

PROPIEDADES, MICROESTRUCTURA Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DEL METAL DE APORTE PURO DE ACERO INOXIDABLE SUPERMARTENSÍTICO

Zappa, S. ¹; Burgueño, A. ²; Svoboda, H. G. ³; Ramini de Rissone, M. ⁴; Surian, E. S. ^{1, 4}

¹ Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Facultad de Ingeniería, Secretaría de Investigación, Lomas de Zamora, Buenos Aires, Argentina. sebazappa13@hotmail.com

² Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Departamento de Mecánica, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

³ Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Laboratorio de Materiales y Estructuras y Departamento de Ingeniería Mecánica, CONICET, Capital Federal, Argentina. hsvobod@fi.uba.ar

⁴ Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Nicolás, DEYTEMA-Centro de Desarrollo y Tecnología de Materiales, San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.

Palabras clave: Acero inoxidable supermartensítico, soldadura, corrosión, picado, concentración de cloruros.

RESUMEN

Los aceros inoxidable supermartensíticos (AISM) se caracterizan por su muy bajo contenido de carbono, lo cual permite buena tenacidad y soldabilidad. A su vez, incorporan Ni como agente estabilizador de la austenita y Mo para mejorar la resistencia a la corrosión. La soldabilidad de estos materiales es de fundamental importancia para sus aplicaciones, principalmente en la industria del gas y del petróleo. La presencia de CO₂, H₂S, aguas con altos contenidos de sólidos y agua condensada en la producción de hidrocarburos junto a las altas cantidades de Cl⁻ en las mencionadas fases acuosas hacen que la corrosión localizada sea uno de los mecanismos de degradación de estos aceros en servicio.

Los gases de protección empleados en el proceso de soldadura semiautomática con alambres macizo o tubular (GMAW, FCAW) afectan la composición química de los depósitos, en particular los contenidos de C, O y N, generando variaciones en las propiedades de los mismos. Asimismo, las propiedades mecánicas de estos aceros habitualmente se optimizan luego de un tratamiento térmico post-soldadura (PWHT), los cuales también pueden afectar significativamente la resistencia a la corrosión de los depósitos de soldadura.

En este trabajo se estudió la influencia del procedimiento de soldadura (gas de protección y PWHT) sobre la resistencia a la corrosión por picado del metal de aporte puro de AISM.

Se soldaron dos probetas de metal de aporte puro según la norma ANSI/AWS A5.22-95 mediante un proceso GMAW empleando un alambre tubular con relleno metálico de 1,2 mm de diámetro que deposita un acero inoxidable supermartensítico. Se evaluó el efecto del gas de protección, soldando una de las probetas con Ar-5%He y la otra con Ar-18%CO₂. A su vez, se analizó el efecto del PWHT, por lo que de cada probeta soldada se extrajeron muestras que fueron tratadas térmicamente a 650°C durante 15 minutos, contando finalmente con muestras en condición como soldadas (AW) y con PWHT.

Se determinó la composición química para ambas condiciones de soldadura. Sobre las cuatro condiciones analizadas se realizó la caracterización microestructural, mediante microscopías óptica y electrónica de barrido y difracción de rayos X, y se determinó la microdureza Vickers. El comportamiento frente a la corrosión por picado fue analizado en soluciones acuosas deaeradas para diferentes concentraciones de NaCl (0,1; 1 y 2,7 M). A partir de la obtención de curvas de polarización electrodinámicas se determinó el potencial de picado para cada caso, realizando un análisis estadístico de los resultados obtenidos.

Se observó que el gas de protección empleado y los PWHT efectuados no tienen gran influencia sobre el comportamiento de los depósitos ante la corrosión por picado. En cuanto a la influencia del medio se observó una fuerte dependencia con la concentración de Cl⁻, encontrándose una variación logarítmica del potencial de picado con la concentración de cloruros.

