

7 201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

INFLUENCIA DE LA SENSIBILIZACION
EN LA RESISTENCIA AL IMPACTO DEL
ACERO INOXIDABLE 304

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
ANGELES DEL CONSUELO DIAZ SANCHEZ

FALLA DE ORIGEN



MEXICO, D.F.

1990



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Págs.
RESUMEN.	1
INTRODUCCION.	2
CAPITULO I.- ACEROS INOXIDABLES.	
1.1. Generalidades.	5
1.2. Diagramas de Fase y Constituyentes de los Aceros Inoxidables.	7
1.2.1. Aleaciones Hierro-Cromo.	9
1.2.2. Fase Sigma y Fase Chi.	11
1.3. Adiciones Especiales a los Aceros Inoxidables.	13
1.4. Tipos de Aceros Inoxidables.	17
1.4.1. Estabilidad de la Austenita.	19
1.4.2. Precipitación de Carburos en los Aceros Inoxidables Austeníticos.	20
1.4.3. Otros Carburos.	23
CAPITULO II.- CORROSION.	
2.1. Generalidades.	26
2.2. Teoría Electroquímica.	26
2.3. Pasividad.	29
2.4. Diferentes Formas de Corrosión de los Aceros Inoxidables Austeníticos.	31
2.4.1. Corrosión por Picaduras.	31
2.4.2. Corrosión Intergranular.	33
2.4.3. Corrosión Bajo Esfuerzo.	39
2.4.4. Corrosión por Fatiga.	43
2.4.5. Cavitación.	43

CAPITULO III.- ENSAYOS ESPECIFICOS DE CORROSION INTERGRANULAR.

3.1.	Ataque Electrofítico por Acido Oxálico. (ASTM A-262 Práctica A).	45
3.2.	Prueba del Acido Sulfúrico-Sulfato Férrico. (ASTM 262-A Práctica B).	46
3.3.	Prueba del Acido Nítrico Hirviente. (ASTM A-262 Práctica C).	46
3.4.	Prueba del Acido Nítrico-Acido Fluorhídrico. (ASTM A-262 Práctica D).	47
3.5.	Prueba del Sulfato Cúprico Acido. (ASTM A-262 Práctica E).	47
3.6.	Procedimientos Potenciodinámicos.	48
	3.6.1. EPR (SL).	48
	3.6.2. EPR (DL).	51

CAPITULO IV.- MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.

4.1.	Tratamientos Térmicos.	54
4.2.	Medición del Grado de Sensibilidad.	55
4.3.	Metalografías.	57
4.4.	Microdureza, Tamaño de Grano.	58
4.5.	Prueba de Impacto.	59

CAPITULO V.- RESULTADOS 61**CAPITULO VI.- DISCUSION DE RESULTADOS.** 65

6.1.	Efecto de la Sensibilización sobre la Resistencia al Impacto.	71
------	--	----

Pág.

TABLAS, FIGURAS y FOTOGRAFÍAS.

74

CONCLUSIONES.

93

BIBLIOGRAFÍA.

95

R E S U M E N

Este trabajo reporta los resultados de un estudio efectuado para determinar la relación o influencia del grado de sensibilización del acero inoxidable 304, en la resistencia al impacto a temperatura ambiente.

Se realizaron algunos tratamientos térmicos en el rango de temperatura de 450 a 850°C, los cuales demostraron que la precipitación de carburos de cromo en el límite de grano austenítico, es función de la temperatura y del tiempo de tratamiento, siendo asociada a un aumento en el grado de sensibilización cuantificado por medio de la prueba electroquímica EPR (DL).

Se establece que el aumento continuo en los valores de resiliencia en función de la temperatura de tratamiento, es independiente del grado de sensibilización y de la precipitación de carburos en el límite de grano; sin embargo, el fenómeno se asocia a la precipitación de pequeños carburos (no detectables por el microscopio óptico), distribuidos en forma homogénea en toda la matriz, que promueven los mecanismos de deformación interna necesarios para permitir una mayor absorción de energía en la prueba de impacto, y un incremento de dureza.

INTRODUCCION

El acelerado crecimiento de la población, así como la aplicación de nuevas técnicas industriales, exigen cada vez un mayor consumo de energía.

Desafortunadamente el hombre descuidó o ignoró diversas fuentes energéticas, como la solar; basando su economía en la utilización de combustible fósil como el carbón, gas natural, petróleos, combustibles, vegetales, etc., que son productos no renovables y tendientes a desaparecer.

Datos proporcionados por la Comisión Federal de Electricidad⁽⁴³⁾, indican que en el año de 1987 se usaron 0.25 millones de barriles diarios de combustóleo y diesel, además de 8.9 millones de metros cúbicos diarios de gas. En total se destinó el 13.6% del consumo interno total de hidrocarburos a la industria eléctrica, con lo cual ésta produjo el 68.9% del total de electricidad generada en el país.

En México, la reserva probada de carbón es de 75 millones de toneladas y la proyectada asciende a 650 millones⁽⁴³⁾. Para 1995 se habrá consumido el 69.3% de la reserva probada en las centrales de Río Escondido y de Carbón II, ambas en Coahuila, quedando por consumir otros 206 millones de toneladas durante el resto de la vida útil; es decir que tan sólo en estas dos centrales se gastarán 258 millones de toneladas de las 650 millones posibles.

Ante este panorama, es fácil vislumbrar que seguir basando el desarrollo eléctrico en hidrocarburos es inconveniente por las limitaciones en la producción nacional; y basarlo en carbón importado es posible, pero antieconómico; quedando como única alternativa el desarrollo de la industria nuclear, que además de sustituir a los hidrocarburos, generará la industria nacional de componentes y del ciclo de combustible nuclear (Uranio) cuyas

reservas en México son de 14 600 toneladas, de las cuales 10 600 son económicamente explotables⁽⁴²⁾ asegurando el abastecimiento de los dos reactores de Laguna Verde durante toda su vida.

Las elevadas temperaturas, la presencia de un medio húmedo, y la existencia de fuerzas tensiles que predominan en los Reactores de Agua Hirviente, como el de la Central Nucleoelectrica de Laguna Verde, exigen la presencia de materiales que manifiestan un buen comportamiento ante estas condiciones; como lo es el acero inoxidable tipo 304.

A mediados de los años 70's aparecieron problemas de corrosión intergranular bajo esfuerzo en las zonas afectadas por el calor de la soldadura, que se utiliza para unir los tubos de acero inoxidable 304 en este tipo de reactores, atribuyéndose este deterioro al fenómeno conocido bajo el nombre de sensibilización, generado por efecto de el calentamiento del material en el intervalo de temperaturas entre 450 y 850°C.

En la actualidad existen numerosos reportes que establecen que el grado de sensibilización es función de la precipitación de carburos en el límite de grano austenítico, pero muy pocos relacionan este mecanismo con el comportamiento mecánico del material. Por esta razón, este trabajo tiene como objetivo aportar mayor información acerca de las características y propiedades del acero inoxidable 304, estudiando la influencia del grado de sensibilización en la resistencia al impacto a temperatura ambiente; con el fin de contribuir en el desarrollo de la incipiente pero necesaria Industria Nuclear Nacional.

CAPITULO I

ACEROS INOXIDABLES

CAPITULO I

ACEROS INOXIDABLES

1.1. GENERALIDADES.

La corrosión del hierro y del acero es un gran problema que viene preocupando a la humanidad desde cientos de años. Su poca resistencia ante la acción de ciertos agentes agresivos como la humedad, el aire, la atmósfera de ciertas ciudades y centros industriales, gases de hornos, agua de mar, jugos de frutas, ciertos ácidos, algunas sales y otros agentes químicos; obligaron al hombre a desarrollar técnicas para incluir en el hierro y en el acero, elementos aleantes tales como cromo y níquel que demostraron aumentar su resistencia a la corrosión.

Los primeros trabajos realizados para la fabricación de hierros y aceros "inoxidables" datan del siglo XIX.

En el año de 1865 ya se fabricaban, aunque en cantidades muy limitadas, aceros con 25 y 35% de níquel que resistían bastante bien la acción de la humedad y del aire, pero se trataba sólo de pequeños ensayos que perdieron el interés, sobre todo desde el punto de vista económico, y por lo tanto no se continuaron.

Hasta 1892, Hadfield⁽¹⁾ en Sheffield, estudió las propiedades de ciertos aceros aleados como cromo, dando a conocer en sus escritos que el cromo mejoraba sensiblemente la resistencia a la corrosión. Pero no fué sino hasta el siglo XX cuando se reconoció comercialmente el increíble potencial del cromo para reducir la corrosión en aleaciones de Fe. Tal vez una de las razones fundamentales de este atraso fue el considerar al ácido sulfúrico como un indicador para medir el grado de resistencia a la corrosión del metal, ya que si éste no reaccionaba con el H_2SO_4 entonces se le consideraba como resistencia a la corrosión y viceversa. Desafortunadamente la mayoría

de los aceros inoxidables no se comportan bien en ambientes reductores semejantes a los del H_2SO_4 , y el cromo se clasificó como un mal elemento.

Desde el año de 1904 a 1910, León Guillet y Portevin⁽¹⁾ realizaron en Francia numerosos estudios en aceros aleados como cromo y níquel, determinando microestructuras y tratamientos en muchos de ellos.

En el período comprendido entre 1910 y 1914 se descubrieron casi a la vez y con independencia en Inglaterra y Alemania los dos primeros tipos de aceros inoxidables.

M. Harry Brearley, jefe de los laboratorios de investigación de Thos y Firth-John Brown Ltda.; de Sheffield⁽²⁾ que se dedicaban al estudio de materiales para la fabricación de fusiles y cañones para la Marina Inglesa, descubrieron en 1913 los aceros inoxidables con 13% de cromo.

Por aquella misma época los doctores Strauss y Maurer de la casa Krupp, que se dedicaban en Alemania a los mismos estudios, descubrieron y patentaron en 1912 dos grupos de aceros cromo-níquel inoxidables de bajo contenido de carbono.

También en América Elwood Haynes⁽¹⁾ que experimentaba en aquellos años el comportamiento de diversas aleaciones de cromo, cobalto y wolframio, obtuvo con gran éxito las aleaciones llamadas Stellite, excelentes para herramientas de corte.

Aunque su producción tecnológicamente hablando era muy complicada, a mediados de los años 30's se produjeron casi todos los aceros inoxidables conocidos hoy en día. Elementos tan afines por el oxígeno como el cromo se perdían en el proceso, y la mínima cantidad de carbono que se podía obtener era de 0.02% ⁽⁶⁾. El problema se solucionó al comenzar a utilizar hornos eléctricos, y al adicionar cromo en forma de aleaciones (ferrocromo).

Los aceros inoxidables son aquellas aleaciones de hierro-cromo (preferencialmente) y de algunos otros elementos que resisten la corrosión

de ciertos ambientes. El contenido mínimo necesario de cromo debe de ser de 9.9%⁽³⁾ y además deben exhibir pasividad en ambientes oxidantes, ya que es importante considerar que algunos aceros contienen más del 12% de cromo, pero su alto contenido de carbono, y la adición de algunos otros aleantes, evitan o previenen la formación de la delgadísima capa superficial de óxido insoluble en el medio corrosivo, capa responsable de la pasividad del material y de su característica de inoxidable.

1.2. DIAGRAMAS DE FASES Y CONSTITUYENTES DE LOS ACEROS INOXIDABLES.

Una aleación de una sustancia que tiene propiedades metálicas y está constituida por dos o más elementos químicos, de los cuales por lo menos uno es metal⁽⁵⁾.

Un sistema de aleación contiene todas las aleaciones que puedan formarse por varios elementos combinados en todas las proporciones posibles. Si el sistema se forma por dos elementos, se llama sistema de aleación binaria; si se forma por tres elementos se llama sistema de aleación ternaria, etc.

Los diagramas de equilibrio o diagramas de fase también conocidos con el nombre de diagramas constitucionales, pueden ser definidos como una representación gráfica de la relación entre temperatura y composición de un sistema de aleación⁽⁷⁾.

Las aleaciones pueden ser homogéneas (uniformes) o mezclas⁽⁵⁾. En el primer caso constarán de una sola fase, y en el segundo serán una combinación de varias fases. Una fase está definida como una porción homogénea físicamente distinguible.

Estos diagramas representan condiciones de equilibrio, y aunque en la realidad éstas difícilmente se consiguen, los diagramas de fase no dejan de ser una útil herramienta para el metalurgista, ya que permiten predecir el

comportamiento de la aleación bajo ciertas circunstancias, así como sus posibles tratamientos térmicos.

El hierro es un metal alotrópico, lo cual significa que puede existir en más de un tipo de estructura reticular, dependiendo de la temperatura. La figura 1 muestra una curva de enfriamiento para hierro puro.

Cuando el hierro solidifica a 1535°C, su estructura cristalográfica es b.c.c. (cúbica centrada en el cuerpo) a este arreglo cristalino se le conoce como hierro delta δ . Un posterior enfriamiento a 1400°C, provoca un cambio de fase y los átomos se acomodan por sí mismos en la forma llamada hierro gamma γ (sustenita que es f.c.c. (cúbica centrada en cara) y no magnética. Cuando la temperatura alcanza los 910°C, ocurre otro cambio de fase de hierro γ f.c.c. a hierro alfa α (ferrita) b.c.c. no magnético. Finalmente a 770°C, el hierro α se hace magnético sin cambio en la estructura reticular. Originalmente el hierro no magnético se conocía como hierro beta β , hasta que ulteriores estudios con rayos X mostraron que no había cambio en la estructura reticular a 770°C. Se cree que esta transformación es causada por un cambio en la energía individual de cada átomo de la red cristalina⁽⁸⁾.

El diagrama de la figura 2, muestra la porción de interés industrial del sistema hierro-carbono. Como se puede observar sólo se cubren las composiciones menores al 6.67% de carbono, composición a la cual el hierro forma con este elemento un compuesto intermetálico conocido como cementita (Fe_3C).

Esta figura no es propiamente un diagrama de equilibrio, porque la cementita no es una fase de equilibrio⁽⁷⁾. El grafito es más estable que la cementita y bajo condiciones apropiadas, la cementita se descompone para formar grafito.



Una vez que se ha formado la cementita, es muy estable y puede ser

considerada para propósitos prácticos como una fase de equilibrio.

La temperatura a la cual tienen lugar los cambios alotrópicos del hierro está influenciada por los elementos de aleación. Como se verá más adelante el níquel extiende el rango de temperatura estabilizando la fase austenítica, aún a temperatura ambiente. Por otro lado el cromo contrae esta misma región austenítica, hasta que alrededor del 12% de cromo la elimina totalmente. Por estabilidad reticular podemos afirmar que el níquel posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras semejante a la estructura γ , mientras que la del cromo es cúbica centrada en el cuerpo del tipo de α .

1.2.1 Aleaciones Hierro-Cromo.

La figura 3 ilustra el efecto del cromo en el diagrama de fases hierro-carbono. Pequeñas adiciones de cromo causan contracción de la región austenítica; mientras que la región de ferrita incrementa su tamaño. Debido a este comportamiento el cromo es considerado como un elemento Alógeno o estabilizador de la ferrita.

Las fases elementales derivadas de las formas alotrópicas del hierro puro, permanecen en el sistema binario de la aleación Fe-Cr (figura 4). La línea encontrada representa la transformación de hierro paramagnético (no magnético) a hierro ferromagnético (magnético); esta transformación recibe el nombre de Transformación de Curie. El grado de permeabilidad del hierro ferromagnético depende de la composición, mientras que el hierro paramagnético, exhibe una permeabilidad de 1.00.

Considerando el diagrama Fe-Cr, se puede observar que la ferrita de todas las aleaciones cuyo contenido de cromo oscila entre 0 y 12%, se transforma por calentamiento en austenita o fase gamma (γ). Si a partir de esta estructura provocamos un enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente, lograremos transformar la austenita en martensita (aceros martensíticos).

El límite aproximado de la región gamma es de 13% de cromo, todas las aleaciones que presenten contenidos superiores de este elemento, serán soluciones ferríticas.

Las aleaciones Fe-Cr que contengan cantidades de cromo entre 12 y 13%, forman a elevadas temperaturas estructuras bifásicas ($\alpha + \gamma$), que enfriadas rápidamente hasta la temperatura ambiente, producirán una combinación de ferrita más martensita (aceros ferrítico-martensíticos).

Los diagramas de las figuras 5, 6, 7 y 8 corresponden a aleaciones hierro-cromo con contenidos de carbono de 0.05%, 0.1%, 0.2% y 0.4% respectivamente⁽⁴⁾.

De estos diagramas, se puede deducir que el carbono es un elemento gammágeno, es decir estabilizador de la fase gamma o austenítica.

Con un porcentaje de carbono del 0.6%, la cantidad de cromo queda limitada en 18%, y la curva de la fase gamma ya no sufre una ampliación. Un aumento en la cantidad de carbono, produce en el acero distintos tipos de carburo de hierro y cromo que dependen de la temperatura, el contenido de carbono y el contenido de cromo.

La fase alta desaparece en las aleaciones hierro-cromo con contenidos de carbono mayores o iguales a 0.1%.

Las aleaciones hierro-carbono-cromo, con un porcentaje menor al 0.1% de carbono y mayor al 27% de cromo son ferríticas.

El máximo incremento en la dureza se obtiene con el incremento en la cantidad de carbono disuelto en la austenita, pero la habilidad de la austenita para disolver el carbono decrece cuando la disolución de cromo se incrementa. Es bien sabido que la resistencia a la corrosión se incrementa conforme el cromo se presente en forma de solución⁽⁸⁾.

Un importante efecto de la adición de cromo es que aunque disminuye o

impide la formación de austenita, tiene una fuerte tendencia a reternerla una vez que ésta se forma ⁽²⁾.

