

Tratamiento térmico y métodos electroquímicos para determinar la sensibilidad a la corrosión intercrystalina del acero inoxidable tipo 316. (I parte)

M. C. ALMIÑAQUE, J. MAZORRA, R. CHOY Y W. RODRÍGUEZ

*Dpto. Metalografía, Centro Nacional de Investigaciones Científicas
y Dpto. de Química Física Universidad Central "Marta Abreu"*

Recibido: 20 de octubre de 1977

ABSTRACT. In the present work the behavior of the stainless steel type 316 employed in heat exchangers in the temperature range from 450° to 850°C. The material received 16 different heat treatments (½ hour, 1 hour, 4 hour and 16 hour) at 450°, 650°, 750° and 850°C was investigated. After these heat treatments the samples were tested in the Strauss standard solution, during 72 hours. We found that in this range the material has susceptibility at 750°C and 850°C for times greater than 1 hour.

RESUMEN. En el presente trabajo se investigó el comportamiento del acero inoxidable tipo 316 empleado en intercambiadores de calor en el rango de temperaturas de 450° a 850°C. El material fue sometido a 16 diferentes tratamientos térmicos (½ hora, 1 hora, 4 horas y 16 horas) a 450°, 650°, 750° y 850°C. Posteriormente se ensayaron las muestras en la solución standard de Strauss durante 72 horas. Se encontró que en este rango el material es sensible a las temperaturas de 750° y 850° para tiempos superiores a 1 hora.

INTRODUCCION

El presente trabajo ha consistido en la búsqueda del rango de sensibilización del acero empleado en intercambiadores de calor.

Estos intercambiadores están fabricados con acero inoxidable 316; por su parte interior llevan ácido nítrico y por la parte exterior agua de mar. Los platos están a su vez unidos cada cierto tramo por soldadura de punto. Estos han presentado, en zonas cercanas a las soldaduras, corrosión intercrystalina. Un estudio de estas zonas fue realizado por

Cabrera y cols.¹. Con vistas a realizar nuestros objetivos se hizo un estudio bibliográfico del tema.

Los aceros inoxidables trabajados en caliente (o soldados) pueden presentar como inconveniente el experimentar un ataque intergranular, en las zonas afectadas por el calor que alcancen la temperatura de sensibilización, cuando no exponen a ciertos medios corrosivos.

La teoría clásica sobre la corrosión intercrystalina admite que este fenómeno se debe a la descromatización que ocurre en las juntas de grano por formación de carburos de cromo²⁻⁵.

Después de un tratamiento a alta temperatura (950°C–1,150°C) seguido de un enfriamiento rápido, los aceros inoxidables presentan una estructura homogénea; el carbono está pues disuelto en la austenita. Este estado está en equilibrio inestable a temperatura ambiente; el equilibrio estable aparece cuando aumentamos la temperatura por encima de los 400–450°C, con lo cual se aumenta la movilidad de los átomos de carbono permitiendo la formación de los carburos de cromo.

Así la precipitación de carburo ocurre a las temperaturas de 450° a 850°C y depende de la composición del acero⁵⁻⁶.

Al migrar el carbono hacia las juntas de grano más rápidamente que el cromo hace que una porción grande de cromo en las juntas y en zonas adyacentes se combine con el carbono, dejando estas zonas deficientes en cromo⁷. Estas zonas empobrecidas no resisten el ataque químico en ciertos reactivos y el metal experimenta entonces una corrosión intercrystalina.

Además, cuando se estudia la sensibilización de un acero a una temperatura determinada en función del tiempo de mantenimiento se observa un aumento de la susceptibilidad hasta una cierta duración y a continuación una disminución progresiva⁵. Esto se debe a que con la formación de los carburos el contenido de cromo disminuye por debajo de 12% y con el aumento de la duración del calentamiento, la difusión del cromo aunque lenta, permite un enriquecimiento de las zonas descromizadas y su contenido llega a sobrepasar de nuevo 12%. Así por ejemplo en acero 18–8 de 0.1% de carbono se aproxima a su estado de equilibrio con una austenita de 0.02% de carbono y 16.4% de cromo habiendo servido el resto de estos elementos en la formación del carburo de cromo⁵.

MATERIALES Y METODOS

La composición química del material (Tabla I) en base al resultado del análisis químico realizado en la RDA¹ y corroborado en los laboratorios del Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CIME), corresponde a un acero inoxidable 18-11 con un contenido de carbono 0.04-0.06% que se identifica según la norma ASTM a 167-63 como de grado TP 316.

