

Resum

Els acers inoxidable de microestructura dúplex austeno-ferrítica són cada dia més utilitzats en múltiples sectors com alternativa als acers inoxidable austenítics convencionals. La seva microestructura bifàsica els proporciona unes propietats mecàniques i de resistència a la corrosió que ambdues fases per separat no poden assolir. L'aplicació més comú és com a productes plans (planxes, xapes, bandes) obtinguts per laminació. Durant el procés de fabricació industrial es realitzen tractaments tèrmics de recuit posteriors a l'etapa de laminació per tal d'aconseguir recuperar la ductilitat del material. La temperatura a la que es duen a terme, resulta ser un dels paràmetres més crítics ja que petites variacions poden provocar la formació de precipitats o fases intermetàl·liques que fragilitzen i redueixen la resistència a la corrosió de l'acer.

En aquest projecte s'han realitzat recuits en un rang de temperatures just per sota al que s'utilitza actualment en la indústria. Per tal d'estudiar l'efecte que suposa aquesta variació sobre la microestructura i la resistència a la corrosió s'ha aplicat la norma ASTM A923-03 i s'han dut a terme assaigs electroquímics per la determinació de la velocitat de corrosió i el potencial de picadura. Les mostres estudiades han estat observades mitjançant microscopia òptica i microscopia electrònica d'escombratge.

En tots els tractaments tèrmics de recuit estudiats (850-975 °C) s'ha observat la formació de fase sigma. La quantitat que se'n forma va disminuint a mesura que s'augmenta la temperatura. El percentatge més elevat s'obté per recuits entre 850-875 °C, condicions en les que s'observa una velocitat de corrosió més elevada i uns valors del potencial de picadura molt per sota dels mesurats a 975 °C. Analitzant les superfícies corroïdes es posa de manifest que les picadures apareixen en la austenita secundària provinent de la descomposició de la ferrita que ha tingut lloc durant el recuit.





INDEX

RESUM _____	1
INDEX _____	3
1. INTRODUCCIÓ _____	5
1.1 Objectius del projecte	5
2. INTRODUCCIÓ _____	7
2.1 Acers inoxidable	7
2.1.1 Resistència a la corrosió	11
2.1.2 Corrosió per picadura	16
2.2 Acers inoxidable dúplex	21
2.2.1 Breu història	21
2.2.2 Aplicacions dels acers inoxidable dúplex	22
2.2.3 Efecte dels tractaments tèrmics	26
3. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL _____	33
3.1 Material	33
3.2 Tractaments tèrmics	34
3.3 Caracterització microestructural	34
3.3.1 Microscopia òptica (MO)	34
3.3.2 Microscopia electrònica de rastreig (SEM)	35
3.4 Avaluació de la corrosió	36
3.4.1 Norma ASTM A923-03	37
3.4.2 Tècniques electroquímiques	39



4. RESULTATS I DISCUSIONS	45
4.1 Material	45
4.2 Tractaments tèrmics	46
4.3 Avaluació de la corrosió	49
4.3.1 Norma ASTM A923-03	50
4.3.2 Tècniques electroquímiques	55
4.3.2.1 Corrosió generalitzada al potencial de corrosió.....	55
4.3.2.1 Comportament enfront l'atac localitzat.....	61
CONCLUSIONS	65
AGRAÏMENTS	67
BIBLIOGRAFIA	69



1. Introducció

1.1. Objectiu

Els acers inoxidable dúplex es caracteritzen pel seu alt contingut en crom, molibdè, nitrogen i níquel que els confereix una molt bona resistència a la corrosió. Tanmateix la presència d'aquest alt percentatge d'elements d'aliatge facilita l'aparició de precipitats i fases intermetàl·liques durant els tractaments tèrmics de recuit, en els processos de soldadura o en servei que poden modificar dràsticament el seu comportament.

En aquest projecte s'ha estudiat com petites variacions en el rang de temperatures utilitzat en l'etapa de recuit del procés industrial de fabricació d'aquest material poden modificar la microestructura i el seu comportament enfront la resistència a la corrosió. Per aquest motiu, s'ha aplicat la norma A923-03 específica per aquest tipus d'acers, a partir de la qual es pretén detectar la formació de terceres fases. Seguidament s'han dut a terme assaigs electroquímics per tal determinar la velocitat de corrosió i el potencial de picadura per cada tractament tèrmic estudiat. Finalment, les mostres assajades s'han observat mitjançant microscopia òptica i microscopia electrònica de rastreig amb la finalitat d'analitzar els canvis produïts en la microestructura i d'aquesta manera poder-ho relacionar amb la resistència a la corrosió que presenta l'acer en cada cas.





2. Estat de l'Art

2.1. Acers inoxidable

Segons la norma EN 10088, un acer inoxidable es defineix com aquell aliatge que conté crom en una proporció mínima del 10,5%. La combinació d'aquest amb altres elements d'aliatge determina la naturalesa i la proporció de les fases existents en l'acer. Així, la presència de crom, silici i molibdè afavoreix l'estabilitat de la fase ferrítica, elements al·fàgens, mentre que el níquel, manganès, coure i elements intersticials, com el carboni i nitrogen, contribueixen a reduir el domini de la ferrita i a estabilitzar l'austenita, elements gammàgens.

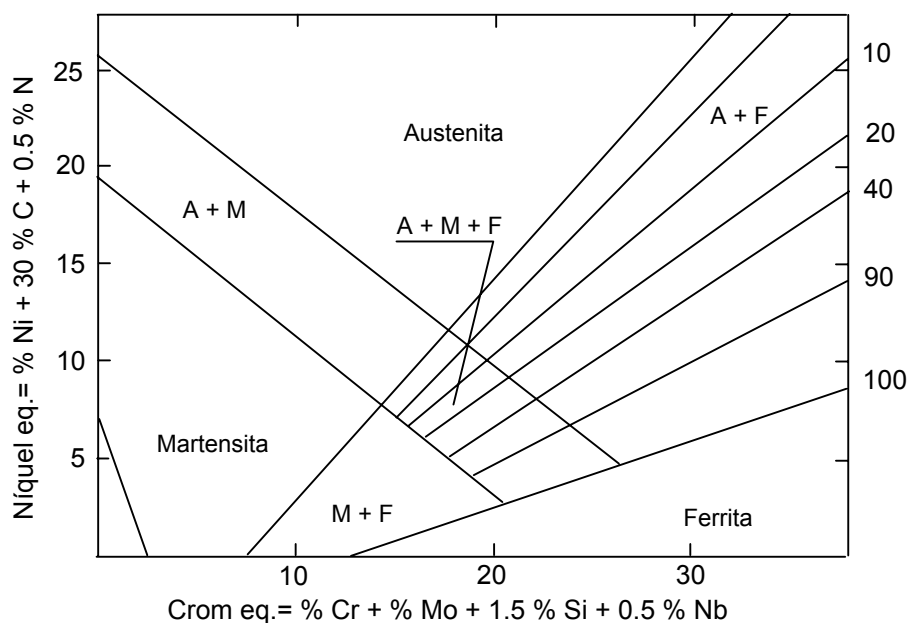


Figura 1. Representació esquemàtica del diagrama de Schaeffler

S'han proposat diferents diagrames per tal de poder predir els dominis d'estabilitat i coexistència entre fases. Un dels més utilitzats és el diagrama de Schaeffler, figura 1, desenvolupat per determinar la microestructura en els cordons de soldadura amb



elèctrodes revestits en funció del contingut en equivalents de crom i níquel. Però se'n coneixen d'altres com el realitzat per De Long en el què es considera la contribució del nitrogen o el de Pryce and Andrews que té en compte el procés de laminació.

Dels diagrames anteriorment mencionats se n'extreu que segons la microestructura existeixen quatre grans famílies d'acers inoxidables: austenítics, ferrítics, martensítics i dúplex (austeno-ferrítics). A continuació s'exposen els aspectes més rellevants pel què fa referència a la composició química i les propietats mecàniques de cadascun d'ells.

Acers inoxidables austenítics

Són essencialment aliatges terciaris de ferro-crom-níquel, amb un contingut de crom entre un 16-25%, i de níquel des d'un 7 a un 20%, taula 1. La presència d'aquest últim element en la microestructura estabilitza la fase austenítica, FCC (cúbica centrada en les cares) a temperatura ambient. A diferència dels acers inoxidables ferrítics o martensítics, no són ferromagnètics.

Aquests acers es caracteritzen per la seva elevada ductilitat, inclús a temperatures baixes, i bona conformabilitat. Les seves propietats mecàniques milloren variant la composició química i/o el grau de deformació en fred de manera que poden obtenir-se valors de resistència pròxims als 1500 MPa. En general, mostren una elevada tenacitat a l'impacte a baixes temperatures, ja que no presenten temperatura de transició fràgil-dúctil.

Els acers inoxidables austenítics, taula 2, tenen una resistència a la tracció superior als acers inoxidables ferrítics, mentre que el límit elàstic és lleugerament inferior i els valors de duresa són similars.

Acers inoxidables ferrítics

Són aliatges ferro-crom-carboni amb petites addicions d'altres elements. Els continguts de carboni són baixos i oscil·len entre el 0,025% i el 0,12%, ja que aquest element és un gran estabilitzador de l'austenita. Per contra, el crom es troba en percentatges molt més elevats entre un 11-28%, taula 1. La presència d'altres elements d'aliatge permet millorar en part les propietats mecàniques. Així, l'addició de petites quantitats d'alumini milloren la tenacitat, el sofre i el magnesi la maquinabilitat, mentre que el molibdè i el titani milloren la resistència a la corrosió.

Els acers inoxidables ferrítics presenten una estructura BCC (cúbica centrada en les cos) a qualsevol temperatura de manera que no és possible millorar les propietats



mecàniques mitjançant tractaments tèrmics. Així doncs, si per exemple es vol augmentar el límit elàstic, es necessari sotmetre l'acer a un treball en fred.

Els acers inoxidable ferrítics, taula 2, tenen un límit elàstic entre 275-550 MPa, amb una resistència a la tracció de 415-650 MPa. Tanmateix, la limitada duresa, 88-95HRB, restringeix l'ús d'aquests acers a làmines o tubs lleugers.

Acers inoxidable martensítics

Els acers inoxidable martensítics són essencialment aliatges de ferro-crom amb un contingut del segon element que oscil·la entre el 12-18%, el percentatge de carboni normalment varia entre un 0,1-0,5% arribant a ser de l'1% en alguns casos, mentre que el de níquel en cap cas supera el 2,5%, taula 1. Amb aquesta composició química i després d'un tractament tèrmic d'austenització i tremp, s'obté una estructura martensítica. Tan sols en aquells casos en els què els continguts de crom (18%) i de carboni (1%) són més elevats es desenvolupa una microestructura on coexisteixen martensita i carburs.

Les aplicacions més habituals d'aquests materials treuen profit de les propietats mecàniques que presenten: els aliatges amb percentatges relativament baixos en carboni, amb una resistència mecànica de l'ordre de 700-900 MPa i un límit elàstic proper als 500 MPa s'utilitzen per la fabricació de cargols, ganivets, radis de bicicleta,... Continguts superiors en carboni proporcionen, després d'un tractament tèrmic adient, una major duresa, de resistència mecànica (950 MPa) i de límit elàstic (550 MPa), de manera que són molt utilitzats per la fabricació d'engranatges, eixos, instrumental quirúrgic,...

Acers inoxidable dúplex

Són aliatges base ferro amb crom, molibdè i amb suficient contingut d'elements gammàgens, níquel i nitrogen, taula 1, per aconseguir una microestructura bifàsica austenoferrítica amb percentatges de ferrita entre 30-70%. Aquest tipus de microestructura confereix a aquests acers unes propietats que ambdues fases per separat no poden assolir.

El fet que la ferrita constitueixi la fase matriu fa que presentin un elevat límit elàstic el qual pràcticament duplica al dels austenítics convencionals almenys fins a temperatures



de 100°C. La resistència màxima a fractura també és elevada, mentre que la ductilitat pren valors intermedis, taula 2.

A part de la seva elevada resistència mecànica, els dúplex posseeixen una excel·lent tenacitat de fractura i per tan les estructures fabricades amb aquests aliatges es comporten d'una forma menys problemàtica que les dissenyades en acers ferrítics. Els valors d'aquest paràmetre venen determinats per la relació de fases α/γ : la fase austenítica és molt tenaç, mentre que la fase ferrítica és més fràgil. En l'estat de recuit, els dúplex estàndard mostren una tenacitat de fractura molt elevada, amb valors de J_{ic} d'entre 200 i 800 KJ/m².

Tipus acers			Composició química					
	EN	AISI	C	Cr	Ni	Mo	N	Altres
Austenífics	1.4301	304	<0,07	18,5	9	-	-	-
	1.4401	316	<0,07	17	10,5	2,1	-	-
	1.4404	316L	<0,03	17	11,5	2,1	-	-
	1.4438	317L	<0,03	18,5	14	3,2	-	-
Ferrítics	1.4512	409	0,12	16-18	-	1,0	-	-
	1.4016	430	0,08	10,5-11,75	<0,5	1,0	-	-
Dúplex	1.4362	S32304	<0,03	23	4	-	0,10	-
	1.4410	S32750	<0,03	25	7	3,5	0,25	-
	1.4462	S32205	<0,03	22,5	6	3,3	0,18	-
	1.4501	S32760	<0,03	25	7	3,5	0,22	Cu=0,6, W=0,6

Taula 1. Composició química de diferents acers inoxidable.

	Ferrític	Austenític	Martensític	Dúplex
Resistència a la tracció (MPa)	415-650	490-860	480-1000	680-900
Límit elàstic (MPa)	275-550	205-575	275-860	410-900
Elongació (en 50 mm)	10-25	30-60	14-30	10-48
Duresa	HB	180-200	201-217	217
	HRB / HRC(*)	88-95	92-95	96
				28-31*

Taula 2. Propietats mecàniques de diferents acers inoxidable.



2.1.1 Resistència a la corrosió

Els acers inoxidable es caracteritzen bàsicament per la seva bona resistència a la corrosió degut a la formació d'una pel·lícula d'òxid de crom a la superfície quan el material s'exposa a ambients oxidants. Aquesta capacitat per passivar-se, juntament amb la facilitat en què l'esmentada pel·lícula es reconstrueix fan que l'acer inoxidable presenti una protecció permanent i per tant una major resistència a la corrosió que els acers al carboni.

La presència d'almenys un 10,5% de crom és suficient perquè la pel·lícula d'òxid impedeixi la corrosió produïda per l'aire ambient i l'acció d'agents corrosius dèbils. Per tal que l'acer pugui resistir l'atac d'elements externs més agressius, es necessari incrementar el percentatge de crom. Tanmateix, això succeeix fins a un cert límit a partir del qual la resistència a la corrosió no augmenta sinó s'addicionen altres elements d'aleació. A continuació, es descriu de forma resumida l'efecte d'alguns dels més utilitzats en els acers inoxidable.

- Molibdè

El molibdè és un element d'aliatge molt eficaç per millorar la resistència a la corrosió per picadura i per aireació diferencial en medis amb contingut de clorurs. Així per exemple, quan el percentatge de crom és almenys d'un 18%, l'addició de molibdè és tres vegades més efectiu que un increment de crom en la microestructura. L'efecte beneficiós del molibdè podria estar relacionat amb la formació d'un òxid de molibdè (Mo^{+6}) en la pel·lícula passiva que bloqueja la penetració dels ions clorur. Tanmateix, aquest element al·fàgen, també incrementa la tendència de l'acer inoxidable a formar fases intermetàl·liques que perjudiquen seriosament les propietats mecàniques i la resistència a la corrosió; conseqüentment, no se solen utilitzar continguts superiors al 4%.

- Nitrogen

El nitrogen incrementa la resistència a la corrosió per picadura i per aireació diferencial dels acers inoxidable ja que canvia les propietats electròniques de l'aliatge i d'aquesta manera el seu comportament electroquímic. A part de ser un element molt efectiu a l'hora d'augmentar la resistència i duresa de l'acer, també retarda la formació de fases intermetàl·liques.



- Níquel

El níquel és un estabilitzador de l'austenita, això significa que l'addició d'aquest element en aliatges base ferro, fomenta un canvi de l'estructura cristal·lina de BCC a FCC. L'addició de níquel en la microestructura retarda la formació de les fases intermetàl·liques, tot i que no és tan efectiu com en el nitrogen.

El seu paper en la formació de la capa passiva encara no és del tot clara, tot i així, es considera que el níquel afavoreix la repassivació de l'acer en medis agressius.

- Coure

Si el contingut de coure és superior al 0,5% s'aconsegueix disminuir la dissolució activa de l'aliatge, incrementant-se, d'aquesta manera, la seva resistència en medis àcids, inclús a ebullició, al mateix temps que causa un efecte molt beneficiós a la cinètica de repassivació de picadures.

S'ha comprovat experimentalment que la concentració necessària per tal que el coure sigui efectiu depèn de la proporció de crom present en l'acer. Tanmateix la seva utilització està sent molt discutida ja que afavoreix la formació de precipitats els quals fragilitzen el material i poden convertir-se en llocs privilegiats per la iniciació de les picadures.

- Wolframi

L'addició d'aquest element d'aliatge millora la resistència a la corrosió per picadura ja que permet incrementar el rang de potencials en el què el metall es manté passiu. En solucions neutres amb presència de clorurs, els òxids de wolframi (WO_3) interactuen amb altres òxids augmentant l'estabilitat de l'enllaç de la capa protectora amb el metall base. Tot i així el seu ús és limitat ja que el wolframi afavoreix la formació de fases intermetàl·liques en un rang de temperatures entre 700-1000 °C.

En funció de la composició química que presenti l'acer, el comportament enfront de la corrosió serà diferent. A continuació es descriu de forma resumida els trets més destacats per cada família d'acers.



