

Cambios estructurales de los aceros austeníticos inoxidables

Ing. Ind. ENRIQUE D. BIA

SINOPSIS

La estabilidad estructural de muchos aceros inoxidables se altera cuando se les mantiene en un cierto intervalo de temperaturas.

Ello perjudica algunas de sus propiedades esenciales, volviéndolos ineficaces en las condiciones normales de servicio para el cual se proyectan.

Dado el amplio campo de utilización industrial que tienen los de tipo austenítico, estudiaremos dos causas de perturbación profunda, vinculadas a ellos: la "corrosión intergranular" y la "fase sigma".

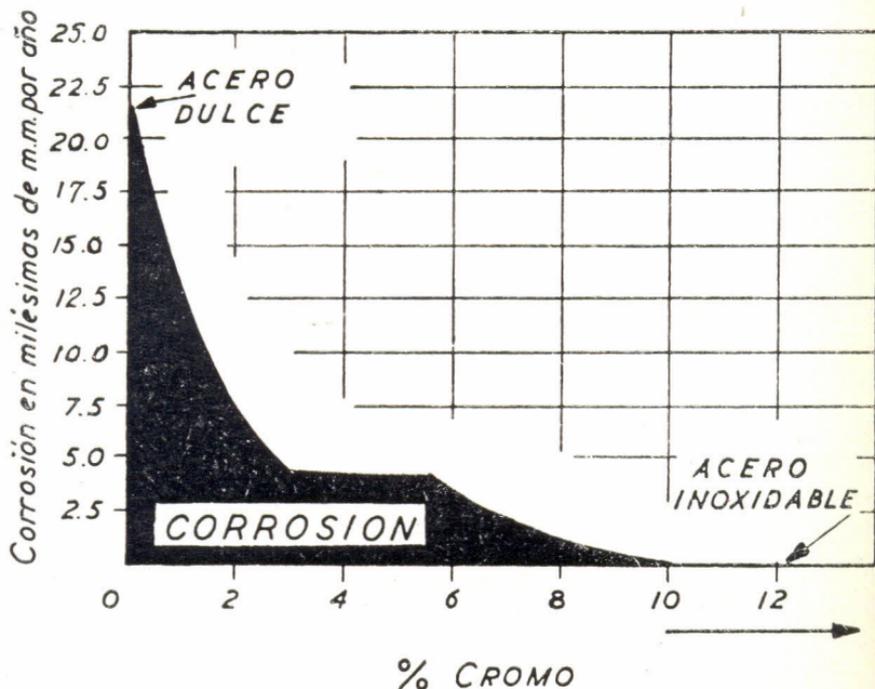
En este trabajo se hace un análisis de las condiciones que motivan su aparición, los métodos de identificación, las consecuencias que producen y los medios para evitarlas, en el estado actual del conocimiento de esos fenómenos.

Pasividad

La propiedad fundamental que permite calificar un acero como "inoxidable" se denomina "pasividad" y se define como una resistencia extraordinaria a la corrosión a temperaturas ordinarias. Es un término relativo, pues indica ataque despreciable con referencia a un medio corrosivo determinado.

El cromo es el principal elemento de aleación que contribuye

a la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable (1) (*) y el único capaz de permitir por sí solo el logro de la pasividad. A pesar de que no existe total acuerdo, se presume que la formación de un film protector, presumiblemente un óxido, es el responsable del fenómeno.



Variación de la corrosión en las aleaciones Fe-Cr expuestas 10 años en atmósferas industriales (Franks(2)).-

Fig. 1

La figura 1 representa los valores obtenidos con aleaciones hierro-cromo expuestas durante 10 años a la corrosión en atmósferas industriales. Es importante comprobar que con cantidades mayores al 12% de cromo, la corrosión es despreciable.

Aun cuando el agregado de otros elementos aleados tiene influencia en el fenómeno de pasividad, el contenido mínimo de cromo es del 12% en los aceros inoxidable, variando ese porcen-

(*) Los números expresan la bibliografía que va al final de este trabajo.

taje hasta un máximo de 30%, que señala el límite de utilidad industrial.

El níquel sigue al cromo en orden de importancia como elemento aleante en los aceros inoxidable. Mejora sus propiedades mecánicas y eleva la resistencia a la corrosión en medios levemente oxidantes o en soluciones neutras cloruradas.

El molibdeno extiende el intervalo de pasividad y contribuye a aumentar la resistencia a la corrosión en algunos medios sulfurados.

La influencia de otros elementos en las propiedades de estos aceros, las veremos al considerar el fenómeno de sensibilización que describiremos a continuación.

SENSIBILIZACION

Se presenta en los aceros inoxidable austeníticos y constituye un factor peligroso para su uso.

