

EFEECTO DEL P Y Ti SOBRE EL ACERO INOXIDABLE SUPERMARTENSITICO: PROPIEDADES MECÁNICAS, DE CORROSIÓN Y SOLDADURA

C. A. D. Rodrigues^{1*}, J. F. Pagotto¹, A. J. Motheo¹, G. Tremiliosi-Filho¹, C. A. Picon²

¹Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo,
Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13560-570 - São Carlos (SP), Brasil, *cesaraug@sc.usp.br

²Departamento de Física e Química - Universidade Estadual Paulista,
Av. Brasil, 56, CEP:15385-000, Ilha Solteira (SP), Brasil

Resumen: Este trabajo presenta los resultados de las propiedades mecánicas, de corrosión en agua del mar y de soldadura usando la técnica "Gas Tungsten Arc Welding" en acero inoxidable supermartensítico micro aleado con titanio y en otro con alto contenido de fósforo ($\uparrow 0,017\% P$), esta cantidad de fósforo no afecta a las propiedades mecánicas y de corrosión en el estado no soldado. Estos aceros presentan unos valores de potenciales de corrosión por picaduras de $0.336 V_{ECS}$ y $0.256 V_{ECS}$, respectivamente. El efecto del titanio en la soldadura evita el crecimiento granular en la zona térmicamente afectada y forma la fase austenita Windmanstätten, manteniendo el valor del potencial de corrosión por picadura próximo del material base. El efecto del fósforo promueve la formación de la fase δ -ferrita en la zona térmicamente afectada, a la cual se atribuye la disminución en 42% ($0.182 V_{ECS}$) del valor potencial de corrosión por picadura.

Palabras clave: aceros inoxidables supermartensíticos, propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión por picadura, soldadura, titanio, fósforo.

1. INTRODUCCIÓN.

Los aceros inoxidables supermartensíticos han sido desarrollados produciendo estructuras con mejoras significativas en las propiedades mecánicas, de corrosión y soldabilidad en comparación al acero martensítico del tipo AISI-420 [1,2]. En los últimos años estos aceros vienen siendo bastantes utilizados por las industrias de petróleo y gas (*on-shore* y *off-shore*) para aplicaciones en conducciones, tanques de productos químicos, petroleros, industrias de celulosa y papel, equipos de medición y control de la contaminación [3, 4]. Su composición química de este acero está basada en el sistema Fe-Cr-Ni-Mo, siendo su composición nominal entre 11-13%Cr, 4-6%Ni, 0.5-2.0%Mo, y bajos contenido de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre ($C \leq 0,02$, y N, P, S $\leq 0,003$). Estos aceros están divididos en tres clases: (i) con bajo contenido de Cr, Ni y Mo (11 % Cr, 2.5 % Ni, 0.1 % Mo); (ii) con medio contenido de Ni y Mo (12 % Cr, 4.5 % Ni y 1.5 % Mo), (iii) con alto contenido de Ni y Mo (12 % Cr, 6.5 % Ni y 2.5 % Mo) [5-7]. Los valores típicos de las propiedades mecánicas son de: 25 – 32 RC de dureza, 650 – 750 MPa límite de elasticidad (0.2 %), 880 – 950 MPa resistencia a tracción, elongaciones por encima de 20 % y energía al impacto por encima de 150 J [8,9]. Los potenciales de corrosión por picaduras en agua del mar se pueden encontrar en el intervalo de 0.250 – 0.400 V/SCE. Estos materiales pueden ser micro aleados con Al, Nb, Ti, V y W, con objetivo de mejorar su comportamiento frente a la corrosión [10].

Este trabajo presenta los resultados correspondiente a las propiedades mecánicas, de corrosión en agua del