1.- INTRODUCCIÓN

Los aceros 13Cr convencionales (AISI 420) no han sido utilizados en las industrias del gas y del petróleo, en parte, debido a su relativamente pobre soldabilidad. Recientemente, el acero súper 13Cr con bajo contenido de carbono y con Ni y Mo, dentro de un cierto rango, representa un éxito en el desarrollo para superar este problema. Estos aceros presentan también una mayor resistencia a la corrosión en ambientes dulce o ligeramente ácidos junto con una alta resistencia y buena tenacidad a baja temperatura [1-3]. El uso de aceros inoxidable supermartensíticos (AISM) se ha introducido en la industria del gas y del petróleo hace poco más de 10 años y se han observado considerables avances en el desarrollo de los mismos. Desde mediados de la década del 90, la soldadura de estos aceros ha sido empleada en cantidades crecientes, casi exclusivamente en estas industrias. Para obtener buenas propiedades en cuanto a la tenacidad, incluso en condiciones ambientales benignas, se aplicaron diversos precalentamientos y tratamientos térmicos post soldaduras (PWHT). Estas instalaciones continúan operando con éxito. Hoy en día, tal grado de acero, no es considerado adecuado debido a limitaciones de soldabilidad en aplicaciones actuales, teniendo requerimientos de tenacidad, que nunca serían alcanzados con un acero clásico 13 %Cr. La soldadura con los nuevos AISM, comenzó en 1995 cuando una empresa Noruega, empleó estos materiales para cañería de conducción [4]. Para mejorar el control microestructural, dos ajustes específicos fueron aplicados a los aceros 13 %Cr convencionales: el C fue reducido (o casi eliminado por las técnicas de fabricación modernas) y el Ni fue agregado para promover la austenita. El Ni presenta ciertas mejoras en comparación con el C: amplía el rango austenítico más eficazmente, sin incrementar la dureza de la martensita. Hoy en día, se sabe que una matriz martensítica de bajo C, ofrece mejores propiedades que una con una combinación de ferrita – martensita. Esto se logra con el agregado de Ni para obtener un balance crítico en la composición química [2]. Los nuevos AISM contienen un muy bajo contenido de C y altos contenidos de Ni y Mo para mejorar la soldabilidad, obtener una estructura libre de ferrita delta y mejorar la tenacidad y la resistencia a la corrosión [5]. La corrosión localizada por picado durante el período de servicio puede ser el resultado de la acumulación de depósitos en un oleoducto y/o de la presencia de óxidos en el interior de los tubos soldados [3]. Numerosos estudios han demostrado que la cinética de disolución y repasivación es controlada por los contenidos de Cr, Ni y Mo en la matriz de metal [3]. El objetivo del presente trabajo fue analizar el comportamiento en cuanto a la composición química, la dureza y la

resistencia a la corrosión por picado de cupones soldados de acero inoxidable supermartensítico obtenidos con dos gases de protección diferentes en condición como soldado y con tratamiento térmico posterior a la soldadura (AW y PWHT respectivamente).

2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Soldaduras

Se soldaron dos probetas de metal de aporte puro (MAP) según la norma ANSI/AWS A5.22-95 [6] con un alambre tubular de relleno metálico de 1,2 mm de diámetro que deposita un acero inoxidable supermartensítico, bajo el proceso de soldadura semiautomática con protección gaseosa (GMAW). Los parámetros de soldadura de los cuatro cupones están resumidos en la **Tabla I**.

Tabla I. Parámetros de soldadura

Cupón	GP	T [V]	C [A]	V [mm/s]	CA [kJ/mm]
HA	Ar 5%He	25	226	5,0	1,2
CA	Ar 18%CO ₂	26	232	6,0	1,1

GP: gas de protección; T: tensión; C: corriente; V: velocidad de soldadura; CA: calor aportado.

Las chapas empleadas para las probetas de aporte puro fueron de acero al carbono, habiéndose enmantecado la junta con el consumible a estudiar, según lo indica la mencionada norma. En todos los casos la posición de soldadura fue bajo mano y el aporte térmico fue similar. El caudal del gas de protección fue de 18 L/min. Las temperaturas de precalentamiento y entre pasadas fueron de 100 °C. Una vez soldados los cupones se realizaron evaluaciones radiográficas de los mismos según la norma ANSI B.31.3 con el fin de detectar defectos existentes. Cada cupón fue cortado en dos y una de las mitades fue tratada térmicamente de manera de tener las dos condiciones por cupón (AW y con PWHT). La **Tabla II** muestra la identificación de los cupones y los parámetros de PWHT.

Tabla II. Identificación y parámetros de PWHT.

Cupón	Condición	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
HA	AW	-----	-----
HP	PWHT	650	15
CA	AW	-----	-----
CP	PWHT	650	15

Estos PWHT son los mas comúnmente usados para este tipo de materiales Los parámetros de PWHT fueron seleccionados por disminuir la dureza,

CONAMET / SAM 2008

aumentar la tenacidad y aumentar, basado en trabajos previos en estos materiales [7, 8].

2.2 Composición química y microestructural

De cada probeta soldada se extrajeron cortes transversales para el estudio de la macro y microestructura, la determinación de la composición química y la microdureza. Sobre uno de los cortes de cada probeta soldada se determinó la composición química, en la zona central del mismo, correspondiente al metal de aporte puro (MAP), mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica, excepto los contenidos de C, O, N y S que fueron determinados empleando un Leco.

La caracterización microestructural se realizó mediante microscopía óptica (LM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD). Mediante metalografía cuantitativa se determinó la fracción de ferrita presente en cada caso, según la norma ASTM E562-99 [9]. Además se determinaron los contenidos de austenita retenida en el metal de aporte puro por medio del método de comparación de picos de los espectros de difracción [10].

A su vez, se determinaron los valores de microdureza Vickers HV1 en el metal de aporte puro de los cupones soldados. La **Figura 1** muestra un esquema de un corte transversal y las distintas zonas anteriormente mencionadas.