Los aceros inoxidableables con altos porcentajes de cromo (por ejemplo el tipo 446), cuando son calentados entre las temperaturas de 426° a 537°C (800°C a 1000°F), están sujetos a otro cambio estructural, conocido como "fragilización de los 850°F". Esta fragilización es asociada con un marcado efecto de endurecimiento y pérdida de la ductilidad. Este efecto es reversible y pueden restaurarse las propiedades perdidas con tratamientos térmicos a altas temperaturas ⁽⁸⁾.

Del sistema mostrado en la figura 1.4 podemos observar la formación de otra fase llamada Fase Sigma.

1.2.2 Fase Sigma y Fase Chi.

La fase sigma es un compuesto intermetálico de hierro y cromo encontrado en algunas ocasiones en aceros inoxidableables. Este compuesto es producto de la transformación de ferrita después de que la aleación se ha mantenido durante un largo tiempo a temperaturas comprendidas entre los 600 y los 820°C. En la actualidad se sabe que también puede formarse directamente a partir de la austenita, pero que entonces su formación es mucho más lenta. En las austenitas que contienen algunos islotes de ferrita, estos se transforman en primer lugar y actuando como núcleos activos, continúan creciendo ⁽¹⁴⁾. La velocidad de formación depende de la temperatura (presentando un punto máximo) y del tamaño de grano ⁽¹⁵⁾.

Esta fase se caracteriza por la pérdida de ductilidad y resiliencia, precipitándose con mayor facilidad en las estructuras bifásicas. Su manifestación siempre se identifica por su estructura tetragonal (celda unitaria formada por 30 átomos) ⁽⁸⁾, y por su comportamiento paramagnético ⁽⁴⁾.

Todo parece indicar que además de la fragilización que le ocasiona al material también en ciertas regiones se manifiesta una considerable disminución de volumen que causa grietas muy finas sobre la superficie.

disminución de volumen que causa grietas muy finas sobre la superficie.

Los diferentes elementos de aleación modifican las condiciones de formación de este intermetálico al actuar sobre la cinética o sobre el equilibrio de las fases. Los elementos como carbono, nitrógeno y boro que están disueltos en la red cristalina, influyen sobre la velocidad de difusión. Sin embargo, el carbono y el nitrógeno también forman carburos y nitruros respectivamente empobreciendo la matriz en cromo y, frenando la formación de la fase sigma. Otros elementos como: silicio, vanadio, tungsteno, titanio, columbio y aluminio, son formadores de ferrita y, por lo tanto, favorecen la precipitación de sigma. El níquel por el contrario actúa como un excelente inhibidor de ésta fase. El carbono y probablemente el manganeso también previenen su formación.

En las aleaciones níquel-cromo, la adición alrededor del 3% de molibdeno provoca la formación de otras fases frágiles y duras, como la fase Chi, que es idéntica a Sigma a excepción de la estructura cristalina, ya que ésta es cúbica centrada en el cuerpo⁽¹⁰⁾; Chi podría clasificarse como una transformación intermedia de Sigma ya que aparece bajo las mismas condiciones que ésta⁽¹⁵⁾. Se han determinado también la presencia de otros intermetálicos cuya lista completa sería la siguiente: sigma, chi, eta, rho y épsilon. Estas fases coexisten a 980°C y entre 980 y 1200°C se disuelven sucesivamente; por debajo de los 980°C las fases épsilon, rho y chi desaparecen de manera que a 820°C sólo permanecen las fases alfa, gamma, sigma y eta. Se hace necesario recordar que la aparición de estos compuestos se presenta después de tiempos de permanencia extremadamente largos.

Puesto que la presencia de sigma se considera generalmente perjudicial, es importante considerar que calentándola por encima de su temperatura máxima de estabilidad se le puede disolver en la austenita y transformarla en ferrita delta. Mediante este tratamiento se pueden devolver las propiedades originales. Los aceros fragilizados por culpa de esta fase, también pueden recuperar gran parte de su ductilidad si son calentados durante periodos de 10 minutos a 1040°C, aunque a veces se requieren

temperaturas hasta de 1230°C que pueden provocar un crecimiento de grano excesivo, que altera las propiedades del material.

Cabe señalar que en algunas ocasiones se obtienen ventajas de la dureza de sigma ejemplo: Un acero semejante o igual al tipo 329, con 25% Cr, 5% Ni y 3% Mo, necesita el incremento de dureza que le proporciona esta fase para resistir el desgaste cuando se le utiliza para válvulas de automóviles.

1.3. ADICIONES ESPECIALES A LOS ACEROS INOXIDABLES. (4,8,9,10,15)

Influencia del Níquel.

El elemento de aleación más importante después del cromo es el níquel, este aleante es completamente soluble en el hierro en el estado líquido, y forma con éste soluciones sólidas estables.

A temperaturas ordinarias la aleación puede ser ferríticas o austenítica, esto depende primordialmente de la cantidad de níquel, pero también está influenciada por los tratamientos térmicos.

El níquel es un elemento estabilizador de la austenita, por lo que recibe la clasificación de gammágeno. Incrementa el tamaño del campo austenítico y casi elimina la ferrita de las aleaciones hierro-cromo-carbono. La cantidad de níquel necesaria para obtener una estructura austenítica a temperatura ambiente es tanto menor cuanto mayor es el contenido de carbono del acero.

Por otro lado aumenta la capacidad de temple de los aceros al carbono porque reduce la velocidad crítica de enfriamiento.

Es importante hacer notar que el níquel además de favorecer la formación de la austenita, sirve indirectamente para que los aceros tengan gran ductilidad, tenacidad, resistencia a la deformación en caliente y gran resistencia a la corrosión. Decimos que tiene una acción indirecta, ya que

el mejoramiento de las características es debido a la deformación de la red austenítica por el níquel presente en disolución.

Además de la resistencia a la corrosión que otorga el cromo a los inoxidables y de la resistencia a la deformación en caliente que promueve el níquel, existen otras propiedades que están influenciadas por otros elementos de aleación.

Influencia del Manganeso.

Este elemento más favorecedor de la formación de la austenita lo que hace es aumentar su estabilidad. Se le considera *gamma*geno. Inhibe la fragilidad en caliente al formar sulfuro de manganeso.

Influencia del Silicio.

Elemento *alpha*geno que favorece la formación de la ferrita y, por consiguiente la formación de *sigma*. Aumenta la resistencia en caliente. Su adición en grandes cantidades aumenta la resistencia a la corrosión de los aceros austeníticos en ambientes semejantes a los del ácido sulfúrico o clorhídrico.

Influencia del Molibdeno.

Es un elemento *alpha*geno, aumenta la resistencia mecánica en caliente de los aceros austeníticos, favorece la pasividad y resistencia química en ambientes reductores y de iones cloruro.

En aleaciones níquel-cromo-molibdeno (3X) favorece la formación de la fase *sigma*, así como la de χ_1 cuya composición es $\text{Mo}_{10}\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}$

Aumenta la resistencia a la corrosión de los aceros ferríticos en ácidos orgánicos.

Influencia del Wolframio.

Favorece la formación de ferrite (alfágeno).

Mejora las características mecánicas en frío y en caliente, pero no manifiesta gran influencia en la resistencia a la corrosión.

Influencia del Aluminio.

Mejora sensiblemente la corrosión en ambientes salinos.

Favorece la formación de estructuras bifásicas ($\alpha + \gamma$).

En un acero al níquel, el aluminio puede precipitar compuestos que den lugar a endurecimientos estructurales.

Influencia del Nitrógeno.

El nitrógeno es un efectivo austenizador, por lo tanto es considerado como un elemento gammágeno.

La adición del nitrógeno mejora las propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Reduce ligeramente la tendencia a la corrosión por picaduras.

Los efectos del nitrógeno están influenciados por la cantidad de carbono, níquel y cromo presentes.

Influencia del Cobre.

Este elemento favorece el endurecimiento secundario por precipitación.

En general mejora la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables y se le puede considerar como elemento gammaígeno.

Influencia del Titanio y Niobio.

Promueve la formación de ferrita. Al tener gran afección por el carbono forman carburos de titanio y niobio evitando la formación de carburos de cromo que harían perder la inoxidabilidad del acero.

Estos elementos pueden utilizarse para controlar el tamaño de grano en los aceros.

Influencia del Vanadio.

Este elemento se añade en ciertos aceros martensíticos de 12% de cromo, ya que estabiliza los carburos precipitados durante el endurecimiento secundario.

Favorece la fase ferrítica aunque con muy poca potencia.

Influencia del Boro.

Adiciones de este elemento hacen que los aceros austeníticos con contenido de níquel inferior al 10% dejen de serlo, ahora bien, los aceros con 15% de níquel se mantienen austeníticos, aun con adiciones del 4% de boro. El aumento de boro en el acero disminuye su resiliencia.

Para evitar la pérdida de inoxidabilidad como consecuencia de la formación de boruros de cromo, es necesario aumentar el contenido de cromo.

Influencia del Fósforo, Azufre, Selenio, Bismuto y Plomo.

Los aceros inoxidable austeníticos son más difíciles de maquinarse que los aceros de bajo carbono. La adición de azufre o selenio en cantidades de 0.07 a 0.15% promueven una marcada mejora en su maquinabilidad.

En soldadura el fósforo, selenio y azufre incrementan la sensibilidad de los aceros al agrietamiento, produciéndose microfisuración en las cercanías a la soldadura.

La adición de bismuto también mejora la maquinabilidad del material, pero industrialmente el perfeccionamiento de esta adición no ha sido desarrollada, ya que el bismuto se volatiliza fácilmente perdiéndose el control del proceso.

La adición de plomo en cantidades cercanas al 0.50% eleva las propiedades mecánicas de los aceros inoxidable, pero desafortunadamente se le ha encontrado formando inclusiones primordialmente en límites de grano, y por esta razón en algunas ocasiones su presencia es nociva para el trabajado en frío y en caliente.

Las propiedades obtenidas por la adición de estos elementos, relacionadas con la resistencia a la corrosión y con la estructura, permiten la realización de un gran número de composiciones específicas para diferentes tipos de uso.

1.4. TIPOS DE ACERO INOXIDABLES. (2,5,9,10)

El "American Iron and Steel Institute" (AISI), adoptó la clasificación de estos aceros en base a 3 dígitos. El primero de ellos indica su composición, mientras que los dos últimos no tienen un significado específico.

200 -- Cr, Ni, Mn
300 -- Cr, Ni
400 -- + Cr
500 -- + Cr

Para propósitos de comprensión, y considerando que en este tipo de aceros la resistencia a la corrosión varía notablemente de acuerdo a su estructura, se les ha dividido en tres grupos, de los cuales el más importante es el de los "Inoxidables Austeníticos", ya que es el que presenta la mayor resistencia a la corrosión a altas temperaturas, conservando casi por completo sus propiedades mecánicas.

1. **Aceros Martensíticos.** Son aquéllos que contienen de 12 a 17% de cromo y de 0.1 a 0.5% de carbono y que templándose pueden adquirir una gran dureza.
2. **Aceros Ferríticos.** Contienen de 16 a 30% de cromo, pero menos del 0.12% carbono. Estos aceros no tienen punto de transformación, y por lo tanto no endurecen por temple. Además son sensibles al crecimiento de grano por calentamiento a alta temperatura, experimentando ciertas formas de fragilidad.

El grupo número 3 corresponde a los Aceros Austeníticos pero estos se analizarán más detalladamente, ya que como se había mencionado, su excelente comportamiento a altas temperaturas los hace ser las aleaciones de mayor utilidad industrial.

Los Aceros Inoxidables Austeníticos tienen como base de su composición al cromo y al níquel, aunque pueden presentar pequeñas adiciones de otros elementos. Como ya se había señalado el níquel les permite conservar su estructura gamma aun a temperatura ambiente, presentando una fase única que puede disolver en caliente grandes cantidades de carbono y conservarlo en

frío en sobresaturación, después de un enfriamiento brusco.

La falta de punto de transformación hace que sean sensibles al crecimiento de grano a temperaturas elevadas.

En este tipo de aceros la palabra "recocido", significa el tratamiento por el cual se eleva la temperatura hasta los 1100° C seguido de un enfriamiento rápido en agua. Este calentamiento disuelve todos los carburos presentes, permitiendo una solución sólida homogénea austenítica.

Cuando la relación entre elementos gammágenos y alfaógenos está situada al límite, se evita aplicar tratamientos a elevadas temperaturas, ya que puede aparecer ferrita.

El punto de fusión de estos aceros cae en el rango de 1400 a 1430°C. La densidad varía muy poco con respecto a los aceros al carbono, y se puede tomar un valor medio de 7.8.

El coeficiente de conductividad térmica es bajísimo, y por ello el tiempo de permanencia a cierta temperatura durante un tratamiento deberá ser como mínimo el doble que en los aceros al carbono.

Estos aceros no son Magnéticos, son muy resistentes al impacto y difíciles de maquinarse, a menos que contengan azufre y selenio. Su maleabilidad es muy grande y frecuentemente se les emplea para embutición. Una de las buenas propiedades de estas aleaciones es la ausencia de fragilidad a bajas temperaturas.

1.4.1 Estabilidad de la Austenita.

Los aceros inoxidables austeníticos pueden ser colocados en dos clasificaciones basadas en su microestructura: La de austenita estable, y la de austenita metaestable.

La austenita estable es aquella que retiene sus propiedades y características aun después de haber sido sometida a un considerable trabajado en frío.

Los aceros con austenita metaestable, son aquellos cuya estructura austenítica se transforma en martensita durante un trabajado en frío o deformación plástica⁽¹¹⁾. El acelerado aumento de la dureza después de un incremento en la cantidad de deformación, es señal inequívoca del comportamiento inestable de la austenita que se transforma en martensita⁽¹⁶⁾.

La transformación a martensita no sólo se manifiesta con el endurecimiento del material, sino también con el aumento de su permeabilidad magnética.

Los factores que influyen sobre la transformación martensítica son numerosos. Además de la composición del acero y de su estructura inicial, los más importantes son el grado de deformación, la velocidad de deformación y la temperatura⁽¹²⁾.

La transformación de la austenita en martensita después de un trabajado mecánico a temperatura ambiente, incrementa notablemente su resistencia a la tensión así como su límite elástico⁽¹⁶⁾.

Se han elaborado tipos especiales de acero para evitar este cambio de estructura durante las operaciones mecánicas del metal, especialmente para la realización de piezas embutidas. Básicamente se incrementa la proporción de elementos como el níquel que tienden a estabilizar la austenita, oponiéndose a la transformación.

1.4.2 Precipitación de Carburos en los Aceros Inoxidables Austeníticos.

La estructura de los inoxidables austeníticos después de un recocido de homogenización, presenta granos más o menos poligonales repartidos

homogéneamente en toda la estructura. El carbono se mantiene sobresaturando a la austenita debido a la rapidez de enfriamiento por efecto de temple. La permanencia de estos aceros en la zona de temperaturas comprendidas entre 450 y 850°C, provoca la precipitación del carbono en forma de carburos ricos en cromo. El principal cambio que se manifiesta después de esta exposición del material, es la aparición de la susceptibilidad a la corrosión intergranular, vinculada a la modificación de la estructura y, a la alteración de las propiedades mecánicas.

Con las cantidades de carbono de los aceros inoxidables austeníticos (0.08 a 0.15%), aparece un precipitado de composición $M_{23}C_6$. Este carburo principalmente se forma con el cromo presente en la aleación, pero si existen otros elementos afines por el carbono como el molibdeno también puede formar carburos con la misma proporción, como sucede en el caso del acero inoxidable tipo 316.

Wolff⁽⁹⁾ afirma que la precipitación de carburos de cromo, ocurre rápidamente en los límites de grano, considerablemente después en los límites de macia, y como último sitio de precipitación los propios granos. En los lugares en donde la precipitación se hace con mayor dificultad la fuerza necesaria debe ser mayor ya que son sitios de menor energía.

Lo mismo ocurre con los carburos, los de mayor energía libre de formación usualmente se forman primero como en el caso de los de columbio o titanio que tienen mayor estabilidad que los de Cr.

Como se mencionó en párrafos anteriores, la corrosión intergranular es la más sensible consecuencia de la precipitación pero el ataque propiamente dicho tiene un considerable rezago con respecto a la iniciación de este fenómeno.

La morfología del $M_{23}C_6$ es determinante en este tipo de corrosión.

Debe señalarse que la corrosión intergranular se presenta aún con la ausencia de carburos como sucede en la segregación de soluto en medios

altamente oxidantes como los estudiados por Aust⁽⁹⁾.

A bajas temperaturas es decir alrededor de los 500°C, los carburos se manifiestan en el límite de grano como una laminilla delgada y continua. Cuando se llegan a temperaturas cercanas a los 700°C, los carburos toman formas dendríticas formadas en la intersección de los límites de grano, desde donde comienzan su engrosamiento; esta morfología introduce una gran sensibilidad a la corrosión intergranular. Con incrementos de tiempo en este intervalo la forma dendrítica fina gradualmente se convierte en una estructura espesa y burda. A altas temperaturas los carburos se manifiestan en el límite de grano como partículas discretas con formas geométricas que dependen de la orientación del límite, del propio grano y de la temperatura⁽¹³⁾.

Algunos resultados sugieren que el nitrógeno puede sustituir al carbono en el $M_{23}C_6$, aunque esta opinión no muy generalizada, parece no ser una teoría muy descabellada.

La alta concentración de vacancias, la segregación de soluto, aunado con la reducción del área del límite de grano, aumentan la velocidad de precipitación.

Una medida para reducir la precipitación de carburos es reducir el contenido de carbono en el acero.

Se ha encontrado un marcado retraso en la precipitación en aleaciones de alta pureza, ya que si existen impurezas éstas son concentradas en el límite de grano y son aprovechadas para la precipitación.

Se pueden adicionar elementos tales como el titanio que forma carburos más estables que el de cromo, y evitan el empobrecimiento de éste en la matriz.

Si el tamaño de la pieza lo permite se puede aplicar un tratamiento de solubilización de carburos a 1100°C y enfriar rápidamente para evitar

nuevamente su precipitación.

1.4.3 Otros Carburos.

Como ya se sabe el titanio y el niobio pueden formar carburos con el carbono de la forma MC.

