

ESTUDIO POR TRACCIÓN LENTA DEL COMPORTAMIENTO DE ACEROS INOXIDABLES DUPLEX FRENTE A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

J. Sánchez J. Fullea C. Alonso C. Andrade

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja,
c/ Serrano Galvache s/n 28033 Madrid Spain

Resumen. En el presente trabajo se estudia el comportamiento de tres aceros inoxidable duplex de bajo contenido en níquel frente a la corrosión bajo tensión (CBT), comparándolos con dos aceros duplex comerciales de composición estándar, uno ellos contiene molibdeno. Los ensayos de tracción lenta en disolución con 50g/l de cloruros y potencial controlado de +300 mV_{SCE.}, realizados con el fin de reproducir unas condiciones oxidantes, han permitido encontrar diferencias importantes entre los distintos materiales. De los tres aceros inoxidable duplex de bajo contenido en níquel, únicamente el de más alto contenido en nitrógeno presenta fragilización por CBT. Los resultados demuestran que, con una dosificación adecuada, es posible reducir el contenido de níquel en un 50% y mantener resistencia a la corrosión bajo tensión en medios altamente agresivos.

Abstract. This paper reviews the behaviour of three stainless steels duplex of low nickel composition in stress corrosion cracking (SCC), comparing them with two commercial duplex steels of standard composition, one of them contain molybdenum. The slow strain rate test in solution with 50g/l of chlorides and controlled potential of +300 mV_{SCE.}, carried out with the purpose of reproducing aggressive conditions, they have allowed to find important differences between the different materials. Of the three steels stainless duplex of low nickel contained, only that of higher content in nitrogen presents embrittlement for SCC. The results demonstrate that, with an appropriate alloying, it is possible to reduce the nickel content in 50% and to maintain resistance to the SCC in highly aggressive media

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros duplex austeno-ferríticos son una interesante alternativa a los aceros inoxidable austeníticos porque, manteniendo y algunos aspectos mejorando sus características mecánicas, tienen una ventaja económica por su menor contenido en níquel, por contra presentan el inconveniente de que son más difíciles de soldar y un peor comportamiento a media y alta temperatura.

El buen comportamiento de los aceros duplex frente a la CBT en medios con cloruros, superando algunos tipos de esta familia a los aceros inoxidable austeníticos, se debe a la inhibición del periodo de iniciación de fisuras por su elevada resistencia a la corrosión por picaduras, hecho atribuible a su contenido en cromo, molibdeno y nitrógeno [1] y [2]. Además de la influencia de los aleantes se han estudiado otros factores, como la influencia del trabajo en frío sobre la tensión crítica para que se inicie la CBT demostrándose, por medio de la técnica de tracción lenta, que la tensión crítica se incrementa con el trabajo en frío y con la resistencia a la tracción alcanzada [3]. A través de la misma técnica, otros autores [4] han evaluado la influencia de la temperatura en medios sulfurados con cloruros en el comportamiento del acero duplex 1.4462 a la CBT,

demostrando que este acero solo es susceptible a este ataque a partir de temperaturas superiores a 80 °C. Una respuesta diferente frente a la temperatura en un medio similar encuentran otros autores [5] en un acero duplex (2305) con 35.5% de austenita, en que la mayor pérdida de ductilidad se encuentra en el intervalo entre 25 y 80°C, la fragilización producida a bajas temperaturas se explica por la absorción de hidrógeno generado sobre la superficie del acero, si embargo otro acero duplex (2507) con 50.2% de austenita, no presenta pérdida de ductilidad entre 2 y 95°C, intervalo de temperaturas ensayado.

