Influencia del material de aporte en la resistencia a corrosión por picadura en uniones soldadas de un acero inoxidable dúplex 2205(·)

C.J. Múñez*, M.V. Utrilla*, A. Ureña* y E. Otero*

Resumen

En este trabajo se ha estudiado la resistencia a la corrosión localizada por picadura, de soldaduras realizadas sobre un acero inoxidable dúplex 2205. Se hicieron uniones mediante el proceso GMAW, utilizando como material de aporte un hilo dúplex ER 2209 y dos austeníticos ER 316LSi y ER 308LSi. Metalúrgicamente, se observa como para el hilo ER 2209 las microestructuras que se obtienen son similares a la del dúplex 2205, mientras que en las uniones con hilo austenítico, pueden verse microestructuras muy diferentes en las que la relación de fases α/γ disminuye. Al evaluar la resistencia a la corrosión por picadura, mediante la Temperatura Crítica de Picadura (TCP), se comprobó como el desequilibrio entre las fases, generado por el aporte, provoca la variación en la resistencia a la corrosión localizada por picadura. También, se estudió la variación en las propiedades mecánicas del material mediante ensayos de dureza.

Palabras clave

Acero inoxidable dúplex. Soldadura por arco. Temperatura crítica de picadura.

Influence of the filler material on the pitting corrosion in welded duplex stainless steel 2205

Abstract

In this work, it has been studied the pitting corrosion resistance of welding duplex stainless steel 2205. Unions were made by GMAW process with different fillers: duplex ER 2209 and two austenitic (ER 316LSi and ER 308LSi). The microstructure obtained with the duplex ER 2209 filler is similar to the duplex 2205 base material, but the unions produced with the austenitic fillers cause a decrease of the phases relation α/γ . To evaluate the influence of the filler on the weld, the pitting corrosion resistance was determined by electrochemical critical pitting temperature test (TCP) and the mechanical properties by the hardness. The phases imbalance produced for the dissimilar fillers bring out a variation of the pitting corrosion resistance and the mechanical properties

Keywords

Duplex stainless steel. Gas metal arc welding. Critical temperature pitting.

1. INTRODUCCIÓN

El creciente interés por parte de diferentes sectores industriales como por ejemplo el petroquímico o el de generación de energía, por los aceros inoxidables dúplex se debe a las mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión que presentan frente a otros aceros inoxidables y aceros estructurales. Dichas propiedades son debidas a que presentan una relación de fases austenita-ferrita aproximadamente del

50/50^[1-3]. Estas propiedades pueden verse afectadas por los procesos de soldadura, ya que pueden alterar la proporción de fases durante o posteriormente al soldeo^[4].

Los aceros inoxidables dúplex presentan un excelente comportamiento frente a la corrosión localizada por picadura, gracias al elevado porcentaje de molibdeno en su composición, lo que les otorga un PREN entre 30-50^[5-7]. Pero este valor puede verse modificado en los procesos de soldeo, sobre todo en

(·) Trabajo recibido el día 27 de enero de 2006 y aceptado en su forma final el día 5 de septiembre de 2006.

* Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos. 28933 Móstoles. Madrid. España.

aquellos que implican el aporte de material, debido a la posible modificación de las proporciones de los elementos aleantes. Esto, obliga a una cuidadosa elección del material de aporte en las operaciones de soldadura.

En este estudio se trata de evaluar la microestructura y su influencia en la variación de la resistencia a la corrosión por picadura de uniones de aceros inoxidables dúplex con diferentes aportes. Este estudio puede, además, proporcionar información sobre uniones disimilares entre aceros inoxidables dúplex y austeníticos y relacionar la microestructura obtenida con algunas propiedades de la soldadura formada.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la realización de este trabajo se utilizaron uniones soldadas a tope mediante GMAW, de un acero inoxidable dúplex UNS 32205 laminado de 3 mm de espesor. Como material de aporte se utilizó un hilo dúplex (ER 2209) y 2 hilos austeníticos (ER 316LSi y ER 308LSi). La composición química del material base y de los aportes utilizados aparecen reflejados en la tabla I. En todos los casos las superficies de unión fueron desbastadas con un papel de 120 grit y desengrasadas antes de realizar las soldaduras. Las condiciones de soldeo para cada aporte se recogen en la tabla II.

