

Efecto del desgaste por corrosión en una superaleación expuesta a alta concentración de elementos en el fluido*

Wilfredo Durán Martínez

wilduran@moanickel.com.cu

Tomás Fernández Columbié

tfernandez@ismm.edu.cu

Alexey Coba Louzado

Especialidad: Ingeniería Mecánica

Instituto Superior Minero Metalúrgico (Cuba)

Resumen: Se analizó el comportamiento microestructural de la superaleación hastelloy C-276, la cual por su característica de resistencia a la corrosión, se emplea en un fluido que presenta diferentes elementos de concentración, además de la velocidad del mismo para su transporte. Se realizó el análisis de muestra sin estar expuesta a condiciones de trabajo y luego de retirada de servicio. Se determinó que entre los efectos más notables que afectan su funcionamiento están el fenómeno de la corrosión por picaduras y el intragranular, asociado al empobrecimiento de la capa de cromo en las áreas afectadas. Al establecer los perfiles de dureza, esta propiedad decrece en la medida que se encuentra la superaleación en contacto con el fluido.

Palabras clave: corrosión; microestructura; hastelloy C-276; desgaste.

* Recibido: 5 mayo 2018/ Aceptado: 20 agosto 2018.

Effect of the waste for corrosion in a superalloy exposed to high concentration of elements in the fluid

Abstract: The behavior microestructural of the super alloys hastelloy C-276 is analyzed, the one which for its resistance characteristic to the corrosion, it is used in a fluid that presents different concentration elements, besides the speed of the same one for its transport. He was carried out the sample analysis without being exposed to work conditions and after retreat of service. It was determined that the most remarkable effects that affect their operation are the phenomenon of the corrosion for stings and the inter granular, associated to the impoverishment of the chromium layer in the affected areas. When establishing the profiles of hardness, this property falls in the measure that meets the super alloys in contact with the fluid.

Key words: corrosion; microstructure; hastelloy C-276; waste.

Introducción

Existen materiales que poseen una notable capacidad para mantener sus propiedades a temperaturas elevadas. Las características de rendimiento están limitadas por las condiciones de funcionamiento que pueden ser tolerados por los materiales utilizados. Las superaleaciones de base níquel son las más complejas, las más ampliamente utilizadas para altas temperaturas y para los metalúrgicos; son las más interesante de todas las superaleaciones. Su uso en forma de fundición se extiende a la más alta temperatura homóloga de cualquier sistema de aleación común (Otero *et al.*, 2004).

Los aceros inoxidable austeníticos fueron desarrollados y utilizados a principios de los años 90. Inicialmente, algunas de las aleaciones fueron producidas solo como piezas de fundición y más tarde se desarrollaron las versiones forjadas. Desde entonces ha habido un progreso constante de diferentes o mejores aleaciones base níquel. Muchas de ellas encuentran su uso en la industria química para el servicio a la corrosión acuosa (Kotecki & Ogborn, 1995). Las composiciones de muchas aleaciones forjadas base níquel pueden ser clasificadas como aleaciones de base de hierro-níquel, en las que el níquel es el elemento principal soluto, o base de níquel, en los que al menos el 50 % de níquel está presente. Las aleaciones de hierro-níquel se consideran complejas porque incorporan diferentes tipos de elementos (Costes *et al.*, 2007).

Refiere Esmailian (2010) que las aleaciones de níquel son, en general, todas aleaciones austeníticas, sin embargo, pueden estar sujetas a la precipitación de intermetálicos y fases de carburo cuando envejecen. Para aplicaciones de corrosión la precipitación de las segundas fases, por lo general, promueve ataque de corrosión. El problema difícilmente se encuentra porque las aleaciones se suministran en condición de recocidas y las temperaturas de servicio rara vez se acercan al nivel requerido para la sensibilización e inicio de la corrosión. En general, la resistencia a la corrosión localizada de aleaciones se mejora por la adición de molibdeno. Sin embargo, el contenido de molibdeno por sí solo no resuelve el problema. Muchas superaleaciones, quizás entre el 15-20 %, han sido desarrolladas específicamente para aplicaciones resistentes a la corrosión (Hernández & Castellanos, 2009).

