

The Materials Research Society (MRS)

XXII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS 2013

NACE International Congress-Mexican Section

A. Borunda-Terrazas

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.
Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial
Chihuahua, Chihuahua, México.
(614) 439-1153
adan.borunda@cimav.edu.mx

R.J. Limón-Martínez

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.
Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial
Chihuahua, Chihuahua, México.
(614) 439-1153
Rocio.limon@cimav.edu.mx

V.M. Orozco-Carmona

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.
Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial
Chihuahua, Chihuahua, México.
Victor.orocho@cimav.edu.mx
(614) 439-1153

A. Martínez-Villafañe

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.
Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial
Chihuahua, Chihuahua, México.
(614) 439-1145
alberto.martinez@cimav.edu.mx

J.G. Chacón-Nava

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.
Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial
Chihuahua, Chihuahua, México.
(614) 439-4868
Jose.chacon@cimav.edu.mx

**“DETERMINACION DE LA SUSCEPTIBILIDAD AL AGRIETAMIENTO
DE LOS ACEROS SUPERDUPLEX SAF2507 Y EL ZERON 100”**

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la determinación de la susceptibilidad al agrietamiento por Corrosión Asistida por Esfuerzo (CAE), de dos aceros, el superdúplex SAF2507 (UNS 32750) y el ZERON 100 (UNS32760) exponiéndolos en dos medios, un salino, cloruro de sodio (NaCl) 3.5% y un medio alcalino, hidróxido de sodio (NaOH) 3%, a una temperatura de 25°C. Esta determinación se llevó a cabo utilizando la técnica CERT (Prueba de Deformación a Velocidad de Extensión Constante) a una velocidad de extensión a una velocidad de deformación nominal de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y de manera simultánea la Técnica de Ruido Electroquímico, la cual, es utilizada para determinar la interacción sinérgica metal-medio, que puedan ocurrir, en el instante en que los materiales muestren o presenten susceptibilidad al agrietamiento bajo las condiciones establecidas del ensayo.

Palabras Claves: Súperduplex SAF2507, (UNS 32750) Zeron 100, (UNS32760), susceptibilidad, agrietamiento.

INTRODUCCIÓN

La utilización de nuevos materiales, en distintas aplicaciones, dentro de nuestro entorno, cada vez exigen una necesidad mayor de analizar y probar cada una de sus diferentes propiedades para las cuales fueron diseñados, mecánicas, eléctricas, químicas, etc., y en nuestro caso, su resistencia a sufrir deterioro o corrosión en presencia de distintos ambientes específicos, que garanticen su seguridad y desde luego los posibles impactos derivados de una posible falla durante su operación y uso. Particularmente entre los materiales más ampliamente fabricados e utilizados se encuentran los aceros inoxidable. Los aceros inoxidable contienen el cromo suficiente para darles la característica de inoxidable, ya que al combinarse con el oxígeno de la atmósfera, forman una delgada película de óxido de cromo continua, compacta y muy adherente que constituye una coraza contra muchos medios corrosivos [1].

En décadas recientes se fabrican aceros inoxidable superausteníticos, superferríticos, supermartensíticos y superduplex, todos con el prefijo “super” debido a una mayor cantidad de elementos aleantes [2], para mejorar sus propiedades, ya sean mecánicas o mejorar su resistencia a la corrosión. Actualmente un particular campo de aplicación de los aceros inoxidable superduplex y supermartensíticos son las tuberías para perforación, transportación y producción de hidrocarburos, donde se requieren aceros que garanticen alta resistencia mecánica y a la corrosión. Ya que el gradual agotamiento de hidrocarburos

fácilmente obtenibles ha acelerado la producción de gas y petróleo provenientes de pozos profundos con mayores contenidos de ácido sulfhídrico y/o dióxido de carbono a menudo con presencia de altas cantidades de cloruros y altas temperaturas, haciendo más difícil la disponibilidad de materiales adecuados [3].

