

EFFECTOS DEL CALCIO, FOSFORO Y AZUFRE EN LA CORROSION BAJO TENSION DE ACEROS DE BAJA ALEACION

Biezma, M.V.; ^{Victoria} González, J.J.; Gutiérrez-Solana, F. y Varona, J.M.

Departamento de Ciencia e Ingeniería de la Tierra, el Terreno y los Materiales. E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. UNIVERSIDAD DE CANTABRIA. Avda. de los Castros s/n 39005, Santander. España.

Resumen.-La presencia de impurezas en la composición química de distintos materiales metálicos condiciona, en gran medida su resistencia a Corrosión Bajo Tensión. En el presente trabajo, se estudia la posible influencia del contenido en calcio, fósforo y azufre en el comportamiento en CBT de un acero de baja aleación, AISI 4140, ensayado en ambiente marino.

{ Corrosión
Bajo
Tensión

Abstract.-The susceptibility to Stress Corrosion Cracking of the most metallic materials is influenced by chemical composition, in special metalloids and segregants. In this report, the influence of Ca, P and S on SCC behaviour of low alloy steel, type AISI 4140, is checked. 3.5% wt NaCl in water solution was used.

1. INTRODUCCION

Los aceros estructurales de baja aleación se suelen emplear en situaciones en que permanecen en contacto con medios agresivos, hecho que desencadena en ellos procesos de Corrosión Bajo Tensión, siempre y cuando el material se encuentre sometido a la acción de esfuerzos internos y/o externos. La aplicación común de estos aceros se encuentra en la construcción de elementos de especial responsabilidad, plataformas petrolíferas, perforaciones, estaciones de energía, plantas desalinizadoras, etc., lo que favorece el contacto con agua de mar y/o ambientes ácidos ricos en H₂S.

Estudios recientes relacionados con el comportamiento en CBT de aceros de baja aleación tipo AISI 41XX, han mostrado el papel perjudicial que ejercen ciertas impurezas o metaloides, tales como P, S, Sb, Sn, en su composición; éstos tienden a segregarse en el límite de grano bajando su energía cohesiva y facilitando la decohesión por hidrógeno (1-5).

En el presente trabajo se ha analizado el efecto de una presencia superior a lo usual de los elementos Ca, P y S en el acero AISI 4140, con referencia a los resultados obtenidos en un acero del mismo tipo, cuyas impurezas fueron reducidas a los niveles habitualmente usados en el material comercial, en relación al comportamiento en Corrosión Bajo Tensión.

2. PROCESO EXPERIMENTAL

A partir del acero laminado se prepararon probetas DCB (double cantilever beam) con las que se caracterizó el comportamiento en CBT de cada material, determinándose las curvas de velocidad de propagación frente al factor de intensidad de tensiones, $da/dt-K_I$, usando como medio agresivo una disolución al 3,5% en peso de NaCl en agua destilada, que simula el ambiente marino, y cuyo pH durante la experimentación se mantuvo en 5.6 ± 0.2 .

En cada caso, como caracterización general, se realizaron análisis metalográficos por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM), y de transmisión (TEM) para caracterizar la microestructura. La dureza fue medida con ayuda de un microdurómetro Vickers para determinar su variación, y así la de la resistencia mecánica, con la temperatura de austenitización y la temperatura de revenido.

Una vez terminado el ensayo de fisuración en CBT, se hizo un análisis fractográfico para establecer el modo de fisuración, intergranular IG, transgranular TG o mixta por microscopía electrónica de barrido (SEM).

La Tabla 1 recoge la composición química de los aceros de este estudio.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

A continuación se presentan y analizan los resultados de caracterización mecánica y fractográfica de la serie de aceros AISI 4140. Los tratamientos térmicos que se realizaron sobre cada serie fueron de temple, temple y revenido, y normalizado.

3.1 Tratamientos de temple

En la Tabla 2 aparecen los resultados de caracterización mecánica y fractográfica del acero 4140, Tabla 9, con variaciones de composición y tamaño de grano en un tratamiento térmico de temple en aceite. Este acero, debido a su alto contenido en carbono, 0.41%, presenta buena templeabilidad y por lo tanto alta resistencia mecánica.

