

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE UN CORDÓN 13 Cr EN MEDIO SOUR

M. Moreno, A. Hazarabedian

Unidad de Actividad de Materiales. Comisión Nacional de Energía Atómica, ARGENTINA

memoreno@cnea.gov.ar

RESUMEN

Se estudio la susceptibilidad a la corrosión de un cordón de soldadura de acero inoxidable de aporte "supermartensítico" y material base "softmartensítico", mediante el trazado de curvas de polarización potenciodinámicas anódicas y catódicas en solución Nace A (5 % NaCl + 0,5 % Acético + saturada de SH₂ a 1atm) y en solución 5 % NaCl + 0,5 % Acético en agua. Se encontró que en ausencia de SH₂ los dos materiales se disuelven a baja velocidad. Sin embargo, en presencia de SH₂, el material base se corroe activamente mientras que el cordón es mas noble manteniendo su baja velocidad de corrosión.

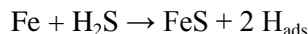
Tópico: Tópico 2: Materiales Metálicos

I. INTRODUCCIÓN

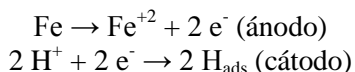
Los aceros 13 Cr modificados, entre los que se encuentran los aceros inoxidables softmartensíticos y supermartensíticos, son tratables térmicamente, poseen buena soldabilidad, resistencia al daño por hidrógeno y adecuada resistencia a la corrosión en ambientes presentes en la industria de la extracción del petróleo. Se desarrollaron para resolver los problemas de soldabilidad que presentan los aceros inoxidables martensíticos debido a su alto contenido de carbono y cromo. Entre las aplicaciones de estos aceros se incluye tuberías y componentes de la industria petroquímica donde es necesario garantizar resistencia al daño por hidrógeno. El daño por hidrógeno en medio SH₂ es un proceso que involucra estos dos factores:

- La producción de átomos de hidrógeno, originada en la corrosión por SH₂ por la disolución del metal y la formación de picaduras, y
- La migración y atrapado de los átomos de hidrógeno en el acero causando fragilización por hidrógeno.

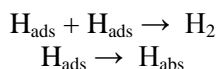
Una de las principales fuentes de SH₂ en las cañerías de la industria de la extracción del petróleo son las bacterias sulfatoreductoras. El hierro se corroe en ambientes con SH₂ de acuerdo a la siguiente reacción esquemática:



Las reacciones anódicas y catódicas son las que siguen:



Los átomos de H producidos por la reacción catódica son adsorbidos sobre la superficie del acero. Estos pueden combinarse para dar la molécula de gas H₂ que entra al interior del acero o alternativamente puede absorberse en el acero



La presencia de determinadas especies químicas determinadas en el ambiente corrosivo envenenan o retardan la tasa de la reacción de combinación de los átomos H_{ads} permitiendo de este modo que una mayor fracción de átomos de H generados por corrosión sean absorbidos, ingresando en el acero. Los iones bisulfuros (SH^-) formado en el agua cuando se disuelve SH_2 son venenos muy efectivos para la combinación de átomos de H para dar H_2 . Envenenado la reacción de combinación del hidrogeno se promueve la migración del H_{abs} al interior del acero.

Estudios anteriores [1] realizados en solución NACE A indican que es mayor la fragilización en el material del cordón que en el material base. Ese estudio no permitió discriminar cuál de los dos factores mencionados arriba, o ambos, es más significativo en la diferencia observada en el grado de susceptibilidad al daño por hidrógeno. Este trabajo busca evaluar por medio de estudios de corrosión, si hubo un mayor aporte de hidrogeno en el material del cordón por el proceso de corrosión. La susceptibilidad a la corrosión se estudió realizando el trazado de curvas de polarización potenciodinámicas en solución NACE A, en presencia y ausencia de SH_2 .

