

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL ACERO INOXIDABLE COMO
POSIBLE SUSTITUTO DEL ACERO AL CARBÓN COMO MATERIAL DE
REFUERZO EN CONCRETO PARA ESTRUCTURAS ARQUITECTÓNICAS ”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A

MARÍA ENRIQUETA AMADOR GAMIÑO

MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

Jurado Asignado

Presidente: Dr. Joan Genescá Llongueras
Vocal: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Secretario: IQM Carlos Rodríguez Rivera
1er sup: IQM Marco Antonio Talavera Rosales
2do. sup: M. en I. Q. Vianey Torres Mendoza

Sitio en dónde se desarrolló el tema

Laboratorio de Corrosión

Edificio D Metalurgia

Facultad de Química

UNAM

Asesor de Tesis Dr. Joan Genescá LLongueras

Sustentante MA. Enriqueta Amador Gamíño



Handwritten signature of Dr. Joan Genescá LLongueras above a horizontal line, and handwritten signature of MA. Enriqueta Amador Gamíño below another horizontal line.

Agradecimientos

A mi asesor Dr. Joan Genescá Llongueras por su valiosa asesoría en lo que respecta al tema, por su apoyo incondicional, por su comprensión, por creer en mí, por su paciencia, y carisma que hacen de Usted un ser excepcional.

Agradezco a todas aquellas personas que contribuyeron a mi trabajo brindando siempre un consejo, apoyo, paciencia y su valioso tiempo:

Lizabeth (amiga y compañera) y Evelyn (mi querida hermana)

A todos los profesores que fueron fuente inagotable de experiencias y sabiduría, en especial a Prof. Carlos Rodríguez Rivera y Prof. Marco Antonio Talavera Rosales. En particular quiero expresar mi agradecimiento al M. en C. Alberto Ingalls C., al M. en C. Oscar Rendón Gómez y al Prof. Edgar Onofre Bustamante (por su amistad e incondicional apoyo, pues siempre que los necesité se hicieron presentes).

Agradezco a mi familia por la gran paciencia que tuvieron conmigo y por todo el apoyo que me brindaron durante todo este tiempo.

¡¡Gracias!!

Luis Miguel, Luis Emilio, Nicolás, mis sobrinos y hermanos.

Con especial admiración y cariño a mi mamá y a la memoria de mi querida abuela y de mi hermano José Luis, a quienes debo lo que soy.

Índice

Agradecimientos	1
Objetivos	3
1. Objetivo general	4
2. Objetivos específicos	4
Introducción	5
Resumen	6
CAPÍTULO I. Procedimiento experimental	13
1. Marco teórico	14
2. Los aceros inoxidables y la corrosión	23
3. Consideraciones metalúrgicas y formas de corrosión en los aceros inoxidables	34
4. Diferentes formas de corrosión en los aceros inoxidables austeníticos	38
5. La pasividad en aceros inoxidables	56
6. El sistema	62
7. Experimentación	69

CAPÍTULO II. Resultados experimentales y discusión	73
1. Descripción de la curva de polarización (Figura 1)	74
2. Comparación de acero inoxidable y el acero al carbón	79
3. Tendencia del tiempo de inmersión del acero inoxidable	81
4. Resultados de la metalografía del acero inoxidable 304 comercial	90
CAPÍTULO III. Conclusiones	95
Referencias	101

Objetivos



1. Objetivo general

Evaluar el comportamiento del Acero inoxidable como posible sustituto del acero al carbón en solución de $Ca(OH)_2$ a un pH=12.5 simulando concreto.

2. Objetivos específicos

Estudiar por medio del potencial de corrosión la formación de la capa pasivante (capa de óxido protector).

Evaluar la influencia del oxígeno a un pH alcalino y a temperatura ambiente.

Introducción



Resumen

Este trabajo se desarrolló con el fin de contribuir al estudio del efecto de la utilización del acero inoxidable 304 en el aumento del tiempo de vida útil en servicio de las estructuras de concreto armado, como una consecuencia de los procesos de reparación a que se someten estas estructuras como consecuencia de la corrosión de las mismas. Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se basan en las siguientes ideas fundamentales:

1. Como se sabe, los materiales que se utilizan en la construcción de casas habitación, autopistas, puentes, estacionamientos, vías férreas, etc. son el concreto con varillas de acero al carbón inmersas en él, este proceder es clásico para el refuerzo del concreto aunque también se pueden emplear fibras sintéticas o cables; por otra parte el concreto por sí solo proporciona una gran resistencia a los esfuerzos de compresión y muy pequeña al esfuerzo de tracción o flexión, por lo que al utilizarla como material de refuerzo en el concreto, se tiene un material más resistente, que el concreto mismo. Para que éste se considere de buena calidad, también debe

ser resistente y durable, esto implica que resista lo más posible el deterioro químico de la pasta de concreto así como la corrosión del acero embebido.

2. Este trabajo se desarrolló con las técnicas electroquímicas potencioestáticas y potenciodinámicas, las cuales han sido muy exitosas en la evaluación de la velocidad de corrosión para la cuál se construyeron curvas de Tafel, al igual que curvas de polarización, simulando las condiciones básicas de la solución en el concreto a un $\text{pH} = 12.5$, con una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Uno de los objetivos perseguidos en el presente trabajo fue estudiar por medio del potencial de corrosión la formación de la capa pasivante (capa de óxido protector).
3. Finalmente, aprovechar el proceso de reducción del oxígeno en el acero inoxidable y los productos de hidratación del cemento para formar una película pasiva que protegerá a la varilla de procesos de corrosión.

Dados los problemas causados por la corrosión se ha generado la necesidad de tener un estudio permanente y profundo del tema, en vista de las características esencialmente corrosivas de nuestro entorno. Sin lugar a dudas, el nivel de desarrollo

que ha alcanzado la ciencia en estos últimos tiempos ha tenido sus ventajas y sus desventajas, pues puede afirmarse que las exigencias de la tecnología van muy por delante de las posibilidades actuales para incrementar las propiedades químicas y mecánicas de los materiales; sabemos que la corrosión produce cada año pérdidas considerables, que son de gran importancia ya que involucran factores económicos, de seguridad humana y de conservación de recursos, y sin embargo, resta mucho por hacer para poder combatir estos procesos de deterioro de los materiales metálicos.

Se debe tomar conciencia del fenómeno de la corrosión, que está causado primordialmente por un proceso químico, determinado por la mutua solubilidad de los materiales involucrados en el sistema, aunado a la tendencia de un material para ceder sus electrones en una celda electroquímica. Una buena noticia es que hoy en día este deterioro puede controlarse excluyendo el medio ambiente corrosivo mediante recubrimientos o la manipulación de las condiciones del material el cual también desempeña un importante papel en la mayoría de las situaciones corrosivas.

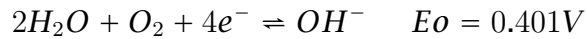
Un ejemplo de ello es la corrosión del acero de refuerzo en concreto; éste es un proceso electroquímico que involucra la transferencia de iones cargados eléctricamente entre dos áreas de la superficie del acero, por formación en el metal que se corroe de miles de micropilas o en algunas ocasiones macropilas. En las macropilas el área activa actúa como un ánodo, el área pasiva como un cátodo, y el concreto como un electrolito. Este proceso ha quedado evidenciado mediante algunas técnicas electrolíticas como las curvas de Tafel y de resistencia de Polarización que han sido utilizadas por Strafull, Schell y Manning [10,33] durante sus estudios sobre la protección catódica del acero en concreto. Pero esto es más claro si se observa el proceso de formación de una película pasivante, bajo las condiciones de alcalinidad propias del metal inmerso en concreto; a un pH = 12.5 y un contenido de humedad o condiciones propias de temperatura.

Es importante recordar cómo se efectúa la disolución parcial de hierro por oxidación:

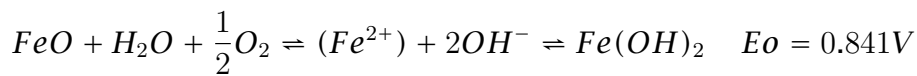
en el ánodo, el hierro se oxida a iones ferrosos



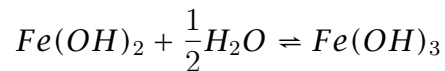
En el cátodo los átomos del oxígeno se transforman a iones OH^- debido al alto pH del concreto y a la presencia de oxígeno disuelto que en este caso reproduce una solución de $Ca(OH)_2$



Sumando las dos ecuaciones resulta



y



Cabe mencionar que bajo condiciones de humedad y en presencia de oxígeno, la Magnetita se convierte en hidróxido férrico $Fe(OH)_2$ (véase [1]).

Como se puede apreciar la falta de oxígeno en el metal de refuerzo produce valores más negativos que si estuviera aireada, estas circunstancias son muy importantes por lo que se deben tener presentes en estructuras sumergidas o enterradas, donde la disponibilidad de oxígeno es limitada, para no generar riesgos mayores con potenciales más negativos.

En vista de lo anterior, la motivación del presente trabajo experimental es mostrar la posibilidad de remplazar el acero al carbón por acero inoxidable como acero de refuerzo en el concreto; éste es un producto muy resistente a los esfuerzos de tracción o flexión, y por supuesto, tiene alta resistencia a la corrosión.

Si bien esta sustitución implica un gasto mayor, el efecto redundará en mayor seguridad y longevidad de las estructuras arquitectónicas.

Se trabajó con el acero inoxidable 304 y se obtuvieron resultados importantes al observar la formación de la película pasivante, mismos que garantizan estabilidad y demuestran que este acero brinda un comportamiento que simula condiciones alcalinas similares al del acero inmerso en concreto a un $\text{pH}=12.5$, con la cual se trata de evitar un par galvánico rápido en la reacción catódica.

CAPÍTULO I

Procedimiento experimental



1. Marco teórico

1.1. Corrosión del acero de refuerzo en concreto. La pasta de cemento provee normalmente un ambiente altamente alcalino que tiene la función de proteger al acero embebido contra la corrosión, los concretos con una baja relación (agua-cemento), bien compactados y bien curados tienen una baja permeabilidad, lo que minimiza la penetración de factores inducentes de la corrosión como iones Cl , O_2 , CO_2 y H_2O . La alta alcalinidad de la pasta también puede modificarse por disolución o por carbonatación. El oxígeno y el agua son requeridos para que la corrosión ocurra. Cuando se miden los potenciales en la superficie del concreto, estos son valores diferentes a los del acero de refuerzo o de recalce debido al recubrimiento, por lo tanto dichos potenciales se dicen que son potenciales mixtos [1].

