

CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE SÚPER MARTENSÍTICO (UNS S41425) ENVEJECIDO TÉRMICAMENTE

Z. S. Guzmán-Escobedo¹, J. G. Chacón-Nava², A. Borunda-Terrazas³.

¹⁻³ Departamento de Metalurgia e Integridad Estructural, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Av. Miguel de Cervantes 120, Complejo industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. C.P. 31136. Tel. 6144391100
zelma.guzman@cimav.edu.mx (614) 239-51-91

RESUMEN

En esta trabajo se presenta el comportamiento del acero inoxidable súper martensítico (UNS S41425) al ser sometido a tres condiciones de envejecido en la Corrosión Bajo Tensión (CBT) en un medio inerte, y un medio agresivo compuesto de Tiosulfato de Sodio Pentahidratado 0.1 M ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) con una solución de Cloruro de Sodio (NaCl) con 30,000 ppm de Cl^- . Los ensayos se efectuaron en una máquina de velocidad de extensión constante (CERT), y de manera simultánea se monitoreó su comportamiento electroquímico mediante la técnica de Ruido Electroquímico (RE). De manera adicional, se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para el análisis fractográfico. El acero inoxidable súper martensítico (SMSS) presentó moderada susceptibilidad a corrosión bajo tensión (CBT) debido a agrietamiento secundario observado en la sección lateral de las muestras ensayadas en la máquina CERT, mientras que la técnica de RE arroja una combinación de corrosión generalizada y picaduras.

PALABRAS CLAVE:

Corrosión bajo tensión, acero inoxidable súper martensítico, tratamiento térmico de envejecido, ensayo velocidad de extensión constante, ruido electroquímico.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables súper martensíticos fueron desarrollados en base a los aceros inoxidables martensíticos clásicos (11-14 %Cr), reduciendo el contenido de carbono por debajo del 0,02 % y añadiendo níquel y molibdeno [1]. El bajo contenido de carbono mejora la soldabilidad, la tenacidad y la resistencia a la corrosión, además de reducir la tendencia al daño por hidrógeno y sensitización. La presencia de níquel favorece una estructura libre de ferrita delta y el molibdeno mejora la resistencia a la corrosión. Así, los aceros inoxidables súper martensíticos se consideran como una alternativa tecnológica para la industria del gas y del petróleo, siendo una opción económica comparada con aceros inoxidables de mayor costo,

ofreciendo buena resistencia a la corrosión y adecuadas propiedades mecánicas [2], [3]. Sin embargo, bajo ciertas condiciones de presión, CO₂, H₂S, pH, cloruros y temperatura, se han reportado fallas por medio de corrosión en estos materiales.

La CBT conocida también como Stress Corrosion Cracking (SCC) por sus siglas en inglés, describe la falla durante el servicio de los materiales de ingeniería en el que la acción conjunta de efectos electroquímicas y mecánicas promueve el inicio y la propagación de grietas llegando a producirse la fractura del material [4]. La CBT es un problema ingenieril relevante, especialmente en las industria nuclear, de hidrocarburos, termoeléctrica y química. La CBT ocurre bajo ciertas condiciones muy específicas y en ello se basa la importancia de su estudio, dependiendo de las condiciones de operación del material en cuestión, pueden presentarse cambios micro-estructurales que potencialmente modifiquen el comportamiento del material, así, la determinación de la nucleación, iniciación y propagación y crecimiento de grietas en estos aceros, sigue representando una variable muy importante de estudio, dada la naturaleza de la manifestación imperceptible del fenómeno, que puede resultar en fallas catastróficas con serios problemas de seguridad, ambientales, altos costos por pérdidas de infraestructura, paros de producción, entre otros.

Para evaluar la resistencia a la CBT de los distintos aceros y la influencia de las variables metalúrgicas, como lo es un tratamiento térmico, el método más utilizado actualmente es el ensayo Constant Extension Rate Test, CERT por sus siglas en inglés [5]. Así mismo, para estimar la velocidad de corrosión, e inferir en el tipo de mecanismo que gobierna la corrosión, ya sea uniforme o localizada, se opta por la técnica de Ruido Electroquímico (RE), la cual, en términos generales describe las fluctuaciones aleatorias, tanto de potencial, como de corriente en los sistemas electroquímicos [6].

En este estudio se determinó el índice de susceptibilidad a la CBT por medio del ensayo CERT y el comportamiento electroquímico mediante la técnica de RE del acero inoxidable súper martensítico S41425, sometido a cambios de microestructura mediante la aplicación de un envejecido y expuesto a un medio específico de prueba, identificado los posibles mecanismos y forma de corrosión presentes.

