

Influencia de Ni y Ti en la respuesta a la corrosión marina simulada de un acero autopatinable A242

Influence of Ni and Ti on the response to simulated marine corrosion of weathering steel A242

Alfredo Artigas¹, Oscar Bustos¹, Konstantin Sipos¹,
Nelson F. Garza-Montes-de-Oca², Rodrigo Seco¹,
Alberto Monsalve¹, Juan Mena¹

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Av. L. B. O'Higgins 3363, Estación Central, Santiago, Chile. CP 9160000.

email: alfredo.artigas@usach.cl; oscar.bustos@usach.cl; ksiposh@yahoo.com; rodrigo.seco@usach.cl;
alberto.monsalve@usach.cl; juan.mena@usach.cl

²Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza Nuevo León, México C.P 66450.

email: nelson.garza@gmail.com

RESUMEN

Existe un gran interés en la industria siderúrgica por incorporar nuevos productos que superen las propiedades de los ya existentes. Dentro de estas propiedades, la resistencia a la corrosión es de gran importancia para los países que, al igual que Chile, tienen abundante litoral marino. En las zonas costeras los iones cloruro presentes en el aire producen deterioro por corrosión lo que disminuye la vida útil de las estructuras. Por esta razón es que es de vital importancia investigar la influencia de los distintos elementos aleantes y tratamientos que lleven a mejorar la resistencia de los aceros frente a la corrosión marina. Este trabajo apunta al estudio de aceros autopatinables ASTM A242 de baja aleación, específicamente con adición de Níquel a la aleación, y a la adición de Titanio como afinador de la microestructura, y su influencia sobre la resistencia a la corrosión atmosférica utilizando ensayos de corrosión acelerada producida en cámara de niebla salina con ciclos de humectación y secado. En las aleaciones estudiadas se determinó el espesor corroído de las muestras y la velocidad de corrosión. Los diferentes productos de corrosión, óxidos y oxihidróxidos de hierro se identificaron por rayos X. Los resultados muestran claramente que luego de 40 ciclos (960 horas) de tratamiento, en comparación con un acero ASTM A242, la velocidad de corrosión disminuye en forma significativa en el mismo acero con aleación de Níquel, y más aún con adición de Titanio como afinador de grano. Este resultado se ve también reflejado en una disminución del espesor corroído de los cupones, observándose el menor espesor corroído en el acero ASTM A242 con Ni y Ti.

Palabras clave: corrosión acelerada, acero autopatinable, atmosfera marina.

ABSTRACT

There is a great interest in the steel industry to incorporate new products in the market with better properties of those already in production. Among these properties, corrosion resistance is of great importance for countries with a large marine seacoast, like Chile, where chloride ions from sea spray produce corrosion, leading to irreversible failure of steel structures decreasing their life. For this reason, it is of vital importance to investigate the influence of various alloying elements and treatments for steels with superior corrosion resistance properties in marine environment. This work aims at studying the specific influence of Nickel - as an alloy constituent - and Titanium - as a microstructural tuner - on ASTM A242 low alloy weathering steel. For that, atmospheric corrosion resistance was evaluated through accelerated salt spray corrosion experiments under wet/dry cycles. For each alloy the thickness of corrosion products and corrosion rates

were determined. The oxides and oxyhydroxides were identified by X-Ray diffraction technique. The results showed that corrosion rates at 40 cycles (960 hours) were low for Ni alloyed specimens and even lower for the Ti alloyed specimens, in comparison to the ASTM A242 alloy specimens. These results are reflected in a decrease in the thickness of the corroded coupons, with the lowest value observed for the ASTM A242 steel specimens alloyed with Nickel and Titanium.

