



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Facultad de Ingeniería Química

“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS
SOLDADURAS DEL ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO
304, SOLDADO CON INTERACCIÓN
ELECTROMAGNÉTICA”

Tesis para obtener el grado de Ingeniero Químico

Presenta:

DIANA LITZAJAYA GARCIA RUIZ

Asesor: M.C. Mercedes Gabriela Téllez Arias

Co-asesor: Dr. Rafael García Henández

MORELIA, MICH., FEBRERO 2014



OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar con cuál de las tres condiciones de soldadura empleadas (en forma tradicional, con las dos aplicaciones de campo magnético en dirección opuesta entre sí, axial al cordón de soldadura y en forma perpendicular a la dirección del cordón de soldadura) se obtendrán los mejores resultados de resistencia a la corrosión de la zona afectada térmicamente en las tres condiciones de las soldaduras depositadas.

Objetivos parciales

Objetivos particulares:

- 1.- Determinar cuál de los dos sentidos aplicados de la interacción electromagnética es el mejor y porque, comparado con la soldadura tradicional.
- 2.- Hacer una relación de la microestructura con los resultados de la caracterización electroquímica

Hipótesis:

De acuerdo a la aplicación de los campos magnéticos aplicados en forma opuesta durante la soldadura, se puede suponer que durante la eliminación de las líneas de flujo magnético se producen ciertas fuerzas que propiciarán la modificación de la microestructura, así como de algunos precipitados en la zona afectada térmicamente, los cuales ayudarán a mejorar la resistencia a la corrosión localizada, con respecto a la ZAT de la soldadura realizada sin la aplicación de la interacción de campos magnéticos, así como también del material base si este viene con cierto grado de afectación en cuanto a la sensibilidad.

RESUMEN

La aplicación de la interacción electromagnética de baja intensidad (1-15 mT), durante la soldadura de los aceros inoxidable austeníticos es un procedimiento que se ha desarrollado en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, lo cual ha demostrado tener un efecto benéfico sobre la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos, en la zona afectada térmicamente. Por lo cual el desarrollo del presente proyecto de tesis permitirá para clarificar el efecto en cuanto a la forma de aplicación del sentido de las líneas de flujo magnético durante la soldadura, mediante usando dos electrolitos que son agua de mar sintética y $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{M KSCN}$, mediante la caracterización de resistencia a la polarización y curvas potenciodinámicas de doble ciclo, en la zona afectada térmicamente respectivamente.

PALABRAS CLAVE: curvas potenciodinámicas de doble ciclo, flujo magnético de baja intensidad, sensibilidad, campo magnético.

ABSTRACT

The application of low-intensity electromagnetic interaction (1-15 mT) during welding of austenitic stainless steels is a process that has been developed at the Institute of Metallurgical Research in UMSNH, which has proven to have a beneficial effect on corrosion resistance of austenitic stainless steels, heat affected zone. Therefore the development of this t project will allow to clarify the effect as to the mode of application of the direction of the lines of magnetic flux during welding, by using two electrolytes that are synthetic seawater and $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{ M KSCN}$, characterizing resistance to the double loop electrochemical in the heat affected zone, respectively.

KEY WORDS: Double loop, electromagnetic interaction, lines of magnetic flux during welding, ZAT.

Índice de figuras

Figura		Pag.
CAPITULO II Revisión bibliográfica		
Figura 1	Representación del proceso de soldadura y tipos de unión utilizadas en el proceso de soldadura	6
Figura 2	Micrografías (a) material base presenta una coincidencia de grano del 60% denotado por las líneas gris (b) con tratamiento termomecánico.	7
Figura 3	Micrografías ZAT en diferente distancia (a) Metal base (b) grano coincidente inducido por el tratamiento termomecánico	8
Figura 4	Perfil de concentración de Cr y Ni, en la interfase carburo matriz de grano: a) 0.0mT, b) 14.7mT, obtenido con MET	9
Figura 5	Imágenes de MEB del AISI 304 después de un ataque químico para inducir daño al material (a) Material base, zona afectada térmicamente con y sin aplicación de campo magnético (b) 0.0 mT (c) 1.5mT (d) 3.2 (e) 14.8mT	10
Figura 6	Curva potenciodinámica de un ciclo para detectar la sensibilidad en el acero inoxidable AISI 304 [11].	11
Figura 7	Curva potenciodinámica de doble ciclo para detectar sensibilidad en el acero inoxidable AISI 304 [15]	12
Figura 8	Micrografía obtenida del SEM con bajo aporte térmico. No muestra signos de sensibilidad.	15

Figura 9	Secuencia de sensibilidad en diferentes zonas adyacentes a la soldadura a) 2mm, b) 3mm, c) 6mm, d) 9mm y d) 10mm	15
Figura 10	Variación del módulo de impedancia con respecto a la distancia	16
Figura 11	Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensitización para las aleaciones 316N y 316L	17
Figura 12	Diferentes grados de sensibilización mostrando el efecto de la deformación y diferentes tamaños de grano a) 150 μ m, b) 40 μ m	18

CAPITULO III: Desarrollo experimental

Figura 13	Diseño de la unión y las dimensiones de las placas soldadas.	20
Figura 14	Esquema de la forma de aplicar el campo magnético durante la soldadura de una sola pasada del acero inoxidable austenítico 304.	21
Figura 15	Distancia a la cual fueron cortadas la probetas tanto para la caracterización por difracción de rayos X, así como para su caracterización electroquímica	22
Figura 16	Temperatura determinada a 3 milímetros de la línea de fusión en la soldadura del acero inoxidable austenítico 304	23
Figura 17	Celda electroquímica en la técnica de curvas de reactivación potenciodinámicas de doble ciclo	24

CAPITULO IV: Análisis y discusión de resultados

Figura 18	Microestructura del acero inoxidable austenítico 304.	25
Figura 19	Perfiles de soldadura de los 3 cordones depositados en una sola pasada, a) Sin la aplicación del campo magnético, b) Campo magnético perpendicular a la dirección del cordón de soldadura y c) campo magnético perpendicular y paralelo a la dirección de soldadura	26
Figura 20	Microestructura de la ZAT de la soldadura realizada sin campo magnético a 200X y 500X	26
Figura 21	Microestructura de la ZAT de la probeta 12 a 200X y 500X.	27
Figura 22	Microestructura de la ZAT del cordón de soldadura con campo magnético perpendicular y paralelo al cordón de soldadura 200X Y 500X	28
Figura 23	Perfiles de microdureza de la soldadura sin campo, con campo magnético perpendicular al cordón de soldadura y campo magnético perpendicular y axial al cordón de soldadura.	29
Figura 24	Patrones de difracción de rayos X en el acero AISI 304 a) Metal base, b-c-d de 0 a 3 mT campo magnético opuesto perpendicular entre sí en dirección al cordón de soldadura y perpendicular a la dirección del cordón de soldadura.	31

Figura 25	Curva de polarización potenciodinámica de doble ciclo del acero AISI 304	33
Figura 26	Curva de polarización potenciodinámica de doble ciclo del acero AISI 304 campo magnético opuesto perpendicular entre sí en dirección al cordón de soldadura y perpendicular a la dirección del cordón de soldadura	34
Figura 27	Morfología de la superficie del MB después del ensayo electroquímico CPDC.	36
Figura 28	Difractograma de los vestigios de las inclusiones no metálicas localizadas en el interior de las picaduras	37
Figura 29	Morfología del ataque electroquímico a-b) orilla de la probeta y c-d) centro de la probeta.	38
Figura 30	a) la forma de ataque de la superficie de la ZAT en el cordón de soldadura sin la aplicación de campo magnético y b) el mapeo de concentración de los elementos en la picadura	39
Figura 31	Intensidad de los picos del microanálisis realizado al carburo de vanadio encontrado en el centro de la picadura.	39
Figura 32	Morfología de ataque de la ZAT del cordón de soldadura con aplicación de campo magnético opuesto en dirección del cordón de soldadura	40

Figura 33	Difractograma del análisis químico realizado en la partícula de la figura 32c-d.	41
Figura 34	Morfología del ataque electroquímico realizado durante el trazado de las curvas potenciodinámicas de doble ciclo en la ZAT de la soldadura con campo magnético opuesto en sentido perpendicular a la dirección del cordón de soldadura.	42
Figura 35	Intensidad de los elementos obtenidos en espectrograma de los compuestos lineales encontrados en la morfología del ataque electroquímico en la superficie de la ZAT, del cordón de soldadura con campo magnético opuesto.	43
Figura 36	Curvas de resistencia a la polarización de la ZAT de las 3 condiciones realizadas en este proyecto, así como la del material base.	45
Figura 37	Tipo de morfología encontrada en la superficie de las probetas del material base, después del ensayo electroquímico de resistencia a la polarización en agua de mar sintética	46
Figura 38.	Espectrograma obtenido en el microscopio electrónico de barrido mediante EDX de la partícula encontrada en una de las pequeñas picaduras del material base.	46

Figura 39	Tipo de morfología del picado en la ZAT de la soldadura sin campo magnético.	47
Figura 40	Morfología del picado de la ZAT de las probetas del cordón de soldadura con campo magnético opuesto axial al cordón de soldadura	48
Figura 41	Morfología de las picaduras encontradas en la superficie de la ZAT del cordón de la soldadura con campo magnético opuesto y perpendicular al cordón de soldadura.	49
Figura 42	Polarización del Fe	54

Índice de Tablas

Tabla		Pag.
CAPITULO III: Desarrollo experimental		
Tabla 1	Composición química del material base y su composición nominal	20
Tabla 2	Variables operativas utilizadas en la soldadura del acero inoxidable austenítico 304	21
CAPITULO IV: Análisis y discusión de resultados		
Tabla 3	Resultados obtenidos de las curvas potenciodinámicas de doble ciclo	35
Tabla 4	Porcentaje en peso cualitativamente de los elementos del compuesto de la figura 32c-d	41
Tabla 5	Porcentajes en peso cualitativamente de los elementos encontrados en el compuesto formado en el interior de las líneas de ataque de la ZAT del cordón de soldadura con campo magnético opuesto a la dirección del cordón de soldadura.	43

CONTENIDO

OBJETIVOS	i
HIPOTESIS	ii
RESUMEN	iii
CAPITULO I: Introducción	3
CAPITULO II: Generalidades	5
2.1 Aceros Inoxidables.....	5
2.2 Técnicas Electroquímicas.....	7
2.3 Técnicas alternativas para determinar la sensibilidad.....	13
2.4 El fenómeno de sensibilidad en la soldadura y zona afectada térmicamente.....	14
CAPITULO III: Desarrollo experimental	20
3.1 Realización de la soldadura.....	20
3.2 Caracterización macro y micro estructural de las soldaduras realizadas.....	22
3.3 Análisis por Difracción de rayos X.....	22
3.4 Polarización potencia dinámica de reactivación de doble ciclo.....	23
3.5 Análisis por medio de Microscopía Óptica, y microscopía Electrónica de Barrido.....	24

CAPÍTULO IV: Análisis y discusión de resultados

4.1 Análisis micro y macroestructural.....	25
4.2 Análisis de los perfiles de microdureza.....	28
4.3 Análisis de difracción de rayos X en la ZAT.....	29
4.4 Comportamiento electroquímico.....	32
4.4.1 Polarización potencio dinámica de doble ciclo.....	32
4.4.2 Resultados del análisis de MEB.....	35
4.4.3 Resultados de la resistencia a la polarización en el agua de mar sintética.....	43
CONCLUSIONES.....	50
BIBLIOGRAFÍA.....	51
ANEXO.....	54
ANEXO I: Polarización.....	54
Anexo II: Normas.....	55
Norma ASTM A262.....	55
Norma ASTM G108.....	61
Norma ASTM D1141.....	63

CAPITULO I: INTRODUCCION

Los aceros inoxidable austeníticos tienen una gran cantidad de aplicaciones en diferentes industrias tales como la industria alimenticia, del petróleo, nuclear, del papel y química entre otras. Lo anterior es debido a su elevado contenido de cromo que va desde 12 al 18 % o más, lo que los hace idóneos donde los requerimientos de la resistencia a la corrosión generalizada sean exigidos. El acero inoxidable austenítico 304 es una de las aleaciones más utilizada a nivel industrial a pesar de todos los problemas y fenómenos metalúrgicos que presenta cuando es expuesto a temperaturas elevadas. El fenómeno de sensibilidad es uno de los principales problemas que tiene este tipo de aceros, ya que este fenómeno siempre está presente cuando el acero es soldado por cualquier proceso de soldadura que implique fusión y solidificación. La mayoría de los productos utilizados a nivel industrial son soldados, tales como reactores, recipientes a presión, tuberías, torres de destilación, etc., por lo cual el fenómeno de sensibilidad siempre estará presente. Este fenómeno se refiere a la precipitación de carburos ricos en cromo los cuales tienden a formarse y crecer preferencialmente en los límites de grano, lo cual implica que este tipo de aceros sean muy susceptibles a la corrosión intergranular. Este problema se ve aun más afectado cuando el acero es soldado y la zona adyacente a la piletta líquida de soldadura experimenta un ciclo térmico entre el rango de temperaturas de 450 a 850 °C.

Durante décadas el problema de la sensibilidad en los aceros inoxidable austeníticos y en especial el acero 304 ha sido el tema principal de estudio por lo que se han realizado diversas investigaciones y desarrollos de procedimientos para minimizar este fenómeno; propuestas tales como tratamientos térmicos, nuevas aleaciones con contenidos bajos en carbono tratamientos termomecánicos y tratamientos superficiales de fusión parcial como la soldadura laser. Sin embargo, algunas alternativas siguen siendo costosas y otras son poco factibles cuando se trata de hacer uniones en campo.

En cuanto a la determinación de la susceptibilidad al fenómeno de sensibilidad la técnica electroquímica potenciodinámica de doble ciclo ha sido ya estandarizada desde hace varias décadas por la norma ASTM G108¹, para determinar el grado de

¹ Ver anexo II: Normas pp. 63

sensibilidad en los aceros inoxidable austeníticos, y en especial para el acero inoxidable austenítico 304 por ser el acero más común, económico y de mayor aplicación.

Por otro lado, la técnica electroquímica de resistencia a la polarización en agua de mar sintética es la técnica más sencilla que se puede aplicar a un material para conocer su potencial de corrosión, comportamiento catódico, comportamiento anódico, así como su pseudo pasivación, pasivación y zona de picado, puesto que los aceros inoxidable austeníticos como otras aleaciones que presentan una zona de pasivación o formación de una capa de óxido tiene la característica de ser compacta, adherente e insoluble, por lo tanto presentara corrosión localizada por picado.

El presente trabajo está enfocado al estudio del efecto que puede producir un campo magnético opuesto aplicado durante la soldadura en dos direcciones, axial y perpendicular a la dirección del cordón de soldadura sobre el posible beneficio en cuanto al fenómeno de sensibilidad en la solución $0.5M H_2SO_4 + 0.01 KSCN$ y a la resistencia a la polarización en el agua de mar sintética.

La técnica de aplicación de interacción de campos magnéticos de baja intensidad, es una nueva técnica que se ha implementado en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, aplicada durante la soldadura de los aceros inoxidable austeníticos como una nueva alternativa de mejorar el problema de sensibilidad en este tipo de materiales y la cual en principio ha dado buenos resultados y es de fácil aplicación tanto a nivel laboratorio como podría ser también a nivel industrial sin perturbar los equipos electrónicos cercanos a su aplicación.

Capítulo II: Generalidades

2.1 Aceros inoxidable

Los aceros inoxidable austeníticos, a pesar de tener una excelente ductilidad y una resistencia a la corrosión generalizada, son particularmente susceptibles a la corrosión localizada, entre las cuales se encuentran corrosión por picado, corrosión intergranular, y corrosión bajo esfuerzos. Este tipo de formas de corrosión presentadas en los aceros inoxidable austeníticos son causadas por los iones cloruros en asociación con el medio ambiente así como en industrias tales como la nuclear, la petroquímica y la química en donde se pueden encontrar ácido nítrico (H_2NO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido sulfhídrico (H_2S). Aunado a la presencia de estos reactivos se presenta en el material el fenómeno de precipitación de carburos de cromo del tipo M_{23}C_6 y M_7C_3 , los cuales se pueden presentar en el material base por un mal manejo de sus condiciones de fabricación, o bien pueden ser incrementados durante la fabricación de ciertos productos como son tuberías, recipientes a presión, torres de destilación y plataformas de extracción de petróleo, ya que todos estos productos son conformados mediante los procesos de soldadura por fusión y solidificación y debido al ciclo térmico experimentado en el material base denominada zona afectada térmicamente (ZAT), el problema se agudiza ya que esta pequeña zona a lado del cordón de soldadura tiene rangos de temperatura del orden de $1450\text{ }^\circ\text{C}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$, entre el cual se encuentra el rango de temperatura (de 450 a $850\text{ }^\circ\text{C}$) que es propicio para la formación de los carburos anteriormente mencionados, los cuales empobrecen de la cantidad de cromo alrededor de su precipitación y crecimiento, ocasionando con ello el fenómeno conocido como sensibilidad en los aceros inoxidable austeníticos, propiciando la corrosión intergranular de los productos manufacturados por cualquier proceso de soldadura que implique fusión y solidificación [1, 2]. También la presencia de inclusiones no metálicas, como sulfuros de manganeso (MnS) y óxidos metálicos que ocasionan la corrosión localizada.

De acuerdo al problema presentado durante la manufactura de productos elaborados con los aceros inoxidable austeníticos, conformados por cualquier proceso de soldadura que implique la fusión y solidificación siempre existe el riesgo de presentarse la corrosión intergranular debido a la precipitación de los

carburos de cromo, por lo cual se han propuesto algunas alternativas para minimizar o evitar el fenómeno de sensibilidad el cual consiste en evitar la precipitación de los carburos de cromo, tal es el caso de By. R Kaul, y colaboradores [3] quienes proponen una fusión parcial de la superficie del acero inoxidable austenítico 304 mediante el proceso de soldadura laser, antes de ser unido por cualquier proceso de soldadura que implique fusión y solidificación tal como se muestra en la figura 1, ya que el material fundido y solidificado al momento de recibir un ciclo térmico de calentamiento y enfriamiento, la transformación de fase generada no permite la precipitación de los carburos de cromo puesto que el calor aportado por el ciclo térmico se absorbe o se consume para la modificación de la microestructura de solidificación únicamente [3].

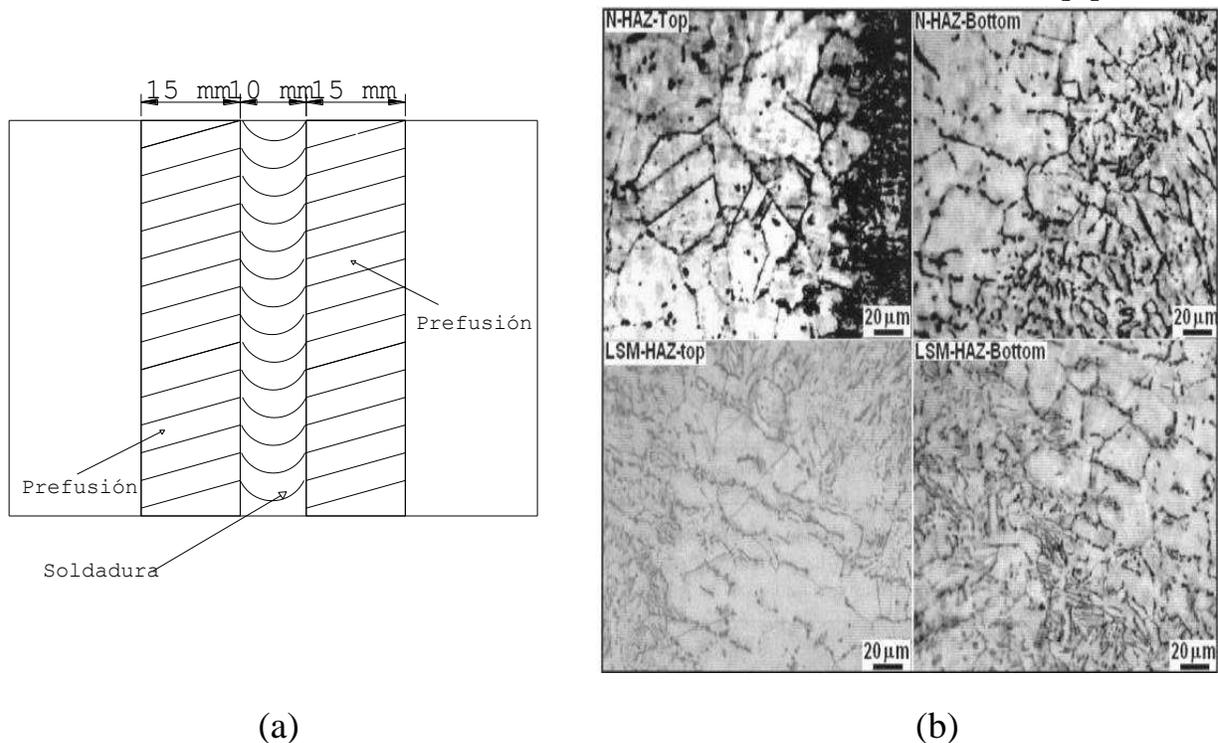


Figura 1.- (a) Representación del proceso de soldadura y tipos de unión utilizadas en el proceso de soldadura (b) micrografías del AISI 304 sin tratamiento en la parte superior en la ZAT y la parte superior e inferior donde se aplico la fusión con laser. Reportando el incremento de resistencia a la corrosión debido a la discontinuidad de la red de carburos notorios en ambas partes de la probeta en tanto en la parte inferior como en la parte superior

Así mismo Kokawa y Kokawa y colaboradores [4 y 5] desarrollan un método que han denominado limite de grano ingenieril en un acero inoxidable austenítico 304, en el cual determinan la diferencia que existe entre los sitios coincidentes en la red cristalina de los limites de grano, del material tal como es fabricado y

posteriormente soldado, así como con el material con un tratamiento termomecánico, el cual consiste en deformarlo en frío desde 0 hasta el 60% seguido de un tratamiento de recocido a diferentes temperaturas 930 a 1330 °C y posteriormente soldados y analizada la zona afectada térmicamente, concluyendo que los límites de grano generados durante la transformación del material tratado termomecánicamente en la zona afectada térmicamente en el cordón de soldadura son menos susceptibles a la precipitación de carburos de cromo que los límites de grano generados en el material sin dicho tratamiento térmico, concluyendo que los límites de grano ingenieril desarrollados previamente por el tratamiento termomecánico antes de la soldadura propician un decaimiento en el fenómeno de precipitación y crecimiento de los carburos de cromo y por consiguiente una alta resistencia a la corrosión localizada o corrosión intergranular, generada por el fenómeno de sensibilidad en este tipo de materiales [4, 5], como se puede observar en las figuras 2 y 3.

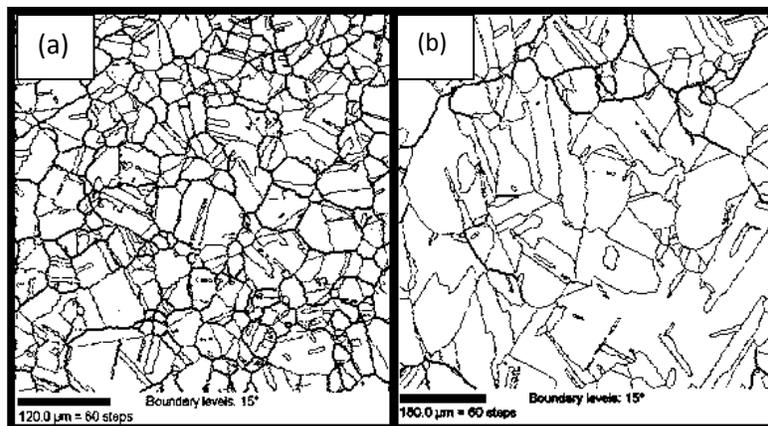


Figura 2.- Micrografías (a) material base presenta una coincidencia de grano del 60% denotado por las líneas gris (b) con tratamiento termomecánico presenta una coincidencia de grano ingenieril de un 80%.