Razón por la cuál es necesario realizar diversos estudios para cuantificar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de los materiales empleados en estos ambientes. Además de los diversos factores que pueden intervenir para el control de los diferentes tipos de corrosión localizada que son comunes en estos ambientes, tal como la corrosión asistida por esfuerzo que es un tipo de corrosión difícil de controlar. Todo en Pro de garantizar su operación óptima en servicio para prevenir accidentes derivados del rompimiento y fallas en las tuberías, ocasionando pérdidas en la producción y graves daños al medio ambiente.

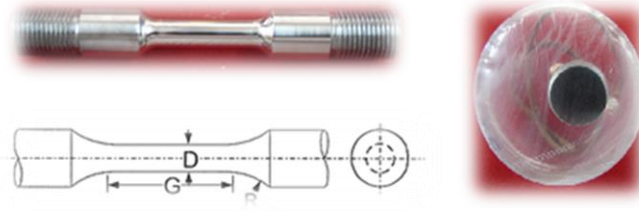
La Corrosión Asistida por Esfuerzo es un tipo de corrosión localizada que se caracteriza por el inicio, crecimiento y propagación de grietas, que se desarrollan bajo la acción simultánea de esfuerzos y un ambiente corrosivo específico.

Esta forma de corrosión es muy peligrosa, ya que el material esta visiblemente sano debido a la escasa cantidad de material que es disuelto. Por lo que la falla del material es súbita e inesperada, con efectos extraordinariamente espectaculares [4].

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Muestras

Para llevar a cabo el desarrollo experimental, se adquieren los aceros Súperduplex SAF2507, (UNS 32750) y Zeron 100, (UNS32760), de los cuales fueron obtenidas las probetas de prueba a utilizar de acuerdo a la norma NACE TM077, tanto para la técnica CERT como para las pruebas electroquímicas, figura 1, donde observamos que la zona de prueba de la probeta CERT es de una longitud de 25.4 mm con un diámetro de 6.35 mm, la cual, posterior al maquinado, deberá tener un preparación final en la superficie de prueba, de tal forma que no se tengan defectos o contribuciones que puedan dar un resultado erróneo en la pruebas durante la exposición. Las probetas utilizadas en las curvas cíclicas de polarización tienen un área de exposición de 1 cm^2 , se montaron en resina, con una preparación superficial mediante un pulido, hasta la lija 600.



Nomenclatura	Dimensiones
D	6.35 ± 0.13 mm (0.250 ± 0.005 pulg.)
G	25.4 mm (1.00 pulg.)
R (mínimo)	15 mm (0.60 pulg.)

Figura. 1 Probetas utilizadas en el desarrollo de la investigación

Así mismo se lleva a cabo un químico a los dos aceros mediante las técnicas ICP (Espectrometría de chispa) y CHON para determinar cuantitativamente las composiciones químicas, tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los aceros utilizados en la investigación

MUESTRA	C %	Cu %	Cr % ¹	Mn %	Mo %	N %	Ni % ¹	Si %	S %	P %	W % ¹	Co	Nb
Super duplex SAF 2507*	0.020	0.18	25.55	0.48	3.74	0.27	7.04	0.22	0.0003	0.023	0.12	0.05	<0.005
Super duplex SAF 2507+	0,020	0,169	24,727	0,458	3,247	0,282	6,789	0,213	0,001	---	N.D.	----	---

MUESTRA	C %	Cu %	Cr %	Mn %	Mo %	N %	Ni %	Si %	S %	P %	W %	Al%
Super duplex Zeron 100 *	0.022	0.59	25.65	0.60	3.59	0.2190	7.20	0.40	0.0013	0.024	0.550	0.003
Super duplex Zeron 100+	0,016	0,507	24,627	0,463	3,162	0,215	6,803	0,278	----	---	0,353	

* Hoja técnica + Análisis químico

En la figura, se presentan la micrografías de los aceros Súperduplex SAF2507, (UNS 32750) Zeron 100, (UNS32760), empleados, con el tratamiento inicial tal y como fueron recibidos.