Keywords: Accelerated corrosion, weathering steel, marine atmosphere.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros autopatinables son aceros de baja aleación que contienen generalmente carbono menor al 0,2% en peso, con elementos aleantes tales como Cu, Cr, Ni, P, Si, y Mn principalmente, a un total de no más del 3-5% [1]. Poseen una alta capacidad de resistencia a la corrosión gracias a la generación de óxidos densos y adherentes los que impiden el avance del daño producido por el ambiente corrosivo. El óxido protector está compuesto por una doble capa de óxidos y oxihidróxidos, una capa superior compuesta principalmente por Lepidocrocita (γ -FeOOH), Goethita (α -FeOOH), Akaganeita (β -FeOOH), Ferroxihita (δ -FeOOH), Maghemita (γ -Fe₂O₃), Magnetita (Fe₃O₄), y Ferrihidrita (Fe₅HO₈•4H₂O), mientras que la capa inferior más cercana a la superficie metálica contiene principalmente goethita y algo de Fe₃O₄ cristalino [2]. Estos pueden coexistir como estructuras parcialmente cristalinas o amorfas [3]. La capacidad de protección está directamente relacionada con los elementos aleantes presentes en el acero. El Níquel ha sido estudiado en situaciones de exposición a corrosión atmosférica en ambiente marino, en particular por Morcillo *et al.*[4].

Los aceros con mayor contenido de este elemento aleante presentaron mayor resistencia a la corrosión. Este fenómeno se ve acompañado por un aumento proporcional del contenido de la especie de corrosión goethita nanométrica en la capa interna de la corteza de óxidos. Existen varias explicaciones entre los investigadores sobre el positivo efecto del Níquel en la protección a la corrosión en ambiente marino. Los investigadores han demostrado el desplazamiento del potencial de corrosión a valores positivos estabilizando el acero, así como también la formación de especies iónicas selectivas que repelen el avance de los iones cloruro [5,6]. Estos estudios se llevan a cabo en condiciones atmosféricas, los que pueden llevar años en completarse. El objetivo del presente trabajo es llevar a condiciones de laboratorio utilizando la norma ASTM B117 [7] y condiciones de ciclado humedad/secado para luego extrapolar los datos a lo que ocurrirá en un ambiente marino real.

2. MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron aceros ASTM A242, A242Ni y A242Ni Ti para estudiar el efecto del elemento aleante Níquel y la disminución del tamaño de grano, además de acero ASTM A36 estructural como un acero comparativo. La composición química de las muestras empleadas se encuentra en la Tabla 1. Los aceros ASTM A242, A242Ni y A242Ni Ti fueron fundidos en las instalaciones del Departamento de Metalurgia de la Universidad de Santiago, mientras que el acero ASTM A36 fue adquirido de manera comercial. Las palanquillas coladas fueron laminadas en caliente para obtener finalmente los cupones que ingresan a la cámara de niebla salina con dimensiones 40x20x5mm.

Tabla 1: Composición química de los aceros estudiados (%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Mo	Al	V	Co	Ti	Ni	Pb
A242Ni	0,139	0,014	0,69	0,023	0,009	0,057	1,06	0,0015	0,0048	0,0057	0,0089	0,001	2,11	0,0074
A242	0,161	0,272	1,15	0,018	0,008	0,058	0,337	-	0,01	0,0035	0,0073	0,0044	0,102	0,0071
A242 Ni Ti	0,171	0,163	0,98	0,017	0,007	0,059	0,98	0,0015	0,011	0,0081	0,0074	0,22	1,97	0,0084
A36	0,17	0,166	0,62	0,027	0,011	0,017	0,0088	0,0033	0,034	0,002	0,0039	0,0007	0,013	0,0036

Las muestras fueron expuestas a la atmósfera salina, de 5%p/p de cloruro de sodio. El ciclaje de humedad y secado era como sigue:

- 3 Horas en cámara salina
- 2 Horas de secado
- 17 Horas en cámara de niebla salina

- Lavado de las muestras
- 2 Horas de secado

Así cada ciclo tenía una duración total de 24 horas. La cámara de niebla tiene los parámetros establecidos en la norma ASTM B 117, es decir pH=6, concentración de sal 5%p/p, presión de salida 1bar y temperatura de 35°C y el secado se realiza en uno horno de aire caliente a 50°C.

Es importante destacar que luego de 17 horas de exposición a la atmosfera marina simulada dentro de la cámara de nublada salina, las muestras son lavadas para eliminar el exceso de NaCl. La remoción de la sal permite la formación de la capa protectora en la superficie del acero, permitiendo así poseer las características de un acero autopatinable.