En la idea de reducir la dependencia de un elemento como el níquel, de alto valor estratégico y que incide significativamente en el coste de la aleación, ACERINOX ha desarrollado tres aleaciones duplex de bajo contenido en níquel que pudieran ser alternativas a los aceros duplex convencionales. Ha sido necesario redefinir por completo la composición de las nuevas aleaciones con el fin de al menos igualar las características de los aceros duplex convencionales. Para alcanzar este objetivo, bajando un 50% el níquel, ha sido necesario incorporar altos contenidos de nitrógeno para estabilizar la fase de austenita y elevar significativamente el contenido en manganeso para poder mantener el nitrógeno en solución. Un estudio de estos aceros frente al ataque localizado en medios

clorurados [6] demuestra que tienen una mayor resistencia al ataque por picaduras que los aceros duplex convencionales o los aceros inoxidable austeníticos.

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de tres aceros duplex de bajo contenido en níquel frente a la corrosión bajo tensión (CBT), comparándolos con dos aceros duplex comerciales de composición estándar (tipos EN 1.4462 Y 1.4362).

2. MATERIAL Y MÉTODO EXPERIMENTAL

En la tabla 1 se muestra la composición química de los tres aceros duplex con bajo níquel, A, B y C y los dos aceros duplex de referencia clásicos (tipos EN 1.4462 y 14362) C y D respectivamente. Se observa una reducción del 50% en níquel para lo cual se ha aumentado manganeso por encima del 6% y un aumento del contenido en nitrógeno para igualar la cantidad de austenita y ferrita

Tabla 1 Composición química de las aleaciones duplex

	Cr	Mo	Ni	N	Mn	Cu
A	22.9	2.1	2.57	0.3	6.61	0.03
B	22.1	2.65	2.25	0.23	6.36	0.03
C	23.3	3.20	2.60	0.36	6.69	0.03
D	22.5	3.25	5.06	0.19	1.56	0.26
E	23.2	0.00	5.14	0.12	1.11	0.03

A partir de los lingotes se obtuvieron las probetas según figura 1 por mecanizado en la dirección de laminación por lo que la deformación de los granos del material coincide con la dirección de la carga.

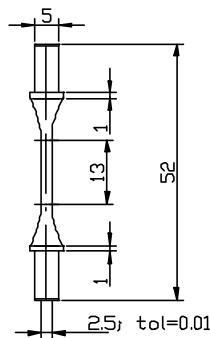


Fig. 1 Dimensiones de la probeta (mm).

Para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de los diferentes tipos de acero duplex se utilizó la técnica de tracción lenta a velocidad de deformación constante también llamada ensayo de velocidad de deformación lenta (EVDL), en este caso la velocidad de deformación fue de 10^{-6} s^{-1} , los ensayos se

realizaron a 25 °C y tres condiciones 1) Ensayo al aire para caracterizar al material y servir de referencia. 2) Ensayo en disolución de 50 g/l de cloruro sódico y 3) Ensayo en disolución de 50 g/l de cloruro sódico y potencial electroquímico controlado de +300 mV_{SCE}.

La posibilidad de que se produzcan picaduras en alguno de los medios podría dar lugar a que se inicien fisuras, que bajo carga podrían propagarse haciendo que el acero duplex sea susceptible a la CBT en ese medio.

El método experimental utiliza un dispositivo que somete a la probeta a un potencial catódico de protección para evitar que la superficie de fractura se ataque y sea posible el estudio de la misma por microscopía electrónica de barrido.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La metodología de la aplicación del ensayo de tracción lenta al estudio de la CBT está descrito en un trabajo anterior [7]

A partir de las curvas tensión deformación, contrastando el ensayo realizado al aire (medio inerte), con el realizado en el medio agresivo, se obtienen los parámetros mecánicos, que aportan información sobre si el acero ha sido afectado por efecto del ataque producido por la acción simultánea de la carga y el medio.

Tabla 2. Valores de la tensión máxima y de la estricción para los distintos aceros duplex y en los tres medios.