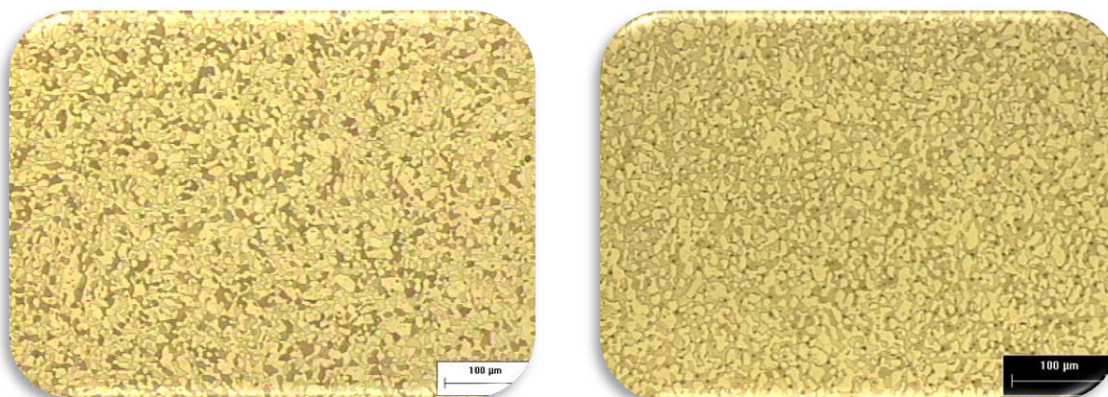


Figura 2. a) Microestructura bifásica de ferrita (fase clara) y austenita (fase oscura) típica de un acero superduplex (SAF 2507), b) Microestructura bifásica de ferrita (fase clara) y austenita (fase oscura) típica de un acero superduplex (Zeron 100).

Preparación de los electrolitos.

Las soluciones de prueba utilizadas fueron: Dos soluciones de prueba, cloruro de sodio, NaCl al 3.5 % wt con un pH 7 e hidróxido de sodio, NaOH al 3 % wt con un pH 14, deaeradas en N₂, además es utilizada una solución patrón de glicerina para tener un patrón o blanco de comparación. Todas las soluciones fueron preparadas usando productos químicos grado reactivo, la celda de corrosión antes de dar inicio a la exposición, es llenada en su totalidad y sellada con silicón para evitar contaminación con el oxígeno.

Técnicas utilizadas

La técnica seleccionada para evaluar la susceptibilidad a la corrosión asistida por esfuerzo, fue la técnica de ***Deformación a Velocidad de Extensión Constante (CERT)***, útil para

identificar si las aleaciones bajo estudio son susceptibles en estas condiciones a presentar o sufrir esta interacción sinérgica de una de las formas muy insidiosas de la corrosión.

La otra técnica utilizada para la determinación de la susceptibilidad a la corrosión asistida por esfuerzo, corresponde a la prueba de **Ruido Electroquímico (Rn)**, se realiza simultáneamente con el ensayo CERT, utilizando el sistema característico de los tres electrodos, dos electrodos de trabajo idénticos (WE1 y WE2) del mismo material y un tercer electrodo el de referencia (RE). Ambos electrodos de trabajo tienen la misma área superficial expuesta al medio de prueba, el electrodo de trabajo 2, fue maquinado y preparada su superficie de prueba al igual que el electrodo de trabajo 1, por lo que se encuentran en iguales condiciones. La celda CERT y el arreglo electroquímico puede verse en la figura 3.