La superaleación hastelloy C-276 tiene una excelente resistencia a la corrosión de muchos medios. Esta resistencia, que es similar a la de otras aleaciones de níquel-cromo, está en función de su composición. El níquel contribuye a la resistencia a la

corrosión en muchos medios inorgánicos y orgánicos, otros fuertemente oxidantes, amplios rangos de compuestos ácidos y alcalinos. También es útil en combatir el agrietamiento por corrosión bajo tensión por cloruro iónico. El cromo imparte una capacidad de resistir el ataque por oxidación de los medios y compuestos de azufre. El molibdeno contribuye a la resistencia a la picadura en muchos medios (Alcántara, Fernández & Rodríguez, 2016).

El hastelloy C-276 es una superaleación de níquel-molibdeno-cromo con adición de tungsteno, diseñado para tener una excelente resistencia a la corrosión en un rango amplio de ambientes severos. El alto contenido de níquel y de molibdeno hace que este acero de aleación de níquel sea especialmente resistente a la picadura y a la corrosión de rendija en ambientes de reducción, mientras que el cromo lo hace resistente a medios oxidantes. El bajo contenido de carbón minimiza la precipitación de carburo durante el soldamiento para mantener la resistencia a la corrosión en las estructuras de ensamble (Rebak *et al.*, 2001).

Según Agarwal (2000) la versión forjada de la aleación hastelloy C, denominada C-276, fue desarrollada en el año 1960, utilizando nuevas técnicas de fundición como el proceso de descarburación argón-oxígeno, que se utiliza para reducir la cantidad de carbono y otras impurezas, tales como el silicio (Si) en la masa fundida.

El trabajo tiene como objetivo establecer el comportamiento de la superaleación hastelloy C-276, expuesta a condiciones de medio corrosivo ácido.

Composición química de los materiales

En la Tabla 1 se muestra la composición química estándar de la superaleación hastelloy C-276, según *Alloy Casting Institute* (ACI), expone la designación adoptada por la AISI y SAE, de la *American Society for Testing Materials*-ASTM y la SAE.

Tabla 1. Composición química de la superaleación hastelloy C-276, en %

C-276	Mo	Cr	C	Mn	Si	W	V	Co	Fe	S	Ni
Mínimo	15,0	14,5	-	-	-	3	-	-	4,0	-	Balance
Máximo	17,0	16,5	0,01	1,0	0,08	4,5	2,5	2,5	7,0	0,03	

El alto contenido de níquel y de molibdeno hace que esta aleación sea especialmente resistente a la picadura y a la corrosión en grietas en ambientes de reducción, mientras que el cromo lo hace resistente a medios oxidantes. El bajo contenido de

carbono minimiza la precipitación de carburo durante la soldadura para mantener la resistencia a la corrosión en las estructuras de ensamble. Esta aleación de níquel es resistente a la formación de grano limitado precipitado en la zona afectada por el calor, haciendo conveniente su uso en muchas aplicaciones de procesos químicos en condición ensamble. Aunque hay muchas variaciones de la aleación hastelloy, el C-276 es el que se ha usado más ampliamente.

Preparación metalográfica de la probeta

En la preparación de las muestras para su observación metalográfica se tuvo en cuenta un conjunto de operaciones como: corte, desbaste, pulido, desengrasado, lavado y ataque químico, según norma ASTM E 3-95 y NC 10-56: 86.

Las probetas se cortaron con dimensiones de 15x15; en el desbaste y pulido se emplearon papeles abrasivos del tipo No. 400, 800 y 1200. Se realizó cambiando la dirección del lijado en 90°. Para el acabado se utilizó un paño de fieltro grueso; se usó como pasta abrasiva la solución en suspensión de diamante y micrón. Una vez pulidas las muestras se lavaron con agua destilada. Se aplicó el ataque por inmersión de las muestras el tiempo requerido con el reactivo ácido de regia. Para la observación de las probetas se empleó un microscopio óptico binocular reflexivo marca echoLAB, dotado de una cámara instalada. El análisis empleado para la medición de la dureza fue el Rocwell B, con ocho mediciones realizadas aleatoriamente en la superficie de las muestras.

Microestructura de la muestra patrón

Para determinar el comportamiento microestructural del material objeto de estudio se tomó la microestructura de una muestra patrón, como se observa en la Figura 1.