TABLA I

Composición química (realizada en el Centro de Investigaciones Metalúrgicas)
(% en peso)

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
0.04-0.06	18-20	10-12	2-3	1.5	0.5

Los intercambiadores están compuestos de chapas de aceros conformados en canelones y soldados por puntos en las superficies de contacto no útiles para la conducción del ácido nítrico.

Las planchas de acero estudiadas (2 mm de espesor) se tomaron de partes del intercambiador alejadas de las zonas de soldadura. Ellas fueron cortadas en rectángulos de 15 × 30 mm.

Antes de someter los aceros a diferentes tratamientos térmicos de sensibilización, fueron homogeneizados en atmósfera de Argón a 1,150°C durante media hora y enfriados en agua posteriormente.

Los tratamientos de sensibilización consistieron en 4 series de tratamientos isotérmicos (450°, 650°, 750° y 850°C) donde las duraciones del tratamiento fueron de ½, 1, 4 y 16 horas. Se prepararon 6 muestras por tratamiento específico (3 para estudios metalográficos y 3 para ensayos de corrosión intercrystalina). Todos los tratamientos térmicos se realizaron en un tubo de cuarzo barrido constantemente por Argón que podía introducirse durante el tiempo de tratamiento en un horno de mufla (con variación $\pm 15^\circ\text{C}$) a la temperatura requerida. Después de los tratamientos de sensibilización las muestras tratadas fueron enfriadas, hasta temperatura ambiente, por el Argón que circulaba dentro del tubo.

Después de tratado térmicamente, el material fue estudiado por Microscopia Óptica y Electrónica; conjuntamente se le aplicó el método standard de Strauss ya que éste mantiene el potencial de reposo muy cercano al potencial de activación, produciendo un ataque preferencial en los límites de grano¹⁻⁶.

Para los estudios al Microscopio Óptico, así como para los de Microscopia Electrónica por métodos de réplica, el material se pulió y atacó en una solución de ClH en metanol⁸. Para facilitar el estudio roentgenográfico de los precipitados por el método de Debye-Scherrer⁹ se separaron de las muestras por disolución electrolítica de la matriz usando como electrolito ácido perclórico en eter monobutílico del etileno glicol⁸.

Las muestras designadas para ser sometidas al ensayo de Strauss se desbastaron previamente, por medios mecánicos, más de 0.2 mm y se pulieron hasta el grado 600. Posteriormente fueron lavadas en agua, secadas, desengrasadas y conservadas en acetona hasta el momento de su ensayo; para esto se escogió una solución que contiene 16% de ácido sulfúrico y 165 g/l de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a temperatura de ebullición. A la solución se le añadieron virutas de cobre para mantener el potencial de reposo cercano al potencial de activación¹⁰.

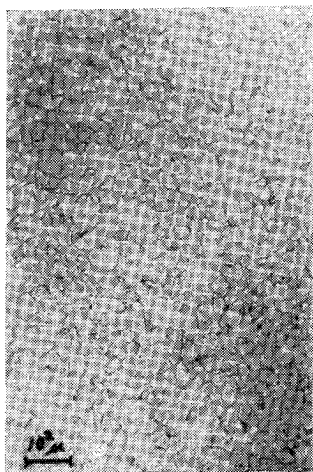
La inmersión se realizó ininterrumpidamente durante 72 horas según se recomienda para la concentración escogida. Finalizado el experimento las muestras se observaron al Microscopio Óptico.

RESULTADOS Y DISCUSION

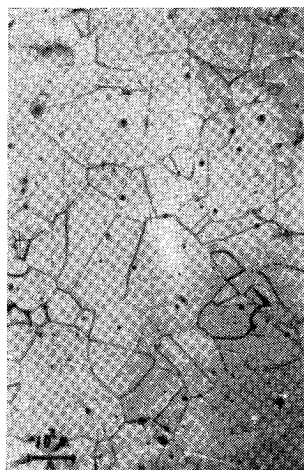
Las muestras observadas al Microscopio Óptico presentan una matriz austenítica. Después del tratamiento a 1,150°C y enfriamiento en agua, se observó crecimiento de grano, observándose además que el tamaño de grano no es homogéneo. Como se muestra en la Fig. 1 después de los diferentes tratamientos subsiguientes no se observó ninguna variación apreciable en la distribución del tamaño de grano.