Con los ensayos de CBT de las probetas 4A1, 4A2 y 4A3 se ha estudiado el efecto del tamaño de grano en situaciones IG, por lo que se ha ensayado el material para distintas temperaturas de Austenitización, 830, 900 y 1000°C respectivamente. El comportamiento observado se ajusta a la modelización previamente propuesta [6]. Todas las probetas presentan una velocidad de propagación análoga, característica del comportamiento intergranular, aunque es el acero 4140P el que presenta mayor susceptibilidad a CBT en cuanto al bajo valor observado de K_{ISCC} .

En la Figura 1 se representan los valores de K_{ISCC} frente a dureza Vickers para los aceros de la serie 4140 mencionados con tratamiento de temple. Se observa una importante disminución de la resistencia a CBT de los aceros con variaciones de composición respecto al acero base, para valores análogos de resistencia mecánica. La influencia perjudicial de la presencia de Ca, P y S en el comportamiento en CBT no es drástica para este tipo de estructuras, pero da una idea cualitativa del efecto esperado en otros tratamientos, como los de temple y revenido, donde su presencia puede ser fundamental para obtener una adecuada resistencia a la CBT.

TABLA 2: RESULTADOS DE CARACTERIZACION MECANICA Y FRACTOGRAFICA EN CBT DEL ACERO AISI 4140 CON VARIACIONES DE COMPOSICION Y TAMAÑO DE GRANO Y CON TRATAMIENTO TERMICO DE TEMPLE EN ACEITE

PROBETA	K_{ISCC} (MPa.m ^{1/2})	da/dt (m.s ⁻¹)	HV	r _p (µm)	d/r _p	TIPO DE ROTURA
4A1	8.0	3.0x10 ⁻⁶	689	0.6	50.0	IG
4A2	9.3	2.1x10 ⁻⁶	680	0.8	52.5	IG
4A3	11.7	2.1x10 ⁻⁶	674	1.2	60.0	IG
4A1Ca	8.0	2.0x10 ⁻⁶	613	0.7	21.4	IG
4A1P	6.7	2.0x10 ⁻⁶	666	0.4	30.8	IG
4A1S	11.0	2.0x10 ⁻⁶	640	1.3	19.2	IG

TABLA 1: COMPOSICION QUIMICA DE LOS ACEROS AISI 4140, 4140 Ca, 4140 P Y 4140 S (% EN PESO)

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Sn	Al	Ti	As	Ca	O	N
AISI4140	0.41	0.81	0.22	0.013	0.028	0.97	0.14	0.17	0.27	0.017	0.006	0.031	0.017	-	-	-
AISI4140 Ca	0.39	0.88	0.25	0.010	0.010	1.20	0.13	0.23	0.19	0.014	0.011	0.025	0.014	0.0017	?	?
AISI4140 P	0.40	0.86	0.22	0.041	0.023	1.14	0.13	0.16	0.29	0.025	0.002	0.007	0.029	-	?	?
AISI4140 S	0.36	0.86	0.23	0.016	0.087	1.04	0.14	0.22	0.19	0.023	0.003	0.004	0.012	-	-	- (Te 0.012)

3.2 Tratamientos de temple y revenido

Trabajos previos (7-10) han puesto de manifiesto el drástico cambio de comportamiento frente a la CBT de las estructuras de estos aceros obtenidas en tratamientos térmicos de temple y revenido, asociado al cambio de modo de rotura, IG-TG, producido a una temperatura de revenido crítica, dependiente, según el modelo propuesto, de aspectos microestructurales y ambientales. Ese análisis se completa aquí con el estudio del comportamiento del acero 4140, 0.41% de carbono, bajo tratamientos de temple y revenido a temperaturas variables de 475, 500, 575 y 625°C (Probetas 4A1, 4A2, 4A3 y 4A4 respectivamente), y de 575 y 625°C para los otros aceros de la serie. **Tabla 3**

Comparativamente, en la **Figura 2** se representan los valores del factor umbral de intensidad de tensiones, K_{ISCC} , frente a la dureza Vickers, **HV**, de los aceros 4140 con tratamiento térmico de temple y revenido.