2. TECNICA EXPERIMENTAL

Materiales

Se ensayaron dos materiales cuya composición se brinda en la Tabla 1:

- Material base, templado y revenido, acero softmartensítico REMANIT 4313, suministrado en forma de chapa de una pulgada de espesor.
- El material de aporte o cordón de soldadura es un alambre de 1,2 mm de diámetro, de acero supermartensítico de denominación comercial thermanit® y su composición típica es en aporte puro brindada en la tabla 1. Se soldó por GMAW, realizándose un precalentamiento por llama a 100 °C, 80 °C entre pases, mezcla gaseosa de 86% Ar + 14 % He + 2% CO₂, tensión 26/28 Volt. Sin tratamiento térmico postsoldadura.

Tabla 1. Composición de los materiales. PRE: resistencia equivalente al picado = $(Cr) + 3,3(Mo) + 16(N)$ (% en peso)

Material	% C	% Cr	% Ni	% Mo	% N	% Mn	PRE
Base	<0,05	12	3,5	0,3	0,02		13,3
Cordón (aporte puro)	0,013	12,5	6,3	2,8	0,013	0,6	21,95

Ensayos de corrosión

Equipos

Para el trazado de la curvas de polarización se uso un potencióstato marca LYP M9 y una rampa de barrido LYP. Se utilizo una celda de 3 electrodos. Como electrodo se referencia se utilizo uno de calomel saturado. Se fabricaron probetas cilíndricas de 0,6 cm de diámetro y 2 cm de longitud de las regiones correspondientes al material base y cordón que se pulieron con CSi hasta malla 600 y luego se pulieron electroquímicamente con solución de HClO₄ 10 % butilcelosolve. Para esto último se aplico una diferencia de potencial a circuito cerrado de 35 Volts y la densidad de corriente descendía desde un valor inicial de 0,05 A/cm² hasta 0,005 A/cm².

Trazado de curvas de polarización

Previo al ensayo se procedió a desoxigenar la solución burbujeando Nitrógeno durante 2 horas, a continuación se burbujeaba SH_2 según norma NACE hasta conseguir la saturación. Luego se sumergía el electrodo de trabajo durante 150 minutos hasta estabilizar el potencial y se disminuía el burbujeo al mínimo. A partir de allí se realizo el trazado de las curvas de polarización con una velocidad de barrido de 0,5 mV/ min. Para cada solución se realizó:

- Barrido en sentido catódico desde 10 mV arriba del potencial de circuito abierto
- Barrido en sentido anódico desde 10 mV debajo del potencial de circuito abierto.

Las soluciones ensayadas fueron

- Solución 5 % NaCl + 0,5 % Acético
- Solución Nace A (5 % NaCl + 0,5 % Acético + saturada de SH_2 a p = 1 atm, pH ≈ 2,9)

3. RESULTADOS

La microestructura del cordón de soldadura consiste en una estructura dendrítica o celular de ferrita con martensita fresca y austenita retenida (3 %) de dureza promedio 20,8 Rockwell C

El material base softmartensítico presenta martensita y austenita retransformada (1 %) en el recocido intercrítico de revenido, en una estructura muy fina de dureza promedio 28,9 Rockwell C.