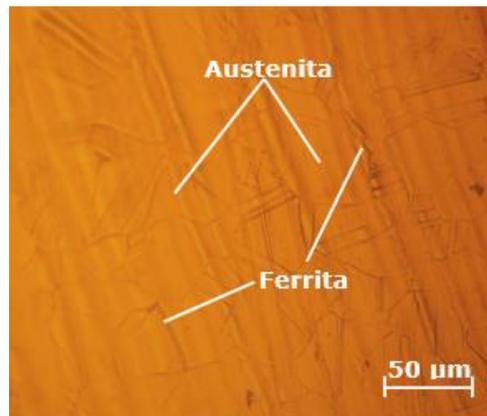


Figura 1. Estructura metalográfica del hastelloy C-276.

La microestructura se corresponde con la aleación hastelloy C-276; está compuesta por una estructura de austenita y ferrita en bordes de grano. El contorno de los granos en la estructura es rectilíneo. La austenita es estable por encima de la temperatura crítica Ac_1 . Está formada por cristales cúbicos centrados en las caras (FCC). Su resistencia varía de 590 a 885 MPa.

Caracterización del fluido

En la Tabla 2 se muestran las características del fluido, concentración de elementos, que es la condición de trabajo de la aleación hastelloy C-276.

Tabla 2. Concentración de elementos en el fluido

Elementos	Elementos	Elementos
Ni - 0,022 a 0,026 m ³ /min	Co - 0,001 a 0,002 m ³ /min	Mg - 0,003 a 0,007 m ³ /min
Al - 0,007 a 0,011 m ³ /min	Fe - 0,003 a 0,007 m ³ /min	Cu - 0,0030 a 0,0037 m ³ /min
Zn - 0,0007 a 0,0011 m ³ /min	H ₂ SO ₄ - 0,11 a 0,13 m ³ /min	Temperatura: 246 °C
pH - 0,9 a 2,6	% Sólido 30 a 33	100 mesh de 6 a 8 %

El medio en que trabaja la aleación se considera, según los elementos del fluido, con características ácidas por el pH que contiene dentro de sus elementos, la presencia de partículas abrasivas, los iones cloruros y la velocidad del fluido; todos ellos en su conjunto afectan la integridad estructural del hastelloy C-276, provocando afectaciones y la degradación del elemento.

Resultados y discusión

Análisis microestructural

Se realizó el análisis microestructural de la aleación hastelloy C-276, se consideró para ello el material sin estar expuesto a condiciones de trabajo y otro retirado de servicio. En la Figura 2 se muestra el comportamiento obtenido de las microestructuras.

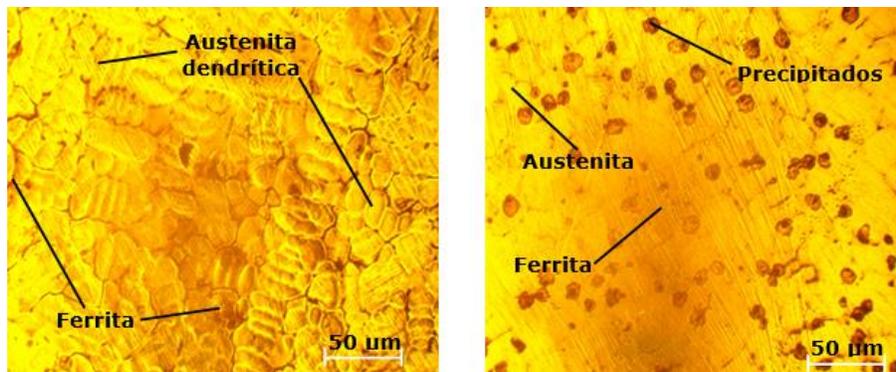


Figura 2 a) Hastelloy C-276 sin afectación. b) Hastelloy C-276 con afectación.

En la Figura 2a se observa una estructura de matriz austenita con la ferrita en borde de granos, la austenita es del tipo dendrítico, lo cual es indicativo de un tratamiento previo para su obtención, presumiblemente en el proceso de fundición, ya que la estructura dendrita se forma al existir gradientes de temperaturas y en dirección a este gradiente.

Luego de retirada de servicio (Figura 2b) la estructura que se observa es una matriz de austenita con ferrita dispersa sobre esta matriz, la presencia de las dendritas se manifiesta de formas aislada; también se han formado precipitados en diferentes zonas de la estructura.

El cambio de esta estructura puede ser atribuible a que, a niveles reducidos de tensión, el acero inoxidable sufre deformaciones más significativas. Las características del fluido (% de elementos presentes en la concentración) y la velocidad del mismo pueden haber provocado que, por efecto de la fricción, hayan incidido en las variaciones de esta estructura.

