

EFFECTO DE LA SEGREGACIÓN DE MOLIBDENO SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN LOCALIZADA DE SOLDADURAS DE ACEROS AL6XN[®]

J. M. Echarri^{1a}, C.A. Gervasi^{2,3b}, P.D. Bilmes¹, C.L. Llorente^{1,3}, P. F. Bonvicini¹, J.A Martínez¹.

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

² 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.

³ Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Buenos Aires, La Plata 1900, Argentina. E-mail: ^ajuanmanuel.echarri@ing.unlp.edu.ar, ^bgervasiclaudio@gmail.com

Resumen

El progreso en la comprensión de los mecanismos de corrosión localizada en soldaduras de aceros inoxidables superausteníticos de alto Mo es atribuible, en buena medida, a la implementación de técnicas electroquímicas que logran inducir el picado en las regiones microestructurales debilitadas frente a la corrosión. En este sentido, los autores del presente trabajo correlacionaron la segregación interdendrítica y las fases σ y χ ricas en Mo presentes en cordones de soldadura, con la resistencia a la corrosión localizada de los mismos. Los materiales bajo estudio fueron soldaduras de acero Inoxidable superaustenítico AL6-XN[®] (UNS N08367) realizadas con y sin metal de aporte. Los cupones de soldadura fueron sometidos por un lado a ensayos de corrosión por inmersión según una adaptación del método ASTM G48-A (con el agregado de Na-EDTA como agente estabilizador de la solución). Los resultados evidenciaron que a partir del severo y amplio daño corrosivo provocado, clarificar los sitios donde inició el picado resulta muy difícil sino impracticable. Por otro lado, a similares muestras se les aplicó la técnica electroquímica de Pulsos Potenciostáticos (PPT) o tren de onda cuadrada, con el objeto de promover, mediante estímulo electroquímicamente controlado, la corrosión localizada del material bajo estudio y determinar los sitios microestructurales de su iniciación. Mediante este método de ensayo y el análisis posterior de las muestras por microscopía electrónica de barrido analítica, se logró correlacionar las heterogeneidades químicas-microestructurales con el mecanismo de corrosión actuante, demostrando la eficacia de la técnica PPT para inducir el picado selectivamente en las microestructuras heterogéneas de las soldaduras. Adicionalmente, se puso de manifiesto la forma de ataque al cual son susceptibles materiales de aporte típicamente utilizados en las soldaduras de AL6-XN[®].

Keywords: soldadura de AL6XN[®], ASTM G48, corrosión interdendrítica, técnica de pulsopotenciostáticos (PPT).

Abstract

The advance in the understanding of localized corrosion mechanisms in AISA weldings of high Mo is assignable, to a great extent, to the implementation of electrochemical techniques that manage to induce pitting on microstructural regions weakened by corrosion. In this sense, the authors of the present work correlated the interdendritic segregation and phases σ and χ rich in Mo present in welding beads, with their localized corrosion resistance. The materials under study were AL6-XN[®] (UNS N08367) superaustenitic stainless steels weldings carried out with and without filler metal. Welding coupons were subjected, on the one hand, to immersion corrosion tests according to an adaptation of the standard ASTM G48-A (with the addition of Na-EDTA, as a solution stabilizing agent). Results showed that from the severe and wide corrosive damage caused, clarifying the sites where pitting began is not only difficult but also impracticable. On the other hand, the electrochemical Potentiostatic Pulse Technique (PPT), or square wave train, was applied to similar samples in order to electrochemically stress the material under study and to determine the microstructural sites of corrosion onset. By means of this test method and the subsequent analysis of samples by analytic scanning electronic microscopy, it was possible to correlate the chemical-microstructural heterogeneities with the acting corrosion mechanism, showing the efficiency of the PPT for selectively inducing pitting on heterogeneous microstructures of weldings.

Keywords: AL6XN[®] welds, ASTM G48, interdendritic corrosion, potentiostatic pulse technique (PPT).