Las muestras fueron retiradas de la cámara después de los ciclos 5, 16, 20, 25, 35 y 40. Según Norma ASTM G1 [8] las muestras fueron pesadas luego de la remoción de los óxidos en una solución de ácido clorhídrico, seguido por el lavado con agua destilada y secado, después de lo cual se determinaron las diferencias de peso de las muestras y se construyeron las curvas de pérdida de masa y velocidad de corrosión contra el tiempo medidos por los ciclos de experimentación. Además de los cupones utilizados para la determinación de la pérdida de peso, a uno de los cupones se le retiró el óxido presente, el que fue pulverizado en un mortero de Agatha para su análisis mediante difracción de Rayos X (DRX). El análisis mediante DRX se realizó en un equipo Shimadzu XRD-600 con radiación Cu-K α en modalidad Theta-2Theta con una velocidad de escaneo de 2grados/min entre los 10 θ y 80 θ . El difractograma obtenido fue evaluado con el software X'Pert HighScore Plus [9]. El análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante el mismo software utilizando el método de Rietveld, utilizando Óxido de Aluminio como standard interno al 30% [10].

3. RESULTADOS

La Figura 1 muestra la curva obtenida de espesor corroído versus tiempo de tratamiento (ciclos), curva obtenida según la expresión:

$$\epsilon_{corroido} = \frac{\Delta_m}{A_t \times \rho_{acero}} \quad (1)$$

Donde $\epsilon_{corroido}$ es el espesor corroído (μm), Δ_m es la pérdida de masa de la pieza (gr), A_t (mm^2) es el área total y ρ_{acero} es la densidad del acero ($0,00781\text{gr}/\text{mm}^3$).

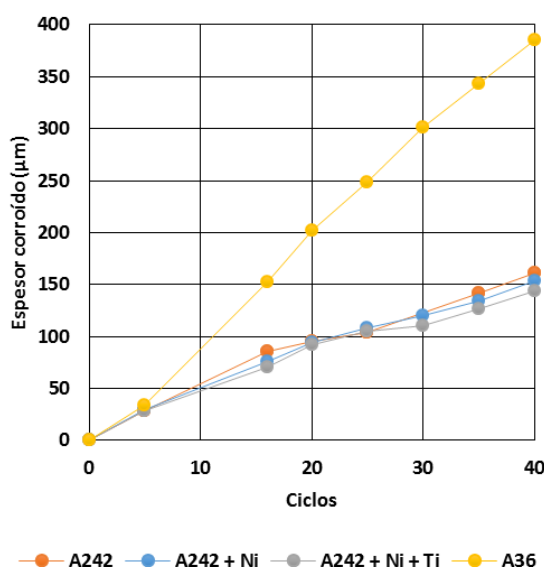


Figura 1: Espesor de Corrosión frente a los ciclos de exposición.

Además de lo anterior, determinamos la velocidad de corrosión que experimenta cada acero estudiado (Figura 2), esta es determinada mediante la expresión proporcionada por la Norma ASTM G1, como se ve a continuación:

$$V(MPY) = \frac{KxW}{DxAxt} \quad (2)$$

Donde V es la velocidad de corrosión en milésima de pulgada de penetración por año (mpy), K es una constante cuyo valor se modifica dependiendo de las unidades finales de la velocidad, en nuestro caso 534, factor que incluye las conversiones de unidades necesarias, W es la pérdida de peso (gr), D es la densidad de la muestra ($7,81\text{gr/cm}^3$), A es el área total (in) y t el tiempo de exposición (hr).