Estas variaciones se deben a factores como:

1. Contenido de humedad: este factor es muy importante por que los potenciales pueden variar según sea el contenido de humedad en unos pocos milivolts e inclusive de 100 a 200 (mV). Por lo que pueden presentarse zonas secas y húmedas en el mismo bloque y podrían dar diferencias de potenciales

que no podrían ser factores de riesgo de corrosión pero sí a la diferencia de humedad dada la calidad del concreto.

2. Contenido de Oxígeno: Al igual que la humedad la falta de oxígeno en el refuerzo produce también valores más negativos en el potencial que si estuviera ventilada. Estas circunstancias son muy importantes en estructuras sumergidas o enterradas donde la disponibilidad de oxígeno es limitada para no atribuir riesgos mayores a los potenciales más negativos.

3. Espesor del recubrimiento: El espesor del recubrimiento tiene un efecto directo en los valores del potencial medidos, cuando se incrementa el recubrimiento los valores de potencial de zonas activas y pasivas se vuelven similares.

4. La presencia de fisuras o grietas en el concreto: Estas grietas o fisuras además de reportar una corrosión localizada sobre el acero de refuerzo hacen variar la resistividad del concreto, por lo que los potenciales pueden resultar falseados por una resistividad del medio heterogéneo.

5. Corrientes erráticas: Estas corrientes normalmente darán lugar a detectar potenciales muy alejados de los valores habituales que se miden en el concreto. La técnica de mapeo de

potenciales ha sido utilizada en estados unidos desde principios de los sesentas para localizar barras de refuerzo corroídas en las estructuras de concreto. Lo que podría omitirse al utilizar el acero inoxidable comercial del tipo 304 (S30400) ó 304L (S30403) ambos austeníticos y paramagnéticos cuyas propiedades se reportan por RC Innovative Technology *Stainless Steel Reinforcing Bars for Concrete Structures Technical Summary* [6,11]. Material que hoy en día se utiliza principalmente en infraestructura urbana, como puentes en Quebec, Ottawa, Oregon etc.

En los casos en los que las estructuras estén en condiciones severas como son: puentes expuestos a sales para deshielo o cimientos en agua de mar, el uso de otras medidas protectoras tales como inhibidores de la corrosión, recubrimientos sobre aceros y concretos, ó protección catódica pueden ser empleadas, sin embargo existe peligro de corrosión en las estructuras de concreto si no son de calidad aceptable, o no fueron diseñadas para un medio ambiente específico, o si este medio ambiente se ve afectado por la introducción de otros factores que no fueron anticipados o cambiados durante la vida útil de la estructura [1,17]. Una de las primeras evidencias de la corrosión de las

estructuras es la aparición de manchas de color café, acompañadas por la fractura del concreto. La fractura del concreto es debido a la formación de los productos de corrosión del acero (FeO_4 , $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3 \cdot 3H_2O$), los cuales ocupan un volumen mayor que el hierro metálico a partir del cual fueron formados [2], [3]. Las fuerzas generadas por los procesos expansivos pueden exceder en mucho al esfuerzo de tensión del concreto resultando la fractura [4]. La corrosión no solamente causa peligro por las manchas, fracturas y el desquebrajamiento del concreto sino también puede causar fallas estructurales debido a su reducción transversal que puede disminuir su capacidad a la tensión, esto normalmente es más crítico con los tendones de acero delgados pretensados, que con largas barras reforzadas. En la corrosión bajo tensión ha desarrollado gran importancia debido a las fallas de aleaciones de los aceros de alta resistencia, las cuales han fallado debajo de su valor crítico. Este fenómeno se manifiesta por una falla mecánica (grieta), lo que limita dadas las propiedades de algunos aceros inoxidable austeníticos hoy en día utilizados como de refuerzo en donde la presencia de corrosión o de un esfuerzo no hubiera provocado falla alguna.

Sin embargo, aun analizando la durabilidad del concreto de recalce o soporte en casos cuando el campo de estudios también son complicados y costosos o hasta imposibles para algunas sociedades el pagar un modelo matemático que predice por medio de Software la expectativa de vida útil de la estructura aun existen hoy en día varias maneras de estimar la vida útil de una estructura de concreto, entre las cuales se encuentran [4,13]:

- (1) Evaluación de las condiciones de la protección de las armaduras.
- (2) Evaluación de la corrosión en el acero de refuerzo.
- (3) Evaluación de la calidad del concreto.
- (4) Evaluación de degradación por agrietamiento
- (5) Evaluación de su comportamiento mediante, mapeo de grietas y ensayos de carga.
- (6) Técnicas de modelado y Software para confirmar la durabilidad de las estructuras actuales capaces de brindar un desarrollo en conocimientos e innovación tecnológica y seguridad humana.

Se recomienda que la primera inspección se efectúe en zonas representativas tales como:

- Zonas expuestas a condiciones ambientales más agresivas.
- Zonas sometidas a las mayores exigencias mecánicas y estructurales.
- Zonas que representan a los mayores daños o signos evidentes de corrosión.
- Zonas de vientos predominantes y asoleamientos extremos.

La inspección de la obra constituye una etapa muy importante en la evaluación y posterior reparación de las estructuras dañadas.

Dado el avance que se tiene actualmente con los aceros estructurales y aportaciones como las de WHA Peelen and R B Polder [13] en proyectos de construcción en donde el análisis y la durabilidad del concreto de recalce para la pesada la línea ferrea de (Betuweroute) en Holanda donde el ingeniero utiliza como herramientas habitualmente de trabajo Software y técnicas de modelado costosas y complicadas para confirmar la vida útil del material. Como sus estructuras actuales capaces de gobernar las líneas de guía (vías del tren de carga), esta red tiene 160 Km de longitud esta línea férrea fue construida a doble

carril para transporte de carga, y con la intención de proveer una conexión directa entre el Puerto de Róterdam y la frontera de Alemania. A fin de incrementar una distribución de este transporte en Holanda el primer problema a vencer el impacto ambiental exterior, por ruido que pudo evitarse con una mampara a lo largo y ancho de 190 paisajes de flora y fauna para el resguardo del cruce animal y el segundo la corrosión en el metal embebido en concreto pre-estresado. Para la aprobación de dicha línea se requirió de la aprobación del parlamento que desde 1993, este camino colinda con la ya existente autopista A15. Dado el requerimiento del gobierno holandés, representada por Prorail, del servicio y mantenimiento e innovación de estructuras deben emplearse técnicas y procesos que aseguren al menos 100 años de desarrollo implementando ambos para asegurar un desarrollo en conocimientos y la infraestructura económica y tecnológica para los usuarios. El Betuweroute es solo la parte esencial del sistema de líneas de tuberías operados por Gasunie, es el principal distribuidor de gas en Holanda, en 7 localidades, lo que asegura una operación eficiente y segura de ambos proyectos con una excelente estabilidad mecánica en los ductos de gas en los muelles enmohecidos [11,13]. El proyecto

participa al igual que las estructuras existentes por el programa de Infraestructura urbana, estableciendo un consorcio mediante un proyecto de investigación que busca una eficiente combinación del acero inoxidable y el acero al carbón para proteger la vida útil de las estructuras de concreto [18]. Como esto es un problema para las sociedades con escasos recursos y pobre su avance tecnológico. Se sugiere una combinación entre el acero al carbón y el acero inoxidable en concreto, utilizando acero inoxidable únicamente en áreas que representen un alto riesgo de corrosión y el acero al carbón en áreas de bajo riesgo de corrosión esta es una opción viable para reducir los costos en la rehabilitación de la construcción, y de esta forma incrementar la vida útil de la estructura y de esta forma suprimir la búsqueda de más estrategias preventivas buscando recubrimientos e inhibidores para la corrosión.

El proceso de producción actual con un diseño estructural estudiado por Jeffrey L. Smith [6] es realizado en un horno de arco eléctrico que utiliza acero inoxidable reciclado en fragmentos de varias aleaciones de cromo, níquel , molibdeno, y otras aleaciones necesarias añadidas. Es importante mencionar

que otra de las aplicaciones de los aceros inoxidable es considerar que éstos a menudo son utilizados en construcciones arquitectónicas, lo que ellos representan una resistencia alta a la corrosión superior a la de otros aceros, alivian el mantenimiento, y muestran una apariencia estética agradable. Sus aplicaciones típicas incluyen columnas o superficies abiertas al medio ambiente, paredes, muros y cotinas para seccionar un espacio, montajes de porta luz, marcos para puertas y ventanas, elevadores y escaleras mecánicas, mástiles de banderas, señales (letreros), tejados y ductos (canales desviar), vendas o franjas, barandas, carriles, rieles, barreras, pasamanos de escaleras, descansos, accesorios, muebles y muchos otros, buscan como equipo rodante etc. Sin embargo el uso de estructuras inestables está bien reglamentado desde 1968, por que se presentaban deficiencias en el diseño de sus especificaciones. En 1968, la primera edición de el Diseño de especificaciones de garantías por los miembros estructurales del moldeado en frío de aceros inoxidable, (Specification for the Desing of Light Gage Cold-Formed Stainless Steel Structural Members), que está

provisto por el (AISI) sobre las amplias bases de investigación dirigidas por Jonson and Winter [12] en Cornell University y la acumulada experiencia en el diseño de moldeado en frío de hierro al carbón. Estas especificaciones formulan reglas para los componentes estructurales, para el moldeado en frío desde el templeado hasta los tipos de aceros inoxidables 201,202,301,302, 304 y 316. Y la parte más importante que hace la diferencia en las especificaciones de diseño de componentes estructurales de los aceros inoxidables es por las propiedades mecánicas de los aceros inoxidables son significativamente diferentes sobre todos los aceros al carbón. Como un resultado de condiciones de diseño de la (AISI) está dispuesta para las especificaciones del acero al carbón y no pueden utilizarse más allá de ciertas modificaciones. Los aceros inoxidables recocidos tienen iguales las siguientes características tal como el acero al carbón:

- (1) Anisotropía
- (2) estrés no lineal, llegando a fragilidad
- (3) Límites bajos proporcionales
- (4) Notable respuesta al trabajo en frío

2. Los aceros inoxidables y la corrosión

Clasificación de los aceros inoxidables:

- (1) Aceros inoxidables martensíticos
- (2) Aceros inoxidables ferríticos
- (3) Aceros inoxidables austeníticos

2.1. Usos de los aceros inoxidables. Los aceros Inoxidables son una clase de aleaciones que contienen un mínimo de 10 % de Cromo. El Cromo forma en la superficie del acero una película pasivante, extremadamente delgada, continua y estable. Esta película deja la superficie inerte a las reacciones químicas. Esta es la característica principal de resistencia a la corrosión de los Aceros inoxidables. El extenso rango de propiedades y características secundarias presentes en los aceros inoxidables hacen de ellos un grupo aceros muy versátiles. La selección de los aceros inoxidables puede realizarse de acuerdo con sus características:

- Resistencia a la corrosión y a la oxidación a temperaturas elevadas.
- Propiedades mecánicas del acero.