		Medio Inerte	NaCl	NaCl +300 mV
A	S máxima (Mpa)	759	800	744 746
	Estricción(%)	66	65	68 64
B	S máxima (Mpa)	713	768	704 705
	Estricción(%)	59	70	59 64
C	S máxima (Mpa)	774	796	765 743
	Estricción(%)	59	60	40 27
D	S máxima (Mpa)	714	721	691 741
	Estricción(%)	74	73	69 64
E	S máxima (Mpa)	612	604	540 561
	Estricción(%)	58	73	

En la tabla 2 se puede apreciar que todos los aceros son resistentes a la CBT cuando se encuentran en un

medio salino de 50 g/l de cloruro sódico a potencial libre de corrosión, ya que no se producen reducciones significativas ni en la tensión máxima ni de la estricción, al final del ensayo ninguno de los aceros presentaban signos visibles de corrosión. Se seleccionó un medio más agresivo que simulase condiciones oxidantes con el fin de superar el potencial de picaduras de alguno de los aceros duplex, manteniendo el mismo medio salino pero en este caso controlando el potencial electroquímico a valores de +300 mV_{SCE}.

En estas condiciones más agresivas el acero duplex clásico no aleado con molibdeno, tipo E (EN 1.4362), presenta un fuerte ataque por picaduras que reduce significativamente la sección portante del acero, dato que era de esperar al no estar aleado con molibdeno,

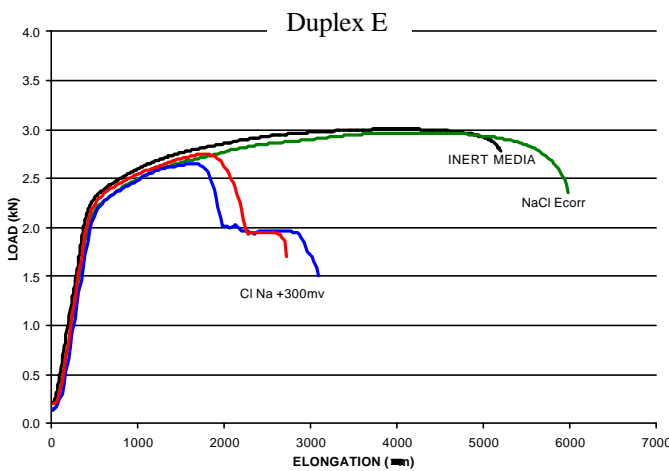


Fig.2 Curva tensión- deformación del duplex tipo E para los tres medio de ensayo.

En la figura 2 se refleja la reducción importante de la

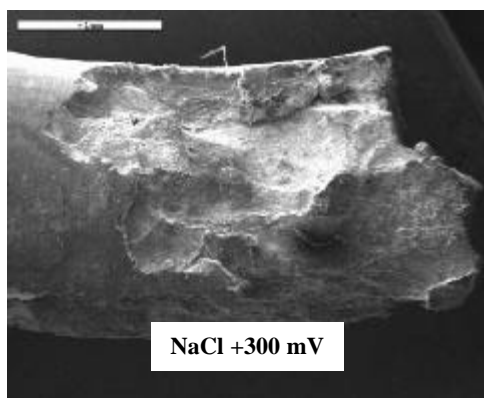


Fig.3 Corrosión en la zona de fractura

zona plástica de este acero por la pérdida de sección debido al fuerte ataque, como se aprecia en la Figura 3, donde aparece una gran picadura en la zona donde se ha producido la fractura.

Como se puede ver en la tabla 2 la carga máxima pasa de 612 a 540 Mpa. La presencia de la picadura en la

zona de rotura no permite estimar el valor de la estricción.

En estas condiciones es difícil evaluar qué parte del fallo es debido a la corrosión por picaduras y la contribución de la CBT. La presencia de un escalón en la curva tensión-deformación, como puede apreciarse en la figura 2, podría relacionarse con un cambio en la velocidad de crecimiento de la fisura.

