

## Influencia de la estructura en la corrosión picadura de un acero inoxidable X18H10T

M. DEL CARMEN ALMIÑAQUE Y F. CORVO

Dpto. Metalografía y Dpto. Corrosión, Centro Nacional de Investigaciones

Científicas, La Habana, Cuba

Recibido: 14 de agosto de 1976

**ABSTRACT.** Pitting corrosion of stainless steel has been studied by many authors, although results obtained up to this moment do not come to definitive conclusions. In the present paper we studied the influence of structure determined by different thermic treatments on the sensibility of X18H10T to pitting corrosion. The investigation was carried out using Optic and Electronic Microscopy, X-Ray and chemical and electrochemical pitting corrosion tests in standard solutions. We found that a thermic treatment of 30 min. at 1200°C, water cooling, notably improve resistance to pitting corrosion of this material.

**RESUMEN.** La corrosión picadura en los aceros inoxidables ha sido estudiada por diferentes autores, aunque los resultados obtenidos hasta el momento no son concluyentes. En el presente trabajo se estudia la influencia de la estructura determinada por diferentes tratamientos térmicos en la sensibilidad de un acero del tipo X18H10T a la corrosión picadura. El estudio se llevó a cabo por Microscopía Óptica y Electrónica, Rayos X junto a ensayos químicos y electroquímicos de tendencia a la corrosión picadura en soluciones standards. Se encontró que un tratamiento de 30 minutos a 1200°C con enfriamiento en agua mejora sensiblemente la resistencia a la corrosión picadura del material.

### INTRODUCCION

Se conoce que los aceros inoxidables generalmente no sufren un ataque corrosivo que conlleve gran pérdida del material, sino que dadas sus características de poseer una capa pasiva estable, la corrosión tiene lugar por roturas en esta capa provocada generalmente por iones activantes, entre los que se destaca el ion  $\text{Cl}^-$ .

Este tipo de corrosión es llamado picadura,<sup>1</sup> caracterizándose por la presencia de perforaciones a menudo de gran profundidad.

La resistencia a la corrosión picadura de los diferentes aceros puede estudiarse por métodos químicos y electroquímicos.

Los métodos químicos de determinación de la sensibilidad de los aceros inoxidables a la corrosión picadura consisten en la introducción de la muestra en electrolitos que contienen oxidantes y activadores.

El electrolito que se usa más frecuentemente es el  $\text{FeCl}_3$  aproximadamente al 10% donde actúa como oxidante el ion  $\text{Fe}^{+3}$  y como anión activamente el ion  $\text{Cl}^-$ . En este ensayo la tendencia a la corrosión picadura se juzga por la cantidad de picaduras que aparecen por unidad de superficie.

Entre los métodos electroquímicos de determinación de resistencia a la corrosión picadura se utiliza fundamentalmente la medición de los potenciales de picadura y la protección a partir de curvas corriente-potencial. El potencial de picadura se relaciona únicamente con el proceso de iniciación de ésta y se cree que el potencial de protección está relacionado con el mecanismo de propagación de las mismas.<sup>2</sup>

Desde el punto de vista metalúrgico, se conoce, que los aceros inoxidables se estabilizan con Ti o Nb para mejorar su resistencia frente a la corrosión intercristalina, ya que al ser estos elementos más ávidos en carbono, eliminan la formación de carburos de cromo con la formación de carburos de Ti o Nb, dejando a la matriz con su contenido de cromo inicial. En la referencia<sup>3</sup> se plantea que los aceros 18-8 con Ti o Nb son más sensibles a la corrosión picadura, recomendándose como los más resistentes los que tienen 2% de molibdeno.<sup>4</sup>

Para una estabilización completa con Titanio se hace necesario superar la relación  $\text{Ti}/\text{C} = 4$  aproximadamente.<sup>3</sup> La temperatura a la cual se comienzan a disolver estos carburos está por encima de 1200°C,<sup>5</sup> dependiendo de la composición del acero. Es de notar que esta temperatura es superior a la de la disolución de los carburos de cromo.<sup>6</sup>

En la literatura<sup>7</sup> se habla también del papel que juegan los carburos de titanio en la iniciación de la corrosión en lámina de cuchillo, característica de las zonas inmediatas al cordón de soldadura en los aceros estabilizados.