mar y de soldadura usando la técnica de "Gas Tungsten Arc Welding" en acero inoxidable supermartensítico micro aleado con titanio comparado con el acero con alto contenido de fósforo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Los dos aceros inoxidables SMSS + Ti y SMSS + P aquí estudiados fueron producidos y laminados en el centro de investigaciones y desarrollo de la *Industria Villares Metals S.A.* Los valores de las composiciones químicas obtenidas por espectrometría de masa atómica fueron: SMSS+P = 0.012 % C, 12.5 % Cr, 5.03 % Ni, 2.11 % Mo, 0.29 % Mn, 0.18 % Si, 0.0013 % S, $\uparrow 0.017\% P$ ($> 0.003\%$) y 0.001 % N; SMSS+Ti = 0.012 % C, 12.5 % Cr, 5.39 % Ni, 2.09 % Mo, 0.30 % Mn, 0.30 % Si, 0.0013 % S, 0.005 % P, 0.001 % N y 0.13%Ti, valores de acuerdo con la norma *American Society for Testing and Materials* (ASTM-A 751). Los dos aceros fueron tratados a 1000 °C durante 45 min y enfriados en agua. Seguidamente fueron revenidos a 610 °C durante 2 horas y ambos enfriados en aire. Las medidas de dureza ensayos de tracción y impacto Charpy fueron efectuados segundo las normas ASTM-E18, ASTM-E8M y ASTM-E23, respectivamente, a temperatura ambiente. Las muestras fueron cortadas en una sección circular de 14 mm de diámetro y 5 mm de espesor por la mitad de la misma y posteriormente recompuestas con la técnica de soldadura GTAW, en la cual no hay adición de otros elementos químicos en la matriz metálica. Éstas fueron lijadas y pulidas convencionalmente, igualmente para todas las muestras que se utilizaron en los ensayos de corrosión por picadura. Los ensayos electroquímicos fueron

2282937
150612

realizados en un potencióstato (Autolab, VGST-402) por polarización anódica en agua del mar natural, pH 7,0 (agua del mar natural fue recolectada a 2 Km de la costa del litoral de Fortaleza, Ceará, Brasil). Todas las muestras fueron acondicionadas manteniéndolas durante 15 minutos dentro del electrolito (agua del mar), sin aplicación del potencial, hasta la estabilización del potencial de circuito abierto. Después de este procedimiento, se da inicio el ensayo en efectivo de corrosión aplicándose una velocidad de barrido de 1mVs^{-1} . Todas las muestras fueron caracterizadas usando un microscopio óptico (MO, Zeiss - Axiotech).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La Figura 1 (a y b) muestra las imágenes de MO de las micro estructuras de partida de los aceros SMSS + Ti y SMSS + P (estado revenido), exhibiendo una matriz martensítica muy fina con tamaño de granos entre 10-15 μm . La Tabla 1 presenta los valores de dureza y de los ensayos mecánicos de tracción e impacto. Estos aceros se mostraron muy sensibles al tratamiento térmico atemperado y revenido para obtener una dureza

La Figura 2 (a y b) presenta las curvas de polarización obtenidas para los dos aceros en el estado con y sin soldadura. La forma de estas curvas es indicativa de diferentes procesos que ocurren sobre las superficies. Todos los aceros presentaron comportamiento similares en las regiones de pasivación, seguida de un aumento acentuado de la corriente después de esta región (región de transpasivación), indicando una corrosión por picadura, o una formación de oxígeno molecular. De estas curvas de polarización fueron extraídos los valores de potencial de corrosión por picadura (E_p), potencial de corrosión (E_c) e intensidad de corriente de corrosión (I_c). Los dos aceros sin soldadura presentan los potenciales de corrosión por picadura con 0.336 V_{ECS} para el acero con Ti, y 0.256 V_{ECS} para con P. Los valores de E_c e I_c presentan pequeñas diferencias entre sí debido a los efectos de las diferentes composiciones ($-0.238 V_{ECS}$, $-0.249 V_{ECS}$ y $1.76 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ y $1.84 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$), respectivamente. La Figura 2 (a) muestra las curvas de polarización del acero SMSS+Ti con y sin soldadura, el valor del potencial de picadura disminuye en un 9 % (0.308 V_{ECS}) en comparación al acero sin soldadura (0.336 V_{ECS}), y el potencial de corrosión se reduce hasta