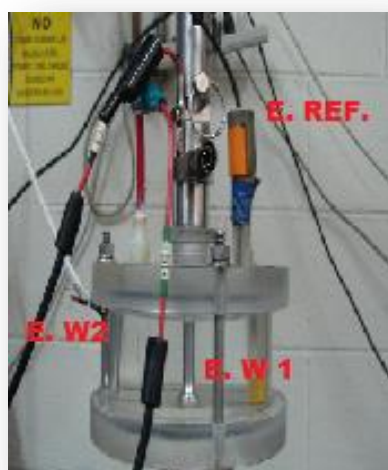


Figura 3. Sistema experimental utilizado en el estudio, celda de exposición y arreglo electroquímico de tres electrodos.

Se empleó la técnica electroquímica **Curvas Cíclicas de Polarización, (CPC)**, para la determinación de las zonas activo pasivo, mismas que nos permiten determinar susceptibilidad a la corrosión asistida por esfuerzo, dicha ensayo se desarrolló en condiciones estáticas, utilizando los mismos medios del ensayo CERT, con las mismas concentraciones y a temperatura de 25 °C, se utilizó el arreglo característico de tres electrodos, electrodo de trabajo correspondiente a cada uno los aceros bajo estudio,

electrodo de referencia, un electrodo de saturado de Calomel y como electrodo auxiliar se empleó un electrodo de platino. Se utilizó un velocidad de barrido de 60 mV/min, con barrido de polarización de -600 mV a -1600 mV a partir del potencial de corrosión, con un tiempo previo de estabilización de media hora, bajo la en la norma ASTM G5 [5]. Los experimentos se realizaron por duplicado para lograr la reproducibilidad de los resultados. Tanto para la técnica de Ruido Electroquímico y Curvas Cíclicas de Polarización, se emplea para el desarrollo experimental un potencióstato-galvanóstato Gill AC de ACM Instruments.

ANALISIS DE RESULTADOS

En la figura 4 y 5 se muestran los resultados de la técnica CERT, para ambos aceros Súperduplex SAF2507 (UNS 32750) y Zeron 100, (UNS32760), se presentan dos graficas Esfuerzo-tiempo, en las tres soluciones, glicerina como medio de comparación o patrón, cloruro de sodio, NaCl al 3.5 % wt, e hidróxido de sodio NaOH al 3 % wt, obtenidos durante todo el ensayos. Se puede observar en la figura 4, una ligera diferencia en los valores del esfuerzo máximo (UTS), el mayor esfuerzo (101 kg/mm^2) lo presenta la muestra en glicerina, mientras que en los medios agresivos, cloruro de sodio e hidróxido de sodio el valor es muy similar, (97 kg/mm^2), observándose también que el tiempo de duración de la tres pruebas fue prácticamente el mismo.

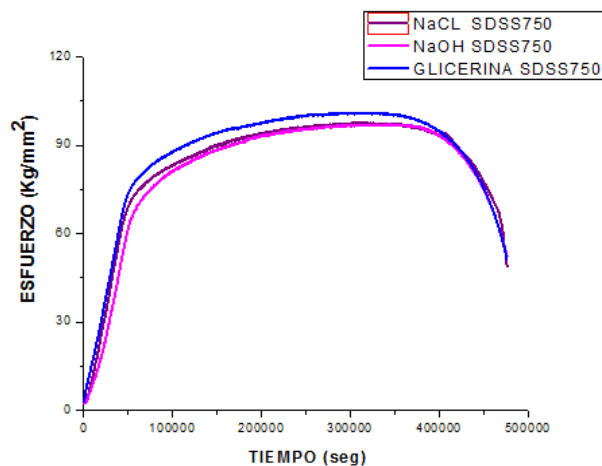


Figura 4. Curvas Esfuerzo-Tiempo obtenidas para el acero superduplex SAF 2507 (UNS S32750) en soluciones de glicerina, NaCl al 3.5 % (wt) y NaOH al 3 % (wt).