Acers inoxidables austenítics

Els acers inoxidables austenítics són sensibles a la corrosió intergranular en tractaments tèrmics llargs o durant la soldadura degut a la precipitació de carburs de crom en el límit de gra que deixen al descobert zones adjacents amb deficiència de crom. Per tal de disminuir aquest efecte es redueix el percentatge de carboni fins a valors inferiors al 0,03% o s'addicionen elements d'aliatge com el titani o el niobi que formen carburs més estables que els de crom.

Per augmentar la resistència a la corrosió s'incrementa el contingut de molibdè, així per exemple, amb presència de nitrogen es possible obtenir un acer austenític amb un 6 % de molibdè que millora la resistència a la corrosió d'aquest tipus d'acers en medis rics en clorurs.

Els acers austenítics més comunament utilitzats, EN 1.4301 i EN 1.4401, són especialment sensibles a la corrosió sota tensió, tan sols aquells aliatges amb un elevat percentatge de níquel i molibdè presenten un bon comportament a aquest tipus de corrosió i s'utilitzen en moltes aplicacions d'enginyeria.

Acers inoxidables ferrítics

Els acers inoxidables ferrítics presenten millors propietats de resistència a la corrosió que els martensítics, però inferiors als acers inoxidables austenítics. Tot i així, degut a l'elevat contingut en crom, ofereixen un millor comportament en medis altament corrosius de tal manera que en alguns casos són pràcticament immunes a la corrosió sota tensió.

L'estructura ferrítica d'aquests acers introdueix algunes complicacions metal·lúrgiques que deterioren el seu comportament enfront a la corrosió, per exemple, la fragilització a 475°C, la formació de fase sigma, carburs i carbonitrurs, afavoreixen els processos de corrosió localitzada.

Acers inoxidables martensítics

Tal i com s'ha comentat anteriorment per tal d'obtenir un acer martensític cal un baix percentatge de crom, element al·fàgen, per aconseguir que l'austenita formada a elevades temperatures es transformi a martensita després del tremp. Aquest baix nivell de crom limita la resistència a la corrosió d'aquest tipus d'acers, que presenten un pitjor



comportament que els acers austenítics i que la majoria d'acers ferrítics. En els darrers anys, les addicions de nitrogen, níquel, molibdè i la reducció del percentatge de carboni ha permès millorar tant la tenacitat com la resistència a la corrosió.

Acers inoxidable dúplex

Els acers inoxidable dúplex s'han dissenyat per treballar en condicions en les què el material està exposat a medis que contenen ions clorur, fluorur i/o compostos de sofre, combinat moltes vegades, amb elevades temperatures. Per aquest motiu a part del crom els altres elements d'aliatge com el molibdè, níquel, nitrogen i coure juguen un paper important en la resistència a la corrosió. En comparació amb els acers austenítics convencionals, presenten un millor comportament a la corrosió sota tensió i per picadura. Aquest fet, combinat amb les propietats mecàniques que presenten, fa que cada cop més els acers dúplex tinguin més aplicabilitat.

La corrosió d'un metall en un medi aquós és un fenomen electroquímic, que es pot descomposar en dues reaccions elementals: l'oxidació del metall a ions metàl·lics en els ànodes, i la reducció d'alguna substància del medi ambient en contacte amb el material metàl·lic en els càtodes. En absència d'influència externa, i en virtut del principi d'electroneutralitat, en l'equilibri, la intensitat del procés anòdic, i_a , i del procés catòdic, i_c , són iguals, i iguals també (equació 1) a la intensitat de corrosió, i_{corr} .

$$i_a = i_c = i_{corr} \quad (\text{eq 1})$$

$$i = i_a + i_c = 0 \quad (\text{eq 2})$$

Aquesta intensitat de corrosió, és igual a 0 (equació 2) en l'equilibri. Però, en canvi, si se li aplica una polarització, la intensitat varia, de manera que aquesta magnitud elèctrica pot ser usada com a mesura de la velocitat de corrosió. Dintre d'aquest equilibri elèctric el metall es corroeix a un potencial característic de la seva naturalesa i de la del medi anomenat: potencial de corrosió, E_{corr} .

En la caracterització i estudi d'un procés de corrosió se sol mesurar, degut a la seva importància d'ordre pràctic, la velocitat de corrosió. Existeixen diferents mètodes electroquímics utilitzats per a la seva obtenció. En aquest projecte es fa ús del mètode de Tafel que es basa en l'equació de Butler-Volmer (equació 3) segons la qual, a partir d'un potencial determinat, la mesura del corrent és la suma dels corrents de les reaccions anòdiques i catòdiques.



$$i_t = i_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \right]$$

Equació 3. Equació de Butler-Volmer (On α i β són constants i η és el sobrepotencial).

A potencials baixos, inferiors al E_{corr} , la resposta es deu bàsicament al procés catòdic mentre que, per potencials per sobre el E_{corr} predomina el procés anòdic. A partir d'una determinada regió, la densitat de corrent en ambdós casos és proporcional al potencial de manera que en la gràfica semilogarítmica apareixen dues línies rectes. A l'extrapolar les dues rectes s'obté el E_{corr} i la densitat de corrent, i_{corr} , que equival a la velocitat a la que té lloc el fenomen de corrosió generalitzada, figura 2.

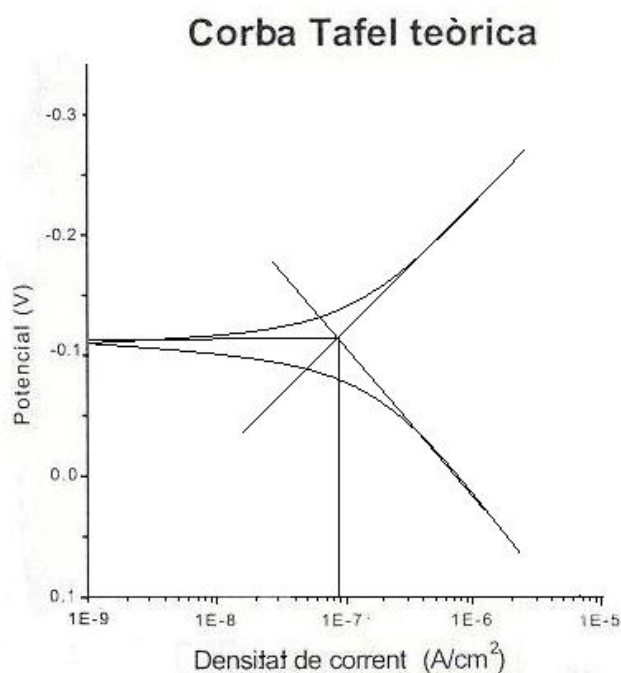


Figura 2. Representació esquemàtica teòrica obtinguda aplicant el mètode de Tafel.

Tot i així, de totes les formes de corrosió que es coneixen, les que més afecten als acers inoxidable, tan pel seu grau d'incidència com pel risc que suposen respecte a la



integritat dels equips, poden resumir-se en dos grans grups: corrosió localitzada (corrosió per picadura, corrosió per areació diferencial i corrosió intergranular) i corrosió sota tensió. En aquest projecte s'ha estudiat concretament la corrosió per picadura que és un dels tipus de corrosió amb més risc ja que per exemple constitueix entre el 6 i el 8 % de tots els danys enregistrats per corrosió en la indústria química.

2.1.2 Corrosió per picadura

En presència de determinats medis agressius, com per exemple els que contenen ions clorurs, es pot produir una ruptura localitzada de la capa passiva (3-5 nm) que permet la dissolució local del material. La velocitat d'atac en la picadura pot ser de 30,000 a un milió de vegades més gran que en la resta de la superfície, i de la mateixa manera, la densitat de corrent passa a ser de l'ordre 10^{-6} A/cm² en l'exterior a 0,1 a 10 A/cm² en l'interior de la picadura. En la major part dels casos la picadura es propaga en forma de forats semiesfèrics de fons llis i aspecte brillant. Això passa tant en el ferro amb contacte amb clorurs i sulfats, com en l'acer amb contacte amb clorurs. S'ha observat que en general, la solució dins la picadura presenta una concentració salina major que fora d'ella i el valor de pH és més baix que a l'exterior.

Per poder comparar la resistència a la corrosió per picadura dels diferents tipus d'acers s'utilitza com a criteri de selecció el paràmetre PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) que es defineix com:

$$\text{PREN} = \%Cr + 3.3(\%Mo) + 16 (\%N) \quad (\text{Eq. 1})$$

Tal i com es mostra en la taula 3 els acers inoxidable dúplex presenten un valor més alt de resistència a la corrosió per picadura que els austenífics convencionals.

	EN 1.4404	EN 1.4438	E.N.1.4462
PREN	24	30	>35

Taula 3. Valors de PREN per diferents tipus d'acers inoxidable.

Una altra forma generalment utilitzada per poder predir el comportament de l'acer per aquest tipus de corrosió és a partir dels diagrames CPT (Critical Pitting Temperatures).



En la figura 3 es pot observar com l'acer dúplex són resistents en medis amb una concentració més alta i per condicions de temperatura més elevada.

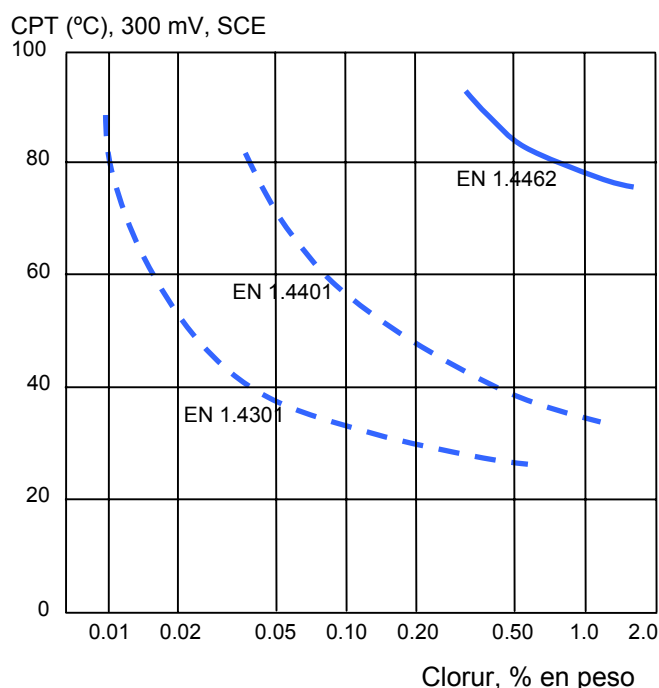


Figura 3. Diagrama CPT per diferents tipus d'acers inoxidable.

El mecanisme de formació de picadures, figura 4, s'origina per una dissolució local de la superfície del metall degut a la presència d'algun dany, rascada, o variacions a l'atzar de la composició de la solució corrosiva. En els seus inicis la picadura és inestable de manera que si els corrents de convecció impedeixen que s'acumulin ions que afavoreixen un atac local, ions hidrogen i clorurs, aquesta queda inactiva al cap de pocs minuts.

Un cop la picadura ja és estable, penetra en el material i comença a créixer en la direcció de la gravetat, mitjançant un procés autocatalític. La diferència de concentració d'oxigen entre l'interior de la picadura respecte a l'exterior facilita que aquesta avanci i a més provoca una acumulació de càrregues positives, provinents de la dissolució del metall, reacció 1. Per tal de mantenir l'electroneutralitat, els ions clorurs migren cap dins de la picadura formant-se clorurs metàl·lics els quals, com a resultat d'un procés d'hidròlisis,



provoquen la formació d'ions hidrogen que acidifiquen l'interior de la picadura i com a conseqüència van mantenint el procés de dissolució del metall, reacció 2.

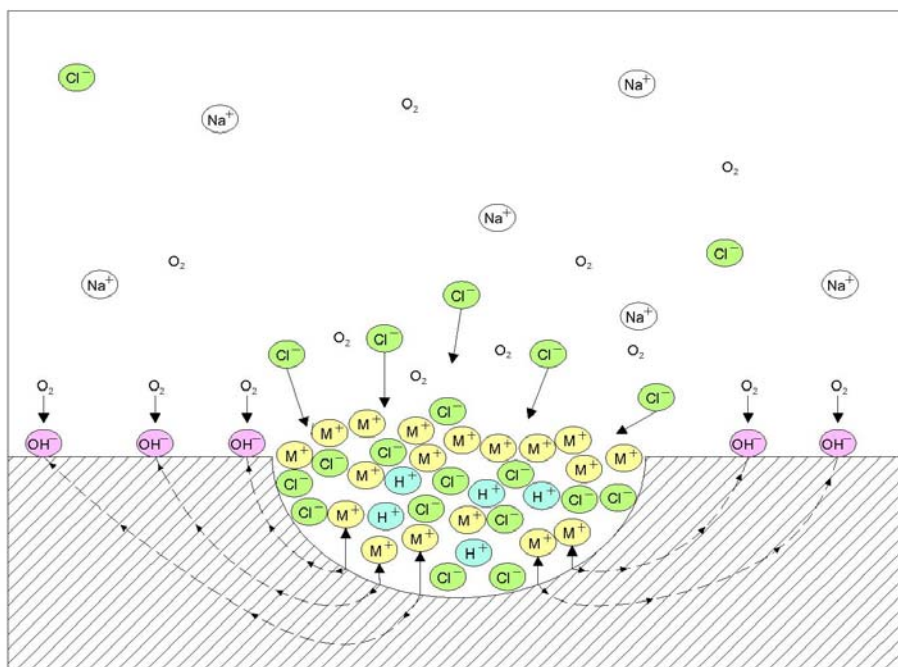


Figura 4. Representació esquemàtica de la reacció autocatalítica del procés de corrosió per picadura.

La gran majoria dels processos de corrosió, en especial els que tenen lloc a temperatura ambient o moderada es desenvolupen mitjançant unes reaccions electroquímiques en les que es produeix un intercanvi d'electrons entre ànode i càtode. Aquest fet permet la utilització de tècniques electroquímiques com a eina que ofereix la possibilitat d'estudiar



les reaccions presents en la superfície i la velocitat a la que transcorren. El gran avantatge d'aquestes tècniques és la seva sensibilitat pràcticament il·limitada degut a la gran quantitat d'electricitat que es necessita per dissoldre un equivalent químic.

La instrumentació electrònica permet accedir a una intensitat de l'ordre de 9-10 nA. Així per exemple, pel cas concret del ferro, una densitat de corrent de 10 nA/cm^2 actuant durant una hora, produeix una pèrdua de pes de $1.04 \cdot 10^{-5} \text{ mg}$. En canvi, per tal de poder utilitzar els procediments gravimètrics clàssics es necessita almenys variacions en el pes de l'ordre dels miligrams. Unes altres avantatges són: el temps relativament curt de mesura, la gran exactitud dels resultats i la possibilitat d'un control continu del sistema subjecte a corrosió. D'aquesta manera, per tal de conèixer la tendència que presenta un material vers la corrosió per picadura en un determinat medi, es determina experimentalment la corba de polarització anòdica.

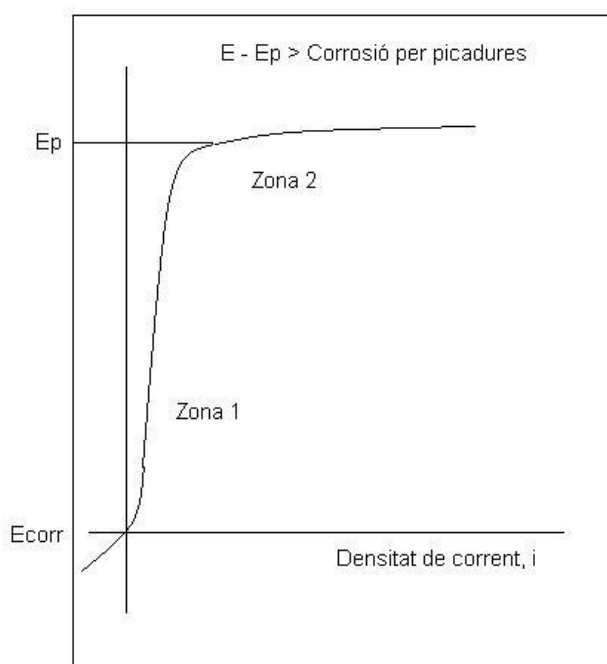


Figura 5. Representació esquemàtica de les diferents zones de la corba de polarització anòdica.

En la figura 5 es representa esquemàticament la resposta d'un material que presenta corrosió per picadura. Com es pot observar, existeix un rang de potencials en els que la densitat de corrent es manté constant, zona 1, que correspon a un estat on el material es



mostra passiu, és a dir, la capa d'òxid existent protegeix el metall de l'acció del medi corrosiu. En un determinat valor de potencial, E_p , comencen a nuclear-se les picadures les quals a mesura que van creixent, provoquen un augment de la densitat de corrent que circula pel metall, zona 2.

En la figura 6 es mostren corbes potenciodinàmiques corresponents a diferents acers inoxidable, com es pot veure clarament l'acer inoxidable dúplex presenta una resistència a la corrosió per picadures més elevada amb un potencial de picat molt superior al dels acers austenítics.

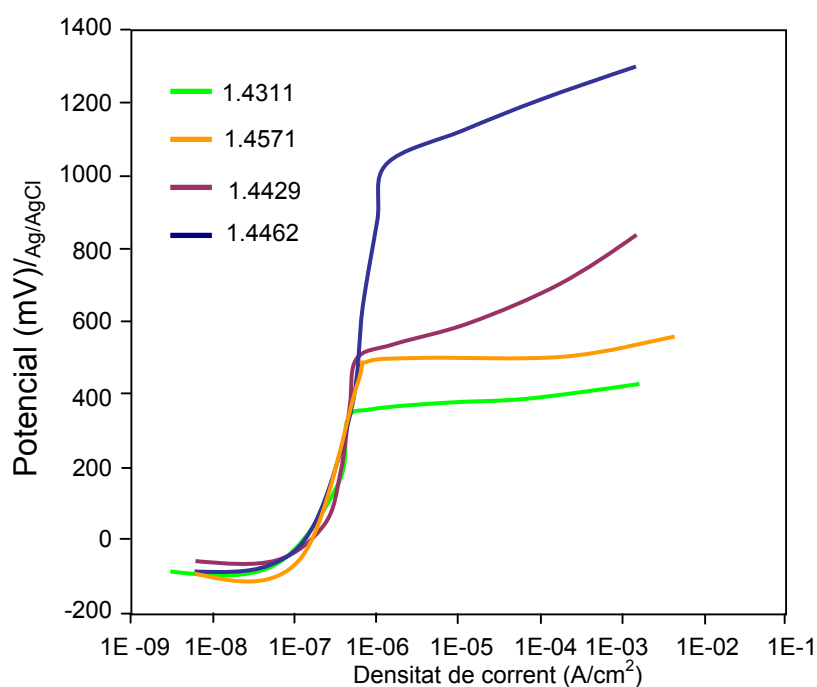


Figura 6. Corbes potenciodinàmiques comparatives entre diferents acers inoxidable.