1. Introducción

Los aceros Inoxidables super-austeníticos (AISA), con contenidos de Ni y Mo superiores a los de las aleaciones Duplex 2205 y SuperDuplex 2507 fueron 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. Estos materiales 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%). El AL6-XN[®], 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 inoxidables 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 TungstenArcWelding* (GTAW) y *Gas Metal Arc Welding* GMAW. 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 inoxidables 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]. Al mismo tiempo, varios autores sumaron aportes en cuanto a la influencia de los fenómenos que asisten al debilitamiento frente a la corrosión de los componentes soldados haciendo eje en la presencia de la zona fundida no mezclada, región adyacente a la línea de fusión y cuya composición química nominal es idéntica a la del metal base sin posibilidad de dilución del aporte, cuya susceptibilidad frente a la corrosión se incrementa con el incremento del calor aportado [1,4, 8, 9].

Por lo anterior, en estos aceros la corrosión localizada de sus soldaduras es todavía materia de estudio, con numerosas contribuciones a los problemas de corrosión por efecto de la segregación de sus elementos de aleación presentes tanto en el metal base como en los metales de aporte.

Las investigaciones realizadas sobre 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*, resultando en la adaptación de normas ASTM G48-G61 y variantes de sus métodos [6,13-17] así como en la aplicación de métodos electroquímicos potencioestáticos[18,19].El objetivo deseado es evaluar de forma acelerada la resistencia comparativa a la corrosión de las uniones soldadas y asimismo 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, en muestras pre-tratadas mediante técnicas potenciodinámicas, un mecanismo de inicio de la corrosión localizada asociado a la precipitación de fase sigma (σ) 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 difícil 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 estudia la respuesta de la aleación AL6-XN[®], 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 pre-tratado de acuerdo al test de Pulsos Pontencioestáticos [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 Caracterización microestructural

Para el análisis y caracterización de cada soldadura se extrajeron muestras transversales al eje principal de los cordones de soldadura y se prepararon probetas mediante inclusión en resina Araldite®, desbaste con lija de malla 2000 y pulido con pasta de diamante de 6 y 1 µm y alúmina de 0,3 µm. La caracterización microestructural se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido Analítica, SEM-EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), utilizando un microscopio FEI Quanta 200® con EDAX (Apollo 40 SDD®).

2.2 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 FeCl₃ de la norma ASTM G48 (6% FeCl₃) 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.

2.3 Técnica de Pulsos Potenciostáticos (PPT)

Las muestras se componen del material en estudio extraído de los cupones soldados exponiendo un área aproximada de 100 mm² 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. La cara expuesta al electrolito se pulió 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) 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 PGSTAT101y 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 una sucesión de ciclos de pulsos de potencial aplicada junto a la curva respuesta densidad de corriente vs tiempo.

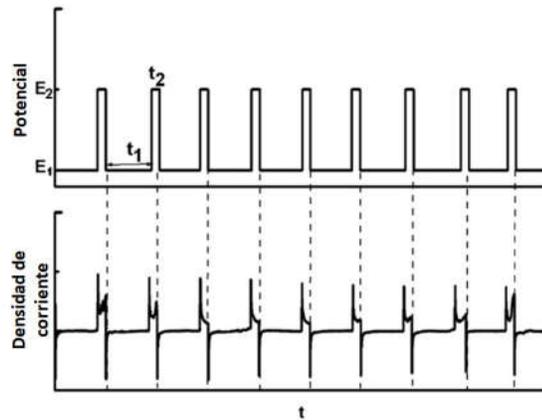


Fig. 1. Diagrama esquemático típico de tren de pulsos potenciostáticos con su correspondiente respuesta (curva j vs. t)

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 $-0,1V_{SCE}$ 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 descriptos 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.

2.4 Evaluación de resultados

Tanto para la caracterización microestructural como para la evaluación de los resultados de los ensayos de inmersión y PPT las muestras fueron estudiadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM con EDS). 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).

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural del cordón nos permitió evidenciar la presencia de la zona fundida no mezclada, constituida por MB fundido y solidificado durante la soldadura sin la participación de un proceso de dilución del metal de aporte por la escasa o nula agitación de la pileta en las adyacencias del MB [4]. Se observó la tendencia del Cr y en mayor medida del Mo a segregarse hacia el último líquido, empobreciendo en estos elementos los núcleos dendríticos y enriqueciendo las regiones interdendríticas; resultados similares fueron reportados por diversos autores [8,10-12].