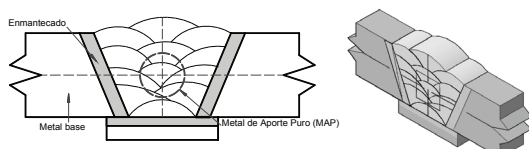


Figura 1. Corte transversal y zona de MAP

2.3. Corrosión por picado

Para estudiar la susceptibilidad del material se ensayaron muestras extraídas de los cupones soldados evaluando la resistencia al picado. A partir de mediciones lineales potencio-dinámicas se obtuvo el potencial de picado (E_p) en una solución acuosa con diferentes concentraciones de cloruros (0,1, 1 y 2,7 M de NaCl). El pH de la solución antes de comenzar el ensayo fue de 6,2 y la temperatura de trabajo 20 °C. Las mediciones electroquímicas se efectuaron a través de una celda con tres electrodos. Un electrodo de calomel saturado (SCE) y uno de platino (Pt) fueron utilizados como referencia y contra electrodo respectivamente. Las probetas en estudio fueron muestras en forma de disco plano con una superficie de 0,7 cm² aproximadamente extraídos del metal de aporte puro. Los electrodos de trabajo se confeccionaron con una resina epoxi y desbastando la superficie de interés con papel

abrasivo hasta granulometría 600, enjuagados y secados. Los resultados se registraron con un potencióstato-galvanostato EG & G Princeton Applied Research modelo 273A, utilizando una velocidad de barrido fue de 1 mV/seg. La **Figura 2** muestra la zona de extracción de las probetas anteriormente mencionada.

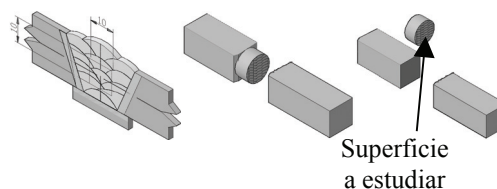


Figura 2. Corrosión por picado

La **Figura 3** muestra la celda y los equipos utilizados. Se midió el potencial de picado y de repasivación en las dos condiciones analizadas y las superficies fueron caracterizadas por microscopías óptica y electrónica.

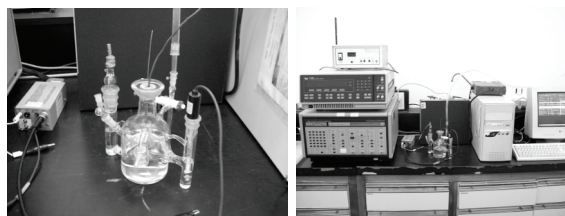


Figura 3. Celda y equipamiento utilizado

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Composición química

La **Tabla II** muestra los resultados de composición química obtenidos de los cupones soldados. Los valores se expresan en porcentaje en peso (wt%), a excepción del C y N expresados en partes por millón (ppm). Además, a la tabla se incorporan los valores de referencia reportados por el fabricante.

Tabla II. Composición química

Cupón	C	Mn	Cr	Ni	Mo	N
H	140	1,72	11,82	6,21	2,69	50
C	180	1,57	12,16	6,12	2,47	140
V.N. ¹	≤100	1,80	12,50	6,70	2,50	≤100

¹V.N.: valores nominales soldado con Ar – 20 % He [11]

El cupón soldado con CO₂ en el gas de protección muestra mayores contenidos de C y N y menores de Mn, Ni y Mo. Las variaciones observadas en cuanto a la composición química corresponden a la oxidación de los elementos metálicos que ocurre en el arco eléctrico, asociado al potencial de oxidación del gas. A mayor oxígeno en el gas de protección, mayor será el potencial de oxidación y mayor el

CONAMET / SAM 2008

efecto anteriormente mencionado [12]. Para obtener buenas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión estos aceros deben tener un muy bajo contenido de C (menor a 100 ppm) y altos valores de Mo (2,5 %) [13] con un muy bajo nivel de elementos como O, N y S [14, 15], ya que estos elementos afectan fuertemente la tenacidad y la resistencia a la corrosión [16, 17, 3].

3.2.- Microestructura

El análisis metalográfico mostró que la microestructura esta compuesta por martensita con pequeñas fracciones de ferrita, acorde con lo reportado previamente para estos materiales [14, 16, 17, 3, 8]. Las **Figuras 4 y 5** muestran imágenes LM y SEM de las microestructuras obtenidas para las diferentes condiciones analizadas.