Ensayos electroquímicos

Solución 5 % NaCl + 0,5 % Acético

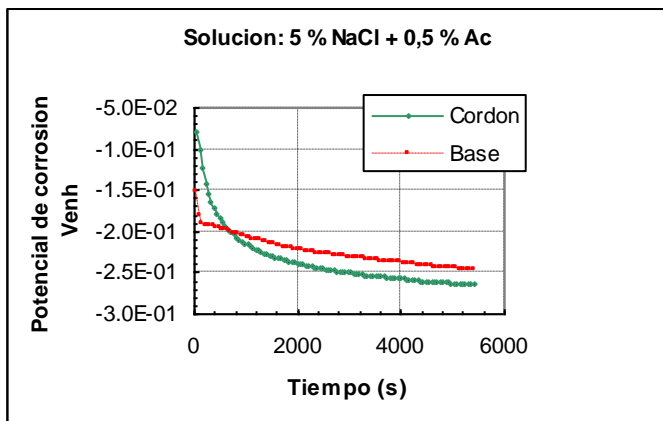


Fig 1. Potenciales de corrosión en solución 5 % NaCl + 0,5 % Ac

Medición del Potencial de corrosión

En esta solución en ambos materiales el potencial de corrosión disminuye con el transcurso del tiempo y se estabiliza en valores cercanos al ámbito entre $-0.230 V_{enh} / -0.260 V_{enh}$ después de 150 minutos de producida la inmersión de la probeta como puede apreciarse en la Fig1. Estos bajos valores junto con la observación de una superficie no atacada de la probeta sugieren un sistema pasivo

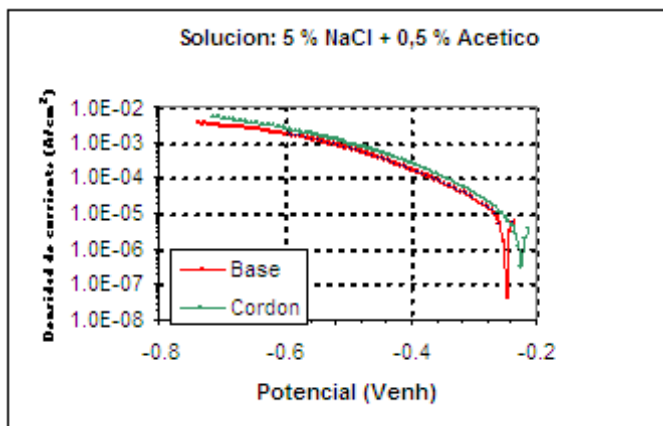


Fig 2 Curvas de polarización catódica en solución 5 % NaCl + 0,5 % Ac

Curvas de polarización catódica

En la Fig 2 puede apreciarse el trazado de las curvas de polarización catódicas para ambos materiales. A bajos sobrepotenciales catódicos se distingue una zona lineal en ambas curvas que nos permite determinar la velocidad de corrosión por el método de extrapolación de Tafel. Para potenciales de $-0,7 V_{enh}$ ambos materiales parecerían indicar la presencia de una corriente límite. La pendiente de Tafel es de 120 mV/década y ambos materiales presentan una baja velocidad de corrosión con densidades de corriente de $9 \times 10^{-6} A/cm^2$ siendo la reacción controlada por transferencia de carga. El potencial de corrosión del material base es de $-0.250 V_{enh}$, mientras que el del cordón es de $-0.230 V_{enh}$.

