

SENSITIZACIÓN MICROESTRUCTURAL EN ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO AISI 316L

Mariano N. Inés¹, Graciela A. Mansilla¹

¹Línea de Metalurgia Física, Departamento Metalúrgica/DEYTEMA.
Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional.
Colón 332, San Nicolás de los Arroyos (2900), Pcia. Buenos Aires. Argentina
Correo Electrónico (autor de contacto): mines@frsn.utn.edu.ar

Resumen

A pesar de los numerosos intentos por desarrollar aceros inoxidable austeníticos con adiciones intencionales de elementos de aleación para mitigar las reacciones corrosivas que pueden originarse durante el servicio en ambientes agresivos, estas condiciones operativas pueden causar daños microestructurales en bordes de grano y, en consecuencia, una disminución de la ductilidad y pérdida de resistencia mecánica. Además, el ataque se ve agravado por las partículas de carburo desarrolladas durante ensayos de sensitización, ya que la formación de éstos conduce a una disminución del contenido de cromo en las cercanías a los límites de grano, dejando a la aleación susceptible a corrosión intergranular cuando se los expone a atmósferas inadecuadas.

En este trabajo, se somete a muestras de acero inoxidable austenítico AISI 316L a tratamiento térmico de solubilización a 1100 °C durante 1 hora, y enfriamiento en agua (set 1) y en aire (set 2). Posteriormente, se realiza sobre éstas tratamiento de sensitización isotérmico durante 6 horas, con enfriamiento en horno.

Del análisis microestructural llevado a cabo es posible establecer una relación directa entre la cinética de enfriamiento, los carburos desarrollados y el grado de sensitización evidenciado en las muestras. Se determinaron ataques intensos en bordes de grano austenítico, lo que estaría dejando en evidencia, en principio, la eficacia del tratamiento de sensibilización aplicado.

En una etapa posterior, se realizarán ensayos de corrosión acelerada sobre las muestras sensibilizadas microestructuralmente con el objetivo de estudiar su comportamiento en corrosión y analizar el posible daño generado.

Palabras Clave: Corrosión, Acero Inoxidable, Carburos.

Introducción

El acero inoxidable austenítico AISI 316L se emplea ampliamente en varios tipos de industrias, entre ellas, las más relevantes son la de generación de energía, química, alimenticia, aeroespacial y médica, y también en plataformas offshore y en todas aquellas aplicaciones que requieran de alta resistencia a la corrosión, particularmente a la del tipo localizada como ser picado, intergranular y bajo tensiones. Esta propiedad se debe al contenido de cromo igual o superior al 12-13% en peso que, en contacto con la atmósfera, forma una película protectora de óxido de cromo autorreparable en la superficie. Esta aleación ferrosa también suele elegirse como material estructural económico y aleación de revestimiento en reactores nucleares convencionales y avanzados. Se sabe que, en la mayoría de estas aplicaciones, el material está sometido a exposiciones prolongadas a temperaturas elevadas (500 °C hasta los 900 °C), lo que provoca la descomposición de la matriz austenítica resultando en la formación de varios tipos de carburos y fases intermetálicas en bordes de grano (fenómenos de sensibilización), (Wasnik, 2003).

El recocido de solución es el tratamiento térmico especificado con mayor frecuencia para los aceros inoxidables austeníticos antes de su uso real. El principal objetivo de este tratamiento es disolver las fases que han precipitado durante el procesamiento termomecánico del material, especialmente los carburos ricos en cromo, como aquellos del tipo $M_{23}C_6$, no obstante, debe considerarse que los mismos se disuelven lentamente. El rango de temperatura para el recocido en solución debe ser

superior a los 1040 °C, pero inferior a los 1120 °C para el acero tipo 316L (Padilha, 2007). Se debe prestar fundamental atención a la temperatura máxima de tratamiento, puesto que de lo contrario podría presentarse un crecimiento anormal de los granos que daría origen a fenómenos de recristalización secundaria y que como tal debe evitarse para una buena performance del componente en servicio. Por tanto, la manera correcta de aliviar tensiones es enfriar el componente lentamente desde la temperatura de recocido de solución (Padilha, 2007). Durante el enfriamiento lento, por ejemplo, puede ocurrir precipitación de $M_{23}C_6$ con la consiguiente sensibilización del acero inoxidable. Sin embargo, por el otro lado, un enfriamiento rápido puede reintroducir tensiones residuales y hacer que el componente sea susceptible al agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC). Por esta causa es que la cinética de enfriamiento debe seleccionarse con criterio adecuado al momento de pensar en la aplicación del componente en servicio en miras de optimizar su vida útil.