Por otra parte se conoce que cualquier heterogeneidad del material puede dar lugar a corrosión picadura,<sup>4</sup> por lo que un acero homogeneizado debe presentar menor tendencia.

Tomashov y cols.<sup>8</sup> han estudiado, en un acero 18-8 con titanio, la relación que tiene la corrosión picadura con el tamaño de grano, encontrando que al aumentar este último, disminuye el número de picaduras pero aumenta su profundidad.

### MATERIALES Y METODOS

El acero estudiado es del tipo X18H10T y su composición viene dada en la Tabla I.

TABLA I

*Composición química (en %) del acero X18H10T estudiado*

C	Cr	Ni	Mn	Mo	Ti	Si
0.1	18	9	1.2	0.15	0.8	0.50

Se llevaron a cabo tratamientos térmicos a temperaturas de 1050°C (30 minutos) por ser este un tratamiento de regeneración clásico para los aceros 18-8 no estabilizados que presentan corrosión intercristalina y a 1200°C (15 y 30 minutos) por ser esta la temperatura a la cual comienzan a disolverse los carburos de titanio y máxima del horno de nuestro laboratorio. En todos los tratamientos térmicos el enfriamiento se llevó a cabo en agua.

Todas las muestras fueron pulidas mecánicamente con papel esmeril hasta # 400 y en los casos de los estudios metalográficos fueron electro-pulidas y atacadas en una solución de ácido clorhídrico y metanol.<sup>9</sup>

Se llevaron a cabo estudios del material por Microscopía Óptica y Electrónica (mediante métodos de réplica de extracción y trasmisión).

Se realizaron además análisis por Rayos X del tipo difractométricos para determinar si tenía lugar alguna variación en las fases mayoritarias después del tratamiento térmico y por métodos de polvo en Debye-Scherrer para el estudio de los precipitados después de disolver la matriz electrolíticamente.<sup>9</sup>

En los ensayos químicos de tendencia a la corrosión picadura se utilizaron diferentes soluciones patrones<sup>10</sup> en las que se varió la concentración y naturaleza del oxidante, así como la concentración del activador.

El tiempo de ensayo estuvo en dependencia con la solución empleada. La evaluación se realizó midiendo densidad y profundidad de picaduras.

Paralelamente se determinaron los potenciales de picadura y de protección de las diferentes muestras en solución de NaCl 0.1 N. Con este objetivo se trazaron curvas corriente potencial potenciodinámicas a velocidades de 1 mV/seg en un potenciómetro AMEL. El retroceso del potencial siempre se aplicó cuando la corriente alcanzó el valor de 500  $\mu$ A.

Todos los potenciales están referidos al electrodo del calomel saturado.

Se realizaron también mediciones de microdureza para ver su variación con el tratamiento térmico.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El material en estado de entrega presenta una gran cantidad de precipitados de diferentes morfologías distribuidos en las fronteras de grano, maclas y dentro de los mismos (Fig. 1).

Una identificación de los precipitados mediante difracción de electrones mostró que se trataba de carburos de titanio. En la Fig. 2 se observa uno de los patrones obtenidos correspondiente al corte (110)<sub>CTi</sub>.

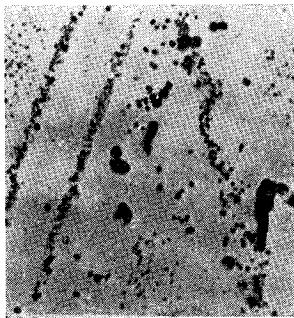


Fig. 1



Fig. 2

Fig. 1. Réplica de extracción del acero X18H10T en estado de entrega.  
Aumento: 18000 X.