En estos niveles de revenido, el acero 4140 sigue mostrando una alta susceptibilidad a procesos de CBT, extendiendo la zona de roturas mixtas IG-TG hasta una temperatura de revenido de transición en torno a 575-600°C para tamaño de grano de 25 μm .

TABLA 3: RESULTADOS DE CARACTERIZACION MECANICA Y FRACTOGRAFICA EN CBT DEL ACERO AISI 4140 CON VARIACIONES DE COMPOSICION Y TRATAMIENTO TERMICO DE TEMPLE Y REVENIDO

PROBETA	K_{ISCC} (MPa.m ^{1/2})	da/dt (m.s ⁻¹)	HV	r_p (μm)	d/r _p	TIPO DE ROTURA
4B1	25	8.0x10 ⁻⁷	400	17.8	1.5	IG
4B2	34	4.0x10 ⁻⁷	387	35.2	0.76	IG-TG x
4B3	40	2.2x10 ⁻⁷	331	68.0	0.39	IG-TG x
4B4	57	8.0x10 ⁻⁸	308	156.3	0.19	TG x
4B1 Ca	62	1.0x10 ⁻⁷	350	146.0	0.10	IG-TG x
4B2 Ca	92	3.4x10 ⁻⁸	342	330.3	0.045	TG x
4B1 P	39	3.0x10 ⁻⁷	349	58.6	0.34	IG-TG x
4B2 P	66	1.5x10 ⁻⁷	320	194.2	0.10	TG x
4B1 S	33	9.0x10 ⁻⁷	371	36.8	0.68	IG-TG x
4B2 S	43	9.0x10 ⁻⁸	334	75.6	0.33	IG-TG x

(x) Fractura por coalescencia de microhuecos

La rotura transgranular la presenta el acero 4140 a una temperatura de revenido de 625°C, lo que otorga al acero una alta susceptibilidad a CBT, incluso para valores de resistencia mecánica baja. En este caso, la variación en la velocidad de propagación es de un orden de magnitud, al variar en 150°C la temperatura de revenido. En la **Figura 3** se presentan conjuntamente los resultados de velocidad de propagación de fisuras, da/dt (m.s⁻¹), frente al factor umbral de intensidad de tensiones, K_{ISCC} (MPa.m^{1/2}), de los ensayos descritos para el acero 4140.

Al comparar los resultados de los aceros de la familia AISI 4140 con idéntico tratamiento, revenidos a 575°C y 625°C tras temple en aceite desde una temperatura de austenitización de 830°C, a excepción del 4140 S para el que fue de 850°C, se aprecian diferencias en el comportamiento que deben analizarse.

Los aceros 4140 y 4140 P tienen una respuesta análoga con este tratamiento, sus parámetros básicos, da/dt y K_{ISCC} , adquieren valores próximos, con una ligera variación en la resistencia mecánica, superior para el acero rico en fósforo. Todo ello establece la falta de influencia del fósforo en la susceptibilidad a CBT de estos aceros para este tratamiento, cuya respuesta está condicionada preferentemente por la presencia, distribución y tipología, de carburos. Esta falta de influencia del fósforo corrobora resultados anteriores de otros autores (11). Ambos aceros presentan una fractografía similar con fisuración mixta, IG-TG, para 575°C y TG para 625°C siendo el modo transgranular por coalescencia de microhuecos, como corresponde a una microestructura de martensita revenida.

Sin embargo, el acero 4140 S, comparado con el acero 4140, presenta un comportamiento de mayor susceptibilidad a CBT, con una disminución en su factor umbral de intensidad de tensiones, acorde por otro lado con la variación de dureza observada, y un aumento en la velocidad de propagación de las fisuras, más acusada en los revenidos de 575°C.

Para el acero con alto contenido en azufre, 4140 S, la fractografía también revela rotura mixta para las dos temperaturas de revenido, siendo la transgranular por coalescencia de microhuecos, con gran proporción de restos de intergranularidad. Las zonas IG se observan delimitando las bandas de sulfuros y oxisulfuros, muy abundantes en este material. Estas segregaciones condicionan totalmente el avance de la fisura, de tal forma que, consideradas como trampas reversibles de hidrógeno, disminuyen la fuerza cohesiva de los

límites de grano mediante la liberación del mismo (12,13). El fuerte aumento de la velocidad de propagación queda así justificado, ya que el modelo de propagación establecido (6) sólo justificaría aumentos de velocidad en torno a un factor de 2.