Ahora bien, en el rango de sensibilización, el carbono disuelto colabora con el cromo para formar varios carburos de cromo a lo largo de los límites del grano. Al mismo tiempo, se genera un empobrecimiento de cromo en el interior de la microestructura. Estos dos fenómenos (precipitación de carburos y zona con contenido reducido en cromo) se consideran la razón principal del inicio de la corrosión por picaduras (Singh, 2014). A su vez, la corrosión del tipo intergranular es otro mecanismo localizado que puede activarse en estos aceros inoxidables en el rango de temperaturas citado. Por ejemplo, cuando el medio de enfriamiento es el aire, es decir, cuando se emplean velocidades de enfriamiento más bajas en comparación con un temple en agua (enfriamiento enérgico) la severidad del ataque corrosivo es mayor como consecuencia de un aumento en la cantidad de carburos formados durante el ciclo de enfriamiento en este tipo de aceros inoxidables, (Inés, 2020). Estas partículas pueden ser carburos ricos en cromo ($M_{23}C_6$) precipitadas en los bordes de grano (Khatak, 2002) (Dománková, 2007). A su vez, para finalizar, debe considerarse que el grado de sensitización será influenciado por factores tales como la composición química del acero, el tamaño de grano, el grado de deformación o la temperatura y el tiempo del recocido isotérmico (Dománková, 2007).

El objetivo del presente trabajo es establecer una relación entre los parámetros de los tratamientos térmicos aplicados, los carburos precipitados y la respuesta mecánica del acero inoxidable AISI 316L evaluada mediante ensayos de microdureza Vickers.

Materiales y métodos

Se trabajó con un acero inoxidable austenítico AISI 316L, de procedencia finlandesa, cuya composición química otorgada por el fabricante se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero inoxidable AISI 316L

Elemento	Fe	C	Si	Cr	Mn	Ni	Mo	P	S	N
% Masa	Bal.	0,032	0,65	17,2	1,50	10,7	2,57	0,032	0,010	0,044

Posteriormente, se llevaron a cabo recocidos de solubilización con el fin de disolver carburos y regenerar la microestructura (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros de los tratamientos térmicos de solubilización

Muestras	Temp. [°C]	Tiempo [min]	Medio de enfriamiento
TSW	1100	60	Agua
TSA	1100	60	Aire

Luego de éstos, a las muestras solubilizadas con distintos medios de enfriamiento, se les realizó tratamiento térmico de sensitización microestructural (Tabla 3) con enfriamientos en horno para

generar las condiciones de difusión adecuadas para la precipitación de los carburos de cromo, dejando al material de esta manera propenso al posible ataque intergranular bajo exposiciones a condiciones de trabajo no ideales.

Tabla 3. Parámetro del tratamiento térmico de sensitización

Muestras	Temp. [°C]	Tiempo [min]	Medio de enfriamiento
TSW-S y TSA-S	650	360	Horno

Para finalizar, se prepararon probetas para hacer estudios metalográficos con microscopio óptico Olympus GX51. Para ello, las muestras fueron inicialmente seccionadas con una cortadora ultralenta, luego de eso, se las incluyó en resina fenólica termoplástica, a temperatura y presión. Se realizó desbaste grueso, fino y muy fino en pulidora metalográfica, empleado papeles de SiC de granulometrías correspondientes a: 400, 600, 800, 1000 y 1200. El ataque o revelado de la microestructura se hizo con reactivo de agua regia diluida.

Resultados y discusiones

En primer lugar, se examinaron las secciones longitudinales correspondientes a las microestructuras del acero inoxidable AISI 316L en estado de recepción (AR), y también las resultantes de los tratamientos térmicos de solubilización (TSW y TSA) y sensitización microestructural (TSW-S y TSA-S), en todos los casos mediante microscopía óptica.

Caracterización del material en condición as-received

La Fig. 1a muestra la microestructura del acero inoxidable AISI 316L en estado de recepción (AR), con granos homogéneos en cuanto a su tamaño ($32,2 \mu\text{m}$), presentando partículas de carburo de cromo distribuidas tanto dentro de los granos austeníticos como en límites de granos. El análisis EDX llevado a cabo permitió identificar la presencia de diferentes elementos como Cr, Ni, C y Mo, todos ellos formadores de carburos en la microestructura. El tamaño de éstos se determinó entre $1 \mu\text{m} - 4 \mu\text{m}$. Vale la pena destacar que se identificaron cadenas de carburos alineadas en el sentido de la laminación, que presentaron una longitud media comprendida entre los $140 \mu\text{m}$ y $160 \mu\text{m}$.