2.2 Técnicas Electroquímicas

La técnica electroquímica utilizada en los artículos anteriores, es utilizada para determinar el grado de sensibilidad del acero inoxidable austenítico 304 antes y después de la soldadura. Es la técnica electroquímica de reactivación potenciocinética de doble ciclo, dicha técnica se ha estandarizado de acuerdo a la norma ASTM G108¹, tal como es estipulado por T. Luz y colaboradores [6] quienes aplicaron esta técnica para evaluar la sensibilidad de los aceros inoxidables

austeníticos después de la soldadura, utilizando los acero inoxidable 304, 304L y 316L, los cuales fueron tratados térmicamente a una temperatura de 675 °C a

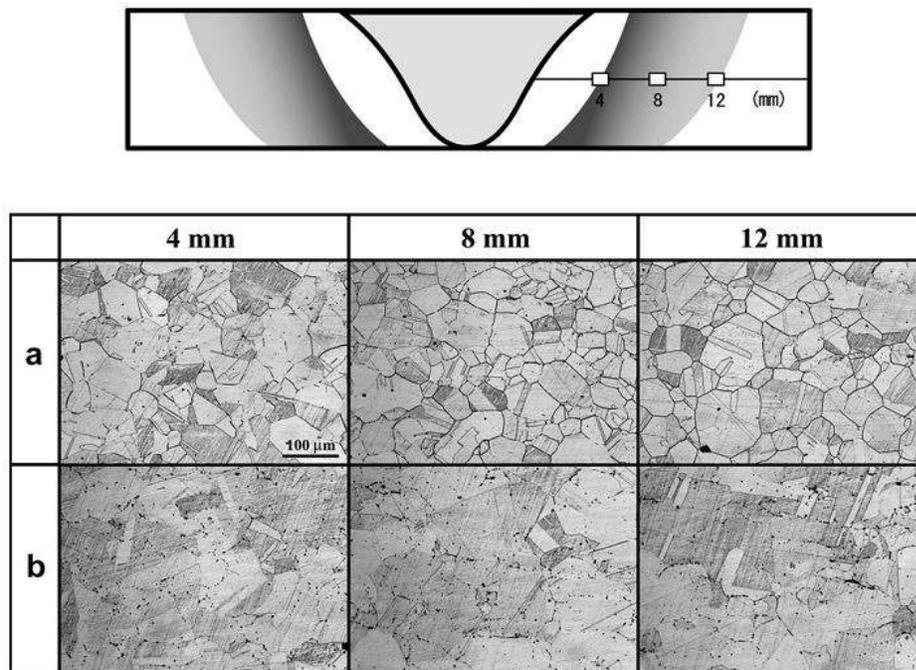
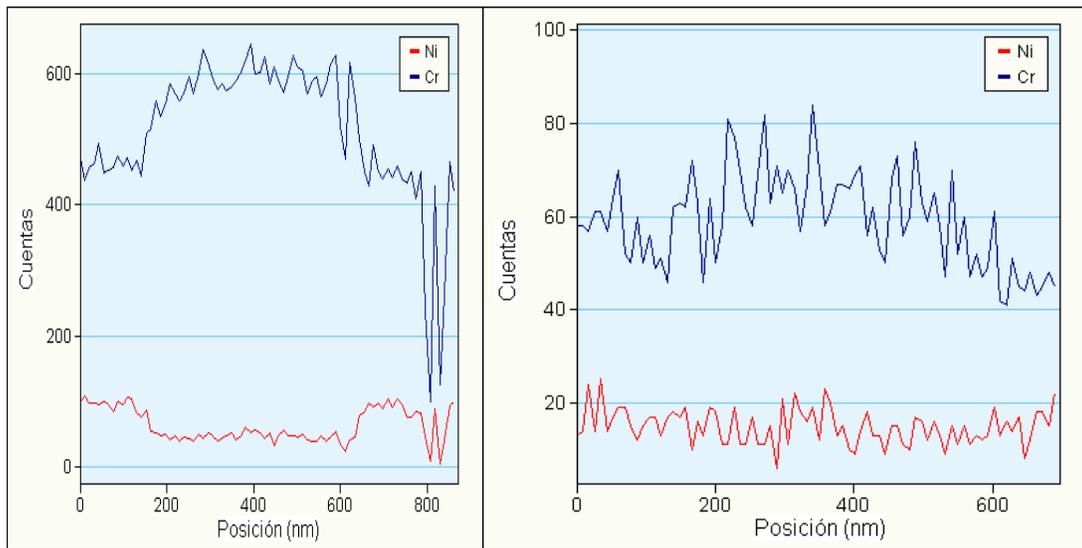


Figura 3.- Micrografías ZAT en diferente distancia (a) Metal base (b) grano coincidente inducido por el tratamiento termomecánico

diferentes tiempos de mantenimiento (10 minutos hasta las 70 hrs de permanencia) concluyendo que la técnica electroquímica de reactivación potencioquinética de doble ciclo demuestra ser una alternativa eficiente para determinar el grado de sensibilidad en los aceros inoxidables austeníticos, la cual fue corroborada con observaciones metalográficas, en donde se demuestra el grado de sensibilidad físicamente.

Por otra parte F. F Curiel [7-9] y colaboradores han estudiado el efecto de un campo magnético axial de baja intensidad aplicado durante la soldadura de arco metálico y protección de gas, sobre la resistencia a la corrosión localizada en la zona afectada térmicamente del acero inoxidable austenítico 304, en donde han concluido que si el material base antes de la soldadura está afectado en cierto grado por el fenómeno de sensibilidad, este se incrementa al ser soldado en forma

tradicional y es minimizado al aplicar un campo magnético de baja intensidad entre el rango de 1 a 15 mT, el mecanismo propuesto por ellos es la interacción electromagnética del campo magnético axial aplicado con el campo magnético generado por la corriente de soldadura, lo que ocasiona una vibración de la red cristalina del material durante la soldadura, generando un fenómeno de difusión de largo alcance, mediante el cual se homogeniza la distribución de carbono en la matriz del grano a elevadas temperaturas y evita la concentración en los límites de grano, por consiguiente minimiza el crecimiento de los carburos de cromo precipitados en esta región. De igual forma propicia el fenómeno de difusión de corto alcance alrededor de los carburos de cromo precipitados en donde se genera un empobrecimiento de cromo alrededor de ellos y al existir el fenómeno de interacción electromagnética y generar la vibración de la red cristalina hace que los átomos de cromo difundan a las zonas empobrecidas, minimizando con esto la corrosión intergranular. Lo anterior fue estudiado y comprobado mediante microscopía electrónica de transmisión, como se observa en las figuras 4 y 5.



(a)

(b)

Figura 4.- Perfil de concentración de Cr y Ni, en la interfase carburo matriz de grano: a) 0.0mT, b) 14.7mT, obtenido con MET.

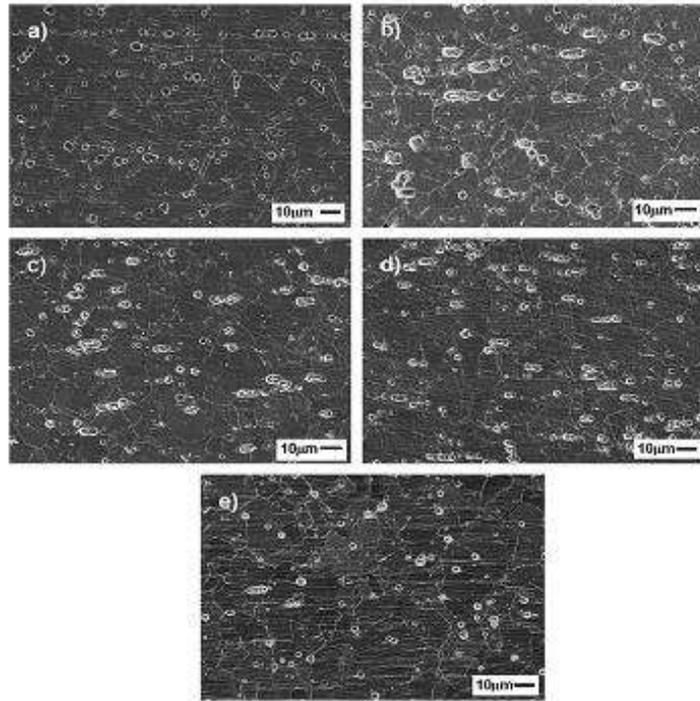


Figura.5.- Imágenes de MEB del AISI 304 después de un ataque químico para inducir daño al material (a) Material base, zona afectada térmicamente con y sin aplicación de campo magnético (b) 0.0 mT (c) 1.5mT (d) 3.2 (e) 14.8mT

2.2.1 Polarización potenciodinámica de un solo ciclo

Cihal y colaboradores [10] propusieron la reactivación potenciodinámica para la evaluación de la sensibilidad en aceros inoxidable, Maji y colaboradores [11] también proponen la técnica de reactivación potenciodinámica de un solo ciclo para detectar sensibilidad en los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y 304L. Más tarde la ASTM (American Section of the International Association for Testing Materials), lo incorporaría como la practica recomendada ASTM G108 [12]. La técnica de reactivación potenciodinámica de un solo ciclo (SL-EPR) por sus siglas en inglés, puede ser empleada para determinar el grado de sensibilidad que se puede presentar en los aceros inoxidable austeníticos AISI 304. La polarización potenciodinámica de reactivación de un solo ciclo se representa gráficamente como la relación potencial-corriente generada en la interfase electrificada bajo un estudio como resultado de la perturbación externamente impuesta. Dicha interface es en este caso el acero inoxidable en un electrolito

agresivo [13]. La figura 6 muestra esquemáticamente la gráfica que se obtiene después de haber efectuado la técnica SL-EPR. La superficie del material, objeto de estudio, es mantenida en el potencial de corrosión (~400mV) por 2 minutos y después es polarizada anódicamente a una velocidad constante de 1.66mV/s hasta potenciales de +200mV y se mantiene en ese potencial por 2 minutos. La solución que se utiliza como electrolito es tiocianato de potasio más ácido sulfúrico (H₂SO₄ + KSCN). Esta prueba tienen la característica de que no ataca por picaduras la superficie del material, dando la posibilidad que se forme una capa pasiva, la cual se mantiene hasta potenciales de +300mV. El área bajo la curva de la polarización anódica es directamente proporcional a la carga eléctrica (Q), la cual representa una medida del grado de sensibilidad. Clarke y colaboradores [14], sugirieron que la carga total en el área bajo la curva debería ajustarse al tamaño de grano, por lo que propusieron una relación normalizada:

$$P_a = \frac{Q}{GBA}$$

donde, Q representa la carga de reactivación y GBA el número total de granos en un área determinada.

$$GBA = A_s [5.09544 \times 10^{-3} \exp (0.34696n)]$$

donde A_s es el área del espécimen y n el tamaño de grano ASTM medido a 100x.

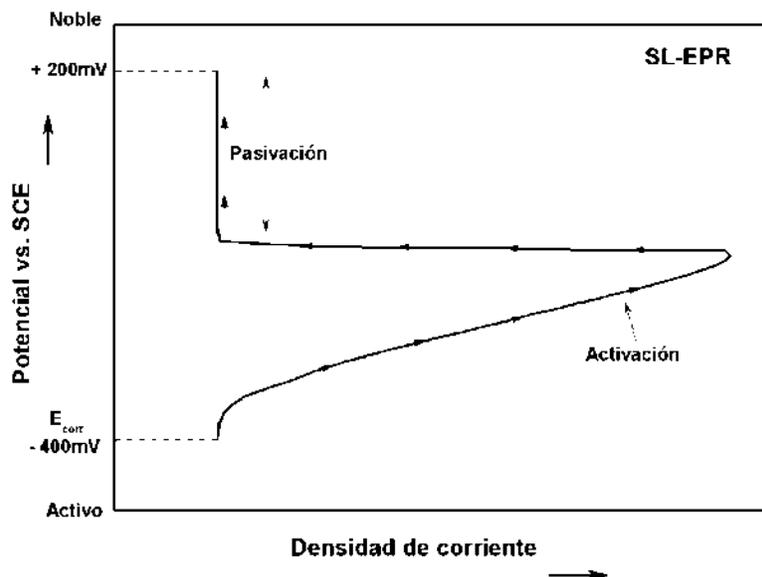


Figura 6.- Curva potenciodinámica de un ciclo para detectar la sensibilidad en el acero inoxidable AISI 304 [11].

2.2.2 Polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo.

La técnica de polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo (DL-EPR, por sus siglas en inglés) es otra alternativa para determinar el grado de sensibilidad que pueden presentar los aceros inoxidable. La cual ha sido hasta ahora una de las técnicas más empleadas con éxito en estudios cuantitativos de corrosión intergranular. La técnica DL-EPR, puede ser empleada para determinar el grado de sensibilidad que se puede presentar en los aceros austeníticos AISI 304. Majidi y colaboradores [15], la propusieron para evaluar el grado de sensibilidad en el acero inoxidable austenítico 304, mostrando ser una técnica muy sensible para trazar cuantitativamente la susceptibilidad de este tipo de aceros a la corrosión intergranular [16]. La figura 7 muestra esquemáticamente la gráfica que se obtiene después de haber efectuado la técnica DL-EPR.

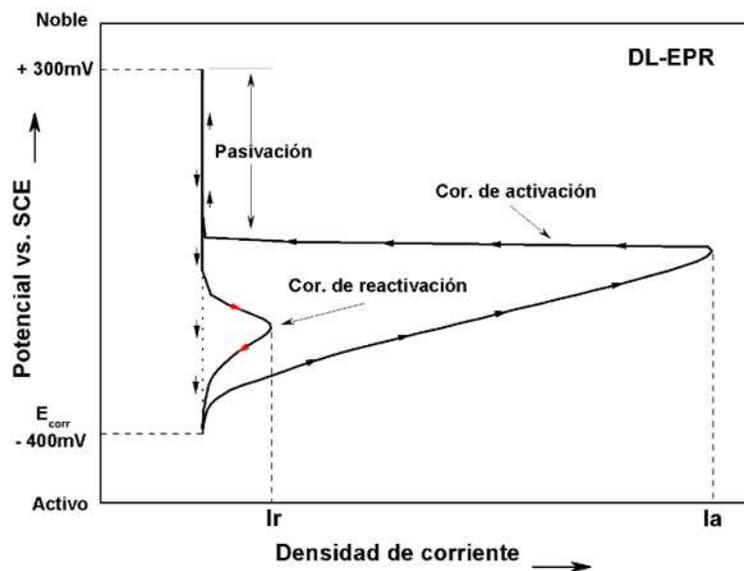


Figura 7.- Curva potenciodinámica de doble ciclo para detectar sensibilidad en el acero inoxidable AISI 304 [15]

La interfase de acero inoxidable-electrolito se polariza potenciodinamicamente en sentido anódico hasta potenciales de +300mV, donde el material puede presentar la formación de diferentes especies, productos de corrosión. La solución empleada es también (H₂SO₄ + KSCN) y tiene la característica de que no ataca por picaduras la superficie del material, dando la posibilidad de que se forme una capa pasiva, la cual se mantiene hasta potenciales de +300mV. Después el material es polarizado

hacia el potencial de corrosión (reactivación) a una velocidad constante de 1.667 mV/s. Si el contenido de cromo en la superficie expuesta excede entre 12-13%, se formara una capa de óxido de cromo en la superficie, la cual protege a la superficie del proceso de corrosión. Cuando el contenido de cromo es menor a los valores antes mencionado, la capa de óxido es menos protectora. Por lo tanto durante la reactivación, las áreas que se encuentren empobrecidas de cromo serán disueltas más rápidamente. Como resultado el acero inoxidable que se encuentra sensibilizado generará valores de corriente mayores durante la reactivación en la grafica potencial-corriente. De la gráfica que se obtiene durante la polarización potenciodinámica se obtienen los valores de corriente de activación (I_a) y reactivación (I_r), el valor de la relación entre estos dos valores (I_r/I_a) es usado para determinar el grado de sensibilidad en el que se encuentra el acero inoxidable.

Cuando la relación I_r/I_a es mayor a 0.05 se puede presentar corrosión intergranular en forma moderada [17]. Para llevar a cabo esta prueba es necesario un potenciostato y una celda electroquímica convencional de 3 electrodos formada por un electrodo auxiliar (usualmente una barra de material conductor inerte como grafito o Platino), un electrodo de referencia y la muestra de acero inoxidable como electrodo de trabajo.

La técnica de polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo ha sido empleada por muchos investigadores [14, 15] para determinar el grado de sensibilidad en aceros inoxidables, aleaciones base níquel etc., obteniendo resultados reproducibles, adaptándose hoy en día como una técnica universal.

2.3 Técnicas alternativas para determinar la sensibilidad

Otras técnicas alternativas para identificar la sensibilidad y determinar el grado de sensibilidad en aceros inoxidables incluyen la microscopía de fuerza atómica y corrientes de Eddy. Yanliang y colaboradores [18] aplicaron microscopía de fuerza atómica para identificar la sensibilidad en el acero AISI 304 tratada a 700°C por diferentes tiempos. Observaron que las imágenes de microscopía de fuerza atómica tenían mucha correlación respecto al grado de sensibilidad que se indujo en el acero ya que con esta técnica pueden cuantificar el ancho de los granos

atacados. Por otro lado Shaikhet y colaboradores [19] proponen ensayos no destructivos (corrientes de Eddy) como una herramienta para detectar sensibilidad en componentes que están en servicio. Recientemente Rahimi y colaboradores [20] utilizaron la técnica de difracción de electrones retro-dispersados (EBSD por sus siglas en inglés) para evaluar de forma cuantitativa el grado de sensibilidad en el acero inoxidable austenítico 304, comparada con la técnica DL-EPR. Esto particularmente en tiempos de sensibilidad cortos, donde la técnica DL-EPR no es tan efectiva.

2.4 El fenómeno de sensibilidad en la soldadura y zona afectada térmicamente

La sensibilización de aceros inoxidables austeníticos se puede introducir a través de tratamientos térmicos isotérmicos a diferentes temperaturas por diferentes tiempos. Sin embargo, muchos componentes y estructuras de acero inoxidable presentan gran susceptibilidad a la sensibilidad en las uniones soldadas. Lima y colaboradores [21] determinaron por medio de diferentes técnicas electroquímicas no destructivas la distancia de la zona de sensibilidad en un acero AISI 304, soldado. Por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica Localizada y la técnica de reactivación potenciodinámica de doble ciclo (LEIS y DL-EPR, por sus siglas en inglés) correlacionaron el comportamiento de los cambios en la microestructura de la ZAT. Utilizaron el proceso de soldadura con electrodo revestido, empleando dos condiciones de operación diferentes, en la primera utilizaron una corriente baja y velocidad de avance rápida, propiciando un bajo aporte térmico, mientras que en la segunda utilizaron una corriente y una velocidad de avance lenta. De acuerdo a lo establecido en la norma ASTM A262², no se encontró la presencia de sensibilidad en la micrografía de la primera condición, debido al bajo aporte térmico (Figura 8).

² Ver anexo II: Normas pp. 61

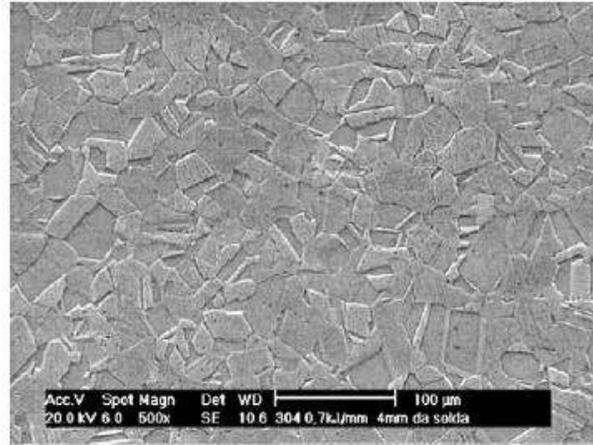


Figura 8.- Micrografía obtenida de SEM con bajo aporte térmico. No muestra signos de sensibilidad.

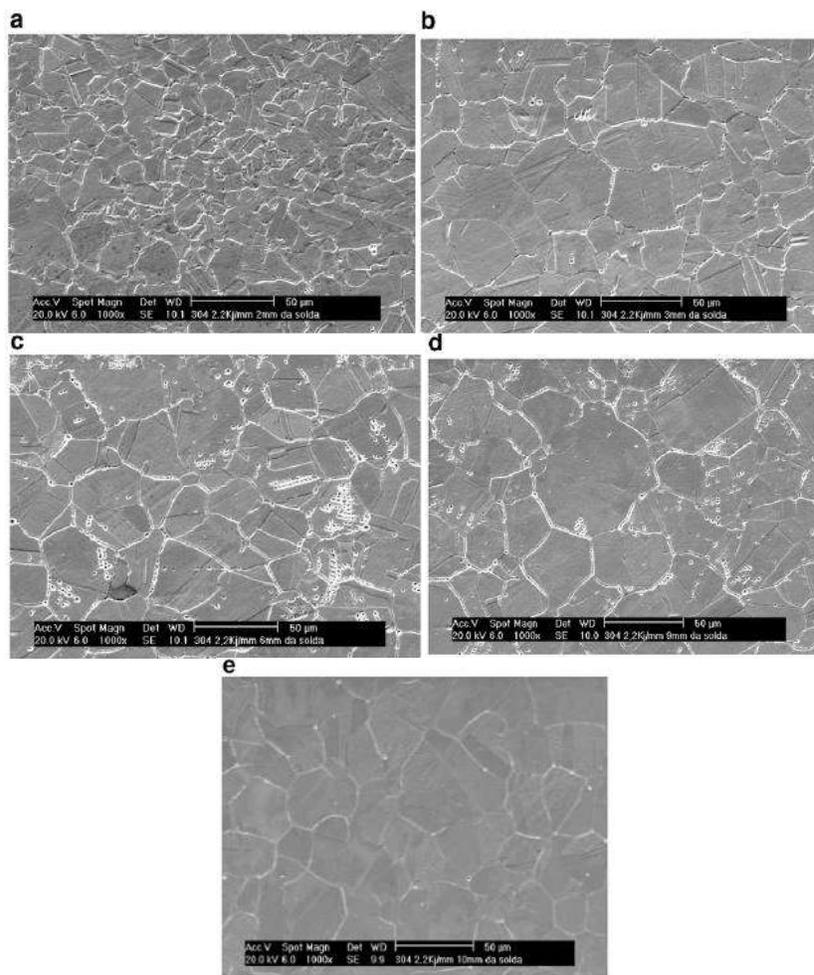


Figura 9.- Muestra la secuencia de sensibilidad en diferentes zonas adyacentes a la soldadura a) 2mm, b) 3mm, c) 6mm, d) 9mm y e) 10mm

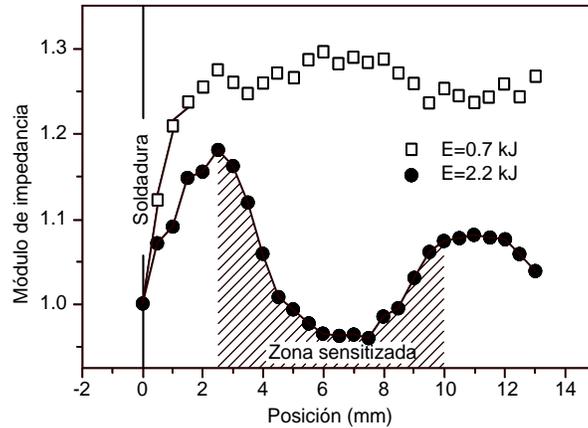


Figura 10.- Variación del módulo de impedancia con respecto a la distancia

Por otro lado la Figura 9 muestra los resultados que obtuvieron en la soldadura que se realizó con un mayor aporte térmico, en las cuales se puede apreciar que a medida que fueron tomando micrografías a diferentes distancias desde el cordón de soldadura, se ve la presencia del fenómeno de sensibilidad, en particular las micrografías c y d, esto se lo atribuyeron a la pérdida del contenido de cromo en los límites de grano. Las medidas del módulo de impedancia medido a 0.5 Hz a diferentes distancias permitió determinar la zona sensibilizada en la ZAT después de la soldadura como se muestra en la figura 10.

De igual manera, Luz y colaboradores [6] utilizaron también la técnica DL-EPR para determinar la sensibilidad después de la soldadura en diferentes regiones de la zona afectada térmicamente en las aleaciones AISI 304, 304L, y 316L. Utilizaron diferentes variables de soldadura durante la unión (corriente, voltaje, velocidad de soldadura) en el proceso de soldadura TIG, para determinar la sensibilidad de la técnica respecto a la afectación en la ZAT. Observaron que la influencia de los elementos de aleación como Mo, N y bajo contenido de C en las aleaciones 304L y 316L era notable, mostraron mejor comportamiento electroquímico para diferentes intensidades de aporte térmico que utilizaron. Sin embargo, para la aleación 304 observaron que el mayor contenido de C en la matriz, hace que este forme mayor cantidad de carburos y por ende muestre menor resistencia a la corrosión.

La sensibilidad también se presenta en la piletta de soldadura después de largos períodos de exposición a temperaturas de servicio ($\leq 300^{\circ}\text{C}$). La microestructura

final, es dependiente del níquel y cromo equivalentes. Obteniendo una microestructura final de fase completamente austenítica, ferrita dentro de dendritas austeníticas, tipo esqueleto y/o listón o una estructura netamente ferrítica [1]. La presencia de ferrita-delta conlleva a un ataque de corrosión preferencial en el metal de la soldadura en ciertos ambientes. El envejecimiento de los depósitos de soldadura por exposición a elevadas temperaturas de servicio induce la formación de precipitados complejos, transformando la ferrita delta en fase σ , carburos, fase Chi, etc. Lo cual puede hacer que el acero sea susceptible a la corrosión localizada [22].

Parvathavarthini y colaboradores [23] estudiaron el comportamiento de sensibilidad sobre la soldadura de los aceros inoxidable 316N y 316L después de haber realizado ciclos térmicos de recocido. Realizaron las uniones con el proceso de soldadura con electrodo revestido en placas utilizando diferentes aportes térmicos. Además se trataron térmicamente las uniones en un rango de temperatura de 500 a 850 °C en periodos de 20 minutos a 20 hrs, para poder determinar el diagrama de Temperatura-Tiempo-Sensibilidad (TTS) de este material específicamente.

La figura 11 muestra el diagrama que obtuvieron después de haber atacado sus muestras de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM A262².

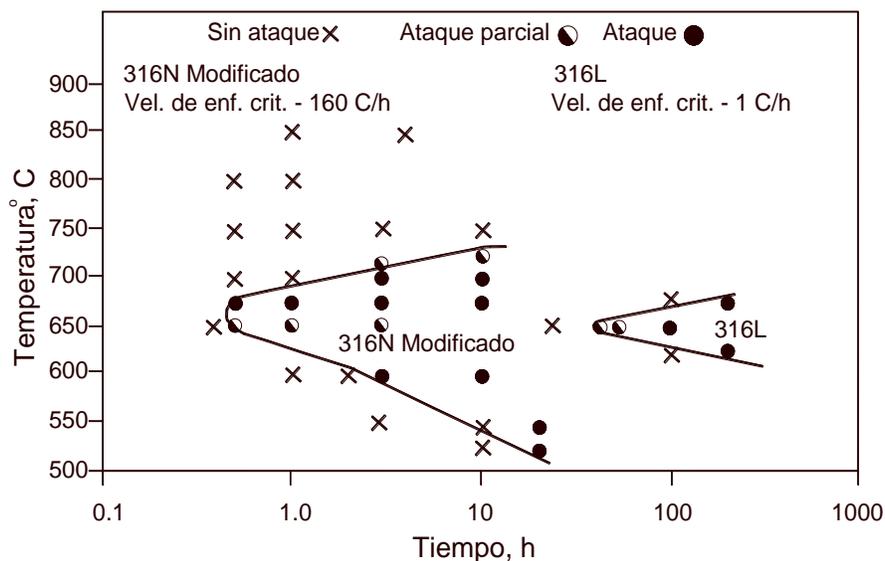


Figura 11.- Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensitización para las aleaciones 316N y 316L

Estos autores observaron que la aleación 316L en comparación con la aleación 316N necesita de un tiempo mayor para presentar el fenómeno de sensibilidad; pero no así para la temperatura. En cada aleación se determinó la velocidad crítica de enfriamiento. Para el acero 316N se determinó una velocidad de 160 °C/h y para el acero 316L fue de 1 °C/h, con el fin de determinar donde no se da la sensibilidad del material.

Se caracterizaron microestructuralmente, después de someterlas a tratamientos térmicos, cada uno de las aleaciones. La figura 12 muestra las microestructuras que se obtuvieron en el acero 316N después de ser soldada.

