

Susceptibility to the intergranular attack of duplex stainless steel exposed to nitric acid with 65 % concentration in boiling

Laura Sáenz Palencia^{*a}, Felipa Pevalonic^b, Oskar García^b

^a*Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica Automotriz, Universidad de las Fuerzas Armadas, Latacunga, Ecuador.*

^b*Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.*

Abstract.-

The purpose of the present study was to evaluate the susceptibility to intergranular attack of stainless steel Duplex SAF 2507 exposed to nitric acid (HNO₃) with 65 % concentration. SAF 2507 steel coupons were used for this study, which were subjected to five times of exposure to the medium corrosive: 48 h, 96 h, 144 h, 192 h, and 240 h. Subsequently, weight loss analysis, optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray energy dispersive spectroscopy EDS were performed. The evaluation showed a progressive behavior of weight loss according to the exposure periods determined of 24.33 %, the deterioration of the microstructure showed the presence of cracks in the interfaces, α/γ intergranular corrosion and loss of homogeneity of the microstructure, determined a further deterioration for SAF 2507 duplex steel. X-ray scattered energy spectroscopy analysis showed the migration of chromium and nickel elements in both cases.

Keywords: duplex stainless steel; intergranular corrosion; nitric acid.

Susceptibilidad al ataque intergranular del acero inoxidable dúplex expuesto al ácido nítrico con 65 % de concentración en ebullición

Resumen.-

El propósito del presente estudio es evaluar la susceptibilidad al ataque intergranular del acero inoxidable dúplex SAF 2507 expuesto al ácido nítrico (HNO₃) con 65 % de concentración en ebullición. Para la realización de este estudio se emplearon cupones de acero dúplex SAF 2507, los cuales fueron sometidos a cinco tiempos de exposición al medio corrosivo: 48 h, 96 h, 144 h, 192 h, y 240 horas. Posteriormente se realizaron análisis por pérdida de peso, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X EDS. En la evaluación se observó un comportamiento progresivo de la pérdida de peso en función de los periodos de exposición de 24.33 %, el deterioro de la microestructura mostro la presencia de grietas en las intercaras, α/γ corrosión intergranular y perdida de la homogeneidad de la microestructura, determinándose un evidente deterioro del acero inoxidable dúplex SAF 2507, mediante el análisis de espectroscopia de energía dispersa de rayos X se detectó la migración de los elementos cromo y níquel.

Palabras clave: acero inoxidable dúplex; corrosión intergranular; ácido nítrico.

Recibido: julio 2017

Aceptado: noviembre 2017

1. Introducción

Los aceros inoxidables dúplex pueden definirse como una familia de aceros que tienen una microestructura de dos fases, ferrita (α) austenita (γ), distribuidas en fracciones volumétricas aproximadamente iguales, es decir; próximos al

*Autor para correspondencia

Correo-e: lasaenz@espe.edu.ec (Laura Sáenz Palencia)

50 y 50% [1]. El inicio de la fabricación de aceros dúplex fue en 1930, cuando en Suecia se les dio un amplio uso para la industria de papel vegetal [1]. Diez años más tarde surgen numerosos programas de investigación y con ello comienza la producción industrial de aceros dúplex por la actualmente reconocida empresa sueca Sandvik. Sin embargo esta primera generación de aceros dúplex presentaba problemas al ser soldado, debido a que en las zonas afectadas por el calor, la soldadura cambia de microestructura y la cantidad de ferrita aumentaba, por ende disminuía la tenacidad y resistencia a la corrosión [1]. En el año 1970, con el incremento de la necesidad de tener aceros inoxidable con gran resistencia al ataque de cloruros y altas tensiones de fluencia, surge la segunda generación de aceros dúplex, definidos según su contenido en nitrógeno. Fueron los aceros inoxidable dúplex 22Cr los que comenzaron a sustituir a los austeníticos clásicos, la producción de estos aceros estuvo destinada principalmente a la fabricación de tuberías de gas y a aplicaciones en plataformas marinas [2].

A partir del año 1980, surge la última generación de aceros inoxidable conocida como los súper-dúplex, diseñados especialmente para aplicaciones petrolíferas. En la actualidad el empleo de los súper-dúplex junto a los dúplex 22Cr y 23Cr, está siendo cada vez más extendido, dadas sus excepcionales propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, además de una aceptable soldabilidad [1]. Los aceros inoxidable dúplex son susceptibles a la sensibilización debido a la precipitación de fases adicionales cuando se calientan en un rango de temperatura de 600-950 °C. Estas fases tienen un efecto inverso sobre la corrosión y las propiedades mecánicas [3, 4]. Un agotamiento sustancial de Cr y Mo debido a una copiosa precipitación de fases que da lugar a una disminución de las propiedades de corrosión [4, 5].