Efecto de los tratamientos térmicos en la microestructura del acero inoxidable AISI 316L

Con respecto a las muestras con tratamiento térmico de solubilización ($1100 \text{ }^\circ\text{C} / 60 \text{ minutos}$), independientemente de la severidad del enfriamiento (en agua o aire), todas evidenciaron menor cantidad de partículas de carburos de cromo y un aumento en la cantidad de maclas de recocido, en comparación con la muestra AR. Basado en la observación microestructural con microscopía óptica, en la muestra que fue enfriada con agua (TSW), se hallaron delgados bordes de grano sin segundas fases asociadas (Fig. 1b).

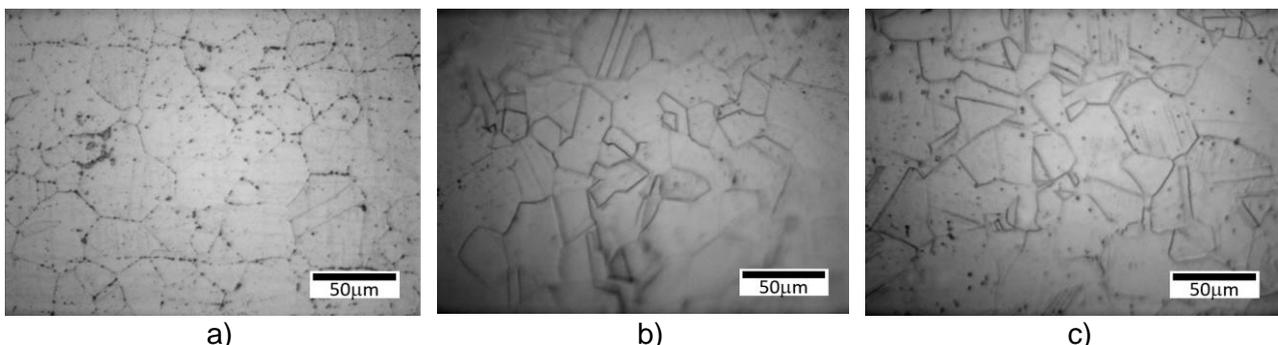


Fig. 1. Microestructuras de AISI 316L en muestras: a) Estado de recepción (AR), b) Tratamiento de solubilización con enfriamiento en agua (TSW), y c) Tratamiento de solubilización con enfriamiento en aire (TSA).

Sin embargo, en aquella muestra sometida a enfriamiento en aire (TSA) - *menos severo* - se determinó mayor cantidad de partículas de carburo principalmente dentro del grano austenítico y menor cantidad en bordes de grano, Fig. 1c, comportamiento que coincide con el manifestado por la literatura (Inés, 2019) (Inés, 2020). La temperatura y la velocidad de enfriamiento son dos atributos importantes que pueden afectar la microestructura de los aceros inoxidable austeníticos (García, 2008), y como sugiere el autor esto podría ser explicado por inducir a una segregación de elementos de aleación y por la formación de carburo de cromo $Cr_{23}C_6$, (Abd Rashid, 2012).

Ahora bien, del análisis llevado a cabo en las muestras sensibilizadas (650 °C / 360 minutos) se observó que a diferencia de lo hallado en aquellas que poseían tratamiento de solubilización, los bordes de grano presentaron un ataque bastante marcado con el reactivo metalográfico, lo que estaría relacionado en principio con la precipitación de partículas de segundas fases en estos sitios (Kocsisova, 2014), este comportamiento fue más significativo en aquellas muestras que habían sido previamente solubilizadas y enfriadas en agua, Fig. 2a. Aquí, además, se manifestó la presencia de una fase gris, semicontinua en bordes de grano, que la literatura atribuye a la denominada fase sigma, que puede ser muy perjudicial en muchas aplicaciones, debido a que es dura y fragiliza el material, permitiendo el avance de la corrosión, modificando el comportamiento mecánico del material (Garin, 2010).