Se dice que una aleación está estabilizada, cuando se le ha dado un tratamiento térmico en el que se provoca la precipitación de este tipo de carburos (MC), disminuyéndose así el contenido total de carbono libre que es el que se ocuparía en posibles precipitaciones de $M_{23}C_6$. Este tratamiento de estabilización se obtiene sometiendo al material a una temperatura alrededor de los 850°C, y el tiempo depende del servicio que dará el acero.

Los MC usualmente precipitan intragranularmente, sin embargo bajo ciertas condiciones la precipitación puede ocurrir en el límite de grano; ejemplo a temperaturas cercanas a los 1300°C los carburos precipitan en forma de dendritas permitiendo un tipo especial de corrosión conocido como "Hoja de cuchillo"; generalmente este fenómeno aparece en las zonas adyacentes a las inmediaciones de la soldadura, provocando graves pericances.

Basándose en los pesos atómicos relativos de Ti y C la cantidad de titanio necesario para una estabilización efectiva es de 4 a 5 veces la concentración de carbono; mientras que la del niobio es aproximadamente de 10 veces.

El Carburo M_6C se puede encontrar en los aceros inoxidables austeníticos que contienen molibdeno o columbio, su precipitación es usualmente intergranular, y se manifiesta después de largos periodos de exposición (1500 hrs.) a temperaturas muy cercanas a los 649°C. Hay evidencias que sugieren que el M_6C se forma a partir del $M_{23}C_6$ (9).

M_7C_3 es un posible carburo en aleaciones Fe-Cr-C y Fe-Cr-Ni. Se

presenta en materiales que tienen contenidos de carbono superiores a los estipulados por la AISI para aceros austeníticos.

El vanadio es un elemento aleante de la serie 300 pero ha sido estudiado para fines experimentales, y cuando se tienen cantidades entre 1 a 1.5% de vanadio puede precipitar como V_4C_3 . Esta precipitación ocurre principalmente en dislocaciones.

CAPITULO II

CORROSION

CAPITULO II

CORROSION

2.1. GENERALIDADES.

Una de las primeras teorías que sirvió para explicar el fenómeno de corrosión fue la llamada "Teoría ácida", en la cual se considera como indispensable la presencia de un ácido débil como el carbónico, la acción del agua y la existencia de oxígeno. En esta teoría se pensaba que el fenómeno de corrosión ocurría cuando el ácido reaccionaba con el hierro formando carbonato ferroso soluble, que luego se oxidaba por la presencia del oxígeno en el agua, formándose óxido o hidróxido férrico en la superficie del metal, el bióxido de carbono se regenera en la última reacción, quedando en libertad el radical ácido que puede volver a actuar sobre el hierro.

F. Todt en 1941⁽²⁰⁾ definió la corrosión como el proceso mediante el cual el metal regresa a su estado estable o natural, en forma de sulfuros, óxidos u otras combinaciones. En nuestros días el concepto de corrosión va más allá de la formación del herrumbre característico del hierro al oxidarse, o de la simple destrucción o deterioro del material, ya que existen claras evidencias de que aun sin la formación de los compuestos típicos de corrosión existen alteraciones en las propiedades de algunos metales debido a su "interacción" con el medio.

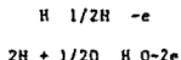
2.2. TEORÍA ELECTROQUÍMICA.

A finales de los años 50's y principio de los 60's, Evans y sus colaboradores desarrollaron los fundamentos de la Teoría Electroquímica, teoría que hasta la fecha ha sido la de mayor aceptación. Esta mantiene como principio fundamental la formación de un circuito eléctrico.

La heterogeneidad del material debido a su diferente distribución de fases microscópicas, su diversidad en composición y distribución de esfuerzos, las diferencias que puede tener por la aplicación de tratamientos térmicos etc., permiten la creación de pequeñas pilas galvánicas constituidas por dos electrodos con diferentes características que están sumergidos en un electrolito cuya naturaleza depende del medio ambiente en que se produce el fenómeno, y que permite la conducción de electricidad por migración de iones entre los electrodos.

Los átomos del metal son oxidados en uno de los electrodos conocido como ánodo, liberándose electrones que son conducidos hacia el otro electrodo llamado cátodo, y allí participan en un proceso de reducción. La corrosión electroquímica puede ocurrir sólo si existe una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. La velocidad de la reacción depende de la velocidad en que se efectúan las reacciones en el cátodo. Por ello el avance de la corrosión está controlada catódicamente.

En las áreas catódicas se llevan a cabo dos reacciones típicas:



La corrosión no es una propiedad intrínseca del material, pero sí depende en gran manera de la composición del mismo. Su tendencia a corroerse en diferentes medios puede ser medida a partir de un electrodo estándar de referencia: estos valores han sido tabulados para diferentes sistemas, y nos permiten establecer un parámetro para saber si un proceso particular es termodinámicamente favorecido o no. Si el cálculo de la Energía Libre de Gibbs a partir de la relación matemática mostrada a continuación es negativa, significa que el proceso ocurre espontáneamente, mientras que si el resultado es positivo, las reacciones no ocurren a menos que se le dé energía adicional al sistema.

$$\Delta G = nFE$$

En donde:

- ΔG = Energía Libre de Gibbs.
- n = número de electrones involucrados.
- F = Constante de Faraday.
- E = Potencial de celda Oxido-Reducción.

Además de la utilización de este parámetro, existen algunos factores metalúrgicos que modifican de manera individual cada sistema, por ejemplo:

- a) Las segregaciones químicas que crean en los lugares de acumulación áreas anódicas que permiten la oxidación de las mismas.
- b) La presencia de múltiples fases en las que generalmente una de ellas se manifiesta con menor resistencia a la corrosión, y por lo tanto con mayor susceptibilidad al ataque.
- c) Inclusiones metálicas que pueden llegar a promover reacciones galvánicas; pero si ellas son inertes, en algunas ocasiones pueden inhibir la corrosión.
- d) Distribución de esfuerzos no uniformes, que generan sitios de concentración de energía propensos al ataque.
- e) Heterogeneidades morfológicas del material, como por ejemplo diferencias en el tamaño de grano que disminuyen la resistencia a la corrosión de ciertas regiones debido a la formación de pilas galvánicas.

2.3. PASIVIDAD.

U.R. Evans en su libro titulado Corrosiones Metálicas⁽¹⁷⁾, menciona que fueron Keir, Faraday y Schönbein los primeros investigadores que se interesaron en el fenómeno ocurrido en el hierro o el acero cuando estos son sumergidos en ácido nítrico concentrado. El ataque se inicia en cuanto el metal se pone en contacto con el ácido, pero luego se detiene bruscamente sin que éste continúe hasta que se varía la concentración o se eleva la temperatura del reactivo. Schönbein en el año de 1836, propuso que al hierro en esta condición se le llamará "pasivo", y aceptándose con agrado este calificativo, aún en nuestros días se utiliza para reconocer este comportamiento.

La PASIVIDAD es una condición de superficie que inhibe la acción electroquímica entre el metal y el medio circundante, es decir, el metal "no es atacado" por un medio que sí es capaz de atacarlo. En el inicio de la corrosión ocurre muy rápidamente, pero luego la velocidad de la reacción decrece y en algunas ocasiones se detiene por completo.

Todos los metales al oxidarse forman una capa de óxido que en algunas ocasiones es porosa gruesa y no constituye por sí misma una barrera contra la corrosión. Sin embargo existen sólidos metálicos capaces de formar una capa uniforme, compacta, delgada, bien adherida y sobre todo insoluble a la acción del ambiente que lo rodea, constituyéndose entonces como un excelente medio de protección superficial.

Existen trabajos que datan del año 1950, en los que se reporta la cuantificación de la porosidad de distintas capas de recubrimientos; en ellos se afirma que la capa de óxido que cubre una superficie metálica sólo es capaz de proteger a un metal cuando su porosidad importa menos del 0.01% de su superficie total⁽¹⁸⁾.

El paso de la condición activa a pasiva en un metal, se puede detectar eléctricamente. Cuando se mantiene un potencial constante, la corriente cae bruscamente indicándonos la formación de la capa pasiva. Mientras que, si

la corriente no sufre variaciones la formación de la película insoluble se manifiesta con un ascenso brusco en el potencial.

En la actualidad se acepta que la resistencia a la oxidación de los aceros inoxidable, es debido a la acción de una película de óxido de cromo muy fina que impide que el ataque penetre del exterior al interior.

Como se mencionó en el capítulo anterior, para que un acero sea inoxidable es necesario que las circunstancias de composición, estado del material, y medio del ataque sean convenientes para que se forme esta capa de óxido protector. Un considerable número de autores concuerdan con que una presencia mínima del 9.9% de cromo ⁽³⁾ es suficiente para formar esta capa de óxido, y resistir la acción destructora de la atmósfera, o bien, la acción de agentes corrosivos débiles. Entre mayor sea la cantidad de Cr adicionada mayor resistencia presentará el acero, hasta llegar como ya se había explicado a un límite máximo.

Se recuerda que el cromo cuando se encuentra formando carburos no mejora la resistencia a la corrosión del metal, por lo tanto este deberá ser tratado térmicamente para inhibir la formación de estos precipitados y asegurar que el cromo se encuentre disuelto en la fase austenítica.

Sin la existencia de esta capa protectora el material simplemente reacciona con el medio que lo rodea ya sea química o electroquímicamente.

En la Corrosión de tipo químico el material se disuelve en el líquido corrosivo hasta que este se sature o simplemente el metal se acabe. Mientras que como se sabe en el ataque electroquímico se forman pequeñas pilas galvánicas que permiten la oxidación del sólido.

Los aceros inoxidable por la invaluable resistencia generada por el recubrimiento perimetral de óxido, no presentan este tipo de deterioro superficial. Sin embargo se manifiestan otras formas de corrosión tan peligrosas y dañinas como la sufrida por materiales que no forman su óxido insoluble defensor.

2.4. DIFERENTES FORMAS DE CORROSION DE LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS.

2.4.1 Corrosión por Picaduras.

Este tipo de corrosión ha causado muchas controversias, ya que desafortunadamente aún no ha sido posible relacionar de una manera absoluta la aparición de las picaduras con una particularidad determinada de la estructura. Sin embargo existen algunas teorías que tratan de explicar este fenómeno, por ejemplo: Hoar en 1947 propuso que las picaduras estaban provocadas por los cambios de pH en las zonas anódicas. Trabajos más recientes^{(15),(17)} relacionan los fenómenos de picadura con los de pasividad. Un estudio de electroquímico ha mostrado que las picaduras aparecen únicamente cuando el potencial del metal es bastante alto en la zona de pasividad. En este caso es posible que las picaduras dependan de una alteración de la película pasiva. Esta explicación parece ser más convincente ya que hace una generalización del fenómeno.

Los ambientes oxidantes fortalecen la capa protectora, mientras que los reductores "la destruyen" y por lo tanto el acero se corroe. La capa pasiva puede formarse como resultado de una reacción con el medio o como resultado del contacto con otro medio contenedor de oxígeno. Si la capa se destruye en ciertas secciones entonces sólo se corroen zonas localizadas causando picaduras. La zona afectada se convierte en ánodo con respecto a sus alrededores que muestran poco ataque, estableciéndose así una celda electrofítica.

El desarrollo posterior de la corrosión en estas áreas es resultado directo del flujo de corriente entre la pequeña área anódica y la gran área catódica.

Los reactivos clorurados y las soluciones contenedoras de halógenos son los principales ambientes que provocan este tipo de perjuicios; siendo los cloruros, los bromuros y los hipocloritos los más agresivos.

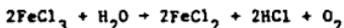
La corrosión por picaduras se incrementa en soluciones poco aireadas o

que se mantienen estancadas, ya que se establecen celdas de concentración diferencial de oxígeno. Los electrones fluyen de la región de bajo oxígeno que actúa como ánodo, a la región de alto oxígeno que actúa como cátodo.

Depósitos como la herrumbre o simples gotas de agua, separan al metal del oxígeno circundante, en consecuencia el metal que está debajo de las gotas comienza a actuar como ánodo picándose o corroidose.

De la misma forma una solución estancada contiene menores cantidades de oxígeno que las que están en movimiento aireándose, por lo cual, el metal que se encuentre cerca de la zona pobre en oxígeno no podrá formar su capa protectora de óxido de cromo y, entonces, actuará como ánodo permitiendo la ionización de los átomos.

Cuando hay posibilidades de oxidación en la misma reacción, no es necesario considerar la presencia del oxígeno exterior; esto ocurre en soluciones que presentan un potencial redox elevado como en el caso del cloruro férrico:



que proporciona el oxígeno necesario para una despolarización y continuación del ataque.

Las picaduras se incrementan con la elevación de la temperatura creciendo en profundidad sin que se perciba un decremento considerable en el peso, aunque los resultados sean catastróficos.

Métodos de Prevención.

Existen algunas sugerencias para tratar de evitar el fenómeno antes

descrito.

1. Evitar la concentración o presencia de iones halógenos en el medio.
2. Asegurarse que la solución esté uniformemente oxigenada agitándose y evitando estancamientos.
3. La variación uniforme en la concentración de oxígeno en la solución, aumenta su capacidad oxidante incrementando su pasividad y por ende su resistencia al ataque.
4. Protección catódica, ejemplo: para un acero inoxidable la presencia de aluminio provoca la no picadura en agua marina.
5. En los aceros inoxidables la adición de 2 a 4% de molibdeno, incrementa su resistencia a la corrosión por picadura.

2.4.2 Corrosión Intergranular.

La corrosión intergranular es un fenómeno que se presenta en los aceros inoxidables austeníticos, cuando éstos han sido sometidos a temperaturas comprendidas en el intervalo de los 450 a los 900° C. El ataque se manifiesta preferencialmente en los límites de grano de la austenita, afectando directamente la esencia misma del metal, sin que exista ninguna manifestación externa que delate que éste está siendo dañado. El único indicio superficial, es la pérdida de la sonoridad y brillo metálico, pero desgraciadamente cuando estas características se presentan, ya es demasiado tarde para salvar al material.

Una de las teorías más antiguas que trataron de explicar este fenómeno es mencionada por Fritz Todt en su libro Corrosión y Protección⁽²⁰⁾; esta teoría pertenece a G. Tammann (1932), y en ella se considera como causa fundamental de este tipo de corrosión, la presencia de impurezas y productos

intermedios en el límite de grano, al que infieren un comportamiento electroquímico diferente al del resto del metal. Esta hipótesis carece de valor al encontrarse aleaciones con alta pureza que son susceptibles a este tipo de corrosión.

Durante los últimos 50 años la teoría más aceptada corresponde a la desarrollada por Bain, Aborn y Rutherford que en año de 1933⁽²¹⁾, propusieron que la "SENSITIZACION o susceptibilidad al ataque intergranular de materiales que han sido sometidos al rango de temperaturas $450 < T^{\circ}\text{C} < 900$ es debido a la precipitación de CARBUROS DE CROMO en los límites de grano, con el consecuente empobrecimiento de cromo por debajo de los límites necesarios para la pasivación en las áreas adyacentes. Vermilyea e Inding⁽¹⁹⁾ demostraron la dependencia de la velocidad de corrosión con respecto al contenido de cromo; encontrando que la pasivación de aleaciones que contengan menos del 12% es muy difícil y en muchas ocasiones imposible. Las superficies inmediatas a los carburos no alcanzan esta concentración y por ello están propensas al ataque.

La precipitación ocurren en las juntas de los granos ya que son las zonas de más alta energía, por la existencia de un considerable desorden atómico.

La precipitación de carburos es termodinámicamente estable a temperaturas menores a 850°C ; mientras que la cinética de difusión del cromo a temperaturas mayores a 500°C es lo suficientemente rápida⁽²²⁾. El equilibrio estable de la aleación Fe-Cr-Ni, aparece al rebasar los 400°C , ya que se aumenta la movilidad de los átomos de carbono que están presentes en solución en la austenita y entonces precipitan en forma de carburos de cromo.

Para formar un carburo de composición Cr_{23}C_6 es preciso contar con el 5% de carbono libre y el 95% de cromo. El exponer un acero inoxidable austenítico a este intervalo de temperaturas, es suficiente para promover la difusión de Cr y la precipitación de los carburos en un tiempo relativamente corto. Se ha encontrado que la temperatura que provoca la sensitización

máxima frente este ataque depende del tiempo de calentamiento ejemplo: para un acero con 18% de cromo, 8% de níquel y 0.8% de carbono la temperatura de 750°C con una permanencia de algunos segundos a minutos resulta ser muy peligrosa; mientras que si el tiempo de estancia es de una hora, la temperatura va de 549 a 749°C; cuando se prolonga el calentamiento hasta 1000 horas la zona de susceptibilidad se desplaza hacia el intervalo comprendido entre 500 y 650°C⁽²¹⁾.

L.A. Charlot et al.⁽²²⁾ mencionan que Tedmon mostró que el grado de sensitización (DOS) está fuertemente afectado por un contenido mínimo termodinámico de cromo, y menos afectado por la morfología del carburo.

Los carburos precipitados a lo largo del límite de grano, crecen rápidamente ya que el carbono difunde desde la interfase de la matriz de carburo y entra a engrosar el precipitado. Como se explicó en el capítulo anterior las partículas pueden formar estructuras continuas como una delgada película, dendrítica o con alguna forma geométrica definida, ejemplo: esféricas. Se sabe que los precipitados en el límite de grano adoptan una orientación característica que está relacionada con uno de sus granos vecinos, y una orientación azarosa con respecto al otro^{(13), (23)}.

Se ha mostrado que el ataque intergranular ocurre preferencialmente en una sola cara del límite de grano⁽²⁴⁾.

El desarrollo de una estructura sensitizada depende de la composición del material y de su historia termomecánica⁽¹⁶⁾.

Segregación de Impurezas.

Trabajos recientes como los efectuados por Briant y Adresen⁽²⁵⁾, enseñan que los aceros austeníticos, también pueden presentar corrosión de tipo intergranular aunque no exista la presencia de carburos de cromo en el límite de grano.