En términos de sus aplicaciones industriales, los aceros dúplex ofrecen una atractiva combinación de propiedades, que influyen alta resistencia mecánica y excelente resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensiones, en atmósferas cloruradas. Sin embargo, el alto contenido de aleantes y existencia de una matriz ferrítica aumentan

su susceptibilidad a la fragilización cuando se someten a altas temperaturas de servicio durante prolongados periodos de tiempo. [6, 7] provocando formación de fase sigma σ , o en su defecto, a enfriamientos lentos [8, 9, 4, 10]. El lugar que ocupan los aceros inoxidable en las aplicaciones industriales es cada día mayor, de allí la necesidad de ampliar su investigación y desarrollo para cubrir los requerimientos en las nuevas aplicaciones.

Desde el punto de vista de la Ingeniería es indispensable conocer el comportamiento al desgaste o pérdida de material y dureza de estos aceros sometidos al efecto de un medio corrosivo. La corrosión está ligada en la industria a problemas tanto de seguridad como económicos. Es una de las principales causas que afectan negativamente el rendimiento de los elementos de máquinas, incidiendo directamente en la disminución de las propiedades mecánicas y acortando la vida útil del material ya que tiene la tendencia a convertirlos en óxidos, carbonatos, sulfatos etc. El estudio de la susceptibilidad al ataque intergranular de los aceros inoxidable sometido a un medio corrosivo, representa un tema de estudio de importancia, por lo que la presente investigación se traza como objetivo determinar la susceptibilidad al ataque intergranular del acero inoxidable dúplex SAF 2507 expuesto al ácido nítrico con 65% de concentración en ebullición.

2. Materiales y métodos

Se utilizó un acero inoxidable dúplex SAF 2507 SANDVIK en barras de 3 metros de longitud y de 1/2 pulgada de diámetro. La composición química del acero se muestra en la tabla 1.

Tabla 1: Composición Química del acero inoxidable SAF 2507 [11].

Composición Química (% en peso)								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
0,014	0,33	0,77	0,017	0,0006	25,15	6,96	3,91	0,282

Se utilizaron 30 cupones rectangulares de acero inoxidable dúplex SAF 2507, Los cupones utilizados fueron de forma rectangular con dimensiones

de 50,8 mm (2 in) de largo por 12,7 mm (0,5 in) de ancho y 3 mm (0.118 in) de espesor (ver Figura 1). El medio corrosivo utilizado fue ácido nítrico (HNO_3) al 65 % de concentración y en ebullición, basado en la norma ASTM A 262-02 práctica C [12]. Se utilizaron seis cupones por tipo de acero, en cada periodo de ensayo, de acuerdo a lo indicado en la norma ASTM G4-01 [13].



Figura 1: Dimensiones en mm del cupón rectangular (norma ASTM G4-01) [11].

El ensayo de corrosión se realizó en para tiempos de 48 h, 96 h, 144 h, 192 h, y 240 horas, de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM A 262-02 [12]. Cada uno de los cupones fue sometido a un tratamiento de sensibilización a 675 °C por una hora. Se realizó la limpieza de las muestras de acuerdo a la norma ASTM G1-03 [14], que consistió en sumergir las muestras en acetona (CH_3COCH_3) para desengrasar. Transcurrido un tiempo corto se enjuagan con abundante agua destilada, de ser necesario se limpia con un cepillo de cerdas suaves no metálicas para eliminar cualquier película de óxido remanente y se enjuaga nuevamente y, finalmente se secan en una estufa hasta eliminar toda la humedad presente. Luego los cupones se colocaron en un desecador en el que permanecen hasta el momento del montaje del ensayo.

Se determinó la velocidad de corrosión, de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM A262 – Práctica C [12], haciendo uso de la ecuación (1), ASTM G-31 [15].

$$V_c = \frac{7290W}{A d t} \quad (1)$$

Donde:

W: Pérdida de peso promedio por cada condición de ensayo, (g).

A: Área promedio inicial que será expuesta al medio corrosivo por cada condición de ensayo, (cm^2).

D: Densidad del material, (g/cm^3) [dúplex 2507 = $7,75 \text{ g}/\text{cm}^3$]

t: Tiempo de exposición en horas, (h).