Para el estudio de la microestructura del inoxidable dúplex y de las soldaduras se realizaron cortes transversales a la dirección de soldeo, cuyas superficies se prepararon metalográficamente hasta conseguir un pulido de 1 μm . Para revelar la microestructura se atacaron electrolíticamente con KOH.

El porcentaje en volumen de ferrita del material base (MB), de la zona afectada por el calor (ZAC) y del cordón (C) se determinó mediante medidas magnéticas utilizando un ferritómetro (*ferritoscope*).

Para determinar la temperatura crítica de picadura (TCP), tanto del inoxidable dúplex 2205 como de las uniones soldadas, se obtuvieron curvas de polarización cíclica a distintas temperaturas. Los ensayos electroquímicos se realizaron en disoluciones acuosas de NaCl al 3,5 %, utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y, como contraelectrodo, uno de grafito. Los barridos de potencial se realizaron a una velocidad de 1,6 mV/s, una vez estabilizado el potencial de corrosión [8 y 9].

Paralelamente, se realizaron ensayos potencios-táticos según la norma ASTM G-150 [10], que permite una determinación más rápida de la TCP. Se realiza un barrido de temperatura desde 0 °C en una disolución 0,1 M de NaCl aplicando un potencial anódico de 700 mV frente al electrodo de referencia, aumentando la temperatura 1 °C/min. Se registra la corriente durante el barrido de temperatura y se define la TCP como la temperatura a la cual la densidad de corriente supera los 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante

Tabla I. Composición química del material base y los aportes utilizados (% en masa)

Table I. Chemical composition (%wt) and PREN values for the base material and the different fillers

	C	Si	P	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Nb	Mn	S	PREN*
2205 (UNS S32205)	0,020	0,40	0,021	22,4	5,74	3,20	0,17	0,171	0,05	1,52	0,001	38,06
ER 2209	<0,030	0,50	—	22,5	8,50	3,30	<0,30	0,160	—	1,70	—	38,19
ER 316LSi	0,025	0,85	—	18,5	12,5	2,75	0,30	0,06	—	1,75	—	29,38
ER 308LSi	0,02	0,80	—	20,3	10,0	—	—	—	—	1,80	—	20,30

* PREN = Cr + 3.3 Mo + 30 N [6]

Tabla II. Condiciones de soldeo

Table II. Process conditions

Aporte	Intensidad (A)	Voltaje (V)	Gas de protección	Caudal (L/min)	Velocidad de soldeo (cm/min)
ER 2209	155	25,0	Ar/2 % CO ₂	14	75
ER 316LSi	135	21,5	Ar/2 % CO ₂	14	60
ER 308LSi	133	23,5	Ar/2 % CO ₂	14	70

60 s; la presencia de picaduras se confirma visualmente finalizado el ensayo.

Las probetas utilizadas en los ensayos electroquímicos se prepararon superficialmente hasta un papel de desbaste de 1.200 grit y posteriormente se sometieron a un tratamiento de pasivación, mediante la inmersión de las probetas en una disolución de HNO_3 al 20 %, a una temperatura de 50-60 °C durante 30 min. Este mismo tratamiento se realizó tanto a las probetas de acero inoxidable dúplex comercial como a los cordones de soldadura.

Una vez pasivadas todas las superficies, las zonas de ensayo se desbastaron con papel de 600 grit para aumentar la rugosidad y asegurar la posible nucleación de las picaduras en esas áreas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microestructura

En la figura 1a) se muestra la microestructura típica en este tipo de aceros inoxidables dúplex observada

mediante microscopía óptica y en la figura 1b) mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En ambos casos se aprecian claramente las láminas alternadas de las 2 fases que la forman, austenita (clara) y ferrita (oscura).

Cuando se observan las microestructuras correspondientes a las uniones soldadas con los diferentes aportes, pueden verse unas estructuras en las que se diferencian claramente las distintas zonas típicas en las soldaduras de aceros inoxidables dúplex. A medida que nos vamos acercando a la unión, la estructura laminar austeno-ferrítica va desapareciendo debido al crecimiento de los granos ferríticos por efecto del calor aportado en el proceso (Fig. 2).