2. METODOLOGÍA

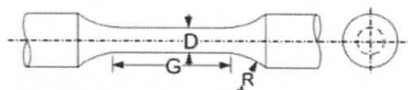
La composición química del acero inoxidable súper martensítico (UNS S41425) fue verificada por medio de análisis elemental CHNS-O y espectrometría de emisión por plasma (ICP-OES), Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero inoxidable súper martensítico (UNS S41425)

	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	P	Cu	N	Fe
ICP CHNS-O	0.021	0.691	0.295	13.603	4.556	1.49	0.001	N.D.	–	0.068	Balance
PROVEEDOR	0.02	0.75	0.3	13.5	4.7	1.69	0.0003	0.016	0.07	0.07	

Las muestras se obtuvieron a partir de una barra de 3" de diámetro, la cual fue seccionada y maquinada en probetas según la norma NACE TM0177-05, tal como se muestra en la **Error! Reference source not found.**

Tabla 2. Dimensiones de la probeta para el ensayo CERT



Nomenclatura	Dimensiones
D	6.35 ± 0.13mm (0.250 ± 0.005 in)
G	25.4 mm (1.00 in)
R(min)	15 mm (0.60 in)

Las probetas después de maquinadas fueron sometidas a un tratamiento térmico de envejecido, manteniéndolas a 550, 650 ó 750 °C bajo una atmósfera inerte durante 90 min, y llevadas a temperatura ambiente. Se prepararon las superficies de las probetas con papel abrasivo grado 340, 600 y 800, logrando una superficie libre de óxidos y de defectos superficiales.

Se emplearon dos soluciones de ensayo, glicerol como medio blanco o inerte y una solución 0.1 M de Tiosulfato de Sodio Pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en una solución de Cloruro de Sodio (NaCl) a 30,000 mg/L (ppm) de Cl^- como medio agresivo. El medio de prueba fue deaerado antes de cada prueba de acuerdo a lo descrito en la Norma NACE.

La celda electroquímica se conformó por el electrodo de trabajo, electrodo auxiliar (idéntico), electrodo de referencia de Calomel Saturado (ESC). Para los ensayos CERT se programa una precarga de 100 kg, 170 rpm y una velocidad de extensión de 1×10^{-6} mm/s, simultáneamente se utilizó un potencióstato/galvanostato Gill ACM ZRA, para la obtención de las series de tiempo de potencial y corriente cada 6 s.

Se realizaron un total de 12 ensayos alternando el medio de exposición, tratamiento térmico con ensayos de repetitividad. A través del ensayo CERT se obtienen las curvas esfuerzo-tiempo; y de la técnica de RE, con el parámetro estadístico robusto MAD (Desviación

absoluta de la mediana), los valores de Resistencia de Ruido (R_n) y la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}).

Después de la falla, se realizaron mediciones del porcentaje de reducción de área (%RA) y relación de tiempo de falla (T_f), comparando el medio de prueba con respecto al medio inerte, con esta información se determina los índices de susceptibilidad mediante el diagrama de flujo de McIntyre [7], [8].

Para complementar el análisis se obtuvieron micrografías de la morfología de falla de las muestras a 35x y 4000x por medio del Microscopio Electrónico de Barrido así mismo, se realiza un análisis EDS en las muestras expuestas en el medio agresivo.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En la Figura 1 observamos una similar tendencia de todas las curvas en la parte elástica hasta su esfuerzo máximo, sin embargo en los medios agresivos se reduce la zona de estricción, reduciendo así el tiempo de falla y presentando un esfuerzo de fractura mayor; no obstante la forma de todas las curvas indican un comportamiento característico de un material del tipo dúctil.

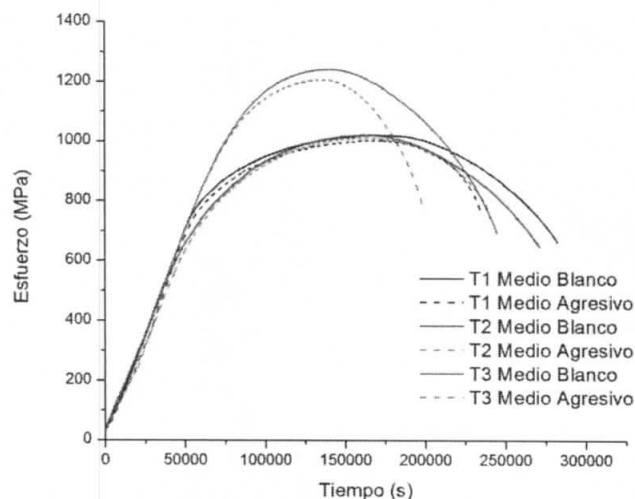


Figura 1. Curvas Esfuerzo-tiempo de las distintas condiciones de ensayo CERT (T1-550, T2-650 y T3-750°C).