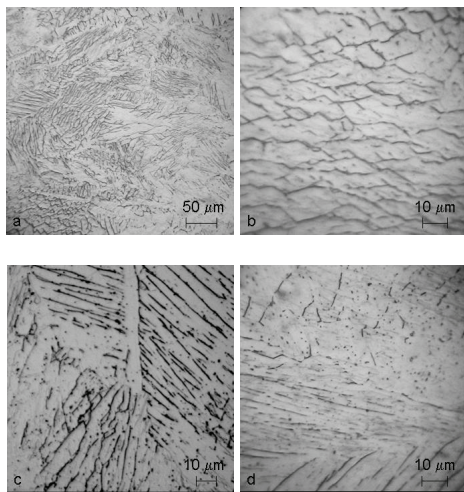


Figura 4. a y b: HA: martensita y ferrita; c y d: CA: martensita y ferrita

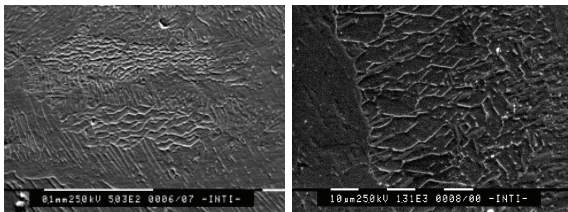


Figura 5. HA: martensita y ferrita

Dos tipos de ferrita pueden ser identificados teniendo en cuenta su ubicación y morfología. La más común es una ferrita con morfología muy similar a la ferrita encontrada en la soldadura de los aceros inoxidable dúplex llamada, *vermicular* como se muestra en la **Figure 4b**. La presencia de esta ferrita es una consecuencia de la incompleta transformación de ferrita en austenita en la solidificación del metal de soldadura y se ubica generalmente en zonas de más alta aleación. Otra morfología de ferrita, similar a la de soldaduras de los aceros inoxidable austeníticos,

se encuentra en lugares de más alto contenido de Ni solidificando como una mezcla de ferrita y austenita como se muestra en la **Figura 4d** llamada *Widmanstätten* [14]. La **Figura 5** muestra ambos tipos de morfología de ferrita en una matriz martensítica en la probeta HA.

Con respecto al PWHT sobre la microestructura, la **Figura 6** muestra imágenes LM y SEM de la probeta HP. En la **Figura 6a**, se puede observar un oscurecimiento general de la microestructura asociado con el revenido de la martensita. En la **Figura 6b** se pueden observar los precipitados en borde de grano en zona recristalizada. La **Figura 6c** muestra un mayor detalle de los precipitados en borde de grano y ferrita en una matriz martensítica.

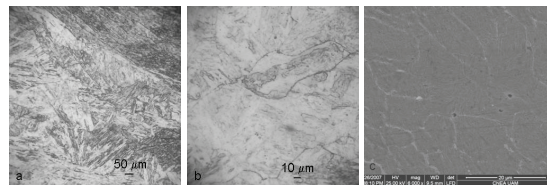


Figura 6. HP: a- oscurecimiento de la martensita; b- precipitados en borde de grano; c- precipitados y ferrita

La **Tabla III** muestra los resultados de los contenidos de ferrita medidos mediante metalografía cuantitativa [9] en ambas probetas en condición AW.

Tabla III. Delta ferrite fractions.

Cupón	Ferrita delta [%]
HA	9
CA	10

No se encontraron variaciones significativas en los contenidos de ferrita medidos para ambas condiciones. Según bibliografía la ferrita delta afecta fuertemente la resistencia a la corrosión de estos aceros [16]. Estos valores están en concordancia con lo reportado para estos materiales [14].

Se reporta además la presencia de austenita retenida en los metales de soldadura de estos materiales, la cual no es fácilmente observable mediante microscopías óptica o electrónica de barrido [18]. Para evaluar la presencia de austenita retenida se utilizó a técnica de difracción de rayos X. La **Figura 7** muestra los espectros de difracción de la probeta H en condición AW y con PWHT y la **Figura 8** los de la probeta C en ambas condiciones. Los picos correspondientes a las fases martensita/ferrita y austenita retenida pueden ser identificados.

Se utilizó un método semi cuantitativo para estimar los contenidos de austenita retenida presentes en las distintas probetas. La **Tabla IV** muestra los resultados de austenita retenida estimados por el método de comparación directa de picos [10].

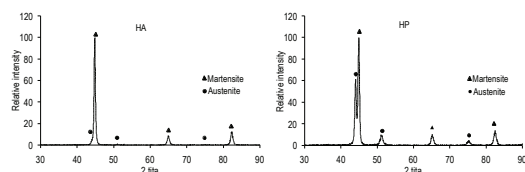


Figure 7. HA y HP; martensita/ferrita y austenita

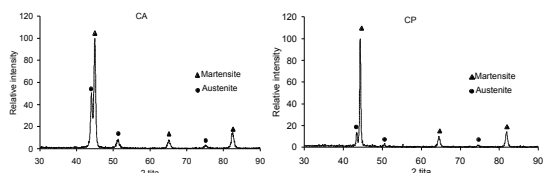


Figure 8. CA y CP; martensita/ferrita y austenita

Tabla IV. Contenidos de austenita retenida.