- Características de los procesos de transformación a que será sometido.
- Costo total (reposición y mantenimiento).
- Disponibilidad del acero.

Los aceros inoxidables tienen una resistencia a la corrosión natural que se forma automáticamente, es decir no se adiciona. Tienen una gran resistencia mecánica, de al menos dos veces la del acero al carbono, son resistentes a temperaturas elevadas y a temperaturas criogénicas. Son fáciles de transformar en gran variedad de productos y tienen una apariencia estética, que puede variarse sometiendo el acero a diferentes tratamientos superficiales para obtener acabado a espejo, satinado, coloreado, texturizado, etc. Por necesidad, los aceros al carbón de baja aleación expuestos al agua de mar, han sido protegidos contra la corrosión utilizando métodos complicados, como protección catódica y pinturas anticorrosivas. Los costos de instalación, mantenimiento y reparación en los sistemas para proteger a estos aceros en agua de mar, y las pobres propiedades mecánicas, como los aceros inoxidables sean atractivas. En el caso de aceros de baja aleación, se hace una distinción entre los grados de bajo o medio carbono y los logrados de alto

carbono. El término “acero inoxidable”, no es por supuesto una descripción estrictamente exacta, pero la diferencia en el comportamiento entre aceros que contienen cromo y los aceros al carbono es muy marcada en muchos ambientes, lo cual justifica la adopción del nombre.

H. Brearley [4] fue el primero en vislumbrar las posibilidades comerciales del acero martensítico (12-13 % Cr), introducido para el público en forma de cuchillería inoxidable durante el periodo de 1912-1915. Como resultado, el ha sido considerado “el inventor” de los aceros inoxidables. De hecho, una cantidad remarcable de estudios han sido realizados sobre estas aleaciones. Por ejemplo, Guillet (1902-1906) y Portevin (1909-1911) en Francia, y Giensen (1907-1909) en Inglaterra realizaron estudios sobre las propiedades metalúrgicas y físicas. Ellos notaron dificultades en la disolución de los aceros pero no hicieron un estudio especial de resistencia a la corrosión. Por otro lado, Monnartz en Alemania (1908-1909) proporcionó consideraciones detalladas de este aspecto, el mostró una remarcable apreciación de pasividad y su relación con la oxidación y el potencial, el papel del contenido de cromo en la resistencia al ácido nítrico y el efecto del carbono. El discutió la estabilización del

carburo por cromo y el uso de las adiciones de molibdeno para el mejoramiento de la resistencia a la corrosión. También llevó a cabo pruebas en la atmósfera, agua natural y agua de mar, pero fue Brearley quien visualizó las posibilidades prácticas de cada acero, determinando la óptima combinación de composición, tratamiento térmico y acabado final.

2.2. Clasificación. El comportamiento básico a la corrosión de los aceros inoxidable es dependiente sobre el tipo y cantidad de aleación. El cromo es el elemento esencial, pero el níquel, molibdeno, cobre, nitrógeno, vanadio, tungsteno, titanio y el niobio son también utilizados como elementos de aleación. Sin embargo, todos los elementos pueden afectar la metalurgia y también a las propiedades mecánicas y físicas así, en las ocasiones los aspectos deseables de resistencia a la corrosión pueden ser menos aceptados que las propiedades mecánicas ideales y viceversa. El siguiente diagrama, es para un sistema ternario (Fe-Cr-Ni), con porcentaje en peso de cromo mostrado en el eje horizontal y del níquel en el vertical. Como se puede ver, el diagrama está dividido en cuatro áreas principales de acuerdo a la estructura: Martensita, austenita, ferrita y austenita+ ferrita. Estas cuatro estructuras proporcionan una base conveniente para la

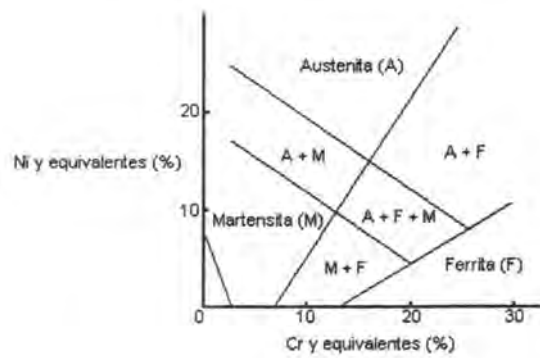


FIGURA 1. Estructura de aceros después del enfriamiento desde una elevada temperatura en función de la composición de Cromo y Níquel

clasificación. Todos los otros elementos se comportan como el cromo o níquel respecto a su efecto sobre la estructura y éstos tienen que ser tomados en cuenta cuando se trata de predecir la estructura para una composición dada.

2.3. Aceros martensíticos. Son la primera rama de los aceros inoxidable, llamados simplemente al cromo y fueron los primeros desarrollados industrialmente (aplicados en cuchillería). Tienen un contenido de Carbono relativamente alto de 0.2 a 1.2% y de Cromo de 12 a 18%. Esta estructura ferrítica es suave y dúctil. Una consecuencia de alea con cromo es la disminución progresiva de la velocidad de enfriamiento necesaria para tener una transformación martensítica. De esta manera los aceros

que caen en el área martensítica, los cuales contienen suficiente cromo para ser “inoxidables” tienen una estructura martensítica al enfriar en aire desde una temperatura elevada, excepto en piezas de sección grande. Mientras que es deseable para algunos propósitos la alta dureza de una estructura martensítica, no es buena para otros; y esta dureza transformada del acero enfriado rápidamente puede ser reducida por un tratamiento térmico subcrítico, por ejemplo, por templado; esto resulta en la formación de ferrita y carburos conteniendo cromo. La adición del níquel es para evitar el contenido de ferrita. Los aceros inoxidables martensíticos son esencialmente aleaciones de cromo y carbono que poseen una estructura distorsionada cristalina cúbica centrada en el cuerpo (martensítica) en la condición de temple. Pequeñas cantidades de níquel pueden adicionarse para mejorar, en alguna medida la resistencia a la corrosión y para mejorar su dureza. Azufre y selenio son agregados en algunos grados para mejorar su maquinabilidad. Los tipos más comunes son el AISI 410, 420 y 431 sus propiedades básicas son: elevada dureza como ya se explicó (se puede incrementar por tratamiento térmico) y gran facilidad de maquinado, resistencia a

la corrosión moderada. Principales aplicaciones: Ejes, Flechas, instrumental quirúrgico y cuchillería.

2.4. Aceros Ferríticos. De acuerdo al diagrama de estructuras de aceros, también se consideran simplemente al Cromo, su contenido varia de 12 a 18%, pero el contenido de carbono es bajo $<0.2\%$. Por lo que se puede observar que un incremento en el contenido de cromo y manteniendo una cantidad limitada de elementos equivalentes de níquel, producen inicialmente estructuras mixtas martensita-ferrita y después completamente ferríticas. Esta es ferrita (delta), que es una estructura cúbica centrada en el cuerpo estable en todas las temperaturas con respecto a la martensita, la ferrita (delta) es blanda y también es usualmente frágil. Esta y algunas otras desventajas son compensadas por algunos propósitos por su atractiva resistencia a la corrosión o propiedades físicas. Los aceros inoxidables ferríticos son esencialmente aleaciones que contienen cromo. El contenido de cromo determina que algunos grados pueden contener molibdeno, silicio, Aluminio, titanio, y niobio con los cuales se obtienen características particulares. Azufre y selenio pueden agregarse en el caso de los grados austeníticos para

mejorar la maquinabilidad. Las aleaciones ferríticas son ferromagnéticas. Ellos tienen buena ductilidad y maleabilidad, pero su resistencia a altas temperaturas es relativamente baja comparado con los grados austeníticos. Principales aplicaciones: Equipo y utensilios domésticos y en aplicaciones arquitectónicas y decorativas.

2.5. Aceros Austeníticos. Son los más utilizados por su amplia variedad de propiedades, se obtienen agregando níquel a la aleación, por lo que la estructura cristalina del material se transforma en austenita y de aquí adquieren el nombre. El contenido de Cromo varía de 16 a 28%, el de níquel de 3.5 a 22% y el de Molibdeno 1.5 a 6%. Los tipos más comunes son el AISI 304, 304L, 316, 316L, 310 y 317. Los aceros inoxidable austeníticos tienen una estructura cúbica centrada en las caras. Esta estructura se obtiene a través de la utilización de elementos estabilizadores de la austenita como el níquel, manganeso y nitrógeno. Desafortunadamente, los altos contenidos de níquel y de cromo hacen costosas a estas aleaciones. Las propiedades básicas de estos aceros son: Excelente resistencia a la corrosión, excelente factor de higiene-limpieza, fáciles de transformar, excelente soldabilidad, no se endurecen por tratamiento térmico, se pueden

utilizar tanto a temperaturas criogénicas como a elevadas temperaturas. Principales aplicaciones de este tipo de aceros: Utensilios y equipo para uso doméstico, hospitalario y en la industria alimentaria, tanques, tuberías, etc. Nuevas familias de aceros inoxidables han sido creadas en las últimas décadas partiendo de los ferríticos, martensíticos y austeníticos, debido a la demanda de resistencia a la corrosión sin sacrificar las propiedades mecánicas, como los duplex (fase ferrita-austenita), endurecidos por precipitación, y super austeníticos.