La segregación de solutos y/o la precipitación de una segunda fase en

el límite de grano, pueden alterar las propiedades químicas y mecánicas del material⁽²⁶⁾. La distribución de los elementos de aleación y de las impurezas en el límite de grano, provocan que este se comporte de manera diferente al resto del material, estableciéndose una celda electrolítica en la cual las uniones intergranulares actúan como ánodos corroidándose rápidamente.

El fósforo es la segregación más importante en los aceros inoxidables austeníticos^{(27),(28)}. La segregación de impurezas puede esperarse después de dar al material un tratamiento de envejecimiento a baja temperatura, siendo aumentada por alguna deformación plástica.

Cuando un acero es calentado por arriba del rango austenítico, y posteriormente enfriado suavemente todavía en este intervalo antes de ser templado o antes de ser llevado a algún otro tratamiento adicional, muchos de los precipitados en la matriz se disuelven; mientras que durante el enfriamiento lento los elementos segregan hacia los límites de grano y precipitan allí⁽²⁹⁾. Esta precipitación tiene la acción de bajar la Resiliencia del acero causando una fractura frágil, preferentemente en el límite de grano.

La presencia de carburos en la junta de los granos posiblemente acentúa la acción de la fractura intergranular, ya que forman una efectiva barrera de deslizamiento que incrementa la concentración de impurezas⁽³⁰⁾.

De manera general, el proceso de fractura intergranular puede ser impedido por el refinamiento de grano⁽²⁶⁾.

La velocidad y la cantidad de impurezas segregadas dependen de la composición total del sistema⁽²⁶⁾. Si se disminuye la presencia de Ni o Cr de un acero inoxidable, entonces se reduce la fragilización debida a la segregación de impurezas como Sb, Sn, P y As. Algunos resultados experimentales muestran que la segregación de cada elemento es afectado por los otros^(27,28,29,30).

Un ejemplo de un elemento que promueve la segregación por cosegregación

es el níquel (26). Si la cantidad de níquel es disminuida existe una clara reducción de segregación de impurezas; sin embargo es necesario recordar que el Ni es un elemento estabilizador de la fase austenita.

El cromo también promueve la segregación de impurezas pero a este no se le observa participando como una segregación (26).

Medios Empleados para Prevenir la Corrosión Intergranular.

Para tratar de contrarrestar los nocivos efectos de este tipo de corrosión, numerosos investigadores han estudiado algunas soluciones que a la fecha parecen ser satisfactorias:

Una de las primeras soluciones adoptadas es la de disminuir el contenido de carbono de estos aceros por debajo de su límite de solubilidad entre los 400 y los 800°C, de esta manera se evita la formación de los carburos, sin que exista disminución en el contenido de cromo; que como sabemos es el elemento que otorga la resistencia a ser corroído. El efecto es claro para un inoxidable con 18% Cr - 8% Ni y menos del 0.02% de carbono, ya que en éste el fenómeno de sensitización es nulo y por lo tanto el metal no se corroe.

Otro procedimiento es el de emplear elementos de adición como el titanio, niobio y columbio; a los que se les conoce como elementos estabilizadores del acero (ver Capítulo I).

El titanio tiene mayor afinidad por el carbono que el cromo, por lo tanto la formación de el "carburo de titanio", es termodinámicamente más favorable. Este compuesto se disuelve fácilmente en el hierro, pero cuando el acero inoxidable austenítico es calentado en el rango de temperaturas críticas, enseguida comienzan a precipitarse carburos de titanio en lugar de los de cromo; aunque en realidad también existen precipitados en carburos de cromo, los niveles en que lo hacen no son perjudiciales.

Cabe mencionar que el titanio y el niobio reaccionan fácilmente con el nitrógeno existente para formar nitruros insolubles en la austenita, por ello es necesario considerar el nitrógeno presente en el metal, para así adicionar la cantidad suficiente de Ti o Nb. En el caso del titanio la relación niobio nitrógeno debe cumplir la siguiente fórmula:

$$\text{relación titanio/nitrógeno} = 3.43$$

Para el caso de niobio la relación es la siguiente:

$$\text{Niobio/nitrógeno} = 6.64$$

Rosenber y Darr⁽²⁴⁾ han determinado teniendo en cuenta los valores corregidos por nitrógeno las cantidades necesarias para estabilización del acero:

$$\frac{(\text{Nb corregido})\%}{(\text{C} - 0.015)\%} \quad \text{y} \quad \frac{(\text{Ti corregido})\%}{(\text{C} - 0.015)\%}$$

La deformación en frío puede contribuir a la resistencia a la corrosión intergranular⁽³²⁾; esto se debe a que después de la deformación se originan bandas de deslizamiento que son muy propicias para la precipitación de carburos, de esta manera las zonas decromizadas son pequeñas y la homogenización es mucho más fácil.

Si el fenómeno de precipitación ya se ha iniciado, y si el tamaño de la pieza lo permite, basta con aplicar un tratamiento de solubilización de carburos, llevando el metal a 1050°C para posteriormente enfriarlo en agua; de esta manera se logra la redisolución de los carburos precipitados.

Cabe mencionar que el titanio y el niobio reaccionan fácilmente con el nitrógeno existente para formar nitruros insolubles en la austenita, por ello es necesario considerar el nitrógeno presente en el metal, para así adicionar la cantidad suficiente de Ti o Nb. En el caso del titanio la relación niobio nitrógeno debe cumplir la siguiente fórmula:

$$\text{relación titanio/nitrógeno} = 3.43$$

Para el caso de niobio la relación es la siguiente:

$$\text{Niobio/nitrógeno} = 6.64$$

Rosenber y Darr⁽²⁴⁾ han determinado teniendo en cuenta los valores corregidos por nitrógeno las cantidades necesarias para estabilización del acero:

$$\frac{(\text{Nb corregido})\%}{(C-0.015)\%} \quad \text{y} \quad \frac{(\text{Ti corregido})\%}{(C-0.015)\%}$$

La deformación en frío puede contribuir a la resistencia a la corrosión intergranular⁽³²⁾; esto se debe a que después de la deformación se originan bandas de deslizamiento que son muy propicias para la precipitación de carburos, de esta manera las zonas decromizadas son pequeñas y la homogenización es mucho más fácil.

Si el fenómeno de precipitación ya se ha iniciado, y si el tamaño de la pieza lo permite, basta con aplicar un tratamiento de solubilización de carburos, llevando el metal a 1050°C para posteriormente enfriarlo en agua; de esta manera se logra la redisolución de los carburos precipitados,

regenerándose las propiedades originales del material.

Es recomendable no esperar a que el fenómeno haya comenzado. Cualquier pieza de acero inoxidable austenítico puede ser tratada a esta temperatura y así asegurar la homogeneidad y la no sensitización del metal.

2.4.3 Corrosión Bajo Esfuerzo.

La corrosión bajo esfuerzo es un fenómeno que se presenta por la acción combinada de un medio corrosivo, y la presencia de un sistema de esfuerzos tensiles que pueden ser residuales o externos⁽³³⁾. en esta situación el material se disuelve debido a una reacción de oxidación que ocurre preferencialmente en los límites de grano.

El esfuerzo tensil no es indispensable para que la corrosión ocurra; pero sí es necesario que exista un ambiente agresivo para que en relación con las tensiones, la catástrofe ocurra en un tiempo muchísimo más corto, que el que pudiera darse bajo la acción de las condiciones por separado.

Los medios que provocan este tipo de fenómeno, son principalmente las soluciones cloruradas, aunque también se ha detectado en medios alcalinos. Frecuentemente las grietas se propagan a partir de una picadura, pero no por ello se puede generalizar que los medios que provocan corrosión por picadura, obligadamente conducen al material a la corrosión bajo esfuerzo.

A pesar de que la explicación a este comportamiento resulta muy complicada, numerosas investigaciones han llevado a la conclusión, de que el fenómeno es de origen electroquímico, y depende de la susceptibilidad local que se manifiesta por cambios en el potencial, dentro del mismo material.

La grieta propagada por la acción neta de los esfuerzos tensiles es frenada cuando se encuentra una junta de grano cuya orientación es desfavorable, una discontinuidad cristalina, una inclusión metálica, o bien, como consecuencia de la disminución de la fuerza por la misma propagación;

pero por efecto de la corrosión, se puede disolver parte del material sano ya que este se expone (por acción del agrietamiento) al contacto directo con la solución. La grieta continúa avanzando mas por la acción electroquímica, que por la sollicitación mecánica.

Formas de Propagación de la grieta⁽³⁴⁾.

Existen dos mecanismos principales por los cuales la grieta puede propagarse a través del material:

- a) Uno es esencialmente fractura mecánica con ayuda de corrosión, la cual disuelve las obstrucciones encontradas a su paso, que de lo contrario detendrían el avance de la grieta.
- b) El otro es la destrucción electroquímica continua del metal, considerando que el esfuerzo mecánico sirve para concentrar la corrosión en el extremo de la grieta.

Sólo para fines descriptivos el agrietamiento se divide en transgranular (a través de los granos), e intergranular (entre los granos), dependiendo de la naturaleza de la trayectoria. Pero el gran problema que se presenta para explicar completamente este tipo de corrosión, no es el definir la ruta del agrietamiento, sino el origen del mismo:

- Como se sabe los sitios de mayor reactividad en la estructura son los límites de grano^(23,26); y como se mencionó, el fenómeno de segregación de impurezas como el azufre, fósforo y nitrógeno, se manifiesta bajo la acción de ciertas circunstancias de temperatura, acumulándose como precipitados en las juntas de los granos, provocando diferencias en la composición entre la matriz y las áreas del límite de ésta; permitiéndose así la existencia de zonas con diferentes potenciales, que establecen la formación de pilas galvánicas, en donde los límites de grano actúan como ánodos con

respecto al interior del grano. La disolución anódica durante la propagación de la grieta removerá las especies segregadas en la solución, causando otro drástico cambio en la composición en el borde de la grieta, incrementando su susceptibilidad para corroerse⁽³³⁾.

- Una deformación previa en el material puede causar dislocaciones que se acumulan cerca de los límites de grano, generando capas de material desordenado particularmente susceptible al ataque.
- La generación de celdas por esfuerzo, parece ser otra clara explicación del inicio de la grieta, ya que las regiones más altamente forzadas, o de mayor energía, actúan como ánodos con respecto a las áreas catódicas menos esforzadas⁽³⁵⁾.
- Es indudable que si existe precipitación de carburos en el material, las zonas adyacentes a los mismos, tendrán un contenido de cromo menor que el necesario para pasivar, y por ende la ruta del agrietamiento será intergranular.
- La disolución anódica está siempre acompañada de una reducción catódica, en la cual es característico el desprendimiento de hidrógeno, que puede ir al borde de la grieta acumulándose y provocando un incremento en la fuerza tensionante⁽³³⁾ o bien, puede ser absorbido en el límite de grano o en las dislocaciones, y entonces también generar pilas locales por diferencia de concentración. Cabe señalar que aún en ausencia de un sistema de esfuerzos tensiles, el hidrógeno induce un agrietamiento superficial en el material, debido a la presión que ejerce en el mismo⁽²⁴⁾.
- La martensita generada a partir de austenita inestable durante alguna deformación, promueve también la formación de celdas electroquímicas, ya que ésta se corroe más rápido que la austenita, comportándose como ánodo.
- Los esfuerzos de tracción pueden provocar un rompimiento en la

película protectora, dejando al descubierto material sano que se corroerá fácilmente ya que el ataque se concentrará en el extremo de la grieta, y como la distancia entre los átomos será mayor por efecto de la tensión, éstos escaparán fácilmente de la red cristalina para integrarse a la solución en forma de ión.

A pesar de las explicaciones antes citadas, la relación entre composición, estructura, límite de grano y energía, no son suficientes para explicar el mecanismo que parece ser aún más complicado.

Remedios contra la Corrosión Bajo Tensión.

El agrietamiento que se presenta en las aleaciones sin ningún otro efecto aparente de corrosión, es altamente específico para cada material. Independientemente de esto y sea cual sea el proceso de incubación y propagación de la grieta, es necesario tomar las medidas precautorias para evitar este tipo de fenómeno corrosivo.

Si la solución a utilizar es clorurada, se debe eliminar al máximo la cantidad de iones cloruro presentes.

Eliminar los esfuerzos residuales provocados por algún tratamiento térmico, trabajado mecánico, aplicación de soldadura etc.; por medio de un recocido para aliviar tensiones.

Evitar crear tensiones externas con un correcto diseño del equipo y del proceso.

Si las características de la pieza no requieren de un rectificado, o un pulido mecánico es preferible evitarlos, ya que se provoca un estado superficial de tensión que puede favorecer la corrosión.

2.4.4 Corrosión por Fatiga.

A la acción simultánea de una sollicitación mecánica alternada y de un medio corrosivo, que puedan provocar la aparición de grietas que producen la rotura prematura del metal, se le llama Corrosión por Fatiga.

Autores tan importantes como U.R. Evans⁽¹⁷⁾, aseguran que los esfuerzos mecánicos alternos evitan la formación de la película protectora de óxido de cromo, provocando así una corrosión localizada por picaduras, en la que se forma una pequeña región anódica que se corróe con extremada rapidez favoreciendo la propagación del agrietamiento, que para el caso particular de aceros inoxidables austeníticos, es claramente transgranular.

El límite de resistencia a la acción combinada de fatiga y corrosión, es medida por medio de la carga máxima que no produce rotura después de un número determinado de alternancias en un medio corrosivo particular.

2.4.5 Cavitación.

En este tipo de fenómeno, el efecto corrosivo del líquido no es determinante, ya que la manifestación de las "cavidades" o "picaduras" características del mismo, es debido preferencialmente al efecto mecánico provocado por el movimiento del líquido, que choca con el material formando bolsas de vapor en las zonas de depresión, generando movimientos bruscos e irregulares en el líquido.

La intensidad de la cavitación depende, entre otros factores, de la temperatura, ya que fomenta el aumento de la presión de vapor de agua.

Este fenómeno no es exclusivo de los aceros inoxidables austeníticos, y por ésto no se analizará en detalle.

CAPITULO III

ENSAYOS ESPECIFICOS DE CORROSION INTERGRANULAR

CAPITULO 111

ENSAYOS ESPECIFICOS DE CORROSION INTERGRANULAR

Los graves problemas que ocasionan los materiales propensos a la sensibilización, obligan a su revisión antes de su utilización, y aun cuando se encuentran en operación.

Para evitar consecuencias catastróficas, y garantizar el estado del acero, la ASTM ha propuesto algunos ensayos sencillos y representativos de su grado de sensitización.

3.1. ATAQUE ELECTROLITICO POR ACIDO OXALICO (ASTM A-262 Práctica A).

Este es un ensayo rápido y efectivo, que tiene su fundamento en la observación microscópica de una probeta después de haber sido atacada anódicamente en una solución al 10% de ácido oxálico, utilizando una corriente de $1A/cm^2$ durante 1.5 min., con un cátodo de acero inoxidable.

Después del ataque la probeta se lava con agua caliente primero, y después con acetona o alcohol.

El examen metalográfico se hace a 250 6 500 aumentos, mostrando tres tipos de comportamiento diferente:

1. Estructura en Escalón (step): entre los granos no hay evidencia de fosos o zanjas.
2. Estructura Mixta (dual): algunas zanjas aparecen en los bordes de grano. pero en ningún caso lo rodean completamente.

3. Estructura tipo "foso" (ditch): uno o varios granos están completamente rodeados por fosos o zanjas.

Las estructuras en escalón y mixta, resisten el ataque intergranular en ácidos hirviendo. Mientras que cuando al menos un grano está completamente rodeado por zanjas (ditch), el acero presenta una rápida corrosión intercrystalina.

La norma ASTM considera, que cuando un acero tiene un comportamiento satisfactorio en el ácido oxálico, no es necesario ensayarlo en ácido nítrico; pero por sí sola esta prueba no es determinante para rechazar o aceptar un material.

3.2. PRUEBA DEL ACIDO SULFURICO-SULFATO FERRICO (ASTM 262-A Práctica B).

La cuantificación de la pérdida de peso de las probetas analizadas, es el parámetro que considera esta prueba para detectar el ataque intercrystalino debido a la precipitación de carburos de cromo en los inoxidables austeníticos.

El procedimiento es sencillo pero involucra un tiempo relativamente largo para su realización, ya que las muestras son colocadas durante 120 horas en 600 ml de ácido sulfúrico hirviendo dentro de un frasco de 1l, añadiendo sulfato férrico en proporción al número de muestras que se van a probar. Los productos de corrosión no interfieren, y por consiguiente se pueden probar hasta cuatro muestras en la misma solución.

3.3. PRUEBA DEL ACIDO NITRICO HIRVIENTE (ASTM A-262 Práctica C).

Esta prueba conocida también con el nombre de Ensayo Huey, provoca una seria corrosión intergranular en los aceros sensibilizados, capaz de

"desprender" por completo los granos del material, experimentando así una pérdida de peso significativa, cuya cuantificación permite conocer su susceptibilidad a la corrosión intergranular.

El ensayo consiste en sumergir las muestras a analizar, en por lo menos 20 ml/cm² de ácido nítrico al 65% en ebullición en un condensador de reflujo, durante cinco periodos de 48 horas cada uno, determinándose la pérdida de peso de las probetas, y tomándose el promedio de las cinco mediciones como valor final.

La concentración del ácido debe mantenerse en el 65%, y con la menor cantidad de impurezas posibles, por ello la norma recomienda utilizar una solución de ácido de reciente preparación para ser usada en cada periodo.

Es necesario señalar que esta prueba únicamente es válida para predecir el comportamiento en medios nítricos; y que la presencia de elementos como el molibdeno y el titanio, provocan una considerable pérdida de peso sin que exista corrosión en los límites de grano.