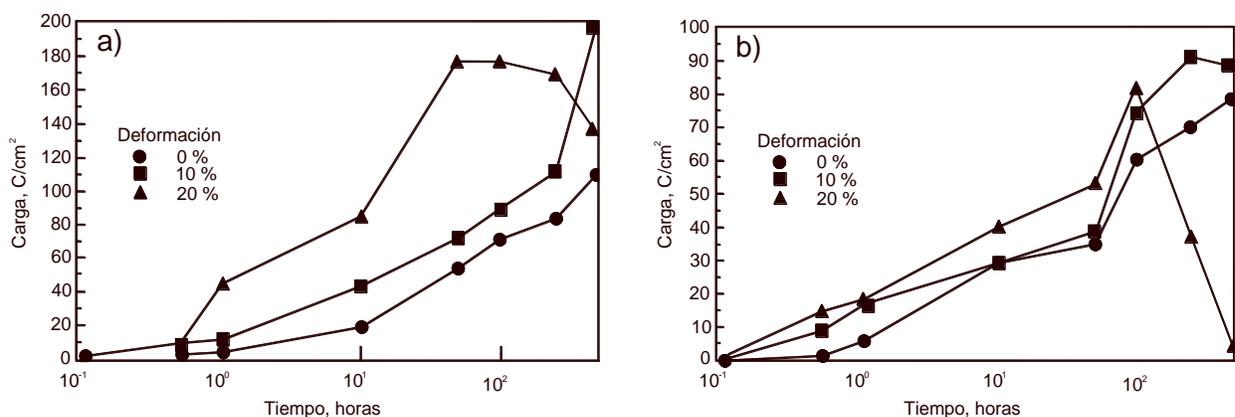


Figura 12.- Diferentes grados de sensibilización mostrando el efecto de la deformación y diferentes tamaños de grano a) 150µm, b) 40µm

Se observó que después de la soldadura se presentaba la microestructura de ferrita delta con morfología vermicular, las muestras que se trataron por 10h a 525 °C también presentaron microestructura de ferrita delta, además de la presencia de carburos en los límites de grano, finalmente las muestras que se sometieron por períodos de 15 h, mostraron la formación de precipitados del tipo $M_{23}C_6$

García y colaboradores [24] estudiaron el comportamiento de la corrosión por picaduras tanto en la piqueta de soldadura como en la ZAT en aceros AISI 304 y 316L a 750 °C después de la soldadura y a diferentes tiempos, observaron que entre la piqueta de soldadura y la zona afectada térmicamente existe una zona interdendrítica la cual puede ser afectada preferencialmente.

Lee y colaboradores [25] analizaron la soldadura AISI 304L respecto a la corrosión por picaduras, variando la relación Cr/Ni equivalente en el depósito de la soldadura con el proceso de gas de protección y electro con núcleo fundente. Enfatizando sobre el contenido de ferrita delta permisible en la soldadura para prevenir agrietamiento en caliente y la corrosión localizada, debido a que en espesores considerables durante pasos de la soldadura subsecuentes, las inhomogeneidades en la microestructura pueden ser sitios de preferencia en el rompimiento de la capa pasiva teniendo en consecuencia corrosión localizada

CAPITULO III: Desarrollo experimental

3.1.- Realización de la soldadura

En la realización de la soldadura con el proceso de electrodo metálico consumible y gas de protección (GMAW por sus siglas en ingles) se utilizó el acero inoxidable austenítico 304 con un espesor de 12.5 milímetros y cuya composición química se ilustra en la tabla 1, así como la composición química del electrodo el cual fue un ER308L-Si, y su composición química se ilustra en la misma tabla.

Tabla 1.- Composición química del material base y su composición nominal

Materiales		Composición química de los materiales utilizados en wt%							
		C	Mn	Si	P	S	Ni	Mo	Cr
Material base	AISI 304	.046	1.54	0.34	0.3	0.01	8.32	-----	18.32
Electrodo	ER308LSi	0.03	1.5	0.75	0.3	0.3	12.5	0.75	23

Las dimensiones de las placas soldadas y el diseño de unión se ilustran en la figura 13, así como la forma de aplicar el campo magnético perpendicular a la dirección de la soldadura se ilustra en la figura 14 y las variables operativas para los cordones de soldadura con la aplicación del campo magnético perpendicular y opuesto y también para el cordón de soldadura aplicado en forma tradicional se muestran en la tabla 2. El gas de protección utilizado fue una mezcla de 98% Argón más 2% de Oxígeno. La intensidad del campo magnético utilizada fue de 3 mT (mili Teslas), la cual fue medida con un Gaussímetro de capacidad 0-20 mT.

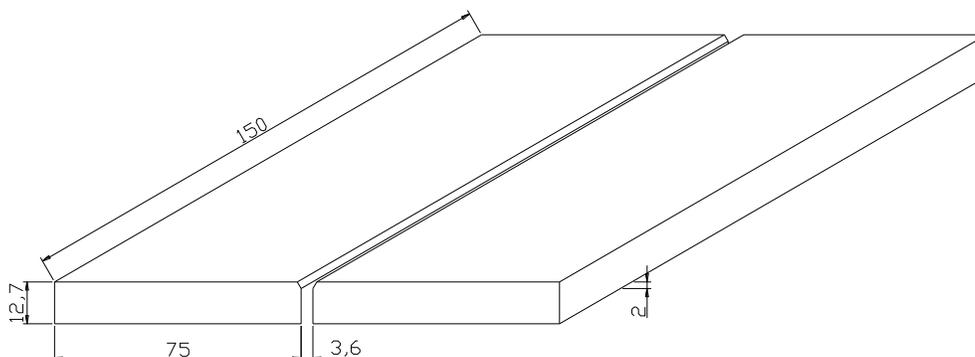


Figura 13.- Representa el diseño de la unión y las dimensiones de las placas soldadas

Tabla 2.- Variables operativas utilizadas en la soldadura del acero inoxidable austenítico 304

Probeta	Voltaje	Amperaje (A)	V. alimentación del electrodo (cm/s)	V. de avance (mm/s)	Dirección del campo magnético opuesto	Preparación de unión
1	25.5	423	17	2.25	Sin campo	V simple en parte superior
2	25.3	414	17	2.25	Perpendicular al cordón	V simple superior
3	25.4	425	17	2.25	Paralelo al cordón	A tope

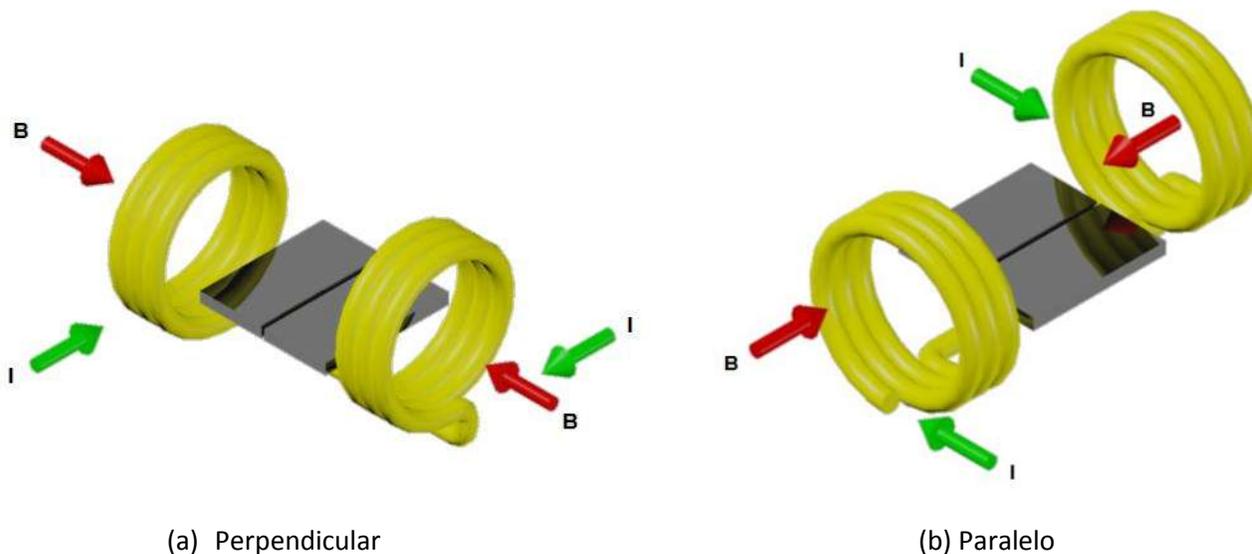


Figura 14.- Esquematiza la forma de aplicar el campo magnético durante la soldadura de una sola pasada del acero inoxidable austenítico 304.

3.2.- Caracterización macro y micro estructural de las soldaduras realizadas.

Una vez realizadas las soldaduras se realizaron cortes transversales de los cordones de soldadura para realizar la caracterización microestructural, realizando primero un desbaste estándar de las probetas utilizando papel de carburo de silicio de diferente granulometría, para realizar un pulido fino utilizando pasta de diamante de 6 y 3 μm , posteriormente las probetas fueron sometidas a un ataque químico en una solución de 2.1% HCl + 0.7% HNO₃ + 97.2% HCOOL*, para revelar la macro y microestructura y poder ser observada en un banco metalográfico marca **NIKON** con capacidad de 50, 100, 200, 500 y 1000 magnificaciones.

3.3.- Análisis por Difracción de rayos X.

Una vez determinadas la zona de estudio, se analizaron las muestras por medio de difracción de rayos X a cada una de las muestras a una distancia de 3 milímetros de la línea de fusión. El análisis se realizó en un difractómetro marca SIEMS modelo D5000 con radiación CuK ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), realizando barridos para 2θ de 3° a 130° , con pasos de 0.02° y tiempo entre pasos de 0.6 segundos.

La figura 15 muestra el esquema de cómo se cortaron las probetas para la caracterización mediante la difracción de rayos X, las cuales también fueron utilizadas en la caracterización electroquímica correspondiente.

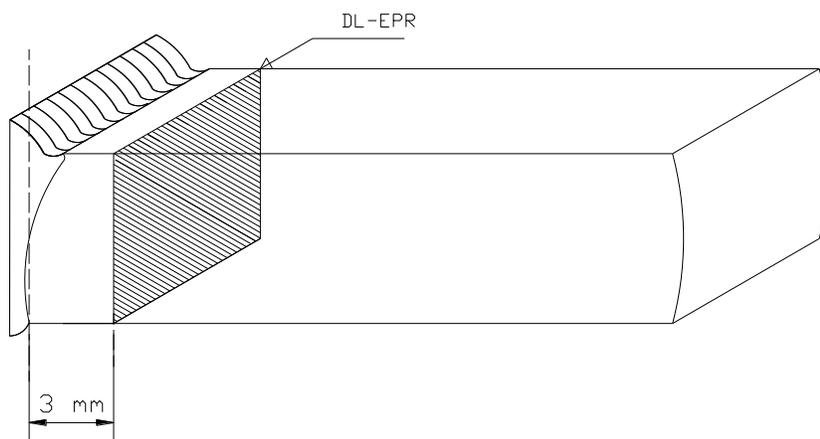


Figura 15.- En donde se muestra la distancia a la cual fueron cortadas la probetas tanto para la caracterización por difracción de rayos X, así como para su caracterización electroquímica

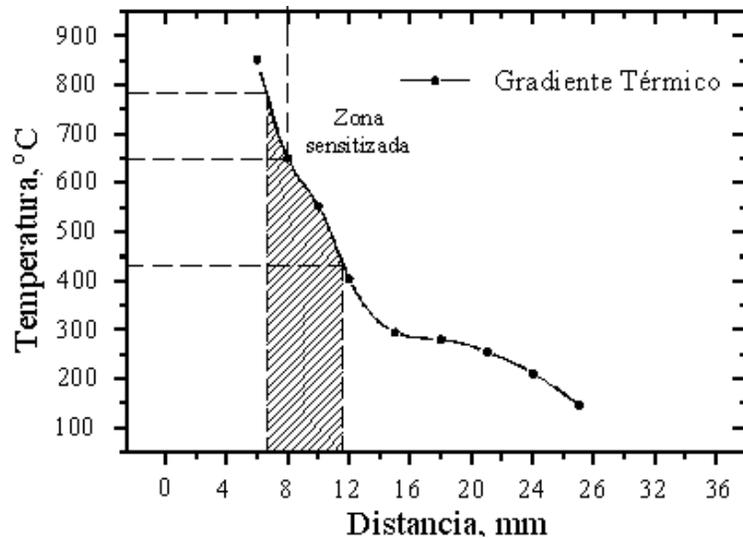


Figura 16.- Ilustra la temperatura determinada a 3 milímetros de la línea de fusión en la soldadura del acero inoxidable austenítico 304

Se utilizó el software OriginPro versión 8.6, para graficar los resultados de la caracterización mediante difracción de Rayos X.

3.4.- Polarización potencio dinámica de reactivación de doble ciclo

Cada una de las muestras tomadas para diferentes condiciones se ensayó electroquímicamente con la técnica de polarización potenciodinámica de reactivación de doble ciclo (DL-EPR). Se empleó una solución de 0.5M de H_2SO_4 +0.01 KSCN como electrolito a temperatura ambiente, la cual está estandarizada por la norma ASTM G108, para determinar el grado de sensibilidad de los aceros inoxidables austeníticos en la ZAT después del proceso de soldadura por fusión y solidificación, la figura 17 muestra el arreglo de la celda electroquímica utilizada.

Las probetas fueron encapsuladas en resina epoxica y lijadas con papel de carburo de silicio de granulometría 1500 antes de realizar el pulido. Posteriormente se pulieron con pasta de diamante de 6 micras antes de cada prueba. Se polarizaron anódicamente (activación) a una velocidad de 100 mV/min. Partiendo del potencial

de corrosión E_{corr} hasta un potencial de +500mV y de ahí la reactivación hasta llegar nuevamente al potencial de corrosión.

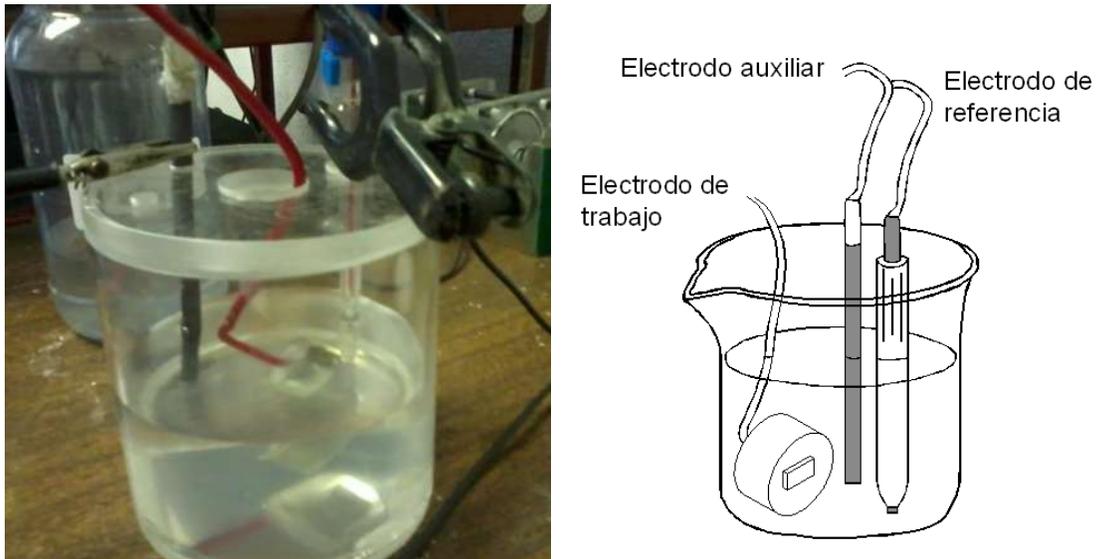


Figura 17.- Celda electroquímica en la técnica de curvas de reactivación potenciodinámicas de doble ciclo.

Los resultados se representan gráficamente como curvas E vs I de las cuales se determino el grado de sensibilidad como I_r/I_a para cada condición [15]. Se utilizo un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia, una barra de grafito como electrodo auxiliar y las muestras de acero inoxidable fueron utilizadas como electrodo de trabajo conformando una celda electroquímica convencional. Todos los ensayos se realizaron en un potenciostato/galvanostato, marca Solarton instruments SI 1280 B. El equipo fue manipulado con el software CorrWare. Todos los resultados fueron graficadas respecto al electrodo de calomel. Las pruebas se realizaron por duplicado para corroborar la reproductibilidad de los resultados.

3.5.- Análisis por medio de Microscopía Óptica, y microscopía Electrónica de Barrido.

Las muestras del metal base, y la ZAT de las probetas con las 3 condiciones de soldadura que se evaluaron con la técnica de reactivación potenciodinámica de doble ciclo y resistencia a la polarización se observaron y analizaron en el microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido, marca JEOL JSM-6400 en el modo de operación de electrones secundarios. Con magnificaciones desde 50 hasta 1000 y desde 50 hasta 2000 y 4000 magnificaciones respectivamente.

CAPÍTULO IV: Análisis y discusión de resultados

4.1.- Análisis micro y macroestructural

La Figura 18 muestra el tipo de micro estructura del acero AISI 304 tal y como se recibió del proveedor, en donde se puede observar la fase austenítica característica de este tipo de materiales, así como pequeños listones de la fase ferrítica en forma transversal.

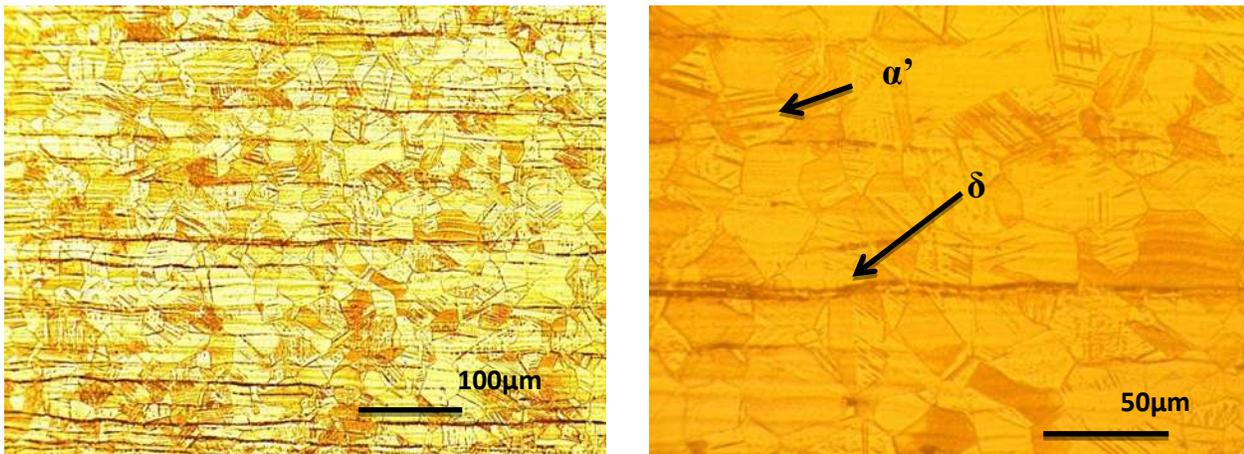


Figura 18.- Muestra la microestructura del acero inoxidable austenítico 304.

La figura 19 ilustra los perfiles de los cordones de soldadura de las tres condiciones realizadas en el presente proyecto de tesis, en donde se puede observar la forma y morfología de los cordones de soldadura transversales a la dirección de las soldaduras depositadas en una sola pasada, en donde se puede observar que las 3 condiciones presentan una morfología casi uniforme en todo lo que es la penetración y ancho de los cordones de soldadura, mostrando primeramente el perfil de la soldadura depositada sin la aplicación de campo magnético, ver figura 19a, mientras que la figura 19b y 19c corresponden a los perfiles de las soldaduras con aplicación de campo magnético perpendicular a la dirección de la soldadura y campo magnético perpendicular y paralelo a la dirección de la soldadura respectivamente.

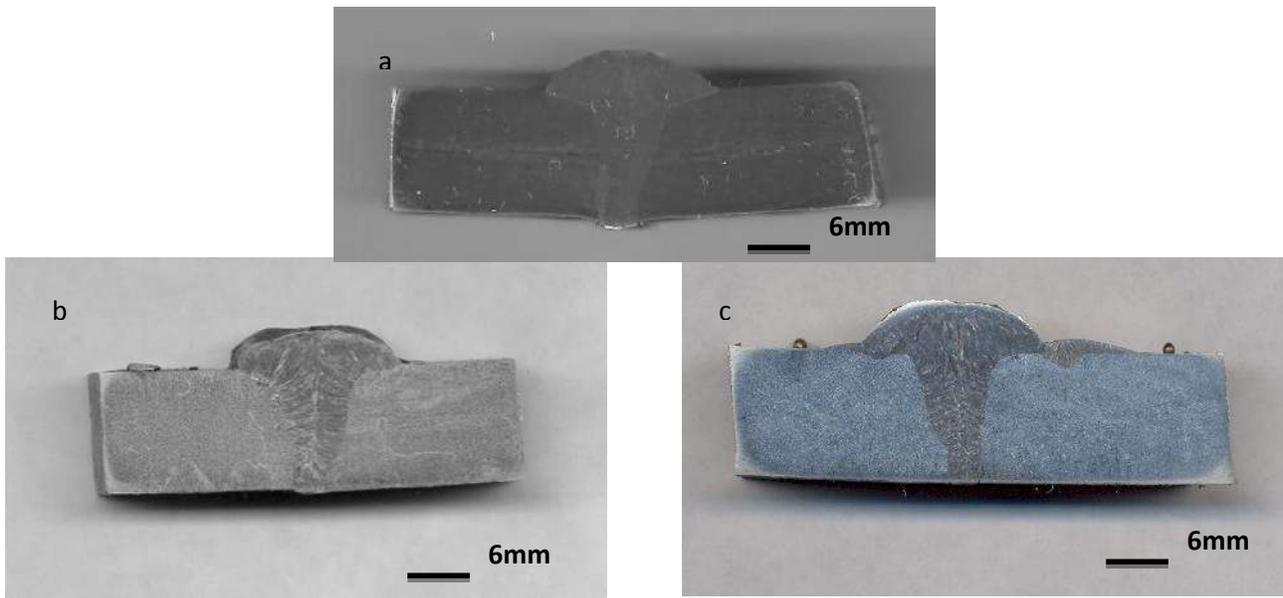


Figura 19.- Muestra los perfiles de soldadura de los 3 cordones depositados en una sola pasada, a) Sin la aplicación del campo magnético, b) Campo magnético perpendicular a la dirección del cordón de soldadura y c) campo magnético perpendicular y paralelo a la dirección de soldadura.

La figura 20 muestra las micrografías de la unión soldada realizada sin la presencia de campo magnético; en donde se puede observar el tipo de microestructura obtenida en la ZAT después del proceso de soldadura, notándose la presencia de martensita α' , así como una distribución casi puntual (salvo en la interfase donde forma pequeños listones) de la ferrita δ .

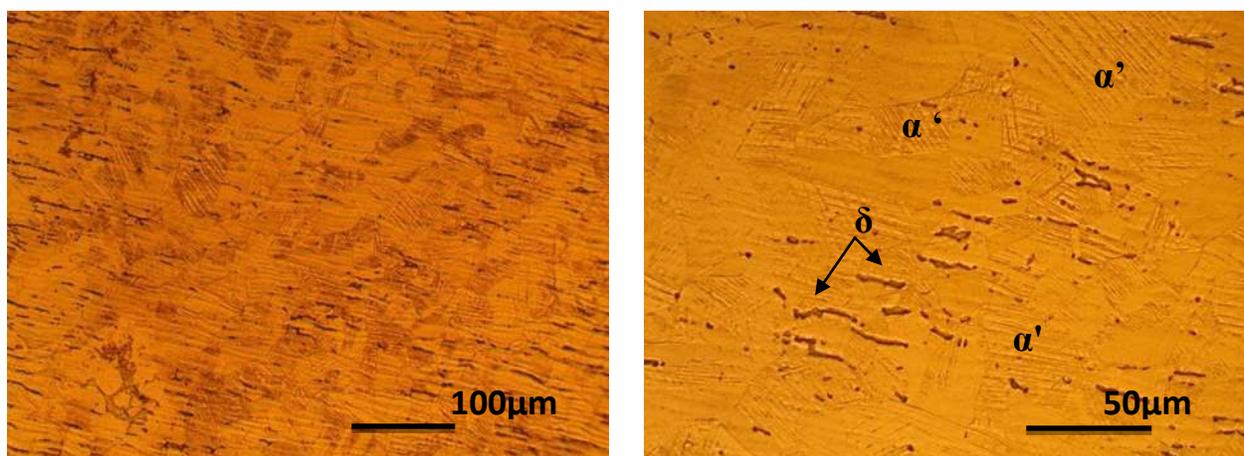


Figura 20.- Muestra la microestructura de la ZAT de la soldadura realizada sin campo magnético a 200X Y 500X.

La figura 21 ilustra la microestructura obtenida en la ZAT, interfase y centro del cordón de soldadura para un campo magnético perpendicular al arco eléctrico y a la dirección del cordón soldadura observándose en la ZAT una distribución de la ferrita δ puntual en algunas zonas y pequeños listones interrumpidos en otras partes, tal distribución es diferente a la que se presenta en forma de largos listones orientados de manera perpendicular a la dirección de laminación; además se tienen algunos granos que presentan martensita α' . Teóricamente dos campos magnéticos opuestos entre si se eliminan, sin embargo su efecto, aunque aún no se explica totalmente por qué, es visible. Al estar actuando ambos campos se produce una fuerza de rechazo entre uno y otro lo que podría ser la causa de que la ferrita δ interrumpa su crecimiento en forma de listones.

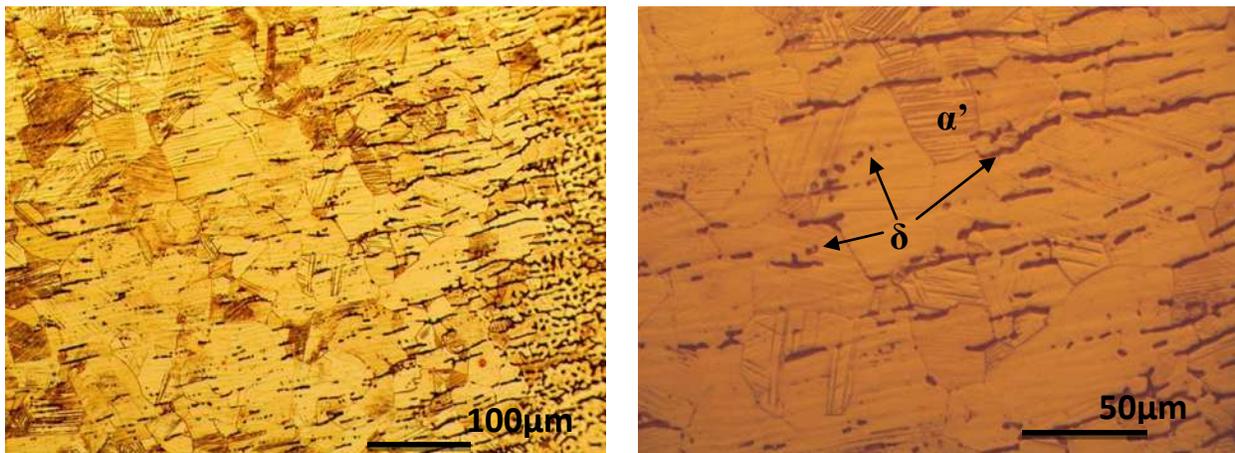


Figura 21.- Muestra la microestructura de la ZAT de la probeta 12 a 200X y 500X.