En las zonas más próximas al baño fundido, la austenita pierde la forma laminar y aparece situada en los límites de grano, rodeándolos, como consecuencia de su disolución durante el calentamiento y la posterior transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ que ocurre durante el enfriamiento. Al llegar a la línea de fusión (LF), puede verse como los granos columnares del baño han nucleado a partir de los granos ferríticos del la ZAC (Fig. 2b)).

En el cordón de soldadura puede verse como la microestructura de la unión 2205-ER2209 es diferente a

Figura 1. Microestructura del acero inoxidable dúplex 2205; a) microscopía óptica; b) microscopía electrónica de barrido.

Figure 1. Duplex 2205 stainless steel microstructure; a) optical microscopy b) scanning electron microscopy (SEM).

Figura 2. Microestructuras de soldaduras GMAW del acero inoxidable dúplex 2205 con aporte ER 2209.

Figure 2. Weld GMAW microstructures for the duplex 2205 and the ER 2209 filler.

la de los otros 2 aportes (Fig. 3a)). Esta unión presenta una estructura ferrítica de granos columnares con austenita Widmanstätten en los límites de grano. También, puede apreciarse cómo en el interior del grano aparece austenita secundaria en forma de placas. Sin embargo, en el caso de los aportes austeníticos, la estructura columnar es de granos austeníticos (Fig. 3b) y c)), con restos de ferrita situados en los espacios interdendríticos. Esto ocurre como consecuencia de la elevada concentración de elementos gammágenos en el baño, a pesar de la dilución del material de aporte con el material base que se funde durante el proceso.

También, se observó en las proximidades de la línea de fusión que, en los tres casos, aparecía un fino precipitado de Cr_2N [11 y 12] en el interior de los granos ferríticos (Fig. 3d)). Este precipitado no aparece en el baño fundido de las uniones realizadas con aportes austeníticos, debido a la elevada solubilidad del N_2 en la fase austenita.

3.2. Porcentaje de fases

En la tabla III se muestran los porcentajes de ferrita obtenidos mediante un ferritoscopio en el acero inoxidable dúplex 2205 y en las distintas zonas de las

Tabla III. Porcentaje de ferrita (fase α) en las diferentes zonas de las soldaduras

Table III. Ferrite content in the welds in the welding zone

Soldadura	Metal Base	ZAC	Zona Fusión
2205-ER 2209	47,60 $\pm$ 0,99	52,73 $\pm$ 2,63	45,37 $\pm$ 2,48
2205-ER 316LSi	46,59 $\pm$ 1,89	50,42 $\pm$ 1,76	17,07 $\pm$ 2,07
2205-ER 308LSi	46,64 $\pm$ 1,11	50,82 $\pm$ 2,20	34,21 $\pm$ 5,01

soldaduras 2205-ER 2209, 2205-ER 316LSi y 2205-ER 308LSi.

Se observa cómo, en las uniones realizadas con el hilo dúplex ER 2209, se mantiene una relación α/γ , en la zona de fusión, similar a la del material base, lo que nos indica el carácter inoxidable dúplex del baño de fusión. Además, no se observa un aumento de ferrita muy significativo en la zona de fusión, debido al mayor contenido en níquel del electrodo con relación al material base. Sin embargo, en las uniones realizadas con los aportes austeníticos el porcentaje de ferrita en el baño disminuye de forma apreciable como consecuencia de la cantidad de elementos gammágenos aportados por los hilos ER 316LSi y

Figura 3. Microestructuras del baño de fusión en soldaduras GMAW del acero inoxidable dúplex 2205. a) Unión 2205-ER 2209; b) Unión 2205-ER 316LSi; c) Unión 2205-ER 308LSi; d) Precipitados en el interior del grano ferrítico (SEM).

Figure 3. Fusion zone microstructure for the duplex 2205 and the different fillers: a) ER 2209; b) ER 316LSi; c) ER 308LSi; d) Precipitates in the ferritic grain (SEM).