Cuando estos aceros, tal como el A.I.S.I. tipo 304 (18-8), que hemos empleado para ilustrar este fenómeno, se calienta a una temperatura de 1000 a 1100°C y se enfría luego bruscamente, su estructura consiste en austenita metaestable. Es una solución de carbón o carburo de cromo en austenita cromo-níquel. Podemos verla en las figuras 2 y 3.

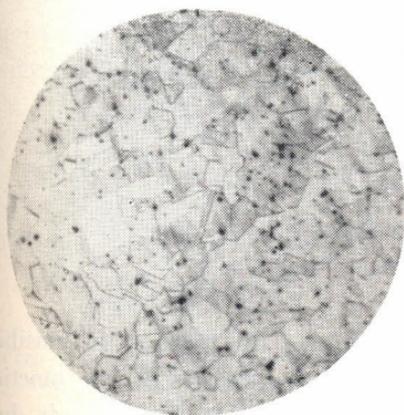


Fig. 2. - Ataque con reactivo de Curran diluido a $\frac{1}{2}$. Aumento: 150 \times (Instituto de Ensayo de Materiales)

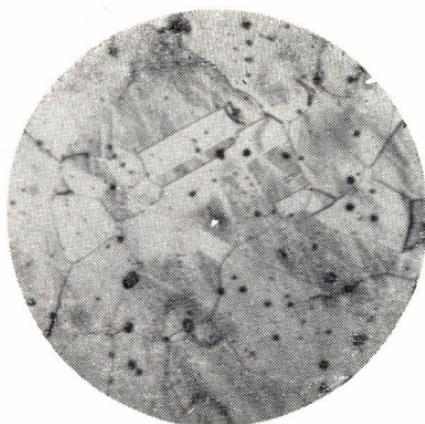


Fig. 3. - El mismo ejemplar de la fig. 2. Aumento: 400 \times (Instituto de Ensayo de Materiales)

De acuerdo con la hipótesis más aceptada, cuando se le vuelve a calentar a temperaturas comprendidas entre 400 y 900°C, el car-

bón precipita en los límites de los granos austeníticos en forma de un carburo de cromo y hace que el contenido de cromo en las zonas que circundan alcancen un nivel inferior al que es necesario para resistir la corrosión. En tales condiciones se forma un camino angosto y bastante continuo por donde se propaga la corrosión a los límites de los granos, cuando se somete el acero a un medio corrosivo. Este fenómeno de sensibilización y consecuente peligro de corrosión intergranular constituye una verdadera enfermedad de los aceros inoxidable austeníticos. Si bien existen procedimientos de "cura" ellos son por ahora difícilmente practicables (3).

La A.S.T.M. Designation A 262 — 44 T establece el procedimiento de ensayo de los aceros resistentes a la corrosión, por medio del ácido nítrico hirviendo. Fué propuesto originalmente por Huey en el año 1930; se recomienda para inspeccionar y verificar la calidad y como elemento de investigación, para mejorar la composición, elaboración y tratamiento. Este método, muy popular en los EE. UU. de N. América, no es apto para emplearlo en los aceros inoxidable del tipo 321, debido a la aparición a las temperaturas de sensibilización, de un componente fácilmente corroible, llamado "fase sigma", de la cual nos ocuparemos más adelante (4).

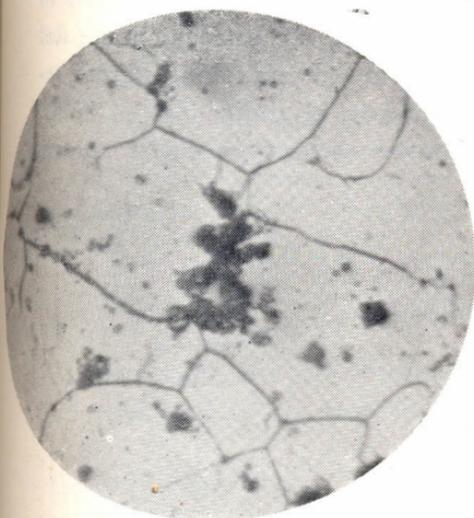
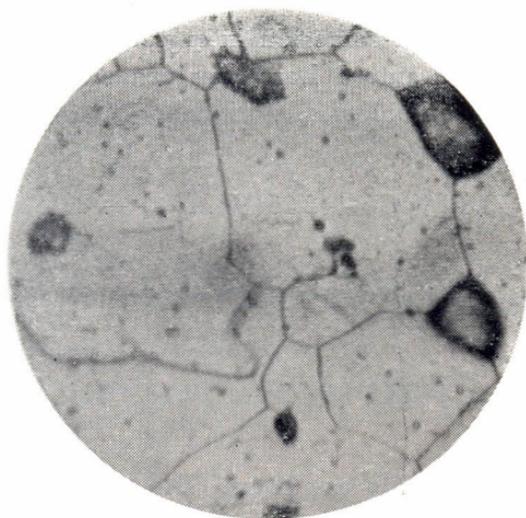
En Europa se emplea preferentemente, con la misma finalidad, el método de Strauss, en el cual el reactivo es una solución de sulfato de cobre acidificado hirviendo; es el que hemos adoptado en nuestra experiencia de laboratorio en relación al presente trabajo. La composición química es la siguiente:

100 gr. $Cu SO_4 \cdot 5H_2O$
100 cc. H_2SO_4 concentrado
900 cc. H_2O destilada

Los ejemplares fueron sometidos a un tratamiento de sensibilización de 2 horas a 600°C. (5) y luego de pulidos se les sometió al ataque corrosivo del sulfato de cobre acidificado hirviendo durante 72 horas.

