

Estudio de la susceptibilidad de un acero inoxidable austenítico estabilizado con niobio al dañado por tensocorrosión en medio H₂S (SSC) y corrosión intergranular (IGC) en otros medios agresivos

S. Gutiérrez de Saiz-Solabarría^(*), J.M. San Juan^(**) y A. Valea^(***)

Resumen Se estudia el comportamiento de un acero inoxidable austenítico del tipo AISI 347 estabilizado con un 0,61 % en masa de Nb, laminado en caliente para producir una tubería sin soldadura de 273,1 mm de diámetro y 18,2 mm de espesor, frente al dañado por hidrógeno generado por tensocorrosión en medio H₂S (SSC) y frente a la corrosión intergranular (IGC) en diferentes medios agresivos tales como ácido oxálico (C₂H₂O₄·2H₂O), sulfato de hierro-50% ácido sulfúrico [Fe₂(SO₄)₃-50 % H₂SO₄], ácido nítrico (HNO₃), sulfato de cobre-16% ácido sulfúrico (CuSO₄·5H₂O-16 % H₂SO₄) y sulfato de cobre-50 % ácido sulfúrico (CuSO₄·5H₂O-50 % H₂SO₄), respectivamente.

Palabras clave: **Acero inoxidable austenítico tipo AISI 347 laminado. Tubería sin soldadura. Corrosión bajo tensión en medio sulfhídrico (SSC). Corrosión intergranular (IGC).**

Study of the susceptibility of an austenitic stainless steel stabilized with niobium to stress corrosion damage in a H₂S medium (SSC) and to intergranular corrosion (IGC) in other aggressive environments

Abstract Behavior to hydrogen damage caused by stress corrosion in a H₂S medium (SSC) and to intergranular corrosion (IGC) in different mediums, such as oxalic acid (C₂H₂O₄·2H₂O), iron sulphate-50 % sulfuric acid [Fe₂(SO₄)₃-50 % H₂SO₄], nitric acid (HNO₃), copper sulphate-16 % sulfuric acid (CuSO₄·5H₂O-16 % H₂SO₄) and copper sulphate-50 % sulfuric acid (CuSO₄·5H₂O-50 % H₂SO₄), is studied in an AISI 347 austenitic stainless steel stabilized with 0.61 mass % Nb and hot rolled to a seamless pipe with 273.1 mm in diameter and 18.2 mm in thickness.

Keywords: **Hot-rolled AISI 347 austenitic stainless steel. Seamless pipe. Sulfide stress cracking (SSC). Intergranular corrosion (IGC)**

1. INTRODUCCIÓN

Se estudia el comportamiento de un acero inoxidable austenítico laminado en caliente para producir una tubería sin soldadura frente al dañado por hidrógeno generado durante la corrosión en medio H₂S bajo carga de tracción uniaxial (sin torsión). Este mecanismo de dañado es conocido como SSC (*Sulfide Stress Cracking*). La reacción global de corrosión que tiene lugar es: H₂S + Fe (del acero) → FeS + H^o (atómico). Así mismo, se estudia el

(*) Dpto. Laboratorios. Unidad I+D. Babcock & Wilcox Spain S.A. BWE/SEPI. Apto. 294. 48080-Bilbao y Dpto. Ciencia Materiales e Ing. Metalúrgica. Univ. del País Vasco. UPV/EHU. Apdo. 644. 48012-Bilbao (España).

(**) Dpto. Física de la Materia Condensada. Metalurgia Física. Fac. de Ciencias. Campus de Leioa. Univ. del País Vasco. UPV/EHU. Apdo. 644. 48080-Bilbao (España).

(***) Dpto. Ingeniería Química y del Medio Ambiente. E. Univ. de Ingeniería T. Industrial. Univ. del País Vasco. UPV/EHU. Apto. 644. 48012- Bilbao (España).

TABLA I.– Composición química del material estudiado (% masa)

TABLE I.– Chemical composition of the studied material (mass %)

Probetas	Composición, % en masa															
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	V	Ti	Al	Cu	Sn	O (total)	N (total)
622-A	0,06	1,70	0,37	0,034	0,012	17,35	9,73	0,38	0,61	0,08	0,007	0,017	0,27	0,009	0,0040	0,0490
Según ASTM A312 TP347 (estabilizado)	≤ 0,08	≤ 2,00	≤ 0,75	≤ 0,040	≤ 0,030	17,0 ÷ 20,0	9,00 ÷ 13,0	–	Nb + Ta ≥ 10.C	–	–	–	–	–	–	–

comportamiento frente al dañado por corrosión intergranular o IGC (*Intergranular Corrosion Cracking*) en medios tales como ácido oxálico ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$), sulfato de hierro-50 % ácido sulfúrico [$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 50\% H_2SO_4$], ácido nítrico (HNO_3), sulfato de cobre-16 % ácido sulfúrico ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -16 % H_2SO_4) y sulfato de cobre-50 % ácido sulfúrico ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -50 % H_2SO_4), respectivamente (1-4).