La imagen de electrones retrodispersados (Fig. 2a) muestra tres regiones diferenciadas por contraste por número atómico:

- El metal base, distinguible por la estructura de granos, sin segregación visible.
- La zona fundida no mezclada, adyacente al MB, caracterizada por una estructura de solidificación (dendrítica), con mayor brillo en las regiones interdendríticas producto de la segregación de elementos de mayor número atómico (Cr y Mo).
- El metal de soldadura, de estructura dendrítica, acusa una marcada segregación de los elementos Cr y principalmente Mo. La presencia de fase σ (rica en Cr y Mo) es distinguible por el mayor brillo y carácter discreto propio del precipitado, rasgo que logra apreciarse a mayores aumentos en la figura 3.

En los mapas de rayos X para Ni, Fe y Mo (Fig. 2 b,c y d respectivamente) se muestra la distribución de estos elementos dentro del MB, UMZ y MS. Se logra apreciar el inicio y fin de la UMZ si se observa el comportamiento de los elementos Ni, Fe y Cr dentro del mapeo. Es decir, el mapa de rayos X para el Ni cambia sensiblemente a partir del fin de la UMZ, donde al ingresar en la química del MS (aporte base Ni), se observa el incremento de intensidad propio del elevado contenido de Ni del aporte ERNiCrMo-10. Para el Fe se observa el mismo comportamiento pero a la inversa dado el menor contenido de este elemento en el metal de soldadura. El Mo, con un brillo menos intenso, dado que es el elemento de menor presencia y por ende la intensidad de rayos X fue menor, también hace posible distinguir las tres regiones. En el metal base se aprecia un tono parejo, propio del contenido de Mo del AL6XN. La estructura dendrítica se hace visible marcadamente a partir del inicio de la UMZ, debido a la solidificación con segregación de este elemento. En el límite entre la UMZ y el MS se aprecia un leve incremento en la intensidad de rayos X recogida, debido al incremento de Mo en la química del aporte y a su mayor segregación. Se puede decir entonces que más allá de la UMZ, la composición química nominal del MS surge de la dilución del aporte utilizado con el metal base, mientras que en la UMZ la composición nominal es equivalente a la del metal base.

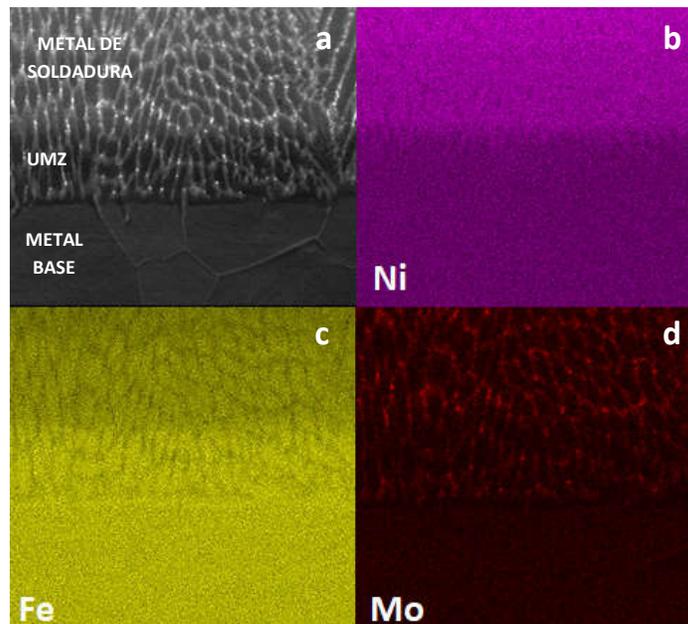


Fig. 2. Mapeo de rayos X sobre la región MB-UMZ-MS. Se aprecia la continuidad en el contraste químico entre el metal base y la UMZ.