Cupón	Austenita retenida [%]
HA	6
HP	29
CA	26
CP	15

La probeta CA presenta un mayor contenido de austenita retenida que la HA. Esto podría estar asociado con el mayor contenido de aleantes que estabilizan la fase gamma (principalmente de C y N) en esta probeta [14]. En cuanto a las condiciones con PWHT, la probeta HP presentó un mayor contenido de austenita retenida que la HA. Por el contrario, el contenido de austenita de la probeta CP disminuyó, comparándola con la probeta CA. Desde un punto de vista microestructural, el objetivo del PWHT es el de revenir la martensita y aumentar la fracción de austenita estable a temperatura ambiente, produciendo ablandamiento y mejorando la tenacidad y resistencia a la corrosión de los depósitos soldados [2, 3, 17, 19]. Durante los PWHT, en estos aceros, el revenido de la martensita es seguido, en general, de un ablandamiento asociado con la precipitación incoherente de carburos, alcanzando el máximo ablandamiento con la precipitación del carburo $M_{23}C_6$ a una temperatura de alrededor de 500 °C [20]. En aleaciones sin el agregado de Ni, los PWHT son realizados a una temperatura superior a los 700 °C por efectos cinéticos. Sin embargo, la presencia de Ni, reduce la temperatura crítica (A_{c1}). Esta temperatura depende de la composición química y de la velocidad de calentamiento, pero en aleaciones con altos contenidos de Ni, puede ser tan baja como 500 – 550 °C [20]. A esta temperatura la cinética de la formación de carburos es muy lenta y es normal que, bajo estas condiciones, precipite austenita [20]. De este modo, la austenita formada después del PWHT tendrá diferente composición química que la retenida [21, 20] y será rica en N, C y Ni. Este grado de enriquecimiento determinará la

estabilidad de la misma. Si el PWHT se realiza a temperaturas levemente por encima de A_{c1} , entonces la austenita enriquecida será estable a temperatura ambiente. Si el PWHT se lleva a cabo a temperaturas muy por encima de A_{c1} , la austenita formada se transformará en martensita “fresca” durante el enfriamiento [20]. En este sentido, las diferencias observadas en las probetas HP y CP podrían estar relacionadas con diferencias en la composición química que produce cambios en la temperatura de transformación crítica (A_{c1}) para cada condición. Estos cambios en dicha temperatura crítica controlan el contenido final de austenita retenida para una dada temperatura de tratamiento térmico.

3.3. Microdureza

La **Tabla V** muestra los valores promedio de microdureza Vickers (HV1 kg) determinados en el MAP para cada caso. Las probetas soldadas con 18 % de CO_2 en el gas de protección mostraron la mayor dureza. Este efecto puede estar relacionado con los mayores contenidos de C que, por un lado endurece la martensita, y por otro, genera precipitación de carburos [16]. Además, el PWHT fue efectivo en reducir la dureza de ambos materiales. Esto podría estar relacionado con el revenido de la martensita y en el caso de la probeta HP, una mayor fracción de austenita retenida en la microestructura [2, 3, 16].

Tabla V. Valores de microdureza

Cupón	Microdureza Vickers [HV ₁]
HA	339
HP	318
CA	357
CP	337

3.4. Corrosión por picado

En la **Figura 9 y 10** se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas de las probetas HA y HP y CA y CP, respectivamente, en una solución con alto contenido de cloruros (2,7 M de NaCl). Debido a la gran dispersión que, en general, se obtiene en los ensayos de corrosión por picado [22, 23], más de 10 mediciones fueron realizadas para cada condición. Los criterios utilizados para determinar el potencial de picado (E_p) se basaron en un cálculo probabilístico para cada grupo de valores. La expresión utilizada para calcular dicha probabilidad se muestra en el **Ecuación 1**.

$$P_{(E_p)} = \frac{n}{1 + N} \quad (1)$$

N : es el número total de mediciones realizadas.
 n : corresponde al número de la muestra.

CONAMET / SAM 2008

Ep corresponde a una probabilidad de 0,5, es decir P (Ep) = 0,5 [3, 24]. La **Tabla VI** muestra los potenciales de picado para los diferentes medios y condiciones de soldadura analizadas.

