

CORROSIÓN DE LA SOLDADURA DE UN ACERO INOXIDABLE SUPERMARTENSÍTICO MEDIANTE UNA MINICELDA ELECTROQUÍMICA

M.Dolores Pereda^{1,2}, Pablo D. Bilmes¹, Carlos L. Llorente¹, Claudio A. Gervasi^{2,3}

1 Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física “Ing. Gregorio Cusminsky” (LIMF) Departamento Mecánica, Facultad de Ingeniería, UNLP, calle 1 y 47, 1900 La Plata, Argentina

2 Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Sucursal 4-C. C. 1900 La Plata, Argentina

3 Laboratorio de Ingeniería de Corrosión y Tecnología Electroquímica (LICTE), Departamento Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP, calle 1 y 47, 1900 La Plata, Argentina

peredadolores@ing.unlp.edu.ar

Palabras claves: aceros inoxidable martensíticos, soldadura, corrosión por picado, minicelda.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, como alternativa a los aceros duplex se comenzaron a utilizar los aceros inoxidable martensíticos de bajo carbono para distintas aplicaciones en las industrias del petróleo y del gas. Estos aceros combinan bajo costo, alta resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y buena soldabilidad resultando muy atractivos a la industria.

La corrosión en soldaduras de aceros inoxidable supermartensíticos, depende de las fases presentes tales como austenita retenida y ferrita delta. Se demostró que el potencial de picado se ennoblece con el contenido de austenita retenida [1]. Además, la ferrita delta aumenta la susceptibilidad a la corrosión debido a que promueve la precipitación de carburos y nitruros de cromo y la formación de zonas empobrecidas en cromo [2]. Otros factores de importancia son la microsegregación, los ciclos térmicos de la soldadura y las inclusiones que afectan la microestructura final y su correspondiente susceptibilidad a la corrosión [3]. Durante los tratamientos térmicos post soldadura, los aceros inoxidable soft y super martensíticos sufren transformaciones de fases y cambios microestructurales que resultan en mayores contenidos de austenita retenida a temperatura ambiente debido a la transformación reversible de martensita en austenita [4]. Estos cambios previenen la formación de precipitados de Cr preservando altos contenidos de este elemento en solución sólida. Esto posibilita la formación de capas anódicas con mayor habilidad para prevenir la corrosión por picado [5]. Uno de los objetivos del presente trabajo es investigar si este efecto benéfico puede alcanzarse durante el proceso de soldadura.

Por otro lado, la mayoría de los estudios de corrosión sobre estos aceros se llevaron a cabo utilizando electrodos de trabajo de gran área (rango de $\text{mm}^2\text{-cm}^2$) [6,7]. Las técnicas electroquímicas usuales en gran escala permiten obtener sólo valores promedios integrados sobre una superficie grande y, por lo tanto, no son ideales para investigar procesos de corrosión localizados que varían en el rango del micrómetro.

En el presente trabajo se investigó la influencia de los ciclos térmicos de una soldadura en la corrosión localizada de aceros inoxidable martensíticos de bajo carbono. A tal fin se utilizó una minicelda electroquímica (MCE) y se evaluó separadamente el metal de soldadura (MS), el metal base (MB) y la zona afectada por el calor (ZAC) como también diferentes áreas dentro del cordón de soldadura multipasada.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó como metal base (MB) un acero inoxidable soft martensítico 13CrNiMo y para el metal de soldadura (MS) un acero inoxidable super martensítico 3%Mo [8]. En la Tabla 1 se muestran las composiciones químicas de acuerdo a ASTM E353.

La soldadura se realizó mediante el proceso de arco sumergido con fundente inactivo e índice de basicidad de 1.7, temperatura entrepasadas menor a 100°C y aporte térmico de 0.7 KJ/mm. En la Fig. 1 se muestra un esquema de la soldadura con indicación de las diferentes pasadas. Del cupón de soldadura, se extrajo una muestra en corte transversal que se pulió mecánicamente con lijas al agua hasta grano 1500 SiC y con pasta de diamante de 1 μm , se la enjuagó en alcohol y secó con corriente de N₂. Luego de cada medida electroquímica la muestra fue atacada con Villela (5 ml HCl, 1 g ácido pícrico, 100 ml etanol) a fin de identificar las diferentes áreas en estudio (MB, ZAC y MS). La caracterización microestructural se realizó usando microscopía electrónica de barrido (ESEM – FEI Quanta 200). Para la evaluación de la cantidad de austenita retenida en MB y ZAC se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro Philips equipado con un goniómetro Philips 3020. Se utilizó radiación K α de Cu y filtro de Ni a una potencia de 45kV-20mA. El barrido se realizó entre 20 y 120° con 0.04° de paso y 3 seg/paso. Para la cuantificación se utilizó el método Rietveld con un error estadístico de \pm 5% en peso.