En las figura 3 a y b se presentan los resultados obtenidos del mapeo lineal realizado transversalmente a un grupo de dendritas en la condición de soldadura con aporte en las regiones UMZ y MS. El elevado contenido local de Mo y Cr en los sistemas Ni-Cr-Mo trae como consecuencia la formación de las fases σ y χ [3,9]. Esta condición se cumple con contenidos de Mo (segregado) hasta un 15% en peso para las regiones interdendríticas libres de precipitado y de hasta un 20%, medido vía EDS, en la región de los precipitados σ . Esta situación se favorece en las soldaduras con aporte de alto Cr y Mo por el elevado contenido de estos elementos en el balance del último líquido en solidificar y se corresponde con la fuerte tendencia a la segregación principalmente del Mo y en menor medida del Cr, condición que explica la elevada fracción en vol. de estos precipitados presentes en el metal de soldadura [8,11,12]. Sin la presencia de los precipitados la variación de Cr y Mo debido a la segregación interdendrítica no acusa los picos observados en aquellos casos donde el escaneo de línea atraviesa un precipitado de fase σ , ver figura 3 a. Kim y colaboradores [2,9] relacionan la presencia de estos precipitados a un fuerte empobrecimiento en Cr y Mo en la interfaz entre el borde del precipitado y el espacio interdendrítico y a la vez demostraron la influencia de este fenómeno en el mecanismo de inicio del fenómeno de corrosión localizada que será discutido en los apartados siguientes.

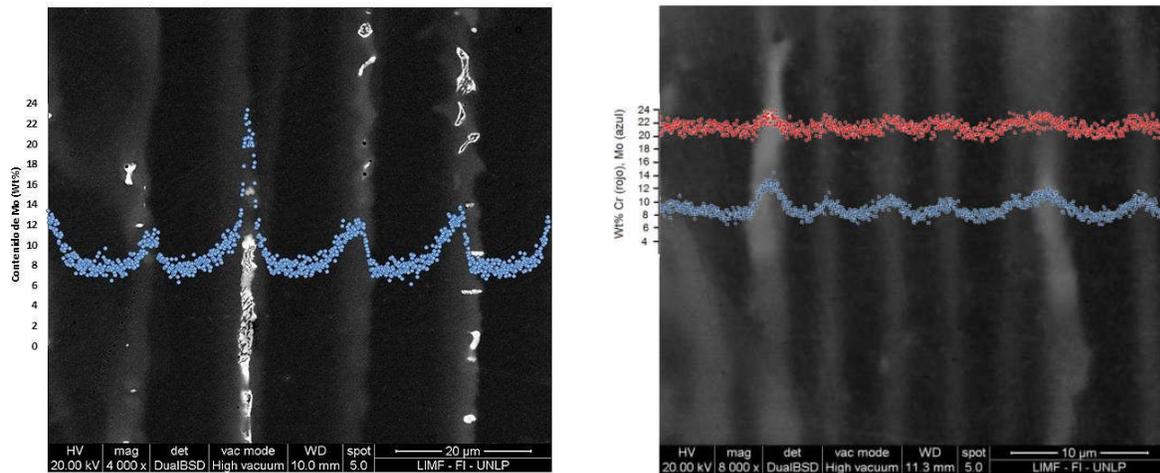
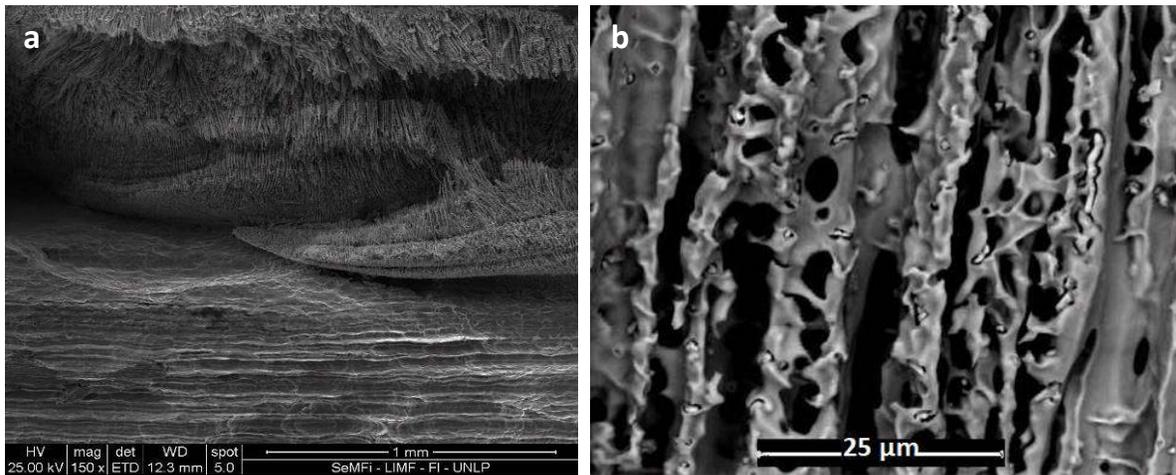