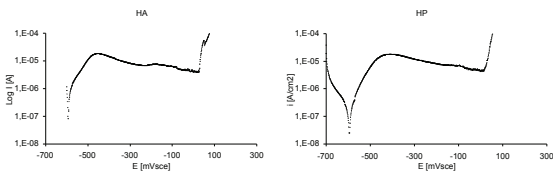


Figura 9. Curvas de polarización; HA y HP

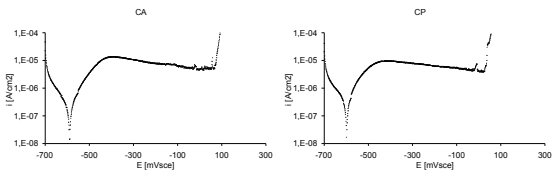


Figura 10. Curvas de polarización; CA y CP

Tabla VI. Potenciales de picado (mV_{SCE})

Cupón	0,1 M	1 M	2,7 M
HA	208	74	19
HP	216	67	17
CA	177	66	60
CP	213	70	18

Según referencias la composición química de una aleación, como así también, la microestructura tiene una fuerte influencia sobre la resistencia al picado [25]. Se encontró que el potencial de picado aumenta drásticamente cuando el contenido de Cr supera el 20% en peso, mientras que el Mo, es efectivo en una menor concentración (2 al 6 %), pero sólo en presencia de Cr. Varias explicaciones han sido dadas para manifestar la gran influencia del Mo en el comportamiento al picado del acero inoxidable, la cual además, esta bien confirmada en la práctica de la ingeniería. Se ha sugerido que el Mo es adsorbido en la superficie como “molibdato” o también actúa bloqueando los sitios activos de la superficie, inhibiendo la disolución activa del metal y finalmente favoreciendo la repasivación. Otros modelos sugieren que el Mo, así como otros elementos, mejora las propiedades de los cationes de la película pasiva, dificultando la migración de aniones agresivos, como los cloruros en la superficie del metal o reduciendo el flujo de cationes vacantes en la película pasiva. El mecanismo no está completamente claro aún, sin embargo, ciertas investigaciones indican que el Mo retarda principalmente el crecimiento de los pits, más que la iniciación de los mismos [25].

La **Figura 11** muestra el efecto de la concentración de cloruros sobre el potencial de picado para las diferentes condiciones analizadas. En esta figura se puede observar el similar comportamiento de los

cupones estudiados frente al potencial de picado para distintas concentraciones de cloruros. A mayor concentración de iones agresivos, menor es la resistencia a la corrosión por picado de estos materiales [26], presentando una variación logarítmica. Asimismo, se obtuvieron expresiones experimentales que ajustan el potencial de picado en función de la concentración de cloruros, con una buena correlación (R² mayor de 0,94).

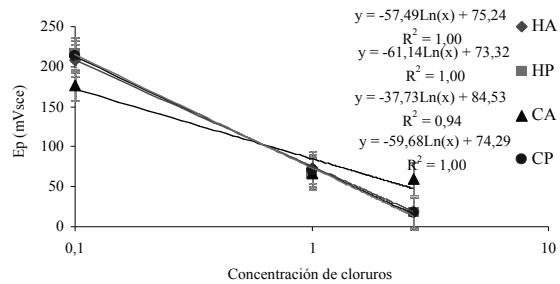


Figura 11. Potencial de picado en función a la concentración de cloruros

La **Figura 12** muestra un gráfico donde se presenta el potencial de picado en función del contenido de austenita retenida, tanto para los cupones soldados en condición AW, como así también con PWHT.

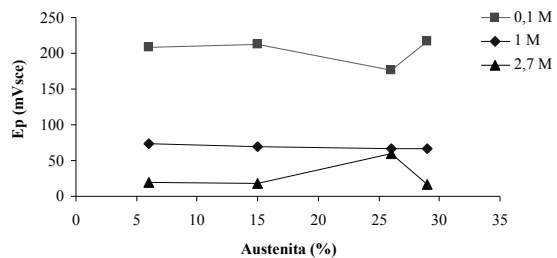


Figura 12. Potencial de picado y Microdureza en función del contenido de austenita.

La corrosión localizada en metales pasivos casi siempre inicia en heterogeneidades locales como ser, inclusiones y precipitados o segundas fases, como así también, en los bordes de grano, dislocaciones, fallas o sitios de daños mecánicos. En el caso de superficies de aceros inoxidables, la iniciación del pit ocurre casi exclusivamente en sitios de inclusiones de sulfuro de manganeso (MnS) [25]. En este sentido, inclusiones no metálicas pueden actuar como potenciales sitios de nucleación del picado. Inclusiones de sulfuro en los aceros inoxidables son particularmente susceptibles. En el caso de los aceros inoxidables el proceso de iniciación del picado por la activa disolución del óxido se da en inclusiones de

CONAMET / SAM 2008

MnS. Adicionalmente los resultados muestran claramente que la disolución de inclusiones ocurre incluso en soluciones sin cloruros, donde los cloruros son requeridos para la disolución metálica y para el proceso de crecimiento estable del picado. El Mo en aceros inoxidable superausteníticos tiene un menor efecto en el proceso de iniciación del picado. La superior resistencia a la corrosión de ciertas aleaciones con alto contenidos de Mo suele ser atribuida a una mejora considerable del comportamiento a la repasivación.

Según se muestra en la figura 12, los diferentes contenidos de austenita no repercutieron sobre esta propiedad. Para este tipo de aceros, se encontraron similares resultados de otros autores [27]. Sin embargo, también se reporta que el contenido de austenita retenida produce cambios importantes en la resistencia al picado en aceros inoxidables soft-martensíticos [3].