En la figura se muestra una microestructura, donde la misma está compuesta por diferentes microconstituyentes como la austenita, la martensita y la austenita

dendrítica. El tamaño de grano austenítico es grande y cuando esto ocurre y las velocidades de enfriamiento son al aire se acentúa la formación del tipo de estructura de láminas de martensita.

Independientemente que esta superaleación contiene cromo suficiente para darles sus características de inoxidable ($\approx 16\%$) y contiene además níquel ($\approx 55\%$) para reforzar aún más su resistencia a la corrosión, por efecto del fluido, entre los otros elementos ya mencionados, la misma presenta otro tipo de corrosión. En la Figura 3 se muestra el efecto de la corrosión por picaduras (Pitting).

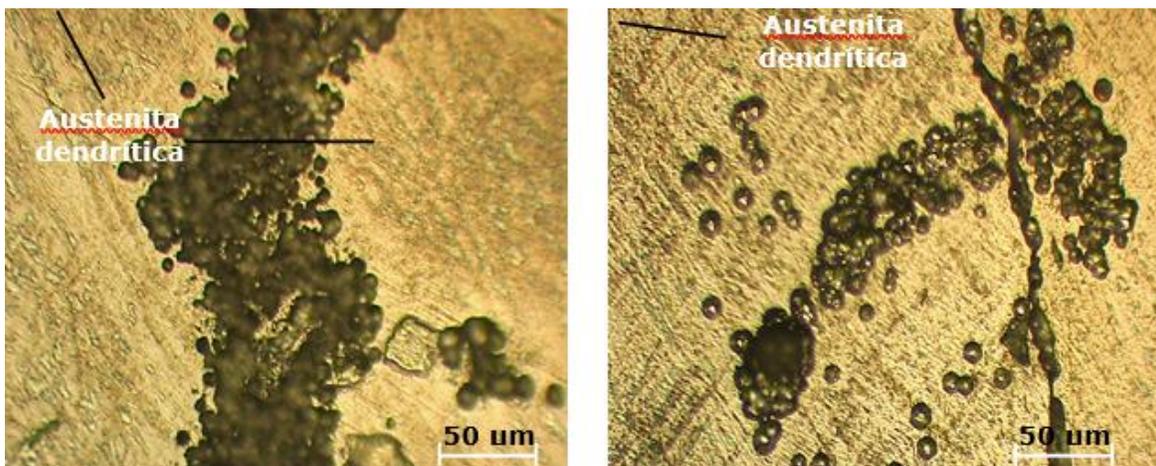


Figura 3. Corrosión por picaduras.

La corrosión por picadura se presenta por la formación de orificios en una superficie relativamente inatacada y las picaduras pueden tener varias formas. A menudo la forma de una picadura es responsable de su propio avance, con la formación de la corrosión por agrietamiento, es decir, una picadura puede ser considerada como una grieta o hendidura formada por sí misma.

La corrosión por picaduras aparece en el momento que la capa pasivadora se rompe localmente. Los responsables de esta rotura son los iones cloruro que, al estar acompañados por un electrolito, le retiran al acero inoxidable los átomos de cromo necesarios para la creación de la capa pasivadora. Entonces aparecen las tan temidas pequeñas picaduras. La existencia de residuos, óxido ajeno, escoria o azulamiento del acero refuerzan la creación de la corrosión por picaduras.

En las estructuras analizadas se puede observar que la superaleación mantiene la estructura de austenita dendrítica, pero con la formación de granos más pequeños,

presumiblemente asociado al efecto de la fricción sobre la superficie de la superaleación donde ha tenido efecto la acritud.

Los límites de grano son a veces atacados preferencialmente por un agente corrosivo y el ataque se relaciona con la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en el límite. La corrosión generalmente ocurre porque el agente corrosivo ataca preferencialmente el límite de grano, o una zona adyacente a él que ha perdido un elemento necesario para tener una resistencia a la corrosión adecuada.

Otro defecto determinado, y como se muestra en la Figura 4, es el de corrosión intergranular, que está caracterizado por la disolución del metal en las zonas próximas al borde de grano, producto de la sensibilización.