2. MATERIALES

El material utilizado es un acero inoxidable austenítico estabilizado con un 0,61 % Nb (en masa) y laminado en caliente para producir una tubería sin soldadura de dimensiones 273,1 mm de diámetro y 18,2 mm de espesor. Es un acero del tipo UNS.S34700 y cumple con el documento estándar A312 de la norma ASTM (5) para su grado TP347. La composición química, determinada mediante espectrometría de emisión atómica por descarga eléctrica en alto vacío (AES) y por plasma de acoplamiento inductivo (ICP), se muestra en la tabla I. La caracterización mecánica se muestra en la tabla II. La caracterización microestructural realizada pone

de manifiesto una estructura completamente austenítica de grano fino (6) en estado de recepción (Fig. 1). Después de un tratamiento de sensibilización de 1 h a 675 °C, el material presenta una microestructura consistente en una matriz austenítica y carburos que han precipitado durante el tratamiento térmico (Fig. 2).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Corrosión bajo tensión en medio sulfhídrico (SSC)

La metodología experimental aplicada para evaluar la susceptibilidad del material en estado de recepción al dañado por SSC está en línea con lo expuesto por la NACE en su documento normalizado TM.01.77-90 (7). Es de destacar lo siguiente:

3.1.1. Probetas

Se obtienen en la dirección de laminación, a 180° una de la otra. La morfología de la probeta de tracción es cilíndrica, con cabezas roscadas y de

TABLA II.– Caracterización mecánica del material estudiado

TABLE II.– Mechanical characterization of the studied material

Probetas	Parámetros mecánicos							
	Tracción (σ)					Resiliencia (ρ)		
	Re (N/mm ²)	Rm (N/mm ²)	Re/Rm	A (%)	Z (%)	Charpy. Entalla V (-2). T = -100°C		
						ρ (J/cm ²)	Expansión lateral (mm x 100)	Fractura dúctil (%)
622-A	355	632	0,562	46,6	66,5	138-133-146	143-140-150	50-50-50
622-A.1 (a 180°)	349	627	0,557	48,9	70,2	153-165-155	147-140-145	50-50-50
Según ASTM A312 TP347 (estabilizado)	≥ 205	≥ 515	≥ 0,398	≥ 35	–	–	–	–

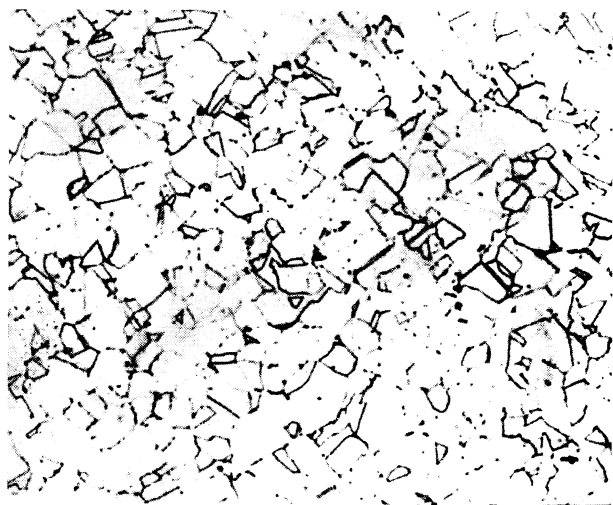


FIG. 1.— Estado as-received. Austenita. ($\times 200$).

FIG. 1.— As-received state. Austenite. ($\times 200$).