Resultados obtenidos a 450°C

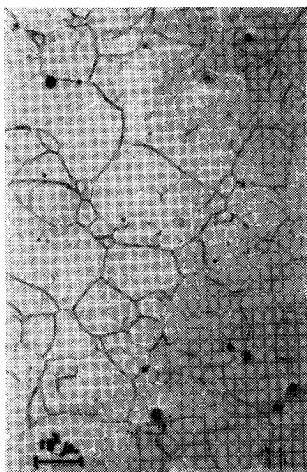
En el tratamiento de 1 hora efectuado a esta temperatura no se encontraron precipitados en las fronteras; ya a 4 horas se observaron escasísimas fronteras con precipitados, ocurriendo lo mismo para 16 horas como se muestra en la Fig. 2.



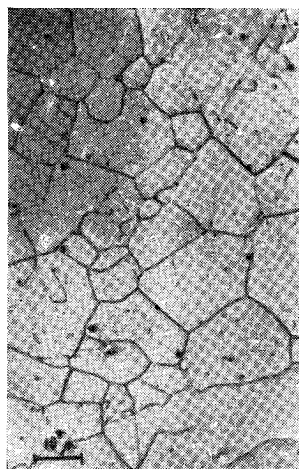
a



b



c



d

Fig. 1. Fotos al microscopio óptico mostrando tamaño de grano. a) estado inicial. b) después de 30 minutos a 1,150°C enfriamiento en agua. c) 16 horas a 850°C enfriamiento fuera del horno. d) 16 horas a 750°C enfriamiento fuera del horno.

Los ensayos de corrosión mostraron que para esta temperatura el material no es sensible.

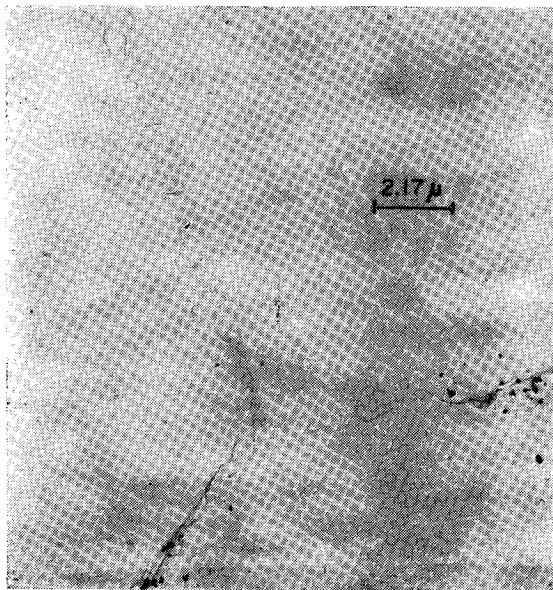
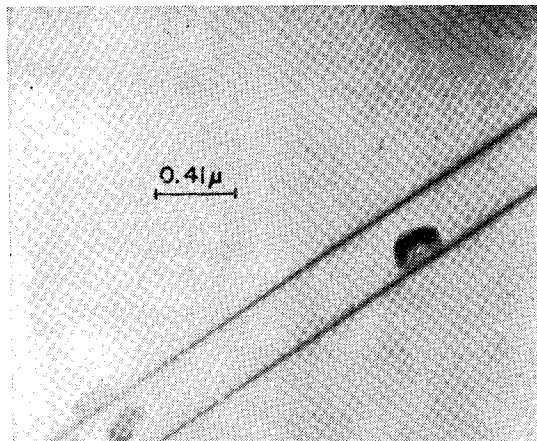


Fig. 2. Tratamiento de 16 horas a 450°C. Escasas fronteras con precipitados. Aumento 4,600x.

Resultados obtenidos a 650°C.

Igualmente al caso de las muestras tratadas a 450°C no se observa precipitación de las juntas de grano, macla, junturas triples hasta 1 hora, inclusive hasta 4 horas. Sólo para 16 horas en varios casos se encontró precipitación (Fig. 3).

Los ensayos de corrosión mostraron que para esta temperatura el material tampoco es sensible.