2.2 Acers inoxidable dúplex

2.2.1 Breu història

La primera referència sobre acers inoxidable dúplex va aparèixer el 1927, quan Bain i Griffith van publicar els primers resultats d'estructures austeno-ferrítiques. A partir d'aquí, països com França, Alemanya, Suècia i EEUU van dedicar-se a estudiar aliatges d'aquesta naturalesa. La primera producció comercial es va produir a Avesta l'any 1929 amb una composició aproximada del 25% de crom i 5% de níquel. En anys posteriors, es van fabricar noves sèries amb l'addició de molibdè i coure que permetien millorar la resistència a la corrosió. Tot i així, el principal problema que limitava la utilització dels dúplex en aquell moment radicava en la seva composició, ja que si la relació entre equivalents de crom i níquel era molt elevada, durant la soldadura, es produïa una microestructura pràcticament ferrítica en la zona afectada pel calor (Heat Affected Zone, HAZ) amb el corresponent creixement de gra que debilitava notablement la resistència del material.

Entre els anys 60 i 70 dos factors van ajudar al desenvolupament dels dúplex. Per una banda, la manca de níquel va fer augmentar considerablement el preu dels inoxidable austenítics, de manera que es necessitava recorre a aliatges alternatius per aplicacions destinades bàsicament a l'extracció de petroli i a la creació de plataformes off-shore. Per l'altra banda, el desenvolupament de les tècniques de producció com el VOD (Vacuum Oxygen Decarburation) i el AOD (Argon Oxygen Decarburation) reduïen el contingut de carboni, sofre i oxigen al mateix temps que permetien controlar la composició química de l'acer i conseqüentment millorar la seva producció.

A partir d'aquest moment, l'efecte del nitrogen com element d'aliatge ha marcat l'evolució d'aquest tipus d'acer fins als nostres dies. Tant és així, que actualment es solen classificar en funció del percentatge en el què aquest element es trobi en la microestructura. D'aquesta manera, si el contingut de nitrogen és menor al 0,1% se'ls coneix com acers inoxidable dúplex de primera generació, mentre que si els valors oscil·len entre el 0,1–0,2 % o superior al 0,2% se'ls considera de segona i tercera generació respectivament.



2.2.2 Aplicacions dels acers inoxidables dúplex

En els darrers anys els acers inoxidables dúplex han mostrat un notable increment en les seves aplicacions. Això és degut principalment a una atractiva combinació de propietats mecàniques i de resistència a la corrosió que els presenta com a principal alternativa als acers inoxidables tradicionals. Seguidament es descriuen algunes de les aplicacions en diversos camps [1,2,3,4].

- Indústria química i petroquímica

Els acers inoxidables dúplex són usats àmpliament en les indústries químiques i petroquímiques. Per exemple, si considerem els materials utilitzats en els conductes pressuritzats, els acers inoxidables i els aliatges base níquel ocupen el 35% del mercat. Si subdividim aquesta part, el 6% és ocupat per l'aliatge E.N 1.4462, que supera la sèrie 300 dels acers inoxidables austenítics gràcies a la seva alta resistència a la corrosió i a la corrosió sota tensió en molts ambients; també té unes millors propietats a la tracció i només suposa un petit increment en el preu. En la gran part dels casos s'escull també per la fabricació de reactors, figura 7, intercanviadors de calor i tancs d'emmagatzemat de producció de detergents, on el material està exposat a ambients rics en amines i ions clorurs. Altres graus com són E.N 1.4362 i E.N 1.4410 s'utilitzen en condicions en les què el desgast i l'erosió actuen conjuntament amb medis corrosius amb presència d'àcids fosfòrics, sulfúrics, ions clorurs i fluorurs.

- Indústria del petroli i gas

L'ús d'aliatges dúplex per aplicacions offshore va començar a desenvolupar-se de forma predominant en les plataformes del mar del Nord. Les condicions corrosives severes en aquests indrets feia impossible l'ús d'acers al carbó i de determinats acers inoxidables.

Els acers dúplex s'utilitzen en equipaments de perforació, vàlvules de sortida, en instal·lacions de gas, canonades i equipament en general de línies de flux, a part de components mecànics com bombes, compressors, separadors, figura 8, i vàlvules, figura 9.





Figura 7. Reactor químic. Avesta Sheffield AB.



Figura 8. Separadors.



Figura 9. Vàlvules.

Degut a la seva alta resistència mecànica i la seva bona resistència a la corrosió, han esdevingut altament utilitzats en sistemes d'alta pressió i canonades, a més, faciliten el disseny de components més lleugers, ja que una secció menor de dúplex serà suficient



per suportar esforços que necessitarien una secció molt superior de qualsevol altre acer monofàsic. Aquesta característica és de gran importància en la construcció de plataformes petrolíferes.

- Indústria de la polpa i paper

L'acer inoxidable dúplex s'usa en la indústria del paper des de la dècada dels seixanta, tot i que van tardar diversos anys en aconseguir superar els avantatges que presentaven els acers austenítics, molt més apreciats fins al moment.



Figura 10. Lleixivador fabricat amb un acer dúplex 2205.

Els primers dúplex que es van utilitzar van ser del tipus E.N 1.4417 però molt aviat varen anar sent substituïts pel E.N 1.4462 el qual, degut al seu alt contingut en crom i baix en níquel, presenta per aquest tipus d'aplicacions una molt bona resistència a la corrosió fins el punt que pràcticament no es necessita realitzar manteniment durant un període de temps inferior als 6 anys, figura 10. Últimament en aquest sector, també s'està fent cada cop més ús de determinats graus d'acer superdúplex com per exemple E.N 1.4410.

- Transport marí

Des de principis dels anys seixanta, s'han estat utilitzant acers inoxidables austenítics pel transport de productes químics. A partir de la dècada dels vuitanta, els dúplex van



començar a representar una alternativa cada cop més a l'alça degut, sobretot, a la seva millor resistència mecànica i relació resistència/pes que permetia reduir el gruix de parets i, per tant, augmentar la capacitat d'emmagatzematge, figura 11. S'estima que l'estalvi en el pes per l'ús de dúplex enlloc dels graus austenífics és d'un 10%. Avui en dia, els contenidors fets d'acers dúplex carreguen des d'olis i lubricants fins a àcids i hidrocarburs.



Figura 11. Tancs d'acer inoxidable dúplex per a transport marí (E.N 1.4462).

Igualment també s'utilitzen acers dúplex com a components en altres aplicacions marines com poden ser: eixos d'hèlixs, les hèlixs mateixes i propulsors.

- Altres aplicacions

En la mineria s'usen els graus superdúplex com el E.N 1.4501, mentre que en l'indústria alimentària, en escalfadors, tancs d'aigua calenta o la indústria cervesera, se sol fer servir el grau E.N 1.4362 que té un cost menor.

En d'altres aplicacions l'acer dúplex s'utilitza com a material estructural en ponts i de reforç en les estructures de ciment per tal d'evitar la corrosió en determinades zones on la corrosió es desenvolupa d'una forma més clara: juntes, gups i columnes que han de suportar tensió al mateix temps que es troben en un medi corrosiu o en llocs costaners on la corrosió és més aguda.



2.2.3 Efecte dels tractaments tèrmics

Els acers inoxidable dúplex solidifiquen en el domini de la fase ferrítica la qual es transforma parcialment a austenita durant el refredament, figura 12. Així els tractaments tèrmics que es realitzen a temperatura elevada (1050-1300 °C) impliquen la redissolució de la fase austenítica i consegüentment un increment del percentatge de ferrita. Al mateix temps, es produeix una distribució dels elements d'aliatge de manera que la composició química de l'austenita i la ferrita s'homogeneïtza.

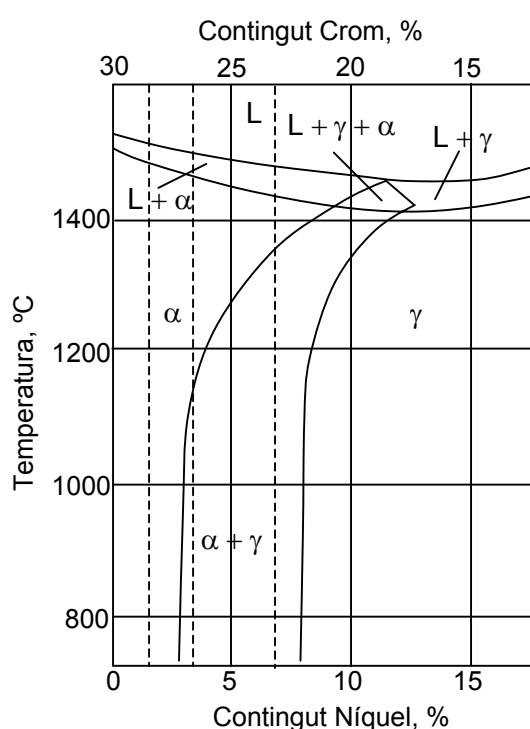


Figura 12. Pseudo-diagrama binari pel sistema Fe-Cr-Ni per un acer amb un percentatge de ferro del 70%.

L'aspecte més negatiu que limita les aplicacions dels acers inoxidable dúplex està relacionat amb la formació de fases intermetàl·liques a temperatures per sota de l'esmentat interval que deterioren les propietats mecàniques i de resistència a la corrosió. La gran majoria d'aquestes transformacions tenen lloc en la intercara ferrita/austenita o en la ferrita degut a diferents factors:



- La ferrita està enriquida en elements al·lofògens, especialment crom i molibdè, promotors de la formació de fases intermetàl·liques.
- Les velocitats de difusió dels elements de substitució, constituents majoritaris de les noves fases, són molt més elevades en la ferrita que en l'austenita, ja que l'estructura cristal·lina de la ferrita (bcc) és menys compacte.
- Les solubilitats d'alguns elements en la ferrita, com el carboni i nitrogen, disminueixen bruscament al baixar la temperatura, fet que augmenta la possibilitat que apareixi precipitació durant un tractament tèrmic.

Tenint en compte el diagrama temperatura-temps-precipitació (TTP) per aquest tipus d'acers, figura 13, resulta evident que petites variacions de temperatura poden implicar la formació i creixement de precipitats i/o fases intermetàl·liques. Poden formar-se en el metall fos, durant la laminació en calent, durant el refredament i bobinat de la banda laminada i també durant el recuit final de l'acer laminat en fred.

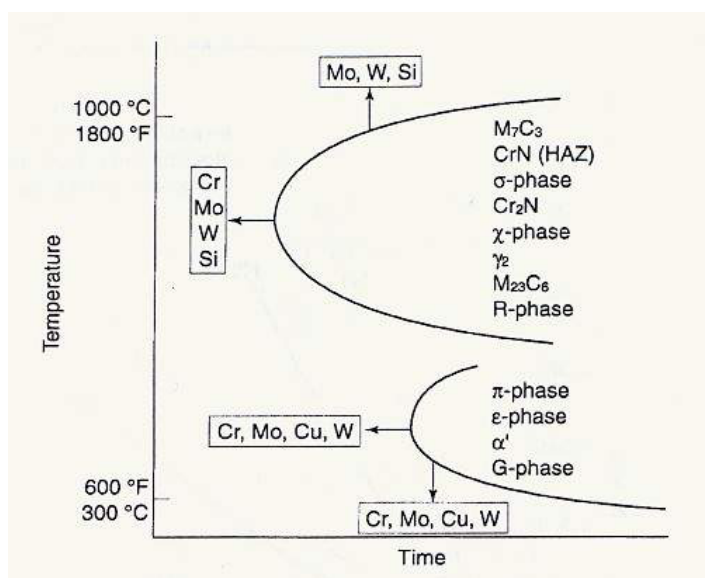


Figura 13. Diagrama TTP en el què es mostra l'efecte dels elements d'aliatge.

Com es pot observar, les fases intermetàl·liques les podem separar en dos grans grups, les que es formen a altes temperatures (M_7C_3 , CrN, fase σ , Cr_2N , fase χ , austenita secundària, $M_{23}C_6$ i la fase R) i a baixes temperatures (fase π , α' , fase ϵ i la fase G). Els elements d'aliatge influeixen en la formació d'aquestes fases reduint el temps necessari



per la seva aparició i determinant a la temperatura en la què tindrà lloc. Així, elements com el crom, molibdè i tungstè acceleren la precipitació en tots els casos mentre que el silici influeix tan sols en les fases intermetàl·liques formades a altes temperatures i el coure a temperatures més baixes. Per altra banda, el molibdè, silici i tungstè augmenten la temperatura a la què es formen les fases intermetàl·liques en canvi, el crom i el coure provoquen l'efecte contrari.

Si bé existeixen un gran nombre de fases intermetàl·liques, la fase sigma continua sent la que mereix més atenció en la pràctica industrial degut a què percentatges reduïts són suficients per provocar efectes fortament perjudicials en les propietats mecàniques i de resistència a la corrosió.

A continuació, es descriuen les fases intermetàl·liques que es formen a temperatures elevades i en especial la fase sigma ja que és la base del present treball d'investigació.

- Fase sigma

La fase sigma presenta una estructura cristal·lina tetragonal amb un paràmetre de xarxa de $a=0.879$ nm i $c=0.454$ nm, figura 14. És un fase intermetàl·lica dura, fràgil i no magnètica. Pot aparèixer en un rang molt ampli de temperatures ($\approx 750-1000^\circ\text{C}$) i és caracteritzada pel seu alt contingut en crom i molibdè i per la seva ràpida cinètica de formació. La seva presència en la microestructura provoca una dramàtica disminució de la tenacitat [5,6] i la resistència a la corrosió.[7,8,9,10]

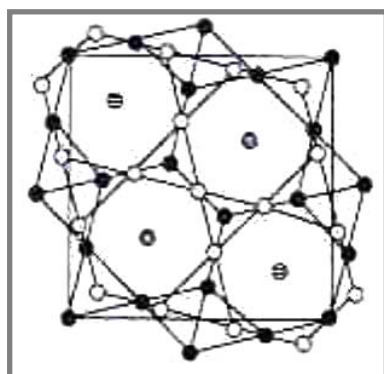


Figura 14. Estructura cristal·lina d'una cel·la unitat de fase sigma.

A la bibliografia^[11-17] diversos autors han tractat d'explicar els mecanismes de nucleació i creixement d'aquesta fase. Fins ara s'han proposat els següents:



a) Formació de fase sigma a partir de carburs [11,12,13,14]:

Es considera que la precipitació de carburs és anterior a la d'altres fases degut a l'elevada mobilitat del carboni a través de les intercares ferrita/austenita. Aquestes zones al mateix temps presenten un contingut molt alt d'elements d'aliatge fet que afavoreix la formació de carburs molt estables del tipus $M_{23}C_6$.

En la figura 15 es representa esquemàticament l'efecte de la presència de carburs en la precipitació de la fase sigma.

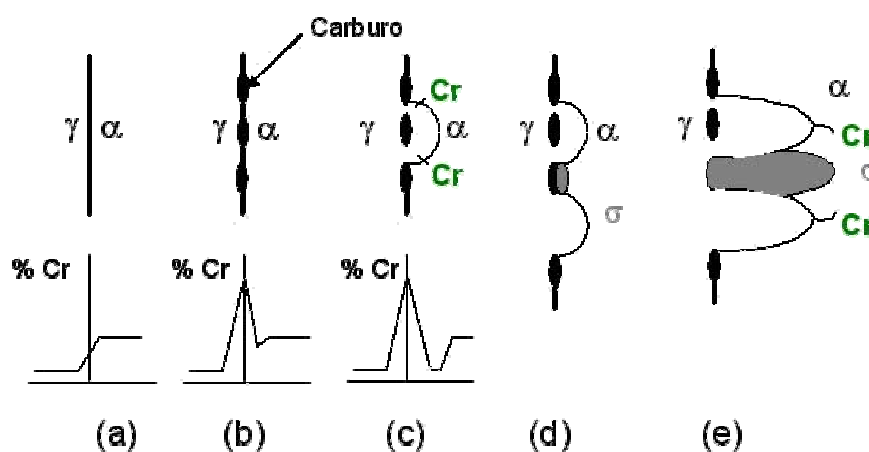


Figura 15. Formació de fase sigma a partir de la presència de carburs en la intercanvi ferrita/austenita.

Com es pot observar, la disminució de crom en la ferrita afavoreix el creixement de la fase austenítica, figura 15b i 15c. Per altra part, la nucleació de la sigma es porta a terme en les partícules de carburo, figura 15d. El seu creixement es produeix gràcies al crom lliure procedent del creixement de l'austenita que es va formant.

b) Formació de fase sigma per descomposició eutectoide [15,16,17]:

Segons aquest mecanisme la fase sigma es crea a partir d'una reacció eutectoide en la que la ferrita es descomposa al mateix temps en fase sigma i austenita secundària, figura 16. Aquesta reacció s'inicia en les intercares ferrita/austenita on



la ràpida difusió del crom i molibdè produeix la precipitació de la fase sigma. El seu creixement posterior té lloc en els grans de ferrita en els que aquests elements es troben en un percentatge més elevat. Al precipitar la nova fase, la matriu queda enriquida en ferro i níquel, elements estabilitzadors de l'austenita. L'austenita secundària que acaba formant-se té aproximadament la mateixa composició química que la formada a elevades temperatures.