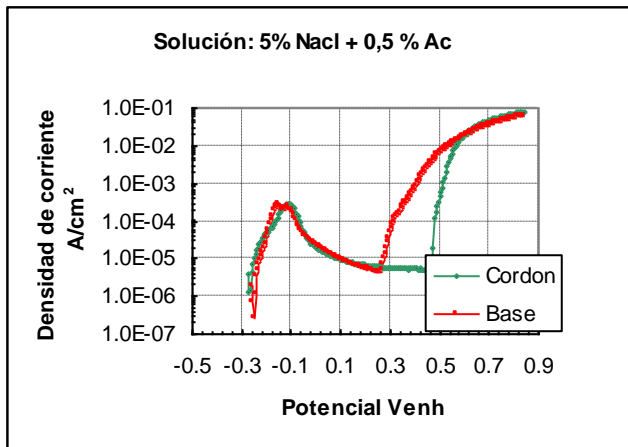


Fig. 3 Curva de polarización anódica en solución 5% NaCl + 0,5 % Ac

Curvas de polarización anódica

En la Fig 3 se muestra la curva de polarización anódica ambos materiales manifiestan una zona activa desde el potencial de corrosión hasta aproximadamente $-0,1 V_{enh}$ donde alcanzan densidades del orden de $3 \times 10^{-4} A/cm^2$, al continuar el barrido de potencial aparece una meseta de pasividad con densidades mínima de corriente de $5 \times 10^{-6} A/cm^2$ hasta $0,27 V_{enh}$ en el material base y $0,47 V_{enh}$ en el cordón. A partir de allí a potenciales mayores se produce la ruptura de la pasividad. En la Fig 4 y 5 se pueden apreciar las picaduras sobre la superficie de las probetas de los materiales del cordón y base obtenidos después de realizar el barrido anódico

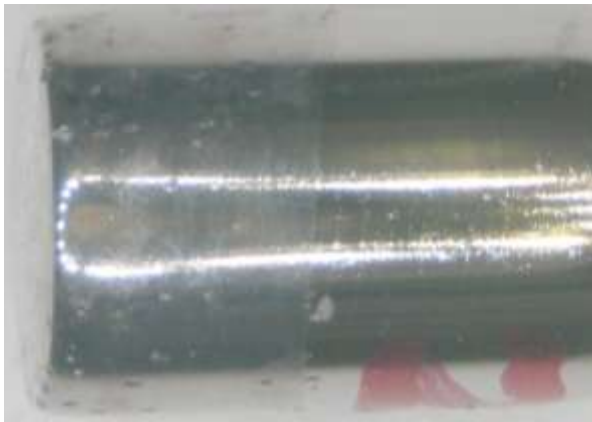


Fig. 4. Cordón en sol. 5 % NaCl + 0,5 % Ac (x 7)

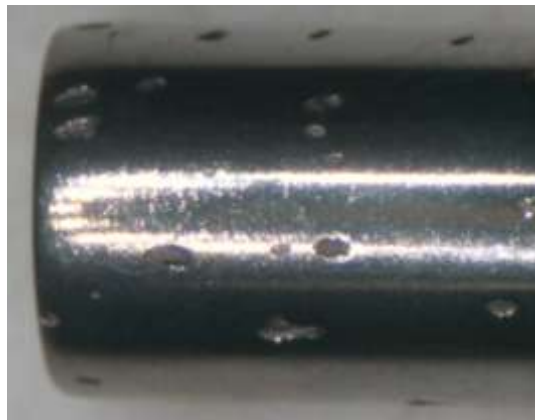


Fig. 5. Base en sol. 5 % NaCl + 0,5 % Ac (x 7)

Solución Nace A (5 % NaCl + 0,5 % Acético + saturada de SH_2 a $p = 1 atm$, $pH \approx 2,9$)

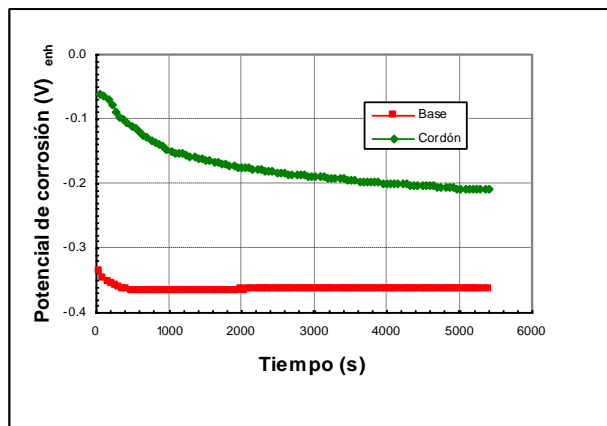


Fig 6. Potenciales de corrosión en solución Nace A

Medición del Potencial de corrosión

En esta solución el potencial de corrosión del material base disminuye levemente con el transcurso del tiempo y se estabiliza en valores cercanos a $-0.370 V_{enh}$ después de 150 minutos de la inmersión de la probeta. Sobre la superficie de la probeta se forma una película de color negro que cubre toda el área expuesta. En el cordón el potencial de corrosión disminuye fuertemente desde $-0.05 V_{enh}$ y se estabiliza en valores cercanos a $-0.230 V_{enh}$ después de 150 minutos de la inmersión de la probeta como puede apreciarse en la Fig 6