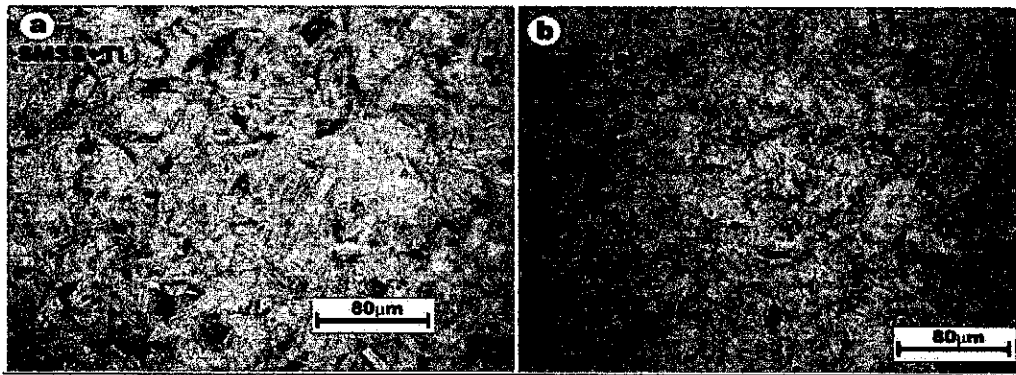


Figura 1. (a) MO imágenes de la fina micro estructura martensítica Del acero SMSS+Ti, y (b) SMSS+P.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los aceros SMSS+Ti y SMSS+P: Dureza (HR_C), límite de elasticidad 0,2% (LE), límite de resistencia tracción (LRT), alargamiento (A%), resistencia al impacto (J), en temperatura ambiente.

Acero	HR_C	LE (MPa)	LRT(MPa)	A %	(J)
SMSS+Ti	25	763	803	23,70	286
SMSS+P	27	827	870	20,81	233

igual o superior a 25 HR_C , siendo necesario utilizar una atemperado con enfriamiento rápido (agua o aceite) y después un tratamiento de revenimiento entre 580 - 620°C, observándose pocos cambios en los valores de las propiedades mecánicas [8]. El efecto de P en este acero muestra un leve aumento en los valores de dureza, límite de elasticidad, límite de resistencia tracción, menores valores de alargamiento, resistencia al impacto, en comparación al acero con Ti.

$-0.274V_{ECS}$, esperado debido a que la zona térmicamente afectada es menos protectora contra la corrosión, indicando que el proceso corrosivo se inicia mas rápidamente en comparación al material sin soldadura. Sin embargo, la curva no presenta variaciones significativas en su forma o desplazamiento.

La Figura 2 (b) muestra las curvas de polarización del acero SMSS+P con y sin soldadura, el valor del potencial de picadura disminuye en 42 % (0.182 V_{ECS}) en comparación al acero sin soldadura (0.256 V_{ECS}), si bien el potencial de corrosión disminuye muy poco, hasta $-0.265 V_{ECS}$, lo que implica un mecanismo de protección contra la corrosión similar, desplazándose hacia la derecha. Esto conlleva una mayor velocidad de corrosión y un inicio más rápido en comparación a la curva del material sin soldadura.

La Figura 3 (a y c) muestra las imágenes OM de las regiones de soldadura de las muestras de los dos aceros, observándose una división clara entre el material base (MB) y la zona térmicamente afectada

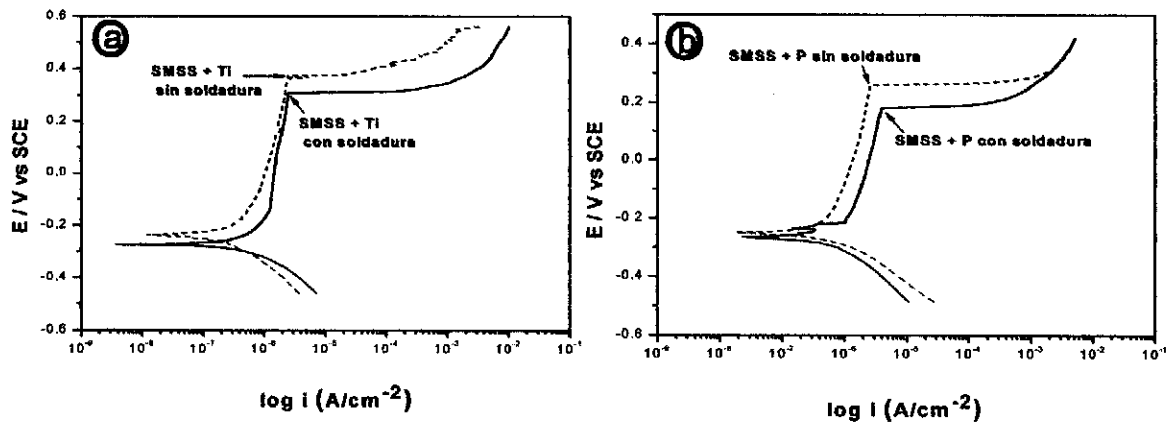


Figura 2. Curvas de polarización de los aceros inoxidables (a) SMSS+Ti y (b) SMSS+P, sin y con soldadura, agua del mar y velocidad de barrido de 1mVs^{-1} .