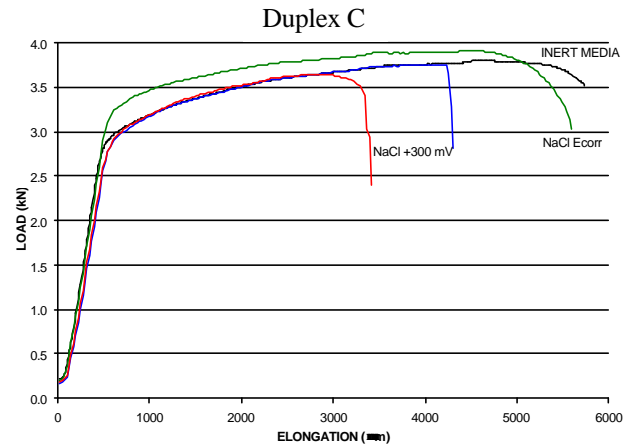


Fig.4 Curva tensión- deformación del duplex tipo C para los tres medio de ensayo.

El otro de los aceros duplex susceptible a la CBT en estas condiciones es el tipo C que corresponde a uno de los tres tipos con bajo contenido en níquel. Este duplex es el de mayor contenido en nitrógeno (ver tabla 1) lo que le confiere el valor más elevado de la resistencia mecánica. En la figura 4 se muestra para el medio oxidante, una reducción importante de la zona plástica que, al no presentar una pérdida de sección por la acción corrosiva de los cloruros, debe ser atribuida a la CBT.

En la figura 5 se observa que las probetas ensayadas en el medio con cloruros y potencial anódico controlado,

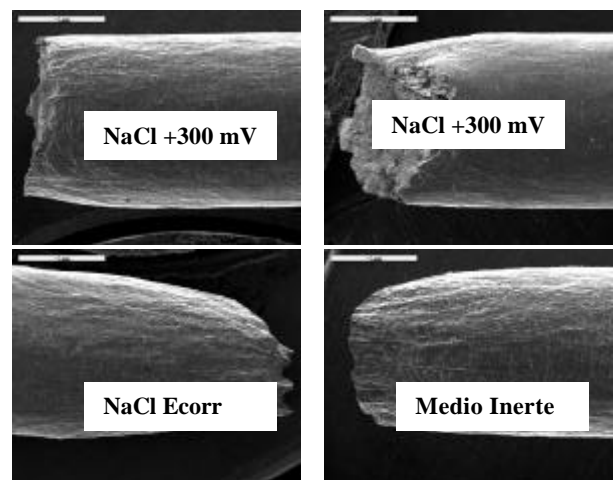


Fig 5 Superficie lateral en la zona de fractura

no presentan estricción, mientras que las probetas ensayadas al aire o en solución con cloruros y

potencial libre, presentan una reducción de área importante, coincidiendo con los datos de estricción aportados en la tabla 2.

Los restantes tipos de acero duplex: A y B con bajo contenido en níquel y el duplex clásico D aleado con molibdeno (EN 14462) son resistentes a la corrosión bajo tensión en las condiciones más agresivas, como se deduce de los valores de la tabla 2.

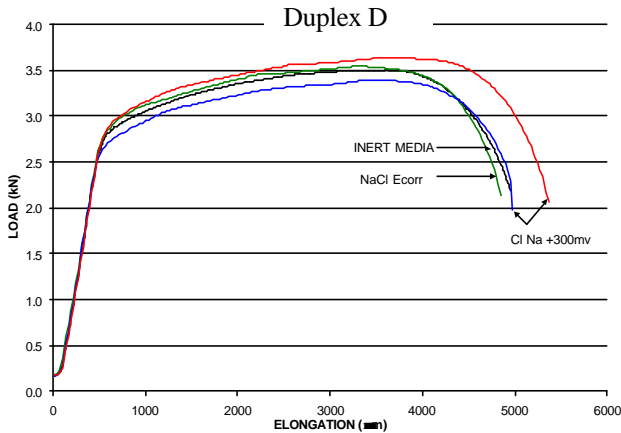


Fig.6 Curva tensión- deformación del duplex tipo D para los tres medio de ensayo

En la figura 6 se muestra, para el acero duplex tipo D, que no hay diferencias significativas en la curva tensión-deformación en los tres medios ensayados.