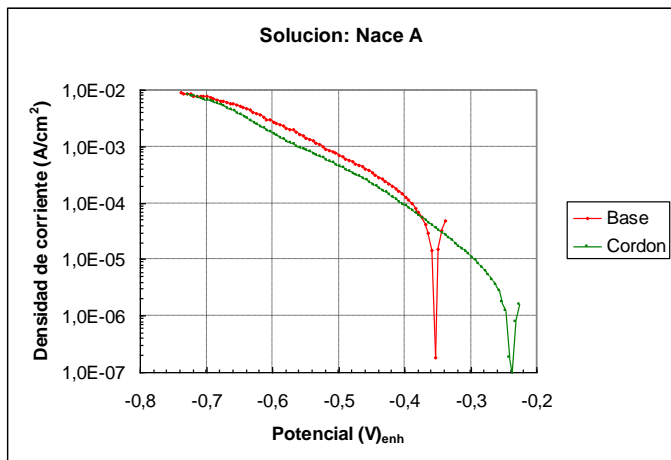


Fig. 7. Curva de polarización catódica en solución Nace A

Curvas de polarización catódica

En la Fig 7 puede apreciarse el trazado de las curvas de polarización catódicas para ambos materiales. Para potenciales de $-0,7 V_{enh}$ ambos materiales parecerían indicar la presencia de una corriente límite. En solución Nace A disminuye la velocidad de corrosión del material del cordón indicando pasividad ($3,5 \times 10^{-6} A/cm^2$) mientras que el potencial de corrosión es de $-0,230 V_{enh}$ y la pendiente de Tafel de $110 mV/década$. En cambio en el material base la velocidad de corrosión es de $7 \times 10^{-5} A/cm^2$ y el potencial de corrosión es de $-0,350 V_{enh}$, a su vez la pendiente de Tafel es de $140 mV/década$.

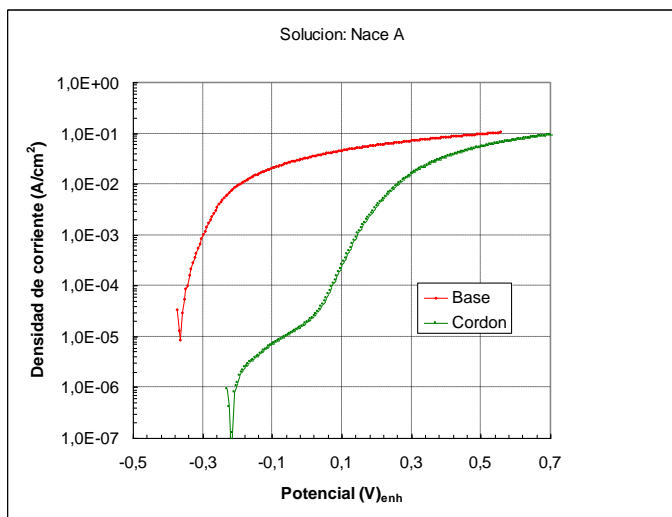


Fig 8. Curvas de polarización anódicas en solución Nace A

Curvas de polarización anódica

La Fig 8 muestra la curva de polarización anódica del material base que es típica de un material activo. El cordón en esta solución se encuentra pseudopasivo al potencial de corrosión. Al aumentar el potencial arriba del potencial de corrosión se manifiesta una pequeña zona pseudopasiva hasta aproximadamente $-0,05 V_{enh}$ con una densidad de corriente del orden de $1 \times 10^{-5} A/cm^2$. A partir de allí a potenciales mayores se produce la ruptura de la pasividad. En la Fig 9 se aprecia el aspecto de corrosión generalizada que presenta la probeta del material base después del ensayo mientras que en la Fig 10 se distinguen las picaduras sobre la superficie de la probeta del cordón obtenida después de realizar el barrido anódico