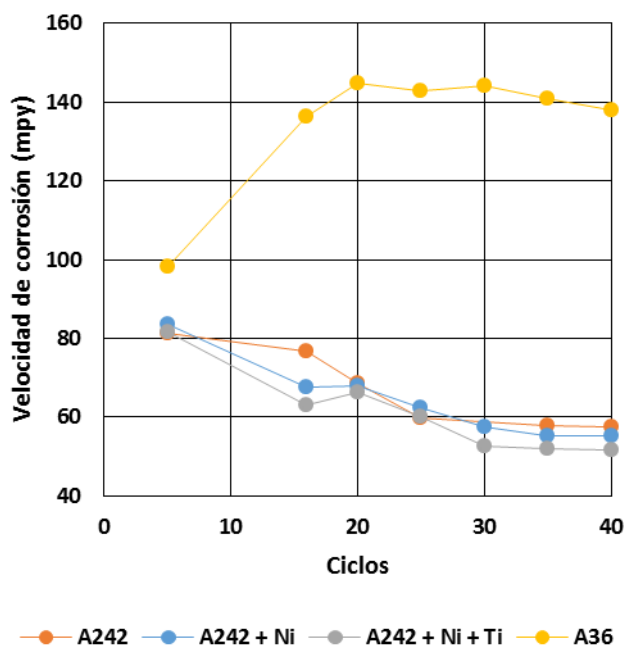


Figura 2: Velocidad de Corrosión frente a ciclos de exposición.

Los análisis mediante difracción de rayos X muestran la presencia de las especies de corrosión al final de la experiencia, estas son: Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), Lepidocrosita ($\gamma\text{-FeOOH}$), Hematita (Fe_2O_3), Maghemita/Magnetita (los cuales no pueden ser diferenciados mediante DRX por su similitud estructural) y material amorfo, como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2: Análisis cuantitativo de las especies de corrosión (%).

Acero	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$	Hematita	Maghemita	Amorfo	Al_2O_3	Total
ASTM A-242	18,7	7,4	-	1,9	42	30	100
ASTM A-242 Ni	19	5,2	-	45,5	-	30	100
ASTM A-242 Ni Ti	20,7	-	3,8	45,6	-	30	100
ASTM A-36	8,1	2,8	-	39,2	19,8	30	100

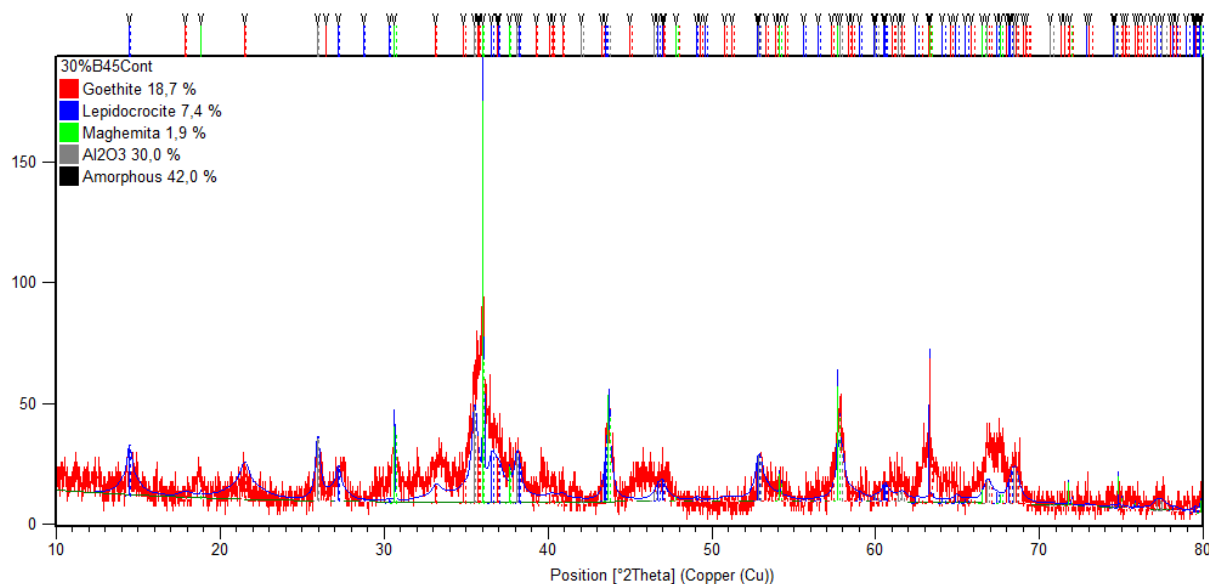


Figura 3: Difractograma de rayos X de las especies de corrosión generadas luego de 40 ciclos humectación y secado en tratamiento en cámara de niebla salina del acero A242 Ni+Ti.