Como se encontró una gran diferencia entre las muestras tratadas a 650°C y 850°C, se realizó un estudio a temperatura intermedia de 750°C

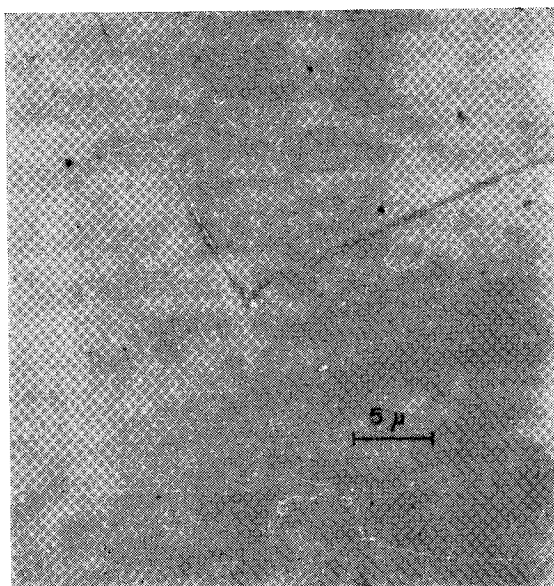


Fig. 4. Tratamiento de 1 hora a 850°C. Juntura triple. Aumento 2,000x.

TABLA II

*Identificación de Carburos por Rayos X.
Radiación de Co filtro de Fe. 16 horas a 850°C*

d exp.	d teó.	Identif.
2.07	2.04	(511) Cr_{23}C_6
1.80	1.79	(531) Cr_{23}C_6
1.27	1.25	(822) (666) Cr_{23}C_6
1.09	1.08	(844) Cr_{23}C_6
1.04	0.98	(10.4.0) Cr_{23}C_6

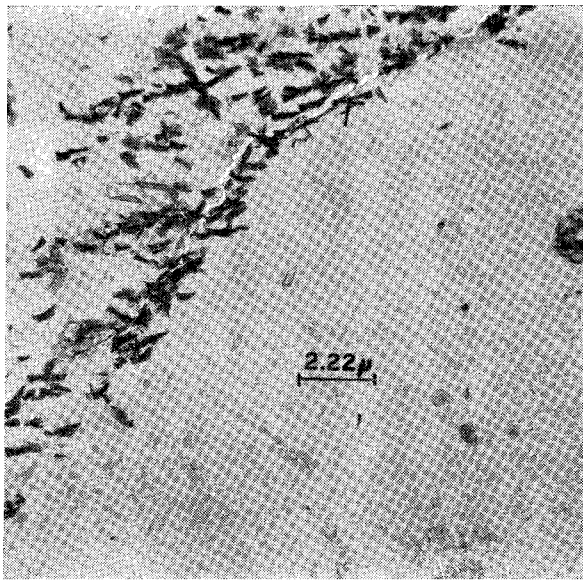


Fig. 5. Tratamiento de 4 horas a 850°C. Precipitación de las juntas de grano.
Aumento 4,500x.

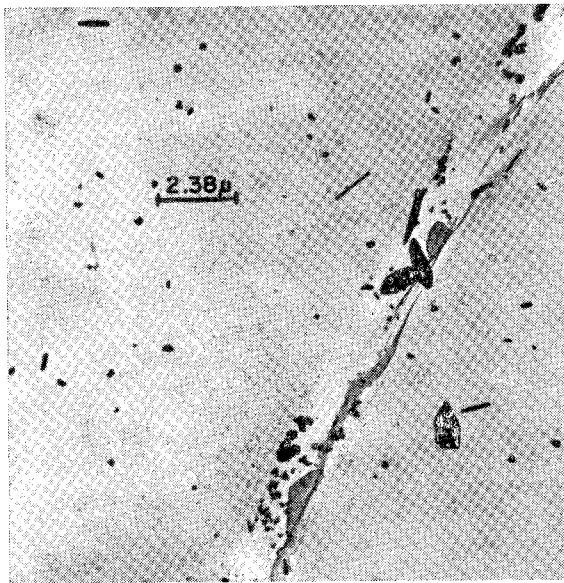
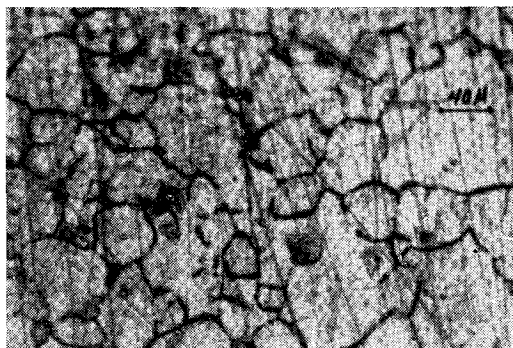
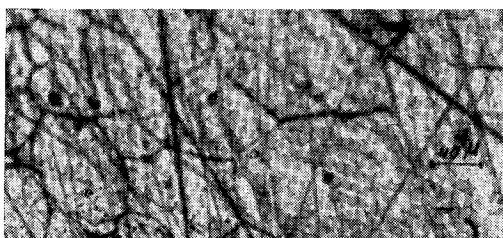