El efecto del calcio para este tipo de aceros y tratamiento, se manifiesta en elevar la resistencia a CBT considerablemente, puesto que el factor umbral de intensidad de tensiones aumenta más del 50% respecto al material 4140 de partida. Asimismo la velocidad de propagación, en estado II, desciende a la mitad. Estos cambios no se justifican por los valores de resistencia mecánica, reflejada en la dureza Vickers, que incluso presentan valores superiores, lo que, una vez más, pone de manifiesto la imposibilidad de considerar aisladamente el nivel de resistencia mecánica para determinar, a priori, la susceptibilidad de un determinado material a CBT.

La fractografía correspondiente reveló roturas por coalescencia de microhuecos en toda la probeta, con ligeros restos de intergranularidad. En ella no aparecen bandas de segregación, lo que se asocia a la alta afinidad del calcio por el azufre, que contribuye a desulfurar el acero, y, por otro lado, al redondeo de inclusiones [14]. Ambas situaciones colaboran en la mejora del comportamiento ante fenómenos de CBT.

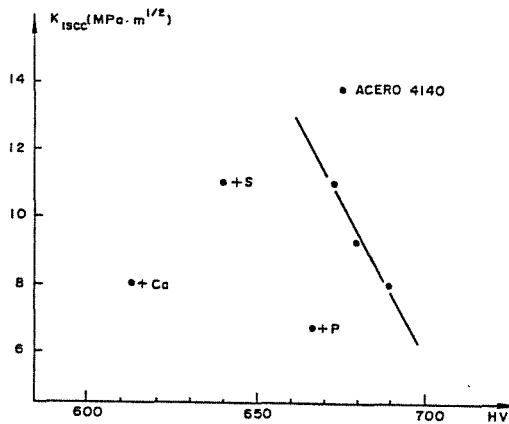


Fig.1. Relación entre el factor umbral de tensiones y la dureza Vickers para probetas templadas en aceite.

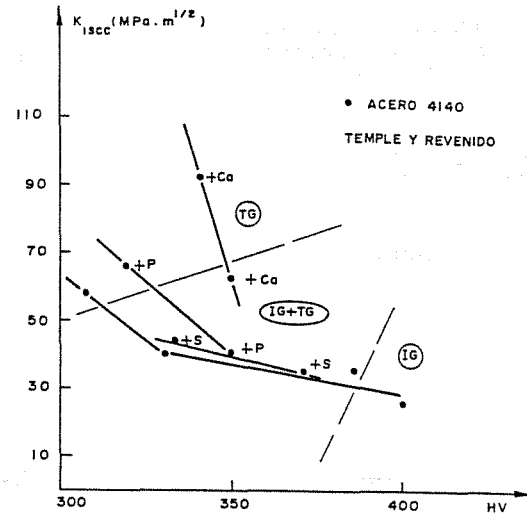


Fig.2. Relación entre el factor umbral de tensiones y la dureza Vickers para probetas templadas y revenidas.

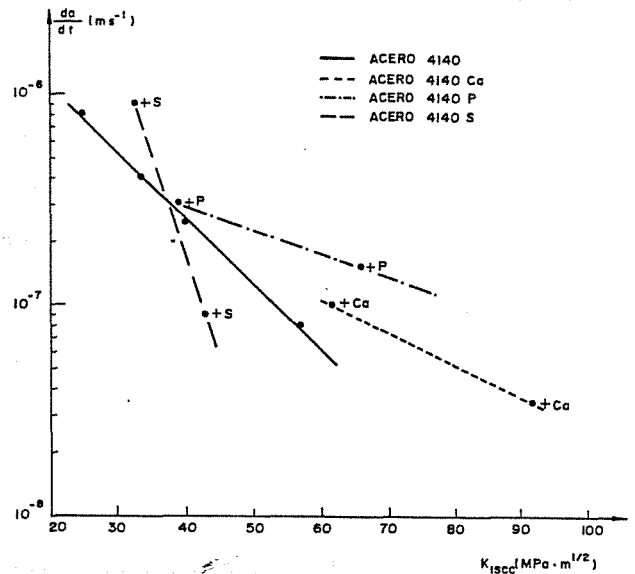


Fig.3. Relación entre la velocidad de propagación en estado II y el factor umbral de intensidad de tensiones para probetas templadas y revenidas.