2.6. Aceros duplex. El nombre implica una estructura de dos fases y de esta manera podría ser aplicado a cualquier región de dos fases de la figura 1.1, pero en realidad se toma en cuenta para indicar el campo austenítico más ferrita con control deliberado para dar un contenido substancial de ambas fases. Estos aceros tienen una estructura de ferrita centrada en el cuerpo y una estructura de austenita (cúbica centrada en las caras). La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables duplex es similar a la de los aceros inoxidables austeníticos con contenidos similares de aleación. Sin embargo, los duplex poseen alta resistencia a la tensión y una mayor resistencia a la corrosión bajo

esfuerzo que los austeníticos. La dureza de estos tipos de aceros se encuentra entre los austeníticos y ferríticos.

2.7. Aceros super-Ferríticos. Estos aceros contienen más de 25% de cromo, en ocasiones con adiciones de molibdeno y titanio. Se caracterizan por su alta resistencia a la corrosión localizada en medios que contienen cloruros. Los contenidos de carbono y nitrógeno son bajos (C, menos de 30 ppm y N, menos de 100 ppm). Estos presentan un efecto combinado de resistencia a la corrosión y esfuerzos mecánicos aplicados.

2.8. Aceros endurecidos por precipitación. Estos aceros no pueden ser trabajados a altas temperaturas o soldados, por la disolución inmediata de los precipitados. Tienen una resistencia a la corrosión similar a los aceros inoxidable cromo-níquel (austeníticos). Desarrollan gran resistencia mecánica por tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación (envejecido). Contienen de 12 a 28 % de níquel. El efecto de gran resistencia por tratamiento de envejecido es gracias a las adiciones de cobre, aluminio, niobio, y titanio los cuales se precipitan durante el proceso.

2.9. Aceros super Austeníticos. Estos contienen un alto porcentaje de cromo (20-27 %) y níquel (25-31 %), cuentan algunas

veces con la adición de nitrógeno, lo cual es una forma eficiente de mejorar las propiedades mecánicas sin disminuir la ductilidad y la resistencia a la corrosión. Sus propiedades aumentan a bajas temperaturas. Estos aceros dan solución a problemas de corrosión en medios que contienen ácido fosfórico, sulfúrico, ión cloruro y en agua de mar. Cuentan con una excelente resistencia a la corrosión uniforme y corrosión localizada (corrosión por picadura, corrosión por fisura y corrosión bajo esfuerzo).

3. Consideraciones metalúrgicas y formas de corrosión en los aceros inoxidables

La resistencia a la corrosión de cualquiera de los aceros inoxidables es mejor cuando el material es de fase simple y está en un estado homogéneo. En soluciones aproximadamente neutras o en soluciones alcalinas que contienen cloruros, la corrosión es por picaduras y las consecuencias pueden ser serias. En la práctica por supuesto, pocas aleaciones son homogéneas en composición; este es el caso de los aceros inoxidables, y mientras la microsegregación de la mayoría de los elementos de aleación no conducen a algún efecto significativo sobre la resistencia a la corrosión global, algunas velocidades de corrosión diferencial

y efectos de ataque químico de varias superficies pueden ser notadas bajo condiciones ambientales, causando una corrosión significativa. En el caso de los tipos de aceros aleados en menor proporción se transforma a martensita en el enfriamiento, mientras que con los tipos de más alta aleación permanece como austenita. En ambos casos existe reversión a ferrita y homogeneización con el tratamiento térmico correcto, pero si tal tratamiento es omitido el efecto a la resistencia a la corrosión es pequeña. El contenido de ferrita a muy alta temperatura es mayor que después del tratamiento térmico normal y el rápido enfriamiento después del proceso de soldadura puede llegar a la retención de una cantidad considerable de ferrita. Este problema se evita controlando la composición o por el tratamiento térmico después de un soldado. En el caso de los aceros duplex, intencionalmente la ferrita es un mayor constituyente. Las características notadas anteriormente son relevantes las dos fases tienen diferente análisis pero no a tal grado como para causar serios problemas de corrosión.

3.1. Efecto de los elementos de aleación en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables. La aleación es un procedimiento empírico bien desarrollado y diseñado para mejorar las propiedades de un metal, frecuentemente para una aplicación específica.

Cromo Este es el elemento esencial de la formación de la capa pasiva. Algunos elementos pueden influenciar la efectividad del cromo en la formación o mantenimiento de la capa, pero otros elementos no pueden, por si mismos, crear las propiedades de los aceros inoxidables. Incrementando el contenido de cromo de 17-20%, en los aceros inoxidables austeníticos típicos, o de 26-29%, posiblemente en los aceros inoxidables ferríticos recientes, incrementan en gran medida la estabilidad de la capa pasiva. Sin embargo, el alto contenido de cromo puede afectar adversamente propiedades mecánicas, de fabricación, soldabilidad o disponibilidad para aplicaciones que involucran ciertas exposiciones al calor.

Níquel Este elemento en suficientes cantidades estabiliza la estructura austenítica. Es particularmente resistente a la corrosión en ácidos minerales. La resistencia a este tipo

de corrosión en la mayoría de los ambientes se alcanza con un contenido aproximado del 30%.

Manganeso El manganeso interactúa con el azufre en los aceros inoxidable para formar sulfuro de manganeso. La morfología y composición de estos sulfuros pueden tener efectos substanciales negativos sobre la resistencia a la corrosión, y especialmente a la corrosión por picaduras.

Molibdeno Este metal en combinación con el cromo es muy efectivo en términos de la estabilización de la capa pasiva en presencia de cloruros. El molibdeno es especialmente efectivo en incrementar la resistencia a la iniciación de corrosión por picaduras y por fisuras.

Carbono Es útil en la medida que permite el endurecimiento por tratamiento térmico, lo cual es la base de los grados martensíticos, y que provee resistencia en aplicaciones de los aceros inoxidable a altas temperaturas. En los grados ferríticos, el carbono es extremadamente perjudicial para la tenacidad.

Nitrógeno El nitrógeno es benéfico para los aceros inoxidable austeníticos, ya que aumenta la resistencia a la corrosión

por picaduras y retarda la formación de la fase cromo-molibdeno. El nitrógeno es esencial en los aceros duplex ya que incrementa el contenido de austenita, disminuyendo la segregación de cromo y molibdeno, y también por incrementar la resistencia a la corrosión de la fase austenítica.

4. Diferentes formas de corrosión en los aceros inoxidables austeníticos

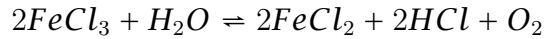
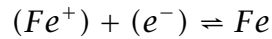
a) Corrosión por picaduras:

Este tipo de corrosión ha causado controversias, ya que desafortunadamente aún no ha sido posible relacionar de forma 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 [9], [13] en 1947 propuso que las picaduras estaban provocadas por los cambios de pH en las zonas anódicas. Trabajos

más recientes [19,20] relacionan los fenómenos de picadura con los de pasividad. Un estudio 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 aleación 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 como resultado del contacto con un 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 electrolítica. 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 clorados y las soluciones contenedoras de halógenos son

los principales ambientes que provocan este tipo de problemas; 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 corroiéndose. De la misma forma una solución estancada contiene menores cantidades de oxígeno que las que están en movimiento aireándose, por lo cuál, 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.

4.1. Métodos de prevención. Existen algunas sugerencias para tratar de evitar la corrosión:

- (1) Evitar la concentración o presencia de iones halogenuros en el medio.
- (2) Asegurarse que la solución esté uniformemente oxigenada por agitación 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 por corrosión.

- (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.

b) 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 grados 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* [29]; esta teoría pertenece a G. Tamman (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 el año de 1933 [21], propusieron que la Sensibilidad al ataque intergranular de materiales que han sido sometidos al rango de temperaturas $450 < T^{\circ}C < 900$ es debido a la precipitación de carburos de cromo en los límites necesarios para la pasivación en las áreas adyacentes. Vermilyea e Inding [22] 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 algunas ocasiones imposible. Las superficies inmediatas a los carburos no alcanzan esta concentración y por élllo están propensas al ataque. La precipitación ocurre 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

grados C; mientras que la cinética de difusión del cromo a temperaturas mayores a 500 grados C es lo suficientemente rápida [23]. El equilibrio estable de la aleación $Fe - Cr - Ni$, aparece al rebasar los $400^{\circ}C$, 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_23C_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 esta sensibilidad máxima frente a este problema depende del tiempo de calentamiento ejemplo: para un acero con 18 % de cromo, 8 % de níquel y 0.8 % de carbono la temperatura de $750^{\circ}C$ con una permanencia de algunos segundos o minutos resulta ser muy peligrosa; mientras que si el tiempo de estancia es de una hora, la temperatura va de $549^{\circ}C$ a $749^{\circ}C$; cuando se prolonga el calentamiento hasta 1000 horas la zona de susceptibilidad se desplaza hacia el intervalo comprendido entre 500 y $650^{\circ}C$ [21]. L. A. Charlot et al.

[21] mencionan que Tedmon mostró que el grado de sensibilidad (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 sabe 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 [24] y [25]. Se ha mostrado que el ataque intergranular ocurre preferencialmente en una sola cara del límite de grano [26]. El desarrollo de una estructura sensitizada depende de la composición del material y de su historia termomecánica [27].

4.2. Segreación de impurezas. Trabajos importantes como los realizados por Briant y Adresen [28], muestran 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 o la precipitación de una segunda fase en el límite de grano, pueden alterar las propiedades químicas y mecánicas del material [29]. La distribución de los elementos de aleación y de las impurezas en el límite de grano, provocan que éste se comporte de manera diferente al resto del material, estableciéndose una celda electrolítica en la cual las uniones intergranulares actúan como ánodos corrolléndose rápidamente. El fósforo es la segregación más importante en los aceros inoxidable austeníticos [30,31]. 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, posteriormente enfriado suavemente todavía en éste 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. Esta precipitación tiene la acción de disminuir la resistencia 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 se forman una efectiva barrera de deslizamiento que incrementa la concentración de impurezas. De manera general, el proceso de fractura intergranular puede ser impedido por el refinamiento de grano. La velocidad y la cantidad de impurezas segregadas dependen de la composición total del sistema. Si se disminuye la presencia del $NiCr$ 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 separación de cada elemento es efectuado por los otros [30,31]. Un ejemplo de un elemento que promueve esta acción es el Ni [29]. Si la cantidad de Níquel se disminuye, existe una clara reducción en la segregación de impurezas; sin embargo, es necesario recordar que el Ni es un elemento estabilizador de la fase austerita. El cromo también promueve la segregación de impurezas pero a este no se le observa como una segregación [29].