Por otra parte la distribución de ferrita y martensita en la ZAT de la figura 22 es similar a la obtenida en la figura 21, sin embargo, la clase de estructura ferrítica que se presenta en el cordón de soldadura es completamente diferente, ya que es del tipo esquelética, en agujas y alotrimórfica, estructuras que se esperan encontrar comúnmente en la zona del cordón de soldadura sin la presencia de un campo magnético externo; así mismo la ferrita se distribuye de manera muy diferente en la ZAT en comparación con las probetas que se soldaron en presencia de un campo magnético axial [7].

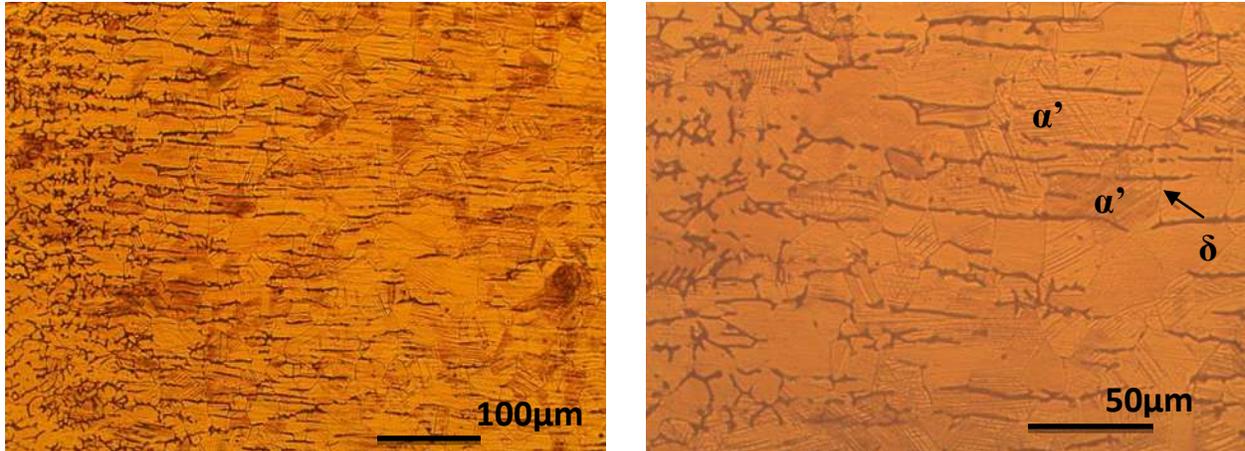


Figura 22. Muestra la microestructura de la ZAT del cordón de soldadura con campo magnético perpendicular y paralelo al cordón de soldadura 200X Y 500X.

4.2.- Análisis de los perfiles de microdureza

La figura 23 muestra los perfiles de microdureza de las probetas sin campo magnético (SCM), con campo magnético perpendicular y axial al cordón de soldadura (CCMPACS) y con campo magnético perpendicular al cordón de soldadura (CCMPCS), en donde se aprecia que su comportamiento es muy similar tanto en el cordón de soldadura y la ZAT, situación que se persigue en todo tipo de unión de materiales metálicos ya que si se obtiene este comportamiento no existe algún riesgo de que las soldaduras tengan en la ZAT problemas por fragilización durante el servicio, puesto que esta zona por lo normal es una zona que adquiere un incremento de microdureza lo que origina tal problema en las uniones soldadas al descender la temperatura de servicio. Es evidente un leve incremento de microdureza en el centro del cordón de soldadura identificado con CCMPACS.

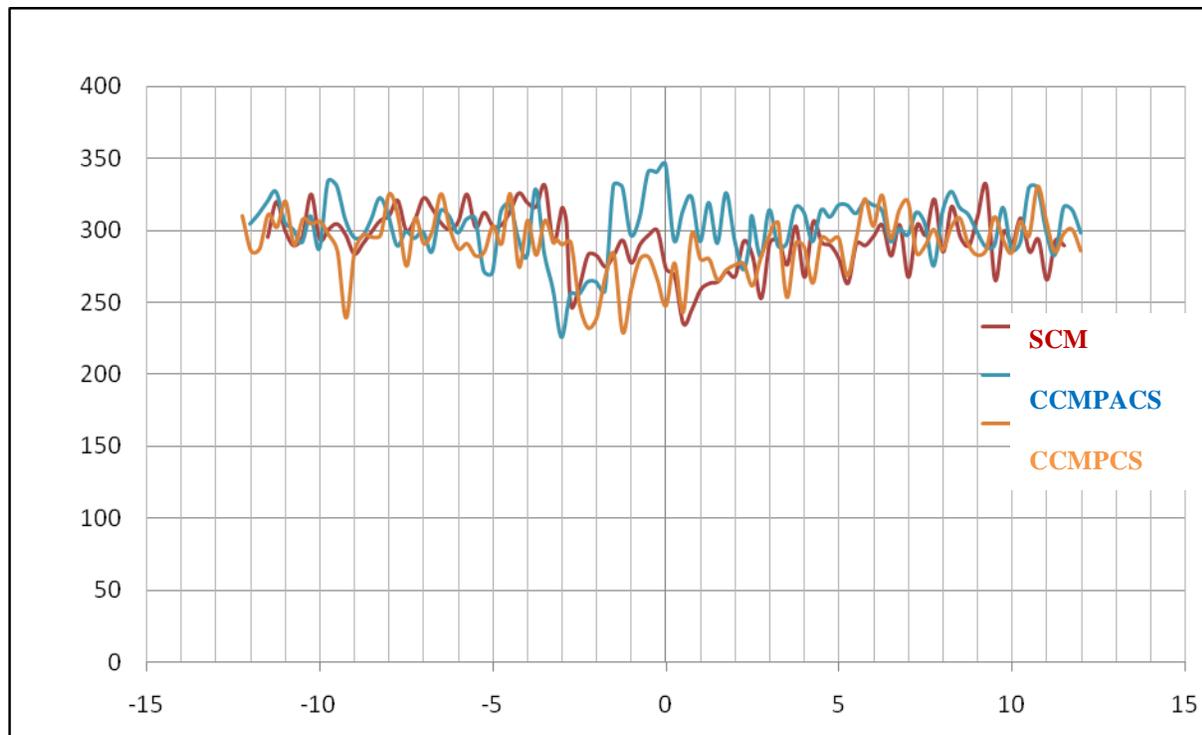
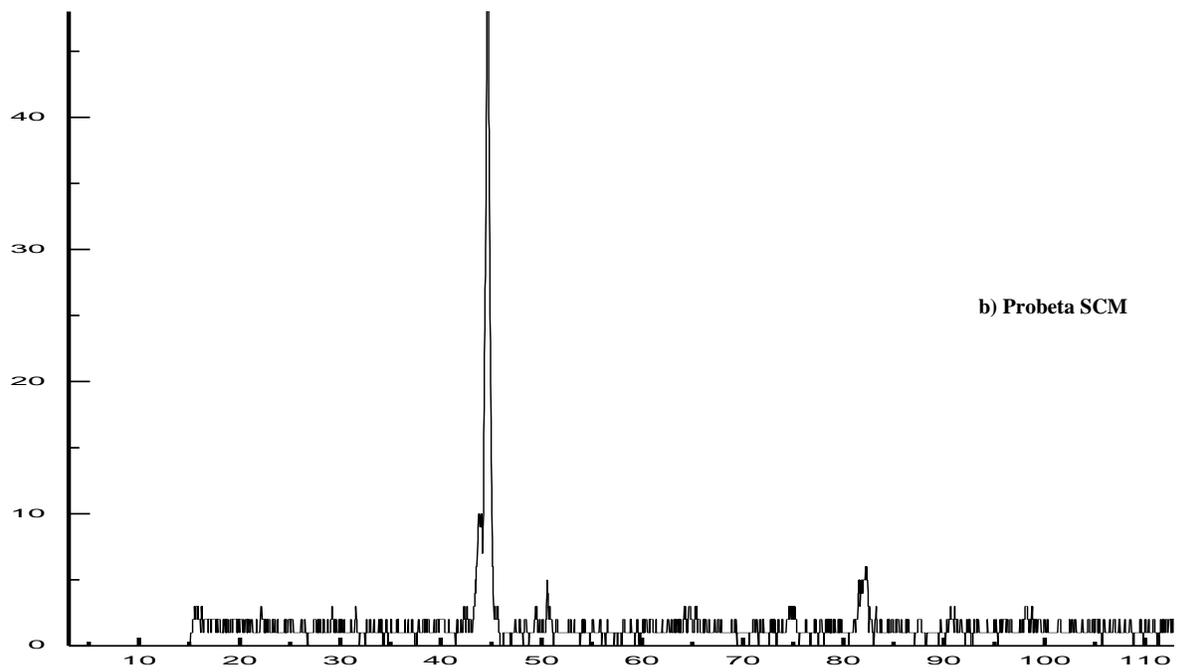
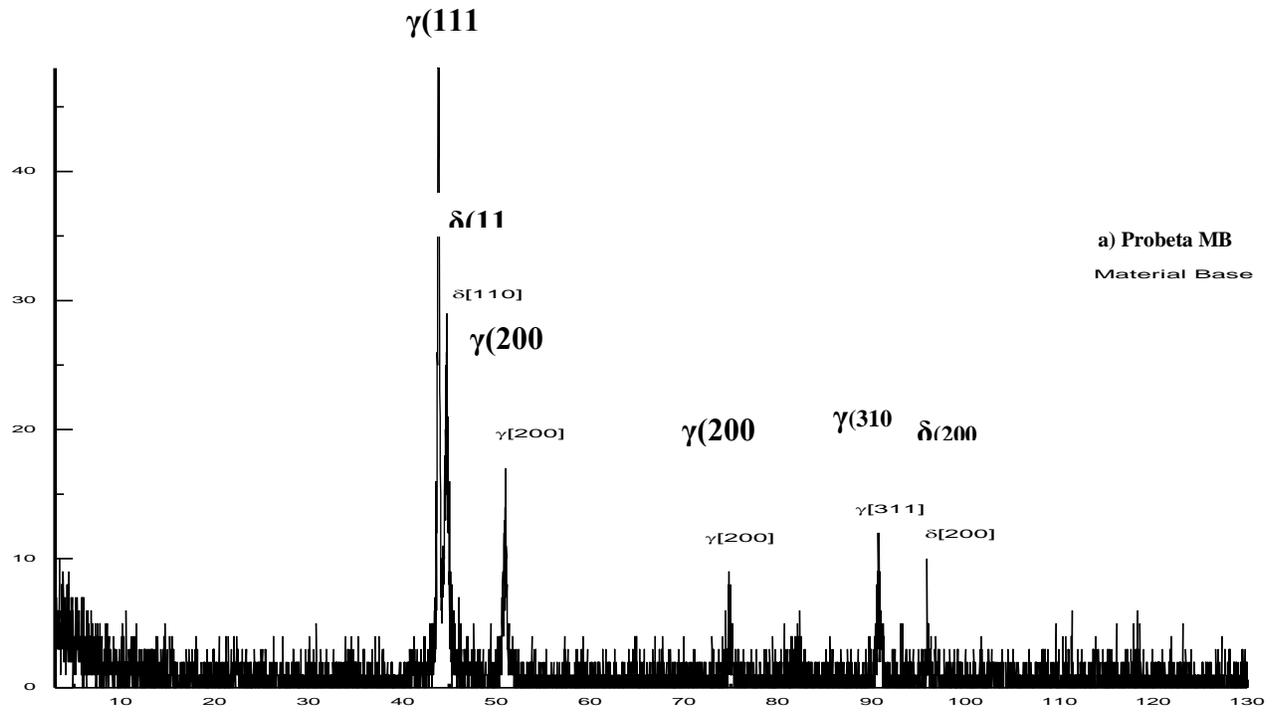


Figura 23.- perfiles de microdureza de la soldadura sin campo, con campo magnético perpendicular al cordón de soldadura y campo magnético perpendicular y axial al cordón de soldadura.

4.3.- Análisis de la difracción de rayos X en la ZAT

En la figura 24 se muestran los patrones de difracción de rayos X del metal base, así como de la zona afectada térmicamente, para las uniones realizadas en una sola pasada sin campo magnético y con las dos diferentes orientaciones de las líneas de flujo magnético opuestas entre sí en la dirección del cordón de soldadura y en forma perpendicular a la dirección del cordón de soldadura. Como se mencionó previamente, el material base utilizado en este proyecto contiene cierta cantidad de ferrita delta, la cual puede ser observada en el patrón obtenido de la figura 24a. En donde se aprecia que cuando este material es soldado el material sin la aplicación del campo magnético incrementa el contenido de la ferrita delta en la ZAT, reflejando la intensidad del pico mucho más intenso que cuando se aplica la orientación opuesta del campo magnético de 3 mT, aplicado durante la soldadura, en donde se puede observar que la mayor intensidad obtenida para las dos diferentes orientaciones es incrementada en la orientación correspondiente a la dirección del cordón de soldadura figura 24c.



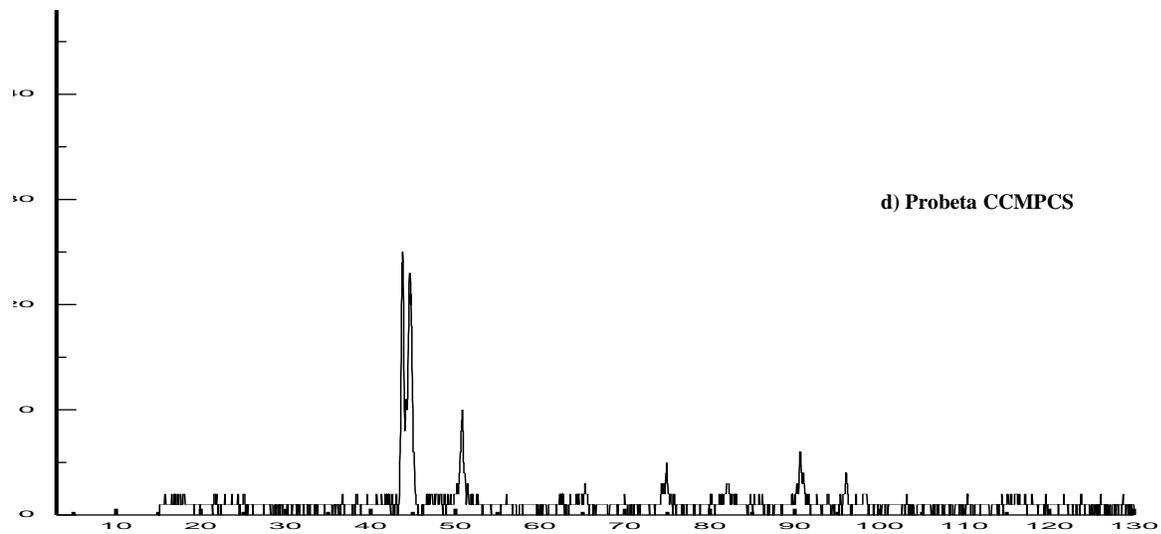
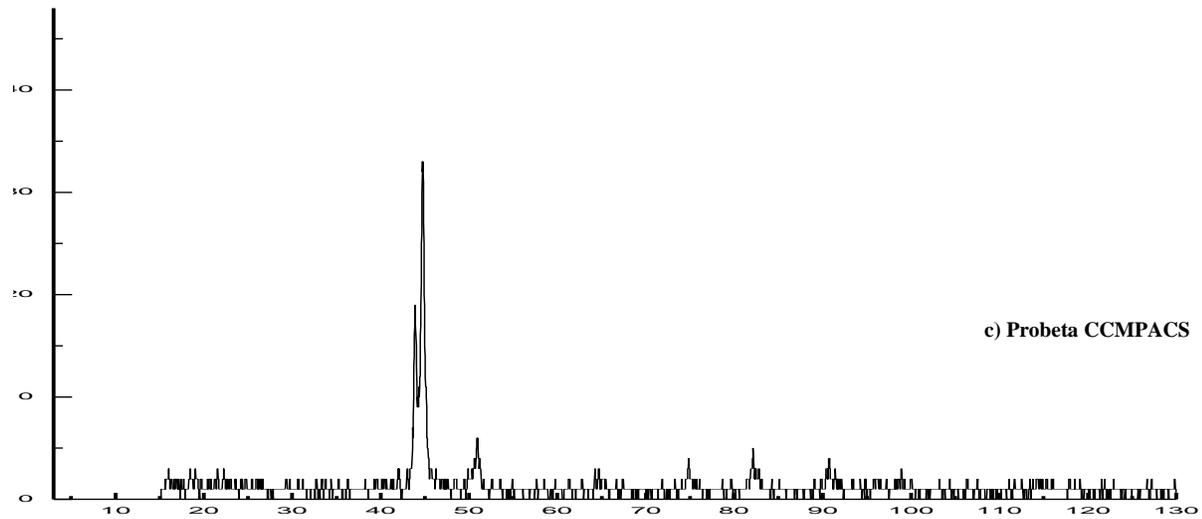


Figura 24.- Patrones de difracción de rayos X en el acero AISI 304 a) Metal base, b-c-d de 0 a 3 mT campo magnético opuesto perpendicular entre sí en dirección al cordón de soldadura y perpendicular a la dirección del cordón de soldadura.

El incremento en la intensidad del pico de la ferrita delta después de soldar sin la aplicación del campo magnético se debe a un reordenamiento de la ferrita delta y se ha reportado que con la aplicación de campos magnéticos se puede inducir la transformación en estado sólido/sólido, tal como lo observaron Hao y colaboradores [26], quienes reportan que la aplicación de un campo magnético

puede favorecer la precipitación de la ferrita en una aleación hierro con 0.4% de carbono. Sometiendo las muestras a una temperatura de 785 °C por diferentes tiempos de permanencia bajo la acción de un campo magnético, observando que al aplicar dicho campo magnético se incrementa el contenido de ferrita debido a que este modifica la temperatura de Curie acelerando su precipitación.

Por otra parte, es importante señalar que la aplicación de las líneas de flujo de un campo magnético opuesto entre sí teóricamente elimina el magnetismo remanente, pero que durante su aplicación en la soldadura provoca la precipitación de la fase ferrita delta en forma distribuida de pequeños listones y puntos tanto en los límites de grano como en la matriz de estos, en menor proporción tal como lo muestran las intensidades de los difractogramas obtenidos respecto a la zona afectada térmicamente del material soldado sin la aplicación del campo magnético durante la soldadura.

4.4 Comportamiento electroquímico

Después de haber analizado los perfiles de microdureza tanto, en la soldadura sin campo magnético, como en las uniones soldadas con las orientaciones del campo magnético opuestas de las líneas de flujo magnético tanto en el sentido axial a la dirección del cordón de soldadura como en forma perpendicular a la dirección del cordón de soldadura, así como haber caracterizado la microestructura de la zona afectada térmicamente en función de la orientación de las líneas de campo magnético opuestas mediante microscopía óptica, se realizó la caracterización electroquímica tanto del material base, como de la ZAT de los cordones de soldadura depositados en una sola pasada, a las condiciones mencionadas.

4.4.1 Polarización potenciodinámica de doble ciclo

En la figura 25 se muestra la curva potenciodinámica de doble ciclo realizada en el material base tal y como se adquirió.

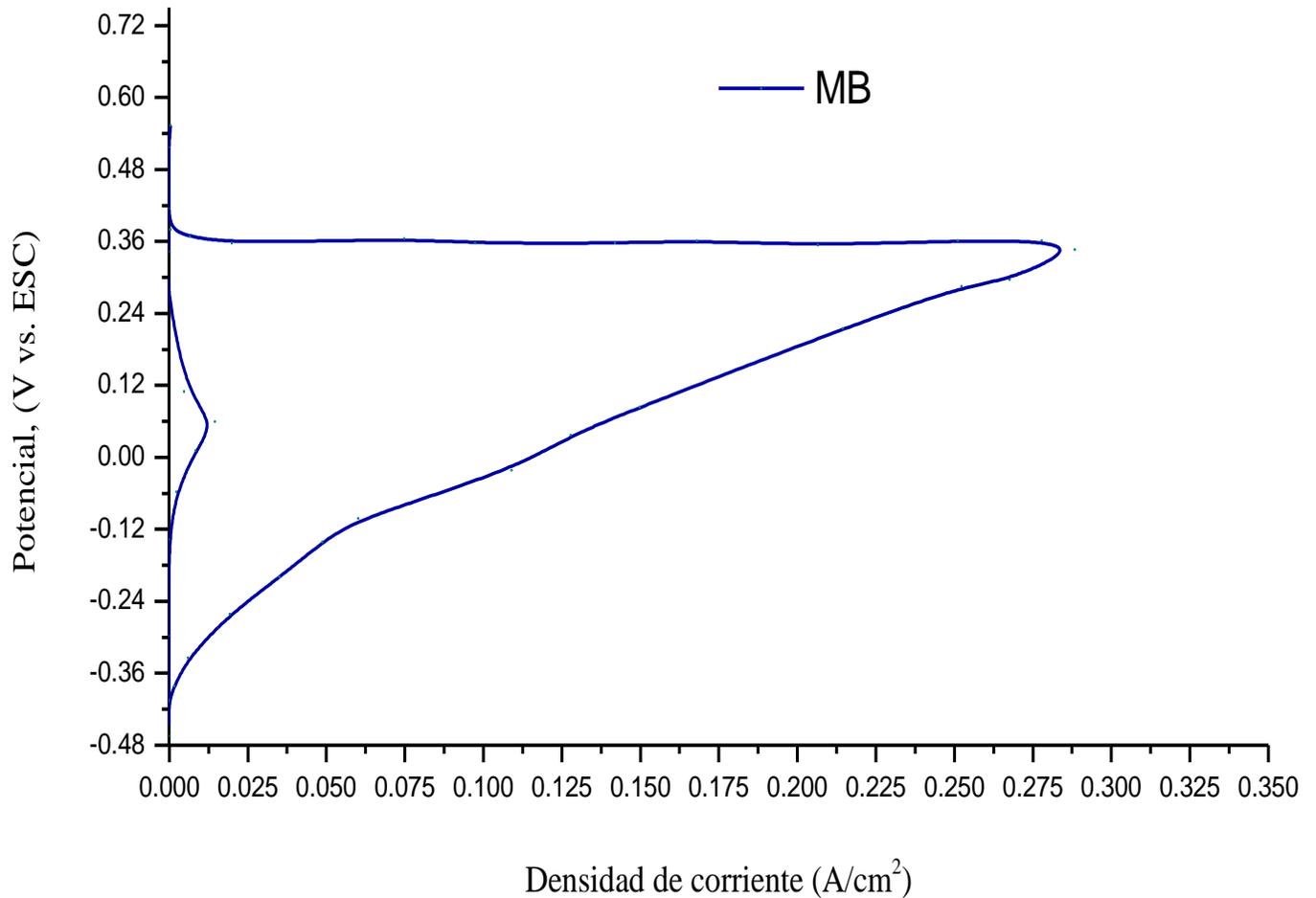


Figura 25.- Curva de polarización potenciodinámica de doble ciclo del acero AISI 304

En primera instancia el material base no debería de presenta cierto grado de sensibilidad, debido al proceso de fabricación. Sin embargo los ensayos realizados revelan que el material presenta un grado de sensibilidad, ya que el valor obtenido de la relación I_r / I_a es de 0.1384, dicho valor indica que el material fue atacado severamente al ser polarizado en el sentido de reactivación [11]. El hecho que el material de llegada se encuentre sensibilizado se le atribuye al proceso de fabricación al que fue sometido, por lo general todos los componentes que son usados para alguna aplicación pasan por algún proceso de conformado, puesto que como se observó el material puede tener la presencia de carburos de cromo los cuales presentan empobrecimiento en la interfase carburo matriz del grano [9].

Por otra parte en la figura 26 se muestran las curvas de reactivación potenciodinámicas de doble ciclo con las cuales se evaluó el grado de sensibilidad en la zona afectada térmicamente del acero inoxidable austenítico 304 que se soldó en una sola pasada con un campo magnético opuesto entre sí en dirección del cordón de soldadura, un campo magnético opuesto entre sí perpendicular al cordón de soldadura con una intensidad de 3 mT y el cordón de soldadura aplicado en una sola pasada sin la aplicación del campo magnético.