V_c : Velocidad de corrosión calculada en base a la ecuación establecida en la norma ASTM A262 –Práctica C, (mm/mes).

Los cupones se prepararon por las técnicas convencionales de desbaste y pulido. Para la observación de la microestructura se utilizó un microscopio marca Versmet-2 Unión 7761 y un Detector de EDS marca JEON modelo JSM-6390. Se utilizó como reactivo de ataque: 1g de Bisulfito de Sodio (NaHSO_3) disuelto en 50 mL de agua (H_2O) destilada y 15mL de ácido clorhídrico (HCl) durante un tiempo de 50s aproximadamente.

3. Resultados y discusión

3.1. Pérdida de peso y velocidad de corrosión

Las Figuras 2 y 3 muestran el comportamiento de la pérdida de peso y la velocidad de corrosión en función del periodo de exposición en ácido nítrico. En la Figura 2 el acero dúplex SAF 2507 se aprecia pérdida de material 24,33 % de pérdida de material promedio, se observa 48 h de exposición este tiene una pérdida de material promedio de 0,157 g hasta 3,665 g para 240 h de exposición, incrementándose el valor de la pérdida inicial para el último periodo de exposición en 23 veces su valor. La pérdida de peso promedio determinada en el acero dúplex SAF 2507 evidencia la susceptibilidad al ácido nítrico al 65 % de concentración en ebullición.

En la Figura 3 se relaciona la velocidad de corrosión en función del tiempo de exposición al ácido nítrico al 65 % en ebullición, el acero dúplex SAF 2507 los valores van desde una pérdida de material promedio de 0,157 g a una velocidad de 0,1870 mm/mes para al primer periodo hasta llegar al periodo de 144 horas con una pérdida de material promedio de 0,704 g a una velocidad de 0,2844 mm/mes, mostrando un aumentando su velocidad solo 1,5 veces su valor inicial y su pérdida de material promedio en 4,5 veces su valor inicial. Los valores que alcanzan en el periodo final de exposición de 240 h para pérdida de material promedio de 3,665 g a una velocidad de 0,8735 mm/mes (10,482 mm/año y finalmente llegar a un incremento de 23 veces la pérdida de material

inicial con un aumento de 4,5 veces la velocidad promedio de corrosión.

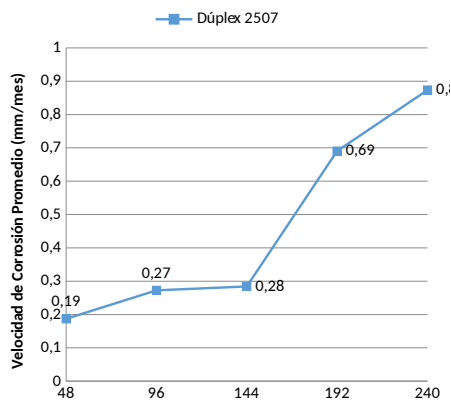


Figura 2: Pérdida de masa promedio entre los aceros dúplex 2507 después de su exposición en ácido nítrico al 65 % en ebullición [11].

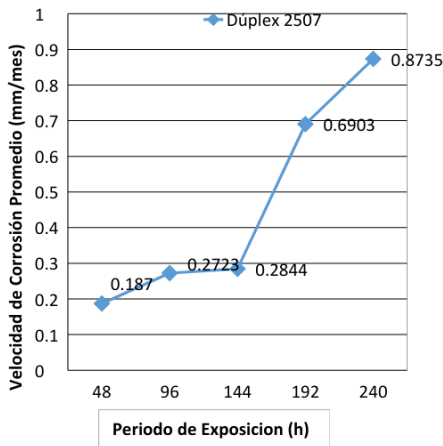


Figura 3: Velocidad de corrosión promedio del acero dúplex 2507 después de su exposición en ácido nítrico al 65 % en ebullición [11].

En función al mayor incremento que sufre el acero inoxidable dúplex SAF 2507 en cuanto a pérdida de material promedio y velocidad de corrosión promedio, se puede apreciar que a partir del periodo de 144 horas de exposición, comienza una disminución en la capa pasivadora del acero inoxidable lo que los hace más susceptibles al medio corrosivo. En líneas generales para el aceros inoxidable se observa que las curvas de velocidad de corrosión y pérdida de material tienen un comportamiento creciente lo que significa que a medida que transcurre el tiempo, el deterioro del

acero se acelera, reflejando alta susceptibilidad del acero inoxidable al incremento en el tiempo de exposición en ácido nítrico al 65 % en ebullición, coincide comportamiento presentado por Sáenz et al [10].