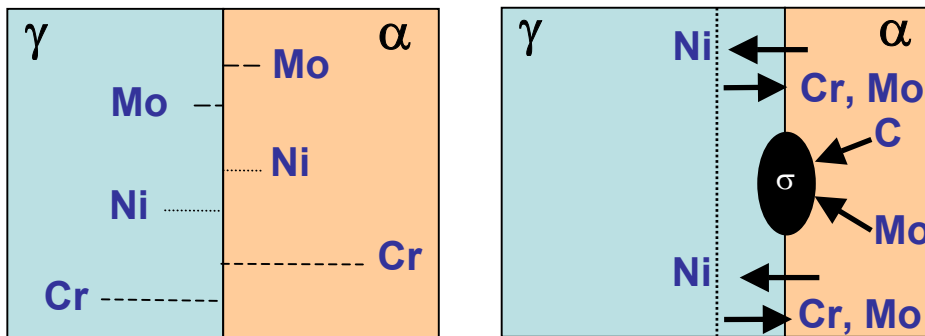


Figura 16. Reacció eutectoide en la que la ferrita es descomposa en fase sigma i austenita secundària.

- Austenita secundària (γ_2)

L'austenita secundària es pot formar relativament ràpid i per diferents mecanismes depenent de la temperatura. Per sota dels 650 °C, γ_2 té una composició similar a la ferrita que l'envolta, suggerint un mecanisme de transformació sense difusió, molt similar a la transformació de la martensita. A temperatura d'entre 650 i 800°C, on la difusió és molt més ràpida, molta de l'austenita pot precipitar en forma Widmanstätten. En aquest rang de temperatures, hi ha un enriquiment de nitrogen en l'austenita secundària comparada amb la matriu ferrítica, mentre que tan els continguts de crom com de nitrogen són substancialment inferiors als continguts en l'austenita primària.

En el rang de temperatures d'entre 700 i 900°C es produeix una reacció eutectoide ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) de manera que el níquel es concentra en l'austenita secundària i el crom i molibdè en dominis que transformen a fase sigma tot i que també pot succeir, que l'austenita secundària es formi en les intercares ferrita/austenita coprecipitant amb el



nitrur de crom (Cr_2N). En ambdós casos es generen dominis susceptibles on pot aparèixer corrosió per picadures.

- Fase chi (χ)

Moltes vegades la fase sigma es confon amb la fase chi ja que ambdues poden precipitar en el mateix rang de temperatures (700-900 °C) a més tot i que l'estructura cristal·lina és diferent, la fase chi és fcc, els paràmetres de xarxa són molt similars. Les observacions realitzades fins el moment evidencien que la fase chi predomina en l'interval de temperatures més baixes, pròxim als 700 °C, mentre que a mesura que es va augmentant la temperatura la fase chi va perdent protagonisme en detriment de la fase sigma. La presència de fase chi en la microestructura provoca un efecte advers en la tenacitat i en les propietats mecàniques enfront la corrosió.

- Fase R

És un compost intermetàl·lic d'estructura trigonal, ric en molibdè (~ 3.5%) que precipita en el rang de temperatures 550-700 °C, tant inter com intragranularment.

- Carburs M_7C_3

Aquest tipus de carburs precipita en les intercares ferrita/austenita a elevades temperatures (950-1050 °C), però també s'ha observat en les intercares ferrita/ferrita i austenita/austenita. L'estructura cristal·lina que presenten és trigonal amb un paràmetre de xarxa al voltant del 0,139 nm. Aquesta precipitació es pot evitar si el refredament a través d'aquest rang es dur a terme aproximadament en menys de 10 minuts.

- Carburs $M_{23}C_6$

Aquests tipus de carburs es formen per sota els 950 °C. La seva precipitació és molt ràpida, per exemple a 800 °C es formen en menys d'un minut. Aquests precipitats apareixen en la major part dels casos en les intercares ferrita/austenita tot i que, igual que en el cas anterior, també s'han observat en les intercares ferrita/ferrita i austenita/austenita. L'estructura cristal·lina que presenten és fcc amb un paràmetre de xarxa de 0,106 nm.



- Nitrurs Cr_2N i CrN

El nitrogen s'afegeix en els aliatges dúplex per establir l'austenita i per millorar la resistència mecànica i la resistència a la corrosió. La solubilitat del nitrogen és considerablement més alta en l'austenita que en la ferrita. Per sobre dels 1040 °C la solubilitat del nitrogen en la ferrita és alta, però al refredar disminueix de manera que la ferrita queda sobresaturada de nitrogen fet que afavoreix la precipitació intergranular en forma d'agulles de Cr_2N .

Un altre tipus de nitrur que pot aparèixer en els processos de soldadura, concretament en la HAZ és el CrN . Ambdós provoquen canvis en les propietats mecàniques i la resistència a la corrosió de l'acer.



3. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

3.1. Material

En aquest projecte s'utilitza un acer inoxidable dúplex EN 1.4462, comercialment conegut com 2205, laminat en calent que ha estat subministrat per l'empresa Ugine–ALZ de Bèlgica, en forma de planxes de 6 mm d'espessor. A la taula 4 es mostra la seva composició química. Com es pot observar, el material destaca pel seu alt contingut en crom, níquel i molibdè i pel percentatge de nitrogen que el classifica com un acer dúplex de segona generació.

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N
0,023	1,55	0,026	0,006	0,450	22,62	5,92	3,02	0,158

Taula 4. Composició química (% en pes) de l'acer EN 1.4462 subministrat per ALZ.

Tal i com queda indicat en la figura 17, corresponent al procés de fabricació que s'utilitza en la indústria, l'acer laminat en calent del què es disposa prové d'una etapa prèvia de colada contínua que comença a 1470-1480 °C i en la què s'obtenen planxes de 160 mm d'espessor. Mitjançant l'etapa de laminació en calent posterior s'aconsegueix reduir considerablement la secció fins a 6 mm.

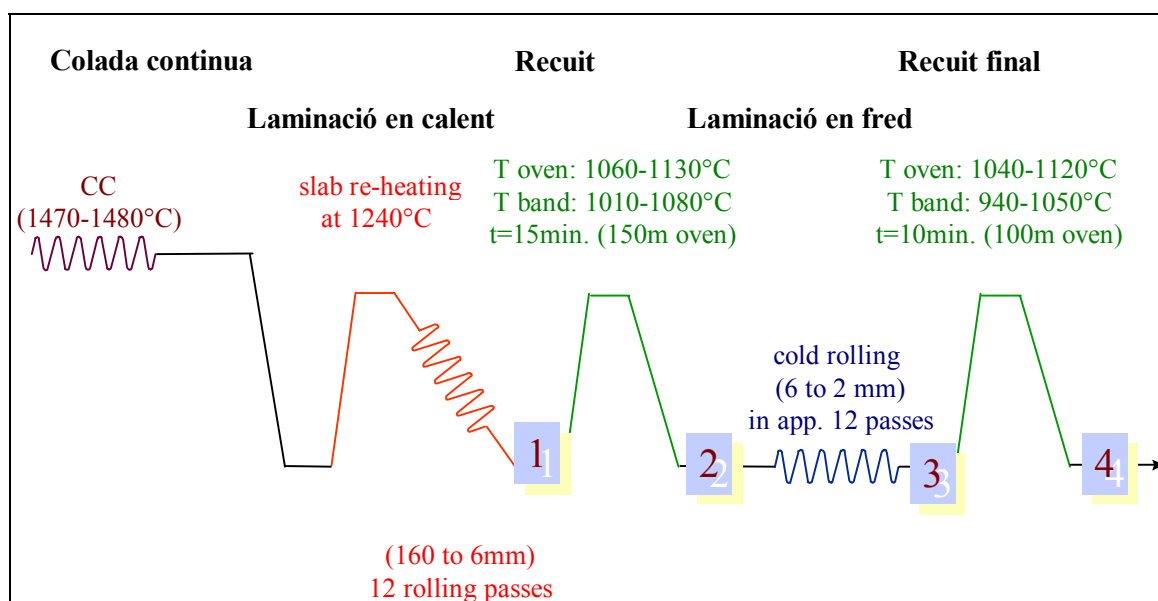


Figura 17. Procés de fabricació d'un acer inoxidable dúplex laminat.



A part de l'acer laminat en calent sobre el que es realitzaran els diferents tractaments tèrmics de recuit, també es disposa de planxes provinents de l'etapa de recuit industrial (1010-1080 °C, durant 15 minuts), posterior a la laminació en calent. En aquest projecte s'utilitzarà la nomenclatura LC i RI per fer referència a l'acer laminat en calent i al recuit en condicions industrials respectivament.

3.2. Tractaments tèrmics

Tal i com s'ha comentat anteriorment en l'apartat 1.2.3 tenint en compte el diagrama TTP, figura 13, és evident que petites variacions en la temperatura de recuit utilitzada en el procés industrial pot suposar un risc de formació de precipitats i/o fases intermetàl·liques. El caràcter fràgil de gairebé totes elles redueix notablement la conformabilitat i al mateix temps la seva resistència a la corrosió. Per aquest motiu, s'han preparat provetes provinents de l'acer LC de 20 mm de llarg per 10 mm d'ampla i s'han tractat tèrmicament en un rang de temperatures entre 850-975°C durant 20 minuts amb posterior tremp en aigua.

Per tal de diferenciar l'acer RI amb el que s'obté mitjançant el recuit en el laboratori, aquest últim s'identificarà com RL (T) , sent "T" la temperatura del tractament tèrmic.

3.3. Caracterització microestructural

3.3.1. Microscopia òptica (MO)

A partir de l'observació per microscopia òptica de l'estructura de l'acer en les seves diferents condicions, s'ha estudiat la morfologia de les fases i determinat mitjançant anàlisi d'imatge el percentatge de fases intermetàl·liques present en cada cas.

El procés de preparació metal·logràfica utilitzat en aquest projecte consisteix en primer lloc a tallar les planxes originals en tires de 1 cm (aprox.) mitjançant una trossejadora de serra continua. A partir d'aquestes tires s'obtenen mostres de 2 cm (aprox.) de llarg. Posteriorment, després del tractament tèrmic de recuit corresponent, és dur a terme el desbast amb paper de carbur de silici (SiC) de gra progressiu (180, 300, 600 i 1200 GRIP) amb aigua com a agent dispersant. Per tal d'aconseguir una superfície totalment brillant, es poleixen les mostres amb draps sobre els que s'hi afegixen suspensions d'alúmina (Al_2O_3) en aigua de 7.5, 3.5 i 1 μm de diàmetre mig de partícula. Finalment les



mostres s'ataquen amb reactius tan químics com electroquímics per tal de revelar la microestructura i les fases intermetàl·liques presents en el material:

- Revelat de la microestructura bifàsica

Reactiu: 25 g d'hidròxid de sodi
 25 g d'hidròxid de potassi
 100 mL d'aigua

Condicions: 4.2-4.5 V
 t= 10-15 s

Observacions: A partir d'aquest atac la ferrita apareix amb un to fosc mentre l'austenita queda sense atacar o amb una lleugera coloració groguenca.

- Revelat de la fase sigma

Reactiu: 1 g de disulfid de potassi
 15 mL d'àcid clorhídric
 85 mL d'aigua

Condicions: Immersió

Observacions: La fase sigma queda inalterada després de l'atac mentre que la ferrita i l'austenita adopten tons marrons fosc i clar respectivament.

3.3.2. Microscopia electrònica de rastreig (SEM)

El microscopi electrònic és un instrument que aprofita els fenòmens físico-atòmics produïts per un feix d'electrons emès per un filament incandescent, generalment tungstè. Els electrons generats s'acceleren electrostàticament i es direccionen per mitjà d'unes lents cap a l'espècimen en estudi, figura 18. En concret, el microscopi electrònic de rastreig presenta una columna constituïda per dos o tres lents condensadores que actuen sobre el feix electrònic que, enfocat sobre la mostra, la va rastrejant desplaçant-se segons línies i quadres. Aquest rastreig és sincrònic amb el d'un tub de raigs catòdics.



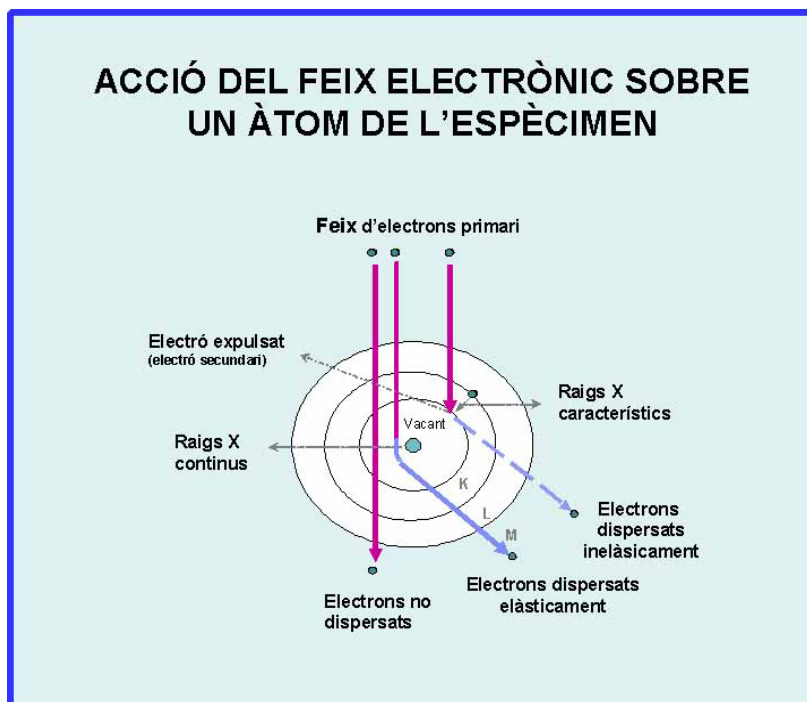


Figura 18. Esquema de l'acció d'un feix electrònic sobre l'espècimen.

El SEM utilitzat en aquest projecte ha estat un equip JEOL JMS 6400 amb un espectòmetre de dispersió d'energia de R-X incorporat. Les mostres estudiades s'han preparat seguint els passos ja descrits en l'apartat anterior amb la diferència que no és necessari utilitzar cap reactiu d'atac per revelar les fases presents.

Per observar la microestructura s'han utilitzat tant els electrons primaris (BSE) com secundaris (SE). Aquests darrers es caracteritzen per la seva baixa energia i l'elevada sensibilitat als detalls topogràfics de la superfície de la mostra. Per contra, els electrons primaris tenen una major energia i profunditat de camp i per tant, són més eficients a l'hora de detectar contrast per nombre atòmic i orientació cristal·logràfica.

3.4. Avaluació de la corrosió

Per tal d'avaluar els tractaments tèrmics de recuit sobre la resistència a la corrosió de l'acer inoxidable dúplex EN 1.4462 s'ha optat per dos enfocaments ben diferenciats. El primer d'ells és el més enginyeril ja que es basa en l'aplicació de la norma A923-03 descrita específicament per la detecció de les fases intermetàliques que comporten un canvi en el material i les seves propietats. En segon lloc, s'ha volgut aprofundir una mica més per conèixer de quina manera afecta la presència de terceres fases en la disminució de la



resistència a la corrosió de l'acer. En aquest cas ha estat necessària la utilització de tècniques electroquímiques, més sensibles als canvis que s'esdevenen en la superfície. A continuació es descriu de forma detallada el procediment que s'ha dut a terme pel desenvolupament de cadascuna de les parts.

3.4.1. Norma A923-03

Existeixen un gran nombre de tests estàndards per tal de determinar el grau de susceptibilitat que presenta un acer tractat tèrmicament. Recentment s'ha publicat la norma ASTM A923-03 [18] específica per a acers inoxidable dúplex que pretén detectar la presència de fases intermetàl·liques tenint en compte els canvis que es produeixen en la microestructura, propietats mecàniques i resistència a la corrosió. La manera en la que es procedeix s'exposa a continuació:

- Test A: Detecció de fases intermetàl·liques mitjançant reactiu d'atac electroquímic.

Per tal de poder revelar les fases intermetàl·liques presents en la microestructura s'utilitza una dissolució que conté 40 g d'hidròxid de sodi (NaOH) en 100 g d'aigua destil·lada fent passar un corrent de 1-3 V durant 5-60 s. Prèviament a l'atac, la superfície de la mostra es prepara seguint el mateix procediment explicat en l'apartat 2.3.1. Els resultats són visibles per microscopia òptica.

- Test B: Detecció de fases intermetàl·liques mitjançant l'assaig de resistència a l'impacte tipus Charpy.

Per aquest tipus d'assaig s'han mecanitzat provetes procedents de l'acer LC i RI seguint la norma ASTM 399 [19] de manera que l'orientació de l'entalla respecte a les bandes de austenita i ferrita en la microestructura sigui de 45 °, orientació D figura 19. Un cop realitzats els tractaments tèrmics adients, es mesura l'energia absorbida durant l'impacte. Els valors del paràmetre "resiliència" s'obtenen considerant la superfície resistent de la proveta per cada cas. Tot i que aquest paràmetre no es considera de disseny, és molt útil a l'hora d'evidenciar la presència de precipitats i/o fases intermetàl·liques.



El pèndul Charpy utilitzat ha sigut un model MOHR-FEDERHAFF AG PSW 30, amb un angle màxim d'alçada de $161^{\circ} 45'$, 30 kpm d'energia d'impacte màxim, 20 Kg de massa de martell i 770 mm de longitud de braç. Tots els assaigs es van fer a temperatura ambient i a l'aire.