Tabla 1- Composición química del metal base y del metal de soldadura.

	MB	MS
Carbono (C)	0.03	0.03
Manganeso (Mn)	0.56	0.63
Fósforo (P)	0.008	0.009
Azufre (S)	0.001	0.005
Silicio (Si)	0.30	0.38
Cromo (Cr)	12.8	12.10
Níquel (Ni)	4.3	6.65
Molibdeno (Mo)	0.69	2.85
Cobre (Cu)	0.14	0.05
Nitrógeno (N)	0.03	-

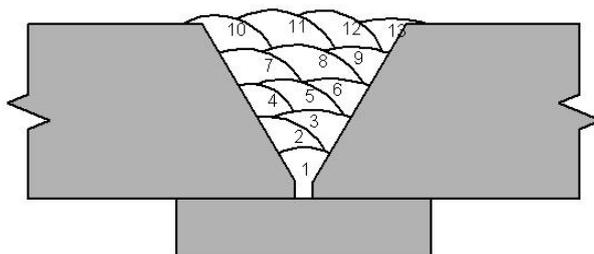


Figura 1- Esquema de la soldadura. Cordones de cierre 10 a 13. Cordones zona media: 4 al 9.

Para los ensayos electroquímicos se utilizó una minicelda electroquímica (MCE) [9] junto con un potencióstato PAR/EG&G 283. Ésta es una celda de un compartimiento que incluye un electrodo de calomel saturado (ECS) y un contraelectrodo de Pt y termina en una punta reemplazable que en contacto con la superficie determina un área activa de 0.442 mm² (diámetro de la punta = 750 μm). Se llena con el electrolito a través de un acceso lateral y la punta se sella con silicona a la superficie de la muestra, a fin de evitar pérdidas de electrolito que puedan provocar corrosión por rendija [10].

Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo en una solución 1 M NaCl, 1M NaSO₄ sin desgasar a temperatura ambiente. Antes de cada conjunto de medidas, la muestra soldada se sumergió 1 h en solución a fin de alcanzar un potencial de circuito abierto (E_{PCA}) estable. Luego se la enjuagó con alcohol y secó con una corriente de N₂. Las curvas de polarización cíclica potenciodinámicas (PC) se realizaron a 50 V/h (13.8 mV/s) [11] desde $E_{PCA} - 0.4 V_{ECS}$ hasta $0.9 V_{ECS}$. A $0.9 V_{ECS}$ el barrido de potencial se invirtió hasta $-0.5 V_{ECS}$. Los potenciales de picado (E_P) se determinaron como el potencial al cual la densidad de corriente anódica es de $200 \mu A/cm^2$ [12]. En orden de corroborar las tendencias del potencial de picado en las diferentes zonas de estudio se realizaron saltos de potencial anódicos (SP). Se comenzó a potenciales más anódicos que E_P y se incrementaron en 10 mV hasta observar un aumento abrupto de la corriente debido al comienzo de la corrosión por picado. Cada salto de potencial se mantuvo por 20 seg durante los cuales se registró la corriente. Luego de cada conjunto de medidas se verificó mediante microscopía óptica la ausencia de corrosión por rendijas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización microestructural

En las Fig. 2-4 se muestran las microestructuras correspondientes a MB, ZAC y MS. El MB está principalmente compuesto por martensita revenida (Fig. 2). La ZAC exhibe martensita templada y revenida con bastante precipitación de carburos/carbonitruros intra e intergranulares (Fig. 3) y la microestructura del MS es básicamente martensita con algo de ferrita delta dendrítica (Fig. 4). Además, en el MS se observan inclusiones esféricas no metálicas y segregación. El contenido de austenita retenida medida con DRX fue de 3% para el MB y de 4% para la ZAC.