3.3 Tratamientos de normalizado

En la **Tabla 4** aparecen recopilados los resultados de caracterización mecánica y fractográfica del comportamiento en CBT de los aceros de la serie 4140, con variaciones de composición en calcio, fósforo y azufre, ensayados tras ser normalizados desde una temperatura de austenitización de 870°C.

En la **Figura 4** se representan los valores de la velocidad de propagación, frente al factor umbral de intensidad de tensiones para las probetas ensayadas y analizadas en este apartado, junto a los valores correspondientes a las probetas de temple y revenido.

Las probetas estudiadas presentan una moderada resistencia a CBT. Los parámetros característicos de las probetas 4C1, (acero 4140), y 4C1 P, acero 4140 P, se mantienen en los mismos órdenes de magnitud. Las probetas presentan el tipo de rotura correspondiente a las bainitas superiores, esto es, transgranular mediante semiclivaje, con tamaños de rosetas variables en función del material y de la composición, puesto que las distintas cantidades de inclusiones influyen en el tamaño de grano, y por lo tanto, en la faceta de clivaje.

El acero con mayor contenido en azufre, 4140 S, al igual que en anteriores tratamientos muestra un descenso en su resistencia a la CBT respecto al convencional 4140 de referencia, si bien en este caso el efecto es menos acusado, asociándose a una superficie de rotura de semiclivaje, con una fisuración secundaria delimitando las rosetas de clivaje, y en la que de nuevo es notable la abundante segregación de sulfuros y oxisulfuros de manganeso, en forma de bandas. Este hecho junto con la observación de presencia de perlita en la microestructura obtenida, además de la bainita superior mayoritariamente presente, pueden justificar el descenso en la resistencia a CBT.

El acero modificado con calcio, 4140 Ca, muestra una susceptibilidad alta a la CBT respecto a los considerados anteriormente, reflejada en una elevada velocidad de propagación, y un bajo valor de factor umbral de intensidad de tensiones. La fractografía obtenida para este acero presenta las rosetas de clivaje características, rodeadas de zonas de intergranularidad, del orden del 50%, que condicionan también numerosos caminos secundarios de rotura, lo que contribuye apreciablemente al detrimento en los valores de los parámetros básicos en CBT.

TABLA 4: RESULTADOS DE CARACTERIZACION MECANICA Y FRACTOGRAFICA EN CBT DEL ACERO AISI 4140 CON VARIACIONES DE COMPOSICION Y TRATAMIENTO TERMICO DE NORMALIZADO

PROBETA	K_{ISCC} (MPa·m ^{1/2})	da/dt (m·s ⁻¹)	HV	r_p (μm)	d/r _p	TIPO DE ROTURA
4C1	50	2.6x10 ⁻⁷	304	126	0.32	TG xx
4C1 Ca	30	1.2x10 ⁻⁶	384	28	1.28	IG+TG xx
4C1 P	56	2.0x10 ⁻⁷	319	143	0.25	TG xx
4C1 S	44	4.0x10 ⁻⁷	298	101	0.32	TG xx

(xx) Fractura por semiclivaje

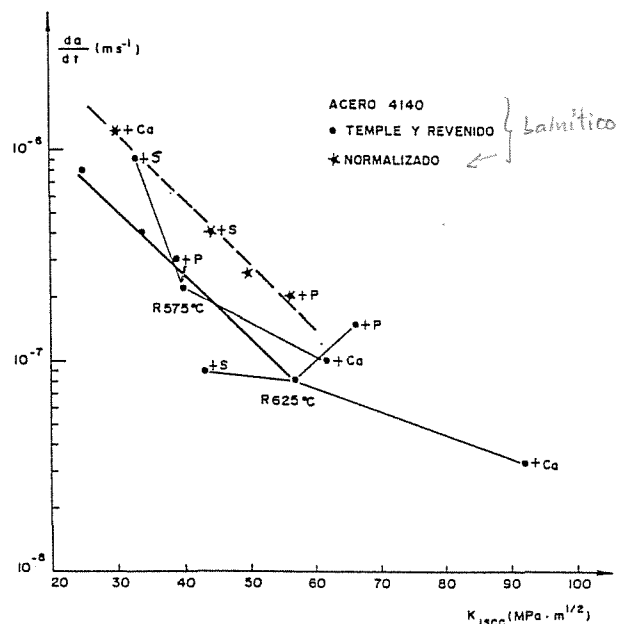


Fig.4. Relación entre la velocidad de propagación en estado II y el factor umbral de intensidad de tensiones para probetas normalizadas y templadas y revenidas.