Fig. 9 Base en solución Nace A (x 7)

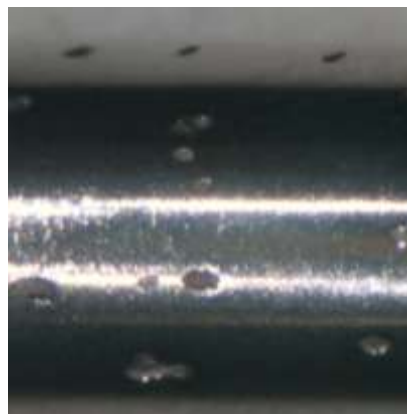


Fig. 10. Cordón en solución Nace A (x 7)

4. DISCUSION

En solución 5 % NaCl + 0,5 % Acético tanto el material base como el cordón se encuentran en estado activo aunque con bajas velocidades de corrosión ($9 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$). Turnbull y Griffiths [2] encontraron para un material similar a nuestro cordón un acero supermartensítico 12Cr-5Ni-2Mo en una solución NaCl 5 % + AcNa 0,4 % pH=3,5 deareadas que el potencial de corrosión es de $-0.238 \text{ V}_{\text{enh}}$ y la densidad de corriente en la meseta de pasividad 10^{-5} A/cm^2 , estos valores son muy cercanos a los hallados en el presente trabajo ($-0.230 \text{ V}_{\text{enh}}$) y $5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ correspondientemente en solución 5 % NaCl + 0,5 % Acético.

Es de destacar que el material del cordón manifiesta tener menor susceptibilidad al picado que el material base pues presenta un mayor potencial de picado ($0,47 \text{ V}_{\text{enh}}$ del cordón vs $0,27 \text{ V}_{\text{enh}}$ del material base). Esto es coherente con que el cordón tiene una mayor resistencia equivalente (PRE) al picado como puede apreciarse en la Tabla 1.

Influencia del SH_2

Cuando a estas soluciones se las satura con sulfhídrico se observa un cambio de comportamiento en la parte anódica de los materiales. El material base se disuelve activamente presentando una mayor velocidad de corrosión ($7 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$), es decir casi un orden de magnitud mayor que sin la presencia de SH_2 . Este cambio de comportamiento de material con transición activo- pasivo a activo también fue observado por Marcus y col [3] en aleaciones de Ni- 25at % Fe en solución 0,05 M H_2SO_4 si a la aleación se le preadsorbía S en una mezcla gaseosa SH_2 / H_2 .

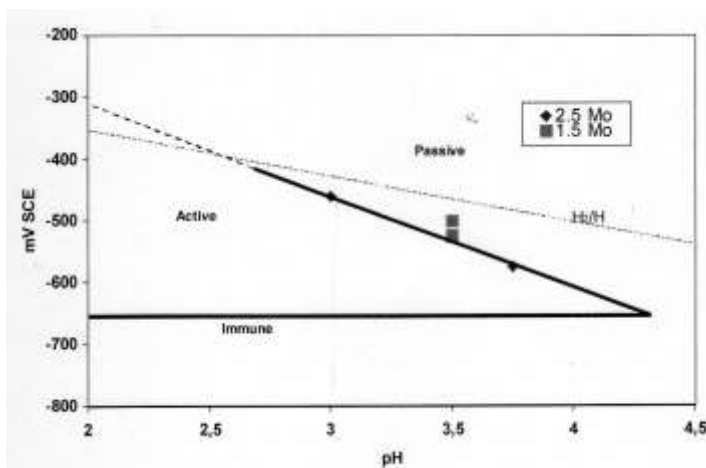


Fig. 11. Diagrama Potencial-pH tentativo para SMSS en SH_2 según Drugli.