3.4. PRUEBA DEL ACIDO NITRICO-ACIDO FLUORHIDRICO (ASTM A-262 Práctica D).

La solución del ensayo contiene 10% de ácido nítrico (65%) y 3% de ácido fluorhídrico (50%), para lograr resultados reproducibles, se requiere un control preciso de temperatura (70° C), dividiéndose el proceso en 4 periodos de 1/2 hora cada uno, y 3 de 4 horas⁽³⁷⁾ con ácido fresco para cada etapa. Los resultados se determinan a partir de la pérdida de peso de las muestras, notándose una menor dispersión de los valores para muestras diferentes, que la obtenida en la prueba del ácido nítrico hirviendo.

3.5. PRUEBA DEL SULFATO CUPRICO ACIDO (ASTM A-262 Práctica E).

Este ensayo también conocido como "la prueba de Strauss", consiste en la introducción de la muestra en una solución de sulfato cúprico-ácido

sulfúrico (según especificaciones de norma) hirviendo durante 72 a 750 horas, añadiendo cobre metálico a la solución, o preferentemente conectar las muestras a cobre metálico para obtener mayor eficacia en el ensayo. La valorización sugerida para esta prueba es el aumento de la resistencia eléctrica.

3.6. PROCEDIMIENTOS POTENCIODINAMICOS.

Desafortunadamente las prácticas de tipo cuantitativo propuestas por la ASTM, son de naturaleza destructiva y/o de larga duración, por ello resultan inapropiadas para su utilización en componentes que se encuentran en operación o, en aquellos que hayan sufrido los efectos del calor por la aplicación de una soldadura (38).

El único ensayo no destructivo aceptado como norma es el del Ataque Electrolytíco por Acido Oxálico, pero éste es sólo una prueba de (replazo), no cuantitativa y sin carácter definitivo.

Las características de "cuantificación" y "no destrucción" requeridas por la industria, obligaron el empleo de PROCEDIMIENTOS POTENCIODINAMICOS conocidos con el nombre de "Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (single loop)" EPR (SL) y "Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (double loop)" EPR (DL).

3.6.1 EPR (SL).

La técnica EPR fue propuesta por el Francés Cihal⁽³⁶⁾ como método para determinar el grado de susceptibilidad a la corrosión intergranular de los aceros inoxidables austeníticos.

El método consiste en el trazado de curvas de polarización anódica del tipo "potenciocinéticas", es decir, en las que el potencial de la celda

electroquímica se hace variar progresivamente.

La celda está constituida por dos electrodos de grafito, la muestra a analizar, y un electrodo Calomelano como referencia; todo ésto sumergido en una solución de $0.50M H_2SO_4 + 0.01M KSCN$, y conectado a un potencióstato.

Controlando el potencial de barrido, el espécimen es llevado desde la zona pasiva hasta su potencial de corrosión. Durante este procedimiento de reactivación, la corriente es valorada progresivamente.

Ya que el potencial decrece a una velocidad constante, el área bajo la curva obtenida al graficar Potencial contra densidad de corriente (E vs I), es proporcional al total de carga eléctrica Q (Coulombs) que pasa a través de la superficie expuesta en la solución (Fig. 9).

La EPR mide el flujo de corriente asociado con la disolución activa de la zona empobrecida de cromo, ya que es la que se disuelve con mayor rapidez⁽³⁹⁾.

La cantidad de carga eléctrica debe de ser ajustada por un parámetro que valore el área real de activación considerando el total de límites de grano en la sección analizada:

$$P_a = Q/GBA$$

$$GBA = A_s(5.09544 \cdot 10 \exp(0.3469X))$$

en donde:

A_s = Área total de la muestra.

X = Tamaño de grano (según la ASTM).

Entre mayor sea el valor de P_a , mayor será el grado de sensitización del material.

Es preciso señalar que la presencia de inclusiones en la estructura pueden elevar el valor numérico de P_a sin que exista precipitación de carburos.

Streicher menciona que la prueba EPR es muy sensible para determinar medianos grados de sensitización, pero que pierde precisión para discernir los altos grados de sensitización, que son mayormente distinguibles por la prueba del Sulfato Férrico.

Aparentemente esta prueba posee la dualidad requerida para su utilización en componentes en operación; pero, existen limitaciones prácticas que la complican en su aplicación en campo⁽⁴⁰⁾. Por ejemplo:

- a) Es necesario realizar la prueba con un acabado superficial a espejo, para evitar que la rugosidad interfiera con los valores de P_a .
- b) Como se señaló, es indispensable corregir el valor de carga eléctrica, de acuerdo al área real de disolución anódica en los límites de grano.
- c) Cuando se trata de materiales que presentan un grado de sensitización considerable, el ensayo debe efectuarse a una temperatura controlada en $\pm 1^\circ\text{C}$.
- d) La solución de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KSCN}$ debe ser renovada constantemente, ya que la variación en la concentración de tiocianato también influye en los resultados finales.
- e) La velocidad de barrido de potencial de corrosión debe mantenerse constante en un valor de 1.67 mV/s , para evitar que a velocidades menores la disolución no sólo se haga en los límites de grano, sino en todo el material.

3.6.2 EPR (DL).

En el año de 1983 Majidi y Streicher⁽⁴⁰⁾ dieron a conocer las ventajas obtenidas por la aplicación de algunas modificaciones en la técnica EPR para medir el grado de sensitización en el acero inoxidable austenítico AISI 304.

Estas modificaciones fueron realizadas inicialmente por Akashi et al.⁽⁴¹⁾, quienes anexaron previa a la curva de reactivación, otra mas que representa la polarización anódica del material a partir del potencial de corrosión del acero. Esta innovación permitió el obtener 2 curvas, una de polarización anódica hasta la zona pasiva y, la otra de reactivación del material, en la que se manifiesta el rompimiento de la capa pasiva principalmente en las áreas en donde la cantidad de cromo cae por debajo del límite permisible para formar el óxido protector.

Para cuantificar el grado de sensitización del material se miden los máximos de corriente de cada curva, es decir la intensidad máxima obtenida en la polarización anódica (I_a) y, la intensidad máxima obtenida en la reactivación (I_r) Fig. 10.

La relación obtenida por I_r/I_a es el valor que nos indica la susceptibilidad a la corrosión del material.

La magnitud de la I_r es casi independiente del grado de sensitización, ya que en la polarización anódica, toda la superficie de la muestra llega a ser activada y disuelta a una misma velocidad. Mientras que la I_r varía significativamente con la sensibilidad del material, puesto que la disolución es preferencialmente en las zonas empobrecidas de cromo.

Fundamentalmente la técnica se lleva a cabo bajo las mismas condiciones señaladas para la prueba EPR (SL), con las mismas especificaciones para el montaje del dispositivo, utilizando la misma solución de H_2SO_4 al 0.50M, con la adición del KSCN como despasivador o activador del límite de grano.

La EPR (DL) es independiente del acabado superficial del espécimen, así

como de la presencia de inclusiones no metálicas. Es más reproducible que la (SL) ya que es menos sensible a la velocidad de barrido y a la concentración de la solución.

La corrección por tamaño de grano no es esencial, pero si se quiere tener una mejor correlación entre los dos ensayos, es necesario corregir I_r , ya que sólo se genera a partir de los límites de grano: I_r/GBA . Y durante la polarización anódica I_a/A , pero si $A = 1 \text{ cm}^2$, entonces la relación queda:

$$I_r(1)/I_a(GBA)$$

Todas estas ventajas hicieron que EPR (DL), sea en la actualidad la técnica de mayor utilización, ya que el ahorro de tiempo, y la facilidad del procedimiento son determinantes.

La DL al igual que la SL, no es muy sensible para discernir entre altos niveles de sensitización, pero sí establece con clara diferencia, la relación entre los materiales con un mediano nivel de sensitización, los no sensitizados y los altamente sensitizados⁽⁴¹⁾.

CAPITULO IV

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

CAPITULO IV

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

La elaboración experimental de este trabajo consistió básicamente en la cuantificación del grado de sensitización de algunas probetas de acero inoxidable AISI 304, previamente sometidas a diferentes tratamientos térmicos que promovieron la precipitación de carburos de cromo en el límite de grano austenítico, y así poder relacionar este fenómeno con su resistencia al impacto.

4.1. TRATAMIENTOS TERMICOS.

Se utilizó acero comercial inoxidable AISI 304 en forma de barra cuadrada, con una sección de 1.25 cm^2 en estado de recocido, con la siguiente composición química:

Carbono	0.04%	Manganeso	1.30%
Azufre	0.03%	Fósforo	0.017%
Cromo	18.50%	Níquel	9.50%
Cobre	0.08%	Molibdeno	0.20%
Silicio	0.50%		

Este material fue seccionado y maquinado en los talleres generales del ININ, para obtener 20 probetas con muesca en V tipo Charpy, de acuerdo a las dimensiones señaladas por la norma ASTM E23-56T, necesarias para realizar la prueba de impacto (figura 11).

También se seccionaron 20 piezas de 1 cm^3 de volumen con el fin de

utilizarlas como patrones, los cuales recibieron los mismos tratamientos que las Charpy, y en ellos se realizaron las metalografías y la cuantificación del grado de sensibilidad después de cada ciclo térmico.

Para mayor eficacia en el desarrollo de las actividades experimentales, se propuso una designación personal, en la cual las letras T y H relacionaban el tiempo en horas, y la temperatura en grados centígrados (respectivamente) a los que las probetas habían sido sometidas en forma individual, permitiéndose así su fácil identificación.

De esta forma si el espécimen se nombra como T6H6, significa que éste fue tratado térmicamente por un tiempo de 6 horas a una temperatura de 650°C.

Los tratamientos efectuados se encuentran esquematizados en la Tabla 1.

Cada probeta fue calentada el tiempo establecido por el tratamiento, para posteriormente ser templada en agua fría hasta la temperatura ambiente.

4.2. MEDICION DEL GRADO DE SENSIBILIDAD.

Después de realizar los respectivos tratamientos térmicos, se prosiguió a cuantificar el grado de sensibilidad del acero utilizando la técnica electroquímica EPR (DL), según las disposiciones propuestas por Akashi et al. (40,42).

Las muestras de 1 cm² fueron montadas en baquelita, y aunque la técnica no lo requiere, para mayor uniformidad en los ensayos la superficie expuesta fue llevada hasta lija 600 para posteriormente ser pulida en alúmina.

La baquelita fue perforada hasta topar con el acero, utilizando una broca de 5/64 de pulg. y un machuelo de 3/32 de pulg. para posteriormente introducir un tornillo delgado que en contacto completo con el material,

permitió completar el dispositivo requerido para la prueba (fig. 12).

La solución utilizada como electrolito fue el ácido sulfúrico al 0.05 molar, acompañado de tiocianato de potasio al 0.01 molar que sirvió como agente despasivador.

Esta solución se vertía en la celda de corrosión de 5 bocas: en dos de las cuales se colocaron 2 electrodos auxiliares de grafito; en otra el electrodo de referencia saturado de Calomel; la cuarta se dejó sin un uso definido, pero generalmente sirvió para introducir un termómetro y controlar la temperatura; la quinta y última boca (la central) sostuvo la probeta a analizar (figura 13) que estaba sumergida en la solución, procurando que el área de trabajo correspondiera a 1 cm^2 , y que el tornillo auxiliar no entrara en contacto con la solución para evitar interferencias y valores erróneos.

Todo el dispositivo fue conectado al potencióstato, que permitió obtener valores de corriente correspondientes a cada variación en el potencial.

Después de establecer el potencial de corrosión, para considerarlo como punto de partida, el espécimen se polarizó anódicamente hasta un potencial de +200mV con respecto al electrodo de Calomel, a una velocidad de 1.667 mV/s, para posteriormente hacer un barrido de potencial con la misma velocidad pero en sentido contrario, reactivando la superficie del metal, y regresando al potencial inicial o, potencial de corrosión.

A pesar de que en la bibliografía recurrida no se hace hincapié en el control de la temperatura como en el caso de la prueba EPR (SL) y, considerando que nuestro seguimiento de resultados tiene un aspecto estrictamente comparativo, se decidió realizar algunas pruebas a materiales sensibilizados, y a materiales no sensibilizados con el fin de establecer las variaciones que se presentan al hacer mediciones de la corriente a diferentes temperaturas.

Encontrándose que para materiales sensibilizados existe una

correspondencia lineal con el aumento de temperatura en el rango de 0 a 60°C representa por la ecuación:

$$Y = 3.993E-03X + 3.321E-02$$

en donde:

Y = Relación de Corrientes Ir/Ia

X = Temperatura °C

En la que se manifiesta un cambio en la relación Ir/Ia de aproximadamente 0.004 por cada grado centígrado modificado.

Para materiales sin susceptibilidad a la corrosión, no fué posible establecer un comportamiento lineal.

A partir de los resultados obtenidos, y con el fin de lograr la mayor reproducibilidad y confiabilidad posible, todas las relaciones de corriente establecidas, se obtuvieron a una temperatura constante de 30±1 C, utilizando solución fresca de ácido sulfúrico con tiocianato de potasio; generalizando así las condiciones bajo las cuales se desarrollaron los experimentos.

Con ayuda del sistema de cómputo y de la impresora anexa al potencióstato, se obtuvieron las curvas de "polarización cíclica" que definen el comportamiento de cada probeta, y que permitieron la medición de las corrientes máximas para saber el grado de sensitización del acero.

4.3. METALOGRAFÍAS.

Con el fin de comprobar que las mediciones de susceptibilidad a la

corrosión de las probetas, correspondían a la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano austeníticos, se recurrió a la técnica propuesta por la ASTM A-262, que en su práctica A sugiere el ataque electrofítico de la muestra con ácido oxálico.

Las mismas probetas utilizadas en la cuantificación de sensibilización, fueron lijadas nuevamente para posteriormente ser pulidas en alúmina, lográndose superficies propicias para observar la microestructura correspondiente.

Aprovechando la oradación existente en la baquelita, se acondicionó un tornillo que permitiera un manejo accesible de la probeta.

Siguiendo las indicaciones de la norma se utilizó un cástodo de acero inoxidable que fungió como recipiente contenedor de la solución de ácido oxálico al 10%.

El vaso de acero inoxidable se conectaba por medio de un cable con un caimán al extremo, a una fuente de poder de 2.5 volts; mientras que la probeta sostenida por el tornillo y anexada con otro caimán se conectó como ánodo del sistema. Manualmente la probeta se introducía a la solución, haciéndose pasar una corriente de 1 Ampere durante minuto y medio, tiempo suficiente para revelar claramente la estructura, evitando un exceso de picaduras propias del ataque que dificultan la interpretación.

Después del ataque el material era enjuagado con agua caliente y/o acetona, de esta forma quedaba listo para ser observado y fotografiado.

4.4. MICRODUREZA, TAMAÑO DE GRANO.

Además de fotografiar los especímenes atacados, se midió el tamaño de grano correspondiente a cada tratamiento según las indicaciones de la norma ASTM E-112.

Con ayuda del microdurómetro, se realizaron 6 mediciones a cada probeta: 3 en el límite de grano y 3 en el mismo grano; para posteriormente con el promedio de éstas obtener la microdureza específica de cada ciclo térmico.

Se utilizó un peso de 20 gramos durante un tiempo de 15 segundos en los cuales la huella rómbica (Dureza Vickers) quedó perfectamente distinguible, y por lo tanto de fácil medición.

4.5. PRUEBA DE IMPACTO. .

Se utilizó un péndulo de impacto marca Shenck Trebel de 300 Joules para cuantificar la Resiliencia de las probetas ya tratadas del acero inoxidable 304. La energía absorbida por las muestras a temperatura ambiente se leía directamente en la escala incluida en el aparato.

NOTA:

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un Potenciostato/Galvanostato EG & G Applied Research, Modelo 273, con sistema de cómputo anexo.

CAPITULO V

RESULTADOS

CAPITULO V

RESULTADOS

La temperatura de los tratamientos térmicos, así como el tiempo de duración de los mismos, tuvieron un marcado efecto sobre el grado de sensibilización de las probetas. Las figuras 14, 15, 16 y 17 son ejemplos de las curvas de polarización obtenidas para todos los tratamientos térmicos realizados; en ellas se muestra el comportamiento de los especímenes TOHO, T2H4, T2H6 y T2H8 respectivamente, encontrándose que la muestra T2H6 manifiesta un incremento en la relación de las máximas corrientes de reactivación y polarización anódica (i_r/i_a). Las figuras 18, 19, 20 y 21 presentan el comportamiento del material cuando éste ha sido tratado a 650°C variando el tiempo de permanencia en 1, 2, 4 y 6 horas respectivamente.

Los diferentes grados de sensibilización conseguidos a partir del ensayo potenciodinámico EPR (DL), se encuentran resumizados en la tabla 2. Estos valores indican que el mayor grado de sensibilización presentado durante los tratamientos desarrollados, fue a la temperatura de 650°C durante un tiempo de permanencia de 6 horas.

De la misma forma la gráfica de la figura 22 denota la dependencia del grado de sensitización (DOS), en función de la temperatura del tratamiento, obteniéndose un valor máximo a la temperatura de 650°C, independientemente del tiempo de duración del ciclo, para luego volver a decrecer cuando se trabaja por arriba de los 650°C.

En la gráfica de la figura 23 se representa la influencia del tiempo de permanencia del material con respecto a su DOS, encontrándose básicamente dos comportamientos. En la temperatura de 450 y 650°C, la mayor permanencia permitió un aumento en los valores de sensibilización; mientras que para el calentamiento a 850°C, la mayor duración del mismo provocó una disminución

de la relación I_r/I_a .

La tendencia de las curvas dibujadas en la figura 24 destacan el incremento en los valores de resiliencia para las muestras tratadas a mayor temperatura, independientemente de la evidencia metalográfica que denota la presencia de carburos de cromo en el límite de grano austenítico, en las muestras sensibilizadas.

El tiempo de duración del tratamiento no afectó la absorción de energía para cada temperatura, de hecho, en la gráfica de la figura 25 se aprecia que los valores de resiliencia permanecen casi constantes para 1, 2, 4 y 6 horas, indicando que las pequeñas pero existentes variaciones de sensibilización no influyeron en la propiedad de impacto.