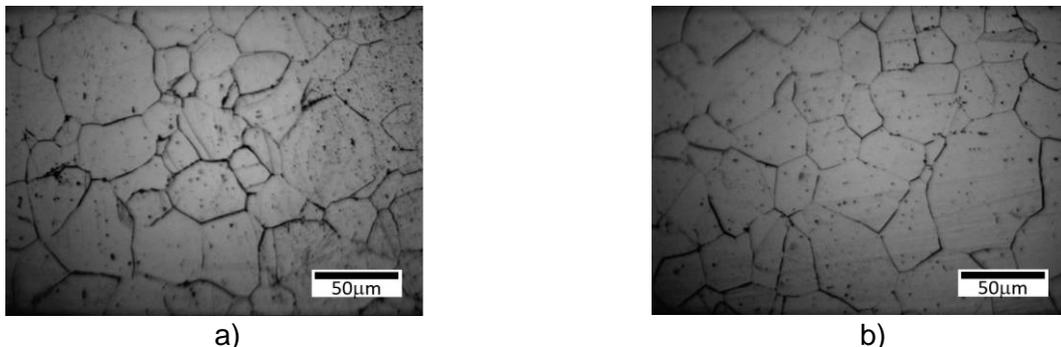


Fig. 2. Microestructura de AISI 316L en muestras con tratamiento térmico de sensibilización microestructural: a) Muestra TSW-S, y b) Muestra TSA-S.

Por otro lado, en la muestra con tratamiento térmico inicial de solubilización y enfriamiento en aire (TSA), que luego se sometió a sensibilización (TSA-S), también quedaron revelados de manera notable los bordes de grano, pero a diferencia de su par TSW-S (con enfriamiento en agua) no se logró distinguir formación de la fase gris (sigma) en los bordes de grano austeníticos, (Povolo, 2006).

Resultados de los ensayos de microdureza Vickers sobre el material recibido y bajo las distintas condiciones de tratamientos térmicos

Respecto de la formación de carburos en las muestras que fueron sensibilizadas y debido a que los mismos poseen un tamaño no resoluble al microscopio óptico, se decidió realizar ensayos de microdureza Vickers en todo el set de muestras con el fin de poder determinar posibles variaciones en las propiedades mecánicas asociadas con estas transformaciones de fases.

En las muestras inicialmente solubilizadas (independientemente de la cinética de enfriamiento), cuyo propósito fue disolver carburos presentes en el material, se evidenció una ligera reducción de la microdureza (Fig. 3), resultado esperable de acuerdo con el tratamiento térmico aplicado. Ahora bien, con este tratamiento térmico la mayor reducción de la microdureza la experimentó la muestra que se enfrió severamente en agua (TSW) respecto de su par enfriada en aire (TSA), esto es a causa posiblemente de la cinética de enfriamiento más energética que evitó la precipitación de partículas de carburo de cromo, obteniendo así una solución sólida sobresaturada, prácticamente libre de carburos.

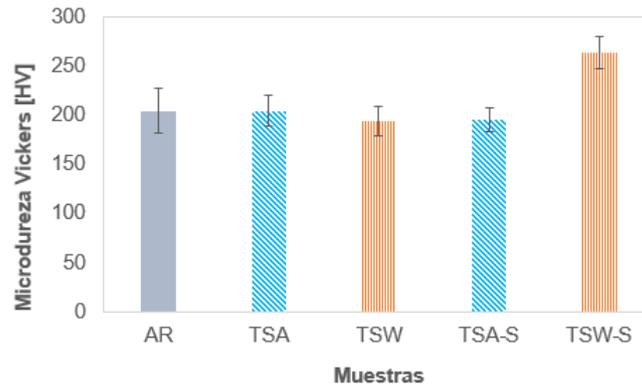


Fig. 3. Evolución de la microdureza Vickers en función de la condición microestructural.

Luego, al analizar los valores de microdureza del material en condición de sensitización microestructural (650 °C / 360 minutos), tanto dentro de grano austenítico como en sus bordes, la muestra que había sido previamente tratada en solución y luego enfriada en agua (TSW-S) evidenció un 29% de incremento respecto de AR y un valor aun mayor del 36% considerando la muestra en estado de solubilización (TSW). Este hecho podría atribuirse a la precipitación de partículas submicroscópicas de carburos de cromo y fases intermetálicas estables a la temperatura de exposición del material (Kocsisova, 2014) (Shukur, 2017). Además, bajo esta condición, las cercanías a los bordes de grano experimentan un empobrecimiento significativo en cromo (menor al 12%), dejando al material vulnerable a posibles ataques intergranulares frente a atmósferas de trabajo nocivas, (Zatkalíková, 2020). La literatura afirma que, en el caso de aceros inoxidable que contengan molibdeno, como el AISI 316 empleado en este trabajo, deben minimizarse largos tiempos de exposición a temperaturas en el rango de 650 °C a 870 °C para evitar la precipitación de fases intermetálicas nocivas como sigma (σ), chi (χ) y Laves (Fe_2Mo), (Padilha, 2007).