Fig. 2. Patrón de difracción de electrones. Corte (110)<sub>CTi</sub>

Un análisis realizado por Rayos X después de disuelta la matriz electro-líticamente dio la posibilidad de que existieran carburos de cromo en el material como se puede observar en la Tabla II.

TABLA II

*Resultados obtenidos por difracción de Rayos X utilizando radiación de Cobalto y filtro de Hierro*

d(exp.)	Int.(exp.)	d(teor.) Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	d(teor.) Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	d(teor.) CTi
2.44	Débil	2.37 (50%)		2.49 (75%)
2.14	Muy débil	2.16 (50%)	2.12 (70%)	2.16 (100%)
2.05	Fuerte	2.04 (100%)	2.04 (100%)	
1.99	Muy fuerte		1.96 (70%)	
1.77	Débil	1.79 (50%)	1.75 (70%)	
1.50	Muy débil		1.51 (50%)	1.52 (50%)
1.45	Débil		1.44 (70%)	
1.25	Débil	1.22 (90%)	1.28 (60%)	
1.16	Débil	1.16 (90%)	1.17 (100%)	
1.07	Débil	1.06 (100%)		

Con el fin de disolver los carburos presentes, el material fue sometido a un tratamiento de 1200°C durante 30 minutos con enfriamiento en agua.

Los estudios por réplica de extracción mostraron la casi total disolución de los carburos como se muestra en la Fig. 3.

Con el fin de conocer si resultaba suficiente con tratar el acero a 1200°C durante 15 minutos para la disolución de los carburos se ensayó este tratamiento. Los estudios por trasmisión mostraron marañas de dislocaciones (Fig. 4) que también pueden apreciarse en el estado inicial (Figs. 5a y b). Además, se encontró la presencia aún de precipitados que fueron identificados como carburos de titanio (Figs. 6a y b).

Los resultados de los ensayos químicos de determinación de la resistencia a la corrosión picadura del material en diferentes estados se encuentran representados en la Tabla III.

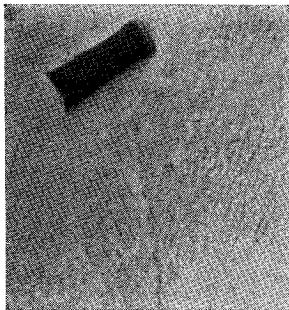


Fig. 3



Fig. 4

Fig. 3. Réplica de extracción del acero X18H10T después de tratado a 1200°C durante 30 minutos con enfriamiento en agua. Aumento: 14000 X.

Fig. 4. Estudio por trasmisión al Microscopio Electrónico del acero X18H10T después de 15 minutos a 1200°C con enfriamiento en agua. Aumento: 12000 X.



a



b

Fig. 5. Estudio por trasmisión al Microscopio Electrónico del acero X18H10T en el estado de entrega. a. Aumento: 11000 X. b. Aumento: 6000 X.

Se debe aclarar que, a excepción del tratamiento térmico a 1200°C durante 30 minutos y el acero en estado de entrega, en los otros ensayos solamente se tomó una muestra, lo que hace a estos últimos menos estadísticos.

Puede observarse lo eficiente que resulta el tratamiento térmico a 1200°C durante 30 minutos y enfriamiento en agua para mejorar la resistencia a la corrosión picadura del material.



Fig. 6. Área seleccionada para la identificación de los Carburos después de 15 minutos a 1200°C con enfriamiento en agua. a. Aumento: 4000 X. b. Corte (310)<sub>CT1</sub>.

En el caso de la solución de NH<sub>4</sub>Cl 3% y NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. 12H<sub>2</sub>O 2% el ensayo se llevó a cabo agitando la solución de acuerdo a como se indica en la literatura.<sup>10</sup>

Las muestras fueron colocadas siempre perpendicularmente al flujo.