4.3. 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% de *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 (véase la Introducción). 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 austerita, por ello es necesario considerar el nitrógeno presente en el metal, para así adicionar la cantidad suficiente de *Ti* o *Ni*. En el caso del titanio la relación niobio - nitrógeno debe cumplir la siguiente fórmula :

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

Para el caso del niobio la relación es la siguiente:

$$\text{niobio / nitrógeno} = 6.64$$

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

$$\frac{Nb \text{ corregido}\%}{(C - 0.015)\%} \quad (4.1)$$

$$\frac{(Ti \text{ corregido})\%}{(C - 0.015)} \quad (4.2)$$

La deformación en frío puede contribuir a la resistencia a la corrosión intergranular [7]; 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 $1050^{\circ}C$

para posteriormente enfriarlo en agua; de esta manera se logra la disolución 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.

c) Corrosión bajo esfuerzo.

La corrosión bajo esfuerzo es un fenómeno que se presenta por acción combinada de un medio corrosivo, y la presencia de un sistema de esfuerzos tensiles que pueden ser residuales o externos [6], en esta situación el material se disuelve debido a una reacción de oxidación que ocurre preferencialmente en los límites de grano. El esfuerzo tensión 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 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 cloradas, 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 de tensión 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 pueden 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. 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 trasgranular (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 del grano [25,28]; 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 [25]. 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 forzadas [27]. 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 será 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 las fuerzas de tensión [19] o bien, puede ser absorbido en el límite de grano o en las dislocaciones, y entonces también generar pilas locales por diferencias 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 [25]. 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 escapan 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.

4.4. 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 cuál sea el proceso de incubación y propagación de la grieta, es necesario tomar la

medidas precautorias para evitar este tipo de fenómeno corrosivo. Si la solución a utilizar es clorada, se debe eliminar al máximo la cantidad de iones cloruros 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.

d) CORROSIÓN POR FATIGA.

A la acción simultánea de un requerimiento mecánico alternado y de un medio corrosivo, que pueden provocar la aparición de grietas que producen rotura prematura del metal, se le llama Corrosión por Fatiga. Autores tan importantes como U. R. Evans [28], 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 corroe con extrema rapidez favoreciendo la propagación del agrietamiento, que para el caso particular de aceros inoxidable 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.

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 preferentemente 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 inoxidable austeníticos, y por ello no se analizará en detalle.

5. La pasividad en aceros inoxidables

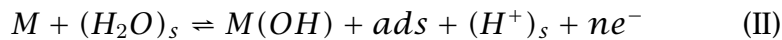
5.1. Pasividad. La pasividad es la causa fundamental de la resistencia natural a la corrosión de muchos metales estructurales, incluyendo el aluminio, cromo y aceros inoxidables. En

otras palabras, un metal es pasivo si al incrementar la concentración de un agente oxidante en una solución adyacente o fase gaseosa, la velocidad de oxidación en ausencia de corriente externa es menor que la velocidad de oxidación a una concentración más baja del agente oxidante. Estas definiciones son equivalentes bajo las condiciones donde se aplica la teoría electroquímica de la corrosión.

5.2. Formación y composición de la capa pasiva sobre los aceros inoxidables. Termodinámicamente, un metal activo al ser expuesto a un medio, agua por ejemplo, tiende a oxidarse debido a la transferencia de sus iones a la solución. La reacción anódica de disolución se puede expresar como:



La intensidad de esta reacción no solo depende del potencial establecido entre el metal y la solución, también depende del pH de la solución. Por lo tanto, para que se lleve a cabo la reacción (I), se desarrollan varios pasos intermedios:



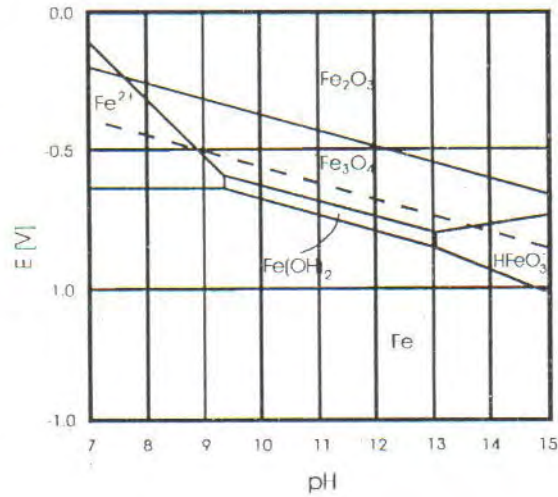
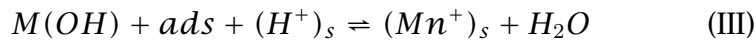


FIGURA 2. Diagrama de Pourbaix de estabilidad termodinámica del Hierro en soluciones acuosas



Sin embargo, puede suceder que los espacios metálicos adsorbidos no se oxiden y formen un óxido o hidróxido estable; por ejemplo en el caso del hierro se forma $Fe(OH)_2$, que posteriormente pasa a un estado mucho más estable $Fe(OH)_3$.

La capa pasiva formada sobre el metal o aleación actúa como una barrera natural que impide fuertemente el paso de los iones metálicos a la solución, originando velocidades de corrosión muy bajas en la aleación, despreciable en algunos casos. Se

puede considerar que la capa pasiva se encuentra en un estado de cambio permanente, su disolución permanece en un constante balance. Un rompimiento accidental, crea un desequilibrio, el cual se manifiesta en el proceso de óxido-reducción. La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable depende de las propiedades protectoras presentes en la capa pasiva; Kruger [9] ha establecido que esas propiedades protectoras dependen de la naturaleza de la capa pasiva (espesor, composición, estructura y propiedades eléctricas). Desde el punto de vista electroquímico, la pasividad puede ser tratada con respecto al potencial crítico ($E_{crit.}$). Cuando $E < E_{crit.}$; la reacción de disolución es predominante. Cuando $E < E_{crit.} < E_{pas}$ (rango de prepasivación) la pasivación empieza a ocurrir, si $E > E_{pas}$ (meseta pasiva), una capa protectora de estado estable se forma (capa pasiva): Esto puede verse representado en la curva de polarización de la Figura 3.

En términos mecanísticos de disolución y pasivación corresponde al punto más allá del cuál el fenómeno de pasivación está dominando al proceso de disolución. También puede ser considerado como un criterio para determinar la capacidad de pasivación de los aceros inoxidable. Esta capa esta formada

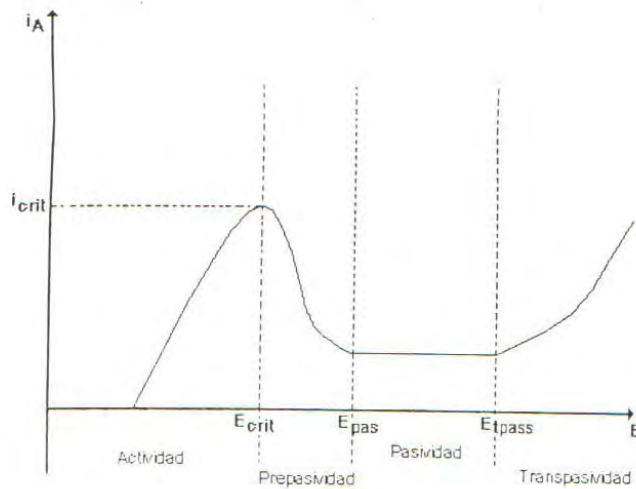


FIGURA 3. Representación electroquímica del fenómeno de pasividad por una curva típica de polarización

por moléculas de agua, de aniones y cationes en estado oxidado como el hierro, el cromo y molibdeno principalmente. El cromo juega un papel importante en la estabilización de la película pasiva, debido a su gran afinidad por el oxígeno. La estabilidad de la capa pasiva depende de la agresividad del medio donde el metal o aleación es expuesto. En algunos medios el contenido de cromo en la capa pasiva está entre 17 a 20 %, o más alto. En los aceros inoxidable austeníticos, el níquel al parecer no toma parte directamente en la composición de la capa pasiva,

pero actúa como moderador durante la corrosión uniforme por disolución anódica en el régimen activo. Con respecto al molibdeno, muchos análisis han mostrado que está presente como componente de la capa pasiva, principalmente en la parte más externa de la capa. Su participación en el mecanismo de pasivación de los aceros inoxidable es aún tema de debate. Los factores que afectan principalmente la estabilidad de la capa pasiva de un metal o aleación expuesto a una solución (por ejemplo el $Ca(OH)_2$) a un pH alcalino son: la diferencia de potencial entre el metal y la solución, el pH, la concentración de iones cloro y la temperatura.

5.3. Ruptura de la capa pasiva. Este rompimiento puede originarse por varios mecanismos; de los cuales los más comunes son: bajo esfuerzos mecánicos, hendiduras y por picaduras que dan origen a los tipos de corrosión que llevan su nombre; corrosión bajo esfuerzo, corrosión por hendiduras (crevice) y corrosión por picaduras (pitting). Por lo que se tiene que tener presente cada una de las siguientes características que aseguran una buena película pasivante:

- Baja conductividad iónica.
- Baja solubilidad química.



FIGURA 4. Formación de la capa pasiva por intercambio de oxígeno-metal

- Alta conductividad electrónica.
- Baja velocidad de disolución.
- Amplio intervalo de potencial, en el que sea termodinámicamente estable.
- Buena adherencia al metal.
- Alta resistencia a la compresión.

El presente trabajo se desarrolló de acuerdo a las condiciones que a continuación se describen.