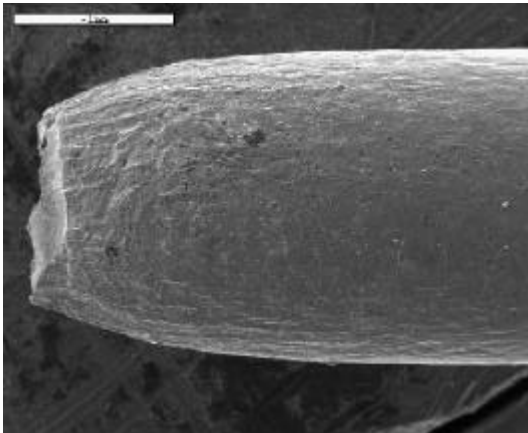


Fig 7 Superficie lateral en la zona de fractura

El acero tiene una rotura dúctil en el medio más agresivo, como se constata por la reducción del área en la zona de fractura, mostrada en la figura 7.

Similar resultado se encuentra con el acero duplex B de bajo contenido en níquel como se muestra en la curva tensión-deformación de la figura 8.

La distinción sobre el tipo de rotura, frágil o dúctil, que se produce tras el ensayo de deformación lenta, se hace como se ha visto anteriormente, a través de los parámetros mecánicos obtenidos de la curva tensión-deformación, siendo además conveniente confirmar el

diagnostico, con la observación al microscopio electrónico, de la superficie de fractura.

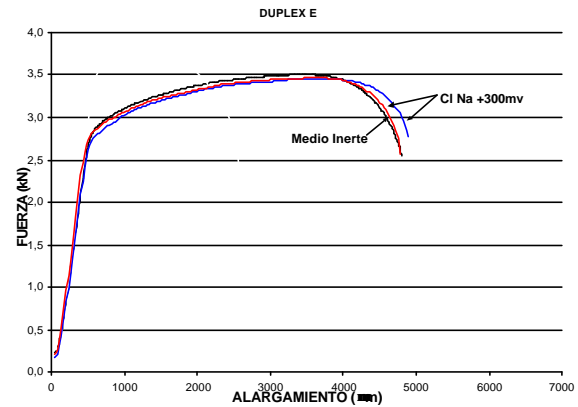


Fig.8 Curva tensión- deformación del duplex tipo B para los tres medio de ensayo

Los aceros duplex que no son susceptibles a la CBT tienen una rotura dúctil con elevada estricción (figura 9) y en la superficie de fractura aparecen microhuecos, como se pone de manifiesto en la figura 10 y 11

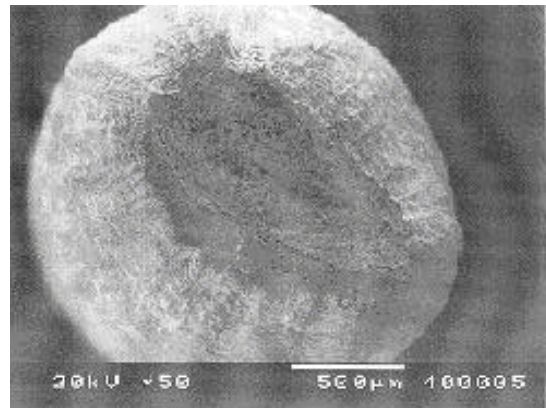


Fig 9 Vista de la superficie de fractura del acero duplex D ensayado en NaCl +300 mV