Fig. 3 a, b. Micrografía SEM, sin ataque, modo BSED en MS con la superposición de un escaneo de línea para el elemento Mo. Alta concentración de este elemento en las regiones interdendríticas con precipitación de fase σ (a); micrografía SEM, sin ataque, modo BSED en UMZ con la superposición de un escaneo de línea para los elementos Cr (rojo) y Mo (azul). Ambos elementos, segregados interdendríticamente (b).

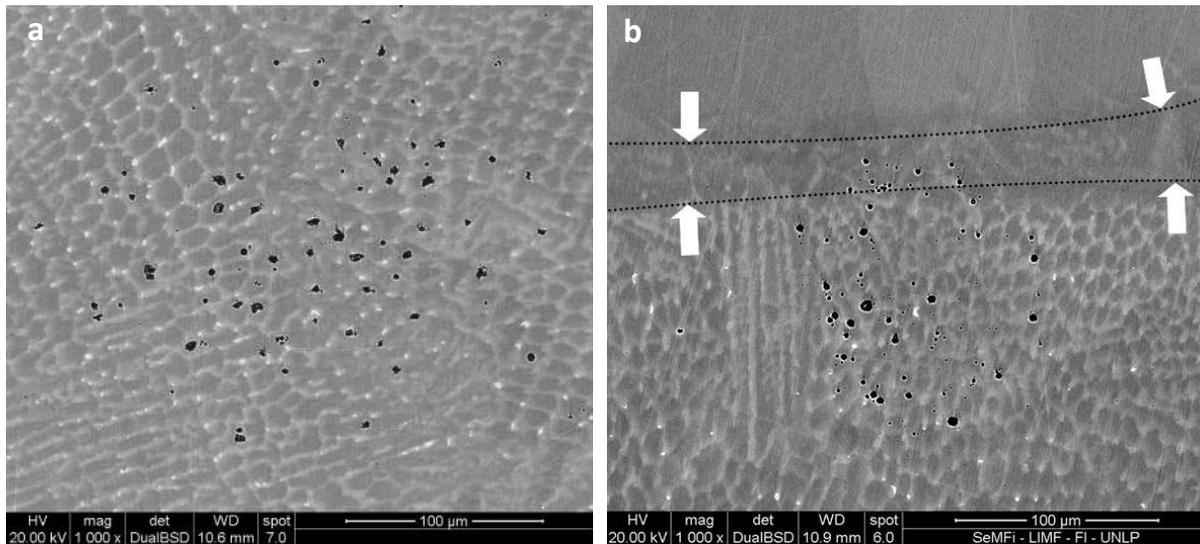
3.2 Ensayo de inmersión según ASTM G48-11

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 diamante de 1 μm . En las figuras 4a y 4b 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 σ [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 σ algún fenómeno de disolución asociado al empobrecimiento en Cr y Mo de la matriz yuxtapuesta al mismo (figura 4b) coincidiendo con el mecanismo de ataque estudiado por Kim y Col. [2,9]; quienes habiendo realizado un barrido potencioestático sobre un AISA, 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 σ empobrecidas en Cr y Mo son los sitios de nucleación del ataque por corrosión localizada.