6. El sistema

Inicia con la construcción de la celda electroquímica que es un sistema de tres electrodos: está conformada por un vaso de precipitados que contiene como solución electrolítica $Ca(OH)_2$ con un $pH = 12.5$. Los electrodos de trabajo son dos varillas de acero inoxidable 304 comercial, cilíndricas de aproximadamente 18 cm. de longitud con un diámetro de 0.5 pulgadas cada una de ellas. El electrodo de referencia que se utilizó es un calomelano saturado (ESC).

Como contraelectrodo se utilizó una varilla cilíndrica de grafito de aproximadamente 15 cm. de longitud y un diámetro de 0.5 mm, el cual respalda el área del electrodo de trabajo con el fin de asegurar un campo eléctrico uniforme. El diagrama de la celda experimental para el sistema de tres electrodos se muestra a continuación en la Figura 5.

Con estas condiciones se pretende simular químicamente el proceso de corrosión del metal inmerso en concreto; por lo que se requiere de una solución de hidróxido de calcio como electrolito (el cual representa de forma adecuada las condiciones químicas del concreto) verificando en cada una de las sesiones

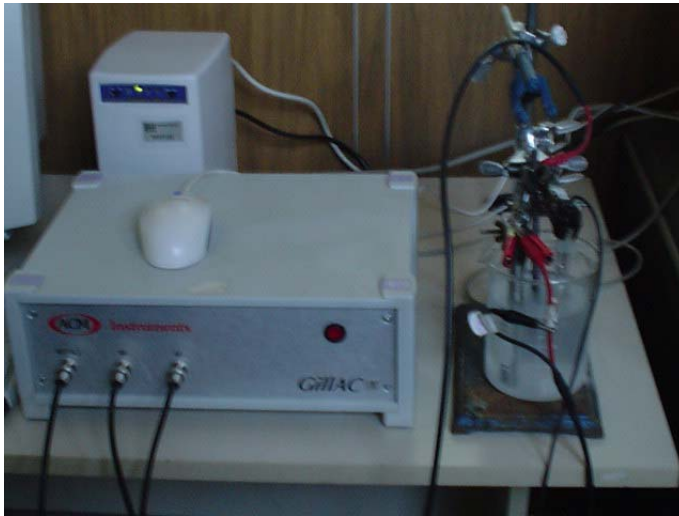


FIGURA 5. Se diseñó un sistema de tres electrodos

el pH alcalino de 12.5 y por lo tanto la concentración de la solución es de $[Ca(OH)_2] = 6.18 \times 10^{-2}$.

Durante las sesiones experimentales también se cuidó el guardar la solución en frascos color ámbar, con el fin de no alterar sus propiedades físicas y químicas de la solución como por ejemplo su alcalinidad que es un factor importante para el experimento y a pesar de realizar las lecturas del pH durante cada prueba las cuales se verifican por medio del papel pH o de el aparato de medición (ph-metro) con el fin de mantener el pH básico deseado experimentalmente y cuidar la calidad de la formación de película de óxido sobre el electrodo de trabajo; como

durante algunas sesiones se observaron indicios de actividad en el metal, se recurrió a realizar las mismas pruebas de lectura de potencial contra tiempo, como se muestran en las Figuras 8 y 9, por los resultados observados el material sigue activo entonces se sugiere presencia de O_2 en el sistema y para asegurar que no se tenga el oxígeno presente, y con el fin de observar la influencia de éste en el proceso de la formación de la película en el electrodo de trabajo. Para evacuar el oxígeno de la celda, se burbujeó nitrógeno (N_2) durante 15 minutos antes de realizar la prueba, observando que el metal aún estaba activo. También durante las pruebas se realizaron 3 lecturas por día, durante 39 días con el fin de observar el comportamiento del acero inoxidable bajo éstas condiciones experimentales en ausencia de oxígeno. Evaluando la primera información recopilada del experimento se empleó la técnica electroquímica potenciostática la cual ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y el estudio de estos fenómenos involucrados en la reacción de corrosión para lo cual se construyeron curvas de Tafel (potencioestáticas) de las que se obtuvieron los gráficos 19-24 que muestran a cada uno de los aceros inoxidables estudiados y compararlos entre sí.

Las lecturas se obtuvieron de un potencioestato PG - 2EV VI-MAR y la construcción de las gráficas $E_{corr.} / \text{Log. } (i/A)$, fue manual al igual que el cálculo de las pendientes de Tafel con extrapolación de datos. Por lo que al realizar éstos y buscando una respuesta a estos resultados se puede decir que dicha actividad en el electrodo de trabajo, (acero inoxidable 304) es motivada por el proceso de elaboración de dicho material que supone ser un acero inoxidable austenítico y podría no serlo, por lo que después de realizar el total de las pruebas se recomendó un estudio metalográfico del acero, del cual se obtuvo la siguiente información:

Muestra	Análisis (composición química)	% en peso
inoxidable I	<i>Cr</i> 267.716	18.73 % peso
	<i>Mo</i> 202.031	0.0063 % peso
	<i>Ni</i> 231.604	8.469 % peso
	<i>Si</i> 251.611	1.053 % peso
Inoxidable II	<i>Cr</i> 267.716	18.65 % peso
	<i>Mo</i> 202.031	0.3751 % peso
	<i>Ni</i> 231.604	8.373 % peso
	<i>Si</i> 251.611	1.332 % peso

Esta información constata que se tienen dos aceros inoxidables 304, austeníticos y por lo tanto paramagnéticos son muy

resistentes al impacto y difíciles de trabajar, 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*. Al observar con detalle la composición de el acero inoxidable I se puede inferir que es más resistente a la corrosión debido a la mayor proporción de *Cr* y *Ni* (como el *Ni* es un elemento estabilizador de la austenita, por lo que es un elemento gamageno que incrementa el campo austenítico además proporciona indirectamente que el acero tenga, ductilidad, tenacidad, resistencia a la deformación en caliente y gran resistencia a la corrosión) entonces como el *Cr* y el *Ni* son los elementos más importantes y como aleantes del acero que garantizan una mejor calidad y por ende resistencia a la corrosión. Las características del acero inoxidable I son mejores por su alta resistencia a la corrosión. Mientras que el acero inoxidable II que tiene una mayor proporción de *Mo* y *Si* que con una adición en grandes cantidades de *Si* aumenta la resistencia a la corrosión de este tipo de aceros en ambientes semejantes a los del ácido sulfúrico o clorhídrico, y dado que el *Mo* y el *Si* son elementos alfégenos, y que como el *Mo* incrementan la resistencia

mecánica en caliente para este tipo de aceros, además de favorecer la pasividad y resistencia química en ambientes reductores y de iones cloruro; en aleaciones $Ni - Cr - Mo$ (3 %) se favorece la formación de la fase sigma, así como la fase χ cuya composición es $Mo_{10}Cr_{12}Fe_{36}$, y característica que incrementa la resistencia a la corrosión de los aceros ferríticos en ácidos orgánicos. La influencia del Si favorece la formación de ferrita y por lo tanto la formación de sigma, ocasiona que el acero inoxidable II aunque es más maquinable en caliente origina que sean sensibles al crecimiento de grano a temperaturas elevadas. Cuando la relación entre elementos gamágenos y alfágenos está situada al límite, se evita aplicar tratamientos a elevadas temperaturas, ya que puede aparecer ferrita.

En términos de altas temperaturas es importante justificar que la palabra recocido, significa el tratamiento por el cual se eleva la temperatura hasta los $1100^{\circ}C$ seguido de un enfriamiento rápido en agua. Este calentamiento disuelve todos los carburos presentes, permitiendo una solución sólida homogénea austenítica.

Continuando con los resultados obtenidos se observó que el material presentaba actividad; se recomendó dejar sumergido

el metal en la solución de hidróxido de calcio durante 36 horas y se obtuvieron los siguientes resultados en los gráficos 1 y 3.

Para evaluar esta primera información recopilada, se empleó la técnica de construcción de curvas de polarización potenciodinámicas, para el análisis $E_{corr.}$ vs $\log(I/A)$. Con estas condiciones se buscaba simular químicamente el proceso de formación de la capa pasiva.

7. Experimentación

Una vez determinadas las condiciones experimentales para el sistema se procedió a realizar cada una de las pruebas; el procedimiento experimental para el sistema de tres electrodos y en ausencia de oxígeno con cada electrodo de trabajo y por separado se realizaron las siguientes técnicas potencioestáticas en el potencióstato VIMAR y las potenciodinámicas en el equipo GILL, considerando para cada lectura el área de contacto.

7.1. Procedimiento.

- (1) Diseño de la celda electrolítica según el sistema de tres electrodos y las técnicas (curvas de Tafel, curvas de polarización potencioestáticas y potenciodinámicas).

- (2) Medición del potencial de corrosión ($E_{corr.}$), con respecto al electrodo de referencia, utilizando un multímetro digital.
- (3) Conexión del sistema de tres electrodos de la celda hacia la fase del equipo: potencióstato o Equipo Gill y la computadora.
- (4) Programación de las condiciones experimentales del equipo para el potencióstato: fijar el E_o de reposo. Para el equipo Gill asignar el tiempo y por lo tanto la velocidad de barrido y el rango del potencial de (-500 hasta -1000 V), con distintas velocidades de barrido: 5mV/min hasta 60 mV/min. y el área de contacto 32-35 cm^2 .
- (5) Introducción de los datos anteriores para cada prueba iniciando al mismo tiempo la captura de datos en la computadora.
- (6) Al finalizar cada prueba se almacena la información etiquetando la prueba.
- (7) Reporte y análisis de cada resultado experimental.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo y de acuerdo a las condiciones experimentales descritas, son los siguientes:

Para el sistema (con celda experimental para un sistema de tres electrodos) que se muestra en la Figura 1.

Las gráficas potenciostáticas de variación del potencial (E_o) con respecto a $\text{Log. } (i/A)$, obtenidas con un Potenciostato VIMAR y con un multímetro digital.

Las gráficas corresponden a curvas de polarización catódica y anódica para el acero inoxidable del tipo 304 en Ca(OH)_2 a un $\text{pH}=12.5$ y Tafel.

CAPÍTULO II

Resultados experimentales y discusión



En este capítulo se presentan los resultados experimentales, principalmente las gráficas asociadas a los experimentos realizados en el laboratorio.

1. Descripción de la curva de polarización (Figura 1)

A continuación incluimos la gráfica de polarización.