Es de notar que en la muestra tratada a 1050°C durante 30 minutos se obtiene la mayor profundidad promedio de picadura para soluciones sin agitación.

En la Fig. 7 se presentan las curvas corriente potencial potenciodinámicas obtenidas. Aquí vemos que se obtienen los mejores resultados para el tratamiento térmico a 1200°C durante 30 minutos con enfriamiento en agua, ya que los potenciales de protección y de picadura resultan los más positivos, siguiendo en orden el tratamiento a 1200°C durante 15 minutos, enfriamiento en agua, no siendo adecuado el tratamiento a 1050°C durante 30 minutos.

Los resultados obtenidos mediante estudios al Microscopio Electrónico muestran que para este último tratamiento aún existe abundancia de precipitados (Fig. 8). Tomashov<sup>6</sup> plantea que por este rango de temperatura los Carburos de Cromo formados en un proceso anterior se transforman en carburos de titanio, luego es de esperarse que a esta temperatura no se obtenga la mejor homogeneización del material.

Los estudios mediante difracción de Rayos X montando la réplica de extracción en una fibra de vidrio muestran aún la presencia de Carburos

de Cromo (Tabla IV) a pesar de que las líneas más intensas corresponden al carburo de titanio. Parte de esta réplica es la que se observa en la Fig. 8.

TABLA III

*Influencia de diferentes tratamientos térmicos sobre la sensibilidad a la picadura del acero inoxidable X18H10T*

Solución utilizada	Tratamiento de la muestra	Densidad de picadura (#pic/cm <sup>2</sup> . h)	Profundidad de picadura promedio (mm)
FeCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O 10.8% HCl 0.05N	Estado de entrega	6.6	0.137
NH <sub>4</sub> Cl 3% NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . 12H <sub>2</sub> O 2%	Estado de entrega	0.18	0.424
FeCl <sub>3</sub> 2%	Estado de entrega	0.001	0.39
FeCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O 10.8% HCl 0.05N	1200°C 30 minutos enf. en agua	1.52	0.138
NH <sub>4</sub> Cl 3% NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . 12H <sub>2</sub> O 2%	1200°C 30 minutos enf. en agua	0.011	0.223
FeCl <sub>3</sub> 2%	1200°C 30 minutos enf. en agua	0.0003	0.141
FeCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O 10.8% HCl 0.05N	1200°C 15 minutos enf. en agua	1.8	0.049
NH <sub>4</sub> Cl 3% NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . 12H <sub>2</sub> O 2%	1200°C 15 minutos enf. en agua	0	0
FeCl <sub>3</sub> 2%	1200°C 15 minutos enf. en agua	0	0
FeCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O 10.8% HCl 0.05N	1050°C 30 minutos enf. en agua	6.2	0.164

Los estudios ópticos (Fig. 9) mostraron que el tamaño de grano permanece igual en el tratamiento a 1050°C durante 30 minutos en comparación con el estado inicial, posiblemente debido a la inhibición que producen en el crecimiento los carburos y que ya a temperaturas superiores

los granos aumentan su tamaño con el tiempo de permanencia a la temperatura dada.