Figuras 4 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 σ 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 μm 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 5 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 5 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).

3.3. Técnica de Pulsos Potencioestáticos (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[®] en las condiciones sin aporte (Muestra A) y con aporte (Muestra B). La respuesta generalizada volcada en la crono-amperometría 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_{SCE}). 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 crono-amperometría y la evaluación del fenómeno de picado vía SEM.

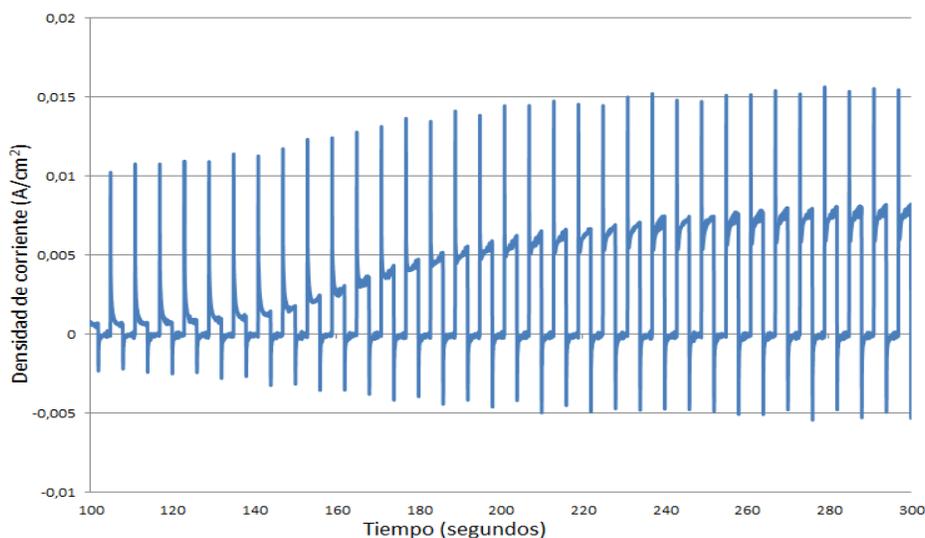


Figura 6. Crono-amperometría correspondiente a la muestra B (con aporte) analizada mediante la técnica de PPT.

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 σ 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.

3.3.1 Localización de la región de inicio del picado.

La figura 7 muestra la respuesta de la muestra en la región del MS para la condición Muestra B1Vsce. 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 σ .

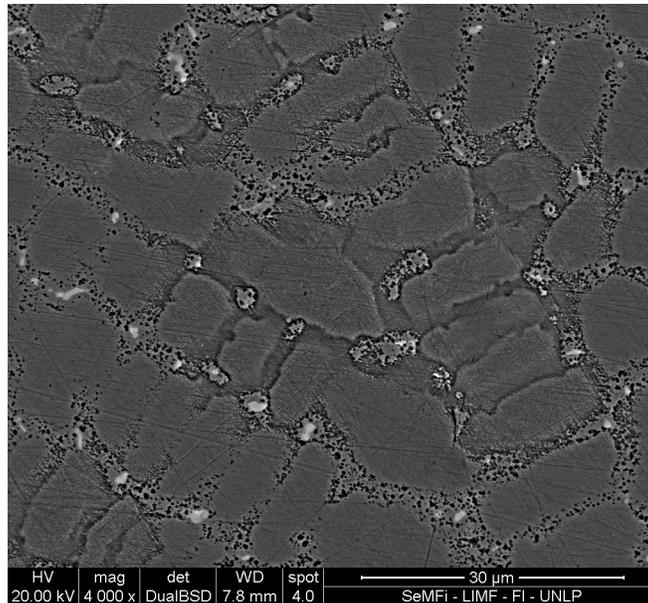


Figura 7. Muestra B1Vsce. Imagen SEM en el modo de detección BSED exhibiendo la morfología superficial de la muestra lograda mediante la técnica electroquímica y apreciándose el proceso de picado de forma incipiente en las regiones interdendríticas.