3.2. Microscopía óptica

En la Figura 4a) y 4b) se observa la microestructura del acero dúplex a 200x y 400x identificándose claramente las fases ferrita (fase oscura) y austenita (fase clara).

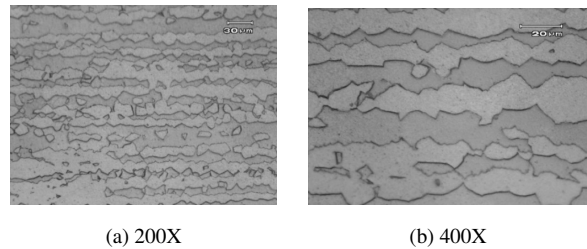


Figura 4: Microscopía óptica de luz del acero dúplex SAF 2507 en condición original [11].

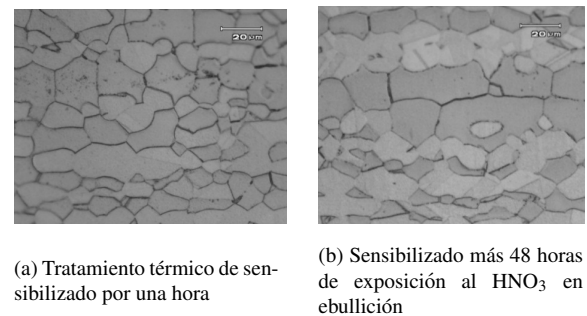
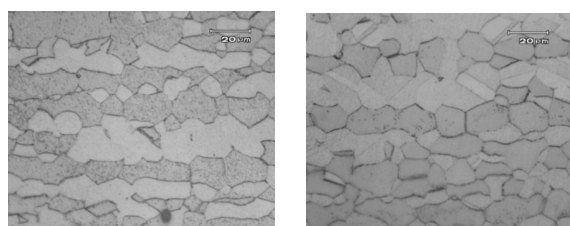


Figura 5: Microscopía óptica de luz para el acero dúplex 2507 sensibilizado a 675 °C [11].

En la Figura 5a) se observan las muestras luego de realizado el tratamiento térmico de sensibilizado a 675°C por una hora de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM A262-02, para el acero inoxidable dúplex y, se observa en los límites de grano la precipitación abundante de carburos, presumiblemente de cromo. Se hace visible que el tratamiento de sensibilización, aumento la susceptibilidad entre las fases, bordes de grano y en los puntos triples, provocados por la disminución del contenido de cromo en las regiones vecinas a los bordes, que generan la susceptibilidad a la corrosión intergranular. En la

Figura 5b) acero inoxidable dúplex con exposición de 48 horas en HNO_3 al 65 % de concentración en ebullición, que es evidente la fractura intergranular en ambos aceros en los puntos triples y en las intercaras, en el acero dúplex la fase oscura es la más afectada (fase ferrita, α) que la fase austenítica debido a la ausencia del cromo, mientras que en la fase austenítica no se observan cambios significativos.

En la Figura 6a) se muestran la microestructura del acero expuestos a 96 horas de exposición al HNO_3 al 65 % de concentración en ebullición, se observa que la fase ferrítica está más afectada, En la Figura 6b) se muestran las microestructuras de acero inoxidable sometido a 144 horas de exposición al HNO_3 al 65 % de concentración en ebullición, se observan la corrosión intergranular.



(a) Sensibilizado con 96 horas de exposición al HNO_3

(b) Sensibilizado con 144 horas de exposición al HNO_3

Figura 6: Microscopía óptica de luz del acero dúplex SAF 2507 con sensibilizado con 96h y 144h de exposición al HNO_3 [11].

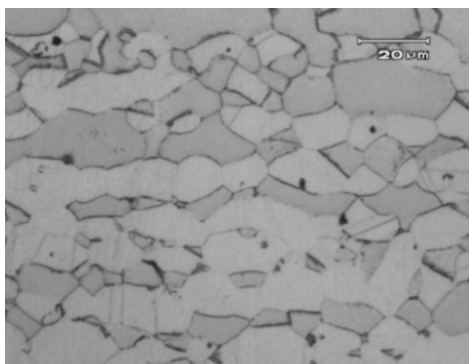


Figura 7: Microscopía óptica de luz de la muestra en condición sensibilizado más 192 horas de exposición al HNO_3 al 65 % de concentración en ebullición del acero dúplex 2507 fase oscura α y fase clara γ [11].