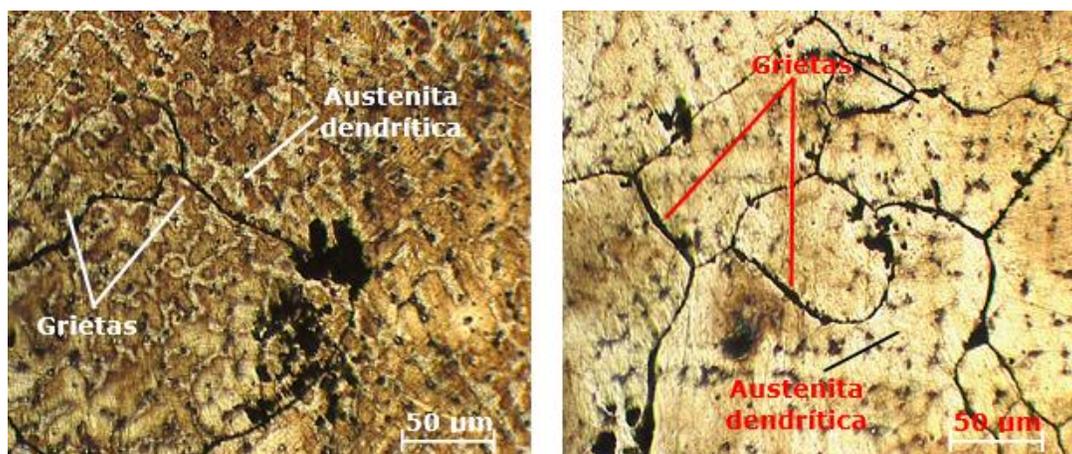


Figura 4. Corrosión intergranular.

Como se puede observar en las estructuras, se ha producido un deterioro por corrosión localizada y adyacente a los límites de grano de la superaleación. El tiempo y la temperatura a la que ha estado expuesta durante su trabajo han modificado la termodinámica y la cinética de la formación de fases secundarias (carburos y fases intermetálicas), provocando la sensibilización por el posterior empobrecimiento de cromo, dando lugar a la corrosión intergranular.

Este tipo de ataque se produce cuando un metal fundido se cuela en un molde; su solidificación comenzó con la formación de núcleos al azar, cada uno de los cuales crece en un arreglo atómico regular para formar lo que se conoce con el nombre de granos o cristales. Las partículas en suspensión que contiene el fluido, el pH, dañan la capa pasiva de la superaleación y la hacen susceptible a este tipo de corrosión.

En los aceros austeníticos es baja su resistencia a la corrosión bajo tensión en ambientes con iones cloruro, aún en presencia de trazas de iones cloruros. Las tensiones residuales existentes en el material promueven la corrosión bajo tensión. Este efecto es localizado y opera en ausencia de corrosión generalizada, la fractura ocurre en forma transgranular con escasa o nula deformación plástica y a menudo con efectos catastróficos. Esta fractura ocurre en los aceros que contienen níquel y con el mayor riesgo en aceros con los porcentajes usuales de este elemento. El remedio no es simple, porque consiste en reducir tensiones y eliminar iones cloruro.

Producto de la carga normal, y en dependencia de las propiedades mecánicas de los cuerpos sólidos en contacto, se produce la penetración de las asperezas del cuerpo más duro o resistente en las capas superficiales del cuerpo menos duro o resistente. Al producirse el movimiento relativo, y debido a que las tensiones producto de la carga normal sobrepasan el límite de resistencia del material menos resistente, se produce el microcorte de la superficie.

El comportamiento de los aceros inoxidable en soluciones de H_2SO_4 presenta problemas. Se trata de un medio complejo, ya que en concentraciones por debajo del 85 % a temperatura ambiente y del 65 % a temperatura más elevada (66 °C) se comporta como ácido reductor, mientras que por encima de estos niveles, posee un carácter oxidante.

Análisis del comportamiento de la dureza

Se realizó el análisis de la dureza; se consideró la inicial de la superaleación hastelloy C-276 (87 HRB). En la Figura 5 se muestra el comportamiento de la dureza obtenida para diferentes distancias.