La Tabla 3 describe los datos obtenidos del ensayo CERT, donde se observa la influencia del medio agresivo provocando la disminución de los valores σ_{UTS} y el aumento de los σ_f . Asimismo origina una baja en los porcentajes de reducción de área (%RA) al igual que en los tiempos de falla, resultando en índices de susceptibilidad considerados de acuerdo a McIntyre dentro de la categoría IV, "Medianamente Susceptible".

Tabla 3. Resultados del ensayo CERT del SMSS con sus respectivos índices de susceptibilidad.

No. SM	T T	Medio	σ_y (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	σ_f (MPa)	%RA	Tf	%E	I _{RA}	I _{Tf}
01	T1 550°C 90min	Blanco	900	1021	662	36.37	282060	6.50		
02		Agresivo	909	1003	758	20.87	234480	5.09	0.57	0.83
03	T2 650°C 90min	Blanco	889	1022	645	36.39	271140	6.00		
04		Agresivo	900	1011	742	25.97	240360	5.27	0.71	0.89
05	T3 750°C 90min	Blanco	1166	1241	692	45.07	244500	5.05		
06		Agresivo	1123	1206	795	25.99	197460	5.08	0.58	0.81

La Figura 2 muestra, las probetas ensayadas en medio blanco y en medio agresivo de cada tratamiento térmico (T1, T2 y T3). Donde en el medio inerte presentan una fractura tipo copa cono dúctil, y en el medio agresivo, un ataque corrosivo significativo tanto en la superficie como en el cuello de estricción, ocasionando una falla prematura.

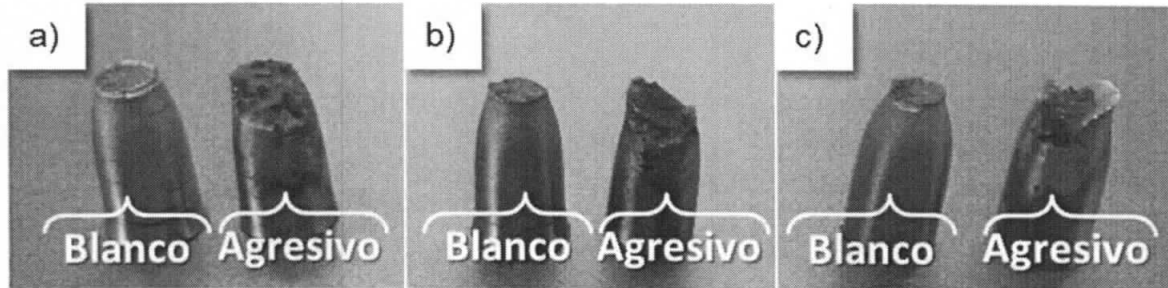


Figura 2. Muestras experimentales del ensayo CERT. a) T1 medio blanco y medio agresivo, b) T2 medio blanco y medio agresivo y c) T3 medio blanco y medio agresivo.

Las muestras probadas en medio blanco presentaron las tres zonas características de la fractura tipo copa-cono dúctil: zona central fibrosa, zona radial y zona de bordes dúctiles (labios de cizalladura), Figura 3, con un incremento del grosor de las marcas radiales conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico aplicado. En la zona de bordes a 4000x se observa un cuasi clivaje y micro huecos orientados hacia la dirección del desgarramiento.