Para los aceros inoxidables, la disolución de Cr, es uno de los parámetros que controlan las propiedades de la película pasiva y la resistencia al picado [23]. El potencial de picado disminuye con el aumento de la precipitación de carburos ya que los contenidos de Cr y Mo de la matriz disminuyen [27]. Las **Figuras 13 y 14** muestran micrografías de la superficie de picado.

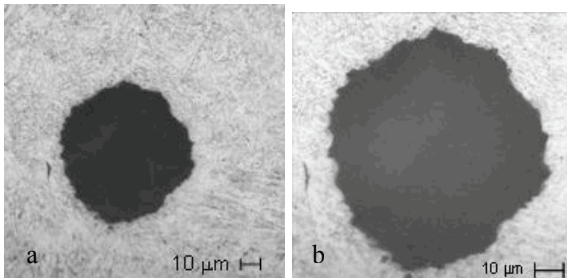


Figura 13. a and b: Morfología de los pits

La morfología de los pits, para las distintas concentraciones de cloruros y cupones estudiados, fue similar. La **Figura 13a** muestra una morfología de un pit característica y la **13b** muestra un detalle de este pit donde se puede observar un ataque intergranular en manera selectiva.

La **Figura 14a** muestra picado en la zona recristalizada del cupón soldado, debajo de la línea de fusión entre dos pasadas. Es decir, se revela una morfología de picado de ataque intergranular relacionada con una mayor precipitación en bordes de grano producto de las sucesivas pasadas durante la soldadura, como se muestra además en las **Figuras 14b y 14c**.

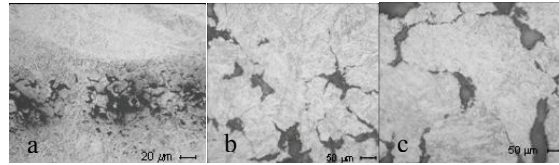


Figura 14. a, b and c: Ataque intergranular en las probetas de picado

En la **Figura 15** se observa la imagen de microscopía electrónica de barrido de dos pits en la probeta HA.

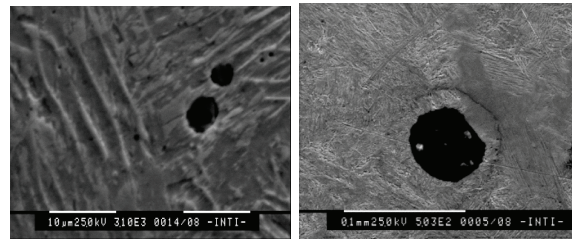


Figura 25. Picaduras vistas al microscopio electrónico de barrido

Las imágenes SEM revelaron que la gran mayoría de los pits, nuclean en los bordes de la ferrita delta. Esto indica que mayores contenidos de ferrita delta presentes en el metal de soldadura producirían mayores sitios de nucleación de los pits con la subsiguiente disminución de la resistencia al picado del material.

La **Figura 16** muestra imágenes SEM relacionado con lo anteriormente mencionado.

En este sentido, las mediciones de los contenidos de ferrita delta en el metal de aporte puro arrojaron similares valores para ambas cupones soldados.

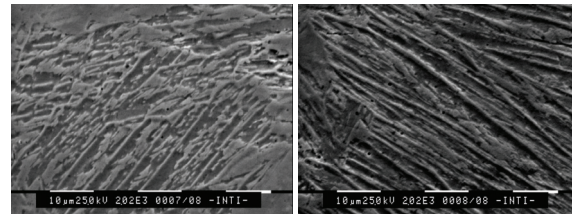


Figura 16. Pits que nuclean en borde de la ferrita

El gas de protección y el tratamiento térmico posterior a la soldadura no produjeron variaciones significativas en cuanto al potencial de picado (E_p) para las diferentes concentraciones de cloruros. Es decir, las modificaciones introducidas en la composición química y la microestructura por medio de del gas de protección y PWHT, no afectaron sensiblemente el potencial de picado del acero inoxidable supermartensítico ensayado en estas condiciones. Éste es un interesante resultado tecnológico, ya que soldar los cupones con un gas de protección mas barato y no realizar PWHT no tiene influencia negativa sobre el potencial de picado.

4. CONCLUSIONES

Los cupones soldados con CO₂ en el gas de protección muestran mayores contenidos de C y N y menores de Mn, Ni y Mo.

La microestructura estuvo compuesta en martensita, pequeñas fracciones de ferrita y austenita retenida. No se encontraron variaciones significativas en los contenidos de ferrita medidos, para ambos cupones en condición como soldado. Se identificaron dos tipos de ferrita, teniendo en cuenta su ubicación y morfología.