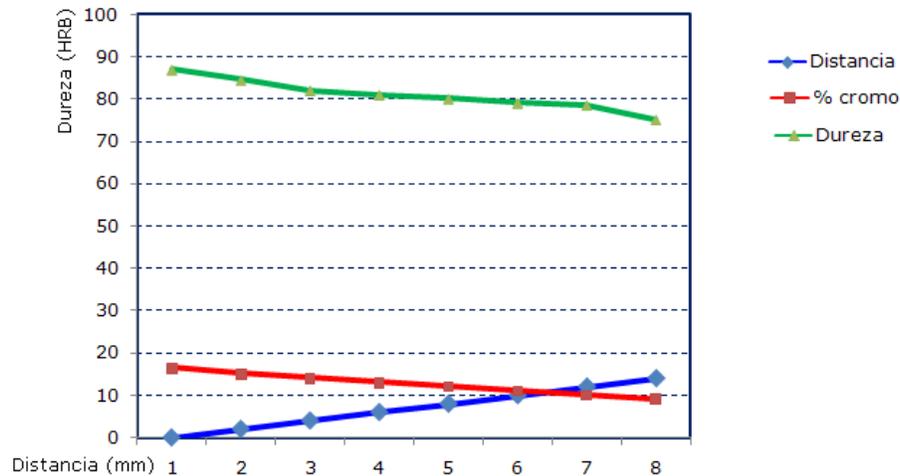


Figura 5. Comportamiento de la dureza.

Al determinar los perfiles de dureza a diferentes distancias, desde la parte no afectada en la superaleación hastelloy C-276, hasta el centro del área más afectada, se observa que existe una tendencia a disminuir esta propiedad en la medida que se acerca al centro de la pieza; aunque existe una pequeña área donde esta propiedad tiende a mantener una tendencia estacionaria, presumiblemente asociado a la resistencia que ofrece la capa pasiva del cromo al ser penetrada y conlleva a que se presente el fenómeno de la acritud. Al ser dañada la capa, entonces la aleación es atacada por el efecto de la corrosión y decae la dureza de la misma.

Cuando se transportan fluidos con presencia de partículas sólidas y se incrementa considerablemente el valor de la velocidad de la pulpa, las pérdidas de carga o presión van a crecer y llegar a valores que pueden ser inadecuados; la velocidad del fluido incide en el comportamiento del sistema. Un fluido, al estar compuesto por partículas, provoca desgaste acelerado sobre los componentes del sistema.

Conclusiones

Se determinó que de una estructura de austenita-ferrita en la superaleación hastelloy C-276, antes de ser empleada en un medio corrosivo con alta concentración de elementos en el fluido, fue sometida a un tratamiento, que transformó la estructura a austenita dendrítica-ferrita.

La concentración de los elementos en el fluido, las partículas abrasivas, el efecto del pH, al interactuar con la superficie, empobrecen la capa de cromo, sensibilizan la

superaleación hastelloy C-276 y la hacen susceptible al efecto de la corrosión por picaduras e intergranular.

Se pudo establecer que, luego de retirada de servicio, existe un descenso en la dureza de la superaición hastelloy C-276, desde 87 HRB inicial hasta 75 HRB, es decir, esta propiedad se vio afectada en un 14 % por efecto de la corrosión.

Referencias bibliográficas

AGARWAL, D. 2000. Nickel and nickel alloys. In: *Uhlig's corrosion Handbook*. R. Winston Revie (ed.). John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 831-851.

ALCÁNTARA, D.; FERNÁNDEZ, T. & RODRÍGUEZ, I. 2016. Influencia de la pulpa lixiviada sobre el desgaste de una aleación del tipo Hastelloy C 276. *Minería y Geología* 32(1): 93-105.

COSTES, P.; GUILLET, Y. POULACHON, G. & DESSOLY, M. 2007. Mecanismos de desgaste y vida útil de las herramientas de CBN en el mecanizado de Inconel 718. *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 47: 1081-1087.

ESMAILIAN, M. 2010. The effect of cooling rate and austenite grain size on the austenite to ferrite transformation temperature and different ferrite morphologies in microalloyed steels. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering* 7(1): 7-14.

HERNÁNDEZ, A. & CASTELLANOS, L. 2009. Diseño de una aleación termoresistente. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* S1(2): 685-693.

KOTECKI, D. & OGBORN, J. 1995. Abrasion resistance of iron based hard facing alloys. *Welding Journal* 74(8): 269-278.

OTERO, E.; UTRILLA, M.; UREÑA, A. & MÚNEZ, C. 2004. Influencia de la composición química en la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidable. *Boletín Sociedad Española Cerámica* 43(2): 190-192.

REBAK, R.; DILLMAN, J.; CROOK, P. & SHAWBER, C. 2001. Corrosion behaviour of nickel alloys in wet hydrofluoric acid. *Materials and corrosion* 52(4): 289-297.