Aun cuando el tratamiento realizado no es muy prolongado, los ejemplares del acero inoxidable 304 evidenciaron susceptibilidad a la corrosión intergranular, como puede observarse en las figuras 4-5 y 6. Es de hacer notar, que la microscopía electrónica ha per-

mitido ahondar en el mecanismo de este fenómeno, ampliando los resultados que es posible obtener con la observación metalográfica corriente (6).



Figs. 4, 5 y 6. - Fotomicrografías demostrativas del ataque intergranular; 2 horas a 600°C; aumento: 700 \times (Instituto de Ensayo de Materiales)

Dada la enorme importancia de utilizar aceros inmunes a la corrosión intergranular en las construcciones de piezas sometidas a altas temperaturas ⁽¹⁾, las investigaciones relativas a este tema

(1) El tiempo a temperatura puede ser breve, como en el caso de soldaduras, o extenso, como en los múltiples de escape de los aviones, por ejemplo.

han sido intensas y contribuyeron al conocimiento y limitaciones de los aceros austeníticos cromo-níquel.

Binder, Brown y Franks (7) encontraron relaciones empíricas para calcular la composición de los aceros de bajo contenido en carbón, resistentes a la corrosión intergranular, con ejemplares sometidos a 650°C durante 1 hora. Las ecuaciones son:

Para aceros conteniendo molibdeno:

6.17

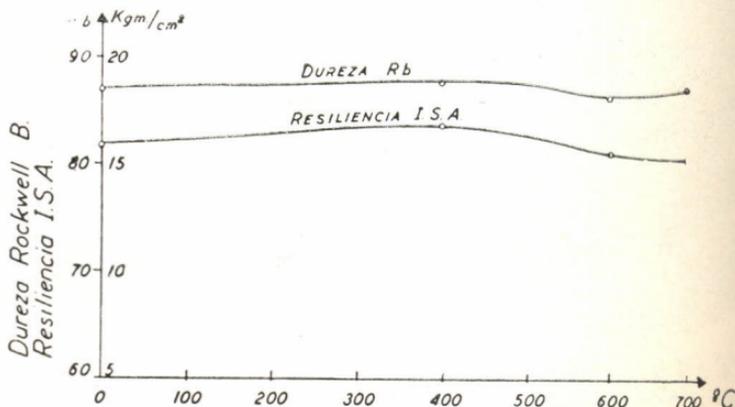
$$\frac{\text{---}}{[\% C]^{0.83}} + 13.8 [\% Cr + 2.25(\% Mo)] - 10(\% Ni) - 2.76 = 0$$

Para aceros que no contienen molibdeno (caso del 304)

6.17

$$\frac{\text{---}}{[\% C]^{0.83}} + 13.8 [\% Cr - 10(\% Ni)] - 2.76 = 0$$

Mediante un estudio estadístico, Bleton, Blanot y Bastien (8) establecieron que la resistencia a la corrosión intergranular en el sulfato de cobre ácido, del acero 18/8, depende estrechamente del contenido en carbón y en cromo, en tanto el níquel no parece tener una influencia notable. Determinaron el índice $Cr - 80 C$, a partir del cual pueden trazarse diagramas que permiten estimar



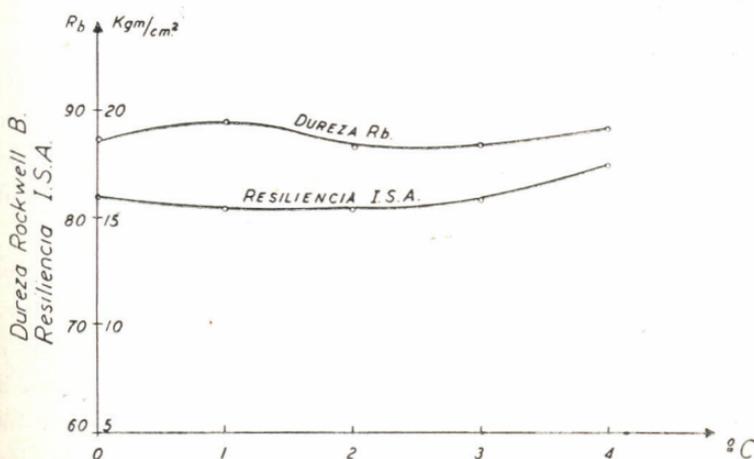
Variación de la dureza y resiliencia I.S.A.
 Los ejemplares se calentaron 1 hora a 1050 °C y se enfriaron en agua. Luego se recalentaron durante 2 horas a las temperaturas indicadas y se enfriaron al aire.