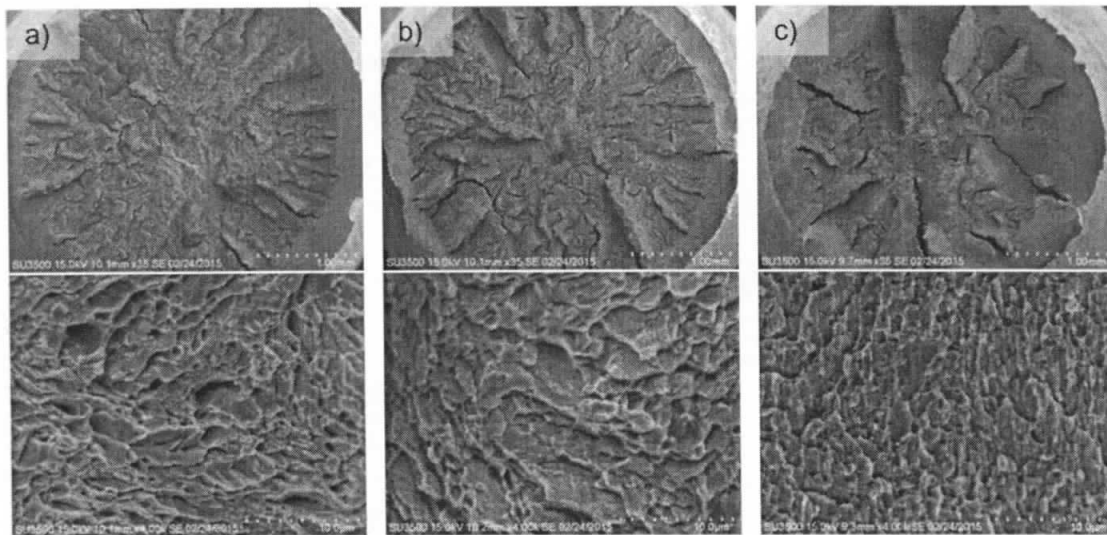


Figura 3. Fractografías de probetas ensayadas en medio inerte a 35x y 4000x. a) T1, b) T2, c) T3

Sin embargo las fractografías en medio agresivo, Figura 4, muestran una falla prematura, donde se denota una fractura tipo copa como incompleta del tipo dúctil, y varios planos de fractura, presentando una menor y trunca reducción de área en comparación al medio patrón. A 4000x se hace evidente la agresividad del medio sobre éste material con sus específicas condiciones de envejecido.

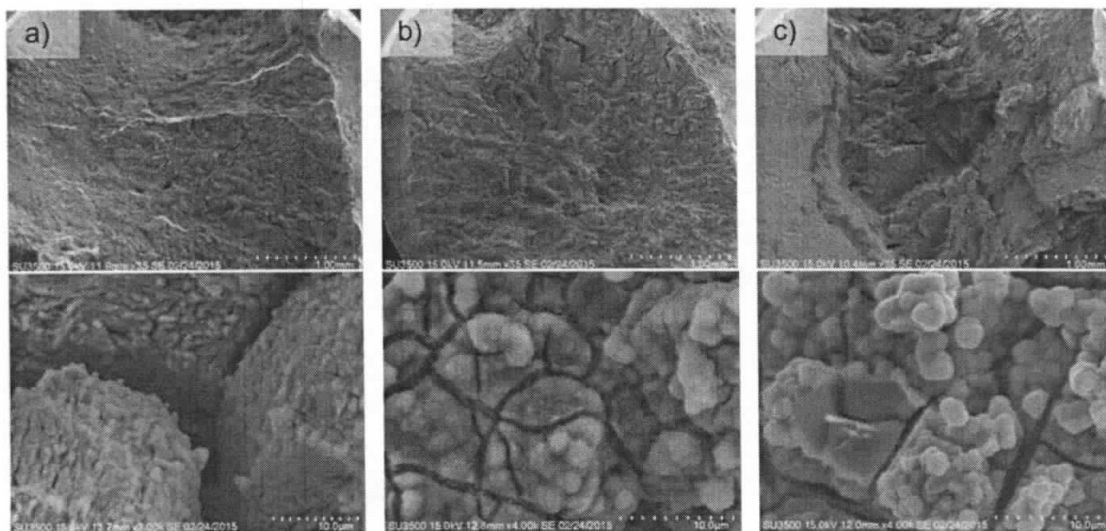


Figura 4. Fractografías de probetas ensayadas en medio agresivo a 35x y 4000x. a) T1, b) T2, c) T3

A través del análisis semicuantitativo elemental EDS, Figura 5, se identificaron los productos de corrosión asociados a reacciones del medio con el material, y que confirman el ataque del material debido al medio agresivo utilizado. Elementos como el azufre (S), cloro (Cl)

y oxígeno (O) corroboran la disolución del material en contacto con el medio de Tiosulfato de Sodio y Cloruro de Sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaCl}$), por medio de una reacción anódica.