- a) Al observar la parte anódica se presentan las siguientes características: En el segmento \overline{AB} aparece una región de transición activo-pasivo, seguida de una región de pasivación: el segmento \overline{BC} . A continuación y al aumentar el potencial anódico se observa una región de transpasivación representada por el segmento \overline{CD} ; por último a un potencial de corrosión anódico de 600mV se inicia la descarga del solvente correspondiente al del proceso de oxidación del H_2O .

b) Por lo que respecta al proceso catódico se aprecia una primera región señalada como el segmento \overline{AF} , que corresponde al proceso de reducción del oxígeno (O_2) disuelto, seguido por otro proceso que seguramente corresponde al proceso de reducción del H_2O ; posteriormente a un E de corrosión de -700 mV tiene lugar la reacción de desprendimiento de H_2 .

Como se puede observar en las Figuras 4 y 5, al aumentar la velocidad de barrido se observa en primer lugar que el $E_{corr.}$ cambia progresivamente presentando un valor más negativo que se estabiliza a un valor aproximado de $E=-500$ mV para una velocidad de barrido de 15mV/min, como se muestra en la figura 5.

El efecto del aumento en la velocidad de barrido se manifiesta claramente en la rama catódica ya que a partir de una velocidad de 10 mV/min sólo se aprecia una región de activación; posteriormente aparece la descarga

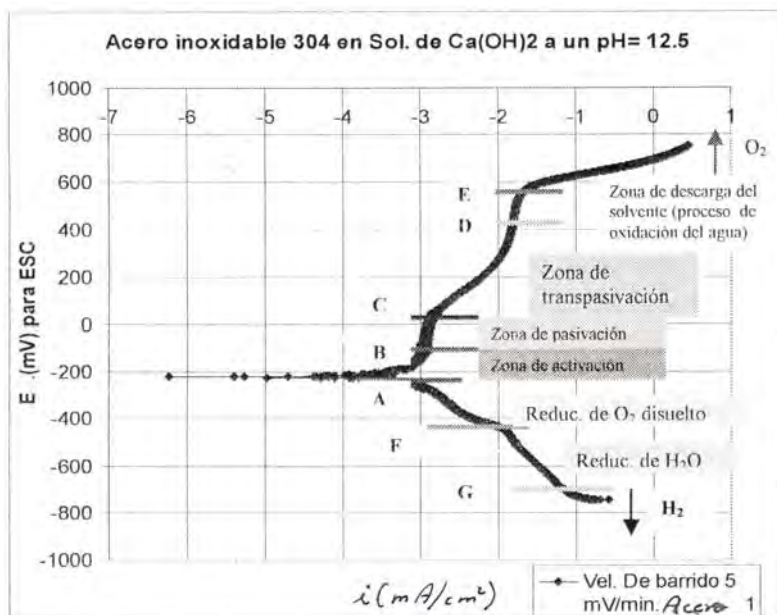


FIGURA 1. Curva de polarización

de H_2 . Por lo que respecta a la región anódica, el aumento en la velocidad de barrido permite obtener la misma información hasta prácticamente un valor de 30 mV/min, como se muestra en la Figura 6.

Puede concluirse que la velocidad de barrido más adecuada para obtener la mayor cantidad de observación del sistema es la de $5\text{ mV}/\text{min}$ como lo muestra la Figura 1, ya que velocidades más grandes tienden a enmascarar

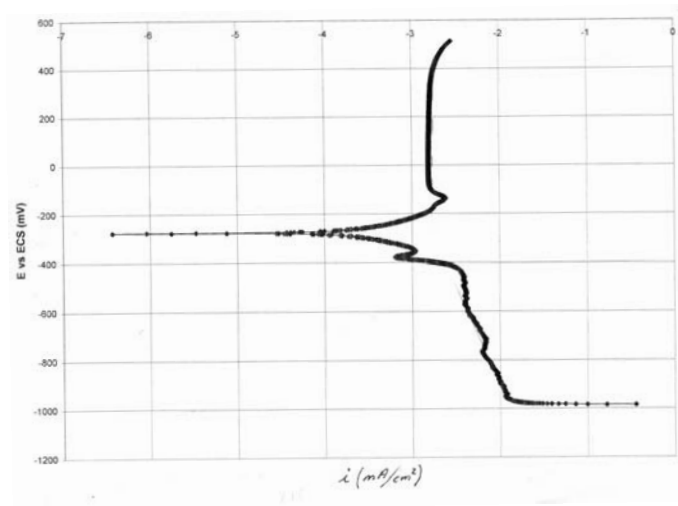


FIGURA 2. Curva de Polarización de Acero al carbón en solución de $Ca(OH)_2$ a un $pH=12.5$

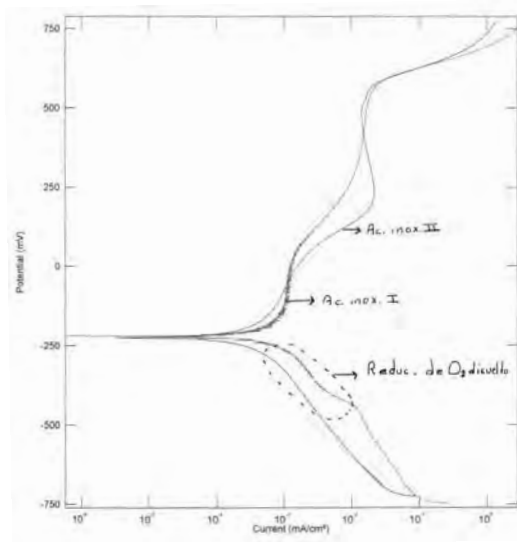


FIGURA 3. Curva de polarización para dos aceros 304 I y II, en solución de $Ca(OH)_2$, $pH=12.5$

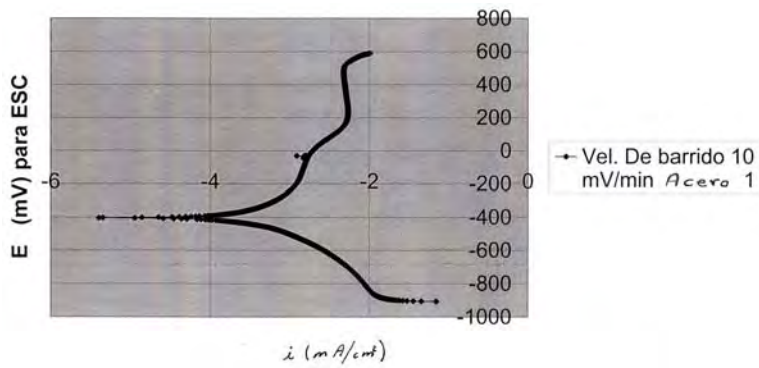


FIGURA 4

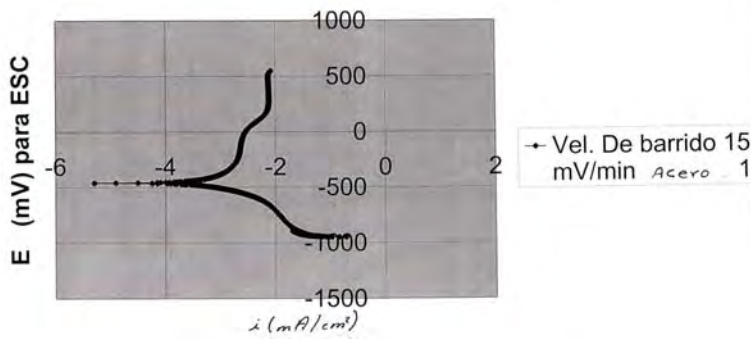


FIGURA 5

el comportamiento del acero inoxidable (electrodo de trabajo).

Las figuras 4 a 7 ilustran las curvas de polarización potenciodinámica del acero inoxidable 304 I a diferentes velocidades de barrido.

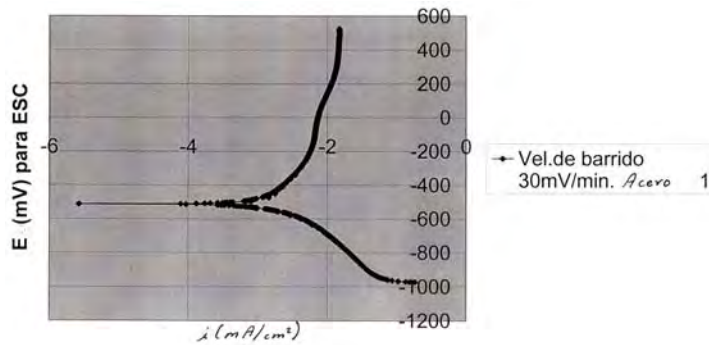


FIGURA 6

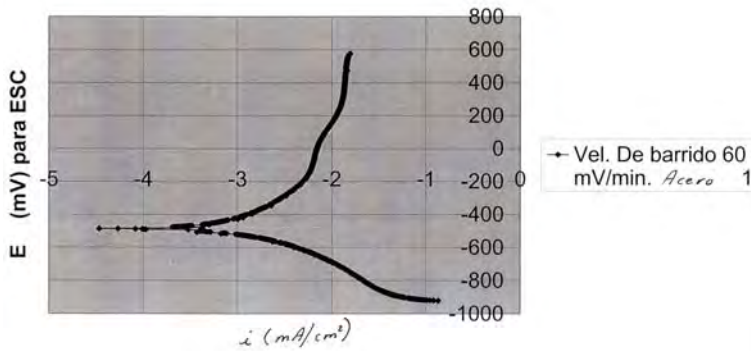


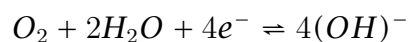
FIGURA 7. Acero 304

2. Comparación de acero inoxidable y el acero al carbón

Como se puede apreciar en la Figura 3, el acero inoxidable, como era de esperarse, presenta un mejor comportamiento en la solución de $Ca(OH)_2$ que el acero al carbón.

El acero inoxidable presenta el mismo comportamiento que el analizado con anterioridad con algunas diferencias en el comportamiento anódico y catódico según se trate del acero (I) o del acero (II). Sin embargo, en ésta gráfica (Figura 3) se puede estudiar las posibles ventajas del acero inoxidable respecto del acero al carbón en lo que se refiere a la reducción del oxígeno (O_2).