Las figuras 8 a y b muestran la respuesta del ensayo en la condición de Muestra A_{1,1Vsce}. En el modo de detección BSE se aprecian los precipitados σ en las regiones interdendríticas y en la visualización por electrones secundarios se aprecia una disolución de las regiones interdendríticas en concordancia con los resultados expuestos por Kim y Col. [2,9].

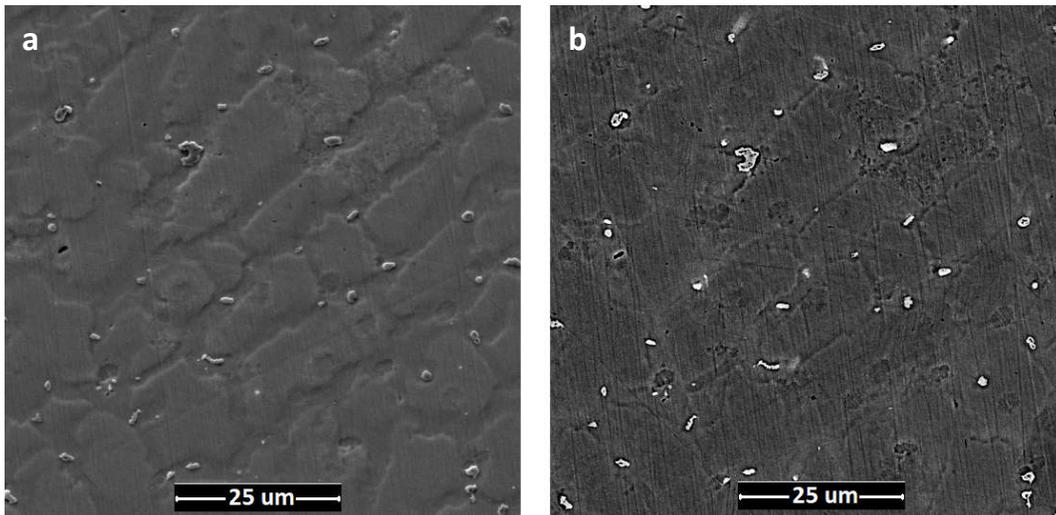


Figura 8 a, b. Muestra $A_{1,1V_{sce}}$. Imagen SEM con ambos modos de observación, izq. SED y der. BSED exhibiendo la morfología superficial de la muestra lograda mediante la técnica electroquímica.

Las figuras 9 a y b muestran la respuesta del ensayo en la condición de Muestra $B_{1,1V_{sce}}$. Se pone de manifiesto nuevamente el ataque localizado en las adyacencias de los precipitados σ 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.

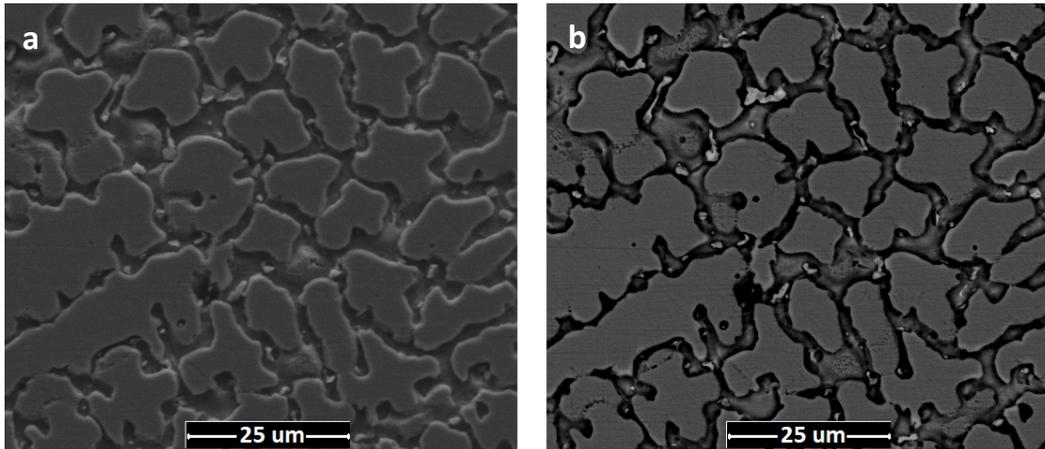


Figura 9 a,b. Muestra $B_{1,1V_{sce}}$. Imagen SEM con ambos modos de observación, izq. SED y der. BSED exhibiendo la morfología superficial de la muestra lograda mediante la técnica electroquímica.