(INSTITUTO DE ENSAYO DE MATERIALES)

Fig 7

las probabilidades de que una colada sea buena o mala, según el contenido en C y Cr . Para tener una certidumbre absoluta $Cr - 80 C \geq 16.8$, en tanto si es suficiente un riesgo del 5% debe ser $Cr - 80 C \geq 16.2$.

La influencia de un período de sensibilización reducido sobre la fragilidad y dureza del acero 304, según el ensayo de Charpy, está dada en las figs. 7 y 8.



Variación de la dureza y resiliencia I.S.A.

Los ejemplares se calentaron 1 hora a 1050°C y se enfriaron en agua - Luego se recalentaron a 600°C durante los tiempos indicados y se enfriaron al aire -

(INSTITUTO DE ENSAYO DE MATERIALES)

Fig 8

Se comprueba que períodos cortos de sensibilización no afectan mayormente las propiedades mencionadas.

Estabilización

Se han intentado varios métodos para impedir el fenómeno de sensibilización y sus perjudiciales consecuencias.

Entre ellos merecen destacarse el basado en la disminución del contenido en carbón y el método de estabilización por el agregado de elementos que tengan fuerte tendencia a formar carburos (o pro-carburos).

Binder y otros, encontraron que podrían obtenerse aceros cromo-níquel austeníticos totalmente libres de corrosión intergra-

nular, reduciendo el contenido en carbón a valores de 0.015 a 0.020% y aun cuando no parece que sea posible, en la actualidad, elaborar comercialmente aceros con un contenido tan bajo en carbón, puede sin embargo, mantenerse el porcentaje, en la práctica industrial, en un valor máximo de 0.03%, que les confiere un grado de inmunidad satisfactorio.

El agregado de elementos procarburos es el método más usado. Los elementos frecuentemente agregados son el columbio (AISI tipo 347) y el titanio (AISI tipo 321). Actualmente, dada la escasez de columbio, tiende a usarse cada vez más el tántalo y columbio juntos, como estabilizadores. Estos elementos se combinan con el carbón para formar carburos de la fórmula CbC o TiC y desplazan al Cr de su compuesto CrC , pues tienen mayor afinidad por el carbón que la que tiene el cromo.

Si todo el carbono combinado con el cromo es fijado por el columbio o titanio en forma de CbC o TiC , a las temperaturas de sensibilización no existe precipitación de CrC en los límites de los granos, pues el Cr libre queda en solución sólida en la austenita. En tales condiciones desaparece la causa de la corrosión intergranular y el acero permanece inmune al medio corrosivo. La eficacia de este método radica en la mayor insolubilidad de los CbC y TiC , en la austenita, que el CrC .

La cantidad teórica de elemento estabilizante para asegurar completa inmunidad, se determina en base a los pesos atómicos. Las fórmulas de los compuestos son CbC y TiC . Siendo los pesos atómicos del C , Cb y Ti , 12.01, 47.90 y 92.91, se necesitan un mínimo en peso de titanio y columbio igual a 4 y 8 veces respectivamente, el peso de carbón. Por ello, la AISI fija un contenido de titanio igual a cinco veces el contenido de carbón en el tipo 321 y un contenido de columbio igual a 10 veces el peso de carbón en el tipo 347.

La práctica de estabilización de un acero al titanio o columbio, consiste en calentarlo a una temperatura comprendida entre 845 y 980°C, para permitir la precipitación del CbC o TiC dentro de la austenita. Las pequeñas cantidades de carbón que pudieran quedar en solución sólida, no tienen influencia para provocar un efecto perjudicial, cuando precipiten en los límites de los granos en la forma de Cr_4C a las temperaturas de sensibilización.

Las disponibilidades de columbio son mucho más reducidas que las de titanio. Los programas de defensa Norteamericanos han

establecido recientemente, que la producción total y el uso de los aceros inoxidable al columbio deben ser reservados para la defensa. La utilización del titanio como elemento estabilizador ha sido así impuesta para usos civiles. El tema ha dado lugar a amplios comentarios (9) aceptándose, en general, que los aceros al columbio pueden ser casi siempre reemplazados con éxito por aceros con menos o aún sin columbio, mediante el empleo de titanio como estabilizador.

LA FASE SIGMA

La adición de elementos estabilizadores, como el columbio y el titanio, a los aceros austeníticos inoxidable y el agregado de otros, como el molibdeno, que refuerza la resistencia a la corrosión, dan lugar a la formación de ferrita, en proporciones dependientes de la composición química y los tratamientos térmicos. Pero además de estas dos fases principales —austenita y ferrita— y en función de esos mismos factores, aparece una tercera, denominada “fase sigma”, que fué descripta por primera vez en el año 1927 por Bain y Griffith (10).