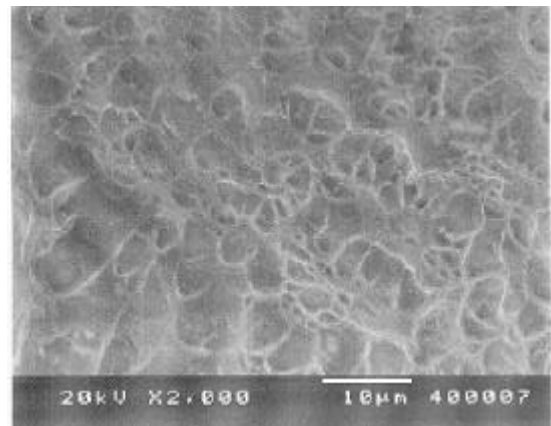


Fig 10 Detalle de la superficie de fractura del acero duplex D ensayado en NaCl +300 mV

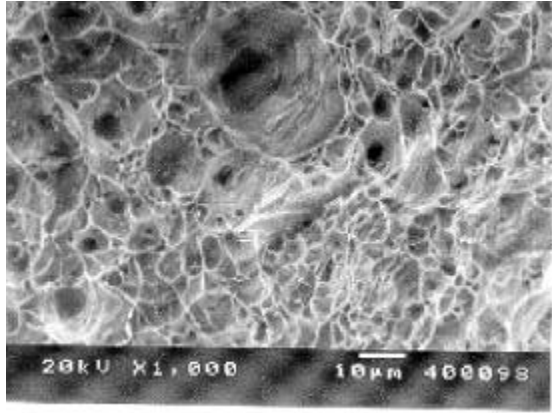


Fig 11 Detalle de la superficie de fractura del acero duplex A ensayado en NaCl +300 mV

En el caso de los aceros susceptibles a la CBT, la rotura es del tipo frágil con poca o nula estricción, con una fuerte disminución del campo plástico, y aparecen ciertas zonas con clivaje en la superficie de fractura como se aprecia en las figuras 12 y 13.

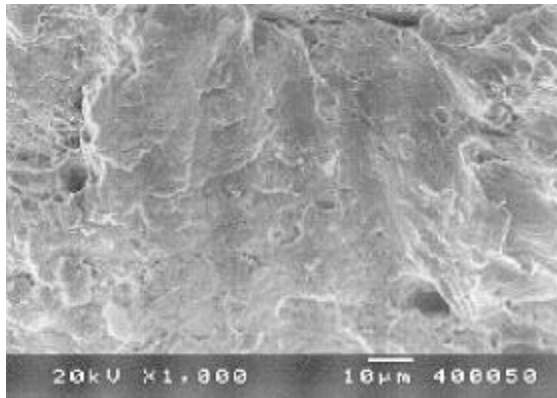


Fig 12 Detalle de la superficie de fractura del acero duplex E ensayado en NaCl +300 mV

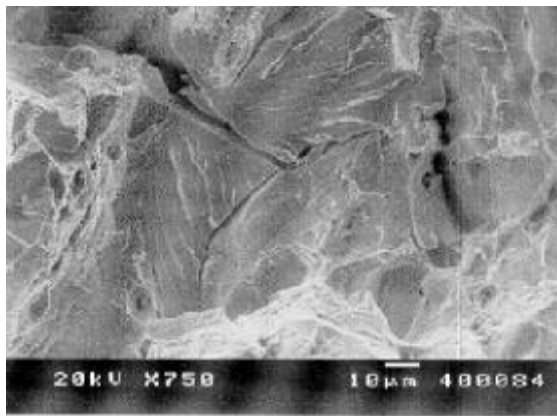


Fig 13 Detalle de la superficie de fractura del acero duplex C ensayado en NaCl +300 mV

Salvo el caso del acero duplex tipo D que presenta, además de CBT, un fuerte ataque localizado, el resto de

los aceros duplex, tienen poco daño en su superficie y la pérdida de características deben imputarse a la CBT.

4. DISCUSIÓN

Por medio de la técnica de tracción lenta a potencial controlado se ha definido unas condiciones específicas del medio de ensayo, que han permitido encontrar diferencias de comportamiento entre diferentes tipos de formulaciones de aceros duplex.