ER 308LSi. Por lo que estas uniones presentarán un carácter inoxidable austenítico. Este descenso es mucho más acusado en la soldadura con el 316, al tener menor contenido en cromo. En ningún caso, el contenido en ferrita de los cordones es inferior al 15 %, cantidades que suponen protección frente a fenómenos de agrietamiento en caliente.

3.3. Medidas de dureza

Las medidas de dureza (Tabla IV) están directamente relacionadas con el % de ferrita medido^[13], presentando la soldadura con el electrodo 316 una disminución cercana al 20 % con relación al material base. Este hecho daría lugar a una discontinuidad notable en las propiedades mecánicas del material.

3.4. Corrosión localizada

Cuando se realizaron los ensayos electroquímicos de polarización cíclica al acero inoxidable dúplex 2205 en disoluciones de NaCl al 3,5 %, se observó un cambio de tendencia en las curvas obtenidas a la temperatura de 60 °C (Fig. 4). Puede apreciarse cómo la curva aparece desplazada hacia valores mayores de densidad de corriente y cómo a partir del potencial de 741 mV la densidad de corriente aumenta rápidamente como consecuencia de la rotura de la capa protectora del material, además de ser superior a 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A partir de estos resultados podemos decir que la temperatura crítica de picadura (TCP) del 2205 DSS ensayado está en el intervalo de 50-60 °C.

En la figura 5 se observa cómo el comportamiento de la unión 2205-ER 2209 a temperatura ambiente (21 ± 2 °C) es similar al del inoxidable dúplex 2205, ya que el trazado de las curvas es parecido. Sin embargo, las curvas correspondientes a las soldaduras realizadas con los aportes austeníticos aparecen desplazadas hacia valores mayores de densidad de corriente, como era de esperar a la vista del menor PREN que presentan estos aportes^[14]. En el caso de

Figura 4. Curvas de polarización cíclica del acero inoxidable 2205 en NaCl 3,5 % a diferentes temperaturas.

Figure 4. Cyclic polarization curves for the duplex 2205 in NaCl 3.5 %wt at different temperatures.

la unión 2205-ER 316LSi, el trazado de la curva no indica la presencia de picaduras. Por el contrario, en el caso de la unión 2205-ER 308LSi, se puede ver como, el retorno de la curva es a valores mayores de densidad de corriente, lo que indica que ya a temperatura ambiente se producen picaduras estables. Este hecho puede explicarse como consecuencia de la menor cantidad de elementos gammágenos, lo que hace que aumente la cantidad de ferrita del baño, y la ausencia de molibdeno, elemento que mejora el comportamiento a picadura en los aceros austeníticos.

Al ir aumentando la temperatura de ensayo en las uniones realizadas con aporte dúplex, puede verse cómo las curvas van desplazándose hacia valores de

Figura 5. Curvas de polarización cíclica del acero inoxidable 2205 y de las diferentes uniones en NaCl 3,5 % a temperatura ambiente.

Figure 5. Cyclic polarization curves for the duplex 2205 and the different unions in NaCl 3.5 %wt at room temperature.

Tabla IV. Medidas de dureza Vickers HV 0,5

Table IV. Vickers hardness for the weld materials.

Soldadura	HV 0,5
2205-ER 2209	267 $\pm$ 4
2205-ER 316LSi	218 $\pm$ 6
2205-ER 308LSi	225 $\pm$ 7

mayor densidad de corriente (Fig. 6). En la curva correspondiente a 50 °C, a los 642 mV, se aprecia un cambio de trazado en la rama anódica, indicando la presencia de picaduras estables, por lo que la TCP está entre los 40 y 50 °C.

La disminución en la TCP de estas uniones realizadas con el aporte dúplex ER 2209 está asociada a la precipitación de nitruros en el interior de los granos ferríticos en las proximidades de la línea de fusión, que se convierten en lugares preferentes para la nucleación de las picaduras [15].

Por el contrario, en el caso de las uniones realizadas con el aporte austenítico ER 316LSi (Fig. 7), la aparición de picaduras ya aparece reflejada en la curva correspondiente a la temperatura de 30 °C. El aumento

Figura 6. Curvas de polarización cíclica de las uniones 2205-ER 2209 en NaCl 3,5 % a diferentes temperaturas.

Figure 6. Cyclic polarization curves for the unions 2205-ER 2209 in NaCl 3.5 %wt at different temperatures.

