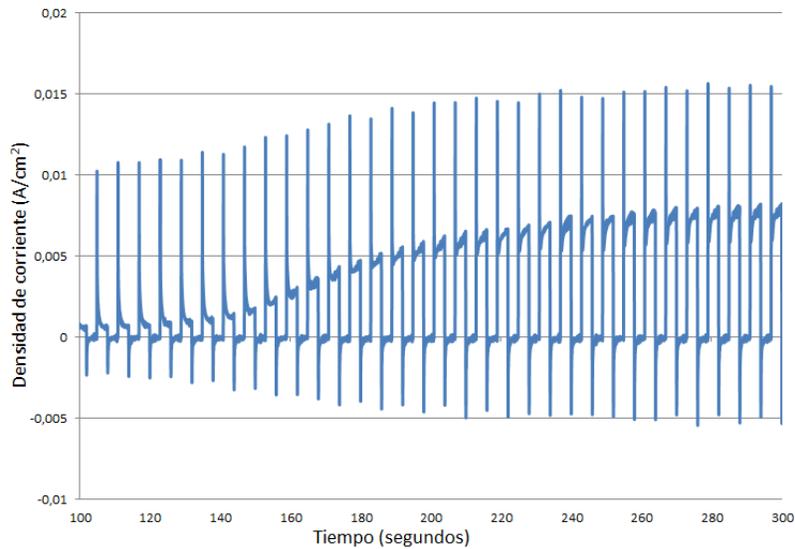
aporte) respectivamente, en regiones afectadas por el ensayo de inmersión. Para la muestra B, se observa un racimo de cavidades situado próximo a la zona fundida no mezclada evidenciando que tanto la UMZ como el MS responden de forma similar al ensayo de inmersión. A la vez no es posible determinar el carácter intra o inter-dendrítico del ataque y, nuevamente, la probeta ensayada se vio afectada por mecanismos de crevice y corrosión sub-superficial invalidando el ensayo en sus objetivos básicos [13] y, además, evidenciando el carácter controversial de la aplicación del método para evaluar a escala de micro-segregación el mecanismo de inicio del picado dado que el daño generado durante el ensayo es marcadamente severo y macroscópico.



**Figuras 3 a, b. Imagen SEM en modo BSED. Ensayo muestra A (autógena). Presencia de cavidades de picado en el MS (a); se observa la presencia cavidades de ataque cercanas a la zona fundida no mezclada inducidas a través del ensayo de inmersión para la muestra con aporte (b).**

### 3.2. Técnica de Pulsos Potenciostáticos (PPT)

La aplicación de este método fue útil a los fines de evaluar la relación existente entre el inicio del picado y la microestructura del acero AL6-XN<sup>®</sup> en las condiciones sin aporte (Muestra A) y con aporte (Muestra B). La respuesta generalizada volcada en la cronoamperometría pone en evidencia tanto un incremento de corriente de disolución como un incremento en la corriente (picado) en la mayoría de los ciclos de potencial anódico (-0,1 V<sub>SCE</sub>). En la gráfica se vuelcan los últimos 30 ciclos del barrido para la Muestra B, donde se evidencia el avance del fenómeno de picado y disolución. En todos los casos se pudo apreciar una correlación entre la respuesta electroquímica mostrada en la cronoamperometría y la evaluación del fenómeno de picado vía SEM.