La figura 5, muestra las curvas esfuerzo-tiempo obtenidas para el acero superduplex ZERON 100 (UNS S32760), en las tres soluciones, glicerina como medio de comparación o patrón, cloruro de sodio, NaCl al 3.5 % wt, e hidróxido de sodio NaOH al 3 % wt, obtenidos durante todos los ensayos, donde podemos observar que se presentan ligeras variaciones en los esfuerzo máximos (valores muy cercanos 106 kg/mm^2), sin embargo no existe gran diferencia entre los esfuerzo máximo mostrados en la gráfica, de igual forma solo se observa pequeñas variaciones en la duración o tiempo de los ensayos en las diferentes medios empleados en este acero.

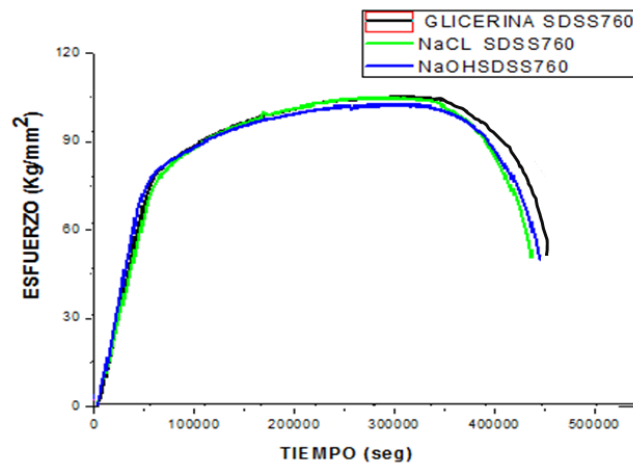


Figura 5. Curvas Esfuerzo-Tiempo obtenidas para el acero superduplex ZERON 100 (UNS S32760) en soluciones de glicerina, NaCl al 3.5 % (wt) y NaOH al 3 % (wt).

La tabla 2, muestra un condensado de los resultados obtenidos mediante la técnica CERT, donde podemos observar que los índices de reducción de área, el tiempo de falla prácticamente se encuentran en la unidad o muy cercanos a la misma, indicándonos que no se presentó interacción sinérgica de los medios con los dos aceros y de acuerdo a los criterio de Mc Intyre, [6], a través del parámetro de Índice de susceptibilidad de reducción de área (I_{ra}) establece cinco categorías con el grado de susceptibilidad a la corrosión asistida por esfuerzo, donde los dos aceros ensayados, en todos los medios, se encontraron dentro de la categoría I, correspondiente a la inmunidad del material.

Tabla 2. Resultados obtenidos mediante la técnica de velocidad a deformación constante.

ACERO	MEDIO	Di	Df	%RA	I _{RA}	I _{ff}	I _{Em}	I _s	CAT	Morfología
SAF 2507	GLICERINA	6.51	2.9	80.16	1	1		1		
	NaCl al 3.5%	6.51	2.87	80.56	1.00	0.99	0.97	0.99	I	Dúctil
	NaOH al 3%	6.51	2.86	80.70	1.00	0.99	0.96	0.98	I	Dúctil
ZERON	GLICERINA	6.46	3.21	75.31	1	1	1	1		
	NaCl al 3.5%	6.4	3.05	77.25	1.03	0.99	0.99	1.00	I	Dúctil
	NaOH al 3%	6.45	3.06	77.50	1.03	0.99	0.97	0.99	I	Dúctil

La figura 6, muestra la morfología característica de falla para los dos aceros estudiados, mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), a diferentes magnificaciones, donde se observa el modo de falla dúctil, del tipo copa-cono, la presencia de microhuecos, fenómeno conocido como coalescencia de microcavidades, característico de una falla dúctil, dicha morfología se presentó en los tres medios estudiados, mostrando evidencia de la no interacción sinérgica de metal-medio.