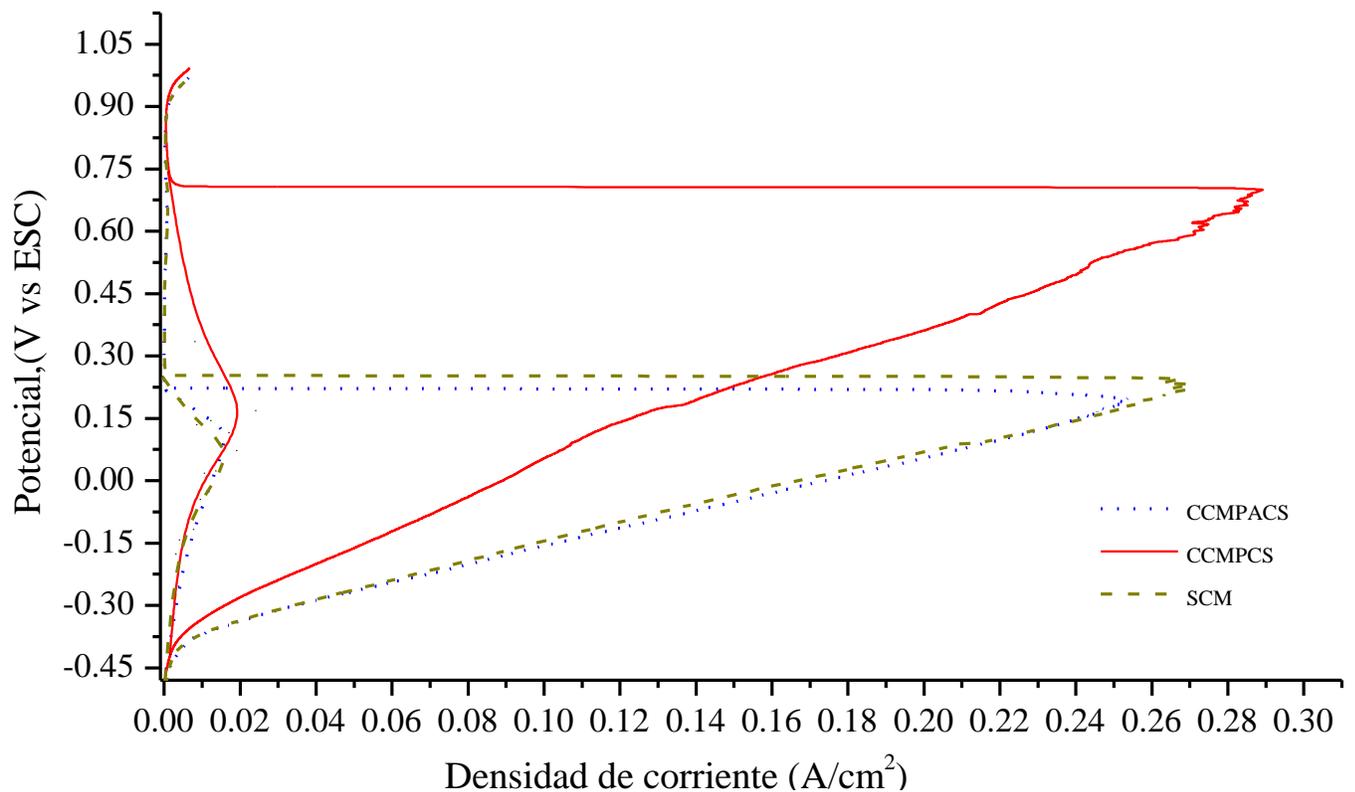


Figura 26.- Curva de polarización potenciodinámica de doble ciclo del acero AISI 304 campo magnético opuesto perpendicular entre sí en dirección al cordón de soldadura y perpendicular a la dirección del cordón de soldadura

Las curvas de reactivación fueron comparadas con la curva obtenida de la unión que se soldó en una sola pasada sin la presencia de campo magnético.

En la tabla 3 se muestran los valores del potencial de activación, corriente de activación potencial de reactivación y corriente de reactivación para cada una de las

diferentes intensidades de campo magnético y sin la aplicación de este. Cuando las curvas de polarización de las muestras soldadas con las dos diferentes intensidades opuestas de las líneas de flujo magnético son comparadas con la curva de la muestra que se soldó sin campo magnético curva de referencia, se puede observar que la densidad de corriente de activación es un poco mayor para la muestra de campo magnético perpendicular a la dirección del cordón de soldadura, lo que indica que la superficie en la zona afectada térmicamente analizada es más activa que la superficie de la zona afectada térmicamente analizada sin la aplicación de campo magnético, lo que indicaría que se presentará corrosión intergranular, pero una vez analizada mediante microscopía electrónica de barrido se observó un efecto diferente, lo cual se mostrara posteriormente y se realizará la justificación correspondiente. Por otro lado la muestra con el campo magnético opuesto en dirección del cordón de soldadura también presenta un valor que nos muestra que el material tiene cierto grado de sensibilidad, sin embargo, una vez analizada la superficie de las muestras ensayadas reflejan que no existe dicho grado de sensibilidad sino que presentan al igual que la muestra anterior un fenómeno de corrosión generalizado y que de igual forma posteriormente se presentaran los resultados observados mediante microscopía electrónica de barrido y su justificación correspondiente .

Tabla 3. Resultados obtenidos de las curvas potenciodinámicas de doble ciclo

Ensayo	i_r	i_a	i_r/i_a
Probeta CCM 11	0.0138	0.258	0.05348837
Probeta CCM 12	0.02578	0.2877	0.08960723
Probeta MB	0.04	0.289	0.1384083
Probeta SCM	0.0175	0.27056	0.06468066

4.4.2 Resultados del análisis DE MEB

En la figura 27 se puede apreciar el material base el cual presenta daño considerable ya que fue atacado localmente en sitios donde pudo existir la presencia de carburos de cromo y en la fase martensita dentro de la matriz de los granos como se muestra en las micrografías de esta figura, en donde se puede también apreciar que las picaduras son de forma fasetada, mostrando en su interior

las caras de los granos en forma hexagonal, así como pequeños vestigios de inclusiones no metálicas de sulfuro de hierro, cuyo microanálisis se muestra en el espectrograma de la figura 28, en donde se muestra la presencia de azufre, mientras que la mayoría de los otros elementos corresponden al material base, por otra parte el ataque de la matriz de los granos correspondiente a la formación de la martensita se ven perfectamente bien definidas las agujas correspondientes reveladas por el ataque que se puede denominar generalizado. Esto demuestra la veracidad de la técnica estandarizada por la norma ASTM G108, con la solución de 0.5M de $H_2SO_4 + 0.01M KSCN$, y a su vez también concuerda con lo reportado por Curier y colaboradores [7], quienes reportan que este tipo de morfología de corrosión se presenta cuando el material base viene sensibilizado debido al proceso de fabricación y la deformación en frío para darle el espesor requerido.

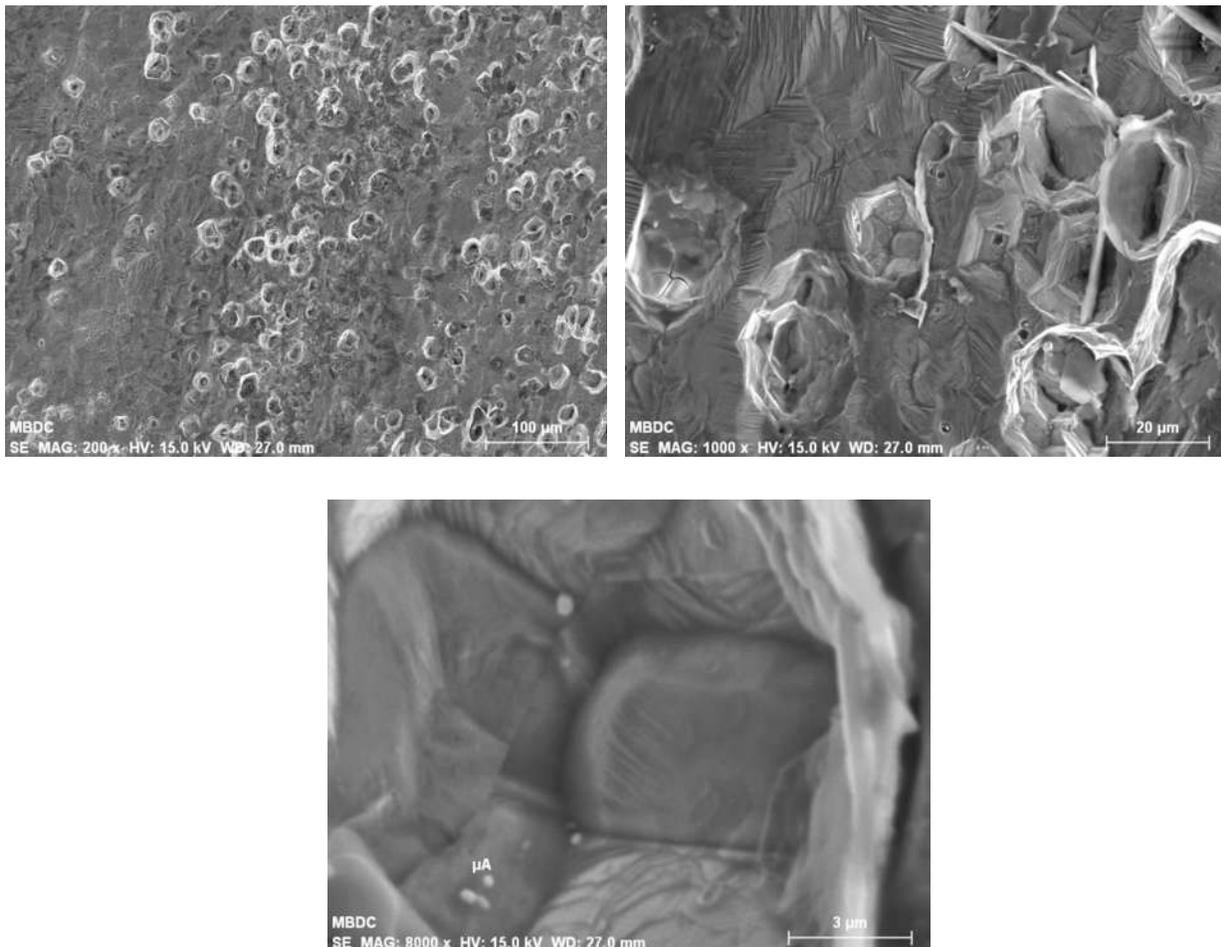


Fig.27.- Ilustra la morfología de la superficie del MB después del ensayo electroquímico CPDC.

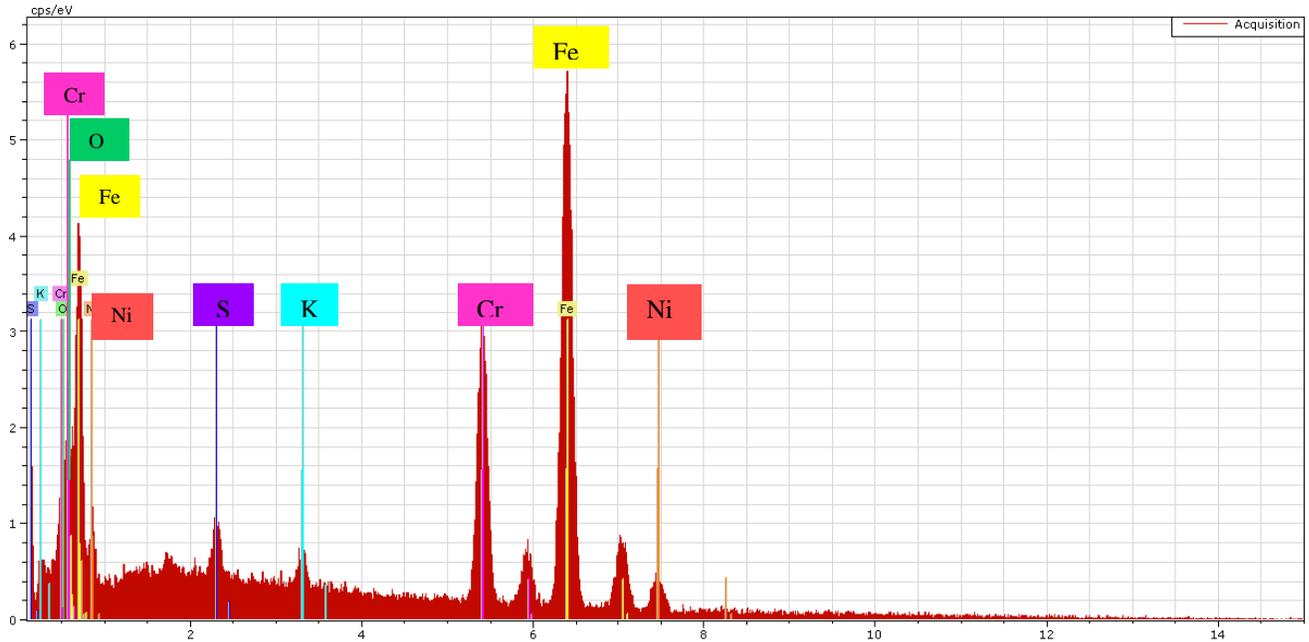


Figura 28.- Ilustra el espectrograma de los vestigios de las inclusiones no metálicas localizadas en el interior de las picaduras.

Así mismo la figura 29 muestra la morfología del ataque realizado durante el ensayo electroquímico de las curvas potenciodinámicas de doble ciclo en la zona afectada térmicamente a tres milímetros de la línea de fusión de la soldadura realizada sin la presencia de un campo magnético, en donde se puede observar que a pesar de que la relación de I_r/I_a da un valor de 0.064, (valor inferior al obtenido por el material base), pero que la morfología del ataque superficial es muy similar a la del material base después del ensayo electroquímico realizado. Esto se puede correlacionar al ciclo térmico experimentado durante la soldadura de una sola pasada en espesores de 12.57 mm., ya que como se estipula [27], el ciclo térmico de soldadura es el causante del fenómeno de sensibilidad en los aceros inoxidables austeníticos siempre y cuando el calor aportado sea lo suficientemente grande durante el proceso de soldadura.

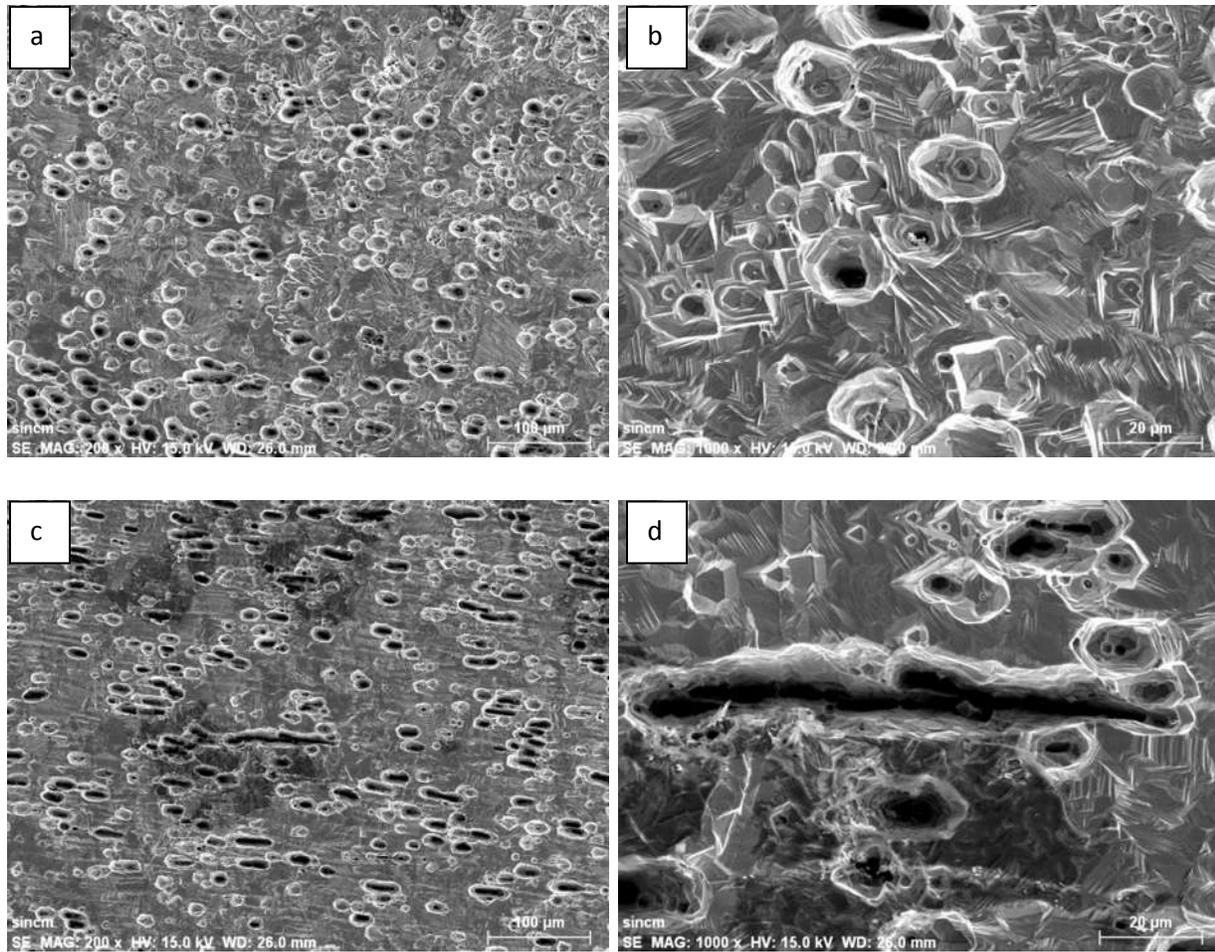


Figura 29.- Ilustra la morfología del ataque electroquímico a-b) orilla de la probeta y c-d) centro de la probeta.

También la figura 30 ilustra una picadura en el centro del grano de la superficie de la ZAT de la soldadura sin campo magnético en donde se muestra el mapeo correspondiente y a su vez en la figura 31 los picos del espectrograma del microanálisis realizado a la partícula encontrada en el centro de la picadura la cual debido a su concentración de elementos manifiesta ser un compuesto de carburo de vanadio, con empobrecimiento de cromo a su alrededor debido al ataque mostrado.

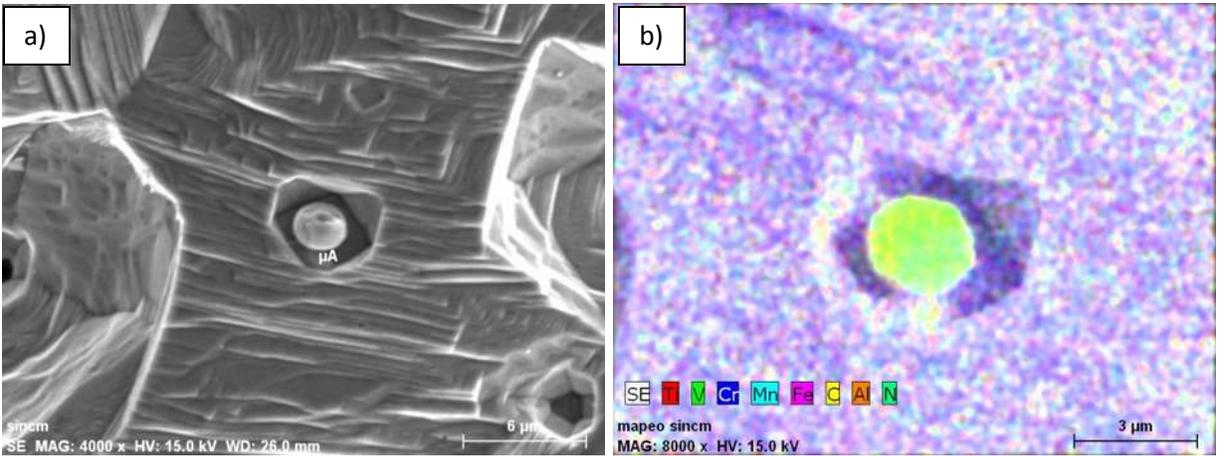


Figura 30.- Ilustra a) la forma de ataque de la superficie de la ZAT en el cordón de soldadura sin la aplicación de campo magnético y b) el mapeo de concentración de los elementos en la picadura

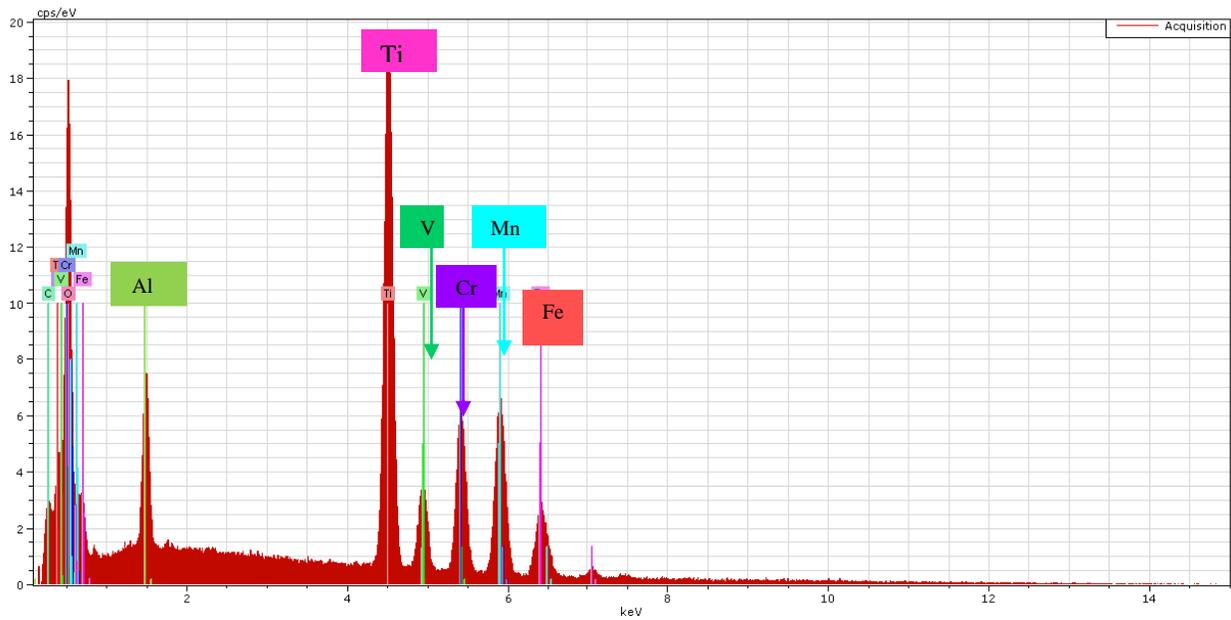


Figura 31.- Muestra la intensidad de los picos del microanálisis realizado al carburo de vanadio encontrado en el centro de la picadura.

La figura 32 ilustra la forma del ataque electroquímico realizado durante el trazado de las curvas de polarización potenciodinámicas de doble ciclo en la zona afectada térmicamente de la soldadura realizada en el acero AISI 304 en una sola pasada en espesores de 12.57 mm., utilizando un campo magnético opuesto de 3 mT en el sentido de la dirección de soldadura, en donde la relación de Ir/Ia da un valor de 0.053, que de acuerdo a la norma ASTM G108 está en el límite de inicio

del fenómeno de sensibilidad, pero de acuerdo a la morfología del ataque encontrado no presenta la misma morfología observada tanto en el material base como en la ZAT del cordón de soldadura sin la aplicación de campo magnético,

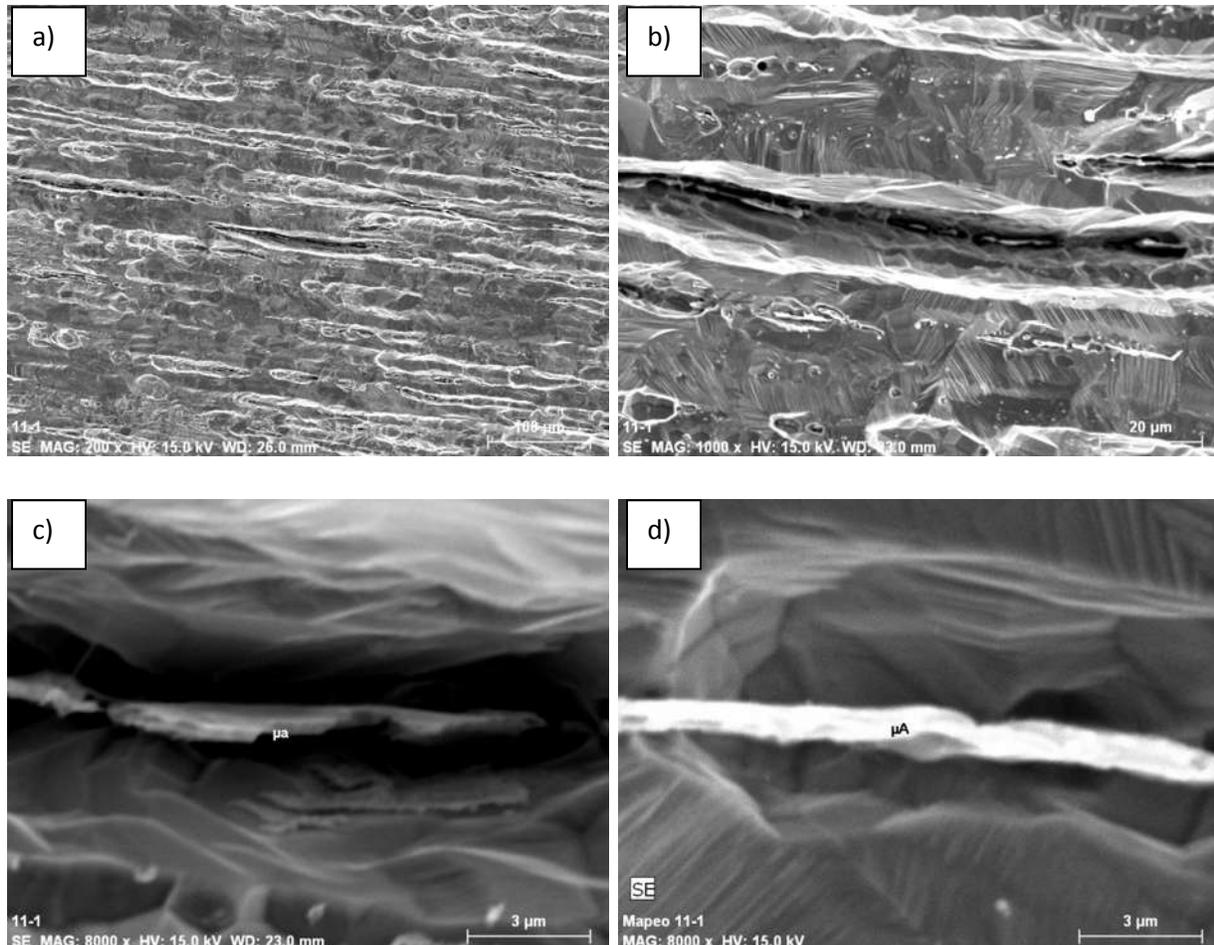


Figura 32.- Muestra la morfología de ataque de la ZAT del cordón de soldadura con aplicación de campo magnético opuesto en dirección del cordón de soldadura

donde se puede observar un ataque lineal paralelo al cordón de soldadura sin presentar ataque localizado como en el material base y ZAT del cordón de soldadura sin la aplicación del campo magnético, sino que estas líneas de ataque presentan en su parte central un compuesto con alto porcentaje de cromo sin la presencia del carbono, lo cual puede ser atribuido a la formación de algún compuesto como la fase σ o la fase χ , pero esta aseveración se realiza en función del porcentaje de cromo y hierro los cuales se muestran en la tabla 4 así como la intensidad de los picos del espectrograma correspondiente al microanálisis realizado en la partícula mostrada en la figura 32c-d. Para poder aseverar cuantitativamente lo anteriormente expresado será necesario realizar una

caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión, así como un análisis químico puntual y la determinación de la estructura cristalina del compuesto en trabajos posteriores.