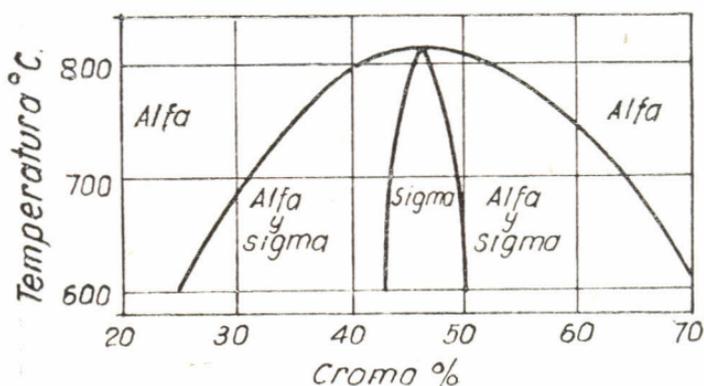
En los sistemas $Fe - Cr$ y $Fe-Cr-Ni$, sigma aparece como un compuesto intermetálico de la fórmula $FeCr$, presentando una estructura complicada, que se admite como cúbica de cuerpo centrado (11), aun cuando estudios más recientes (12 y 13) permitirían deducir que sea tetragonal.

La figura 9 muestra los límites de estabilidad de sigma en el sistema $Fe-Cr$, de acuerdo con los trabajos realizados por Cook y Jones (14). Su determinación es difícil debido a la lentitud de la transformación de la estructura duplex. La presencia de níquel y molibdeno en el acero que hemos utilizado en nuestras experiencias, modifica la posición de las líneas. El níquel aumenta a $920^{\circ}C$ el límite de persistencia de sigma y amplía los límites de su composición. El molibdeno actúa también extendiendo el rango de composición en que sigma es estable.

El mecanismo de transformación de sigma no ha sido aún completamente aceptado. Foley (11), resumiendo los resultados de los más importantes trabajos relacionados con la fase sigma, afirma que es muy improbable la transformación de ésta directamente de la austenita.

Estudios posteriores de Kirkby (15), Smith (16) y Bindari (17)

confirmarían tal hipótesis, en tanto que otros realizados por Payson (18), Gilman (19) y Enmanuel (20) dan lugar a suponer que sigma forma, o puede formarse, directamente de la austenita.



Parte del diagrama hierro-cromo (Cook y Jones)

Fig. 9

Identificación de sigma

La identificación de sigma puede realizarse por medio de rayos X, por análisis magnético y microscópicamente.

El método de difracción por rayos X es seguro y eficaz, por cuanto el padrón de sigma obtenido es muy típico y no da lugar a confusión con cualquier otra fase que pudiera estar presente en la aleación.

Dado que sigma es una fase antimagnética, su formación produce una disminución en la permeabilidad magnética de la estructura duplex, lo que permite utilizar con éxito el permeámetro.

La importancia de los rayos X y del análisis magnético en estos casos, se debe a que son sensibles aun a la presencia de pequeñas cantidades de sigma, acusándola antes que ello sea posible microscópicamente.

La identificación microscópica de sigma es interesante, dado que es accesible a un equipamiento mínimo de los laboratorios metalúrgicos. La observación directa permite, además, apreciar la distribución de la fase en la matriz metálica y sus dimensiones.

Sin embargo, este método es bastante difícil en ausencia de datos relativos al material a examinar y requiere en tales casos la

confirmación de la evidencia metalográfica por medio de ensayos de permeabilidad magnética o difracción por rayos X.

Las dificultades en la identificación de sigma con el microscopio se relacionan con las diversas maneras en que aparece, no sólo en los distintos materiales, sino en un mismo material, de acuerdo con factores tales como la temperatura de recalentamiento, el tiempo que estuvo sometido a esa temperatura, su historia térmica y la composición química.

De ahí que no exista un método general de identificación aplicable a cualquiera aleación. En referencia a los aceros austeníticos inoxidables, Dulis y Smith (21) realizaron un estudio muy amplio acerca de las características de numerosos reactivos y sugirieron procedimientos para identificar sigma, los carburos y la ferrita, con el microscopio.

De acuerdo con los factores indicados anteriormente sigma aparece de diferentes maneras en cuanto a su tamaño, forma y distribución. Puede aparecer fina o groseramente dispersa en la matriz; existir en forma compacta, globular o entectoide y estar distribuída en los granos o en los límites de los mismos.

El intervalo de temperaturas en que aparece la fase sigma es el mismo en que precipitan los carburos; además, ambos son semejantes en su ocurrencia, particularmente en los límites de granos y a lo largo de los planos cristalográficos. Por lo tanto, es necesario utilizar procedimientos de ataque metalográfico que permitan diferenciarlos.