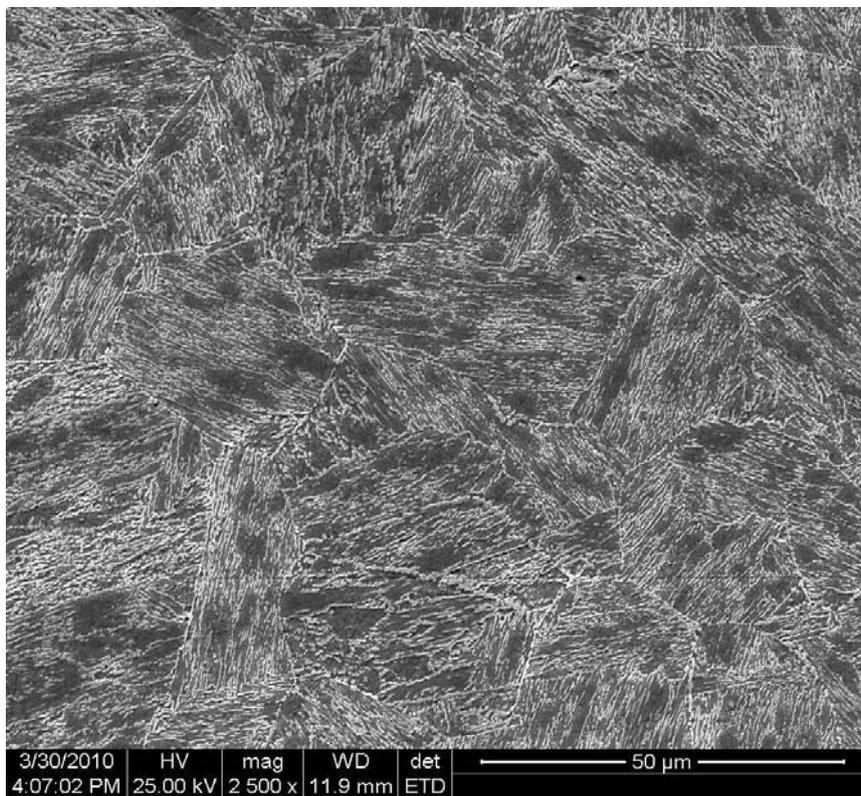


Figura 2- Microestructura del metal base (MB). Ataque con reactivo Vilella.