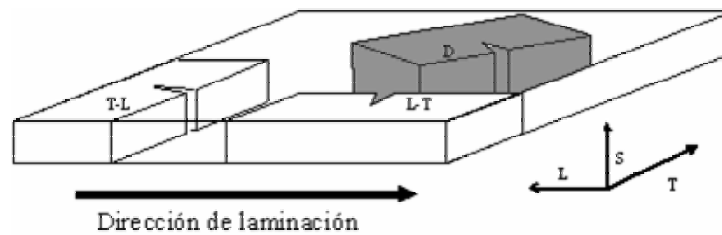


Figura 19. Mecanitzat de les provetes tenint en compte l'orientació D de l'entalla respecte a les bandes de ferrita i austenita.

- Test C: Detecció de fases intermetàl·liques mitjançant la resistència a la corrosió

Aquest últim test consisteix en submergir l'acer en una dissolució aquosa de clorur fèrric ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) al 6% durant 72 h i posteriorment mesurar la pèrdua de pes degut a la corrosió que ha experimentat el material. Per tal d'evitar una dispersió en els valors resultants, s'ha de sostenir la proveta en el medi de manera que no s'afavoreixi la corrosió per areació diferencial. Tal i com mostra la figura 20, en aquest projecte la proveta s'ha posicionat sobre dos fils de nylon lligats a un dispositiu de plàstic reduït així, el contacte suport/material.



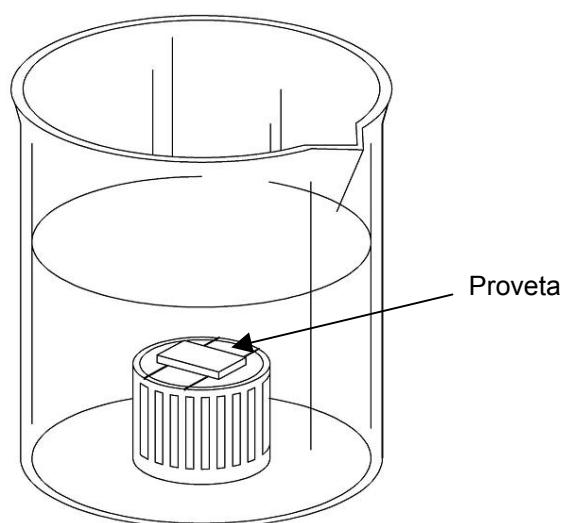


Figura 20. Dispositiu utilitzat en aquest projecte per afavorir el mínim contacte suport/material.

Les dimensions de les provetes a assajar són de 50 mm de llarg per 25 mm d'ampla. Un cop tallades s'han desbastat per totes les cares fins a un acabat superficial corresponent a 180 GRIP. Abans de submergir les provetes en la dissolució corrosiva es netegen mitjançant ultrasons durant 10 minuts i posteriorment es pesen.

3.4.2. Tècniques electroquímiques

Tal i com s'ha comentat en el capítol introductori, secció 1.1.1, la gran majoria dels processos de corrosió, en especial els que tenen lloc a temperatura ambient o moderada, es desenvolupen mitjançant unes reaccions electroquímiques en les què es produeix un intercanvi d'electrons entre ànode i càtode. Aquest fet permet la utilització d'aquestes tècniques com a eina que ofereix la possibilitat d'estudiar les reaccions presents a la superfície i la velocitat a la què transcorren.

Per dur a terme aquests tipus d'assaig s'utilitza un potenciostat, en aquest projecte el model Voltalabtm PGZ 301 (Radiometer-Copenhagen) controlat per software, VoltaMaster 4. Aquest instrument electrònic permet imposar a una mostra metàl·lica col·locada en un medi líquid i conductor, un potencial respecte a un elèctrode de referència, figura 21.



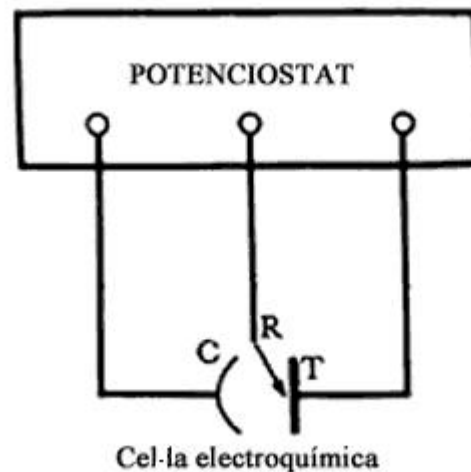


Figura 21. Esquema de les parts d'un potenciostat.

A la figura 21 es diferencien tres elèctrodes:

- L'elèctrode "T" és el de treball, en aquest projecte: la proveta d'acer inoxidable dúplex. Les dimensions utilitzades són: 20 mm de llarg per 6 mm d'ampla i 1 mm d'espessor. Per tal d'estudiar el fenomen de la corrosió, s'ha polit una de les dues cares de la proveta fins a un acabat superficial de $1 \mu\text{m}$ i s'ha recobert la resta del material en contacte amb la dissolució amb una cera formada a partir de la mescla proporcional de colofònia (Colophony, Fluka) i de cera d'abella natural (Beeswax, refined yellow, Aldrich).
- L'elèctrode de referència, R, és un elèctrode de plata/clorur de plata.
- L'elèctrode auxiliar C, és un elèctrode de platí / rodi.

En aquest treball, els tres elèctrodes es submergeixen en una dissolució de clorur de sodi (NaCl) al 3% que simula l'aigua de mar. Per fer-ho s'ha dissolt 30.928 g de sal en un litre d'aigua destil·lada.

La cel·la electroquímica, formada pels tres elèctrodes en una dissolució de NaCl, es protegeix amb una "gàbia de Faraday" d'aquesta manera es pretén evitar que el soroll extern afecti als resultats; figura 22.



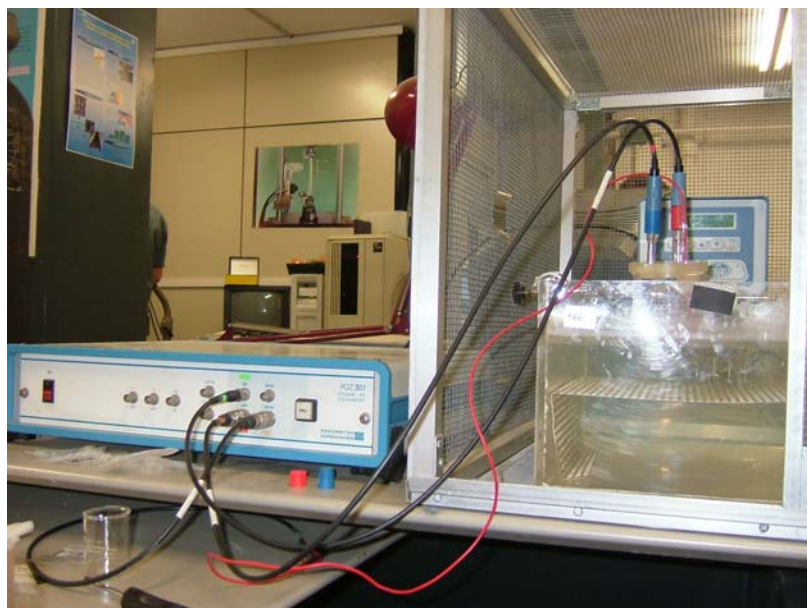


Figura 22. Muntatge utilitzat per fer els assaigs de corrosió electroquímics.

Mitjançant aquesta tècnica s'han mesurat:

A) Corrosió generalitzada al potencial de corrosió

Per tal de mesurar la velocitat de corrosió de l'acer dúplex en les seves diverses condicions s'ha utilitzat el mètode de Tafel en el què a partir de les corbes de polarització anòdica i catòdica pròximes al E_{corr} , es determina la i_{corr} per cada cas, secció 1.1.1.

Per dur a terme aquest tipus d'experiment s'ha seguit sempre el mateix procediment: en primer lloc, un cop finalitzat el muntatge de la cel·la electroquímica, es connecten els elèctrodes al potenciostat i durant una hora es deixa que s'estabilitzi el potencial de corrosió. Seguidament, respecte al valor obtingut, es dur a terme un escombratge de potencials de ± 250 mV a una velocitat de 0.6 V/h.

A la pràctica, el càlcul de la velocitat de corrosió a partir de les rectes de Tafel es complica degut al fenomen de la caiguda òhmica que experimenta el sistema com a conseqüència de la limitada conductivitat de la dissolució. Aquest factor provoca que en



molts casos, sobretot en les corbes de polarització anòdica, es perdi la proporcionalitat entre la densitat de corrent i el potencial en el diagrama semilogarítmic de manera que, es fa més difícil poder obtenir les rectes de Tafel.

En aquest projecte, malgrat que es disposa d'un potenciostat amb un circuit de compensació automàtic que disminueix considerablement aquest efecte, els valors de velocitat de corrosió s'han obtingut a partir de la intersecció entre la recta horitzontal a partir del potencial de corrosió i la recta de Tafel corresponent a la polarització catòdica, figura 23.

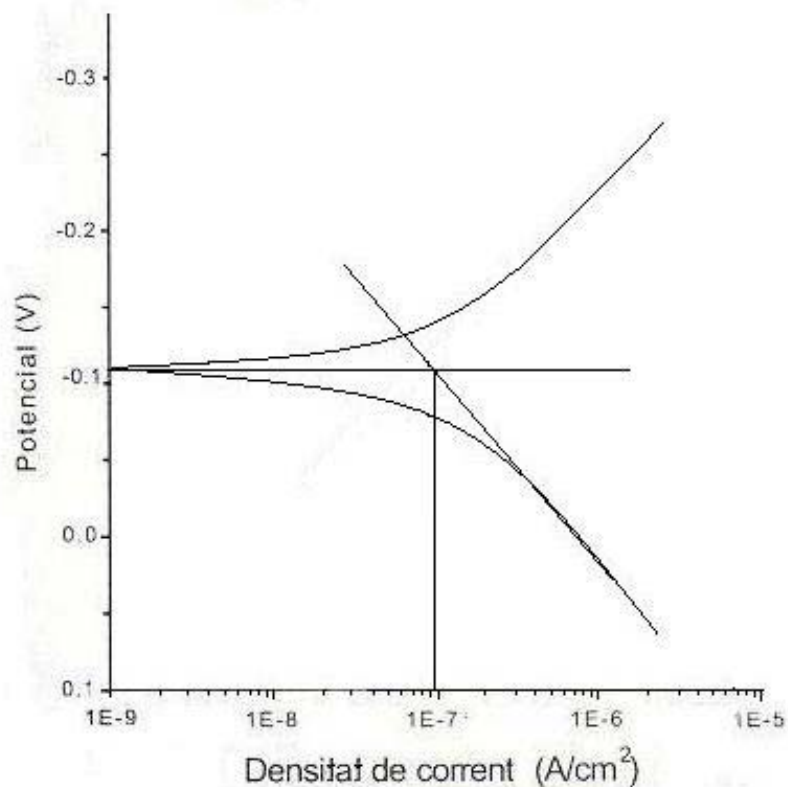


Figura 23. Obtenció dels valors de velocitat de corrosió a partir del diagrama E vs log i.



B) Comportament enfront a l'atac localitzat

Per avaluar la resistència a la corrosió per picadura que presenta l'acer en les seves diferents condicions es duent a terme polaritzacions anòdiques amb la finalitat de determinar el valor de potencial a partir del qual comencen a aparèixer les picades, E_p . Per fer-ho en primer lloc s'estabilitza el potencial de corrosió del sistema, la cel·la electroquímica i el potenciostat, durant un hora.

Posteriorment es realitza un escombratge de potencials des del de corrosió fins que s'aconsegueix una densitat de corrent de 5 mA/cm^2 i 2V de potencial com a màxim. Un cop finalitzat l'assaig, les mostres s'han observat en el MEB per tal d'estudiar en quina de les fases presents en la microestructura s'han format les picadures.





4. RESULTATS I DISCUSIONS

4.1 Material

En aquest apartat es mostren les microestructures corresponents a la secció longitudinal de l'acer laminat en calent, figura 24a, i recuit en condicions industrials, figura 24b. Com es pot observar per ambdues condicions les bandes d'austenita i ferrita s'alternen i estan orientades respecte a la direcció de laminació. En el primer cas el percentatge de ferrita és del $45\pm 4\%$ que passa a ser del $41\pm 5\%$ en l'acer RI. Aquestes petites variacions poden ser degudes a que durant el recuit industrial, l'acer es manté més temps en un interval de temperatures entre $1010-1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, fet que afavoreix l'estabilitat d'un percentatge lleugerament més elevat de fase austenítica. En canvi, en el procés de laminació en calent el material passa de $1240\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en les últimes etapes abans de ser refredat ràpidament, mantenint-se a aquesta última temperatura menys temps.

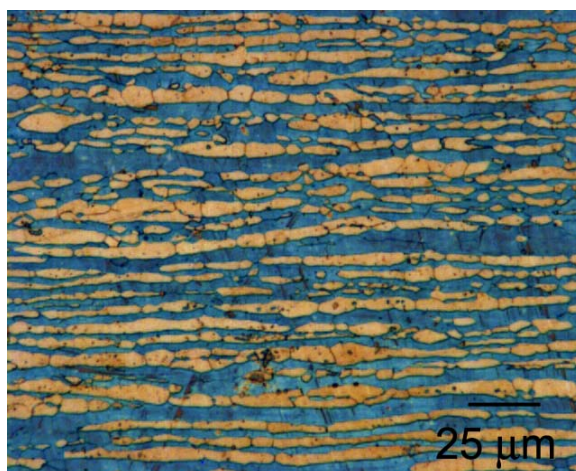
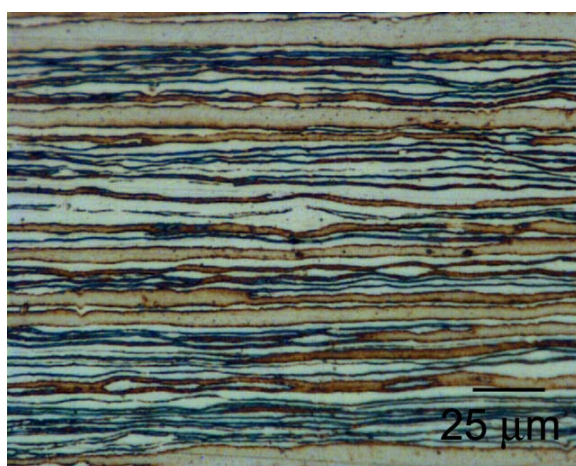


Figura 24. Microestructura de la secció longitudinal de l'acer: a) LC i b) RI.

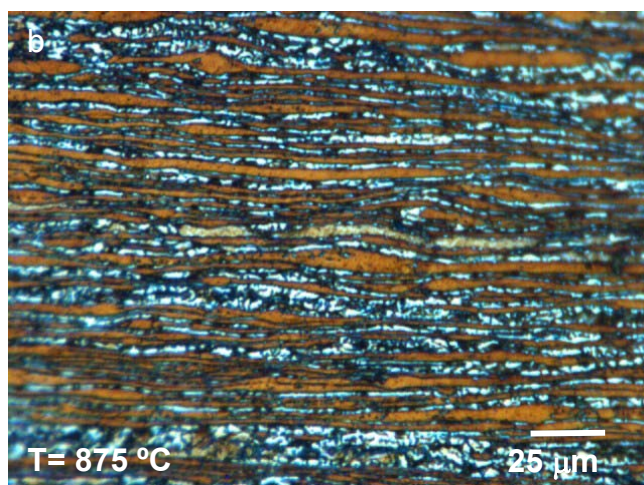
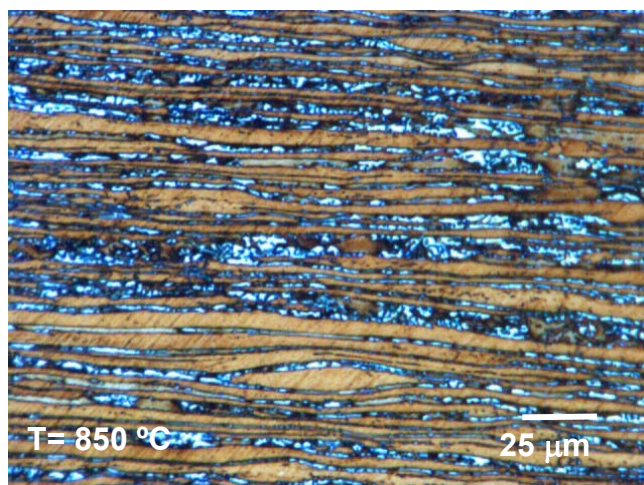


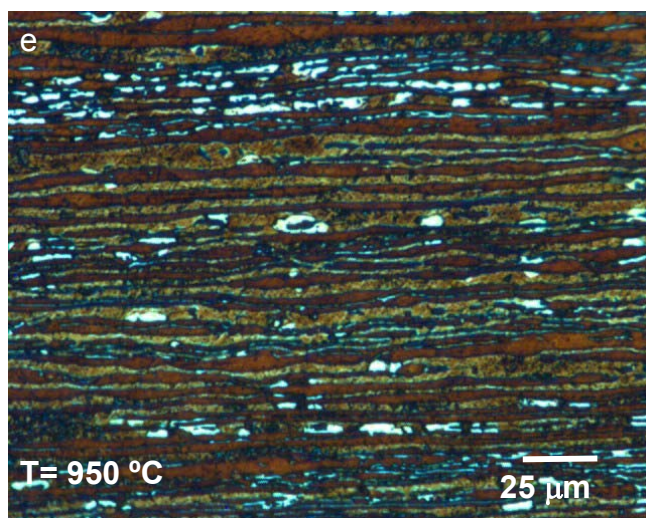
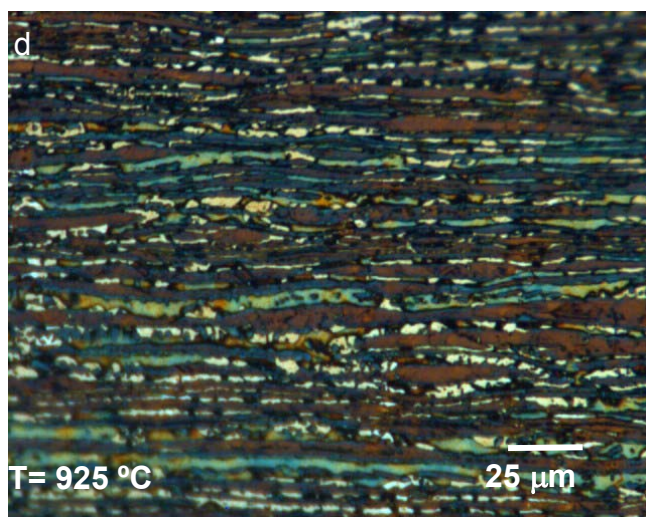
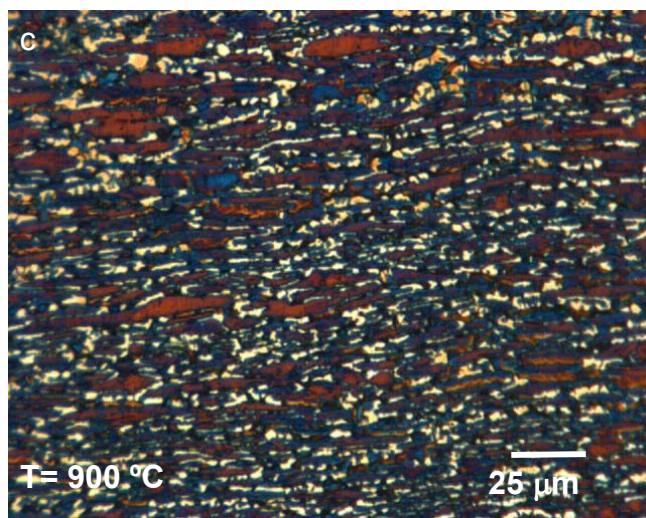
Amb les tècniques d'anàlisi utilitzades en aquest treball per dur a terme la caracterització microestructural no s'ha detectat la presència de precipitats i/o fases intermetàl·liques.