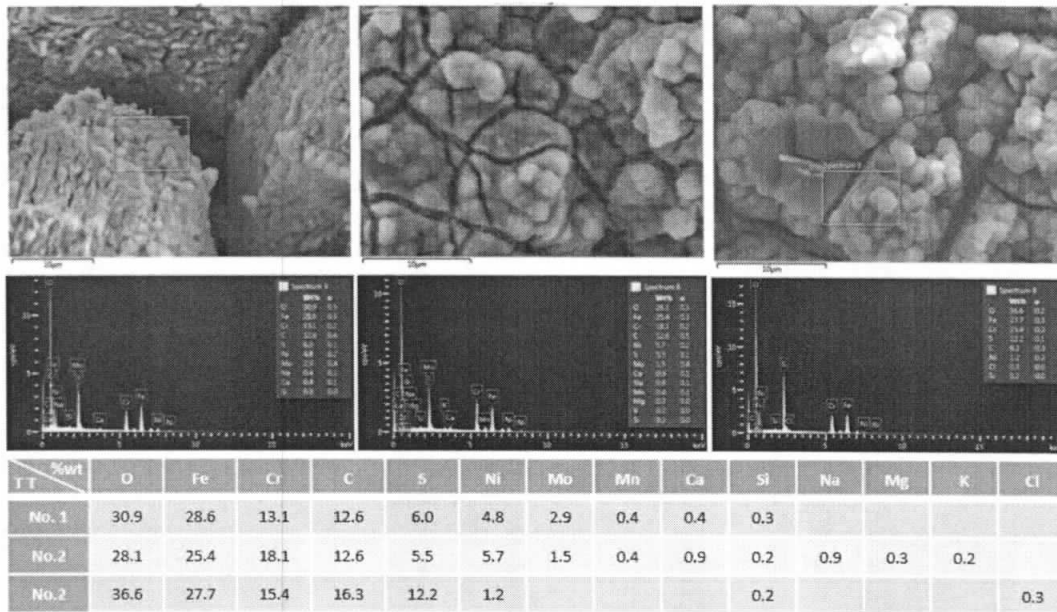


Figura 5. Análisis EDS del S41425 con sus tres condiciones de envejecido, y ensayadas en CERT en medio agresivo.

La corrosión bajo tensión del SMSS en estas condiciones se atribuye a la fragilización por hidrógeno, resultado del azufre y ácido sulfhídrico formado por la reducción del tiosulfato, iniciando su ataque en las líneas de cuello de estricción, imposibilitando la repasivación del acero y prolongando su exposición, aunado a la concentración de esfuerzos en esta zona, provocada por la tensión aplicada y ocasionando una nucleación, iniciación, crecimiento y propagación de grietas.

En la Tabla 4 se concentran los resultados de RE, en los límites elásticos, esfuerzo máximo y de falla de los ensayos CERT bajo sus propias condiciones de envejecido, eliminando la tendencia de las series de corriente y potencial en el tiempo, y estimando la magnitud de las fluctuaciones. La diferencia de 3 órdenes de magnitud en los valores de I_{corr} , del medio agresivo con respecto al inerte, y los valores bajos de Rn del medio agresivo (del orden de 10^{-4}) en el medio agresivo indican una interacción y ataque del medio agresivo con el acero en las tres condiciones de envejecido.

Tabla 4. Parámetros de evaluación MAD de señales de RE de los S41425.

Límite Elástico		SÚPER MARTENSÍTICO			UTS		SÚPER MARTENSÍTICO			Esfuerzo de Falla		SÚPER MARTENSÍTICO		
No. SM	TT	Medio	Rn	Icorr	No. SM	TT	Medio	Rn	Icorr	No. SM	TT	Medio	Rn	Icorr
01	550°C 90 min	Blanco	3.14x10 ⁶	8.27x10 ⁻⁹	01	550°C 90 min	Blanco	7.06x10 ⁶	3.68x10 ⁻⁹	01	550°C 90 min	Blanco	6.36x10 ⁶	4.08x10 ⁻⁹
02	550°C 90 min	Agresivo	2.42x10 ⁶	1.07x10 ⁻⁶	02	550°C 90 min	Agresivo	2.59x10 ⁶	1.00x10 ⁻⁶	02	550°C 90 min	Agresivo	1.60x10 ⁶	1.61x10 ⁻⁶
03	650°C 90 min	Blanco	5.88x10 ⁶	4.42x10 ⁻⁹	03	650°C 90 min	Blanco	9.86x10 ⁶	2.63x10 ⁻⁹	03	650°C 90 min	Blanco	6.30x10 ⁶	4.12x10 ⁻⁹
04	650°C 90 min	Agresivo	2.39x10 ⁶	1.09x10 ⁻⁶	04	650°C 90 min	Agresivo	2.12x10 ⁶	1.22x10 ⁻⁶	04	650°C 90 min	Agresivo	1.37x10 ⁶	1.89x10 ⁻⁶
05	750°C 90 min	Blanco	1.48x10 ⁷	1.75x10 ⁻⁹	05	750°C 90 min	Blanco	7.39x10 ⁶	3.52x10 ⁻⁸	05	750°C 90 min	Blanco	5.07x10 ⁶	5.12x10 ⁻⁸
06	750°C 90 min	Agresivo	3.18x10 ⁶	8.16x10 ⁻⁷	06	750°C 90 min	Agresivo	2.13x10 ⁶	1.22x10 ⁻⁶	06	750°C 90 min	Agresivo	6.17x10 ⁵	4.20x10 ⁻⁶