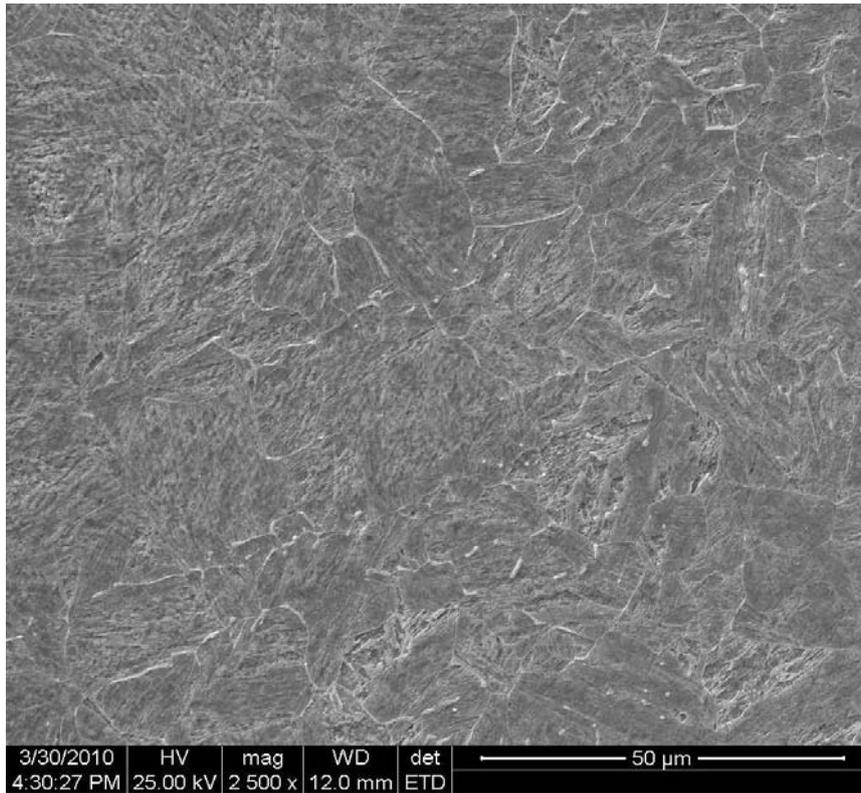


Figura 3- Microestructura de la zona afectada por el calor (ZAC). Ataque con reactivo Villela.

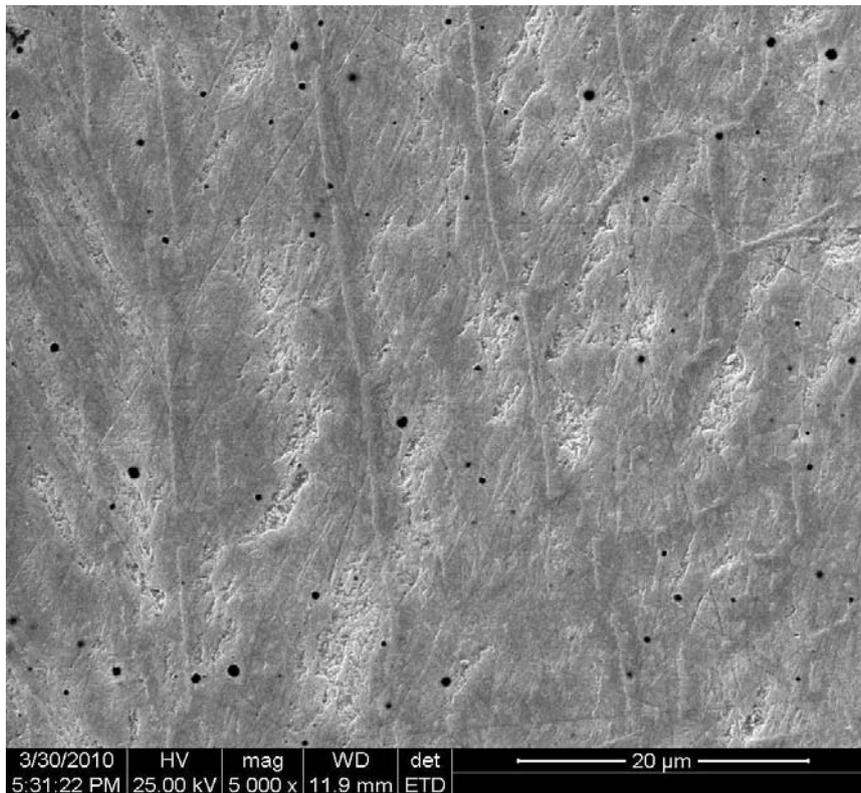


Figura 4- Microestructura del metal de soldadura (MS). Ataque con reactivo Villela.

Caracterización electroquímica

En la Fig. 5 se muestran curvas típicas de PC realizadas con la MCE que confirma en cada caso el inicio y propagación de corrosión por picado durante el barrido anódico y la

repassivación durante el catódico. También puede observarse que la superficie del MS es más resistente a la corrosión localizada que el MB y la ZAC dado que exhibe E_p más anódicos. Además, el MS muestra mayor capacidad para la repassivación dado por los potenciales de repassivación (E_R) más nobles que en el MB y ZAC. En principio estos resultados pueden ser explicados por el mayor contenido de Ni y Mo del MS.