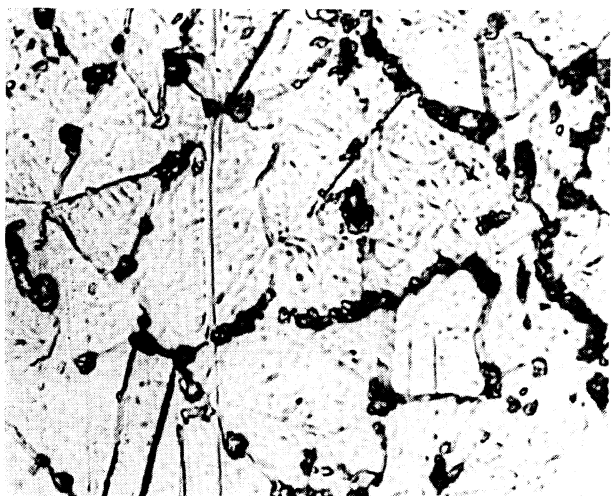


FIG. 2.— Estado sensibilizado. Carburos en austenita.

FIG. 2.— Sensitized state. Carbides in austenite.

longitud total 101,6 mm. La zona útil de la probeta tiene 6,35 mm de diámetro y 25,4 mm de longitud. El radio de curvatura de cambio de la zona útil a la cabeza es de 6,35 mm. La probeta mecanizada se finaliza para alcanzar una rugosidad de $0,81 \mu\text{m}$ o menor. Inmediatamente antes del ensayo, la probeta se desengrasa con 1,1,1 tricloroetano o similar y se lava con acetona.

3.1.2. Solución de ensayo

Es una solución acuosa acidificada saturada de H_2S . La acidificación se realiza preparando 50,0 g de NaCl + 5,0 g de ácido acético glacial en 945 g de agua destilada (5,0 % en masa de NaCl y 0,5 % en

masa de ácido acético glacial). El NaCl y ácido acético son Merck de grado reactivo (pureza $\geq 99,5$ %). El agua destilada utilizada cumple lo expuesto en el documento de normalización D 1193 de ASTM (8). La relación volumen de solución/superficie de la probeta es de $30 \pm 5 \text{ mL/cm}^2$.

3.1.3. Parámetros de ensayo

La solución de ensayo preparada presenta un pH = 3,0. Durante el ensayo, el pH se incrementa hasta un pH = 3,5. La probeta se mantiene inmersa en la solución de ensayo durante 720 h (si no falla antes). La presión es la atmosférica y la temperatura durante todo el ensayo es de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.4. Secuencia de experimentación

La probeta de tracción se monta con sus extremos roscados acoplados a un anillo dinamométrico y el resto de la probeta está inmersa en la solución de ensayo. A continuación, se carga la probeta uniaxialmente en tracción (sin torsión) mediante la flexión del anillo dinamométrico con un dispositivo al efecto. El desplazamiento por flexión del anillo está relacionado linealmente con el esfuerzo aplicado. La carga aplicada, σ , corresponde a un determinado porcentaje del límite elástico (R_e) del material investigado (en nuestro caso $\sigma = 80, 85, 90$ y 95 % del R_e) y se mantiene constante durante todo el tiempo que dura el ensayo. Seguidamente, con el reactor sellado, se elimina el aire disuelto en la solución con un caudal de nitrógeno de 100 mL/min (6 L/h) durante 1 h/L de solución. A continuación, se satura con un caudal de gas H_2S de 200 mL/min (12 L/h) durante 1 h/L de solución y se asegura el mantenimiento de la saturación durante todo el tiempo que dura el ensayo (720 h, si no rompe antes) mediante burbujeo con H_2S a razón de 10 mL/min (0,6 L/h) (9 y 10).

3.1.5. Evaluación

El ensayo se da por terminado cuando, tras 720 h de estar la probeta cargada al porcentaje del R_e preestablecido e inmersa en la solución comentada, o bien a tiempo menor si la probeta se rompe antes (7). El tiempo de rotura se detecta mediante microsensores de contacto a los anillos con limitación de carrera conectados al módulo de recuento y fijación del tiempo.

3.2. Dañado por corrosión intergranular (IGC)

La metodología experimental que aplicamos para evaluar el dañado por corrosión intergranular (IGC) en los diferentes medios agresivos comentados en la introducción es la contemplada en el documento normalizado A262 (11) de la ASTM. El material recibido ha sido sometido a un tratamiento térmico de solubilización ($T = 1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$) y se sensibiliza a $T = 675\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 h. Destacando lo siguiente:

3.2.1. Susceptibilidad al ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Las dos probetas prismáticas obtenidas a 180° una de la otra se someten, durante 1,5 min, al ataque electrolítico en una disolución de ácido oxálico al 10 % en masa con una densidad de corriente de 1 A/cm^2 (norma ASTM A262-A (11)).