Siguiendo la técnica aconsejada por Dulis y Smith, hemos usado los siguientes reactivos con el acero AISI N° 316 investigado:

1) Reactivo de Vilella:

5 ml. HCl

1 gr. $C_6H_3O_7N_3$ (ac. pícrico)

100 ml. C_2H_5OH

2) Reactivo de Murakami (usado frío):

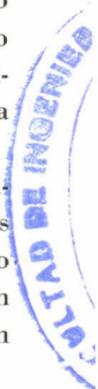
10 gr. K_2FeCN (ferricianuro de potasio)

10 gr. KOH

100 ml. H^2O

Como el primero revela los carburos y sigma, mientras el segundo hace lo propio sólo con los carburos, la presencia de sigma se identifica por eliminación.

Los ejemplares para exámenes metalográficos y los correspondientes al ensayo de Charpy, fueron simultáneamente calentados



a 1050°C durante 2 horas y enfriados en agua. Luego se les sometió a una temperatura de 800°C durante los tiempos indicados en las figuras 10 a 18 y se enfriaron al aire.

Las figuras 10, 12, 14 y 16 obtenidas con el reactivo de Murakami permiten apreciar el régimen de precipitación de los carburos; las figuras 11, 13, 15 y 17 son las estructuras reveladas con el reactivo Vilella y ponen en evidencia los carburos y sigma.

La observación nos pone de relieve un marcado paralelismo en la formación de los carburos y sigma.

La reacción es lenta, particularmente la de sigma. Nótese que la precipitación de esta fase es pequeña, aun con un tiempo de mantenimiento a temperatura de 600 horas. La formación de carburos ocurre con menos lentitud.