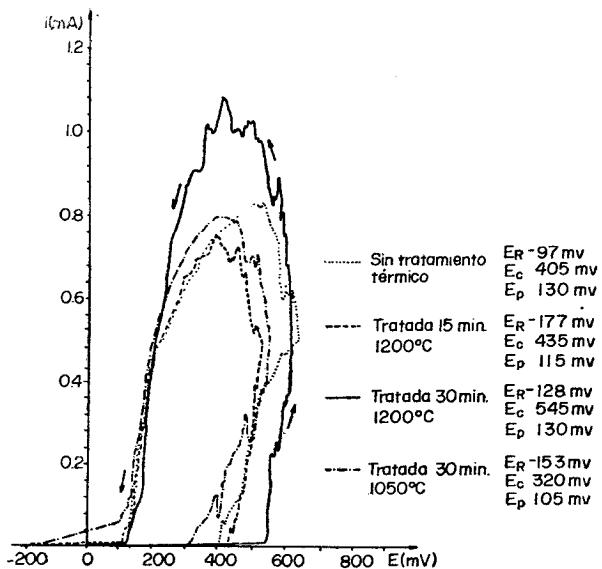


Fig. 7. Curvas corriente potencial para los diferentes tratamientos térmicos, siendo:  
 $E_r$  Potencial reposo;  $E_c$  Potencial de picadura, y  $E_p$  Potencial de protección.

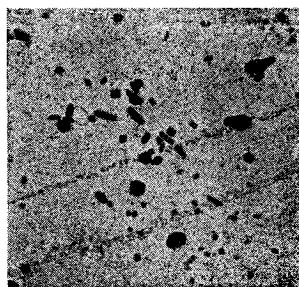


Fig. 8. Réplica de extracción del acero X18H10T después de 30 minutos a  $1050^\circ\text{C}$  enfriada en agua. Aumento: 9000 X.

TABLA IV

*Resultados obtenidos por difracción de Rayos X para la muestra tratada a 1050°C durante 30 minutos*

d(exp.)	Int.(exp.)	d(teor.)Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	d(teor.)Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	d(teor.)CTi
2.47	Fuerte			2.49 (75%)
2.37	Débil	2.37 (50%)		
2.20	Débil	2.17 (50%)	2.22 (50%)	
2.14	Fuerte			2.15 (100%)
2.07	Débil	2.04 (100%)	2.05 (100%)	
1.93	Débil		1.96 (70%)	
1.84	Débil	1.80 (50%)	1.84 (60%)	
1.62	Débil	1.62 (60%)		
1.52	Fuerte		1.51 (50%)	1.52 (50%)
1.48	Débil		1.44 (70%)	
1.33	Débil	1.33 (40%)	1.33 (50%)	
1.31	Débil		1.32 (30%)	1.30 (25%)
1.24	Débil	1.25 (100%)		
1.00	Débil			1.07 (3%)
0.995	Débil	0.98 (50%)		0.99 (5%)

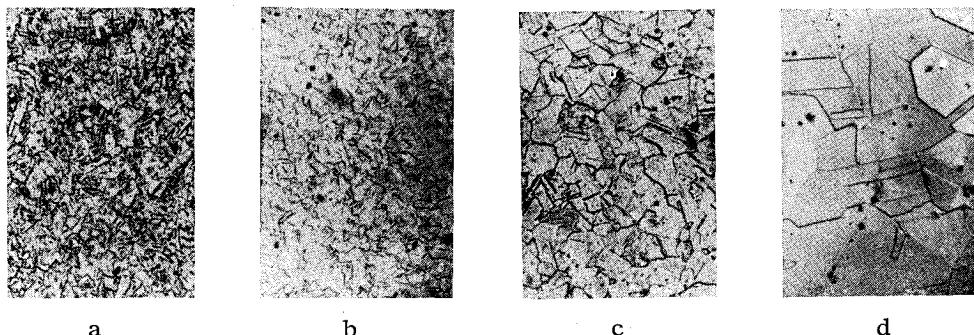


Fig. 9. Fotos al Microscopio Optico para los diferentes tratamientos térmicos. Aumento: 166 X. a. Estado de entrega; b. 1050°C durante 30 minutos con enfriamiento en agua; c. 1200°C durante 15 minutos con enfriamiento en agua, y d. 1200°C durante 30 minutos con enfriamiento en agua.