Los valores de Energía Absorbida durante la prueba de impacto para cada tratamiento térmico, se encuentran recopilados en la Tabla 3.

Los valores de microdureza obtenidos experimentalmente en el grano, y en el límite de grano, denunciaron el endurecimiento de las muestras tratadas a 450 y 650°C, para después decrecer cuando se trató cerca de los 850°C. Estos resultados se encuentran resumidos en la Tabla 4, junto con el tamaño de grano de cada espécimen.

El ataque electrolítico con ácido oxálico permitió observar las microestructuras de cada espécimen, revelando la presencia o ausencia de carburos en los límites de grano, presuntos responsables del fenómeno de sensibilización.

En la fotografía 1, se puede apreciar la microestructura del material de llegada con granos poligonales típicos de una estructura austenítica, delimitados en forma bien definida por límites de grano continuos.

Las fotografías 2, 3 y 4 representan las estructuras de las muestras T6H4, T6H6 y T1H8, las cuales mostraron el mayor grado de sensibilización en su temperatura respectiva, contrastando la microestructura del tratamiento a

650°C, ya que en el ataque se revela la aparición de "zanjas" rodeando a más de un grano del material, generando una Estructura-Ditch o propensa a la corrosión intergranular. El espécimen tratado a 450° C no presenta alteraciones en la definición del límite de grano; mientras que en el tratamiento a 850° C, desaparecen las zanjás que denuncian las zonas empobrecidas de cromo, infiriéndose una redisolución de carburos.

La secuencia de las estructuras reveladas para los tratamientos efectuados a 450° C, durante diferentes tiempos, está mostrada en las fotografías 5, 6, 7 y 8. En éstas, las microestructuras son muy semejantes y sería casi imposible diferenciarlas entre sí. De igual manera sucedió para los tratamientos de 650 y 850°C, debido a que el ataque con ácido oxálico, es una prueba de tipo cualitativa que carece de precisión para establecer comparaciones entre grados de sensitización parecidos.

CAPITULO VI

DISCUSION DE RESULTADOS

CAPITULO VI

DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo, confirman el reporte bibliográfico de autores como: L.A. Charlot⁽⁴²⁾, Cinhal⁽³⁹⁾, Streicher⁽⁴²⁾ y otros, quienes sugieren que para sensibilizar un acero inoxidable 304, en tiempos relativamente cortos, basta con tratar el material en el rango de temperatura de 450 y 850°C, provocándose la precipitación de carburos de cromo y el empobrecimiento de la matriz adyacente por consecuencia inmediata de la difusión de cromo en las inmediaciones del límite de grano austenítico.

En las figuras 22 y 23 se aprecia que el grado de sensibilización del material depende de la temperatura del tratamiento, y del tiempo de duración del mismo; apoyando la opinión de algunos investigadores^(41,45) quienes afirman que la formación de partículas de carburo, la velocidad de difusión de cromo y el equilibrio entre el cromo y las partículas de carburo son fenómenos controlados por la temperatura y el tiempo de tratamiento.

Los resultados de sensibilización recopilados por la Tabla 2, muestran que al incrementar la temperatura de 450 a 650°C, la susceptibilidad a la corrosión del material aumenta considerablemente para después, al trabajar cerca de los 850°C, manifestar un decremento.

Los pequeños valores de DOS conseguidos para las probetas T1H4, T2H4, T4H4 y T6H4; demuestran que la temperatura de 450°C no genera una cantidad de movimiento suficiente para que los átomos de carbono y cromo se difundan hacia los límites de grano de la austenita. Del mismo modo la fotografía 2, no delata la presencia de carburos en los granos poligonales de la austenita, ya que el ataque parece ser uniforme, y los límites no presentan "escalones" ni "zanjas" que denuncien propensión a la corrosión.

De hecho, gente como S.M. Bruemmer, L.A. Charlot y D.G. Atteridge⁽²²⁾ mencionan que la difusión de cromo es lo suficientemente rápida para temperaturas mayores a los 500°C; mientras que Sinhal⁽³²⁾ reporta que la estabilidad termodinámica de los carburos disminuye conforme se aumenta la temperatura, hasta que por arriba de los 900°C desaparecen por completo.

Las únicas muestras que revelan en su estructura susceptibilidad a la corrosión intergranular son las tratadas a 650°C, en ellas los granos se encuentran rodeados por zanjas que descubren las zonas empobrecidas por la difusión del cromo. Como se aprecia en la fotografía 3 los granos austeníticos pierden su forma poligonal inicial, redondeándose en el área del límite de grano.

El efecto de las zonas empobrecidas se manifestó por la elevación de los valores de DOS durante la prueba electroquímica, ya que el rompimiento prematuro de la capa pasiva durante la reactivación, se cuantificó con ayuda del potencióstato.

Si se observa la Gráfica de la figura 22, se comprueba que para cualquier ciclo térmico el DOS alcanzó un valor máximo a la temperatura de 650°C sin importar el tiempo de duración del tratamiento, ya que a esta temperatura el efecto de la formación de nuevos carburos y la suficiente difusión de cromo hacia los mismos, se combinan para generar amplias áreas con cantidades de cromo por debajo de los límites permisibles para pasivar⁽⁴⁵⁾.

La fotografía 4 del espécimen TiH8, denota la desaparición de las zanjas que rodeaban a los granos en las estructuras sensibilizadas, permitiendo suponer una disolución de carburos en el límite de grano; confirmando con el decremento de los resultados del DOS reportados. Esta disminución en los valores puede ser explicada en base a la teoría de "Retrodifusión de Cromo"⁽⁴⁴⁾. Ya que debido a la elevada temperatura del tratamiento (850°C) la formación de nuevos precipitados de carburo es obstaculizada, estableciéndose una diferencia de concentración entre las ya existentes y ricas partículas de carburo y el cromo disminuido en la matriz

adyacente, provocándose una difusión inversa que reabastece en cromo a las áreas con carencia de éste, mientras que los carburos precipitados se disuelven.

Analizando las curvas que muestran el comportamiento del DOS con respecto al tiempo en la figura 23, se observará que el valor mínimo de sensibilización para la temperatura de 850°C, se obtiene al mayor tiempo de exposición del espécimen, inferiéndose que este valor es debido a que la mayor permanencia provoca una mayor retrodifusión hacia la matriz.

En la misma gráfica, las curvas que representan el comportamiento para las temperaturas de 450 y 650°C, denotan que un mayor sometimiento del material, aumenta la difusión del cromo de la matriz hacia los carburos de cromo, elevándose así su propensión a la corrosión.

A pesar de la caída del grado de sensibilización en las probetas tratadas a 850°C, la Tabla 2 muestra que estos valores no caen por abajo de los reportados para los tratamientos a 450°C. Este valor remanente de sensibilidad que se presenta en estos especímenes, y el análisis de sus microestructuras (fotografía 4), revelan que existen otros mecanismos que influyen en el fenómeno de sensibilización, aún sin la presencia de carburos de cromo en los límites de grano austenítico.

Impurezas como el fósforo y el azufre tienden a segregarse en sitios de alta energía como lo son los límites de grano, causando cambios composicionales en los mismos, que podrían afectar su resistencia a la corrosión intergranular. C.L. Briant y P.L. Andresen⁽²⁵⁾, realizaron algunos experimentos en los que se cuantificó la cantidad de segregación de fósforo, azufre y nitrógeno en diferentes especímenes de acero inoxidable tipo 304L y 316L, concluyendo que aún sin la presencia de carburos de cromo los materiales con ciertas cantidades de dopantes, experimentan susceptibilidad a la corrosión. Para ellos la segregación de azufre acrecentó la corrosión intergranular, pero siempre la cantidad que segregó al límite resultó afectada por la formación de sulfuros de algunos otros elementos presentes en el acero. Para otros autores como Hong y Wolke⁽²⁸⁾

el fósforo es el elemento que controla la propensión a la corrosión.

La segregación de cada elemento está afectada por los otros y de hecho, el fenómeno de nucleación y crecimiento de carburos establece una competitividad por los sitios disponibles en el límite de grano⁽³¹⁾.

Durante el crecimiento de los carburos las impurezas sufren un rechazo que las aglutina en ciertas áreas, permaneciendo así aun después de la desaparición de las partículas de carburo de cromo.

La composición del material tratado en esta investigación incluye muy bajas concentraciones de fósforo y azufre, pero esta cantidad no garantiza la baja concentración de las mismas en el límite de grano, ya que cualquier concentración de segregante tiende a enriquecerse localmente⁽²⁷⁾.

Las áreas con contenido elevado en P y S juegan un papel importante en la iniciación del fenómeno de corrosión intergranular. La diferencia en concentración de estos elementos puede provocar la formación de pequeñas pilas galvánicas, que durante la reactivación especificada por la EPR (DL), provocan el rompimiento prematuro de la película protectora de óxido de cromo, permitiéndose así el ataque preferencial en estas zonas.

Otra explicación podría ser que estas impurezas afecten la solubilidad del óxido de cromo en la grieta, permitiendo una fácil difusión de especies de dentro hacia afuera de la misma, incrementándose la velocidad de corrosión⁽³⁰⁾; o bien, que la acumulación de impurezas en la superficie pueda permitir la formación de una delgada capa de óxido no resistente⁽²⁸⁾.

El buen comportamiento que manifiestan los aceros inoxidables 304 y 316 cuando son utilizados en bajas temperaturas, han determinado su amplia utilización en plantas criogénicas; los pocos estudios reportados por la bibliografía que relacionan su absorción de energía durante el impacto, se abocan a la medición de ésta pero a -196°C .

S.M. Bruemmer, L.A. Charlot, A. Bagchi y D.G. Atteridge⁽⁴⁶⁾ trabajaron

con el acero inoxidable 316, encontrando que el valor de resiliencia de este acero a -196°C disminuye hasta en un 90% cuando éste es tratado previamente en temperatura del intervalo de 550 a 900°C . El aumento en la fragilidad del material, se vio influenciado no sólo por la "Distribución" de los carburos de cromo en la austenita, sino por la segregación de fósforo, y además la transformación martensítica que se presentó en las muestras sometidas al impacto.

Steven Danyluk e Ira Wolke en el año de 1986 ⁽⁴⁷⁾, concluyeron que para un acero inoxidable 304 dopado, la caída de energía en el impacto a -196°C , dependía del nivel de dopante y de las condiciones de sensibilización. Estos autores cuantificaron la tenacidad relativa del material después de someterlo a ciertos tratamientos de sensibilización durante tiempos no mayores a 6300 segundos, variando el contenido de dopantes como fósforo y azufre, obteniendo una no esperada y dramática reducción en las propiedades de impacto por la acción del fósforo. Desgraciadamente Danyluk y Wolke no reportan ni comprueban los valores del grado de sensibilización de los especímenes, ni consideran una probable transformación martensítica por deformación.

Danyluk encontró un valor de 103 Joules a -196°C para una probeta no sensibilizada, mientras que el valor obtenido para TOHD a temperatura ambiente es de 178 Joules, demostrándose que a -196°C el material se fragiliza por el efecto de la temperatura. La fragilización del acero puede adjudicarse principalmente a los siguientes mecanismos:

Precipitación de carburos
 Segregación de impurezas
 Transformación martensítica
 Tamaño de grano

En la Tabla 3 se encuentran resumidos los valores de energía absorbida durante la prueba para cada ciclo térmico.

En la gráfica de la figura 24 se denotan un comportamiento contrario al reportado por Danyluk y Wolke, en ella se aprecia que el material sufrió un ablandamiento al incrementarse la temperatura dentro del intervalo de precipitación, aun cuando se impactaron muestras consideradas como sensibilizadas.

La figura 25 muestra la constancia en los valores de energía para cada temperatura durante los diferentes intervalos del tratamiento, confirmando que la energía de impacto no tiene relación con el aumento o disminución de la precipitación de carburos en el límite de grano.

La segregación de impurezas contribuyen a elevar la susceptibilidad a la corrosión intergranular, fenómeno que se constata al visualizar las estructuras de los especímenes tratados a 850°C, que revelaron la disolución de las partículas de carburo, manteniendo un valor remanente comprobado por la prueba electroquímica.

A pesar de la concentración localizada de impurezas en el límite de grano, la resiliencia del acero no se vio afectada, infiriéndose que, la propiedad de impacto depende de algún otro mecanismo que impidió la fragilización de las probetas.

En ninguna de las microestructuras mostradas en este proyecto, se evidenció la presencia de martensita, además, se cuantificó en todas las muestras (incluyendo el material de llegada) la cantidad de susceptibilidad magnética, encontrándose un valor ínfimo que se mantuvo constante para todos los tratamientos. Este valor puede ser despreciado y atribuido a la presencia de algún óxido de hierro en la superficie. Descartándose así la posible transformación de austenita en martensita.

El aumento en el tamaño de grano de los especímenes, podría explicar el ablandamiento del acero, sin embargo, los tamaños de grano encontrados, presentan un leve incremento en relación al material de llegada para posteriormente mantenerse constantes; este comportamiento es lógico, si se considera que los precipitados de carburo y las impurezas segregadas actúan

como barreras que anclan el crecimiento de los granos.

6.1. EFECTO DE LA SENSIBILIZACION SOBRE LA RESISTENCIA AL IMPACTO.

En general, en un sistema de aleación que da lugar a una serie continua de soluciones sólidas, la mayoría de los cambios en las propiedades son causadas por la distorsión de la red cristalina del metal solvente por adiciones del metal soluble.

El equilibrio estable de la aleación Fe-Cr-Ni aparece al rebasar los 400°C, ya que la movilidad de los átomos de carbono presentes en la solución de la austenita aumenta promoviendo su precipitación en forma de carburos de cromo. El mecanismo de crecimiento de estas partículas depende de la temperatura, ya que un incremento en la misma eleva la velocidad de difusión del soluto en el sólido.

En el tratamiento a 450°C, la movilidad de los átomos aun no es suficiente como para lograr emigrar hasta los límites de grano (fotografía 5); pero el exceso de carbono puede salir de la solución formando pequeñas partículas submicroscópicas que precipitan en sitios preferenciales dentro del grano (vacantes, líneas de dislocación, inclusiones, etc.), modificando el movimiento de los planos de deslizamiento, manifestándose por un incremento en la dureza (Tabla 4). El tamaño diminuto de estas partículas de carburo, y su distribución homogénea en toda la matriz, pueden ceder ante la línea de deslizamiento que las corta dejando libre el paso a otras dislocaciones del mismo plano de deslizamiento; o bien, permitir que las dislocaciones pasen a un sistema de deslizamiento convergente o paralelo y continúen el movimiento permitiendo la deformación, y por lo tanto una mayor absorción de energía durante el impacto.

Como ya se mencionó, la temperatura de 650°C, infirió una mayor disposición a la difusión de las partículas de carbono y de cromo, localizándolas preferencialmente en las áreas del límite de grano (fotografía 3); sin embargo, la tendencia al incremento en los valores de

resiliencia continuó sin importar el empobrecimiento en cromo de la matriz adyacente a los carburos. El aumento de la dureza en el interior del grano (Tabla 4), análogo al tratamiento de 450° C permitió explicar el comportamiento reportado. La existencia de pequeñas partículas de carburo de cromo (no detectables por el microscopio óptico) precipitadas en forma coherente, deforman la red cristalina por efecto de la diferencia en volumen, incrementando la dureza del grano, pero favoreciendo los mecanismos de deslizamiento por su distribución homogénea⁽⁴⁸⁾.

A la temperatura de 850°C la retrodifusión del cromo y la incipiente disolución de carburos (fotografía 5) provocan un decremento en la propiedad de dureza; a pesar de ésto continua el incremento en la resiliencia, debido a que a esta elevada temperatura se facilitan los mecanismos de deformación interna, aumentando la movilidad de las dislocaciones sobre los sistemas de deslizamiento, incrementándose la ductilidad del material.