Figura 7. Curvas de polarización cíclica de las uniones 2205-ER 316LSi en NaCl 3,5 % a diferentes temperaturas.

Figure 7. Cyclic polarization curves for the unions 2205-ER 316LSi in NaCl 3.5 %wt at different temperatures.

en la densidad de corriente aparece a los 555 mV, quedando determinada la TCP en el intervalo 20-30 °C.

En la figura 8 se muestran los valores de la TCP obtenidos según la norma ASTM G150. La determinación mediante este método es mucho más rápida y sencilla, pues con un solo ensayo se calcula la temperatura. Para el acero dúplex sin soldar la TCP es de 56,5 °C, disminuyendo a 44 °C al realizar la soldadura dúplex-ER2209, como consecuencia de la precipitación de fases ya comentada durante el proceso de soldeo. En cuanto a las uniones disimilares dúplex-austenítico, la temperatura es ligeramente superior de nuevo para el 316 (28 °C), por su mayor contenido en molibdeno.

4. CONCLUSIONES

La soldadura 2205-ER2209 presenta un comportamiento frente a la corrosión localizada muy similar al material base, disminuyendo tan solo 10 °C con relación al material sin soldar, manteniendo, además, las propiedades mecánicas.

Las uniones disimilares dúplex-austenítico, presentan una disminución acusada de la resistencia a la corrosión localizada, siendo el efecto menos acusado para el electrodo ER 316LSi al tener un mayor contenido en molibdeno esta aleación.

Por el contrario, la unión con el electrodo ER 308 consigue mantener más uniformes las propiedades mecánicas de la unión, al tener un contenido mayor en cromo que el ER 316LSi.

El ensayo para calcular la temperatura crítica de picadura (TCP) según la norma ASTM G-150 es un método rápido y preciso para su determinación en uniones soldadas.

Figura 8. Temperaturas críticas de picadura para las diferentes uniones según la norma ASTM G-150.

Figure 8. Critical temperature pitting for the unions according to ASTM G-150 norm.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comunidad de Madrid la financiación económica de la presente investigación (GR/MAT/0925/2004).

REFERENCIAS

- [1] K.M LEE, H.S. CHO Y D.C CHOI, *J. Alloy. Compd.* 285 (1999) 156-161.
- [2] ZH.L JIANG, X.Y CHEN Y X. LIU, *Mater. Sci. Eng. A* 363 (2003) 263-267.
- [3] A REDJAÏMIA Y G METAUER, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1.717-1.725.
- [4] J.D KORDATOS, G FOURLARIS Y G PAPA-DIMITRIOU, *Scr. Mater.* 44 (2001) 401-408.
- [5] G. COATES, *Casti Handbook of Stainless Steels & Nickel Alloys*, 2nd ed, CASTI Publishing INC., Alberta, 2002, pp. 209.
- [6] G. DI CAPRIO, *Los Aceros Inoxidables*, 2^a ed., Grupinox, Barcelona, España, 1999, pp. 119.
- [7] J. CHARLES, *Weld. World* 36 (1995) 43-54.
- [8] A. PARDO, E. OTERO, M.C. MERINO, M.D. LÓPEZ, M.V. UTRILLA Y F. MORENO, *Corrosion* 56 (2000) 411-418.
- [9] A. PARDO, E. OTERO, M.C. MERINO, M.D. LÓPEZ Y M.V. UTRILLA, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 499-508.
- [10] G150-99 (2004) *Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels*, ASTM International.
- [11] V.V. SATYANARAYANA, G. MADHSUDHAM REDDY Y T. MOHONDAS, *J Mater. Process. Tech.*, 160 (2005) 128-130.
- [12] T.H. CHEN Y J. R. YANG, *Mater. Sci. Eng. A* (2002) 166-181.
- [13] V. AMIGÓ, V. BONACHE, L. TERUEL Y A. VICENTE, *Rev Metal Madrid* 41 (2005) 90-97.
- [14] E. OTERO, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 148-158.
- [15] H.-Y. LIOU, R.-I. HSIEH Y W.-T. TSAI, *Mater. Chem. Phys.* 74 (2002) 33-42.