3.2.2. Susceptibilidad al sulfato de hierro-50 % ácido sulfúrico [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -50 % H_2SO_4]. Ensayo Streicher (12)

Las dos probetas prismáticas, obtenidas a 180° una de la otra, se someten durante 120 h a ataque electrolítico en una disolución $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -50 % H_2SO_4 en ebullición (norma ASTM A 262-B (11)).

3.2.3. Susceptibilidad al ácido nítrico (HNO_3). Ensayo Huey

Las dos probetas prismáticas, obtenidas a 180° una de la otra, se someten durante 5 intervalos de 48 h cada uno a ataque químico con HNO_3 en ebullición (norma ASTM A262-C (11)).

3.2.4. Susceptibilidad al sulfato de cobre-16 % ácido sulfúrico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -16 % H_2SO_4). Ensayo Monypenny-Strauss

Las dos probetas prismáticas, obtenidas a 180° una de la otra, se someten durante 24 h a ataque químico en una disolución $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -16 % H_2SO_4 en ebullición y después se dobla a 180° con un diámetro de mandril igual al espesor de la probeta (norma ASTM A262-E (11)).

3.2.5. Susceptibilidad al sulfato de cobre-50 % ácido sulfúrico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -50 % H_2SO_4)

Las dos probetas prismáticas, obtenidas a 180° una de la otra, se someten durante 120 h a ataque químico en una disolución $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -50 % H_2SO_4 en ebullición (norma ASTM A262-F (11)).

4. RESULTADOS

4.1. Corrosión bajo tensión en medio sulfhídrico (SSC)

Ninguna de las probetas del material ensayadas en estado de recepción es susceptible a la corrosión bajo tensión en medio sulfhídrico, puesto que ni rompen durante el ensayo ni presentan grietas después de estar inmersas durante 720 h en la solución de ensayo sometidas a una carga de tracción del 80, 85, 90 y 95 % del límite elástico (282, 299, 317 y 334 MPa, respectivamente). Como valor del límite elástico, R_e , se ha tomado la media de los valores de R_e (real) obtenidos, es decir, $R_e = 352\text{ MPa}$.

De las probetas del material ensayadas en estado sensibilizado, las sometidas a una carga de tracción $\sigma \leq 90\% R_e$ se comportan de manera similar a las probetas ensayadas en estado de partida, es decir, no son susceptibles al SSC. Sin embargo, las dos probetas cargadas al 95 % de la tensión de límite elástico son susceptibles a la corrosión bajo tensión en medio sulfhídrico al presentar grietas en la dirección perpendicular al eje de tracción (Fig. 3).

4.2. Dañado por corrosión intergranular (IGC)

4.2.1. Susceptibilidad al ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

La observación microscópica muestra una microestructura consistente en granos de austenita y partículas aisladas de carburos en límite de grano (Fig. 4).

4.2.2. Susceptibilidad al sulfato de hierro-50 % ácido sulfúrico [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -50 % H_2SO_4]. Ensayo Streicher

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla III.

4.2.3. Susceptibilidad al ácido nítrico (HNO_3). Ensayo Huey

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV.

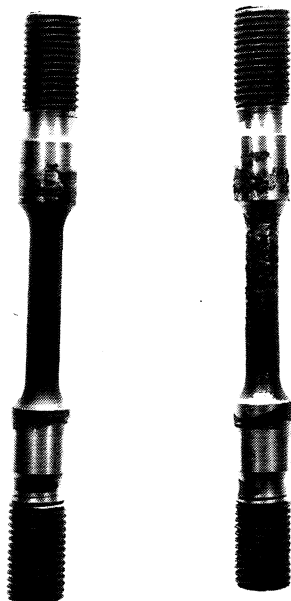


FIG. 3.— Probetas SSC agrietadas. $\sigma = 95 \% Re$.

FIG. 3.— SSC. Cracking samples. $\sigma = 95 \% Re$.

4.2.4. Susceptibilidad al sulfato de cobre-16 % ácido sulfúrico ($CuSO_4 \cdot 5H_2O - 16\% H_2SO_4$). Ensayo Monypenny-Strauss

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla V y figura 5.

4.2.5. Susceptibilidad al sulfato de cobre-50 % ácido sulfúrico ($CuSO_4 \cdot 5H_2O - 50\% H_2SO_4$)

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla VI.