Para finalizar, los valores de microdureza obtenidos en la muestra sensitizada (TSA-S), no mostraron prácticamente variación respecto de su par tratada en solución y enfriada en aire (TSA), comportamiento que posiblemente pueda estar relacionado con el corto tiempo de permanencia a los 650 °C para la formación de los carburos de cromo en bordes de grano.

Conclusiones

Del exhaustivo análisis microestructural llevado a cabo en las muestras con distintos tratamientos térmicos, se pudo establecer una relación directa entre los parámetros del recocido de solubilización, los carburos precipitados y el grado de sensitización desarrollado.

El tratamiento de solubilización resultó efectivo en cuanto a la disolución de las partículas de carburos que se hallaban presentes en el material en condición de recepción, sin embargo, fue el enfriamiento en agua el que generó luego un mayor nivel de endurecimiento cuando se sometió a la muestra a tratamiento térmico de sensitización. La precipitación de carburos del tipo M_{23}C_6 y de fase sigma podrían ser los responsables del aumento en la microdureza del material.

Queda como paso siguiente analizar el comportamiento en tracción y corrosión de estas muestras para interpretar los mecanismos de interacción del hidrógeno en las muestras sensitizadas.

Referencias

Abd Rashid M., Gakim M., Mohd Rosli Z., Asyadi Azam M. (2012). Formation of Cr_{23}C_6 during the sensitization of aisi 304 stainless steel and its effect to pitting corrosion. *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. (7), pp. 9465 - 9477.

Dománková M., Marek P., Moravčík R. (2007). The effect of cold work on the sensitisation of austenitic stainless steels. *Mater. Tehnolog.* Vol. (3), 41, pp. 131.

Garcia C., Martin F., Tiedra P., Blanco Y., Lopez M. (2008). *Corros. Sci.* 50, pp. 1184 - 1194.

Garin J., Mannheim R., Camus M. (2010). Estudio sobre la disolución de fase sigma en un acero duplex s31803. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, vol. (1) 30, pp. 46-53.

Hasan S. F., Alrubaiey S. I. J. (2017). Effect of sensitization on microhardness and corrosion resistance of austenitic stainless steel. International Journal of Computation and Applied Sciences IJOCAAS, Vol. (2), 2, ISSN: 2399-450.

Inés M. N., Mansilla G. A. (2020). Salt spray test on aisi 316l stainless steel. Journal of Metallurgy Engineering and Technology (JMET), Vol. (1), 1, pp. 1 - 6.

Inés M. N., Mansilla G. A. (2019). Corrosión acelerada de acero inoxidable aisi 316l. 7mo Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Rosario, Santa Fe. Argentina.

Khatak H. S., Raj B. (2002). Corrosion of austenitic stainless steels, mechanism, mitigation and monitoring (ASM International).

Kocsisová E., Dománková M., Slatkovský Ivan, Sahul M. (2014). Study of the sensitization on the grain boundary in austenitic stainless steel aisi 316. Research papers. Faculty of materials science and technology in trnava. Slovak university of technology in bratislava. Vol. (22), pp. 131-136.

Padilha, A., Ronald L., Paulo R. (2007). Stainless steels heat treatment - (Chapter 12). Steel Heat Treatment Handbook. Second Edition. 695-739. https://www.researchgate.net/publication/293106894_Stainless_steels_heat_treatment_Chapter_12.

Povolo F., Mansilla G. A., Hermida É. B. (2006). Stress relaxation in bending of AISI 316 at 773 K. Journal of Materials Science, vol. (41), pp. 2449 – 2455.

Singh R. K., Kumer R. (2014). Study of corrosion and corrosion protection of stainless steel in phosphate fertilizer industry. American Journal of Mining and Metallurgy, vol. (2), No. 2, pp. 27-31.

Wasnik D. N., Dey G. K., Kain V., Samajdar I. (2003). Precipitation stages in a 316L austenitic stainless steel. Scripta Materialia, Vol. (49), pp. 135 – 141.

Zatkalíková V., Markovičová L., Uhrčík M., Hanusová P. (2020). Susceptibility to the intergranular attack in austenitic stainless steels. Development of Materials Science in Research and Education (DMSRE29). IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 726, 012017. DOI:10.1088/1757-899X/726/1/012017.