Drugli [4] aplicó ideas propuestas por Pourbaix [5] y construyó un diagrama tentativo E vs pH que demuestra como las aleaciones SMSS (con diferentes contenidos de molibdeno) en soluciones de SH_2 tamponadas pueden exhibir disolución activa dependiente del potencial. Este gráfico se muestra en la Fig 11 e ilustra que las muestras activas son repasivadas a ciertos potenciales durante la polarización anódica, mientras que es imposible activar muestras a pH 4,5. En nuestro caso en solución Nace A a $\text{pH} \approx 2,9$ y al potencial de corrosión del material base ($-0.370 \text{ V}_{\text{enh}} \approx -0.510 \text{ V}_{\text{ecs}}$) se cae en la zona activa mientras al potencial de corrosión del cordón ($-0.230 \text{ V}_{\text{enh}} \approx -0.470 \text{ V}_{\text{ecs}}$) estamos casi en el límite de la transición activo-pasivo ($-0.210 \text{ V}_{\text{enh}} \approx -0.450 \text{ V}_{\text{ecs}}$). Esto último

explicaría la ausencia de zona activa en la curva de polarización del cordón.

Marcus [6] afirma que el azufre específicamente adsorbido envenena la pasivación si se forma cubierta sobre de este la superficie metálica. El azufre adsorbido es termodinámicamente muy estable y el enlace metal-azufre es fuerte y puede bloquear los sitios de los precursores en la formación de la capa de óxido (ej: los iones oxhidrilos). La superficie contaminada con azufre también afecta las propiedades de crecimiento del film. En primer lugar el S_{ads} disminuye la cinética de repasivación. Las mediciones de la cinética de pasivación por medio del escalón de potencial de superficies con y sin S_{ads} han demostrado que el tiempo para completar la pasivación aumenta cuando la superficie está cubierta por S_{ads} . El efecto es adjudicado a la reducción en los sitios de pasivación y a la obstaculización del crecimiento lateral del film pasivo. En segundo lugar, la superficie contaminada con azufre modifica el crecimiento del óxido. En un ensayo con Ni [7], se observó que se produjo un film policristalino más defectuoso en presencia de azufre que en su ausencia. La densidad de corriente en el estado pasivo fue, en consecuencia, cerca de cuatro veces más grande para el film formado con azufre en la interfaz metal-óxido.

Generalmente, el efecto del SH_2 y otros compuestos de azufre sobre la corrosión de los metales y aleaciones son atribuidos [6] a la influencia de átomos de azufre adsorbidos (denotados S_{ads}) específicamente sobre la superficie de la aleación. Se encuentra que el S_{ads} es estable incluso bajo condiciones donde los sulfuros metálicos son estables y puede promover el picado como sigue: Primero: S_{ads} puede estabilizar las picaduras de otro modo inestables (o metaestables) mediante lo cual el potencial de picado crítico se reduce. Segundo: el S_{ads} puede oponerse y obstaculizar la repasivación mediante el mantenimiento de la disolución activa bajo condiciones donde las picaduras de otra modo se repasivarían. Tercero: el S_{ads} puede acelerar la disolución anódica debido a la naturaleza catalítica del efecto acelerante del S_{ads} .