Fig. 6. Tratamiento de 16 horas a 850°C. Coalescencia de los precipitados.
Aumento 4,200x.



a



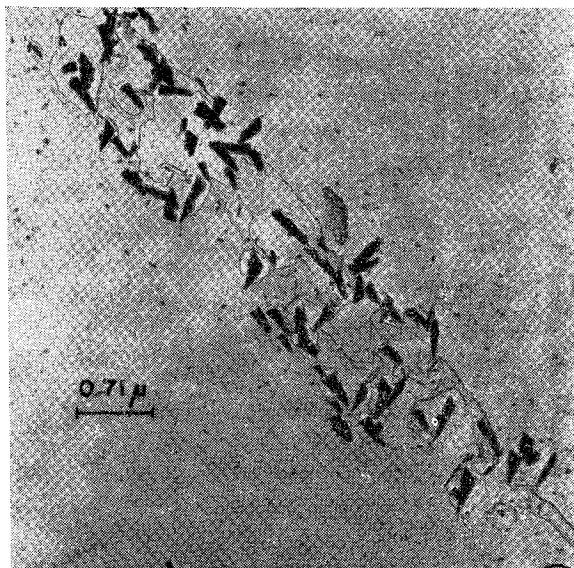


Fig. 8. Tratamiento de 16 horas a 750°C. Precipitación en juntas de grano.
Aumento 14,000x.

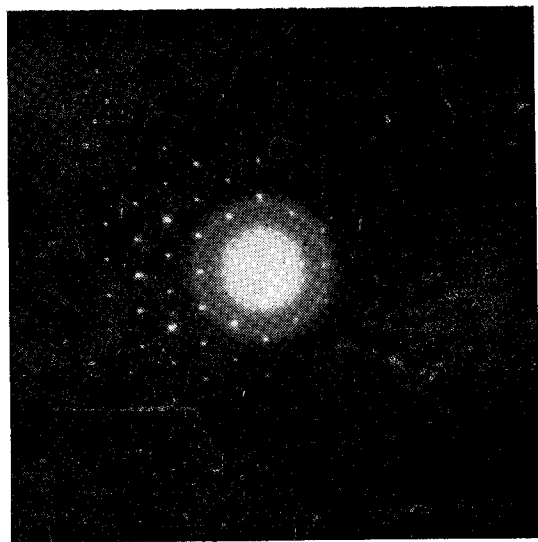
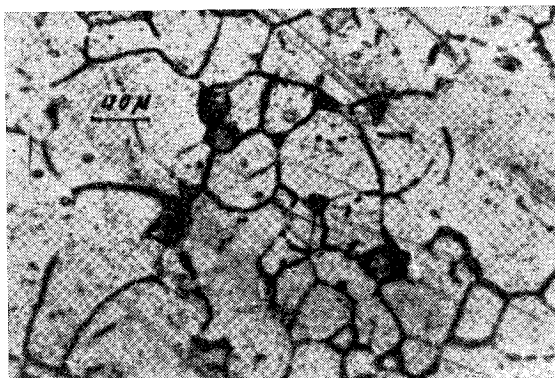
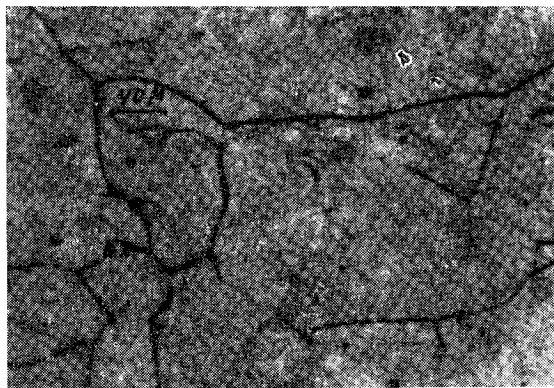


Fig. 9. Patrón de Difracción de electrones. Corte (111) Cr_{23}C_8 .

Los ensayos de corrosión (Fig. 10) mostraron que a 4 horas el material está sensibilizado. Se observó, al igual que para el material tratado a 4 horas 850°C, desprendimiento de grano A 16 horas el ataque es menos severo, ya que las fronteras son más estrechas.



a



b

Fig. 10. Muestras después del ensayo de Strauss. a) 4 horas a 750°C b) 16 horas a 750°C.