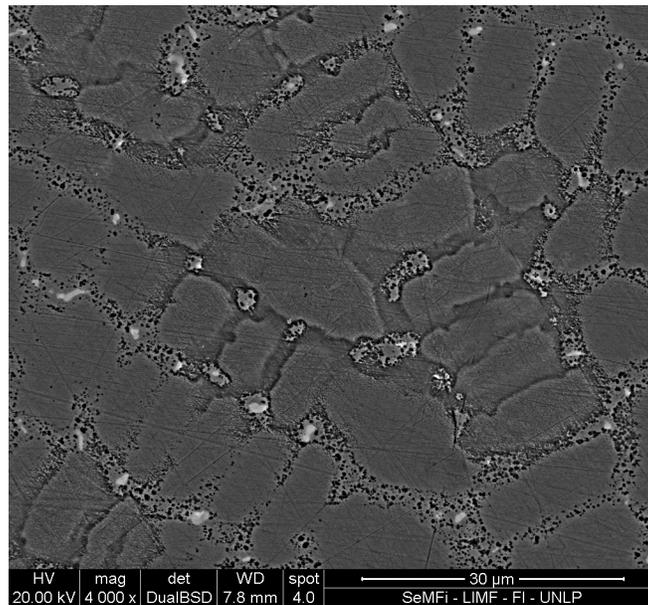


**Figura 4. Crono-amperometría correspondiente a la muestra B (con aporte) analizada mediante la técnica de PPT.**

Se analizaron las muestras del ensayo PPT mediante el microscopio electrónico de barrido, en el modo de detección de electrones retrodispersados (BSED) pudo apreciarse el patrón de segregación interdendrítico y la presencia de regiones marcadamente más claras (indicando un elevado contraste por número atómico) como sitios ocupados por altas concentraciones de Cr y Mo asociado a la precipitación de fase  $\sigma$  ya descrita en la sección 3.2 y confirmado por autores citados previamente [2,9]. A su vez se observó la muestra en el modo de detección de electrones secundarios evidenciándose el rasgo topográfico del daño generado por la técnica de pulsos.

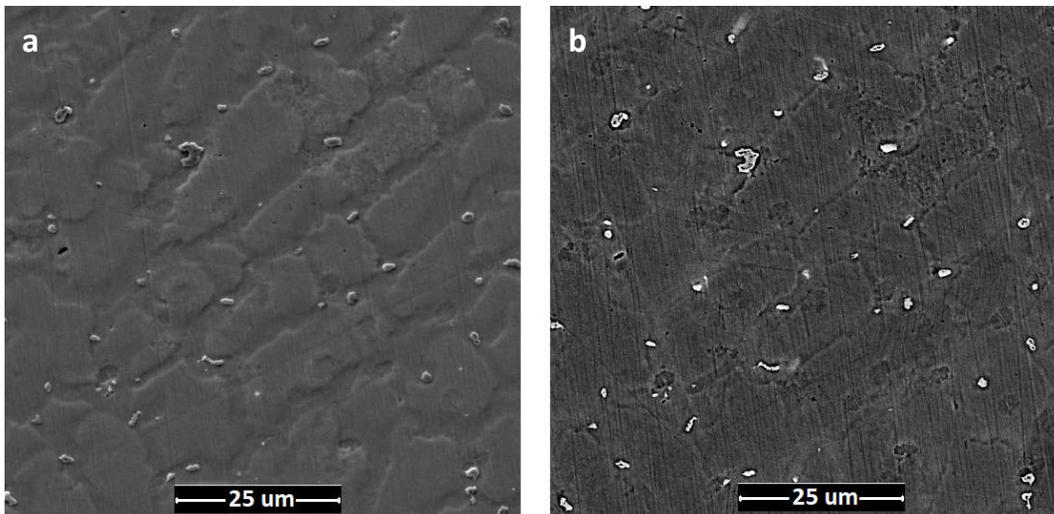
### 3.2.1 Localización de la región de inicio del picado.

En figura 5 se observa la respuesta de la muestra en la región del MS para la condición Muestra B1V<sub>sce</sub>. El cupón soldado con aporte presenta un comportamiento frente a la técnica electroquímica que evidencia una mayor susceptibilidad a la corrosión localizada en las regiones interdendríticas. Se pudo apreciar con éxito el estadio temprano del fenómeno de corrosión localizada, favoreciéndose la disolución del material en las regiones cercanas a los precipitados  $\sigma$ .



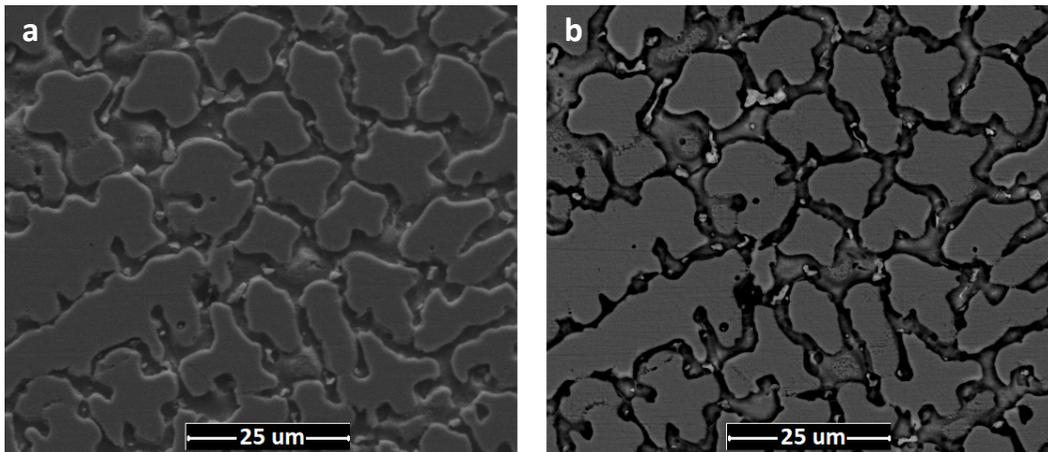
**Figura 5. Muestra  $B_{1Vsc}$ . Imagen SEM en el modo de detección BSED exhibiendo la morfología superficial de la muestra lograda mediante la técnica electroquímica y apreciándose el proceso de picado de forma incipiente en las regiones interdendríticas.**