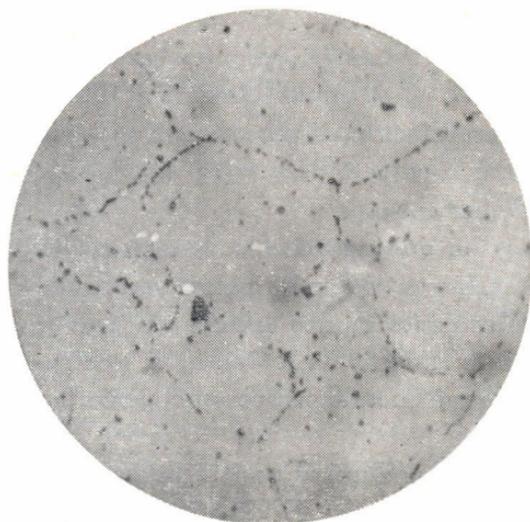


Fig. 10. - 2 horas, ataque Murakami

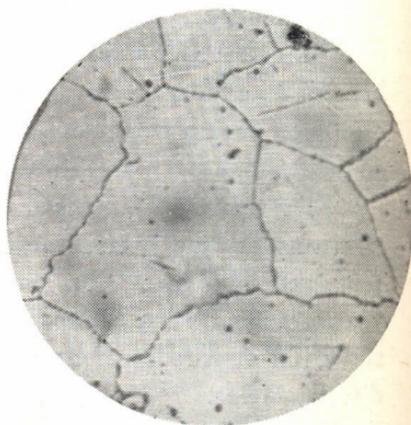


Fig. 11. - 2 horas, ataque Vilella



Fig. 12. - 50 horas, ataque Murakami

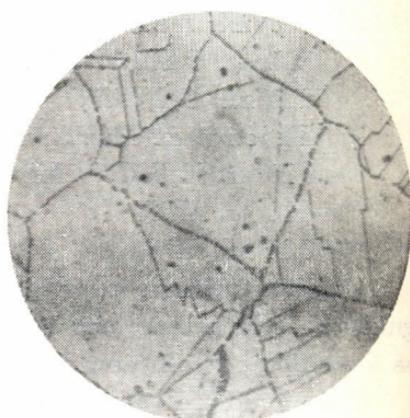


Fig. 13. - 50 horas, ataque Vilella

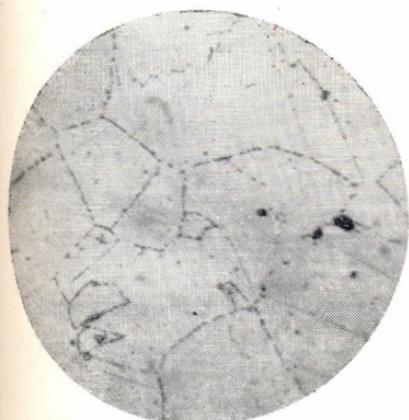


Fig. 14. - 300 horas, ataque Murakami

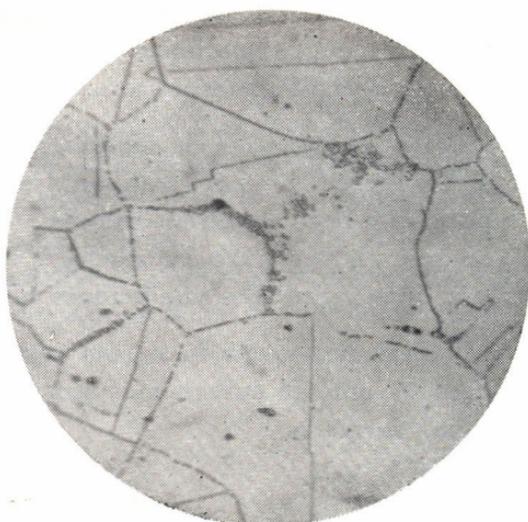


Fig. 15. - 300 horas, ataque Vilella

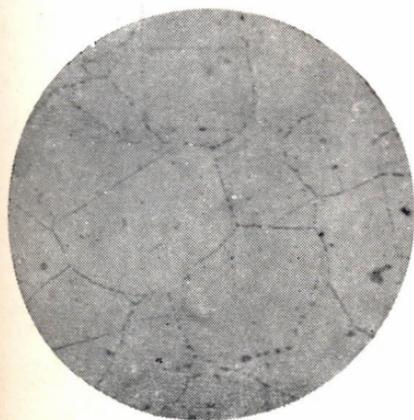


Fig. 16. - 600 horas, ataque Murakami

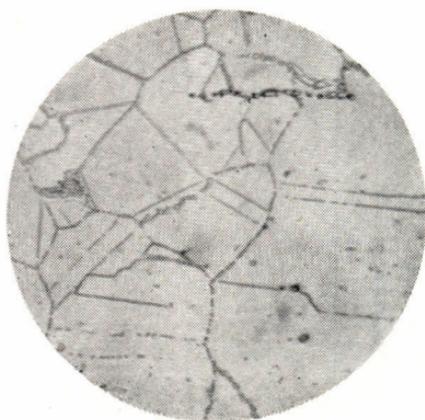


Fig. 17. - 600 horas, ataque Vilella

Figs. 10 a 17. - Efecto del recalentamiento a 800°C , durante los tiempo indicados, sobre la estructura del acero AISI N $^{\circ}$ 316; aumentos: 400 x. — (Instituto de Ensayo de Materiales)

La distribución de sigma en el acero estudiado se realiza de preferencia en los límites de los granos, pero existe también dentro de la masa de los mismos.

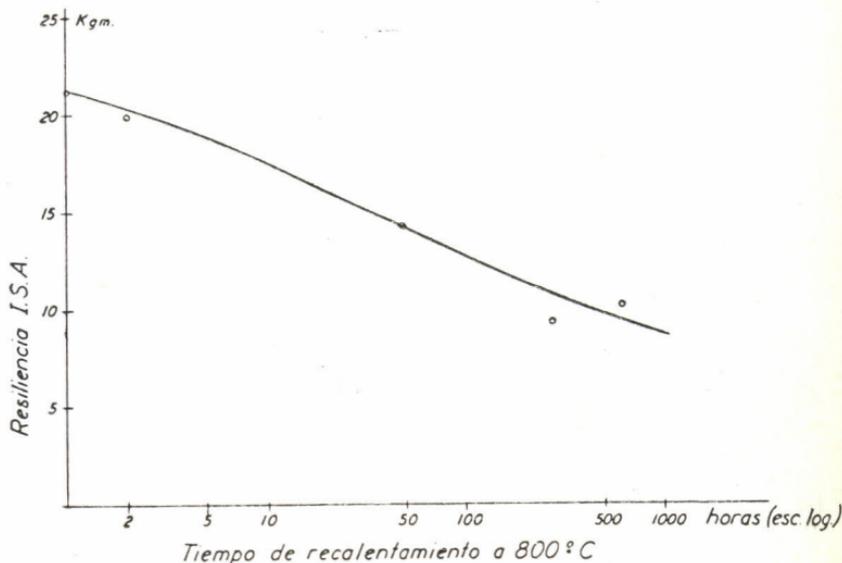
Influencia sobre las propiedades mecánicas

La importancia que inviste la presencia de la fase sigma se relaciona con las alteraciones de las propiedades mecánicas del ma-

terial. Sigma es un constituyente duro, frágil y no magnético. Los cambios que tienen lugar dependen, naturalmente, del grado de avance de la transformación.

La resistencia a la extensión y a la fluencia, aun mismo el alargamiento y la contracción transversal, son afectadas en proporciones poco sensibles, cuando, —como en nuestro caso,— sigma aparece en pequeñas cantidades y distribuída en el seno de la matriz dúctil. En tales condiciones la dureza aumenta levemente.

Pero no sucede lo mismo con la resistencia al choque, considerado como el ensayo más sensible para apreciar la cantidad de sigma formada.



Variación de la fragilidad con los tiempos de recalentamiento a 800°C del acero AISI. N° 316

(INSTITUTO DE ENSAYO DE MATERIALES)

Fig. 18

La figura 18 da cuenta de ello con toda elocuencia. La reducción de la resiliencia I.S.A. ha sido del 50%, no obstante la reducida precipitación de sigma, producida en el intervalo de tiempo investigado.