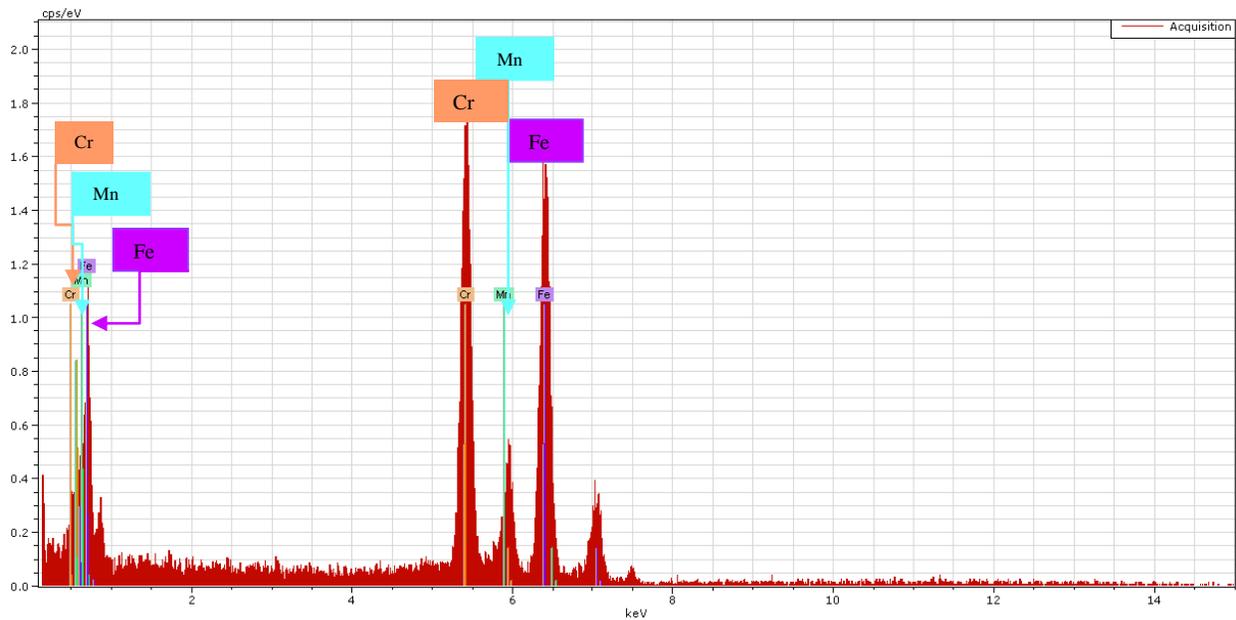


Figura 33.- Muestra el espectrograma del análisis químico realizado en la partícula de la figura 32c-d.

Tabla 4.- Muestra el porcentaje en peso cualitativamente de los elementos del compuesto de la figura 32c-d.

Element	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in %
Chromium	K-series	68.34892553	34.64159652	36.22745358	2.305243
Manganese	K-series	16.56961193	8.398051709	8.312191389	1.257143
Iron	K-series	112.3845097	56.96035177	55.46035504	3.640905
	Sum:	197.3030472	100	100	

Lo anterior se debe al efecto ocasionado por las líneas de flujo magnético opuesto que durante su aplicación al realizar la soldadura se van eliminando. Estas fuerzas de eliminación ocasionan la formación de este tipo de compuestos en la dirección del cordón de soldadura que ocasiona una disminución en la corrosión localizada, generada por el fenómeno de sensibilidad.

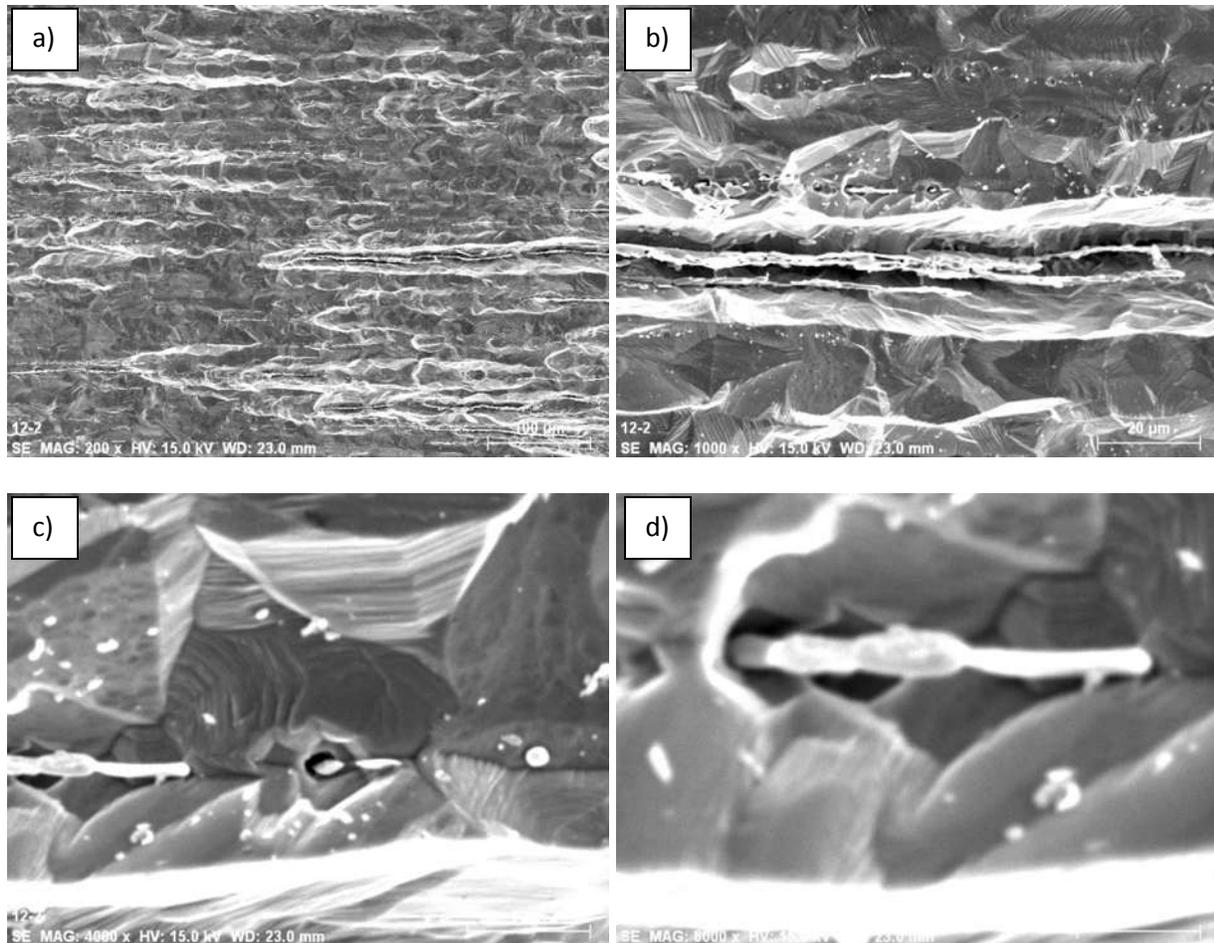


Figura 34.- Muestra la morfología del ataque electroquímico realizado durante el trazado de las curvas potenciodinámicas de doble ciclo en la ZAT de la soldadura con campo magnético opuesto en sentido perpendicular a la dirección del cordón de soldadura.

Por otra parte la figura 34 muestra la morfología del ataque superficial generado en la zona afectada térmicamente de la soldadura con campo magnético opuesto en sentido perpendicular a la dirección del cordón de soldadura donde se aprecia claramente una morfología de ataque similar a las probetas de la soldadura y en la ZAT con campo magnético opuesto en la dirección del cordón de soldadura en donde las líneas de ataque presentan en el centro un tipo de compuesto correspondiente a la formación de carburos delgados y alineados en la misma dirección del cordón de soldadura. Esto se especifica de acuerdo a los resultados del análisis cualitativo realizado en forma puntual y de acuerdo a los porcentajes en peso obtenidos cualitativamente y mostrados en la tabla 5, así como en el espectrograma de la figura 35

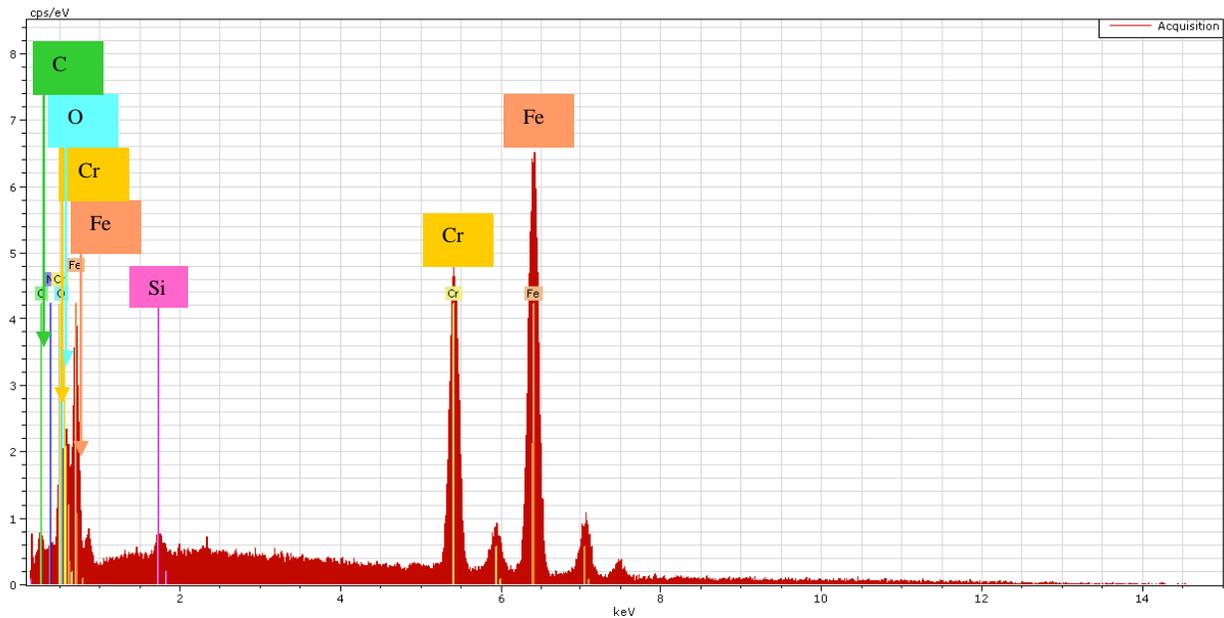


Figura 35.- Muestra la intensidad de los elementos obtenidos en el espectrograma de los compuestos lineales encontrados en la morfología del ataque electroquímico en la superficie de la ZAT, del cordón de soldadura con campo magnético opuesto a la dirección del cordón de soldadura.

Tabla 5.- Ilustra los porcentajes en peso cualitativamente de los elementos encontrados en el compuesto formado en el interior de las líneas de ataque de la ZAT del codón de soldadura con campo magnético opuesto a la dirección del cordón de soldadura.

Element	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in %
Carbon	K-series	1.580998	1.55817538	6.041309733	0.315709
Nitrogen	K-series	3.18028	3.134370888	10.42097835	0.728978
Oxygen	K-series	1.064982	1.049608774	3.055045379	0.529382
Silicon	K-series	0.316881	0.312306289	0.517836305	0.046449
Chromium	K-series	26.73421	26.3482929	23.59806923	0.81912
Iron	K-series	68.58733	67.59724577	56.366761	2.076532
	Sum:	101.4647	100	100	

4.4.3 Resultados de la resistencia a la polarización en el agua de mar sintética

En este tipo de estudio se determinó el potencial de picado para cada una de las siguientes condiciones de orientación de las líneas de flujo opuestas, así como para el material base y la soldadura sin campo magnético. La figura 36 muestra las

curvas de polarización potenciodinámicas de resistencia a la polarización para las 3 condiciones especificadas anteriormente así como también respecto al material base. Se puede apreciar que la curva anódica, indica un proceso controlado de activación a valores bajos de polarización para posteriormente alcanzar un valor de densidad de corriente que va incrementando lentamente al continuar la polarización a valor más positivo del potencial. Esto es a medida que el material es polarizado potenciodinámicamente a una velocidad de 1mV/s a partir del potencial de corrosión, no reflejándose claramente la zona de pasivación a medida que se incrementa el potencial a valores más positivos, excepto para las condiciones del material base y las probetas de la zona afectada térmicamente del campo magnético opuesto y perpendicular al cordón de soldadura, cercanas al potencial cero. Mientras que las probetas de la ZAT sin campo magnético y las correspondientes al campo magnético axial al cordón de soldadura presentan su potencial de picado inferior al potencial cero y al cruzar dicho potencial tienen una tendencia de repasivación, tratando de equiparar la corriente de corrosión localizada similar a las probetas del material base y de la ZAT del campo magnético opuesto perpendicular al cordón de soldadura. Lo cual se refleja en la morfología del tipo de picado encontrado en la superficie de las probetas ensayadas durante el ensayo electroquímico de resistencia a la polarización en agua de mar sintética, lo que corrobora lo reportado en la literatura respecto a que los aceros inoxidable austeníticos son muy susceptibles a la corrosión localizada por picado en el agua de mar [26], pero lo cual puede ser en cierta medida mejorado al aplicar una interacción electromagnética de baja intensidad aplicada durante la soldadura en un rango de 0-15 mT, tal como fue reportado por Curiel y colaboradores [7,8].

La figura 37 muestra el rompimiento de la capa pasiva del material base teniendo una cierta orientación circular sin presentar en el centro una picadura que sirva de orientación de las demás como se puede observar en los otros tipos de morfología de las demás probetas. Así también se realizó un espectrograma mediante EDX en una partícula encontrada en una de las pequeñas picaduras en donde se encontró una partícula con presencia significativa de azufre, lo cual corrobora lo estipulado [26], que las inclusiones de sulfuro de manganeso o hierro en una matriz de acero inoxidable tienden a disolverse por tener menor resistencia a la corrosión que el acero inoxidable por lo cual son sitios preferenciales de corrosión localizada en este tipo de materiales.

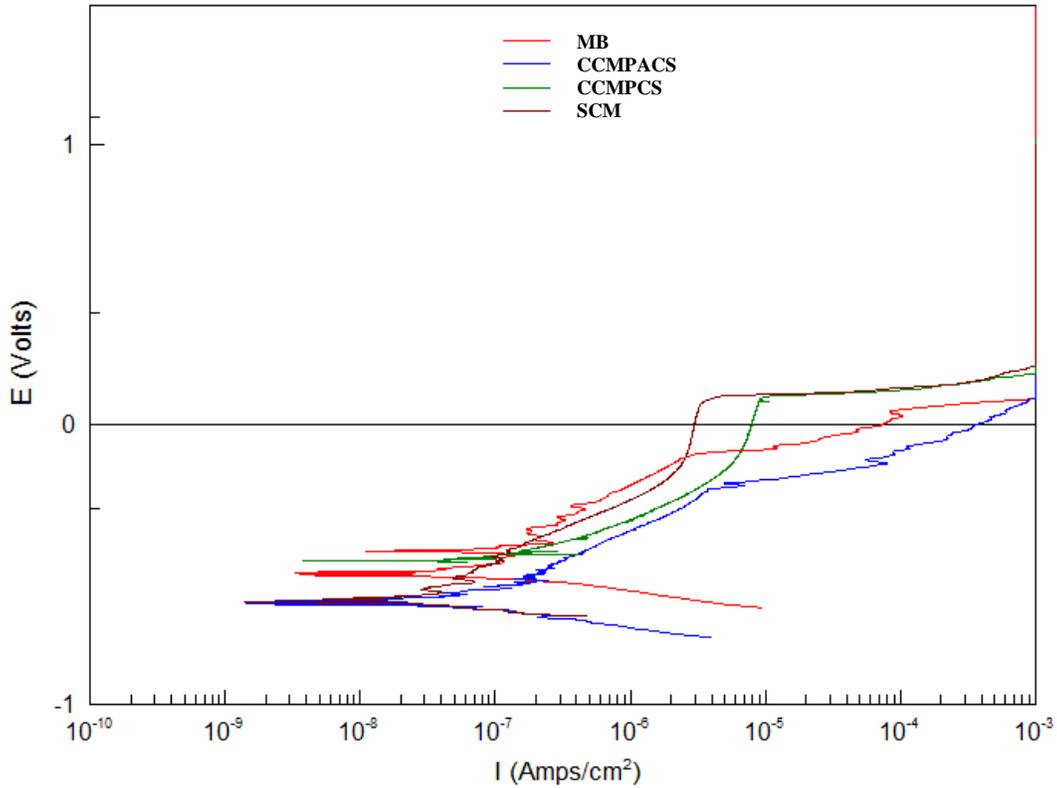


Figura 36.- Ilustra las curvas de resistencia a la polarización de la ZAT de las 3 condiciones realizadas en este proyecto, así como la del material base.

Por otra parte la figura 39 muestra la morfología de las picaduras encontradas en las probetas de la ZAT correspondientes al cordón de soldadura sin la aplicación del campo magnético, en donde se puede observar el rompimiento de la capa pasiva en forma circunferencial con una picadura de mayor tamaño en el centro de la orientación del rompimiento en pequeños fragmentos formando una circunferencia con diferentes radios alrededor del centro, lo cual es típico de estos aceros al presentar un bajo potencial de picado como es este caso.

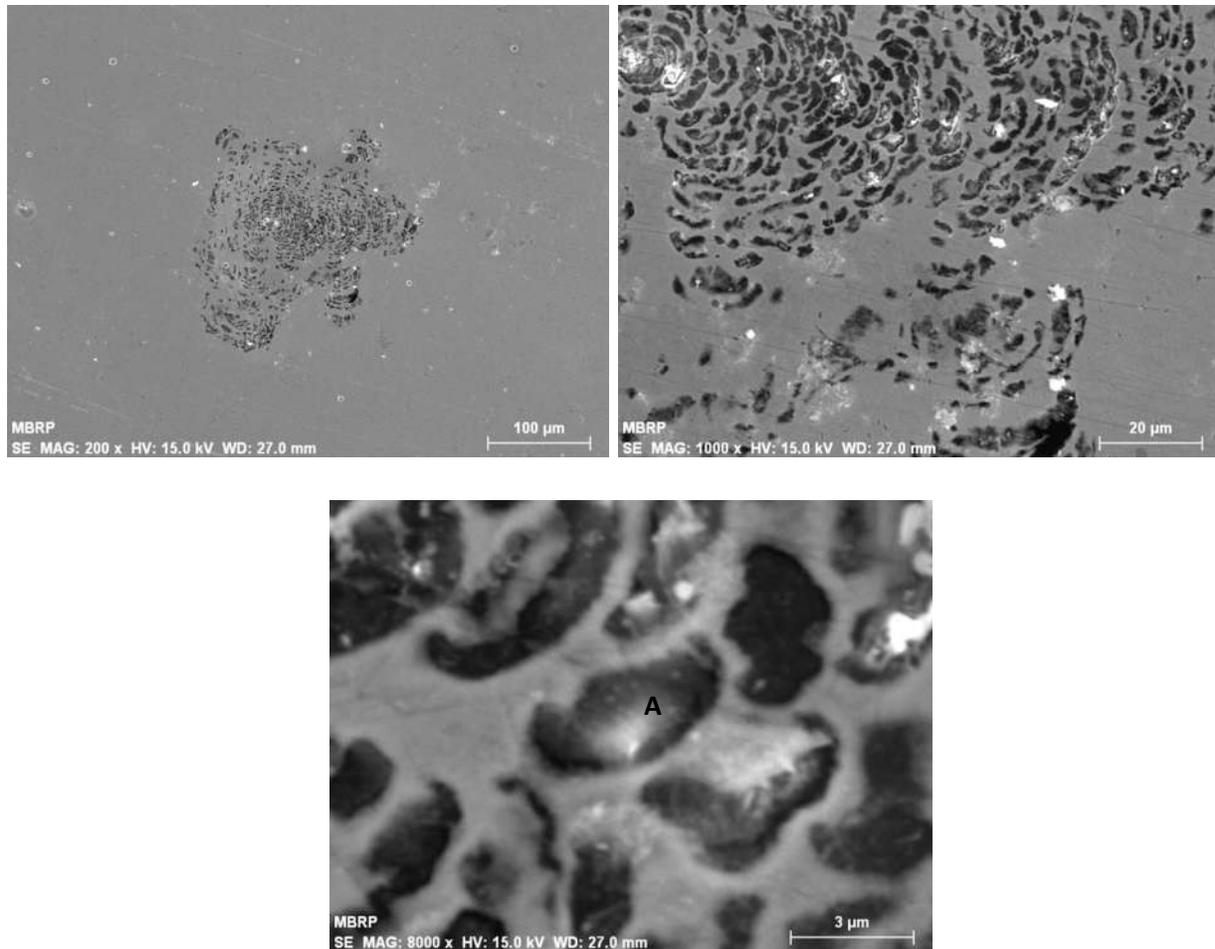


Figura 37.- Muestra el tipo de morfología encontrada en la superficie de las probetas del material base, después del ensayo electroquímico de resistencia a la polarización en agua de mar sintética

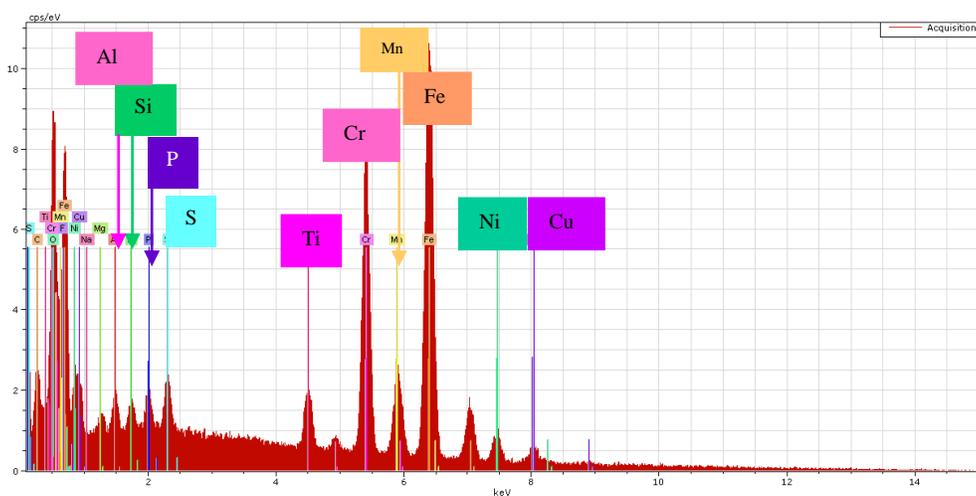


Figura 38.- Ilustra el espectrograma obtenido en el microscopio electrónico de barrido mediante EDX de la partícula encontrada en una de las pequeñas picaduras del material base.

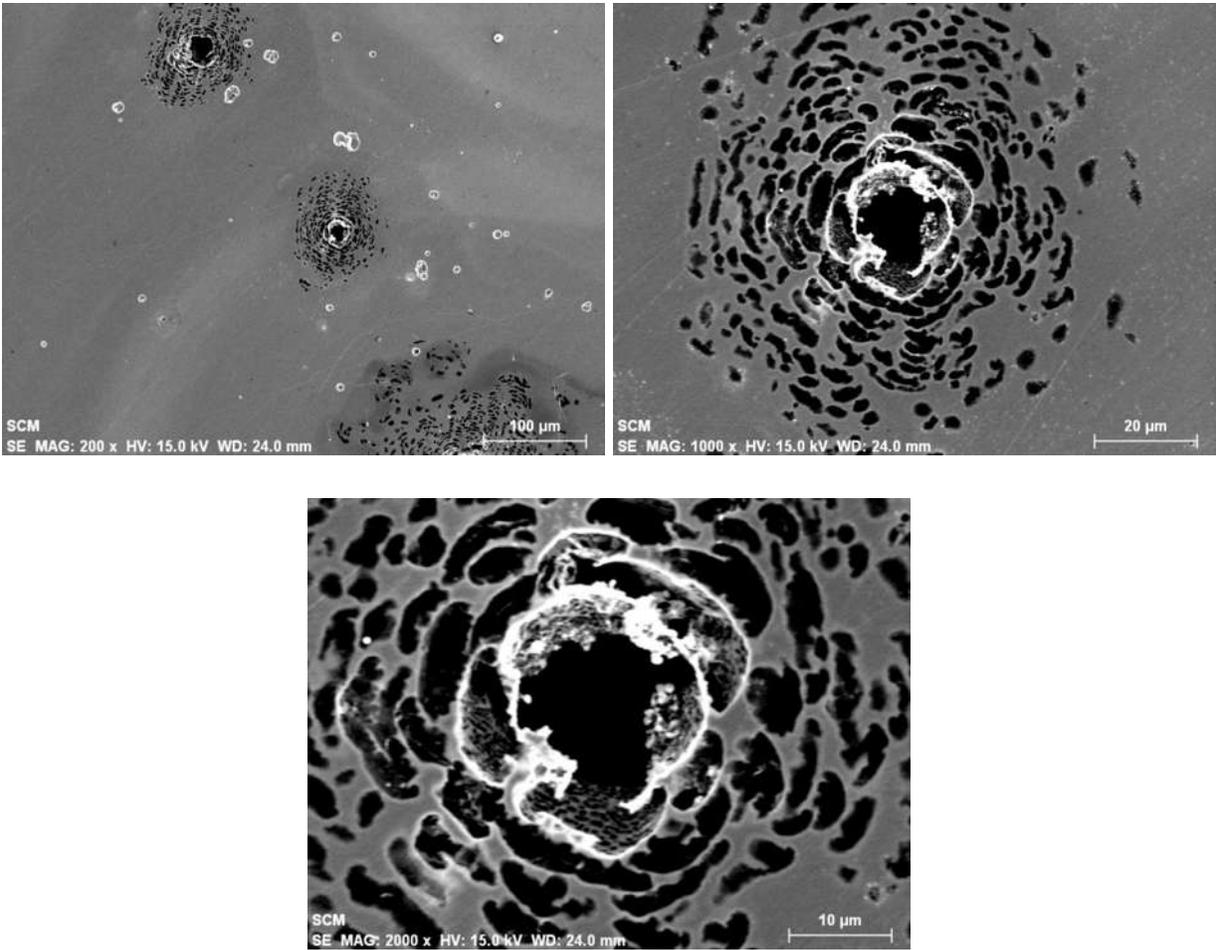


Figura 39.- Ilustran el tipo de morfología del picado en la ZAT de la soldadura sin campo magnético.