Las figuras 6 a y b muestran la respuesta del ensayo en la condición de Muestra  $A_{1,1Vsc}$ . En el modo de detección BSE se aprecian los precipitados  $\sigma$  en las regiones interdendríticas y en la visualización por electrones secundarios se aprecia una disolución de las regiones interdendríticas con una marcada socavación en las adyacencias de la segunda fase, en concordancia con los resultados expuestos por Kim y Col. [2,9].



**Figura 6 a, b. Muestra  $A_{1,1Vsc}$ . Imagen SEM con ambos modos de observación, izq. SED y der. BSED exhibiendo la morfología superficial de la muestra lograda mediante la técnica electroquímica.**

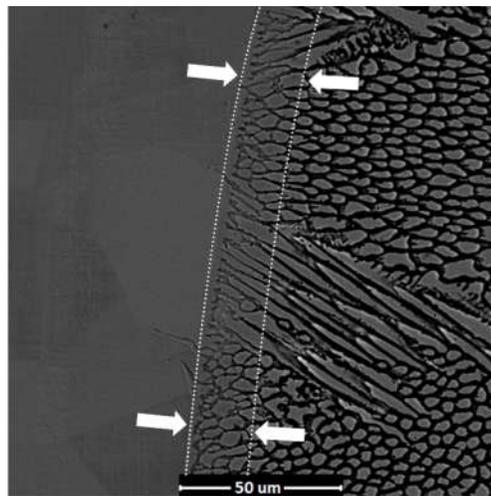
Las figuras 7 a y b muestran la respuesta del ensayo en la condición de Muestra  $B_{1,1Vsc}$ . Se pone de manifiesto nuevamente el ataque localizado en las adyacencias de los precipitados  $\sigma$  a la vez que en la visualización por electrones secundarios se evidencia la marcada disolución de las regiones inter-dendríticas y socavación en las zonas yuxtapuestas a la segunda fase.



**Figura 7 a,b.** Muestra  $B_{1,1VscE}$ . Imagen SEM con ambos modos de observación, izq. SED y der. BSED exhibiendo la morfología superficial de la muestra lograda mediante la técnica electroquímica.

### 3.2.2 Respuesta de la zona fundida no mezclada

En la figura 8 se observa la respuesta de la Muestra  $B_{1,1VscE}$  en la región MB/MS apreciándose la zona fundida no mezclada adyacente a la línea de fusión. Más allá de la UMZ el ataque logrado a través de la técnica se acentúa, observándose una mayor socavación inter-dendrítica contrastando con un comportamiento más noble de la región señalada entre líneas punteadas. El metal base no se vio afectado por la técnica electroquímica.



**Figura 8.** Muestra  $B_{1,1VscE}$ . Imagen tomada via SEM mediante el modo de detección BSE visualizándose la morfología superficial alcanzada mediante la técnica PPT.

## 4. Conclusiones

En el presente trabajo se efectuaron soldaduras autógenas y con metal de aporte (ER NiCrMo-10) sobre un AISA AL6-XN<sup>®</sup> como metal base. Los cordones se evaluaron a través del ensayo de inmersión según ASTM G48-A Modificado y de la técnica de pulsos potencioestáticos de tren de onda cuadrada (PPT), permitiendo evidenciar las regiones de

la soldadura debilitadas a corrosión por su condición microestructural producto de la solidificación fuera del equilibrio.

En función de los resultados obtenidos, el ensayo de inmersión no parece ser pertinente a los fines de correlacionar los efectos de la micro-segregación con el debilitamiento localizado del PREN en las uniones soldadas. Se considera que existe una seria dificultad para evitar el mecanismo de *crevice*, observándose en todos los casos un fenómeno de corrosión sub-superficial. Más aun, se constató la complejidad para controlar el ataque en sus etapas iniciales.