5. CONCLUSIONES

5.1. Corrosión bajo tensión en medio sulfhídrico (SSC)

- El material, tras un tratamiento de solubilización (estado de recepción), no es susceptible al SSC

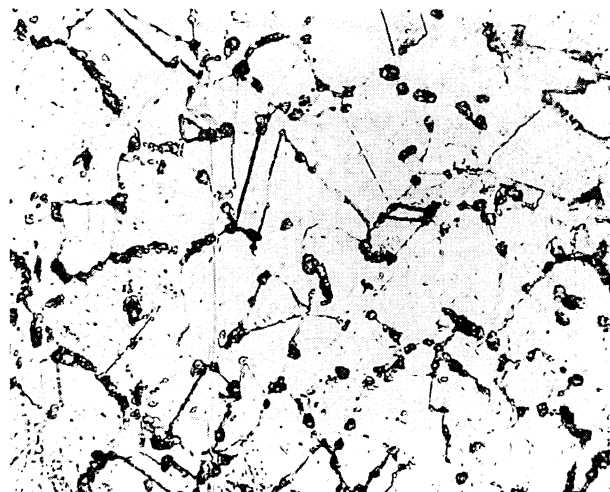


FIG. 4.— Estructura dual. ($\times 500$).

FIG. 4.— Dual structure. ($\times 500$).

cuando se somete en tracción a cargas inferiores al 95 % de la tensión de límite elástico.

- El material en estado sensibilizado no es susceptible al SSC para una carga de tracción inferior al 90 % de la tensión de límite elástico.
- El material en estado sensibilizado es susceptible al SSC para una carga de tracción del 95 % de la tensión de límite elástico, manifestándose esta susceptibilidad por la presencia de grietas perpendiculares al eje de tracción.

5.2. Dañado por corrosión intergranular (IGC)

- El material se considera adecuado al ataque por ácido oxálico.
- El material presenta una velocidad de corrosión total media en un ensayo Streicher $i_c = 0,58$ mdd.
- El material presenta una velocidad de corrosión total media en un ensayo Huey de $i_c = 0,73$ mdd.
- El material no es susceptible al ensayo Monypenny-Strauss.

TABLA III.— Parámetros de comportamiento por $Fe_2(SO_4)_3 - 50\% H_2SO_4$. Ensayo Streicher

TABLE III.— Behaviour parameters by $Fe_2(SO_4)_3 - 50\% H_2SO_4$. Streicher test

Probetas	Parámetros de comportamiento				
	Área total expuesta (cm ²)	Pérdida de peso total (g) ($t = 120$ h)	Tasas de corrosión		
			mm \times mes	mm \times año	mdd
622 A-1	19,94	0,8683	0,335	4,02	0,882
622 A-2	19,57	0,2666	0,105	1,26	0,276

TABLA IV.– Parámetros de comportamiento por HNO₃. Ensayo Huey

TABLE IV.– Behaviour parameters by HNO₃. Huey Test

Probetas	Área total expuesta (cm ²)	Tasas de corrosión (por periodos o ciclos)														
		1º			2º			3º			4º			5º		
		mm x mes	mm x año	mdd	mm x mes	mm x año	mdd	mm x mes	mm x año	mdd	mm x mes	mm x año	mdd	mm x mes	mm x año	mdd
622 A-1	34,87	0,0289	0,347	0,0760	0,356	0,427	0,0936	0,0575	0,690	0,151	0,0836	1,0032	0,220	0,129	1,548	0,339
622 A-2	34,12	0,0213	0,256	0,0560	0,0251	0,301	0,0660	0,0414	0,497	0,109	0,0601	0,721	0,158	0,0704	0,845	0,185

TABLA V.– Parámetros de comportamiento por CuSO₄·5H₂O - 16 % H₂SO₄. Ensayo Monypenny-Strauss

TABLE V.– Behaviour parameters by CuSO₄·5H₂O - 16 % H₂SO₄. Monypenny-Strauss Test

Probetas	Dimensiones			Área total expuesta (cm ²)	Doblado a 180°
	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Espesor (mm)		(φ Mandril = espesor probeta)
622 A-1	77,3	26,8	5,2	52,26	Satisfactorio (Figura 5)
622 A-2	77,2	26,9	5,1	52,15	Satisfactorio (Figura 5)

– El material presenta una velocidad de corrosión total media de $i_c = 0,52$ mdd en medio CuSO₄·5H₂O-50 % H₂SO₄.