Respecto a la aplicación del campo magnético opuesto en sentido axial al cordón de soldadura la figura 40 ilustra la morfología del picado encontrado en las probetas de la ZAT de esta condición, la cual es muy similar a la del material base sin la aplicación de campo magnético, puesto que tienen un comportamiento muy similar y un potencial de picado inferior al material base y a las probetas con aplicación de campo magnético opuesto axial al cordón de soldadura, con una pequeña diferencia de que la morfología del picado aparte de ser circunferencial y con una picadura grande en el centro tiene presencia de rompimiento de la capa pasiva separada tratando de formar una circunferencia lateral a la que tiene la picadura en el centro.

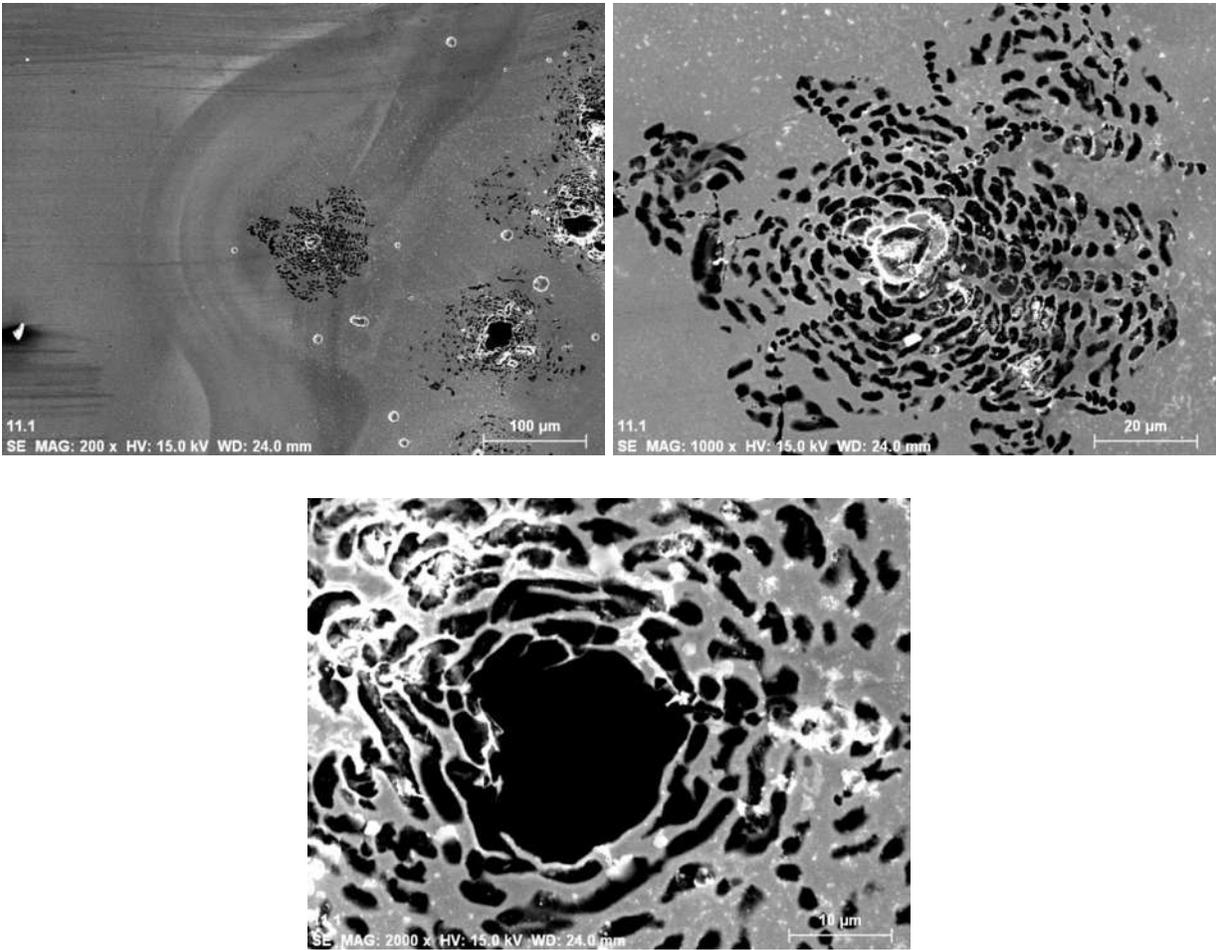


Figura 40.- Ilustra la morfología del picado de la ZAT de las probetas del cordón de soldadura con campo magnético opuesto axial al cordón de soldadura.

La figura 41 muestra la morfología de las picaduras encontradas sobre la superficie de las probetas de la ZAT del cordón de soldadura realizado con campo magnético opuesto a la dirección del cordón de soldadura, donde se observa que el tipo de morfología tiende a ser en cierta forma similar a la encontrada en la superficie de las probetas de la ZAT en el cordón de soldadura del campo magnético opuesto en forma axial al cordón de soldadura, pero en menor cantidad puesto que de acuerdo a las curvas de polarización presenta un potencial de picado superior e igual al del material base, lo que hace que la cantidad de picaduras encontradas sobre la superficie de las probetas de esta condición son pocas y de

menor tamaño, aunque con la misma morfología de la soldadura con campo magnético opuesto axial al cordón de soldadura.

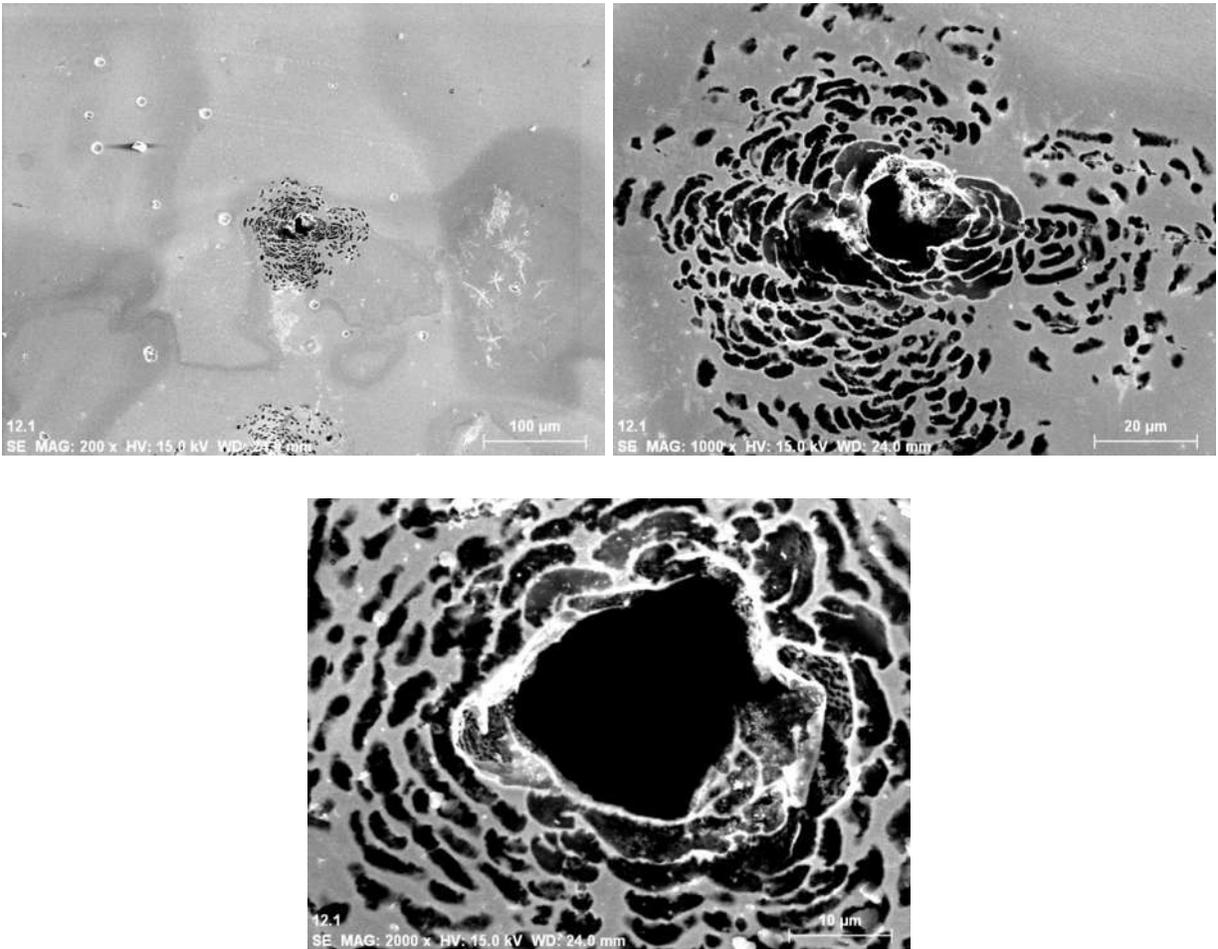


Figura 41.- Ilustra la morfología de las picaduras encontradas en la superficie de la ZAT del cordón de la soldadura con campo magnético opuesto y perpendicular al cordón de soldadura.

CONCLUSIONES.

- 1) Si bien es cierto que en la aplicación de un campo magnético opuesto teóricamente se eliminan sus efectos en cuanto al magnetismo remanente, durante la eliminación de estas fuerzas en un proceso de manufactura como la soldadura produce ciertos cambios microestructurales que en cierta medida pueden beneficiar el comportamiento electroquímico de la ZAT en beneficio de su utilización o aplicación.
- 2) Como se ha observado en la caracterización electroquímica potenciodinámica de doble ciclo, la aplicación de los campos magnéticos opuestos tanto en forma axial como en forma perpendicular a la dirección del cordón de soldadura, es benéfico ya que el fenómeno de sensibilidad disminuyó con respecto al observado en el material base y la soldadura sin la aplicación de este campo magnético.
- 3) Como repercusión del beneficio de la aplicación de las dos formas de campos magnéticos, la morfología de la corrosión encontrada superficialmente en el material base y ZAT del cordón de soldadura sin la aplicación del campo magnético es mucho más agresiva que la morfología de la corrosión observada en la superficie de la ZAT con campo magnético
- 4) También se puede decir que la morfología de la corrosión encontrada en la superficie de la ZAT de las probetas con campo magnético opuesto en sus dos modalidades es tiende mas a la corrosión generalizada que, a un tipo de corrosión localizada.
- 5) Finalmente se puede concluir que respecto a la caracterización electroquímica de resistencia a la polarización, el material base con la aplicación del campo magnético opuesto en forma perpendicular a la dirección del cordón de soldadura, son los que presentan **el potencial de picado más elevado y la menor cantidad de picaduras encontradas superficialmente.**

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- John C. Lippold and Damiano J. Kotecki, *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, Ed. John Wiley & Sons Inc., 2005 pp. 143-224.
- 2.- R. Colombier y J. Hochmann, *Aceros Inoxidables y Aceros Refractarios*, Ed. Urmo, 1980 pp. 47-164.
- 3.- By R. Kaul, N. Parvathavarthini, P. Ganesh, S. V. Mulki, I. Samajdar, R. K. Dayal, and L. M. Kukreja, A Novel Preweld Laser Surface Treatment for Enhanced Intergranular Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel Weldments, *Welding Journal*, Vol. 88, 2009, pp 333-s – 242-s
- 4.- H. Kokawa, Weld decay-resistant austenitic stainless steel by grain boundary engineering, *Journal of material science*, Vol. 40, 2005, pp. 927-932
- 5.- H. Kokawa, M. Chimada , and Y. S. Sato, Grain-boundary structure and Precipitation in Sensitized Austenitic Stainless Steel, *Journal of materials and Alloy Science*, 2000, pp. 34-37
- 6.- T. Luz, J. P. Farias, P. Neto, Uses of double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) to evaluate the sensitization of austenitic steels after welding, *Welding international*, 2006, vol. 20, pp. 959-964.
- 7.- F.F. Curiel, R. García, V.H. Lopez, J. González-Sánchez, Effect of magnetic field applied during gas metal arc welding on the resistance to localised corrosion of the heat affected zone in AISI 304 stainless steel, *Corrosion Science*, 2011, Vol. 53, pp.2393-2399
- 8.- F.F. Curiel, R. García, V.H. Lopez and J. González-Sánchez, Enhancing Corrosion Resistance of 304 Stainless Steel GMA welds with Electromagnetic Interaction, *Material transaction*, 2011, Vol. 52, pp. 107-1704
- 9.- F.F. Curiel, R. García, V.H. Lopez, Marco A. García and José Lemus, transmission Electro Microscopy in the Heat Affected Zone of an AISI 304

Austenitic Stainless Steel Welded with the Application of a magnetic Field of Low Intensity, *Material Transaction*, 2013, Vol. 54, pp. 122-125.

10.- V. Cíhal, and I. Kasová, Relation between carbide precipitation and intercrystalline corrosion of stainless steels. *Corrosion Science*, 1970, Vol. 10, pp. 875-881.

11.- A.P. Majidi and M.A. Streicher, Potentiodynamic reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 and 304L stainless steel. *Corrosion*, 1984, Vol. 40, pp. 393-408.

12.- ASTM-G108, Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Selecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steel. 2004.

13.- R.S. Vladimír Cíhal, On the development of the electrochemical potentiokinetic method. *Electrochimica Acta*, 2001. Vol. 46, pp. 3867-3877.

14.- W.L. Clarke, R.L. Cowan, and W.L. Walker, Intergranular corrosion of stainless alloys. *ASTM STP 656*. 1978, R.F. Steigerwald.

15.- A.P. Majidi, and M.A. Streicher, The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steels. *Corrosion*, 1984, Vol. 40, pp. 584-593.

16.- A.P. Majidi, and M.A. Streicher, The effect of methods of cutting and grinding on sensitization of surface layers of type 304 stainless steel. *Corrosion*, 1984, Vol. 40, pp. 445-458.

17.- R.K. Dayal, N. Parvathavarthini, and B. Raj, Influence of metallurgical variables on sensitization kinetics in austenitic stainless steels. *International Metallurgical Reviews*, 2005, Vol. 50, pp. 129-155.

18.- A.P. Majidi, and M.A. Streicher, The effect of methods of cutting and grinding on sensitization of surface layers of type 304 stainless steel. *Corrosion**, 1984, Vol. 40, pp. 445-458.

- 19.- H. Shaikhet al., Use of eddy current testing method in detection and evaluation of sensitisation and intergranular corrosion in austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, 2006, Vol. 48, pp. 1462-1482.
- 20.- A.P. Majidi and M.A. Streicher, Potentiodynamic reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 and 304L stainless steel. *Corrosion**, 1984, Vol. 40, pp. 393-408
- 21.- P.d. Lima-Neto, et al., Determination of the Sensitized Zone Extension in Welded AISI 304 Stainless Steel Using Non-Destructive Electrochemical Techniques. *Corrosion Science*, 2008. Vol. 50, pp. 1149-1155.
- 22.- H.S. Khatak, and B. Raj, Corrosion of austenitic stainless steels. Narosa Publishing House, ed. A. International. 2002, Kalpakkam, India: ASM International, Vol.385.
- 23.- N. Parvathavarthini, et al., Sensitization Behaviour of Modified 316N and 316L Stainless Steel Weld Metals After Complex Annealing and Stress Relieving Cycles. *Journal of Nuclear Materials*, 2006. Vol. 355, pp. 68-82.
- 24.- C. Garcia, et al., Pitting corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell. *Corrosion Science*, 2008, Vol.50: pp. 1184-1194.
25. D.J. Lee, et al., Pitting corrosion behavior on crack property in AISI 304L weld metals with varying Cr/Ni equivalent ratio. *Materials and Design*, 2009. Vol.30 pp.3269-3273
26. X. S. Hao, H. Ohtsuka, and H Wada, Structural elongation and alignment in an Fe-4C alloy by isothermal ferrite transformation in high magnetic field. *Materials transactions*, 2003. Vol. 44(12) pp. 2532-2536
27. A. John Sedriks, Corrosion of stainless steels, Second Edition, 1996, Ed. Wiley Interscience, pp. 242-244

ANEXOS

ANEXO I: POLARIZACION

La polarización puede ser muy diferente según los metales que sufren corrosión y los electrolitos. En cualquier caso corresponde con las características cinéticas de las reacciones anódicas o catódicas.

La polarización es asociada con las reacciones electroquímicas que son controladas por la difusión de iones en el electrolito, como en el agua la cual se disocia en H^+ + OH^- , este tipo de polarización considera la difusión de los iones hidrógeno hasta la superficie del metal para formar hidrógeno gas en la reacción catódica

Es función de varios factores que incluyen la velocidad del transporte del ion hidrogeno a la superficie metálica, que naturalmente depende de la concentración de iones hidrogeno y del medio al que se ve expuesto.

En la polarización cualquier cambio en el medio que haga aumentar la velocidad de difusión de los iones en el electrolito hará disminuir los efectos de la polarización y hará que aumente la velocidad de corrosión. De este modo la movilidad del electrolito hará disminuir el gradiente de concentración de los iones positivos y determinará un aumento de la velocidad de reacción.

Cuando la polarización se produce en su mayor parte en el ánodo, la velocidad de corrosión se dice que está controlada anódicamente y cuando ocurre mayoritariamente en el cátodo se dice que está controlada catódicamente, tal como se ilustra en la figura 42.

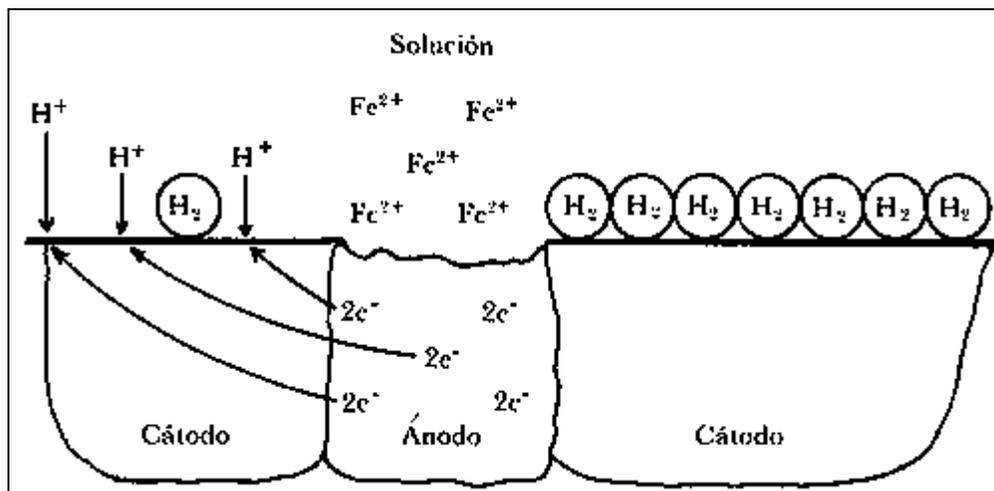


Figura 42.- Polarizacion del Fe.

ANEXO II: Normas

Norma ASTM A262



Designation: A262 – 13

Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels¹

This standard is issued under the fixed designation A262; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope*

1.1 These practices cover the following five tests:

1.1.1 *Practice A*—Oxalic Acid Etch Test for Classification of Etch Structures of Austenitic Stainless Steels (Sections 3 to 7, inclusive),

1.1.2 *Practice B*—Ferric Sulfate–Sulfuric Acid Test for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels (Sections 8 to 14, inclusive),

1.1.3 *Practice C*—Nitric Acid Test for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels (Sections 15 to 21, inclusive),

1.1.4 *Practice E*—Copper–Copper Sulfate–Sulfuric Acid Test for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels (Sections 22 to 31, inclusive), and

1.1.5 *Practice F*—Copper–Copper Sulfate–50 % Sulfuric Acid Test for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Molybdenum-Bearing Austenitic Stainless Steels (Sections 32 to 38, inclusive).

1.2 The oxalic acid etch test is a rapid method of identifying, by simple etching, those specimens of certain stainless steel grades that are essentially free of susceptibility to intergranular attack associated with chromium carbide precipitates. These specimens will have low corrosion rates in certain corrosion tests and therefore can be eliminated (screened) from testing as “acceptable.” The etch test is applicable only to those grades listed in the individual hot acid tests and classifies the specimens either as “acceptable” or as “suspect.”

1.3 The ferric sulfate–sulfuric acid test, the copper–copper sulfate–50 % sulfuric acid test, and the nitric acid test are based on weight loss determinations and, thus, provide a quantitative measure of the relative performance of specimens evaluated. In contrast, the copper–copper sulfate–16 % sulfuric acid test is

based on visual examination of bend specimens and, therefore, classifies the specimens only as acceptable or nonacceptable.

NOTE 1—See [Appendix X1](#) for information regarding test selection.

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as standard. The inch-pound equivalents are in parentheses and may be approximate.

1.5 *This standard does not purport to address all of the safety problems, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* (Specific precautionary statements are given in 5.6, 11.1.1, 11.1.9, and 35.1.)

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards*:²

[A370 Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products](#)

2.2 *ISO Standard*:³

[ISO 3651-2 Determination of Resistance to Intergranular Corrosion of Stainless Steels—Part 2: Ferritic, Austenitic, and Ferritic-Austenitic \(Duplex\) Stainless Steels—Corrosion Test in Media Containing Sulfuric Acid](#)

PRACTICE A—OXALIC ACID ETCH TEST FOR CLASSIFICATION OF ETCH STRUCTURES OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS (1)⁴

3. Scope

3.1 The oxalic acid etch test is used for acceptance of material but not for rejection of material. This may be used in connection with other evaluation tests to provide a rapid method for identifying those specimens that are certain to be free of susceptibility to rapid intergranular attack in these other

¹ These practices are under the jurisdiction of ASTM Committee A01 on Steel, Stainless Steel and Related Alloys and are the direct responsibility of Subcommittee A01.14 on Methods of Corrosion Testing.

Current edition approved May 1, 2013. Published June 2013. Originally approved in 1943. Last previous edition approved in 2010 as A262 – 10. DOI: 10.1520/A0262-13.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

³ Available from International Organization for Standardization (ISO), 1 rue de Varembe, Case postale 56, CH-1211, Geneva 20, Switzerland, <http://www.iso.ch>.

⁴ The boldface numbers in parentheses refer to a list of references at the end of this standard.

*A Summary of Changes section appears at the end of this standard

precipitates. These specimens will have low corrosion rates in certain corrosion tests and therefore can be eliminated (screened) from testing as “acceptable.” The etch test is applicable only to those grades listed in the individual hot acid tests and classifies the specimens either as “acceptable” or as “suspect.”

1.3 The ferric sulfate–sulfuric acid test, the copper–copper sulfate–50 % sulfuric acid test, and the nitric acid test are based on weight loss determinations and, thus, provide a quantitative measure of the relative performance of specimens evaluated. In contrast, the copper–copper sulfate–16 % sulfuric acid test is

¹ These practices are under the jurisdiction of ASTM Committee A01 on Steel, Stainless Steel and Related Alloys and are the direct responsibility of Subcommittee A01.14 on Methods of Corrosion Testing.

Current edition approved May 1, 2013. Published June 2013. Originally approved in 1943. Last previous edition approved in 2010 as A262 – 10. DOI: 10.1520/A0262-13.

4. Apparatus

4.1 *Source of Direct Current*—Battery, generator, or rectifier capable of supplying about 15 V and 20 A.

4.2 *Ammeter*—Range 0 to 30 A (Note 2).

4.3 *Variable Resistance* (Note 2).

4.4 *Cathode*—A cylindrical piece of stainless steel or, preferably, a 1-qt (0.946-L) stainless steel beaker.

PRACTICE A—OXALIC ACID ETCH TEST FOR CLASSIFICATION OF ETCH STRUCTURES OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS (1)⁴

3. Scope

3.1 The oxalic acid etch test is used for acceptance of material but not for rejection of material. This may be used in connection with other evaluation tests to provide a rapid method for identifying those specimens that are certain to be free of susceptibility to rapid intergranular attack in these other

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard’s Document Summary page on the ASTM website.

³ Available from International Organization for Standardization (ISO), 1 rue de Varembé, Case postale 56, CH-1211, Geneva 20, Switzerland, <http://www.iso.ch>.

⁴ The boldface numbers in parentheses refer to a list of references at the end of this standard.

less than 1 cm, a minimum length of 1 cm should be polished. When the available length is less than 1 cm, a full cross section should be used.

5.4 *Etching Solution*—The solution used for etching is prepared by adding 100 g of reagent grade oxalic acid crystals ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) to 900 mL of distilled water and stirring until all crystals are dissolved.

PRACTICE B—FERRIC SULFATE-SULFURIC ACID TEST FOR DETECTING SUSCEPTIBILITY TO INTERGRANULAR ATTACK IN AUSTENITIC STAINLESS STEELS (3)

8. Scope

8.1 This practice describes the procedure for conducting the boiling 120-h ferric sulfate-50 % sulfuric acid test which measures the susceptibility of stainless steels to intergranular attack. The presence or absence of intergranular attack in this test is not necessarily a measure of the performance of the material in other corrosive environments. The test does not provide a basis for predicting resistance to forms of corrosion other than intergranular, such as general corrosion, pitting, or stress-corrosion cracking.

8.2 Specimens of extra low carbon and stabilized grades are tested after sensitizing heat treatments at 650 to 675°C (1200 to 1250°F), which is the range of maximum carbide precipitation. The length of time of heating used for this sensitizing treatment determines the maximum permissible corrosion rate for such grades in the ferric sulfate-sulfuric acid test. The most commonly used sensitizing treatment is 1 h at 675°C (1250°F).

11. Ferric Sulfate-Sulfuric Acid Test Solution

11.1 Prepare 600 mL of 50 % (49.4 to 50.9 %) solution as follows:

11.1.1 **Warning:** Protect the eyes and use rubber gloves for handling acid. Place the test flask under a hood.

11.1.2 First, measure 400.0 mL of distilled water in a 500-mL graduate and pour into the Erlenmeyer flask.

11.1.3 Then measure 236.0 mL of reagent-grade sulfuric acid of a concentration that must be in the range from 95.0 to 98.0 % by weight in a 250-mL graduate. Add the acid slowly to the water in the Erlenmeyer flask to avoid boiling by the heat evolved.

NOTE 6—Loss of vapor results in concentration of the acid.

11.1.4 Weigh 25 g of reagent-grade ferric sulfate (contains about 75 % $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) and add to the sulfuric acid solution. A trip balance may be used.