Si comparamos el comportamiento corrosivo de las muestras tratadas a 16 horas a 750°C y 850°C notamos que en las últimas el ataque en las fronteras es menos continuo, esto puede deberse quizás a que la separación de los carburos (debido a la coalescencia) es mayor y que la zona empobrecida en cromo no forma una banda continua ya que como se refiere en la literatura esta zona empobrecida alrededor de los carburos alcanza una distancia del orden de las micras¹¹.

Por otra parte si analizamos el gráfico de la Fig. 11 que trata del efecto del tiempo y la temperatura sobre el máximo de la sensibilidad de un acero 18-8 bajo en carbono al ataque intercrystalino⁷ y lo comparamos con los resultados obtenidos en nuestro trabajo y en el de Cabrera y cols.,¹ sobre este mismo acero, podemos considerar que la zona de máxima sensibilidad al ataque intercrystalino para nuestro acero se encuentra por encima de la mostrada en la figura; luego para tiempos cortos (1 hora, ½ hora o menos) las temperaturas de sensibilización en nuestro caso deben estar por encima de los 850°C. Este hecho puede deberse a que el acero 316 presenta en su composición química al Molibdeno, elemento cuya adición retarda la precipitación de carburos¹². Este elemento no se encuentra en los aceros 18-8 clásico¹³.

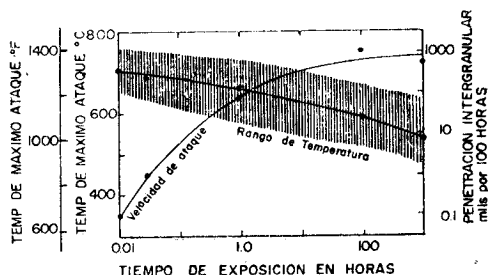


Fig. 11. Efecto del tiempo y la temperatura en la máxima sensibilidad de un acero 18-8 bajo un carbono al ataque intercrystalino (tomado del Corrosión Handbook H. H. Uhlig 1948).

CONCLUSIONES

1. Para los tratamientos térmicos a 450°, 650°, 750° y 850° no se observa precipitación de carburos hasta 1 hora; a 4 y 16 horas son pocos las fronteras que presentan precipitación para 450° y 650°C. Para

- 750° y 850°C y 4 horas de tratamiento, la precipitación es abundante en las fronteras de grano, permaneciendo prácticamente igual a 16 horas 750°C encontrándose evidencias de coalescencia de precipitados en los tratamientos efectuados a 16 horas, 850°C.
2. Por métodos de Difracción de electrones y Rayos X se encontró que para todos los tratamientos los carburos precipitados fueron del tipo Cr_{23}C_6 .
 3. Por el test standard de Strauss se encontró que el material es sensible a 750° y 850° para tiempos superiores a 1 hora (o sea no se encontró sensibilidad a 1 hora pero sí a 4 horas) y que ésta disminuye para tiempos de 16 horas.

REFERENCIAS

1. CABRERA G., BLANCO L. CHOY R. *Revista Cenica*, 7, 291, 1976.
2. JOSHI A Y STEIN D. F. *Corrosión* 20, 321, 1972.
3. WILSON F. C. AND PICKERING J. *Iron Steel Inst.* 39, 1972.
4. GELLING P. J. AND JONGH N. A. *Corr. Sci.* 7, 413, 1967.
5. COLOMBIER L. AND HOCCHMANN J. *Aceros Inoxidables. Aceros Refractarios*. Ed. URMO, 1968.
6. GULIAEV A. P. AND TOKAREVA T. B. *Metalografía y Tratamiento térmico de los metales*. No. 2, 1971.
7. UHLIG H. H. *Corrosión Handbook*. John Wiley and Sons, 1948.
8. ALMIÑAQUE M. DEL C. *Revista Cenica. Ciencias Fisicas* 7, 67, 1976.
9. CULLITY B. D. *Elements of X Ray Diffraction*. Ed. Revolucionaria, Instituto Cubano del Libro. 1971.
10. CHAMPION F. A. *Ensayos de Corrosión*. Ed. URMO, 1970.
11. TEDMON C. S., VERMILYEA D. A. AND ROSOLOWSKI J. H. *J. Electrochem Soc.* 118, 192, 1971.
12. SÉFÉRIAN D. *Metalurgia de la Soldadura*. Instituto Cubano del Libro, 1968.
13. *Handbook of Soviet and Foreign Standards for High-grade and extra high-grade steels*. Impreso por el Dpto. de Reproducción de la Junta Central de Planificación.