4.2. Tractaments tèrmics

Tal i com s'ha comentat en capítols anteriors, un dels objectius del projecte és estudiar com petites variacions en el rang de temperatura utilitzat en el recuit industrial poden afavorir la presència de precipitats i/o fases intermetàl·liques. Per aquest motiu s'han realitzat tractaments tèrmics entre 850-975 °C durant 20 minuts.

De tots els possibles candidats tan sols s'ha observat la formació de fase sigma. En les figures 25a-f, es mostren les microestructures obtingudes per cada condició després de l'atac químic utilitzat per revelar les diferents fases: la ferrita i l'austenita adopten una tonalitat marró fosc i clar respectivament en alguns casos o blau/verdós i marró fosc en d'altres mentre que la fase sigma no s'ataca i queda de color blanc.





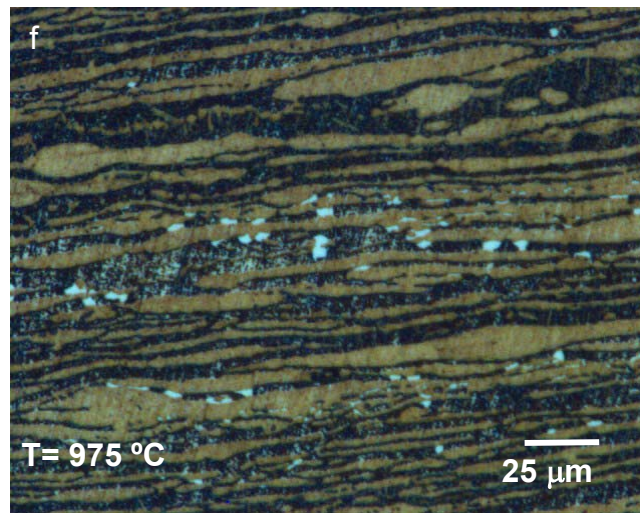


Figura 25. a-f) Microestructures corresponents a la secció longitudinal de l'acer laminat en calent i recuit en el laboratori entre 850-975 °C durant 20 minuts.

La proporció amb la què apareix la fase sigma varia en funció de la temperatura, en la taula 5 es mostren els percentatges obtinguts per cada tractament tèrmic mitjançant anàlisi d'imatge per MO.

Condicció	% Fase Sigma				Mitjana	Desviació Estàndard
RL(850)	21,7	20,8	23,5	23,9	22	1,14
	22,5	20,7	21,9	22,1		
RL(875)	19,1	20,3	20,0	22,0	20	1,11
	18,4	19,2	20,3	20,8		
RL(900)	14,1	16,7	13,9	17,4	15	2,06
	12,4	14,0	13,3	18,0		
RL(925)	10,6	7,7	7,3	7,9	9	2,11
	8,4	13,4	9,6	7,2		
RL(950)	5,8	5,6	5,7	5,2	5	0,59
	4,6	5,4	6,3	5,2		
RL(975)	3,6	1,9	2,4	1,7	3	0,79
	3,8	2,1	3,1	2,3		

Taula 5. Percentatge de fase sigma per cada tractament tèrmic de recuit realitzat.



El contingut més elevat s'obté entre 850-875 °C on arriba a ser aproximadament del 20-22%, per temperatures superiors va disminuint fins a valors pròxims al 2.6 %, figura 26. Aquesta tendència pot explicar-se tenint en compte que a mesura que la temperatura augmenta es produeix una redistribució dels elements d'aliatge de manera que la composició química de l'austenita i la ferrita s'homogeneïtza fet que disminueix la cinètica de formació de fase sigma.

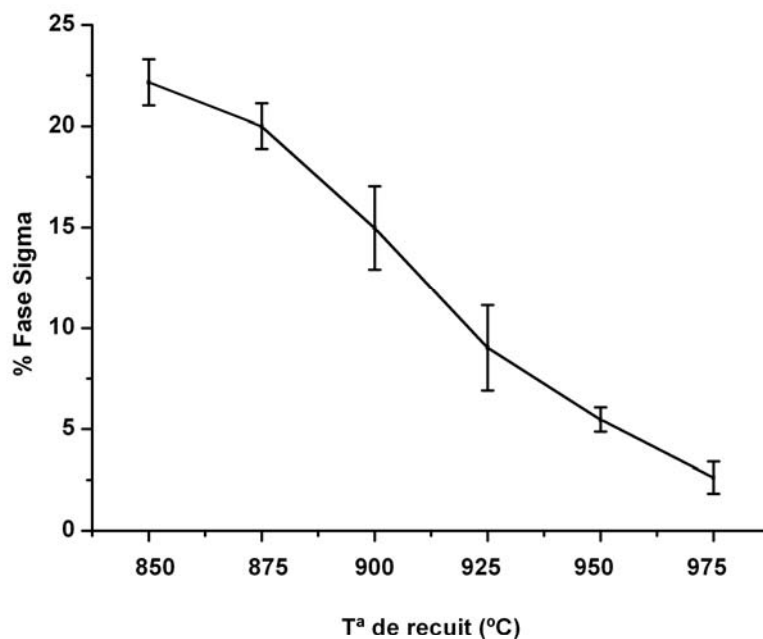


Figura 26. Representació gràfica del percentatge de fase sigma en funció de la temperatura de recuit.

4.3 Avaluació de la corrosió

A continuació es mostren els resultats obtinguts després de dur a terme els tests inclosos en la norma A923 i els assaigs electroquímics per la determinació de la velocitat de corrosió generalitzada i el potencial de picadura. A més s'inclouen les micrografies obtingudes per MEB que posen de manifest el mecanisme pel qual es desenvolupa la corrosió per picadura en l'acer inoxidable dúplex EN 1.4462 tractat tèrmicament.



4.3.1. Norma A-923-03

Tal i com s'ha explicat en l'apartat 2.4.1 aquesta norma específica per la detecció de fases intermetàl·liques en els acers inoxidable dúplex consta de tres parts. Seguidament s'exposen els resultats per cadascun dels test:

- *Test A: Detecció de fases intermetàl·liques mitjançant reactiu d'atac electroquímic.*

Amb la utilització d'hidròxid de sodi com reactiu químic s'han pogut corroborar els resultats obtinguts en l'apartat anterior ja que s'ha detectat la presència de fase sigma en tots els tractaments tèrmics realitzats. En aquest cas, tal i com es mostra en la figura 27, la fase sigma queda fortament atacada, color negre, mentre que tant l'austenita com la ferrita apareixen amb una tonalitat blanca i marró clar respectivament.

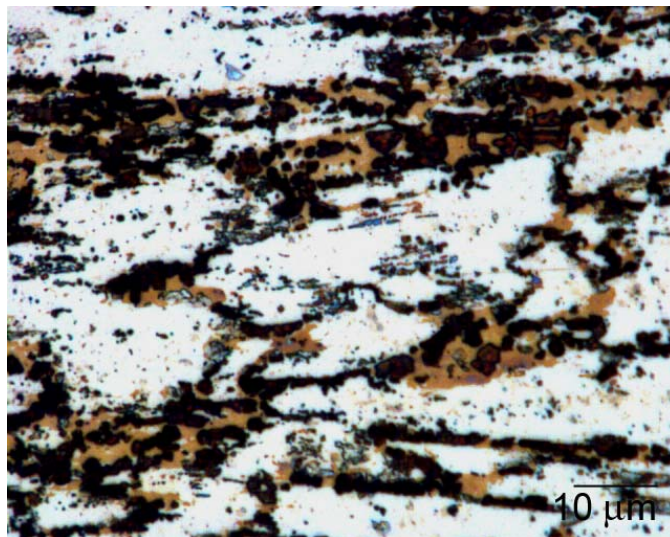


Figura 27. Microestructura de l'acer RL (900) utilitzant NaOH com a reactiu químic.

- *Test B: Detecció de fases intermetàl·liques mitjançant l'assaig de resistència l'impacte tipus Charpy.*

Com es pot observar en la figura 28, la presència de fase sigma en la microestructura efecte clarament a la resistència a l'impacte del material. Mentre que l'acer RI, lliure de terceres fases, presenta els valors més elevats, pel recuit a 875 °C amb un 20% de fase σ , aquests disminueixen bruscament fins al 6%. Cal destacar que aquest tipus d'assaig



és molt sensible ja que inclús per aquelles condicions on el percentatge és molt petit, recuit a 975 °C, els resultats canvien considerablement, taula 6.

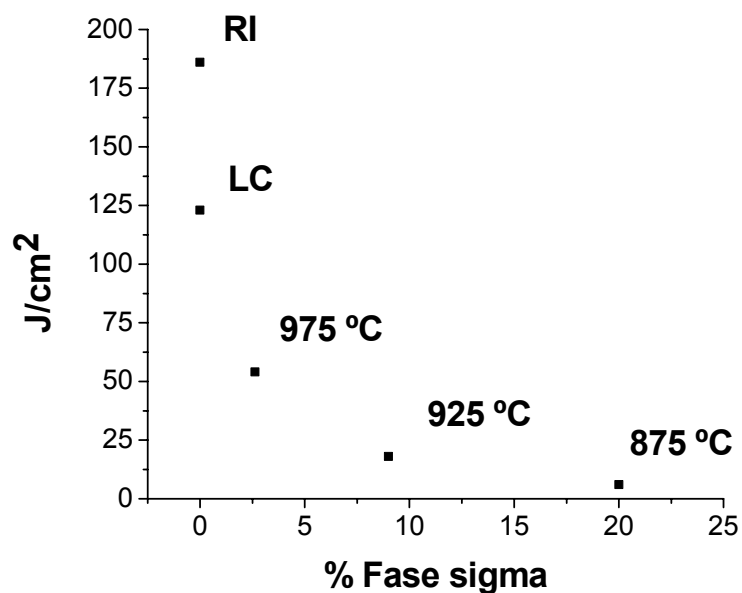


Figura 28. Valors de tenacitat a l'impacte en funció del percentatge de fase sigma.

Condicció	% Fase σ	Energia d'impacte (J/cm ²)
RL (875)	20	6
RL (925)	9	18
RL (975)	2,6	54
LC	-	123
RI	-	186

Taula 6. Resultats del test B per l'acer en les seves diferents condicions.



- Test C: Detecció de fases intermetàl·liques mitjançant la resistència a la corrosió

Tot i que la capa d'òxid protegeix l'acer inoxidable dels agents externs, aquests poden corroir-se quan estan en contacte amb un medi amb presència d'ions clorur, secció 1.1.1. Aquesta característica s'utilitza ara per mesurar en quin grau s'accelera la velocitat de corrosió quan en l'acer s'han format terceres fases. La pèrdua de pes que mostra el material després de mantenir-lo durant 72 hores en una dissolució de $FeCl_3$ s'expressa en MPY (milipolzades per any).

Com es pot observar en la taula 5, la presència de petites quantitats de fase sigma no superiors al 10 %, provoquen un canvi en la velocitat de corrosió del material si es compara amb l'acer RI, lliure d'aquesta fase. Tot i així, el valor més alt correspon a l'acer laminat en calent ja que en aquest cas, l'acer ha estat deformat i per tant posseeix una major energia acumulada que afavoreix que es desenvolupi la corrosió.

Condicció	Pes inicial(g)	Pes final (g)	Pèrdua (g)	%pèrdua	MPY
RL(925)	59,309	59,290	0,019	0,032	9,101
RL(950)	57,830	57,826	0,004	0,007	1,916
RL(975)	61,910	61,890	0,020	0,032	9,580
LC	59,466	59,336	0,130	0,219	62,270
RI	59,856	59,855	0,001	0,002	0,479

Taula 5. Resultats del Test C per les provetes RL(925-975), LC i RI.

Per la resta de les condicions RL (850-900) ha estat necessari fer un nombre d'assaigs superiors, taula 6, per tal d'evitar el problema de l'areació diferencial entre el material i el suport i d'aquesta manera aconseguir valors reproduïbles. L'elevat percentatge de fase sigma debilita la resistència a la corrosió del material i el fa molt més sensible a les característiques de l'assaig: suport, dissolució, temperatura.



Condicció	Pes inicial(g)	Pes final(g)	Pèrdua (g)	%pèrdua	MPY	MPY
RL(850)	55,744	55,412	0,332	0,596	159,029	184,097±21,774
RL(850)	50,634	50,220	0,414	0,8176	198,307	
RL(850)	52,833	52,426	0,407	0,7703	194,954	
RL(875)	49,384	49,186	0,198	0,320	94,843	104,582 ± 16,456
RL(875)	53,078	52,832	0,246	0,4634	117,835	
RL(875)	50,338	50,339	0,199	0,316	95,322	
RL(900)	57,748	57,722	0,026	0,028	12,454	20,757 ± 10,165
RL(900)	50,743	50,676	0,067	0,191	32,093	
RL(900)	53,476	53,439	0,037	0,0691	17,723	

Taula 6. Resultats del Test C per les provetes RL(850-900).

En la figura 28 es mostren de forma esquemàtica tots els resultats obtinguts. Existeix una gran diferència en els valors de velocitat de corrosió quan el percentatge de fase sigma supera el 10-15%. Un dels criteris més comunament utilitzats per classificar el comportament dels materials enfront la corrosió és el criteri de Fontana. Així per exemple, un acer tractat tèrmicament a 850 °C durant 20 minuts no seria un bon candidat, en canvi, si els recuits es realitzen a partir de 925 fins a 975 °C o en condicions industrials el material pot oferir, en aquest tipus de medis, una bona resposta.



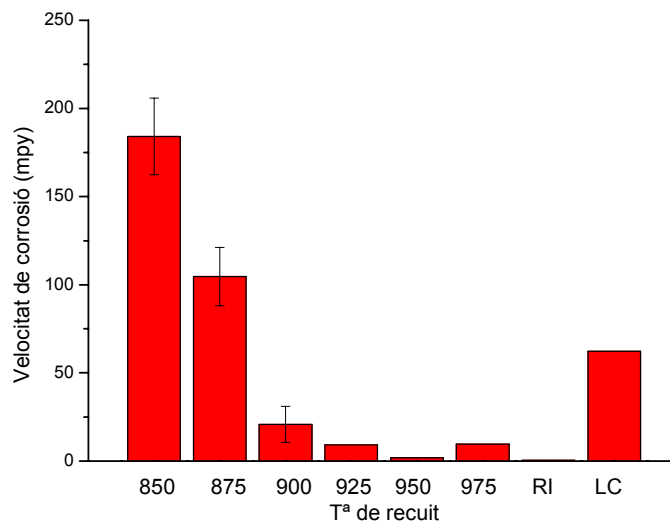


Figura 28. Resum resultats test C per l'acer RL(850-875), LC i RI.

Condicció	% Sigma	MPY	Criteri Fontana (1986)
LC	0	62,2	Pobre
RL(850)	22	184,1±21,8	Inacceptable
RL(875)	20	104,6 ± 16,5	Molt pobre
RL(900)	15	20,8 ± 10,2	Just
RL(925)	9	9,1	Bo
RL(950)	5	1,9	Excel·lent
RL(975)	2,6	9,6	Bo
RI	0	<1	Excepcional

Taula 7. Valoració dels resultats del Test C mitjançant el criteri de Fontana.



4.3.2. Tècniques electroquímiques

4.3.2.1. Corrosió generalitzada al potencial de corrosió

A partir de les corbes de polarització anòdica i catòdica s'ha determinat, segons el Mètode Tafel, la velocitat de corrosió, i_{corr} , que presenta l'acer en les seves diferents condicions. Els valors s'obtenen mitjançant la intersecció de la recta de Tafel corresponent a la zona catòdica i la recta horitzontal traçada des del E_{corr} , figures 29-36.