4. DISCUSIONES

La curva de espesor corroído versus ciclos de Corrosión (Figura 1), indica claramente la capacidad protectora de los aceros autopatinables en comparación con el acero estructural ASTM A36 en el cual se observa un aumento acelerado del espesor corroído pasado el ciclo 5 de tratamiento, mientras que los aceros ASTM A242 muestran un aumento sensiblemente menor del espesor corroído luego de transcurrido el mismo número de ciclos. En la misma figura se observa que los aceros con adición de Ni y Ni-Ti presentan aumentos del espesor corroído aún menores.

Mientras tanto, al analizar la curva de velocidad de corrosión versus ciclos de corrosión (Figura 2), observamos que la velocidad de corrosión del acero estructural ASTM A36 va en aumento desde el inicio de la experiencia hasta el ciclo 20, donde se mantiene constante hasta 140 mpy. En contraste, la velocidad de los aceros autopatinables se ve a la baja desde el comienzo de la experiencia hasta el ciclo 30 donde se ve estabilizado hasta el final de la experiencia. La mejora observada en ambos parámetros se debe esencialmente a los elementos aleantes presentes en las aleaciones.

El difractograma de rayos X revela las especies de corrosión esperadas luego de 40 ciclos de tratamiento del acero A242 Ni+Ti (Figura 3): Lepidocrocita (γ -FeOOH), Goethita (α -FeOOH) y Maghemita/Magnetita (γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄), además de la referencia interna utilizada para realizar la cuantificación de especies (Óxido de Aluminio, Al₂O₃).

Con respecto a los resultados obtenidos por medio de DRX, es importante destacar que la resistencia a la corrosión está directamente relacionada con la cantidad de Goethita presente, debido a la excelente adherencia de este oxihidróxido al metal base, la que impide el avance del daño corrosivo, en este estudio no se observa una gran diferencia de Goethita entre las muestras de aceros autopatinables estudiadas, aunque si vemos que su presencia es muchísimo menor en el acero estructural ASTM A36. Si bien las distintas especies de corrosión observadas no son determinadas por los elementos aleantes presentes en el acero, la proporción de las mismas sí depende claramente de éstas [10]. Con ello no podemos descartar la presencia de Hematita en los aceros ASTM A242 y A242 Ni, solo decir que su presencia es mínima en comparación a las otras especies.

Por otro lado, el Ni fomenta la formación de especies iónicas selectivas de cationes las que impide el avance de los iones cloruro del ambiente corrosivo, impidiendo la formación de Akaganeita (el cual es un oxihidróxido frágil y no adherente, que contiene un ion cloruro en su estructura) deteniendo el avance del deterioro [5, 6, 11]. Los resultados en la experiencia aquí realizada, se observa que en los aceros con Ni y Ni-Ti no existe presencia de material amorfo, sin embargo, la resistencia a la corrosión es similar al acero sin estos elementos, por lo tanto su resistencia a la corrosión es gobernada por la cantidad de goethita cristalina formada en la superficie. Por su lado, como se sabe el Ti es un refinador de grano en la microestructura del acero, el menor tamaño de los granos aumenta la energía superficial, lo que promueve la formación de

oxihidróxidos de tamaño nanométrico, los que crecen de manera más compacta, mejorando su adherencia y con ello la resistencia a la corrosión [12,13]. Los resultados experimentales muestran que las cantidades de goethita formada no son lo suficientemente relevante por ende su resistencia a la corrosión atmosférica con respecto a los aceros sin Ti tampoco lo es.

También es importante destacar la ausencia de Akaganeita la que es esperada debido a la alta concentración de cloro en la cámara, esto se puede deber por dos razones o más bien una mezcla de ambos fenómenos: la presencia de Níquel como elemento aleante impide la formación de esta especie, como fue discutido anteriormente, esto puede ser comprobado por técnicas superficiales no destructivas como la identificación de iones mediante técnicas electroquímicas; también es posible que la Akaganeita, al ser no adherente y además es muy quebradiza, sea desprendida de la muestra durante los lavados entre cada ciclo de tratamiento y por la misma manipulación de los cupones.