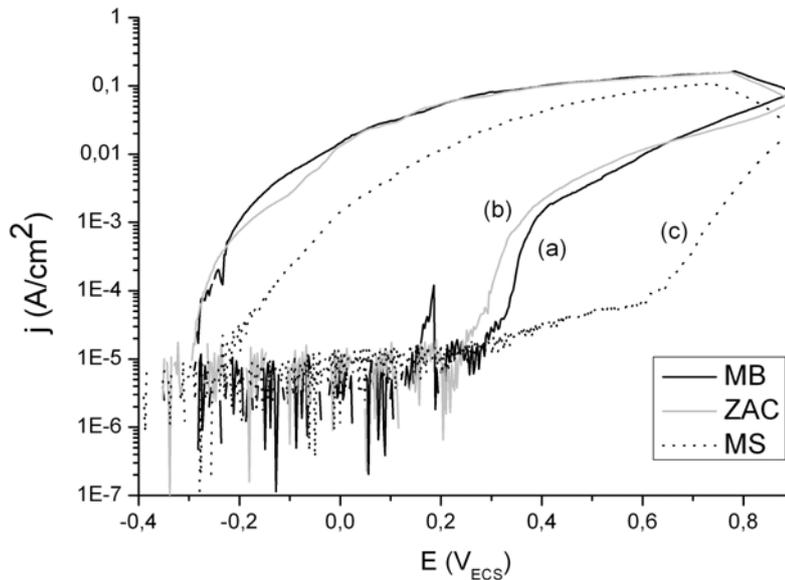


Figura 5- Curvas de polarización cíclica (PC) realizadas en 1 M NaCl, 1 M NaSO₄ a una velocidad de barrido de 13.6 mV/s en (a) MB, (b) ZAC y (c) MS.

Debido a la dispersión en las medidas de E_p , los valores obtenidos en cada región fueron analizados mediante la probabilidad acumulada para corrosión por picado $P(E)$, dada por la ecuación (1) [13]:

$$P(E) = n/(1 + N) \tag{1}$$

donde N es el número total de muestras y n es el número de muestras que sufrieron corrosión por picado a una potencial E o menor. La Fig. 6 muestra la probabilidad acumulada $P(E)$ en función de E para las diferentes regiones. En el análisis se considera al potencial a $P = 0,5$ como el representativo del valor de E_p .

Las tendencias en los valores de E_p en cada región obtenidas con PC fueron corroboradas mediante otro método experimental independiente, es decir, SP anódicos. En la Fig. 7 se muestran respuestas típicas obtenidas con SP donde el aumento abrupto de corriente indica el inicio de corrosión por picado. Los valores de E_p obtenidos mediante este método se analizaron estadísticamente como los de PC. Dicho análisis se muestra en la Fig. 8.

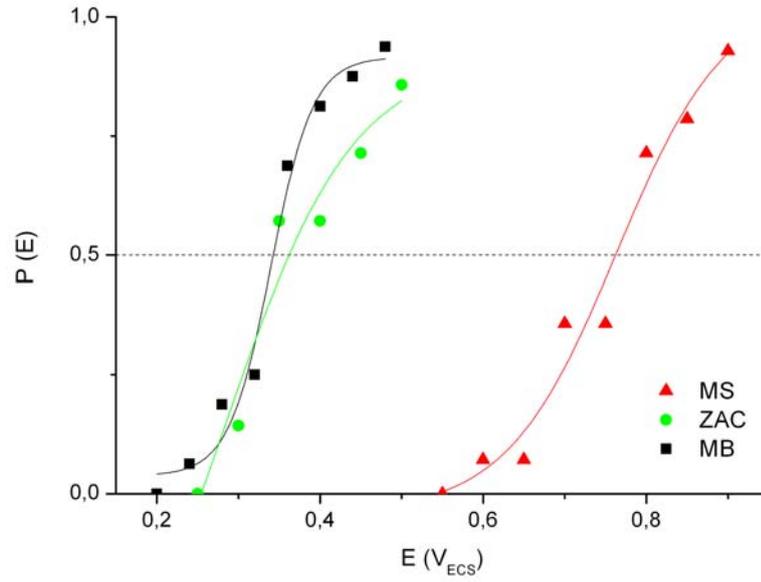


Figura 6- Distribución de los potenciales de picado de las curvas de PC dada por la probabilidad acumulada P en función del potencial E para (▲) MS, (●) ZAC y (■) MB.