El comportamiento de este acero en estructuras de normalizado destaca más, si cabe, al considerar que es el que presenta un mejor comportamiento en CBT cuando las estructuras son revenidas (Figura 4). Esta tendencia, atribuida a la disminución de la segregación y al redondeo de inclusiones debido a la presencia de calcio, debería apreciarse igualmente en los tratamientos de normalizado. El comportamiento negativo observado debe por tanto basarse en otras particularidades, como es la presencia importante de martensita junto a bainitas, que justifica una mayor susceptibilidad a CBT.

4. CONCLUSIONES

La influencia de la composición química es fundamental al considerar la resistencia a CBT en aceros de baja aleación en cuanto que condicionan la microestructura del material.

El efecto del Ca y S se hacen sentir en los aceros con tratamientos térmicos de temple, temple y revenido y normalizado, al condicionar la cantidad, forma y distribución de sulfuros y oxisulfuros de elementos de aleación, lo que altera su comportamiento en CBT.

El P no ejerce una influencia apreciable con tratamientos térmicos de temple y revenido y normalizado; con tratamientos térmicos de temple, el aceros 4140P presenta alta susceptibilidad a CBT, posiblemente asociado a consideraciones de segregación en límite de grano. No obstante esta última apreciación debe confirmarse con estudios complementarios de Espectroscopía Electrónica Auger.

- (9). M. V. Biezma, González, J.J. Gutiérrez-Solana, F., J. M. Varona, "Efectos de variables de composición en la Corrosión Bajo Tensión de aceros de baja aleación". IX Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica. Zaragoza, 17-19 Diciembre, 1990.
- (10) González, J.J., M.V. Biezma, Gutiérrez-Solana, F., J.M. Varona, "La transición Intergranular-Transgranular en el tipo de rotura en Corrosión Bajo Tensión de aceros de baja aleación con tratamiento de revenido". IX Congreso Nacional de Química. Madrid, 8 de Marzo, 1989.
- (11) S.M. Bruemmer. Corrosion, 44, (6), 1990, p. 364.
- (12) K. Randerson "Reducing Sensitivity of Structural Steel to Hydrogen Cracking". CECA 7210 KE/819. (F 5-F 2.8/89) Tec. Report. N° 2, July 1990.
- (13) K.C. Chou, Z. Szcarska, Smialowrka, Corrosion Science, 46, (2), 1990, p.118.
- (14) "The Physical Metallurgy of Steel". W.C. Leslie. Mc Graw-Hill, N.Y., 1981.

5. REFERENCIAS

- (1). W.D. Cao, X.P. Lu, Mat. Sc. and Eng, A110, 1989, p.165.
- (2). B. London, D.V. Nelson, J.C. Shyne, Metal Trans, 19A, 1988, p.2497.
- (3). J.Y. Lee, V.I. Chung, D.S. Ahn, Mat.Sc. and Eng. 95, 1987. p.273.
- (4). C.L. Briant, P.L. Andersen, Metall. Trans. A, 19A, 1988, p.495.
- (5). H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno, H. Higashiyama, Corrosion NACE, 45, (6), 1989, p.519.
- (6). F. Gutiérrez-Solana, J.J. González, M.V. Biezma, J.M. Varona. 7º Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Metalúrgicas, CENIM, Sesión 53 Vol II, Madrid, Octubre 1990, pp. 363-369.
- (7). J.J. González. Tesis Doctoral. E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Santander, Julio 1987.
- (8). M. V. Biezma, Gutiérrez-Solana, F., González, J.J., J.M. Varona. 7º Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Metalúrgicas, CENIM, Sesión 53 Vol II, Madrid, Octubre 1990, pp.343-352.