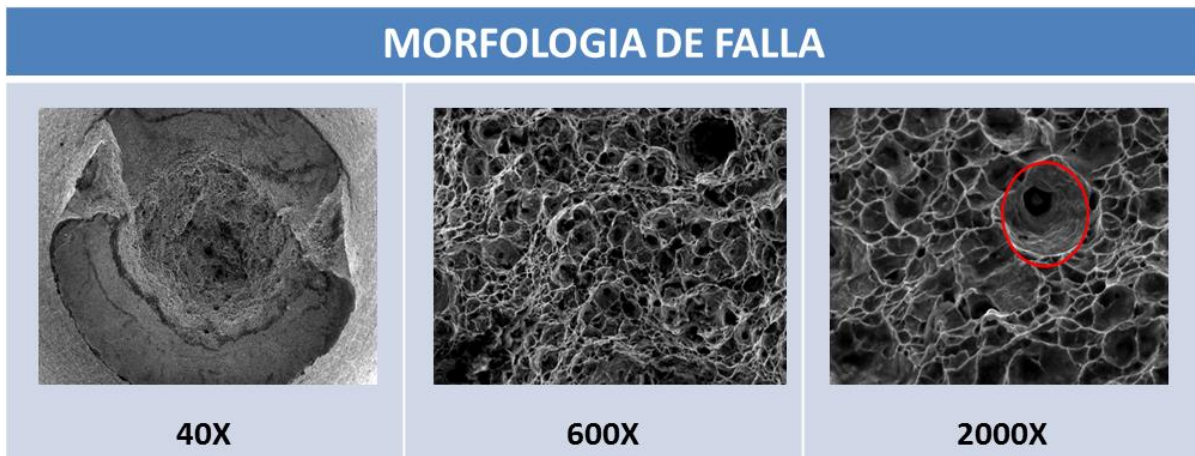


Figura 6. Morfología de falla característica después de finalizar el ensayo CERT.

La figura 7, nos muestra el comportamiento de los resultados obtenidos mediante la técnica de Ruido Electroquímico, correlacionándolos con la curva de esfuerzo-tiempo obtenida de los ensayos CERT, en el límite elástico (LE), esfuerzo máximo (UTS) y el esfuerzo a falla, se observa, que existe una disminución de los valores de Rn en los medios cloruro de sodio e hidróxido de sodio, con respecto a la glicerina o medio blanco, los cuales, son atribuidos a la misma agresividad que presentan cada uno de los medios, en la interacción medio metal, mientras se generan los rompimientos o ciclos activo-pasivo durante todo el ensayo.