Para las 192 horas de exposición al HNO_3 al 65 % de concentración en ebullición (Figura 7), se

observa la formación de carburos de cromo en la fase ferrítica y en las intercaras α/γ de las muestras de acero dúplex SAF 2507.

3.3. Microscopia Electrónica de Barrido

En la muestra del acero dúplex SAF 2507 en su condición original (Figura 8), se ven claramente definidas las dos fases austenita y ferrita, las islas de austenita sobre una matriz de ferrita, el EDS del grano ferrítico presenta 26,22 %Cr y 10,46 %Ni, mientras que en la Figura 9 se observa el detalle de la composición química de la intercara notándose la presencia de Molibdeno. También se puede observar el agrietamiento intergranular bien demarcado en las intercaras de grano ferrítico/austenítico. En la Figura 10 se muestra la condición más crítica de 240 h de exposición el agrietamiento intergranular bien demarcado, luego al realizar el análisis por EDS en las intercaras (Figura 11) se encontró la presencia de azufre y la disminución del cromo y molibdeno, por lo que se puede presumir la presencia de fase sigma. El deterioro del material es evidente la susceptibilidad del acero duplex SAF 2507 a corrosión intergranular al ser sometido a tratamiento de sensibilización y expuesto al HNO_3 al 65 % de concentración en ebullición durante 240 horas. Este comportamiento es similar al encontrado por Saenz et al. [10].

Elemento	% peso	% atómico
CrK	26,22	27,76
FeK	63,32	62,43
NiK	10,46	9,81

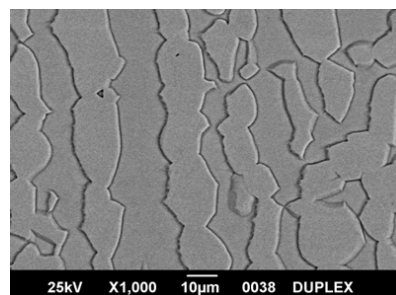


Figura 8: EDS para la muestra original de acero dúplex SAF 2507 (composición fase ferrita bajo relieve) [11].

Elemento	% peso	% atómico
CrK	24,19	25.99
FeK	62,46	62.49
NiK	10,11	9.62
MoL	3,25	1.89

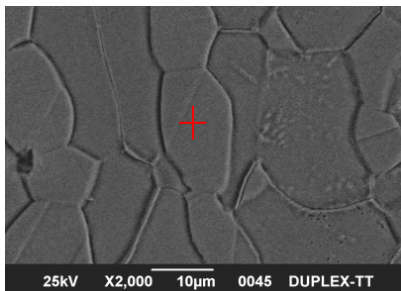


Figura 9: EDS para la muestra original de acero dúplex SAF 2507 (composición intercara) [11].

Elemento	% peso	% atómico
CrK	22,31	24.10
FeK	65,37	65.74
NiK	7,97	7.62
MoL	4,34	2.54

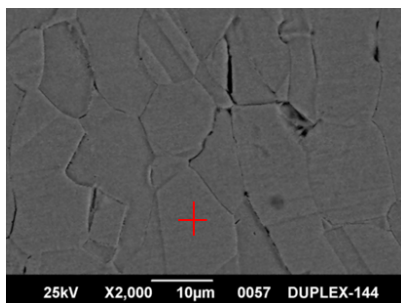


Figura 10: EDS para el acero dúplex SAF 2507 con sensibilización más 240 horas de exposición (centro de grano) al HNO₃ al 65 % de concentración en ebullición [11].

4. Conclusiones

Se determinó para el acero dúplex SAF 2507 con exposición al HNO₃ al 65 % de concentración en ebullición un porcentaje mayor de pérdida de material 24,33 %, partiendo de 48 h de exposición con 0,157 g hasta 3,665 g para 240 h de exposición, por otra parte se determinó que la velocidad de corrosión oscila de 0,187 mm/mes (1,8477mm/año) para 48 h de exposición hasta 0,8735mm/mes para 240 h de exposición, manifestando este acero un alto grado de sensitización por la pérdida de peso encontrada debido posiblemente a la disolución de Cr. En función al mayor incremento que sufre el acero en cuanto a pérdida de material promedio

Elemento	% peso	% atómico
SK	1,56	2,65
CrK	24,43	25,68
FeK	63,58	62,24
NiK	9,63	8,97
MoL	0,80	0,46