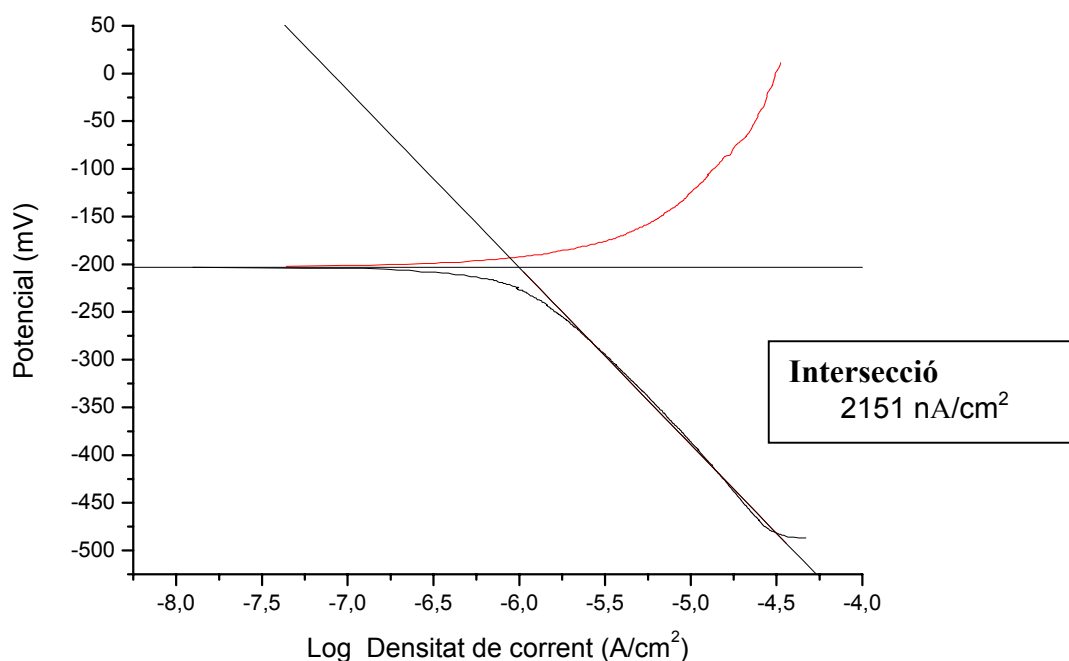


Figura 29. Corba polarització anòdica i catòdica per l' acer RL(850).



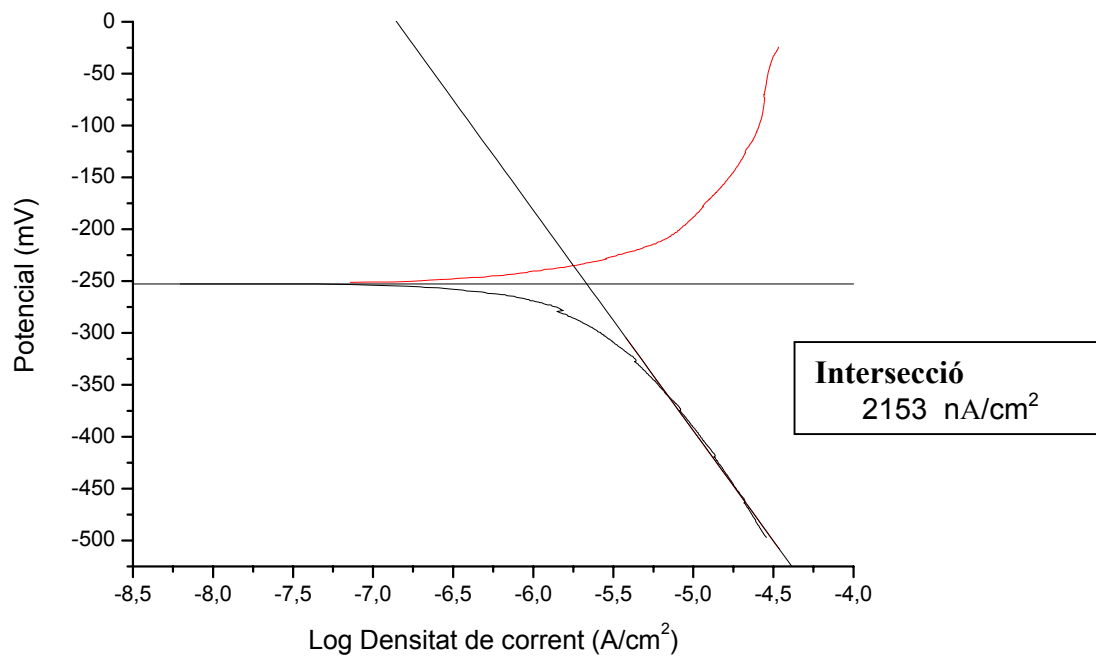


Figura 30. Corba polarització anòdica i catòdica per l' acer RL(875).

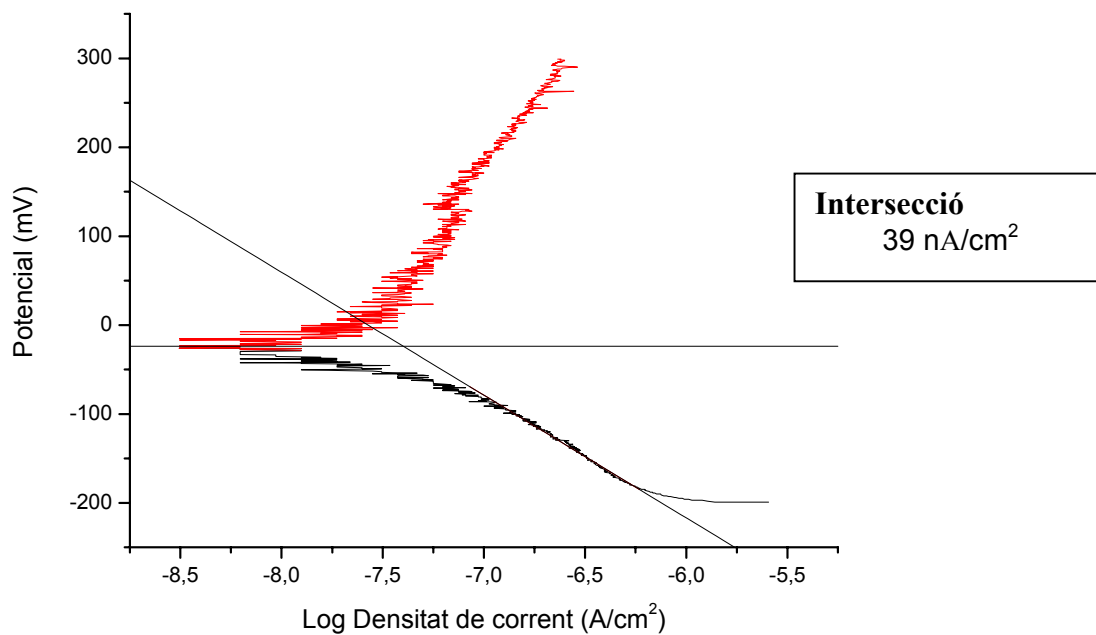


Figura 31. Corba polarització anòdica i catòdica per l' acer RL(900).



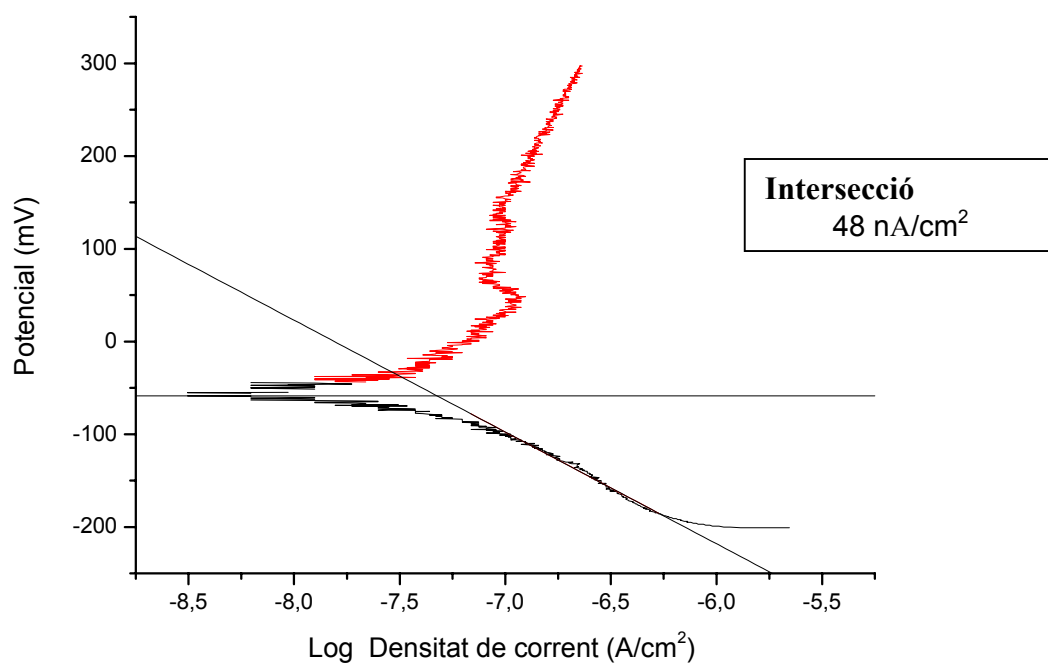


Figura 32. Corba polarització anòdica i catòdica per l' acer RL(925).

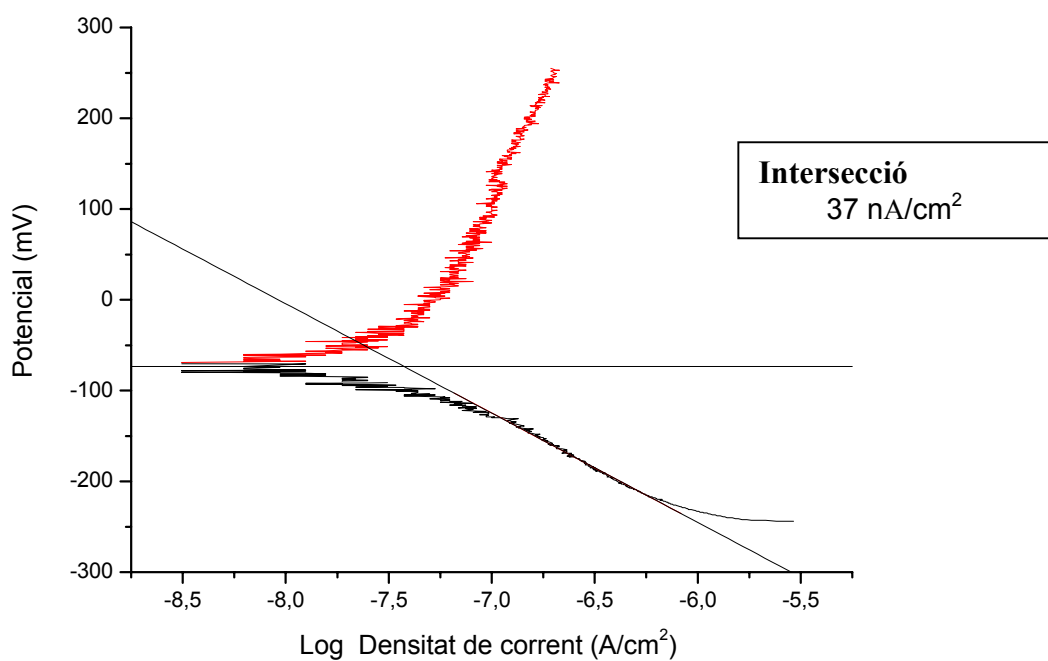


Figura 33. Corba polarització anòdica i catòdica per l' acer RL(950).



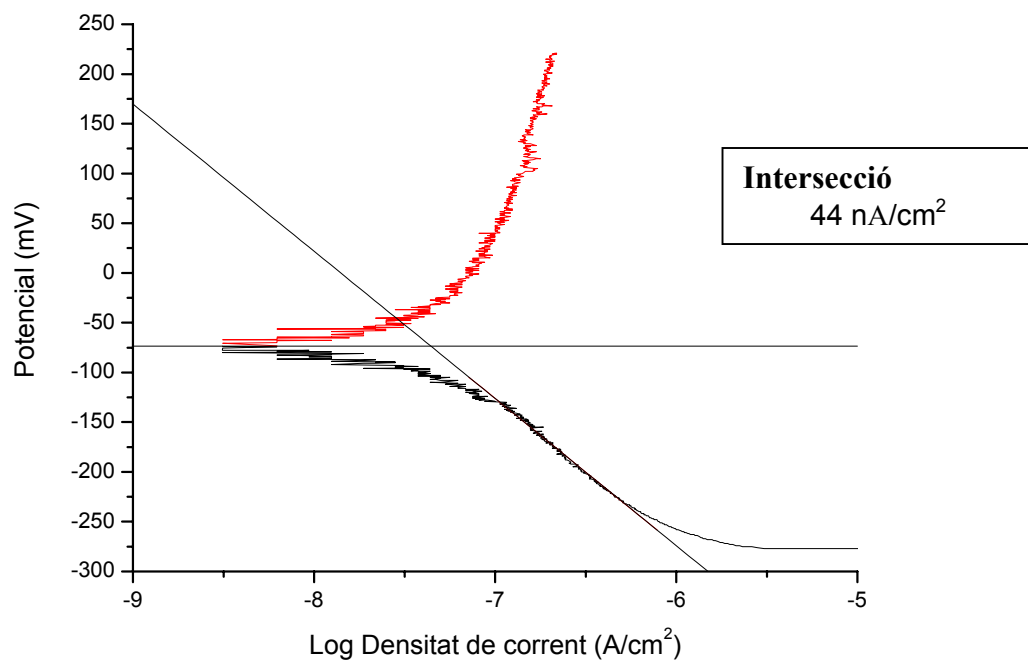


Figura 34. Corba polarització anòdica i catòdica per l' acer RL(975).

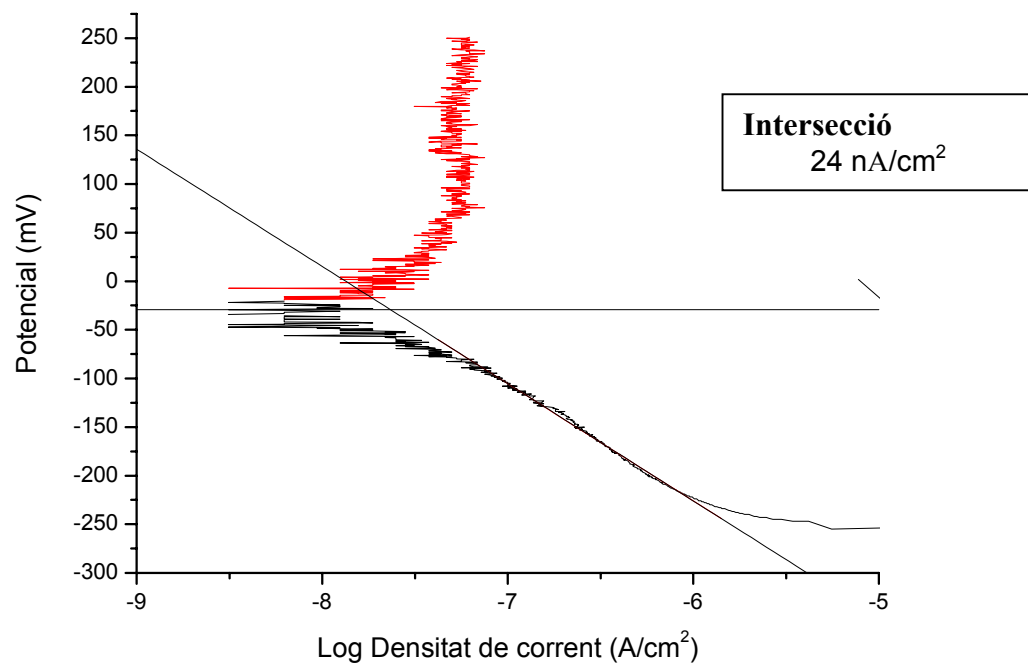


Figura 35. Corba polarització anòdica i catòdica per l' acer LC.



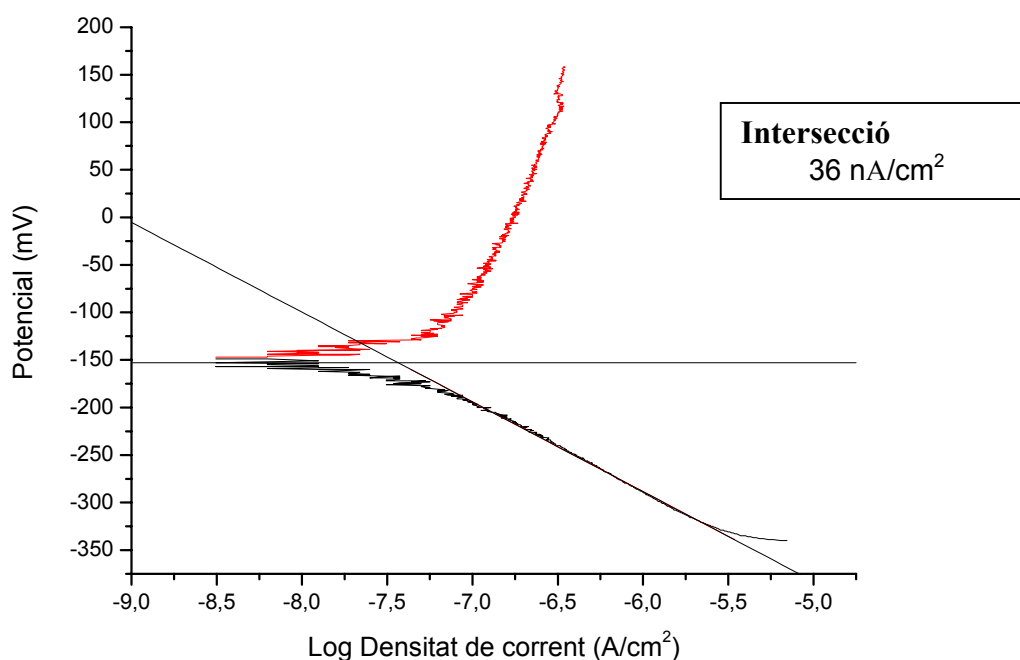


Figura 36. Corba polarització anòdica i catòdica per l'acer RI.