(ZTA) en la unión del material. El efecto del Ti evitó un crecimiento granular en la ZTA, por otra parte, se formó la austenita Windmanstätten, que está localizada en la interfase, según se muestra en la imagen aumentada en la Figura 4 (b). El efecto del P promueve el crecimiento granular en la ZTA y favorece la formación de la fase δ -ferrita (menos noble), como se puede ver en la Figura 3 (d).

Los valores de las propiedades mecánicas y de corrosión por picadura de estos aceros están dentro de los valores esperados, y el aumento del contenido de fósforo no perjudica estas propiedades en los aceros sin soldadura. El contenido de P fue incrementado con el objetivo de visualizar algún tipo de cambio significativo de estas propiedades, debido a que en algunos casos puede encontrarse presente por

significativamente el potencial de picadura (observar Fig. 2 b). D. Carrouge, y colaboradores en su trabajo (*Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones*) muestran que la fase δ -ferrita está directamente relacionada a un empobrecimiento de las propiedades mecánicas observadas durante ensayos al impacto en muestras soldados con material de adición [9].

Otros autores [10-12] mostraron que este acero cuando fue soldado con material de adición forman las fases ferríticas (α y/o δ) dependiendo directamente de la composición química tanto del metal base como del metal de adición, y se forman por un calentamiento muy rápido junto con un ciclo térmico fuera del equilibrio durante el proceso de soldadura.

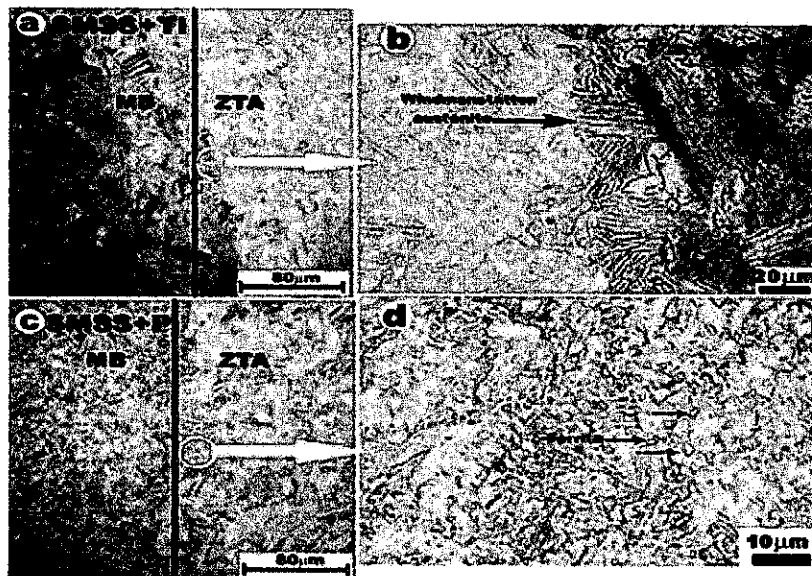


Figura 3. (a) Imagen MO mostrando las dos regiones entre la zona térmicamente afectada (ZTA) y el material base (MB) del acero SMSS+Ti, y (b) del acero SMSS+P, (c) Imagen MO aumentada mostrando la fase austenítica Windmanstätten localizada en la interfase (SMSS+Ti), y (d) fase δ -ferrita (indicada por la flecha) del acero SMSS+P.

contaminación durante su preparación [8]. Esta cantidad muestra no ser favorable para los procesos de soldadura (GTAW), porque lleva a la formación de inclusiones y la fase δ -ferrita, disminuyendo

El efecto de Ti muestra ser eficaz con relación al mantenimiento de la micro estructura similar (tamaño de granos) del metal de base y la zona térmicamente afectada, junto con la formación de la austenita

Windmanstätten localizada en el contorno de la interfase, siendo esta fase responsable de mantener el valor potencial de corrosión por picadura muy próximo al metal base. Finalmente, picaduras grandes y profundas ($>400\mu\text{m}$) se forman en contorno de la interfase de la región térmicamente afectada y el metal de base, como muestra la Figura 4, para el acero SMSS+P, y en el caso de Ti son menos profundo y menores.