TABLAS, FIGURAS

Y

FOTOGRAFÍAS

TABLA 1

H (°C)	450	550	650	750	850	950
1 HR	T1H4		T1H6		T1H8	
2 HRS	T2H4	T2H5	T2H6	T2H7	T2H8	T2H9
4 HRS	T4H4		T4H6		T4H8	
6 HRS	T6H4		T6H6		T6H8	

TOHO identifica al material de llegada

TABLA 2

MUESTRA No.	GAS (Ir/Ia)	MUESTRA No.	GAS (Ir/Ia)
TOHO	0.000553	T4H6	0.300
T1H4	0.00253	T6H6	0.3054
T2H4	0.0026	T2H7	0.07870
T4H4	0.002760	T1H8	0.0391741
T6H4	0.006516	T2H8	0.032832
T2H5	0.2760	T4H8	0.04265
T1H6	0.2130	T6H8	0.02382
T2H6	0.2766	T2H9	0.020558

TABLA 3

MUESTRA	GAS (lr/l _a)	ENERGIA (Joules)
TOH0	0.000553	178
T1H4	0.00253	171
T2H4	0.0026	173
T4H4	0.002760	172
T6H4	0.006516	170
T2H5	0.2760	200
T1H6	0.2130	206
T2H6	0.2766	205
T4H6	0.3054	200
T6H6	0.3054	200
T2H7	0.07870	211
T1H8	0.0391741	242
T2H8	0.032832	240
T4H8	0.04265	240
T6H8	0.02382	246

TABLA 4

MUESTRA	TAMANO DE GRANO (A. S. T. M.)	MICRODUREZA VICKERS	
		GRANO	LIMITE
T0H0	6	183.4	185.7
T1H4	4-5	160	183
T2H4	4-5	200	236
T4H4	5	193	247
T6H4	5	283	274
T2H5	5	—	—
T1H6	4-5	247	216
T4H6	4-5	247	211
T2H6	4	243	220
T6H6	4-5	270	200
T2H7	4	—	—
T1H8	4-5	144	151
T2H8	6	176	158
T4H8	4	153	160
T6H8	4-5	168	178
T2H9	4	—	—

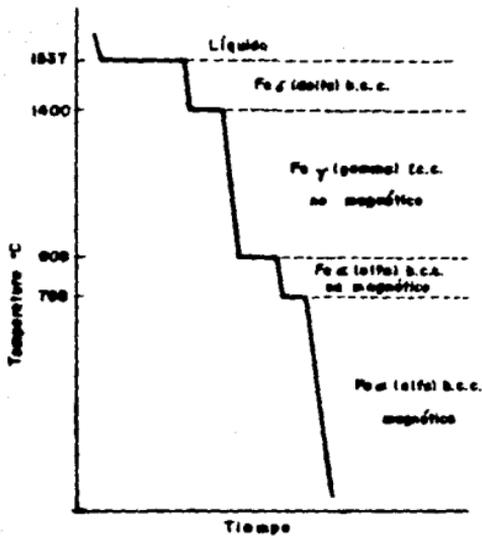


FIG. 1

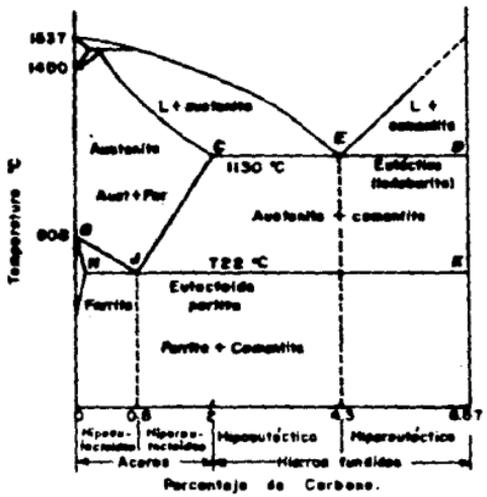


FIG. 2

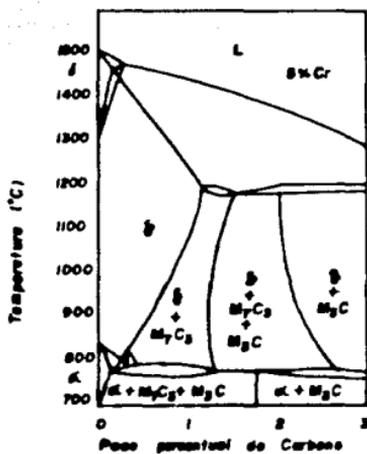


FIG 3a.

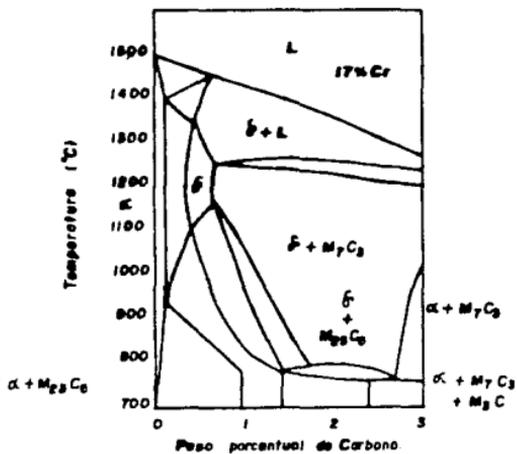


FIG 3b.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

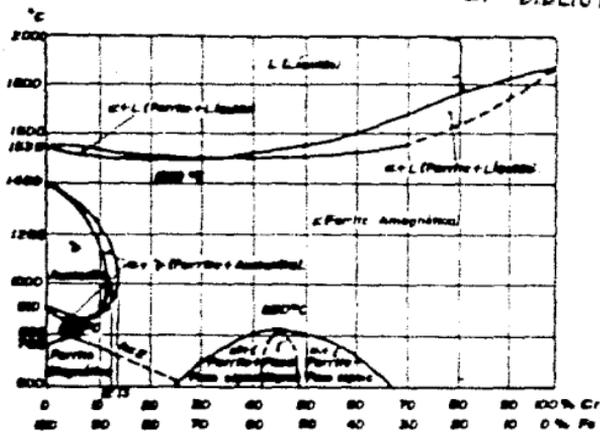


FIG. 4 Diagrama hierro-cromo.

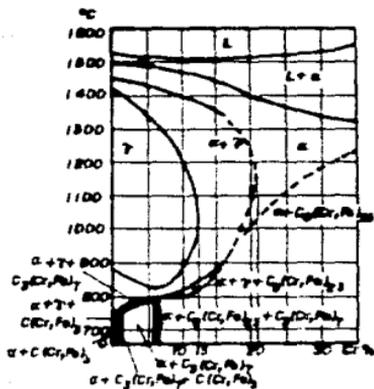


FIG. 5 Diagrama hierro cromo
C=0.05 %

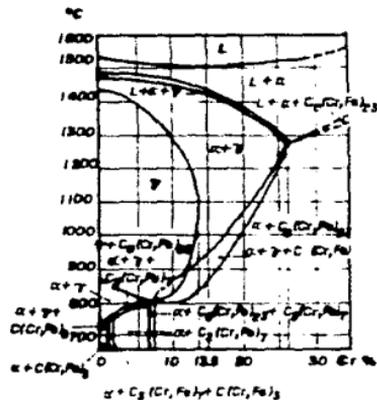


FIG. 6 Diagrama hierro cromo
C=0.1 %

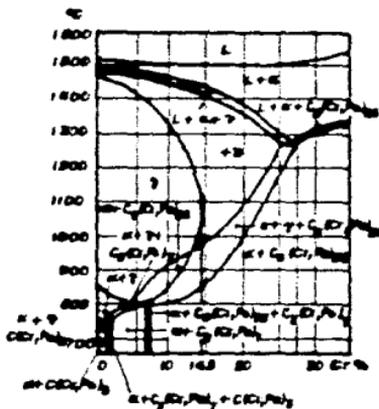


FIG. 7 Diagrama de fase cruzado (C=0.2%)

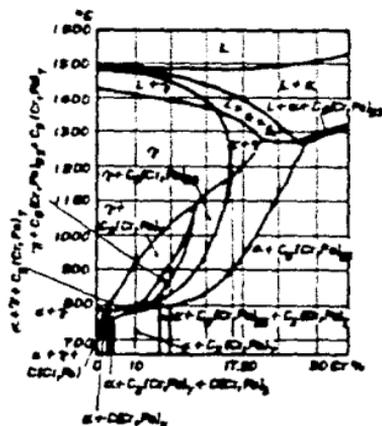


FIG. 8 Diagrama de fase cruzado (C=0.4%)

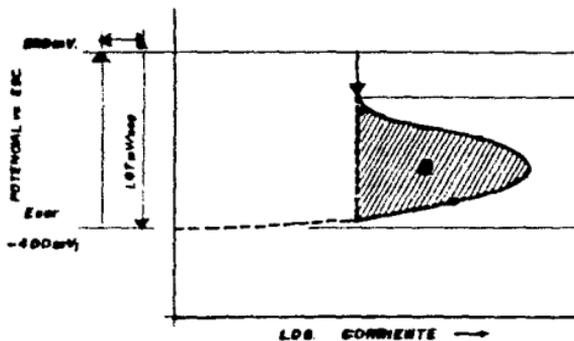


FIG. 9 Curva de Polarización anódica obtenida en la prueba electroquímica EPR (SL).

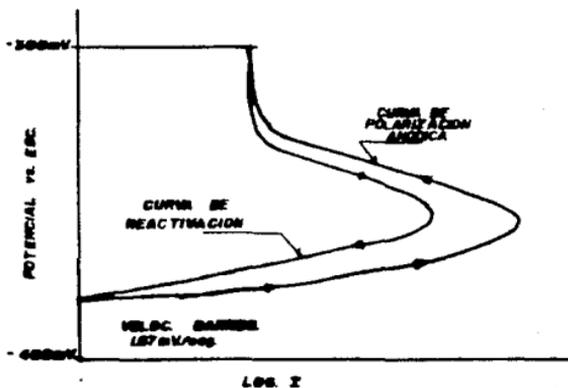


FIG. 10. Curvas de polarización obtenidas en la prueba electroquímica EPR (DL)

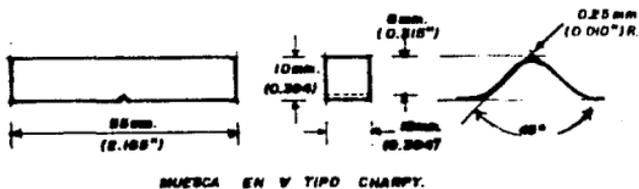
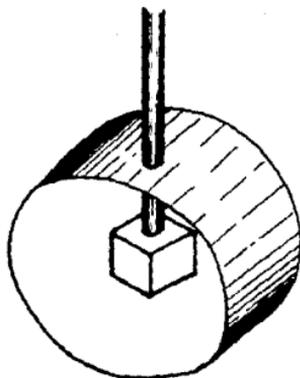
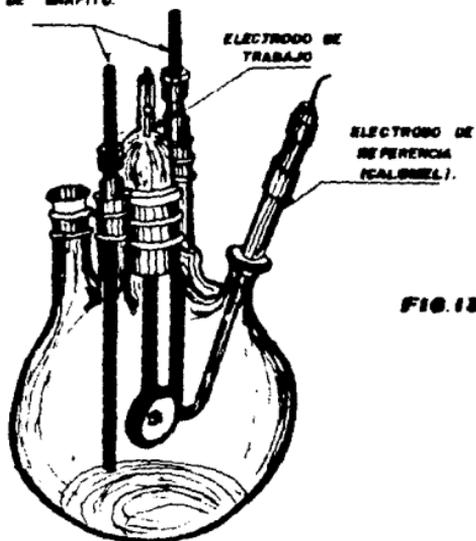


FIG. 11

**FIG. 12. Especimen
montado en boquilla.**



**ELECTRODOS AUXILIARES
DE GRAFITO.**



**FIG. 13. Celda de Corrosión
de 3 bocas.**

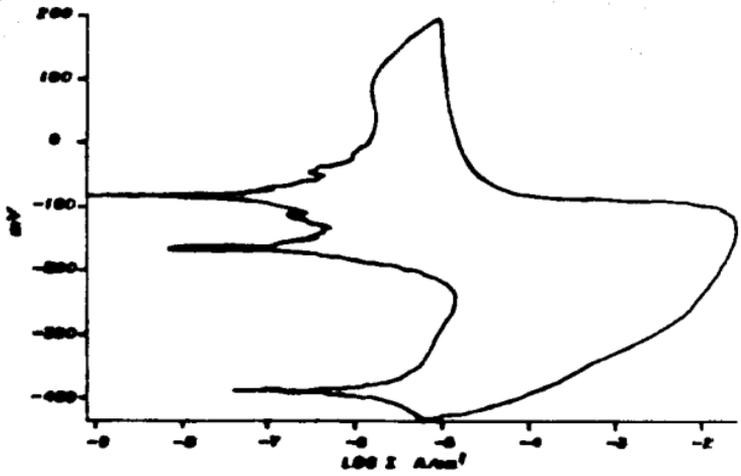


FIG 14 Muestra de llegada
(T0M1) DOS = 0.000563

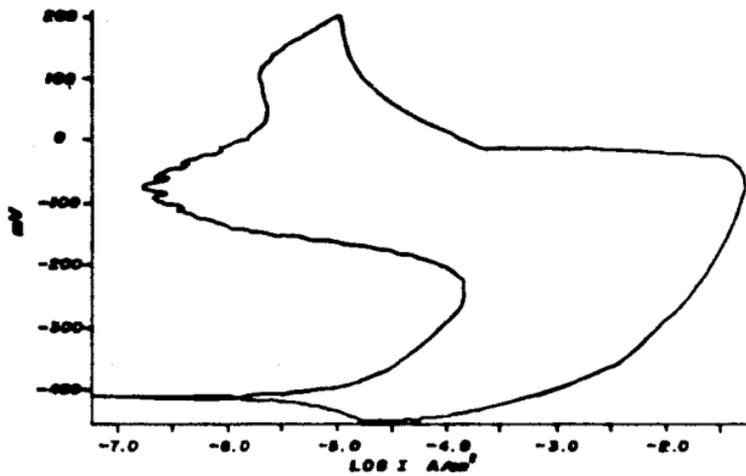


FIG 15 Muestra tratada por 2hrs a 450 °C
(T2M4); - DOS = 0.0026

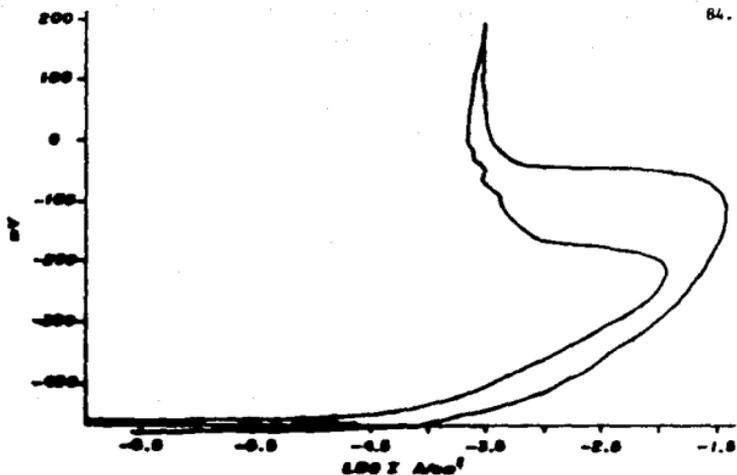


FIG 16 Muestra tratada por 2hrs. a 650°C.
(T2H6) DOS: 0.2766

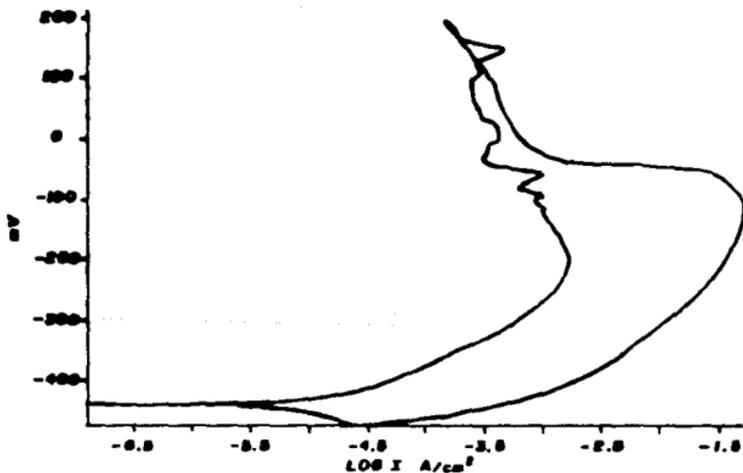
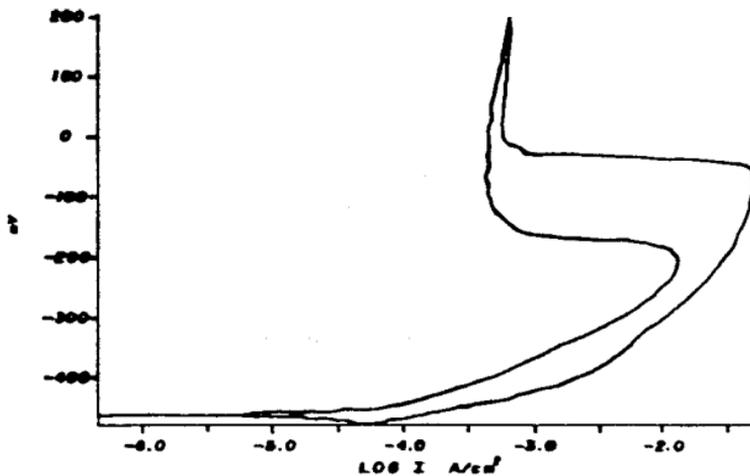
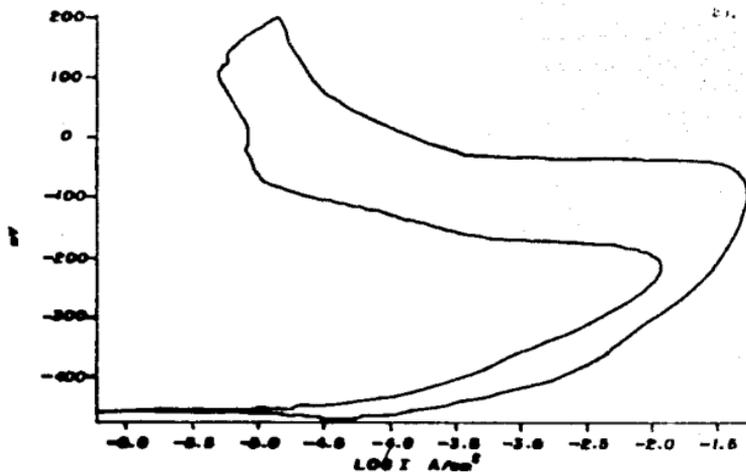