Para el caso del material del cordón solo se observa una disminución del potencial de picado, manteniendo casi sin modificaciones su potencia de corrosión. Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto esta diferencia de comportamiento con respecto al material base se debe en estas aleaciones en igualdad de contenido de Ni, fundamentalmente al contenido de Mo presente que es de 2,8 % en el cordón frente a 0,3 % del material base. Se ha encontrado que el azufre es altamente estable sobre níquel puro. Durante la disolución activa de una aleación de níquel, el azufre pre-adsorbido S_{ads} permanece en la superficie de la aleación. Algunos autores [8] creen que el Mo se une a los átomos de S_{ads} y los elimina. El número de átomos necesarios para eliminar un átomo de azufre adsorbido depende de la composición de la aleación. El resultado obtenido desde un estudio de una aleación de Ni-6 %Mo indica que dos átomos de Mo se unen y eliminan un átomo de azufre. En un estudio sobre aleaciones resistentes a la corrosión (CRA) con composiciones cercanas al tipo 304 (Fe-17 Cr-12,6 Ni) y 316 (Fe-17 Cr-14,5 Ni -2,3 Mo), Elbiache y Marcus observaron que un átomo de Mo se une y elimina un átomo de azufre en un acero tipo 316, mientras que no se observó desorción para el acero tipo 304.

En base a estos resultados es menor la generación de H en el material del cordón que en el material base en presencia de SH_2

Puede descartarse el potencial efecto de una mayor entrada de H al material como el causante del mayor grado de fragilización por H en el cordón de soldadura, ya que aquél no se produce.

De esta forma, el mayor grado de susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno en el cordón, observada en los estudios de la referencia [1], se originan en la presencia de un elevado contenido de ferrita en el cordón de soldadura y su efecto sobre los mecanismos de fractura asistida por hidrógeno.

Conclusiones

Ambos materiales, base y cordón, presentan baja velocidad de corrosión en solución 5 % NaCl + 0,5 % Acético (en ausencia de SH_2). Esto se debe a los aleantes presentes en estas aleaciones que le otorgan resistencia a la corrosión.

Cuando a la solución anterior se le agrega SH_2 (Solución Nace A) el material del cordón se manifiesta pseudo pasivo con una velocidad de corrosión del orden de la presentada en ausencia de SH_2 . Esto se debería al efecto benéfico del Mo que favorece la eliminación de los átomos de S_{ads} causantes de favorecer tanto la activación como la disminución del potencial de picado de estas aleaciones. En cambio el material base se pone activo aumentando su velocidad de disolución pues tiene menor contenido de Mo. De esto se descarta una mayor absorción de hidrogeno en el material del cordón por el proceso de corrosión en medio SH_2 . Por lo tanto la variable que determina una mayor fragilización del material del cordón con respecto al base no esta relacionada con la cantidad de H aportada. De esta forma, el causante del mayor grado de fragilización por H en el cordón de soldadura observado en la referencia [1] es la susceptibilidad intrínseca del material frente a los mecanismos de fractura asistida por H.

Bibliografía:

- 1- H. De Cicco, A Hazarabedian. "Fragilización por hidrógeno de una soldadura supermartensítica". JORNADAS SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA 2005. Trabajo 00/00
- 2- Turnbull and Griffiths, Supermartensitics 2002, paper N° 010
- 3- P. Marcus, A Teissier y J. Oudar, "The influence of sulphur on dissolution and the passivation of a nickel-iron alloy- I Electrochemical and radiotracer measurements". Corrosion Science, Vol. 24, N° 4, (1984). pp. 259-268.

- 4- J. Drugli, T. Rogne, M. Svenning, S. Axelsen, J. Enerhaug. "Supermartensitics Stainless Steels '99", Belgian Welding Institute, pp 315-322. Belgica 1999.
- 5- M. Pourbaix, Corrosion, Vol. 26 (1970), pp. 431-438,
- 6- P. Marcus: Sulfur-Assisted corrosion mechanism and the role of alloyed elements". Corrosion mechanisms in Theory and Practice". Marcus Dekker. pp. 239-263. (1995)
- 7- J. Oudar, P. Marcus, Appl. Suf. Sci. Vol. 3. (1979). pp.48-67.
- 8- A. Elbiache y P. Marcus, The role of molybdenum in the dissolution and the passivation of stainless steel with adsorved sulphur. Corrosion Science, Vol. 33, N° 2, (1992). pp. 261-269.