TABLA V

*Valores de Dureza Vickers para carga de 33 g*

Material	Dureza promedio (kg/mm <sup>2</sup> )	Desviación standard (kg/mm <sup>2</sup> )
Sin tratamiento	286	25
Tratado a 1200°C durante 30 minutos	189	33

Si comparamos nuestros resultados con los obtenidos por Tomashov y cols.<sup>8</sup> en lo que respecta a la relación existente entre el número y la profundidad de picaduras con el tamaño de grano, nos encontramos que ambos concuerdan a una misma temperatura y diferentes tiempos, como es el caso de 15 y 30 minutos a 1200°C. Pero si se compara el tratamiento a 1050°C con el estado inicial que poseen aproximadamente igual tamaño de grano encontramos que el primero presenta picaduras más profundas. Estos dos hechos hacen pensar que no sólo el tamaño de grano es el factor determinante sobre la profundidad de la picadura, sino que además influye la homogeneización del material, pues como ya se mostró anteriormente a 1050°C durante 30 minutos no se obtiene la mejor homogeneización.

Por otra parte si consideramos que el potencial de protección está relacionado con la propagación de la picadura hacia el interior del metal vemos que nuestros resultados, obtenidos mediante ensayos de tendencia a la corrosión químicos y electroquímicos son prácticamente concordantes.

En la Tabla V puede observarse la variación de los valores de microdureza que tiene lugar en el acero después de tratado térmicamente a 1200°C durante 30 minutos.

La disminución encontrada en los ensayos de microdureza puede relacionarse con una variación de las propiedades mecánicas.

Si no se demandan mejores propiedades debe verse el tratamiento a 1200°C durante 30 minutos y enfriamiento en agua como aquel que mejora considerablemente la resistencia de este material a la corrosión picadura.

## CONCLUSIONES

Un estudio inicial del acero X18H10T mostró que éste presenta una gran cantidad de precipitados de diferentes tamaños y morfología, distribuidos en los contornos de grano, macla y dentro de los granos.

Una identificación de los mismos por Microscopía Electrónica mostró que se trataba de carburos de titanio. El análisis por difracción de Rayos X disolviendo electrolíticamente la matriz permite plantear la posible existencia además de carburos de cromo.

Los estudios electroquímicos para los distintos tratamientos, así como las mediciones de densidad de picadura confirman que de los tratamientos térmicos estudiados resulta más adecuado el de 30 minutos a 1200°C con enfriamiento en agua, ya que con éste se logran los valores más positivos para los potenciales de picadura y de protección, resultando intermedio entre éste y el estado inicial el de 15 minutos a 1200°C con enfriamiento en agua, no siendo adecuado el de 30 minutos a 1050°C con enfriamiento en agua.

## REFERENCIAS

1. UHLIG HERBERT H. Corrosion Handbook. John Wiley and Sons, Inc. 1948.
2. WILDE B. E. AND WILLIAMS E. J. *Electrochemical Society*. 118, 1057, 1971.
3. COLOMBIER L. Y HOCHMANN J. Aceros inoxidables. Aceros refractarios. Ed. URMO, 1968.
4. DESESTRET A. Corrosion-Traitement-Protection-Finition. 15, 281, 1967.
5. RAPATZ F. Y ROLL F. Diccionario Enciclopédico Técnico Materiales Siderúrgicos. Ed. Científico Técnica. Inst. Cubano del Libro. La Habana, 1974.
6. TOMASHOV N. D. Theory of Corrosion and Protection of Metals. Inst. Cubano del Libro, 1971.
7. CASTRO R., DEVORÉ P. AND DEVIN R. *Mém. Sci. Rev. Metall.* LIX, 343, 1962.
8. TOMASHOV N. D., MARKOVA O. N. AND CHERNOVA G. P. *Zaschita Metallov*. Tomo VI, 21-22, 1970.
9. ALMIÑAQUE M. DEL C. Identificación y Distribución de precipitados después de 16 horas a 750°C en dos tipos de aceros inoxidables. *Revista Cenic*, 7, 1, 1976.
10. ROZENFELD I. L. Korrozia i zaschita metallov. Ed. Metalúrgica. URSS, 1970.