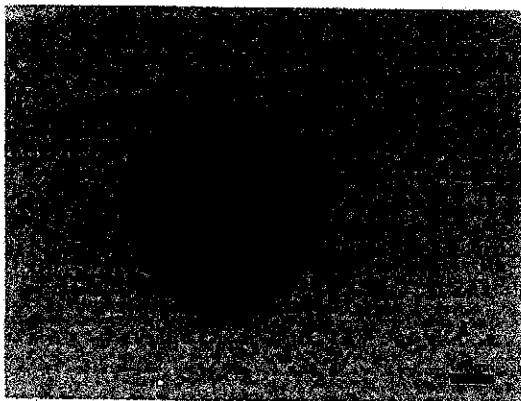


Figura 4. Imagen MO mostrando las picaduras formados después del ensayo de corrosión de la muestra soldada del acero SMSS +P.

4. CONCLUSIONES

El acero con Ti mostró ser mas eficiente para ser utilizado en el proceso de soldadura (GTAW), ya que mantiene la misma estructura granular en la ZTA y forma la fase austenita Windmanstätten en la interfase. Esta fase más noble confiere poca diferencia en el valor del potencial de corrosión por picadura entre el material con y sin soldadura, y evita la inclinación (o desplazamiento) de la curva de polarización para valores mas activos.

El acero con elevado contenido de fósforo, no interfiere en las propiedades mecánicas y de corrosión en el material sin soldadura, pero, si interfiere en el proceso de soldadura. Este cantidad de fósforo promueve un crecimiento granular en la ZTA y favorece la formación de la fase δ -ferrita en esta región, siendo la responsable por la disminución significativa del valor de potencial de corrosión por picadura en el material soldado.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen a las siguientes instituciones Brasileñas: CNPq, CAPES y FAPESP, el soporte financiero recibido.

5. REFERENCIAS

- [1]- Heimann W., Ladwewein, T., Nirosta G. "A systematic evaluation of the microstructure of 13% Chromium Steels", Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, Bruxelas, p. 03-09, (2002).
- [2]- Toussaint P., Dufrane J. J. "Advances in the making and base materials of supermatensitic stainless steels-SSMS". Proceeding Conf.

- Supermartensitic Stainless Steels, Bruxelas, p. 23-27, (2002).
- [3]- Deleu E, Dhooge A, Dufrane J.-J. "Weldability and hot deformability supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing", Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, Bruxelas, p. 232-240, (1999).
- [4]- Ogawa K, Hirata H, Kondo K, Amaya H, Ueda M, Takabe H, Miyakiu Y, Komizo Y. "Weldability of super 13Cr martensitic stainless steel", Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, Bruxelas, p. 214-221, (1999).
- [5]- Vodared, V. Tvrdy, M. Korcak, A., "Heat treatment of supermartensitic steels", Inzynieria Materialowa 5 (2001) 939-941.
- [6]- Aquino J. M, Della Rovere C.A, Kuri S. E., "Localized corrosion susceptibility of supermartensitic stainless steel in welded joints", Corrosion, v 64 p.35-39 (2008).
- [7]- Van Nassau L, Hilkes. J. "Efficient procedures for welding 11-13% Cr supermartensitic stainless steels with duplex & superduplex steel welding consumables", Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, Bruxelas, p. 222-231, (1999).
- [8] Maa, X.P. Wanga, L.J. Liua, C.M. Subramanian, S.V. "Role of Nb in low interstitial 13Cr super martensitic stainless steel", Materials Science and Engineering A 528 p. 6812- 6818, (2011).
- [9]- Carrouge D, Bhadeshia H. K. D. H, Woollin P. "Effect of delta-ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones", Science Technology Welding Joining, v. 9, p. 377-389 (2004).
- [10]- Aquino J.M, Della Rovere C.A, Kuri S. E. "Intergranular corrosion susceptibility in supermartensitic stainless steel weldments", Corrosion Science, v.51, p. 2316-2323, (2009).
- [11]- Bala S. P, Sharkawy S.W, Dietzel W. "Hydrogen assisted stress-cracking behaviour of electron beam welded supermartensitic stainless steel weldment", Material Science and Engineering, A 385, p. 6-12, (2004).
- [12]- Pereda M. D, Gervasi C. A, LLorente C. L, Bilmes P. D. "Microelectrochemical corrosion study of super martensitic welds in chloride-containing media", Corrosion Science, v.53, p. 3934-3941, (2011).