FIG 17 Muestra tratada por 2hrs a 850°C
(T2H8); DOS: 0.032632



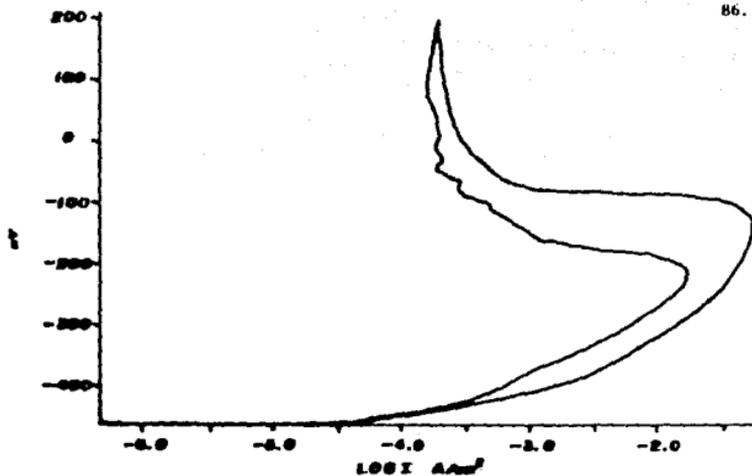


FIG. 20. Muestra tratada por 4 hrs. a 650°C
(T4H6); DOS = 0.3002

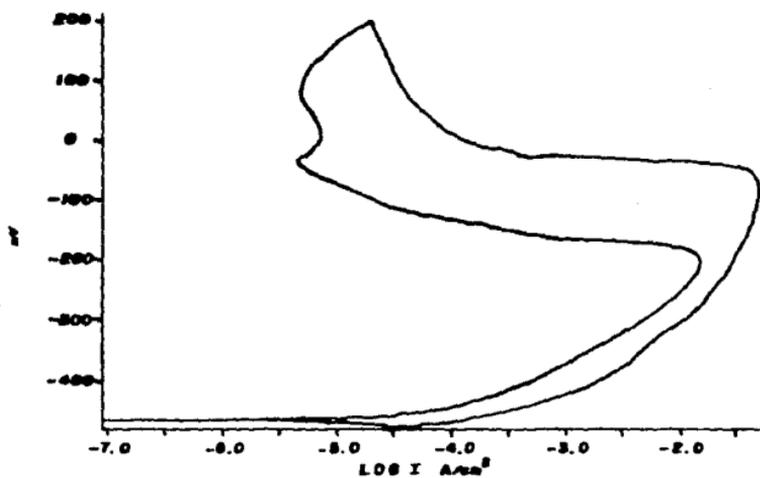


FIG. 21 Muestra tratada por 6 hrs. a 650°C
(T6H6); DOS = 0.3054

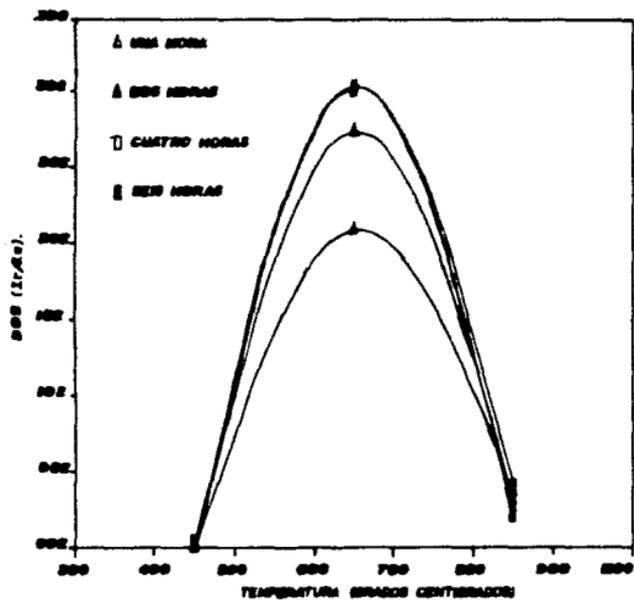


FIG. 22

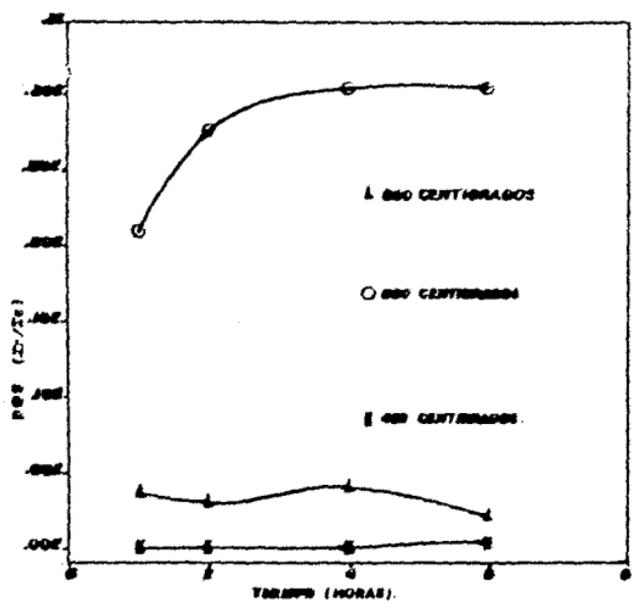


FIG. 23

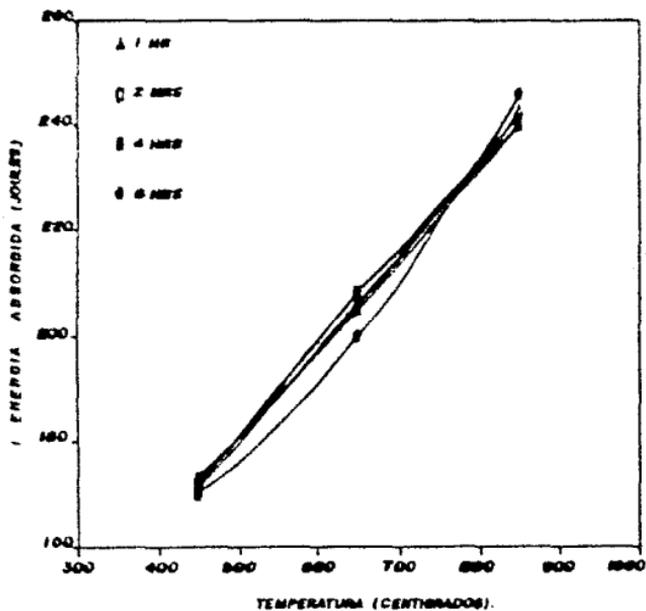


FIG. 24

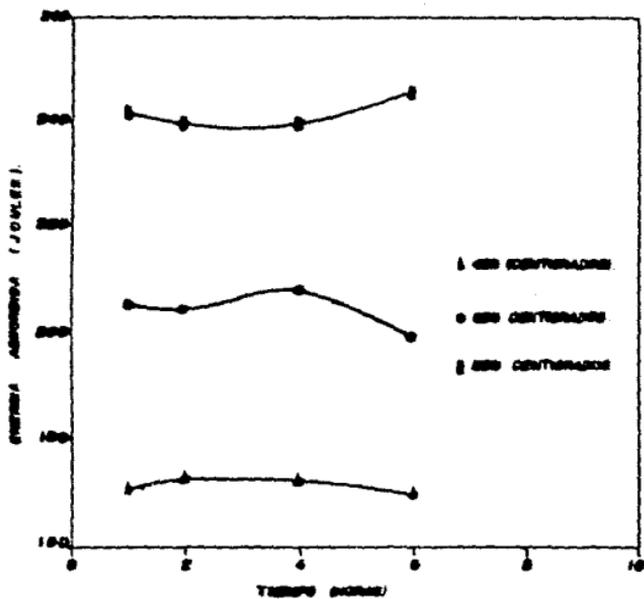


FIG. 25

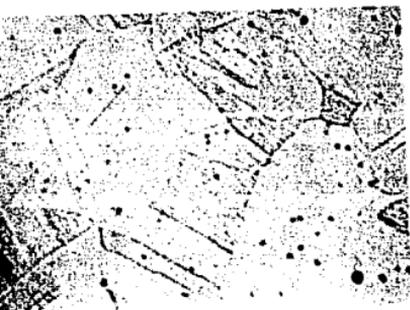


FOTO 1 Microestructura del
material de llegada (TOHO)
DOS = 0.000553
Aumentos 750x

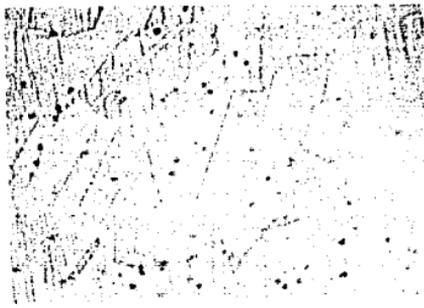


FOTO 2 Material tratado por
6 horas a 450°C (T6H4)
DOS = 0.006516
Aumentos 750x

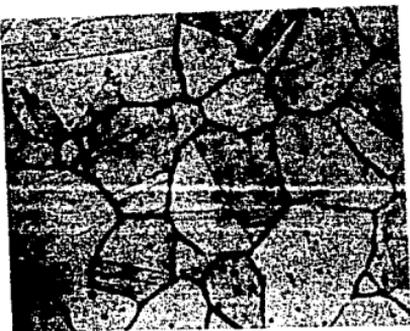


FOTO 3 Material tratado por
6 horas a 650°C (T6H6)
DOS = 0.3056
Aumentos 750x



FOTO 4 Material tratado por
1 hora a 850°C (T1H8)
DOS = 0.0391741
Aumentos 750x

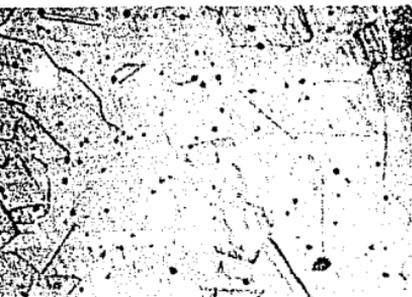


FOTO 5 Material tratado por
1 hora a 450°C (T1H4)
DOS: 0.00253
Aumentos 750x

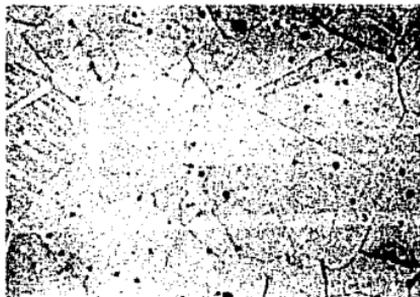


FOTO 6 Material tratado por
2 horas a 450°C (T2H4)
DOS: 0.0026
Aumentos 750x.



FOTO 7 Material tratado por
4 horas a 450°C (T4H4)
DOS: 0.002760
Aumentos 750x

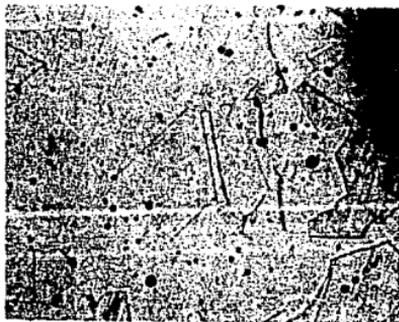


FOTO 8. Material tratado por
6 horas a 450°C (T6H4)
DOS: 0.006516
Aumentos 750x

CONCLUSIONES

1. El fenómeno de Sensibilización está asociado a la precipitación de carburos de cromo en el límite de grano austenítico, y depende de la temperatura y el tiempo de tratamiento.
2. La temperatura de 450°C, no permitió una suficiente difusión de carbono y cromo hacia el límite de grano, obteniéndose bajos valores de DOS. En el tratamiento a 650°C se combinaron los efectos de cinética y estabilidad termodinámica, permitiendo una alta difusión de partículas de cromo que empobrecieron en un tiempo relativamente corto las vecindades a los precipitados, aumentando la susceptibilidad a la corrosión intergranular del material. A 850°C la formación de carburos decrece, estableciéndose una diferencia de concentración entre las ya existentes partículas de carburo y sus alrededores, reabasteciéndose la matriz empobrecida.
3. Existe un valor máximo en el grado de sensibilización a la temperatura de 650°C, independientemente del tiempo de duración del tratamiento.
4. Impurezas como el fósforo y el azufre tienden a segregarse en el límite de grano, jugando un papel importante en la iniciación del fenómeno de corrosión intergranular.
5. Existe una relación entre las estructuras obtenidas aplicando la Norma ASTM 262-A y los valores que se encuentran utilizando la técnica EPR (DL).
6. La técnica EPR (DL) es altamente confiable y reproducible, siempre y cuando se mantengan constantes las condiciones de operación.

7. Los valores de resiliencia aumentaron en función de la temperatura del tratamiento, independientemente de los carburos precipitados en los límites de grano.

8. Los precipitados submicroscópicos localizados homogéneamente dentro del grano, promueven los mecanismos de deformación interna, permitiéndole absorber una mayor cantidad de energía durante el impacto, pero incrementando la dureza por distorsión de la red sustentada.

BIBLIOGRAFIA

1. Apraiz Barreiro José, "Aceros Especiales y Otras Aleaciones", Ed. Dossat, S.A., pp 427-445, Madrid 1981.
2. K.G. Budinski, "Engineering Materials Properties and Selection", Prentice Hall, 2a. Ed., pp 386-420, New Jersey 1989.
3. C. Stavström, M. Hillert: Journal of the Iron and Steel Institute, p 77, 1969.
4. Inchaurza Zabala Adrián, "Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al Calor", Ed. Limusa, 1a. Edición, pp 24-37, México 1981.
5. Sidney H. Auner, "Introducción a la Metalurgia Física", Ed. Mc Graw Hill, 2a. Edición, pp 229-239, México 1979.
6. F.F. Pickering, "The Metallurgical Evolution of Stainless Steels", American Society for Metals, pp 134-140, London 1979.
7. Reed Hill Robert E., "Principios de Metalurgia Física", Compañía Editorial Continental, 1a. Edición, pp 405-407, México 1986.
8. D.W. Mc Dowell and Charles R. Mayne, "Constitution Phases and Constituent of Stainless Steels", Home Study and Extension Courses presented by The American Society for Metals, pp 1-21, New York 1985.
9. D. Peckner, I.M. Bernstein, "Hand Book of Stainless Steels", Edit. Mc Graw-Hill, p 4-3, New York 1977.
10. Material Técnico propiedad del autor de la Tesis, Gerencia de Investigación Aplicada, ININ, 1990.

11. United States Steels, "The Making Shaping and Treating of Steels", p 1186 (1963).
12. P.L. Manganon Jr., G. Thomas, Metallurgical Transactions, Vol. 1, p 1577, 1970.
13. M. Hillert, R. Lagneborg, Journal of Materials Science, 6, p 208, 1971.
14. N.D. Greene, M.G. Fontana, Corrosion (EE.UU), Vol. 15, pp 25-44, 1959.
15. R. Colombier, J. Hochmann, "Aceros Inoxidables, Aceros Refractarios", Ediciones URMO, España 1970.
16. P.L. Manganon Jr., G. Thomas, "Metallurgical Transaction", Vol. 1, p 1587, 1970.
17. Ulick R. Evans, "Corrosiones Metálicas", Editorial Reverte, S.A., 3a. Edición, México 1987.
18. W. Machu, "Werkstoffe und Korrosion, p 274, 1950.
19. Rosolowski, J.H., "Metallurgical Transactions", Vol. 3, p 285, 1972.
20. Fritz Tödt, "Corrosión y Protección", Edit. Aguilar, 2a. Edición, pp 300-350, Madrid 1959.
21. E.C. Bain, R.H. Aborn, J.J. Rutherford, Trans. Amer. Soc. Steel Treating, Vol. 21, pp 481-509. 1933.
22. S.M. Brummer, L.A. Charlot, D.G. Atterige, "Corrosion Science", Vol. 44, No. 7, p 427, 1988.
23. B.W. Bennett, H.W. Pickering, Metallurgical Transactions A, Vol. 18A, p 1117, 1987.

24. H. Hänninen, "International Metals Reviews", No. 3, Review 241, p 85, 1979.
25. C.L. Briant, P.L. Andresen, "Metallurgical Transactions", Vol. 19A, p 495, 1988.
26. C.L. Briant, S.K. Banerji, "International Metals Reviews", No. 4, Review 232, p. 164, 1978.
27. C.L. Briant, "Corrosion", Vol. 36, No. 9, p 497, 1980.
28. S. Dranyluk, J.H. Hong, I. Wokle, "Corrosion", Vol. 40, No. 11, 1984.
29. CH.G. Schmidt, R.D. Caligiuri, L.E. Eilstein, S.S. Wing, D. Cubicciotti, "Metallurgical Transactions A", Vol. 18A, p 1483, 1987.
30. H. Hänninen, E. Minni, "Metallurgical Transactions A", Vol. 13A, p 2281 1982.
31. C.L. Briant, "Metallurgical Transactions A", Vol. 18A, p 691, 1987.
32. B.K. Shah, A.K. Sinha, P.K. Rastogi, P.G. Kulkarni, "Materials Science and Technology", Vol. 6, p 157, 1990.
33. R.M. Rieck, A. Atrens, I.O. Smith. "Metallurgical Transactions A", Vol. 20A, p 889, 1989.
34. Tesis. "Suceptibilidad de Refuerzos de Aceros Microaleados a Fallar por Corrosión Bajo Tensión en Estructuras Pretensadas de Concreto", Facultad de Química, Cd. Universitaria, México, 1989.
35. Donald R. Askeland. "La Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Grupo Editorial Iberoamérica, 2a. Edición, pp 477-489, México 1987.
36. M.A. Streicher, A.P. Majidi. "Corrosion", Vol. 40, No. 8, p 584, 1984.

37. F.A. Champion, "Ensayos de Corrosión", Ediciones URMO, 2a. Edición, pp 415-419, Madrid 1970.
38. C.S. Tedmon, Jr., D.A. Vermllyes, J.H. Roabowski, "Electrochemical Science", Vol. 118, No. 2, p 192, 1971.
39. G.S. Was, V.B. Rajan, "Corrosion", Vol. 43, p 576, 1987.
40. A. Majidi, Streicher, "Corrosion", Vol. 40, No. 11, pp 311, 1984.
41. Clarke, W., Romero V. y Danko, J., "Corrosión 177", Reprint No. 180, NACE, Houston 1977.
42. Ponce M. Antonio, "El Ciclo del Combustible Nuclear", Gerencia de Reactores, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Marzo de 1980.
43. "Del Fuego a la Energía Nuclear", Comisión Federal de Electricidad, México 1989.
44. P. Chung, S. Saklatska, "Corrosion", Vol. 37, No. 1, p 29, 1981.
45. E.L. Hall, C.L. Briant, "Metallurgical Transactions A", Vol. 15A, p 793, 1984.
46. S.M. Bruemmer, L.A. Charlot, A. Bagchi, D.G. Atteridge, "Scripta Metallurgica", Vol. 23, p 1549, 1989.
47. S. Danyluk and I. Wolke, "Metallurgical Transactions A", Vol. 17A, p 663, 1986.
48. Comunicación Privada.
Martínez Martínez Enrique.