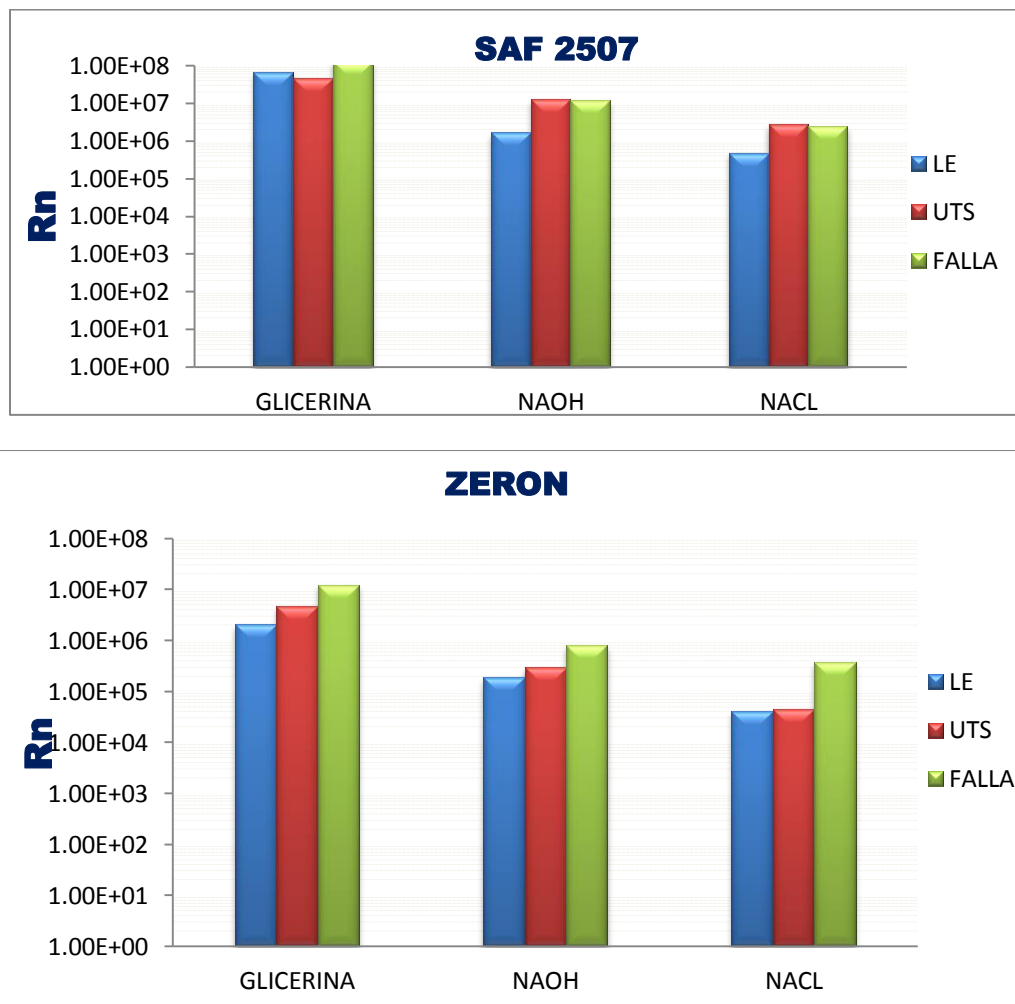
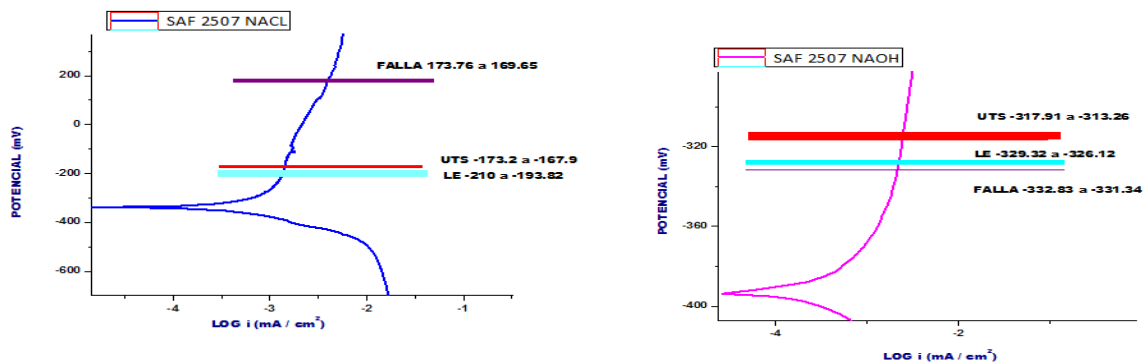


Figura 7. Resultados de resistencia al ruido (Rn), para ambos aceros.

La figura 7, muestra las zonas sobrepuestas de los resultados de Ruido Electroquímico, obtenidos de los ensayos CERT, en el límite elástico (LE), esfuerzo máximo (UTS) y el esfuerzo a falla, en las zonas activo-pasivo de las curvas cíclicas de polarización, observándose que dichas zonas están superpuestas en zonas de pasivación o activación intensa, así como en zonas de comportamiento catódico, dicho lo anterior, los aceros se encuentran en un estado de formación de la película pasiva, o inmune a la corrosión, corroborando, de esta manera, que no existe iniciación o formación de corrosión localizada que pueda dar origen a la susceptibilidad de corrosión asistida por esfuerzo.