Por otro lado en cambio, la respuesta al ensayo de pulsos (PPT) demostró ser efectiva para identificar las regiones de inicio del proceso de corrosión localizada en los cordones de soldadura. De esta forma los resultados alcanzados por este método electroquímico permiten asociar la región de inicio del picado a las regiones inter-dentríticas, en las adyacencias de los precipitados de fase  $\sigma$  formados producto de la segregación de Cr y Mo durante la solidificación de la pileta de soldadura.

## Referencias

- [1] G. Mori and D. Bauernfeind: Pitting and *crevice* corrosion of superaustenitic stainless steels. *Mater. Corros.* 55, 164 (2004).
- [2] Kim, S. J., & Hong, S. G. (2016). A study on pitting initiation mechanism of super-austenitic stainless steel weld in chloride environment. *Journal of Materials Research*, 31(21), 3345-3351.
- [3] Allegheny Ludlum AL-6XN Alloy: Superaustenitic Stainless Steel, Alloy Digest, SS-494, ASM Inter., May 1988, 2p.
- [4] Lundin, C.D., Liu, W., Zhou, G., and Qiao, C.Y., 1998. "Unmixed Zones in Arc Welds: Significance on Corrosion Resistance of High Molybdenum Stainless Steels". Welding Research Council (WRC), Bulletin No. 428. New York, N.Y.:WRC.
- [5] Mishra, A.K., Shoosmith, D.W., 2014. "Effect of Alloying Elements on *Crevice* Corrosion Inhibition of Nickel-Chromium-Molybdenum-Tungsten Alloys under Aggressive Conditions: An Electrochemical Study", *Corrosion*: July 2014, Vol. 70, No. 7, pp. 721-730.
- [6] Woolin, P., "Ferric Chloride testing for weld procedure qualification of dúplex stainless steel weldments", UK Corrosion and Eurocorr '94, The Institute of Materials, 1994. Vol.3. pp.51-60.
- [7] Zitter, H., Mori, G., Hochörtler, G., Wieser, H. "Evaluation of CPT values determined by ASTM G48 practice", *Materials and Corrosion* 53, 2002, pp. 37-43.
- [8] S.W. Banovic, J.N. Dupont, and A.R. Marder: Dilution and microsegregation in dissimilar metal welds between super austenitic stainless steel and nickel base alloys. *Sci. Technol. Weld. Joining* 7, 374 (2002).
- [9] Kim, S. J., Hong, S. G., & Oh, M. S. (2017). Effect of metallurgical factors on the pitting corrosion behavior of super austenitic stainless steel weld in an acidic chloride environment. *Journal of Materials Research*, 32(7), 1343-1350.
- [10] DuPont, J. N. (1999). Microstructural development and solidification cracking susceptibility of a stabilized stainless steel. *WELDING JOURNAL-NEW YORK*-, 78, 253-s.
- [11] S. W. Banovic, J. N. DuPont, and A. R. Marder, "Dilution and microsegregation in dissimilar metal welds between super austenitic stainless steel and nickel base alloys", *Science and Technology of Welding and Joining*, 2002.

- [12] Qian, M. Dupont J.N. 2010. "*Microsegregation-related pitting corrosion characteristics of AL-6XN superaustenitic stainless Steel laser welds*". Corrosion Science 52, pp. 3548-3553.
- [13] ASTM G48-11: "Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution", Philadelphia, PA, American Society for Testing and Materials.
- [14] Corbett, R.A., "Problems Utilizing ASTM G48 to Evaluate High Alloy Stainless Steels", Paper No. 298, NACE Corrosion/92 Conference, April 26 – May 1, Nashville, TN, 1992.
- [15] Olsson A. and Arnvig P.-E. 1995. "*The evaluation of HCl and Na-EDTA additions for ferric chloride testing using Auger electron spectroscopy*". Corrosion Science, Vol. 37, pp 1201-1210.
- [16] Mathiesen, T., Andersen, A. "Challenges in Pre-Qualification Corrosion Testing of CRAs basen on ASTM G48", NACE Corrosion 2014, Paper C2014-4272.
- [17] Singleton, R. 2012. "*Accelerated Corrosion Testing*". Vol. 110 No. 9. Metal Finising.
- [18] Vignal, V., Richoux, V., Suzon, E., Thiébaud, S., & Tabaleiv, K. (2015). The use of potentiostatic pulse testing to study the corrosion behavior of welded stainless steels in sodium chloride solution. *Materials & Design*, 88, 186-195.
- [19] Gao, J., Jiang, Y., Deng, B., Ge, Z., & Li, J. (2010). Determination of pitting initiation of duplex stainless steel using potentiostatic pulse technique. *Electrochimica Acta*, 55(17), 4837-4844.