4. CONCLUSIONES.

- A las tres temperaturas de envejecido, 550, 650 y 750°C, el SMSS UNS S41425 mostró en medio inerte, una fractura de tipo dúctil; y en medio agresivo, una fractura dúctil tipo copa-cono incompleta con evidente ataque del medio sobre éste.

- Bajo las condiciones experimentales efectuadas, el SMSS UNS S41425, presentó influencia a la CBT, clasificada como "Susceptibilidad Moderada" de acuerdo al diagrama de McIntyre.

- Diferencias de tres órdenes de magnitud entre los medios agresivo y blanco en la densidad de corriente medida por RE, denotan una interacción del medio agresivo con el acero en las tres condiciones de envejecido.

- La técnica RE, sigue constituyendo una herramienta muy útil de monitoreo en los sistemas de estudio de corrosión, cuando se emplea de manera simultánea con otros ensayo como es la técnica CERT.

5. AGREDECIMIENTOS.

Los autores agradecen a CONACYT por el apoyo económico para llevar a cabo el proyecto 106042, y estudios de maestría con el número de beca 365796. Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. por el uso de sus instalaciones y equipos, y personal que apoyó la investigación, Dr. Alberto Martínez†, Dr. Víctor Orozco, M.C. Karla Campos y M.C Roberto Camarillo.

6. REFERENCIAS

- [1] X. P. Ma, L. J. Wang, C. M. Liu, and S. V Subramanian, "Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0. 025Nb0. 09V0. 06N super martensitic stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 539, pp. 271–279, 2012.

- [2] Y.-R. Liu, Y. E. Dong, Q.-L. Yong, S. U. Jie, K.-Y. Zhao, and W. Jiang, "Effect of heat treatment on microstructure and property of Cr13 super martensitic stainless steel," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 18, no. 11, pp. 60–66, 2011.
- [3] S. Singh and T. Nanda, "Effect of Alloying and Heat Treatment on the Properties of Super Martensitic Stainless Steels," *Int. J. Eng. Technol. Sci. Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 6–9, 2013.
- [4] L. T. Popoola, A. S. Grema, G. K. Latinwo, B. Gutti, and A. S. Balogun, "Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation," *Int. J. Ind. Chem.*, vol. 4, no. 1, p. 35, 2013.
- [5] R. H. Jones and R. E. Ricker, "Mechanisms of stress-corrosion cracking," *Stress Cracking, Mater. Perform. Eval. ASM Int.*, p. 1, 1992.
- [6] R. A. Cottis, "Interpretation of electrochemical noise data," *Corrosion*, vol. 57, no. 3, pp. 265–285, 2001.
- [7] C. Gaona-tiburcio, F. Almeraya-calderón, and A. Martínez-villafañe, "Estudio de corrosión bajo tensión en los aceros inoxidables 17-4PH y 17-7PH en presencia de NaCl y NaOH (20 %) a 90 ° CW," vol. 36, pp. 79–87, 2000.
- [8] D. R. McIntyre, R. D. Kane, and S. M. Wilhelm, "Slow Strain Rate Testing for Materials Evaluation in High-Pressure H₂S Environments," *Corrosion*, vol. 44, no. 12, pp. 920–926, 1988.

SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



**MEMORIAS DEL
CONGRESO INTERNACIONAL
DE METALURGIA Y MATERIALES**

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

ISSN: 2007-9540

**EDICIÓN ESPECIAL, 37.5 CIMM, DICIEMBRE 2016
SALTILLO COAH. MEXICO**