SAF 2507 (UNS S32750)



Zeron 100, (UNS32760)

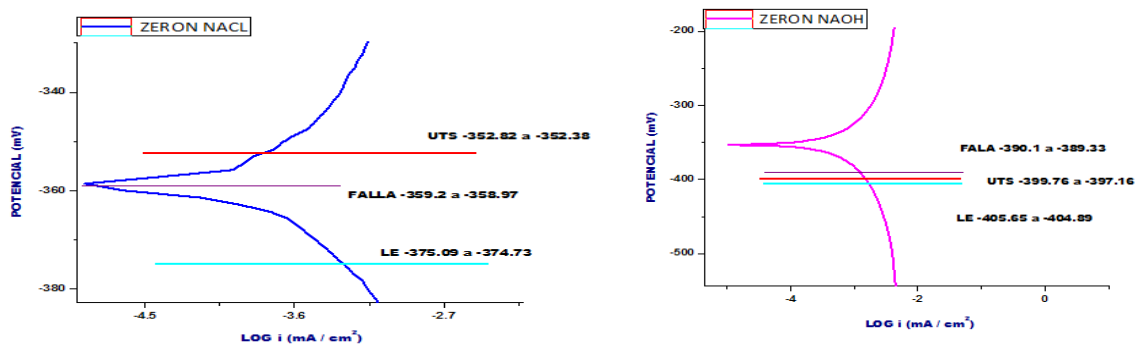


Figura 7. Zonas sobrepuestas de los resultados de Ruido Electroquímico, obtenidos de los ensayos CERT, en el límite elástico (LE), esfuerzo máximo (UTS) y el esfuerzo a falla, en las zonas activo-pasivo de las curvas cíclicas de polarización.

CONCLUSIONES

1. Los aceros Súperduplex SAF2507 (UNS 32750) y Zeron 100, (UNS32760) en los medios evaluados, no fueron susceptibles a la Corrosión Asistida por Esfuerzo (CAE) bajo las condiciones de experimentación.
2. Mediante las Técnicas de Ruido Electroquímico y Curvas Cíclicas de Polarización, permitieron determinar en los puntos de interés de la curva Esfuerzo-tiempo, mostrando que los aceros se encuentran en un estado de formación de la película pasiva, o inmunes a la corrosión, sin tendencia a la formación de picado.
3. En los dos aceros y en todos los medios bajo estudio, se presentó el modo de falla dúctil, del tipo copa-cono, con presencia de microcavidades, dicha morfología se presentó en los tres medios estudiados, mostrando evidencia de la no interacción sinérgica de metal-medio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt-Mexico) , por el apoyo otorgado para efectuar esta investigación, con número de proyecto 106042.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] H. Avner Sydney . (1988). *Introducción a la metalurgia física* (2th edición). McGraw-Hill/Interamericana de México, S.A. de C.V.

[2] *Aplicaciones de los aceros inoxidable*, Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas de la UNMSM. (Vol. II, N° 03, julio 1999). Unidad de Investigación FIGMMG. Av. Venezuela s/n-Ciudad Universitaria. ISSN Versión electrónica: 1682-3087.

[3] Contreras A., Espinosa Medina M.A., Salazar M., (2008). *Assessment of SCC susceptibility of supermartensitic stainless steel through slow strain rate tests*. Instituto

XXII International Materials Research Congress 2013

NACE International Congress-Mexican Section

Mexicano del Petróleo, Programa de Investigación en Ductos, Corrosión y Materiales, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, C.P. 07730, México.

[5] Grassi V., Trabanelli G., Zucchi F., (2000). *Stress corrosion cracking of 13% Cr martensitic steels in sodium chloride solutions in the presence of thiosulphate.*

[5] ASTM designation G5 - 13, Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.

[5] MCINTYRE D.R., KANE R.D. and WILHELM S.M. Corrosion, Vol. 44, No. 12. Pag. 920, 1988.