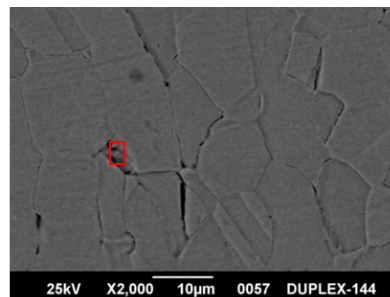


Figura 11: EDS para el acero dúplex SAF 2507 con 240 horas de exposición (borde de grano) al HNO₃ al 65 % de concentración en ebullición [11].

y velocidad de corrosión promedio, se puede apreciar que a partir del periodo de 144 horas de exposición, comienza una disminución en la capa pasivadora del acero inoxidable lo que los hace más susceptible a la exposición del ácido nítrico al 65 % de concentración en ebullición.

La microestructura del acero dúplex SAF 2507 observada tanto por microscopia óptica de luz como de microscopia electrónica de barrido MEB, evidenció la formación de precipitados de carburos de cromo visibles en todos los periodos de exposición a consecuencia del tratamiento de sensibilización. Se puede observar en valores porcentuales la presencia del molibdeno en las Figuras 9, 10 y 11 para el acero dúplex SAF 2507. A medida que incrementa el tiempo de exposición en el ácido los contenidos porcentuales de cromo y níquel disminuyen, también se observó que el Cr migra hacia el centro del grano, mientras que él Ni migra hacia el límite de grano. Hay un agotamiento sustancial de Cr y Mo debido a una copiosa precipitación carburos y fases que dan lugar a una disminución de las propiedades de corrosión [3, 4, 16].

A 240 horas de exposición al HNO₃ al 65 % de concentración en ebullición se observa en la presencia de grietas y el mecanismo de corrosión intergranular, además por EDS se cuantificó contenidos de azufre en la fase ferrítica (Figura 11)

que contribuyeron a la fragilización del acero dúplex SAF 2507 expuesto al HNO₃ al 65 % de concentración en ebullición.

Referencias

- [1] J. O. Nilsson. The physical metallurgy of duplex stainless steel. In *5th World Conference on Duplex Stainless*, pages 73–82. KCI Publishing, 1997.
- [2] S. K. Ghosh and S. Mondal. High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 59(12):1776–1783, 2008.
- [3] M. E. Wilms, V. J. Gadgil, J. M. Krougman, and B. H. Kolster. The effect of σ -phase precipitation at 800° c on the mechanical properties of a high alloyed duplex stainless steel. *Materials at high temperatures*, 9(3):160–166, 1991.
- [4] N. López, M. Cid, and M. Puiggali. Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 41(8):1615–1631, 1999.
- [5] T. H. Chen and J. R. Yang. Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 311(1):28 – 41, 2001.
- [6] Michael Pohl, Oliver Storz, and Thomas Glogowski. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 58(1):65–71, 2007.
- [7] I. Calliari, M. Zanesco, and E. Ramous. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. *Journal of Materials Science*, 41(22):7643–7649, 2006.
- [8] Henrik Sieurin and Rolf Sandström. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. *Materials Science & Engineering: A*, 444(1-2):271–276, 2007.
- [9] A Gregori and J. O. Nilsson. Decomposition of ferrite in commercial superduplex stainless steel weld metals; microstructural transformations above 700° C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(4):1009–1018, 2002.
- [10] Laura Sáenz P., Jean Martin D. y Juan A. Medina M. Evaluación de la tenacidad de impacto del acero inoxidable dúplex SAF 2507 expuesto al ácido nítrico. *Revista Ingeniería y Sociedad*, 8(2):102–116, 2013.
- [11] Felipa Pevalonic y Oskar García. Evaluación de la susceptibilidad al ataque intergranular de los aceros inoxidables aisi 316 y saf 2507 (dúplex) en ácido nítrico (HNO₃) al 65 % de concentración en ebullición según la norma ASTM A262-02 (Práctica C). Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2009.
- [12] ASTM A262-02a(2008), Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels, 2008.
- [13] ASTM G4-01(2008), Standard guide for conducting corrosion tests in field applications, 2008.
- [14] ASTM G1 - 03(2003), Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens, 2003.
- [15] ASTM G31-72(2004), Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals, 2004.
- [16] M. E. Arikan and Mustafa Doruk. Determination of susceptibility to intergranular corrosion of UNS 31803 type duplex stainless steel by electrochemical reactivation method. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 32(6):323–335, 2009.