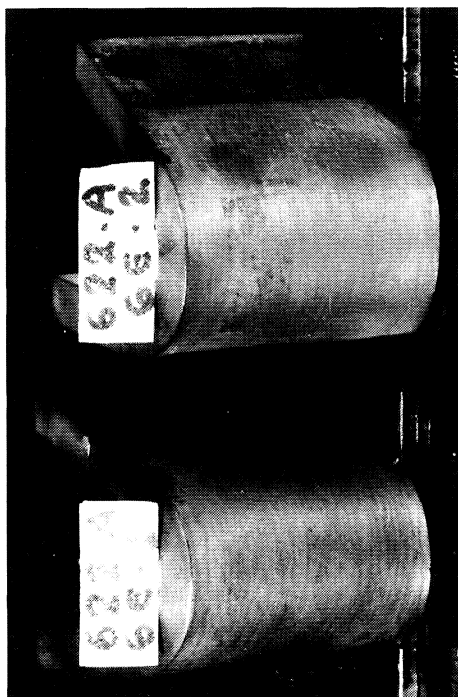


FIG. 5.— Ensayo Monypenny Strauss. Satisfactorio.

Fig. 5.— Monypenny-Strauss Test. Satisfactory.

REFERENCIAS

- (1) GUTIÉRREZ, S., VALEA, A. y GONZALEZ, M.L. Estudio de la susceptibilidad al agrietamiento por HIC en materiales metálicos del tipo API 5L Gr X5L, X60 y X65. XXIII Bial de la RSEQ. Salamanca (España). 1990.
- (2) GUTIÉRREZ, S. y VALEA, A. Estudio de la susceptibilidad al agrietamiento por SSC en materiales metálicos del tipo API 5L Gr X60 y X65. XXIV Bial de la RSEQ. Málaga (España). 1992.
- (3) GUTIÉRREZ, S. Evaluación del comportamiento de materiales metálicos sometidos a ambientes de H₂S en condiciones estáticas y dinámicas. X Cong. Nac. de Ing. Mecánica. Madrid (España). 1992
- (4) GUTIÉRREZ, S., SAN JUAN, J.M. y VALEA, A. Estudio de la influencia del pH sobre el dañado por HIC en aceros C-Mn microaleados con V y Nb. XXVI Bial de la RSEQ. Cádiz (España). 1997.
- (5) ASTM A312-95a. Standard Specification for Seamless and Welded Austenitic Stainless Steel Pipes. ASTM. Vol. 01.01. pp 174-182. West Conshohocken. (PA, EE.UU.) 1997.
- (6) ASTM E112-96. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM. Vol. 03.01. pp 227-249. West Conshohocken. (PA, EE.UU.) 1997.
- (7) NACE TM.01.77-90. Standard Test Method. Laboratory Testing of Metals for Resistance to SSC in H₂S Environment. NACE. Aprobado Jul. 1977. Revisado Ene. 1986. Revisado Mar. 1990. Revisado 1996, Dic 23. Houston (TX, EE.UU.) 1990.
- (8) ASTM D1193-77 (Reaprobado 1983). Standard Specification for Reagent Water. ASTM Standards for Corrosion

TABLA VI.- Parámetros de comportamiento por $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 50\% \text{H}_2\text{SO}_4$

TABLE VI.- Behaviour parameters by $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 50\% \text{H}_2\text{SO}_4$

Probetas	Área total expuesta (cm ²)	Pérdida de peso total (t = 120 h) (g)	Tasas de corrosión		
			mm x mes	mm x año	mdd
622 A-1	19,95	0,6155	0,237	2,844	0,623
622 A-2	19,53	0,4077	0,161	1,932	0,423

Testing of Metals. pp 134-136. ASTM. Filadelfia (PA, EE.UU.) 1990.

(9) GUTIÉRREZ, S., SAN JUAN, J.M. y VALEA, A. Estudio del comportamiento a fractura de chapas de acero inoxidable austenítico, tipo AISI 347, cuando se las somete a SSC en ambientes agresivos de H₂S. XXV Bienal de la RSEQ. Vitoria (España) 1994.

(10) GUTIÉRREZ, S. *Rev. Metal. Cenim.* 29. (1), 1993: 3-12.

(11) ASTM A262-93a. Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. ASTM. Volume 01.03. pp 42-57. West Conshohocken. (PA, EE.UU.) 1997.

(12) STREICHER, M.A. Theory and Application of Evaluation Tests for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels and Related Alloys-Problems and Opportunities. ASTM/STP 656. R.F. Steigerwald ed. pp 3-84. ASTM. 1988.