De la mateixa manera que s'ha observat en el Test C (norma A 923-03) quan en l'acer hi ha un percentatge de fase sigma superior al 15%, la resistència a la corrosió disminueix dràsticament, taula 8. L'acer tractat tèrmicament: RL(850) i RL(875) presenta una elevada velocitat de corrosió si es compara amb la resta de condicions.

Aquests últimes mostren un valor de i_{corr} menor de 70 nA/cm^2 que es considera menyspreable ja que suposa una velocitat de corrosió de menys $1 \mu\text{m/any}$ quantitat insignificant si es té en compte el període de vida útil que s'espera per aquest tipus de materials.



Condicció	Densitat de corrent (nA/cm ²)
RL(850)	2151
RL(875)	2153
RL(900)	39
RL(925)	48
RL(950)	37
RL(975)	44
LC	24
RI	36

Taula 8. Densitat de corrent de l'acer en les diferents condicions estudiades.

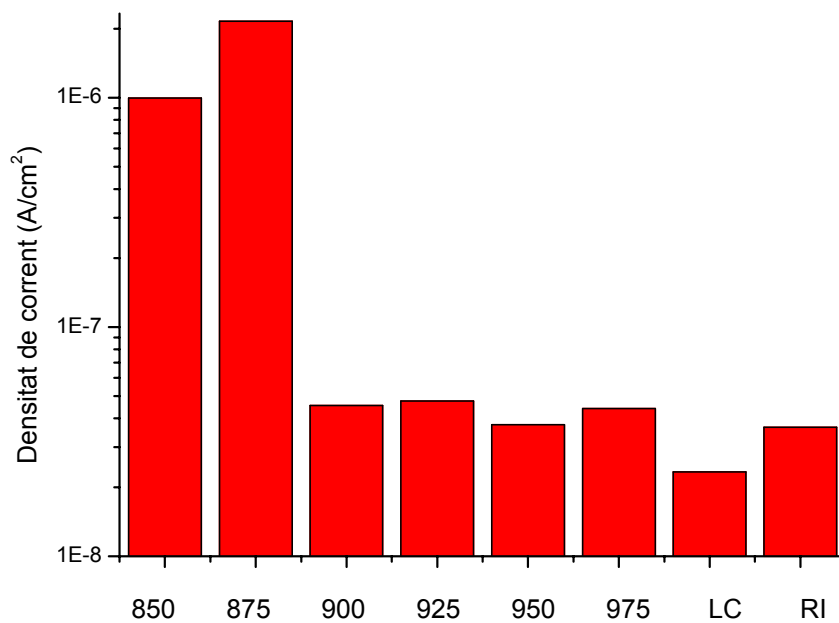


Figura 37. Representació esquemàtica de la densitat de corrent per cada condició de l'acer estudiada.



4.3.2.1- Comportament enfront l'atac localitzat

En la figura 38, es mostren les corbes potenciodinàmiques obtingudes després de realitzar els assaigs de polarització anòdica per cadascuna de les condicions estudiades. Els valors de E_p es resumeixen en la taula 8. Com es pot observar el potencial en el que comencen a aparèixer les primeres picadures disminueix dràsticament quan el percentatge de fase sigma és elevat, tractament tèrmic a 875 °C. A més, aquesta tècnica és molt sensible ja que, inclús per l'acer RL(925) on el contingut és tan sols del 9%, els valors s'allunyen molt dels obtinguts per l'acer recuit a temperatures més elevades i LC.

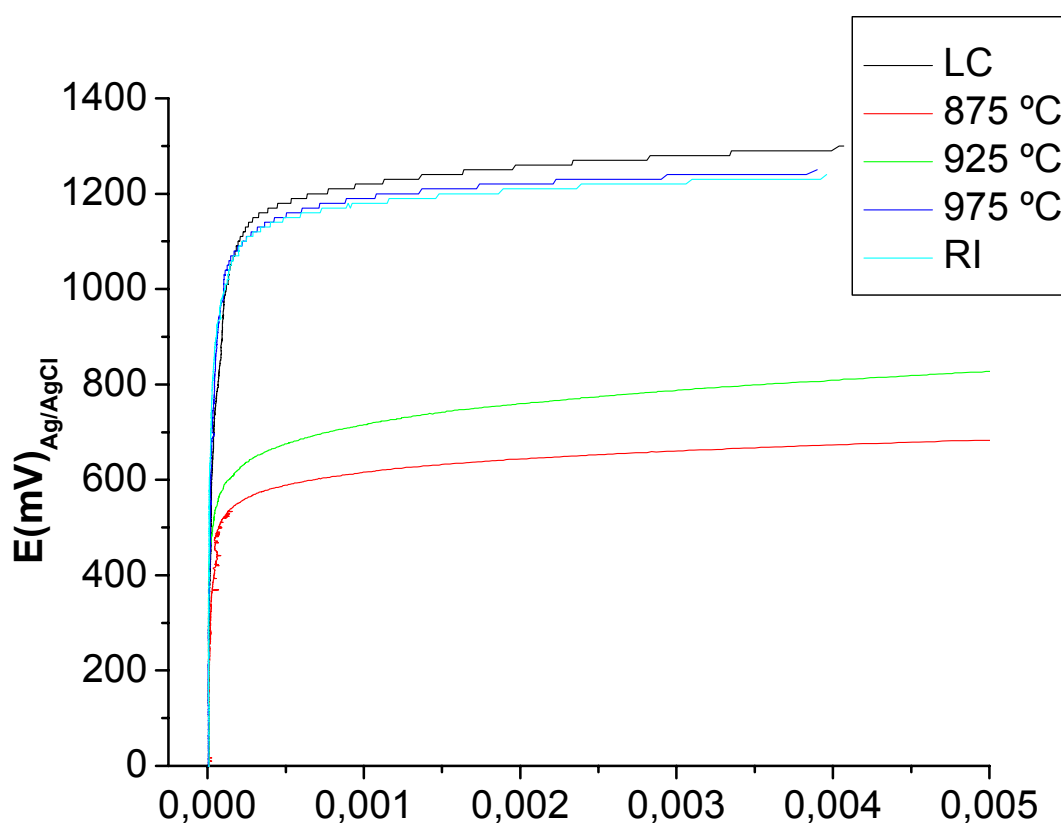


Figura 38. Corbes de polarització anòdica per les diferents condicions estudiades.



Proveta	Potencial de picadura (mV)	Percentatge sigma
RL(875,20)	512 ± 20	20,00
RL(925,20)	616 ± 10	9,02
RL(975,20)	1127 ± 14	2,62
RI	1120 ± 8	--
LC	1150 ± 15	--

Taula 8. Valors del potencial de picadura i percentatge de fase sigma per cada condició estudiada.

Per tal d'estudiar com afecta la presència de la fase sigma en la resistència al picat, les mostres assajades es van observar per SEM. En les figures 39 i 40, es mostren dos micrografies que pertanyen a la mateixa part de la mostra però observada mitjançant SE (electrons secundaris) i BSE (electrons retrodispersats) respectivament. Contraposant ambdues imatges es posa de manifest que les picadures s'originen en les zones adjacents de la fase sigma.

Seguint el criteri que apliquen altres estudis realitzats fins ara, aquestes zones corresponen a l'austenita secundària formada durant la descomposició de la ferrita per reacció eutectoide. Aquesta fase ofereix una menor resistència a la corrosió ja que presenta uns continguts en crom i molibdè menors que la sigma, la ferrita i l'austenita presents inicialment en l'estructura bifàsica.

Aquest efecte lligat al fet, també demostrat, que la reacció eutectoide es desenvolupa en major grau a baixes temperatures, 850-900 °C, justifica la facilitat amb la què apareixen les picadures en l'acer RL(875) i RL(925) i que l'acer RL(975) es comporti de manera molt similar a l'acer RI. Per altra banda, l'efecte que produeix el procés de laminació en calent, acer LC, sobre la resistència a la corrosió del material no és tan significatiu com l'ocasionat per la presència de la fase sigma en la microestructura i com a conseqüència els valors de E_p són similars a l'acer RI.





Figura 39. Micrografia de SEM observada mitjançant SE corresponent a l'acer RL(925) després de l'assaig per determinar el E_p .

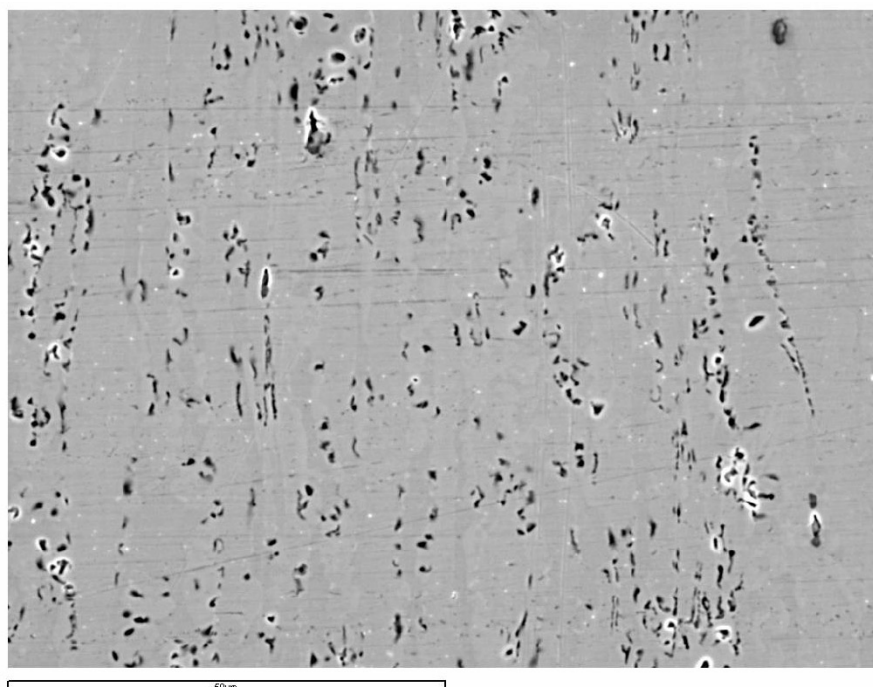


Figura 40. Micrografia de SEM observada mitjançant BSE corresponent a l'acer RL(925) després de l'assaig per determinar el E_p .





5. Conclusions

Petites variacions en el rang de temperatures utilitzat durant els tractaments tèrmics de recuit poden provocar importants canvis en el comportament enfront a la corrosió de l'acer dúplex E.N. 1.4462. Els percentatges més elevats de fase sigma s'observen per mostres tractades tèrmicament entre 850-875 °C mentre que per mostres amb un tractament tèrmic a 975 °C aquesta fase secundària passa a ser inferior al 5%. La mostra amb un tractament tèrmic superior als 1000°C (1050°C) no presenta precipitació de fase sigma.

Els assaigs de tenacitat a l'impacte que es realitza segons ASTM A923-03 resulten ser molt sensibles a la presència de petites quantitats de fase intermetàlica de manera que, inclús per l'acer amb un percentatge inferior al 5%, la tenacitat és tres vegades menor a la que presenten els acers lliures de terceres fases. Acers amb més del 15% de fase sigma presenten una tenacitat deu vegades per sota d'acers sense sigma.

En ambients clorats, l'atac per corrosió localitzada és molt més evident en acers amb percentatges de sigma superior al 20%, amb valors d'entre 100 i 200 mpy. Acers amb quantitats de sigma més baixes (menys del 10%) tenen valors inferiors als 10 mpy.

Aquells acers que presenten un percentatge de fase sigma per sota del 15% presenten unes densitats de corrent que porten a valors de velocitat de corrosió de menys de 1mm/any que es consideren despreciables tenint en compte el període de vida útil que s'espera per aquests materials. Els acers amb percentatges de sigma majors del 20% presenten densitats de corrent de fins a 100 vegades més altes que els altres acers.

La fase sigma contribueix de forma clara a la resistència a la corrosió localitzada. El potencial necessari per a la nucleació de les picadures disminueix a mesura que hi ha un increment de fase sigma a la microestructura. La diferència entre una proveta amb un alt valor de fase sigma amb una proveta sense aquesta fase intermetàlica és de més de 600mV.

Mitjançant MEB es posa de manifest que les picadures apareixen a l'austenita secundària formada a partir de la descomposició eutectoide de la ferrita durant els tractaments tèrmics de recuit.





6. Agraïments

Aquest projecte no hagués esta possible sense l'ajuda de la Gemma Fargas, del departament de Materials de la UPC, ja que amb la seva tutela el projecte ha acabat a bon port.

També haig d'agrair que de manera totalment desinteressada la gent del grup de Fractura i Fatiga de Materials, doctorants, personal de laboratori i professors hagin dedicat part del seu temps al meu projecte.

Agrair a la meva família per haver-me aguantat, aixecat i animat en els moments més durs i difícils, per haver-me ajudat en qualsevol cosa que podien. Sense ells tampoc no hagués presentat mai aquest projecte. Gràcies. Gràcies per anteposar molt cops els seus problemes per ajudar-me. Gràcies Carme, Emili i Marina!

Conviure amb una persona que està fent un projecte és difícil. Ramon, Joan i Josep, moltes gràcies per haver-me aguantat aquest any. I a tots els visitants, esporàdics o no, de Bordeta44, Lidia, David, Silvia, Rose, Palan, Joan... I als amics de Malgrat : Ra, Sònia, Neus ...

I no menys importants per mi, uns quants amics que, sense ells no hagués acabat (i possiblement ni començat) l'Enginyeria de Materials. Gràcies Enric, Luis, Jaume!

I finalment a tota aquesta gent que m'envolta, amics i coneguts que sempre que em veien em preguntaven pel projecte, per com anava i per quan l'acabaria i m'animaven. Gràcies a tots! Gràcies Queralt, Ramon, Estefania, Germán, Carlos, Montse...i a tothom qui em deixo. Gràcies!!





Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- [1] JOHANSSON, K. Proc. 6th World Duplex Conference & Expo, Venezia, 17-20th October 2000, p13
- [2] CHARLES, J. Proc. 6th World Duplex Conference & Expo, Venezia, 17-20th October 2000, p1
- [3] NOTTEN; G., 5th world Conference, 1997
- [4] ASM; *Stainless Steels: Advanced Materials & Processes* 10/98, 1118, 1998
- [5] FARGAS, G., ANGLADA, M., i MATEO, A. VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia (p77-86) 2002
- [6] LOPEZ, N., CID, M., i PUIGGALI, M.,. *Corrosion Science* 41 (p1615-1641), 1999
- [7] ELSAWESH, F., ELAHRESH, N., ELHOUD, A. Vol.33 N°4 (p285-287) 1998
- [8] ADHE, K.N., KAIN, V., MADANGOPAL, K. [et al.]. *Journal of Materials Engineering and Performance* Volume 5(4) August, 1996
- [9] HASHIZUME, S., SATO, K., HONDA, M. [et al.],. *Corrosion Engineering* 45 (p103-114) 1996
- [10] OTERO, E. IX Congreso de Ciencia y Tecnología de Materiales, Conferencia Plenaria, Madrid, 2002
- [11] GOLDSMITH, H.J. *International Alloys*. Plenum Press, New York, 1967, p.167
- [12] READJAIMIA, A., METAUER, i G., GANTOIS, M., Conf. Proc. Duplex Stainless Steel, R.A. Lula Ed ASM Metals Park, Ohio, 44073, 1983, p119
- [13] ORTNER, S.R., *Acta Metall.Mater.*,341,1991, p.39



- [14] SHEK, C.H., SHEN, G.J., LAI, J.K.L., [et al.], *Mater. Sci. Tech.*, 1994, Vol.10, p.306
- [15] COZAR, R., MAYONOBÉ, B., i MORIZOT, C., *Innovation Stainless Steel*, Florence (Italy), 1993, p.2161
- [16] YUKATA, S., KOKAWA, H., *Scr. Mater.*, Vol. 40, N°6, 1999, p659
- [17] JIMÉNEZ, J.A., CARSI, M., i RUANO, O., *J. Mater. Sci.* 35, 2000, p.907
- [18] Norma ASTM A923-03 *Standard test methods for detecting detrimental intermetallic phase in duplex austenitic/ferritic stainless steel.* 2003
- [19] Norma ASTM 399 *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia (USA), 03.01 p.680

Bibliografia complementària

GUNN, R.N. *Duplex Stainless Steels. Microstructure, properties and applications* Woodhead Publishing, Inc (1997)

INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION *Practical Guidelines for the fabrication of duplex stainless steel*, Technical Marketing Resources, Inc., 2001

FONTANA, M.G. *Corrosion Engineering* Ed McGraw-Hill 3rd Edition, International Edition, 1987 (pàg 172-173)

BRANDON, D. i KAPLAN, W.D *Microstructural Characterization of Materials* Ed. Wiley and Sons, Chichester, West Sussex, England, 1999

SMITH, W.F. *Fundamentos de la Ciencia e Ingenieria de Materiales* Ed McGrawHill, 1993

MATEO; A., GIRONÉS, A., FARGAS, G. [et al.]. *III Seminario de Tecnologia Metalúrgica: Aceros Inoxidables*, Barcelona, 2001

PEÑA URIS, G. *Comportamiento de los aceros inoxidables dúplex (austeno-ferríticos) frente a la corrosión: aplicación de técnicas electroquímicas* Servicio de Publicaciones de la Universidade de Vigo, 1995



AVESTA POLARIT STAINLESS Duplex Stainless Steel: SAF 2304[®], 2205, SAF 2507[®]

ASTM G46-94 *Standard guide fo examination and evaluation of pitting corrosion,*

ASM HANDBOOK Vol.1 *Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys* 10th Edition, ASM International, 1990

ASM HANDBOOK Vol.13 *Corrosion* 9th Edition, ASM International, 1987