3.3.2 Respuesta de la zona fundida no mezclada

En la figura 10 se observa la respuesta de la Muestra $B_{1,1V_{sce}}$ 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.

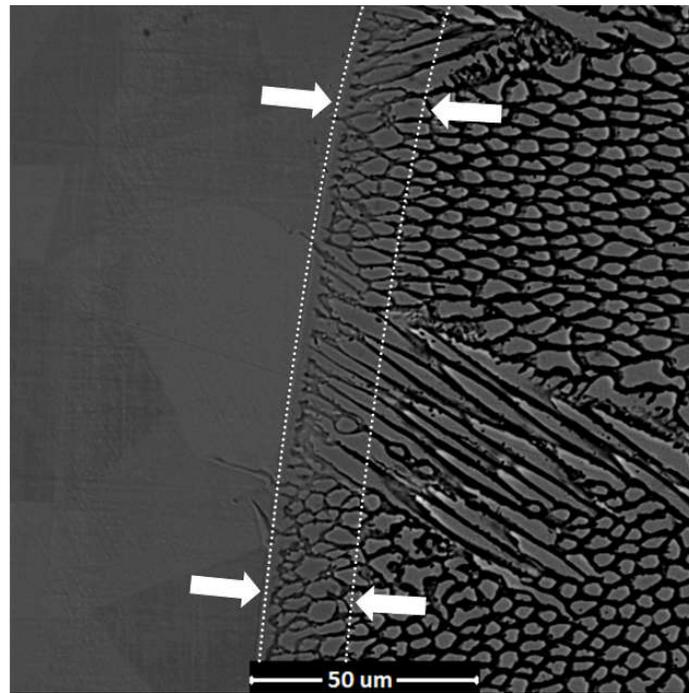


Figura 10. Muestra $B_{1,1V_{sce}}$. Imagen tomada via SEM mediante el modo de detección BSE visualizándose la morfología superficial alcanzada mediante la técnica PPT.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se efectuaron soldaduras autógenas y con metal de aporte (ER NiCrMo-10) sobre un AISA AL6-XN® como metal base. Los cordones se caracterizaron microestructuralmente y fueron evaluados 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.

Las soldaduras con aporte presentan una zona fundida no mezclada, adyacente a la línea de fusión. Su composición química es equivalente al metal base que ha fundido y solidificado con ausencia de agitación y sin dilución del aporte. Los elementos Cr y Mo se segregan en el último líquido en solidificar. La segregación forma un patrón dendrítico acentuado, observándose altas concentraciones Cr y principalmente de Mo, con formación de fase σ en los espacios interdendríticos. Estos rasgos se acentúan en las soldaduras con el aporte ERNiCrMo-10 por su elevado contenido de estos elementos aleantes.

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.

La respuesta al ensayo de pulsos (PPT), que logra un estadio marcadamente más incipiente en el avance del daño, 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-dendríticas, en las adyacencias de los precipitados de fase σ formados producto de la segregación de Cr y Mo durante la solidificación de la piletta de

soldadura. El ensayo PPT generó un daño menor en la soldadura autógena respecto a los resultados observados en la soldadura con el aporte ERNiCrMo-10. Esta técnica nos permitió caracterizar la respuesta comparativa de la UMZ al ensayo potencioestático observándose que el ataque se acentúa, con una mayor socavación interdendrítica, en el metal de soldadura, en contraste con el comportamiento algo más noble de la zona fundida no mezclada propiamente dicha. El menor daño inducido por la técnica PPT tanto en la soldadura autógena como en la UMZ podría estar asociado a la menor presencia de fase σ , precipitada interdendríticamente, para ambos casos.

5. 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., Shoesmith, 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.