La Maghemita está asociada directamente a la capa interior de la doble capa protectora de óxidos/oxihidróxidos y está presente tanto en el acero ASTM A242 como en el A242Ni Ti. No podemos descartar la presencia de la misma en el acero ASTM A242 Ni ya que puede estar presente en su forma amorfa, la que también presenta propiedades protectoras de la corrosión en este tipo de aceros. Kamimura *et al.* han demostrado mediante espectroscopia Mössbauer que la mayor parte del material amorfo generado en este tipo de aceros corresponde a Goethita [14]. La baja protección producida por el acero estructural ASTM A36, a pesar de la presencia de este material amorfo, se debe a que la goethita generada por este acero no es de tamaño nanométrico por lo cual no crece de manera compacta ni adherente [2].

5. CONCLUSIONES

El test acelerado a la corrosión con ciclos de humectación/secado se llevó a cabo con éxito. Los aceros estudiados ASTM A242, A242Ni y A242Ni Ti presentan una alta resistencia a la corrosión en comparación con un acero comercial ASTM A36 estructural, debido a la mayor presencia de goethita cristalina presente en la pátina. Al incorporar Ti a la aleación no muestra diferencias importantes en los productos de corrosión, por ende la resistencia a la corrosión tampoco se ve drásticamente mejorada.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a Conicyt Proyecto Fondecyt N° 1120537 y a Dicyt de la Universidad de Santiago de Chile, por el apoyo al presente trabajo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] MORCILLO, M., CHICO B., DÍAZ, I, *et al.* "Atmospheric corrosion data of weathering steels", *Corros Sci.*, v.77, pp. 6-24, 2013.
- [2] DIAZ, I, CANO, H, FUENTE, D, *et al.*, "Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity", *Corros Sci.*, v.76, pp. 348-60, 2013.
- [3] Morcillo M, Diaz I, Chico B, *et al.*, "Weathering steels: From empirical development to scientific design", *Corros Sci.*, v.83, pp.6-31, 2014.
- [4] FUENTE, D., DIAZ, I., SIMANCAS, J., *et al.* " Long-term atmospheric corrosion of mild steel", *Corros Sci.*, v.53,n.2, pp.604-617, 2011.
- [5] DÍAZ, I., CANO, H., CHICO, B., *et al.*, "Some Clarifications Regarding Literature on Atmospheric Corrosion of Weathering Steels", *International Journal of Corrosion*, 2012
- [6] CHEN, X., DONG, J., HAN, E, *et al.*, "Effect of Ni on the ion-selectivity of rust layer on low alloy steel", *Mater Lett.*,v.61, n.19-20,pp. 4050-4053, 2007.
- [7] ASTM B117-11, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, www.astm.org.
- [8] ASTM G1-03(2011), Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, www.astm.org.
- [9] X'Pert HighScore Plus, Verison 2.2b, Almelo, The Netherlands, PANalytical B.V., 2006.
- [10] GUO, J., YANG, S., SHANG, C., *et al.*, "Influence of carbon content and microstructure on corrosion behaviour of low alloy steels in a Cl- containing environment", *Corros Sci.*, v.51, n.2, pp.242-251, 2009.

[11] WANG, Z.-F, YIN, F.-X, WU, L.-X, et al., "Corrosion Resistance on High Strength Bainitic Steel and 09CuPCrNi After Wet-Dry Cyclic Conditions", *J Iron Steel Res Int.*, v.20,pp.72-78, 2013.

[12] RALSTON, K.D, BIRBILIS, N. "Effect of Grain Size on Corrosion: A Review", *Corrosion*, v.66, n.7, 2010.

[13] RALSTON, K.D., BIRBILIS, N., DAVIES, C.H.J., "Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals", *Scripta Mater*, v.63, n.12,pp.1201-1204, 2010.

[14] KAMIMURA, T., NASU, S., TAZAKI, T., et al., "Mossbauer spectroscopic study of rust formed on a weathering steel and a mild steel exposed for a long term in an industrial environment", *Mater Trans.*, v.43, pp.694-703, 2012.