En cuanto a las condiciones de PWHT, se puede observar un oscurecimiento general de la microestructura asociado con el revenido de la martensita y por otro lado, la probeta HP presentó un mayor contenido de austenita retenida que la HA. Por el contrario, el contenido de austenita de la probeta CP disminuyó, comparándola con la probeta CA.

Las probetas soldadas con CO₂ en el gas de protección mostraron la mayor dureza. Además, el PWHT fue efectivo en reducir esta propiedad en ambos materiales.

En cuanto a los ensayos de corrosión, se observó una fuerte dependencia con la concentración de Cl⁻, con el potencial de picado, encontrándose una relación logarítmica. Las modificaciones introducidas en la composición química y la microestructura por medio del gas de protección y el tratamiento térmico posterior a la soldadura, no produjeron variaciones en cuanto al potencial de picado (Ep) para una dada concentración de cloruros. Éste es un interesante resultado tecnológico, ya que soldar los cupones con un gas de protección más barato y no realizar PWHT no tiene influencia negativa sobre el potencial de picado ensayado en estas condiciones.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a ESAB Suecia por la provisión del consumible utilizado y por los análisis químicos junto a CONARCO-ESAB Argentina, a AIR LIQUIDE Argentina por la donación de los gases de soldadura, a la Fundación Latinoamericana de Soldadura por las soldaduras y los ensayos de impacto, a INTI- Mecánica por la realización de la microscopía electrónica de barrido, a Gabriel Ibarra del CIEPS-INTI por la colaboración en los ensayos de picado y a APUENFI/FIUNLZ y ANPCyT por el apoyo económico al presente proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1] Gooch T. G., *Welding Journal*, Welding Research Supplement, 74(7), 1995, pp 213-223.
- [2] Marshall A. W. and Farrar J. C. M., *IHW Doc IX-H-422-98*, 1998, pp 1-18.
- [3] Bilmes P. D., et al., *Corrosion Science*, 48, 2006,

pp 3261-3270.

- [4] Van-Der-Winden H., et al., *Supermartensitic Stainless Steel*, Brussels, Belgium, 2002, pp 1-7.
- [5] Karlsson L., et al., *Svetsaren*, No 3, 1999, pp 3-7.
- [6] ANSI/AWS A5.22-95, *American Welding Society*, AWS, Miami, 1995.
- [7] Kvaale P. E. and Olsen S., *Stainless Steel World*, Conference, The Hague, The Netherlands, 1999, pp 19-26.
- [8] Zappa S., et al., *Soldagem & Inspeção*, Vol. 12, Nro 2, 2007, pp 115-123.
- [9] ASTM E562-99, 1999.
- [10] Cullity B. D. and Stock S. R. "Elements of X Ray Diffraction", 3rd Edition, Prentice-Hall, New Jersey, 2001.
- [11] Technical Sheet Ok Tubrod 15-55 ESAB 2004.
- [12] Vaidya V., *Welding Journal*, 81 (9), 2002, pp 43 - 48.
- [13] Gough P. C., et al. ", *Supermartensitic Stainless Steel'99*, Brussels, Belgium, 1999, pp 160-171.
- [14] Karlsson L., et al., *Supermartensitic Stainless Steels'99*, Brussels, Belgium, 1999, pp 172 - 179.
- [15] Karlsson L., et al., *Stainless Steel World*, Conference, The Hague, The Netherlands, 2001, pp 47-59.
- [16] Bilmes P. D., Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina, 2000, pp 147.
- [17] Karlsson L., et al., *Svetsaren*, No 2, 2002, pp 15-22.
- [18] Karlsson L., et al., *Stainless Steel World*, Conference, The Hague, The Netherlands, 1999, pp 341-354.
- [19] Bilmes P. D., et al., *The 18th ASM Heat Treating Society Conference and Exposition*, Chicago, USA, 1998, pp 454 - 463.
- [20] Gooch T. G., et al., *Supermartensitic Stainless Steel*, Conference, Brussels, Belgium, 1999, pp 188-195.
- [21] Folkhard H. "Welding metallurgy of stainless steels", Springer-Verlag Wien, New York, 1988, pp 1 - 280.
- [22] Shibata T. and Takeyama T., *Corrosion* 1977, NACE, Houston, vol 33 (7), 1977, pp 243-251.
- [23] Baroux B. and Marcus P., Editor, *Second Edition*, New York, 2002, pp 311-348.
- [24] Shibata T. "Uhlig's Corrosion Handbook, Cap 22 Corrosion probability and statistical evaluation of corrosion data", Second Edition, John Willey & Sons, Inc., New York, pp 367-392.
- [25] Bohni H. "Uhlig's corrosion handbook, Cap 10 Localized corrosion of passive metals" Second Edition, John Willey & Sons, Inc., New York, pp 173 - 187.
- [26] Anselmo, N., *Materials Science & Engineering A* 428, 2006, pp 73-79.
- [27] Kimura M., et al., *Corrosion* 2000, NACE, Houston, Paper No 00137, 2000, pp 1-14.