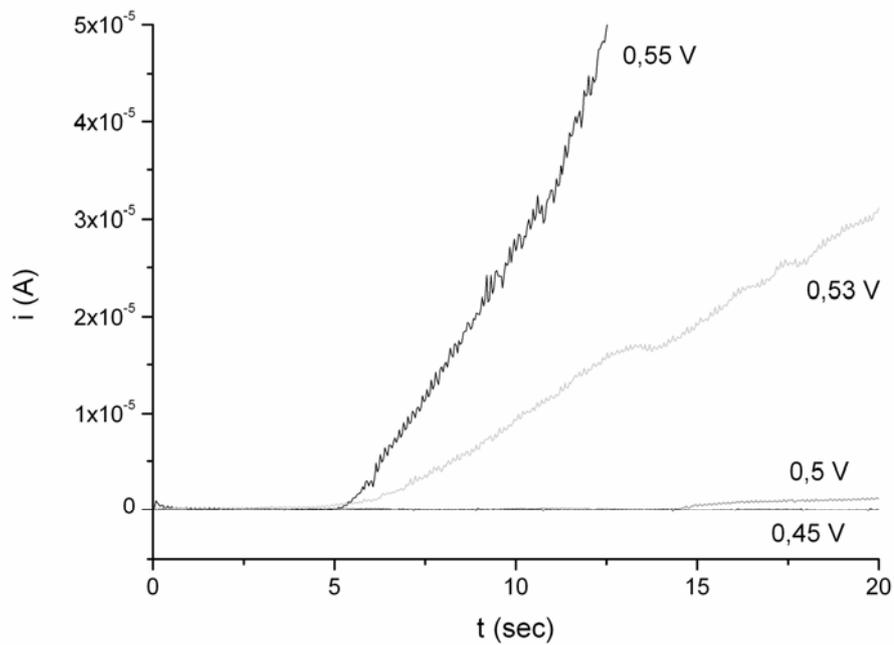


Figura 7- Saltos de potencial (SP) anódicos del MS a los potenciales que se muestran en el gráfico.

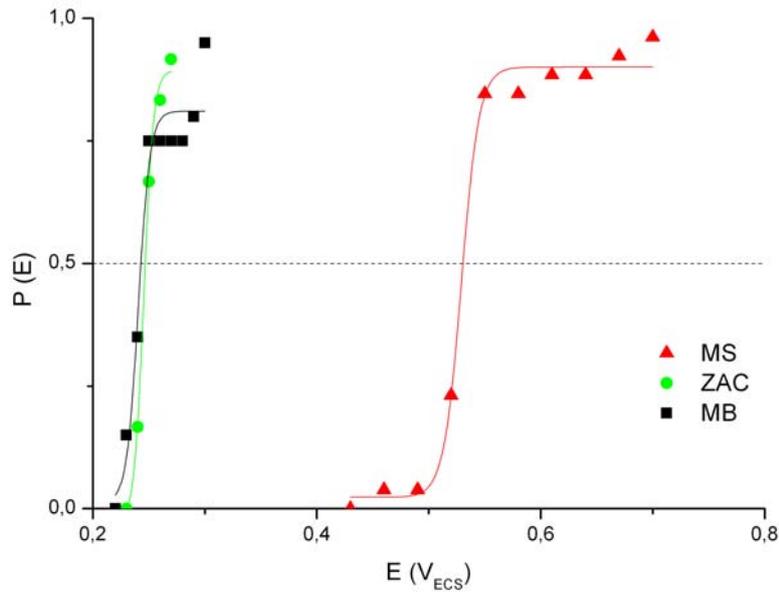


Figura 8- Distribución de los potenciales de picado de los SP dada por la probabilidad acumulada P en función del potencial E para (▲) MS, (●) ZAC y (■) MB.

En la Tabla 2 se muestran los valores de E_p obtenidos con $P(E)$ y mediante el cálculo estadístico del valor medio y los límites de confianza para cada método experimental electroquímico aplicado [14]. Los valores provenientes de SP presentan menor dispersión.

Además, se determinó si las diferencias entre los valores de E_p entre las distintas áreas eran estadísticamente significativas para cada método experimental usando la distribución t de Student. De este análisis pudo concluirse que no había diferencias significativas en E_p entre MB y ZAC ($p > 0.05$) pero éstos difieren del MS ($p < 0.05$). Tampoco se observaron diferencias significativas entre los valores medios de E_p obtenidos por PC ($p > 0.05$) de la zona media del depósito (cordones 4 a 9) y los últimos cordones de la soldadura (10 a 13).