RESUMEN

Se ha estudiado el fenómeno de sensibilización y puesto en evidencia la susceptibilidad a la corrosión intergranular, por medio del ensayo Strauss, sobre un acero AISI, tipo 304. La influencia de los tratamientos térmicos realizados, en cortos períodos, sobre la dureza y resiliencia han sido investigados. Se han analizado los métodos de estabilización y sus limitaciones.

La fase sigma ha sido identificada microscópicamente, en un acero A.I.S.I. tipo 316 y se ha comprobado la alteración de la resiliencia I.S.A. con un período máximo de recalentamiento de 600 horas.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) M. G. FONTANA and F. H. BECK, "Nature and Mechanism of Passivity of 18-8S Stainless Steel", *Metal Progress*, Vol. 51, N° 6, 1947.
- (2) R. FRANKS, "Chromium steel of low-carbon content", *Transactions, A.S.M.*, Vol. 35, 1935.
- (3) R. M. GILLMOR, "18-8 can be cured after intergranular attack", *Iron Age*, Vol. 168, N° 5, 1951.
- (4) RAYMOND S. STEWART and STEPHEN F. URBAN, "The formation of sigma and its influence on the behavior of stabilized 18-8 steel in concentrated HNO_3 ", A.S.T.M., Special Technical Publication N° 110.
- (5) S. ROSEMBERG and J. DARR, "Stabilization of Austenitic Stainless steel", *Transactions A.S.M.*, Vol. 41, pág. 1274.
- (6) E. M. MAHLA and N. A. NIELSEN, "Carbide precipitation in type 304 stainless steel. — An electron microscope study", *Transactions of A.S.M.*, Vol. 43, 1951.
- (7) W. O. BINDER, C. M. BROWN and RUSSELL FRANKS, "Resistance to sensitization of austenitic chromium-nickel steel of 0.003 % Max carbon content", *Transactions of A.S.M.*, Vol. 41, 1949.
- (8) J. BLETON, J. BLANOT et P. BASTIEN, "Etude statistique de la résistance a la corrosion dans le sulfate de cuivre acide de l'acier a 18 % Cr et 8 % Ni", *Revue de Metallurgie*, N° 7, Juillet 1951.
- (9) JOHN F. TYRIELL, "Conservation of Columbium", *Metal Progress*, Vol. 58, N° 1 y 5, 1950.
- (10) BAIN and GRIFFITH, "An introduction to the Iron-Chromium-Nickel Alloys", *Trans. A.I.M.E.*, 1927.
- (11) FRANCIS B. FOLEY, "The Sigma Phase", *Bulletin of the Research Institute of Temple University*, 1947.
- (12) L. MENEZES, J. K. ROROS and T. A. READ, "The Tetragonality of the Sigma Phase in the Iron-Chromium System", A.S.T.M. Special Publication N° 110, 1950.
- (13) DUWEZ and BAEN, "X Ray Study of Sigma Phase in Various Alloys Systems", A.S.T.M. Special Technical Publication N° 110, 1950.
- (14) COOK and JONES, *Journal of the Iron and Steel Institute*, N° 11, 1943.
- (15) H. W. KIRKBY and J. I. MORLEY, "The Formation of Sigma Phase in Duplex Chromium-Nickel-Molibdenum Corrosion-Resisting Steels", *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 158, N° 3, 1948.
- (16) L. SMITH and W. J. BOWEN, "The Occurrence and Some Effects of Sigma Phase in a Molibdenum-Bearing Chromium-Nickel Austenitic Steel", *Journal of the Iron and Steel Institute*, Vol. 158, N° 3, 1948.
- (17) BINDARI, KOH and ZMESKAL, "Sigma-Phase Formation in a Wrought Heat Resisting Steel", *Transactions of A.S.M.*, Vol. 43, 1951.
- (18) P. PAYSON and C. H. SAVAGE, "Changes in Austenitic Chromium-Nickel Steel During Exposures at 1100 to 1700 F" *Transactions of A.S.M.*, Vol. 39, 1947.
- (19) GILMAN, KOH and ZMESKAL, "Delta Ferrite Formation and its Influence on the Formation of Sigma in a Wrought Heat Resisting Steel", *Transactions of A.S.M.*, Vol. 41, 1949.
- (20) G. E. ENMANUEL, "Sigma Phase and Other Effects of Prolonged Heating at Elevated Temperatures on 25-20 Cr-Ni Steel", A.S.T.M. Special Technical Publication N° 110, 1950.
- (21) E. J. DULIS and G. V. SMITH, "Identification and Mode of Formation and Re-resolution of Sigma Phase in Austenitic Cr-Ni Steels" A.S.T.M., Special Technical Publication N° 110, 1950.