El cambio de la rotura dúctil, que presentan todos los aceros ensayado en medio inerte a la rotura frágil que se ha presentado en dos de los cinco aceros duplex ensayados en el medio agresivo, se detecta por una serie de parámetros como son: la rotura sin estricción, la reducción de la zona de deformación plástica y la aparición de zonas de clivaje en la superficie de fractura.

Aquellos aceros resistentes al ataque localizado en un medio de elevada concentración de cloruros y unas condiciones anódicas debidas al potencial de +300 mV_{SCE}. también son resistentes a la corrosión bajo tensión, CBT; por el contrario los aceros que sufren ataque localizado son sensibles a la CBT.

La rotura de la capa pasiva, es en este caso, el origen del defecto que da lugar al crecimiento de la fisura y la posterior rotura que se produce de forma frágil.

El acero duplex E con alto contenido de níquel y sin molibdeno resiste en el medio con cloruros a potencial libre de corrosión, pero en las condiciones anódicas sufre una fuerte corrosión por picaduras que produce una elevada pérdida de sección y por tanto de la carga portante del acero.

El acero duplex D con alto contenido de níquel, al contener molibdeno en su formulación, permanece pasivo en las condiciones más agresivas, siendo resistente a la corrosión localizada y a la CBT

De los tres aceros duplex con bajo contenido en níquel, el tipo C es el único que es sensible a la CBT, a pesar de que el daño provocado por corrosión localizada es muy bajo en las 90 horas que transcurren hasta que se produce la fractura.

Si se comparan las composición química los tres aceros duplex con bajo contenido en níquel, podría afirmarse que los tres tienen un contenido similar de los aleantes (Cr, Mo y N) que confieren su resistencia a la corrosión por picaduras, si embargo es el tipo C el que presenta un mayor contenido de manganeso y azufre, lo que podría justificar su peor comportamiento frente a la CBT, debido a la mayor concentración de precipitados de sulfuros de manganeso. El hecho de que el duplex C tenga el valor más elevado de su

resistencia a la tracción que los duplex A y B también puede atribuirse al mayor contenido en precipitados.

5. CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este estudio permiten afirmar que es posible reducir en un 50% el contenido de níquel del acero duplex estándar 14462 y mantener su buen comportamiento frente a la corrosión bajo tensión, siempre que se haga un cuidadoso estudio de su composición química y microestructura

Los aleantes mas influyentes son el manganeso, el nitrógeno y el molibdeno que deben ajustarse para que la microestructura este formada a partes iguales de ferrita y austenita.

Se ha puesto de manifiesto que pequeñas variaciones en la composición química, puede dar lugar a la aparición de precipitados y cambios microestructurales que afectan drásticamente a la susceptibilidad frente a la corrosión bajo tensión.

5.AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer Acerinox, empresa que ha desarrollado los aceros duplex utilizados en este trabajo, que haya encargado al IETcc el estudio de su comportamiento frente a la corrosión bajo tensión.

6.REFERENCIAS

- [1] J.-O. Nilsson. *Materials Science and Technology* 8, pp. 685, 1992
- [2] T. Kudo, H. Tsuge and T. Moroishi. *Corrosion* 45, pp. 831, 1989
- [3] A. Miyasaka, T. Kanamaru and H. Ogawa. *Corrosion* 52), pp. 592,. 1996
- [4] K. Van Gelder, J.G. Erlings, J.W.M. Damen and A. Visser. *Corrosion Science* 27, pp. 1271, 1987
- [5] A. A. EL-Yazgi and D. Hardie *Corrosion Science, Volume 40, Issue 6*, ,pp 909-930, 1998
- [6] R. Merello, F. J. Botana, J. Botella, M. V. Matres and M. Marcos, *Corrosion Science, Volume 45, Issue 5*, , pp. 909-921, 2003
- [7]J. Fullea, C.Alonso y M:Andrade, *Anales de Mecánica de la Fractura vol18*, pp.14-18 2001