Tabla 2- Valores del potencial de picado (E_p / V) a $P(E) = 0.5$ y valores medios y límites de confianza para PC y SP.

	MB	MS	ZAC
P(E) (SP)	0.24	0.53	0.25
P(E) (PC)	0.34	0.76	0.36
Valor medio \pm límite de conf.(SP)	0.255 ± 0.012	0.54 ± 0.02	0.252 ± 0.007
Valor medio \pm límite de conf. (PC)	0.338 ± 0.031	0.758 ± 0.046	0.331 ± 0.089

Bajo las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo se determinó que la variación microestructural generada durante la soldadura en las distintas zonas (MB y ZAC y MS en diferentes regiones) fue despreciable y determinan similares respuestas electroquímicas. Además, los potenciales de picado de ZAC y MB semejantes sugieren que el ciclo térmico generado por la soldadura no promueve modificaciones en el contenido de austenita retenida [1].

CONCLUSIONES

Por un lado, se determinó que el uso de la minicelda electroquímica para analizar diferentes áreas dentro de una probeta de gran tamaño fue satisfactorio. Además, que el ciclo térmico de la soldadura no genera aumento en el contenido de austenita lo que podría mejorar la

resistencia al picado. Esto sugiere la necesidad de realizar un tratamiento térmico pos-soldadura para mejorar su resistencia a la corrosión localizada [15].

Agradecimientos

Los autores agradecen al Prof. Wolf Dieter Müller (Charité Universitätsmedizin Berlin an der Freien Universität und der Humboldt- Universität zu Berlin) por proveer la MCE. El Dr. Gervasi y el Ing. Llorente agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas y Técnicas Buenos Aires (CICBA) por sus posiciones como miembros de la Carrera de Investigador Científico. Este trabajo fue financiado por CICBA y el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva.

Referencias

- [1] P.D. Bilmes, C.L. Llorente, L. Saire Huamán, L.M. Gassa, C.A. Gervasi, Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3261-3270.
- [2] J.M. Aquino, C.A. Della Rovere, S.E. Kuri, Localized corrosion susceptibility of supermartensitic stainless steel in welded joints, *Corrosion* 64 (2008) 35-39.
- [3] J.R. Davis, *Corrosion of weldments*, ASM International, Materials Park, OH, pp. 117-123.
- [4] D-S. Leem, Y-D. Lee, J-H. Jun, C-S. Choi, Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si martensitic stainless steel, *Scripta Mater.* 45 (2001) 767-772.
- [5] C.A. Gervasi, C. M. Méndez, P.D. Bilmes, C.L. Llorente, Analysis of the impact of alloy microstructural properties on passive films formed on low-C 13CrNiMo martensitic stainless steels, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 178-182.
- [6] ASM Metals Handbook, Corrosion vol. 13, *Corrosion of Weldments*, ASM International, 1992 pp. 771-838.
- [7] ASM Specialty Handbook, *Stainless Steels, Corrosion of Weldments*, ASM International, 1994 pp. 238-257.
- [8] L. Karlsson, S Rigdal, Development of matching composition supermartensitic stainless steel welding consumables, *Svetsaren* 3 (1999) 3-7.
- [9] W.D. Müller, M.L. Nascimento, M. Sedéis, M. Corsico, L.M. Gassa, M.A. Fernández Lorenzo de Mele, Magnesium and its alloys as degradable biomaterials. Corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques, *Mater. Res.* 10 (2007) 1-10.
- [10] N. Birbilis, B.N. Padgett, R.G. Buchheit, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3536-3544.
- [11] P.E. Morris, R.C. Scaberry, Predicting corrosion rates with the potentiostat, *Corrosion* 28 (1972) 444-452.
- [12] H.C. Man, D.R. Gabe, The determination of pitting potentials, *Corros. Sci.* 21 (1981) 323-326.
- [13] G.S. Frankel, Pitting corrosion of metals. A review of the critical factors, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2186-2198.
- [14] R. G. Nelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, P.A Schweitzer, ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 2003.
- [15] P. Wooling, Postweld heat treatment to avoid intergranular stress corrosion cracking of supermartensitic stainless steels, *IIW Doc. No. IX-H-630-06* (2005)