11.1.5 Drop boiling chips into the flask.

11.1.6 Lubricate ground glass joint with silicone grease.

11.1.7 Cover flask with condenser and circulate cooling water.

11.1.8 Boil solution until all ferric sulfate is dissolved (see Note 6).

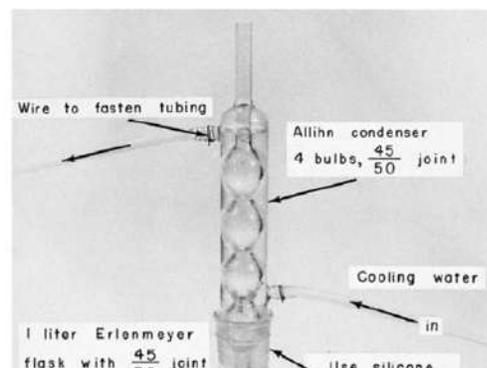
11.1.9 **Warning:** It has been reported that violent boiling resulting in acid spills can occur. It is important to ensure that the concentration of acid does not become more concentrated

⁵ Dow Corning Stopcock Grease has been found satisfactory for this purpose.

10.1 The apparatus (Note 5) is illustrated in Fig. 8.

10.1.1 An Allihn or Soxhlet condenser with a minimum of four bulbs and with a 45/50 ground glass joint. Overall length: about 330 mm (13 in.), condensing section, 9½ in. (241 mm).

10.1.2 A 1-L Erlenmeyer flask with a 45/50 ground glass joint. The ground glass opening is somewhat over 38 mm (1½ in.) wide.



should be refinished by machining or grinding prior to testing.

12.4 Any surfaces of the specimen, including sheared edges, that are to be refinished should be done by using No. 80 or 120 grit abrasive paper. If dry abrasive paper is used, polish slowly to avoid overheating. Sand blasting should not be used.

12.5 All traces of oxide scale formed during heat treatments must be thoroughly removed. Any scale that cannot be removed by grinding (for example, in stamped numbers) must be removed by immersing the specimen in concentrated nitric acid at about 93°C (200°F). (Residual oxide scale causes galvanic action and consequent activation in the test solution.)

12.6 The specimen should be measured, including the inner surfaces of any holes, and the total exposed area calculated.

12.7 The specimen should then be degreased and dried using suitable nonchlorinated agents, such as soap and acetone, and then weighed to the nearest 0.001 g.

13. Procedure

13.1 Place specimen in glass cradle and immerse in boiling solution.

13.2 Mark liquid level on flask with wax crayon to provide a check on vapor loss, which would result in concentration of the acid. If there is an appreciable change in the level, the test must be repeated with fresh solution and a reground specimen.

⁶ The sole source of supply of the apparatus known to the committee at this time is Amphoteric alundum granules, Hengar Granules, from the Hengar Co., Philadelphia, PA. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee,¹ which you may attend.

**PRACTICE C—NITRIC ACID TEST FOR
DETECTING SUSCEPTIBILITY TO
INTERGRANULAR ATTACK IN AUSTENITIC
STAINLESS STEELS**

15. Scope

15.1 This practice describes the procedure for conducting the boiling nitric acid test (3) as employed to measure the relative susceptibility of austenitic stainless steels to intergranular attack. The presence or absence of intergranular attack in this test is not necessarily a measure of the performance of the material in other corrosive environments; in particular, it does not provide a basis for predicting resistance to forms of

18. Nitric Acid Test Solution

18.1 The test solution shall be 65 ± 0.2 weight % as nitric acid determined by analysis. This solution may be prepared by adding distilled water to concentrated nitric acid (reagent grade HNO_3 , sp gr 1.42) (Note 9) at the rate of 108 mL of distilled water per litre of concentrated nitric acid.

NOTE 9—The nitric acid used should conform to the recommended specifications for analytical reagent chemicals of the American Chemical Society (5) as follows:

Nonvolatile matter, max, %	0.0005
Sulfate (SO_4), max, %	0.0002
Arsenic, max, %	0.000003
Chlorine, max, % about	0.00007
Heavy metals, max, % about lead and iron	0.0005 0.0001

In addition, the fluorine content shall not exceed 0.0001 %, and phosphate (PO_4) shall not exceed 0.00002 %.

17.4 Specimen supports—Glass hooks, supports, or stands for supporting the specimens in the flask fully immersed at all

TABLE 2 Use of Etch Structure Classification from Oxalic Acid Etch Test with Nitric Acid Test

Grade	Acceptable Etch Structures	Suspect Etch Structures ^A
AISI 304	Step, dual, end grain I	Ditch, end grain II
AISI 304L	Step, dual, end grain I	Ditch, end grain II
ACI CF-8	Step, dual, isolated ferrite pools	Ditch, interdendritic ditches
ACI CF-3	Step, dual, isolated ferrite pools	Ditch, interdendritic ditches

^A Specimens having these structures must be tested in the nitric acid test.

that are to be refinished should be done by using No. 80 or 120 grit abrasive paper. If dry abrasive paper is used, polish slowly to avoid overheating. Sandblasting should not be used.

19.6 The specimen should be measured, including the inner surfaces of any holes, and the total exposed area calculated.

19.7 The specimen should then be degreased and dried using suitable nonchlorinated agents, such as soap and acetone (Note 10), and then weighed to the nearest 0.001 g (see 17.4).

NOTE 10—The cleaning treatment described may be supplemented by immersing the specimen in nitric acid (for example, 20 weight % at 49 to 60°C (120 to 140°F)) for 20 min, followed by rinsing, drying, and weighing. In the case of small-diameter tubular specimens which cannot be conveniently resurfaced on the inside, it is desirable to include in the preparation an immersion in boiling nitric acid (65 %) for 2 to 4 h using the same apparatus as for the actual test. The purpose of these treatments is to remove any surface contamination that may not be accomplished by the regular cleaning method and which may increase the apparent weight loss of the specimen during the remainder of the test.

employed, a large number of specimens may be tested in the large container provided.

20.3 After the specimens have been placed in the acid in the container, pass cooling water through the condenser and bring the acid to a boil on the hot plate and then keep boiling throughout the test period (Note 13). After each test period, rinse the specimens with water and treat by scrubbing with rubber or a nylon brush under running water to remove any adhering corrosion products, after which they should be dried and weighed. Drying may be facilitated, if desired, by dipping the specimens in acetone after they are scrubbed.

NOTE 13—Care should be taken to prevent contamination of the testing solution, especially by fluorides, either before or during the test. Experience has shown that the presence of even small amounts of hydrofluoric acid will increase the corrosion rate in the nitric acid test. It is not permissible, for example, to conduct nitric-hydrofluoric acid tests in the same hood with nitric acid tests.

PRACTICE E—COPPER-COPPER SULFATE-16 % SULFURIC ACID TEST FOR DETECTING SUSCEPTIBILITY TO INTERGRANULAR ATTACK IN AUSTENITIC STAINLESS STEELS (6,7)

22. Scope

22.1 This practice describes the procedure by which the copper-copper sulfate-16 % sulfuric acid test is conducted to determine the susceptibility of austenitic stainless steels to intergranular attack. The presence or absence of intergranular corrosion in this test is not necessarily a measure of the performance of the material in other corrosive media. The test does not provide a basis for predicting resistance to other forms of corrosion, such as general corrosion, pitting, or stress-corrosion cracking.

26. Acidified Copper Sulfate Test Solution

26.1 Dissolve 100 g of reagent grade copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) in 700 mL of distilled water, add 100 mL of sulfuric acid (H_2SO_4 , cp, sp gr 1.84), and dilute to 1000 mL with distilled water.

NOTE 17—The solution will contain approximately 6 weight % of anhydrous CuSO_4 and 16 weight % of H_2SO_4 .

27. Copper Addition

27.1 Electrolytic grade copper shot or grindings may be used. Shot is preferred for its ease of handling before and after the test.

27.2 A sufficient quantity of copper shot or grindings is to be used to cover all surfaces of the specimen whether it is in a vented glass cradle or embedded in a layer of copper shot on the bottom of the test flask.

	to 125 mm (3 to 5 in.) long ^A
<i>Wrought sheet, strip, plates, or flat rolled products:</i>	
Up to 5 mm (3/16 in.) thick, incl	Full thickness by 9 to 25 mm (3/8 to 1 in.) wide by 75 mm (3 in.) (min) long
Over 5 mm (3/16 in.) thick	5 to 13 mm (3/16 to 1/2 in.) thick by 9 to 25 mm (3/8 to 1 in.) wide by 75 mm (3 in.) (min) long ^B
<i>Tubing:</i>	
Up to 38 mm (1 1/2 in.) in diameter, incl	Full ring, 25 mm (1 in.) wide ^C
Over 38 mm (1 1/2 in.) in diameter	A circumferential segment 75 mm (3 in.) (min) long cut from a 25 mm (1 in.) wide ring ^D

^A When bending such specimens, the curved surface shall be on the outside of the bend.

^B One surface shall be an original surface of the material under test and it shall be on the outside of the bend. Cold-rolled strip or sheets may be tested in the thickness supplied.

^C Ring sections are not flattened or subjected to any mechanical work before they are subjected to the test solution.

^D Specimens from welded tubes over 38 mm (1 1/2 in.) in diameter shall be taken with the weld on the axis of the bend.

**PRACTICE F—COPPER-COPPER SULFATE-50 %
SULFURIC ACID TEST FOR DETERMINING
SUSCEPTIBILITY TO INTERGRANULAR ATTACK
IN AUSTENITIC
STAINLESS STEELS**

32. Scope

32.1 This practice describes the procedure for conducting the boiling copper-copper sulfate-50 % sulfuric acid test, which measures the susceptibility of stainless steels to intergranular attack. The presence or absence of intergranular attack in this test is not necessarily a measure of the performance of the material in other corrosive environments. The test does not provide a basis for predicting resistance to forms of corrosion other than intergranular, such as general corrosion, pitting, or stress-corrosion cracking.

35. Copper-Copper Sulfate-50 % Sulfuric Acid Test Solution

35.1 Prepare 600 mL of test solution as follows. **Warning:** Protect the eyes and face by face shield and use rubber gloves and apron when handling acid. Place flask under hood.

35.1.1 First, measure 400.0 mL of distilled water in a 500-mL graduate and pour into the Erlenmeyer flask.

35.1.2 Then measure 236.0 mL of reagent grade sulfuric acid of a concentration that must be in the range from 95.0 to 98.0 weight % in a 250 mL graduate. Add the acid slowly to the water in the Erlenmeyer flask to avoid boiling by the heat received.

35.1.3 Weigh 72 g of reagent grade copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) and add to the sulfuric acid solution. A trip balance may be used.

35.1.4 Place the copper piece into one glass cradle and put it into the flask.

35.1.5 Drop boiling chips into the flask.⁶

35.1.6 Lubricate the ground-glass joint with silicone grease.

35.1.7 Cover the flask with the condenser and circulate cooling water.

35.1.8 Heat the solution slowly until all of the copper sulfate is dissolved.

classification of etch structures of austenitic stainless steels. Preparation, etching, and the classification of etch structures are described therein. The use of etch structure evaluations in connection with the copper-copper sulfate-50 % sulfuric acid test is specified in Table 5.

33.1.1 Corrosion test specimens having acceptable etch structures in the oxalic acid etch test will be essentially free of intergranular attack in the copper-copper sulfate-50 % sulfuric acid test. Such specimens are acceptable without testing in the copper-copper sulfate-50 % sulfuric acid test. All specimens having suspect etch structures must be tested in the copper-copper sulfate-50 % sulfuric acid test.

34. Apparatus

34.1 The basic apparatus is described in Section 10. Also needed are the following:

immerse in boiling solution.

37.2 Mark the liquid level on the flask with wax crayon to provide a check on vapor loss, which would result in concentration of the acid. If there is an appreciable change in the level, repeat the test with fresh solution and a reground specimen.

37.3 Continue immersion of the specimen for 120 h, then remove the specimen, rinse in water and acetone, and dry. If any adherent copper remains on the specimen, it may be removed by a brief immersion in concentrated nitric acid at room temperature.

37.4 For weight loss determination, weigh the specimen and subtract the weight from the original weight.

37.5 No intermediate weighings are usually necessary. The tests can be run without interruption. However, if preliminary results are desired, the specimen can be removed at any time for weighing.

37.6 No changes in solution are necessary during the test.

38. Calculation and Report

38.1 The effect of the acid solution on the material shall be measured by determining the loss of weight of the specimen. The corrosion rate should be reported as millimetres of penetration per month (Note 7) calculated as follows:

$$\text{Millimetres per month} = (7290 \times w) / (A \times t \times d) \quad (3)$$

Norma ASTM G108



Designation: G108 – 94 (Reapproved 2010)

Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels¹

This standard is issued under the fixed designation G108; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers a laboratory procedure for conducting an electrochemical reactivation (EPR) test on AISI Type 304 and 304L (UNS No. S30400 and S30403, respectively) stainless steels. This test method can provide a non-destructive means of quantifying the degree of sensitization in these steels (1, 2, 3).² This test method has found wide acceptance in studies of the effects of sensitization on intergranular corrosion and intergranular stress corrosion cracking behavior (see Terminology G15). The EPR technique has been successfully used to evaluate other stainless steels and nickel base alloys (4), but the test conditions and evaluation criteria used were modified in each case from those cited in this test method.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The inch-pound units given in parentheses are for information only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*³

- A262 Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels
- D1193 Specification for Reagent Water
- E3 Guide for Preparation of Metallographic Specimens
- E7 Terminology Relating to Metallography
- E112 Test Methods for Determining Average Grain Size

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee G01 on Corrosion of Metals and is the direct responsibility of Subcommittee G01.11 on Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

Current edition approved May 1, 2010. Published May 2010. Originally approved in 1992. Last previous edition approved in 2004 as G108–94(2004)¹. DOI: 10.1520/G108-94R10.

² The boldface numbers in parentheses refer to a list of references at the end of this standard.

³ For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

G1 Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens

G3 Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

G5 Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements

G15 Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing⁴

G28 Test Methods for Detecting Susceptibility to Intergranular Corrosion in Wrought, Nickel-Rich, Chromium-Bearing Alloys

G61 Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys

3. Terminology

3.1 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

3.1.1 *integrated charge (Q)*—the charge measured, in coulombs, during reactivation as given by the time integral of current density below the reactivation peak of the curve.

3.1.2 *maximum anodic current density (I_a)*—the current density measured at the peak of the anodic curve during reactivation.

3.1.3 *normalized charge (P_a)*—the integrated current normalized to the specimen size and grain size. P_a represents the charge (in coulombs/cm²) of the grain-boundary area. The method for calculating P_a is given in 9.2.

3.1.4 *reactivation*—in the electrochemical reactivation (EPR) test, the potential sweep from the passivation potential returning to the corrosion potential.

3.1.5 *scan rate*—the rate at which the electrical potential applied to a specimen in a polarization test is changed.

4. Summary of Test Method

4.1 The EPR test is accomplished by a potentiodynamic sweep from the passive to the active regions of electrochemical potentials in a process referred to as reactivation. The EPR test measures the amount of charge associated with the corrosion of the chromium-depleted regions surrounding chromium carbide

⁴ Withdrawn. The last approved version of this historical standard is referenced on www.astm.org.

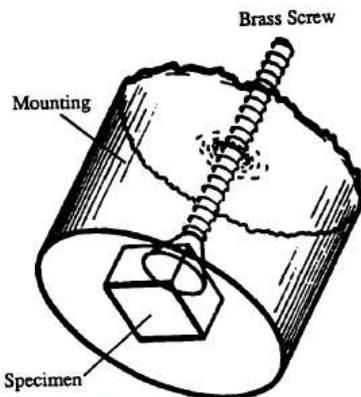


FIG. 5 A Method of Mounting Specimens for EPR Testing (7)

7.2. Sensitization of Test Specimens—Specimens can be given a sensitizing treatment when it is desired to assess the influence of a thermal exposure during fabrication on corrosion resistance.

7.2.1 Specimens may be tested in a condition simulating that of the product as installed in service. Specimens may be welded or heat treated in as nearly the same manner as the product will experience in fabrication or service. The user and supplier must agree to the use and conditions of a sensitization treatment. The most common sensitizing treatment is 1 h at 675°C (1250°F) according to 15.3 of Practices A262.

7.2.2 Heat treatment, particularly carburization, may alter the surface to be tested and may invalidate the EPR test results. Precautions shall be taken to ensure that the specimen surface is representative of the product form in service. Refer to Section 6 of Practice G1 for descaling procedures and 7.3, as well as Section 5 of Practices A262 for guidance in preparing specimens.

7.2.3 Expose specimens to be given a sensitization treatment prior to EPR testing in a furnace at the required temperature and for the required time and then water-quench. Use a thermocouple and a timer to ensure that the entire specimen cross sections are at the specified temperature for the specified amount of time. The number of thermocouples needed to obtain a reliable reading for all specimens exposed in a furnace at a given time is left to the discretion of the user.

7.3 Specimen Preparation:

7.3.1 Test specimens can be any shape but shall be at least 3.2 mm (0.125 in.) in diameter or on a side dimension and of a suitable thickness. Specimens shall not be larger than 130 mm² (0.2 in.²) in area since such specimens will not fit into the recommended mold for mounting (see Appendix X1). A mounted specimen is illustrated in Fig. 5.

7.3.2 Remove any oxides or grease from the specimen as such film may promote loss of adhesion between the mounting compound and the specimen that could cause a crevice to form thereby producing erroneously high current densities during the EPR measurement.

7.3.3 The front surface of the specimen will be evaluated in the EPR test. The back surface of the test specimen is used to establish electrical contact with the specimen (see Note 2).

NOTE 2—A convenient way to make this attachment may be either by spot welding or by using a conducting cement to fasten a stainless steel machine screw (for example, NC4-40 × 0.3 cm (0.75 in.) long) to the back surface of the specimen. This assembly is mounted in a suitable compound that is inert in the EPR electrolyte (see Appendix X1) such that the front surface upon immersion in the EPR electrolyte is fully in contact with the electrolyte.

7.3.4 Measure the surface area of the front surface of the test specimen within 0.1 mm² precision and record on the EPR data record sheet (see Appendix X2).

7.3.5 Specimens can be in any shape that will not be susceptible to crevice corrosion in the solution. Test surface area shall be at least 10 ± 0.1 mm² (0.016 in.²). It is occasionally useful to mask the area to be measured leaving an opening for exposure to the electrolyte. One suitable masking method uses precut pieces of an acid resistant tape. Care must be taken not to introduce undercutting of the tape during the EPR measurement because it will cause erroneously large currents.

8. Procedure

8.1 Metallographic Preparation:

8.1.1 Polish and attach the test specimen, mounted in a suitable inert compound, to the electrode holder following the procedures and cautions described below:

8.1.2 Exercise care since any crevice between the specimen and the mounting compound could lead to erroneously large current densities.

8.1.3 Prepare the surface within 1 h of the experiment, or store the prepared specimen in a suitable desiccating cabinet. Wet grind with 240-grit and 400-grit silicon carbide papers, and wet polish with 600-grit silicon carbide paper until all coarse scratches are removed. Rinse with water and dry. Polish the specimens in two additional stages with 6 and 1 μm diamond paste on a low speed polishing wheel in accordance with Guide E3.

8.1.4 Polishing specimens on automated, high speed wheels using aluminum oxide slurries is not recommended. Specimens tend to retain an alumina impregnated surface layer that gives erroneous results during the EPR test.

8.1.5 Attach the specimen to the specimen holder as described in either 4.6.1 of Test Method G5 or 4.2.1 of Test Method G61. In the case of the Test Method G5-type holder, tighten the assembly by holding the upper end of the mounting rod in a vise or clamp while turning the mounting nut until the gasket is properly compressed. Similarly for the Test Method G61-type holder, it is important to properly compress the TFE-fluorocarbon gasket to minimize the potential for crevice corrosion.

8.1.6 Clean the specimen just before immersion in the electrolyte by degreasing with a suitable detergent, rinsing in distilled water, then reagent grade methanol, and air drying.

8.2 Test Solution Preparation:

8.2.1 Prepare a mixture of reagent grade sulfuric acid (H₂SO₄) and potassium thiocyanate (KSCN) in reagent water as follows: 1 L of 0.5 M H₂SO₄ + 0.01 M KSCN and Type IV

 G108 – 94 (2010)

reagent water (in accordance with Specification D1193). The solution can be made up in bulk and stored for one month at room temperature. Transfer approximately 500 to 600 mL of solution to a clean test cell.

8.3 *Initiating the Test:*

8.5.2 Examine the microstructure after the EPR test to ensure that the bulk of the integrated current Q value actually represents attack of the grain boundary areas (that is, "ditching" in terms of Practice A of Practices A262 has occurred). Reactivation of intragranular (matrix) precipitates (principally

Norma ASTM D1141



Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water¹

This standard is issued under the fixed designation D1141; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This practice covers the preparation of solutions containing inorganic salts in proportions and concentrations representative of ocean water.²

NOTE 1—Since the concentrations of ocean water varies with sampling location, the gross concentration employed herein is an average of many reliable individual analyses. Trace elements, occurring naturally in concentrations below 0.005 mg/L, are not included.

1.2 This practice provides three stock solutions, each relatively concentrated but stable in storage. For preparation of substitute ocean water, aliquots of the first two stock solutions with added salt are combined in larger volume. An added refinement in adjustment of heavy metal concentration is provided by the addition of a small aliquot of the third stock solution to the previous solution.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as standard. No other units of measurement are included in this standard.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:³

D1129 Terminology Relating to Water

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee D19 on Water and is the responsibility of Subcommittee D19.02 on Quality Systems, Specification, and Statistics.

Current edition approved Jan. 1, 2013. Published January 2013. Originally approved in 1950. Last previous edition approved in 2008 as D1141 – 98 (2008). DOI: 10.1520/D1141-98R13.

² This practice is based upon the following studies:

May and Black, "Synthetic Ocean Water," *Naval Research Laboratory Report P-2909*, August 1946.

May, T. P. and Alexander, A. L., "Spray Testing with Natural and Synthetic Sea Water, Part I—Corrosion Characteristics in the Testing of Metals," *Proceedings, ASTM*, Vol 50, 1950.

Alexander, A. L. and May, T. P., "Spray Testing with Natural and Synthetic Sea Water, Part II—A Study of Organic Coatings," *Proceedings, ASTM*, Vol 50, 1950.

³ For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

D1193 Specification for Reagent Water

E200 Practice for Preparation, Standardization, and Storage of Standard and Reagent Solutions for Chemical Analysis

3. Terminology

3.1 *Definitions*—For definitions of terms used in this practice, refer to Terminology D1129.

3.2 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.2.1 *chlorinity*, n —the weight of silver ion (g) required to completely precipitate the halides in 0.3285 kg of water (g/kg).

4. Significance and Use

4.1 This substitute ocean water may be used for laboratory testing where a reproducible solution simulating sea water is required. Examples are for tests on oil contamination, detergency evaluation, and corrosion testing.

NOTE 2—The lack of organic matter, suspended matter, and marine life in this solution does not permit unqualified acceptance of test results as representing performance in actual ocean water. Where corrosion is involved, the results obtained from laboratory tests may not approximate those secured under natural testing conditions that differ greatly from those of the laboratory, and especially where effects of velocity, salt atmospheres, or organic constituents are involved. Also the rapid depletion of reacting elements present in low concentrations suggests caution in direct application of results.

5. Reagents and Materials

5.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society.⁴ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

5.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water conforming to Specification D1193, Type II.

⁴ *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

5.3 *Sodium Hydroxide, Solution, Standard (0.10 N)*— Prepare and standardize as directed in Practice E200.

5.4 *Stock Solution No. 1*—Dissolve the indicated amounts of the following salts in water and dilute to a total volume of 7.0 L. Store in well stoppered glass containers.

MgCl ₂ ·6H ₂ O	3889.0 g (= 555.6 g/L)
CaCl ₂ (anhydrous)	405.6 g (= 57.9 g/L)
SrCl ₂ ·6H ₂ O	14.8 g (= 2.1 g/L)

5.5 *Stock Solution No. 2*—Dissolve the indicated amounts of the following salts in water and dilute to a total volume of 7.0 L or a convenient volume. Store in well stoppered amber glass containers.

KCl	486.2 g (= 69.5 g/L)
NaHCO ₃	140.7 g (= 20.1 g/L)
KBr	70.4 g (= 10.0 g/L)
H ₃ BO ₃	19.0 g (= 2.7 g/L)
NaF	2.1 g (= 0.3 g/L)

5.6 *Stock Solution No. 3*—Dissolve the indicated amounts of the following salts in water and dilute to a total volume of 10.0 L or a convenient volume. Store in well stoppered amber glass containers.

Ba(NO ₃) ₂	0.994 g
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.546 g
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.396 g
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.151 g
Pb(NO ₃) ₂	0.066 g
AgNO ₃	0.0049 g

NOTE 3—To make the addition of AgNO₃ in the above solution, dissolve 0.049 g of AgNO₃ in water and dilute to 1 L. Add 100 mL of this solution to Stock Solution No. 3 before diluting to 10.0 L.

6. Preparation of Substitute Ocean Water

6.1 To prepare 10.0 L of substitute ocean water, dissolve 245.34 g of sodium chloride and 40.94 g of anhydrous sodium sulfate in 8 to 9 L of water. Add 200 mL of Stock Solution No. 1 slowly with vigorous stirring and then 100 mL of Stock Solution No. 2. Dilute to 10.0 L. Adjust the pH to 8.2 with 0.1 N sodium hydroxide solution. Only a few millilitres of NaOH solution should be required.

NOTE 4—Prepare the solution and adjust the pH immediately prior to use.

7. Preparation of Substitute Ocean Water with Heavy Metals

7.1 Add 10 mL of Stock Solution No. 3 slowly and with vigorous stirring to 10.0 L of the substitute ocean water prepared as described in Section 6.

8. Keywords

8.1 substitute brine; substitute ocean water; substitute salt water; substitute seawater

APPENDIX

(Nonmandatory Information)

X1. COMPOSITION OF SUBSTITUTE OCEAN WATER

X1.1 The substitute ocean water prepared in accordance with Section 6 will have the composition shown above the line in Table X1.1 (upper half of the table). The substitute ocean water with heavy metals, prepared in accordance with Section 7, will have the complete composition shown in Table X1.1.

TABLE X1.1 Chemical Composition of Substitute Ocean Water^{A, B}

Compound	Concentration, g/L
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₂	0.025
NaF	0.003
Ba(NO ₃) ₂	0.000094
Mn(NO ₃) ₂	0.0000340
Cu(NO ₃) ₂	0.0000308
Zn(NO ₃) ₂	0.0000096
Pb(NO ₃) ₂	0.0000066
AgNO ₃	0.0000049

^AChlorinity of this substitute ocean water is 19.38.

^BThe pH (after adjustment with 0.1 N NaOH solution) is 8.2.