Por lo tanto, estas zonas son el objeto de interés y se señalan mediante la elipse que corresponde aproximadamente a la zona en la cual el oxígeno puede reducirse según la ecuación:



En vista de los resultados en la Figura 7 es claro que se requiere de una corriente mucho menor para reducir al O_2 en el caso del acero inoxidable que para el acero al carbón, siendo la diferencia de al menos 2 órdenes de magnitud.

Las figuras 8 y 9 resumen el efecto causado por el tiempo de inmersión del acero inoxidable 304 en una solución de $Ca(OH)_2$ con respecto al potencial de corrosión y al potencial de picado de dicho material, ilustrado de las figuras 10 a la 24.

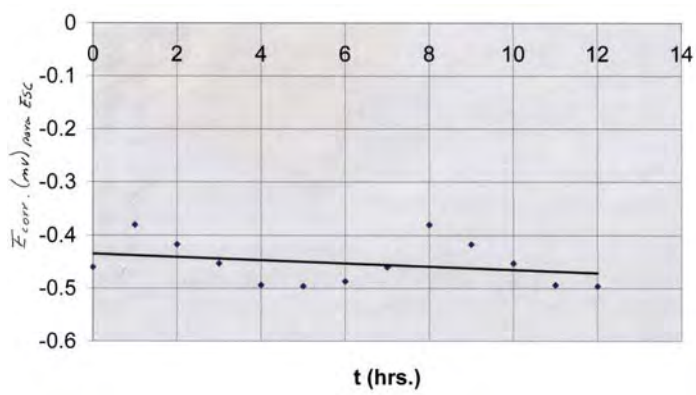


FIGURA 8

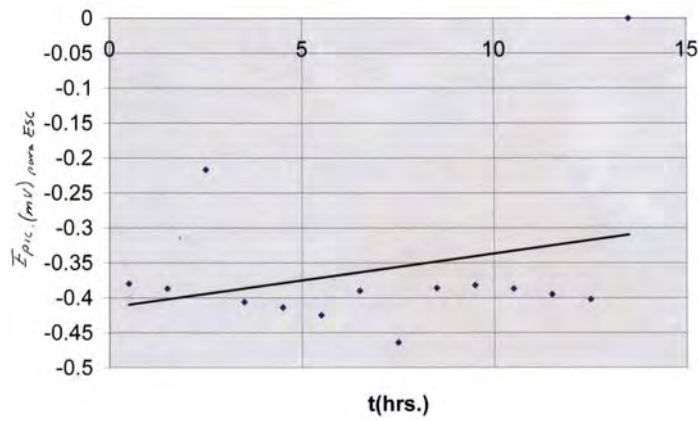


FIGURA 9

3. Tendencia del tiempo de inmersión del acero inoxidable

Resumiendo la información de las gráficas mostradas como Figuras 10-24, se puede ver en la Figura 8 que no hay influencia del tiempo de inmersión en el potencial de corrosión (E_{corr}).

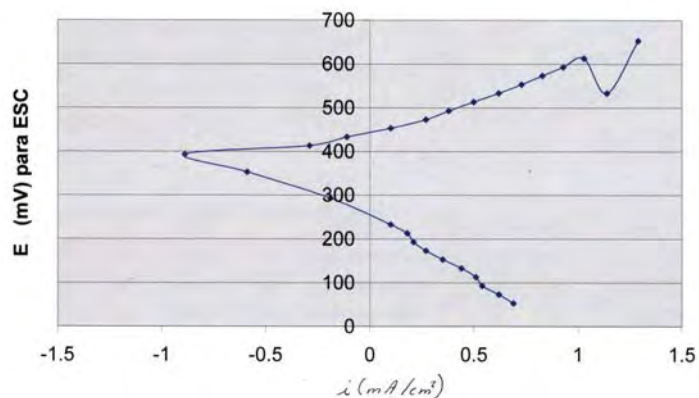


FIGURA 10

Tal como se observa en la Figura 9 el potencial correspondiente al de picado (Epic) en la transición activo-pasivo presenta una ligera tendencia a ser más positivo con el tiempo de inmersión. Esto podría indicar que por efecto del tiempo de inmersión, la película pasivante tendería a ser más estable.

Las figuras 10 a la 24 son curvas de polarización potencioestáticas del acero inoxidable 304 inmerso en solución de $Ca(OH)_2$, $pH=12.5$, con un área de contacto de $1.7cm^2$.

A continuación presentamos las curvas de polarización potencioestáticas para el acero inoxidable 304 en solución de $Ca(OH)_2$ a un $pH = 12.5$ (potencial de corrosión para el electrodo saturado de Calomel).

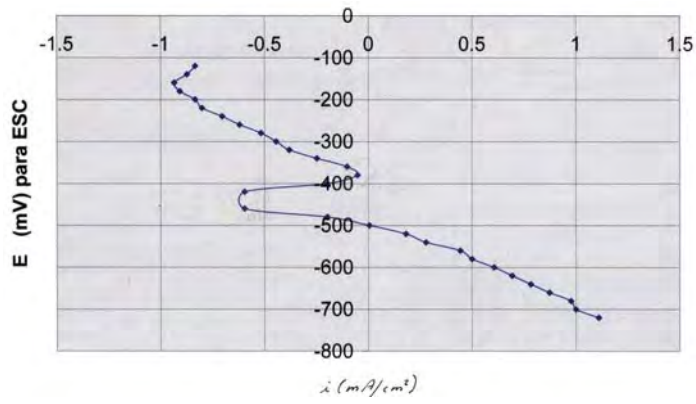


FIGURA 11

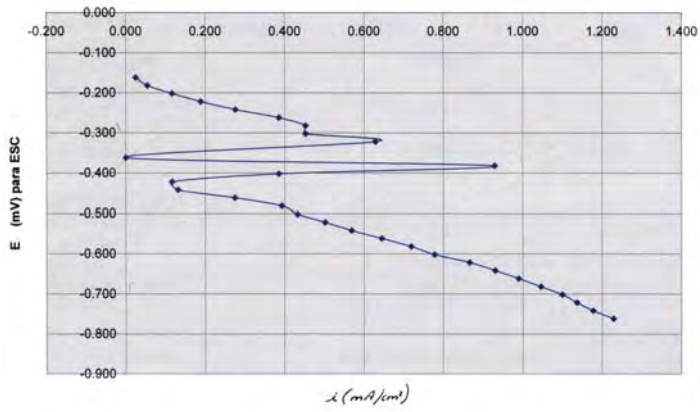


FIGURA 12

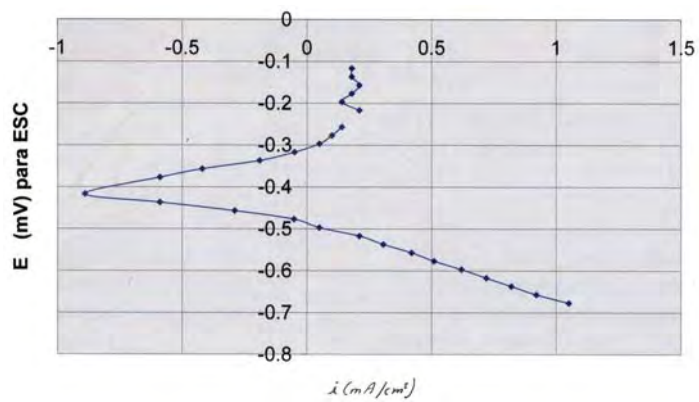


FIGURA 13

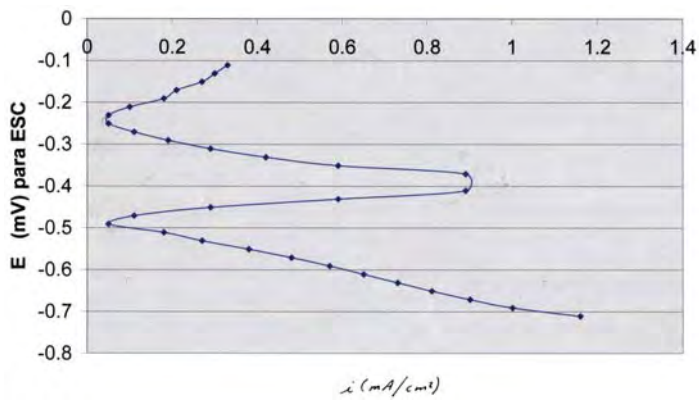


FIGURA 14

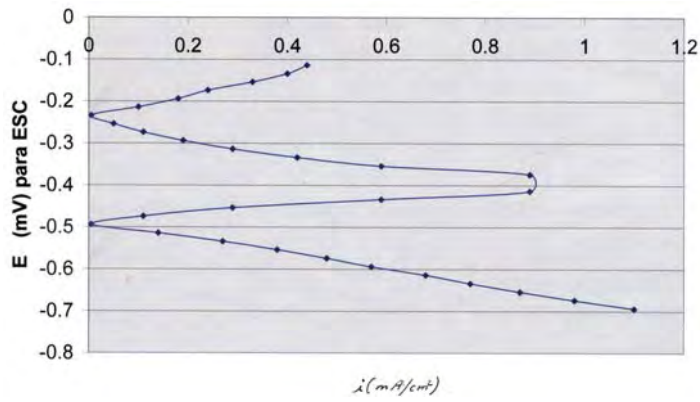


FIGURA 15

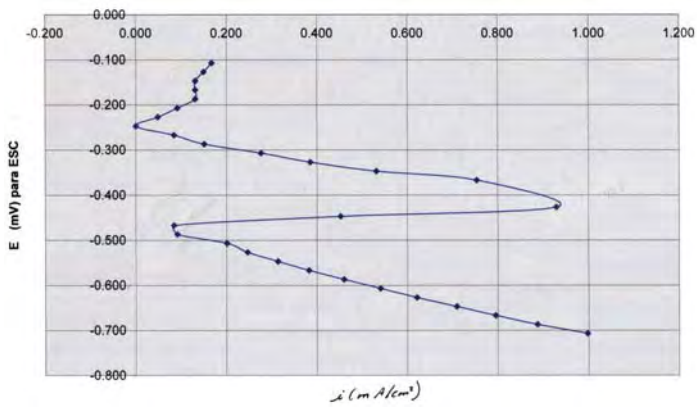


FIGURA 16

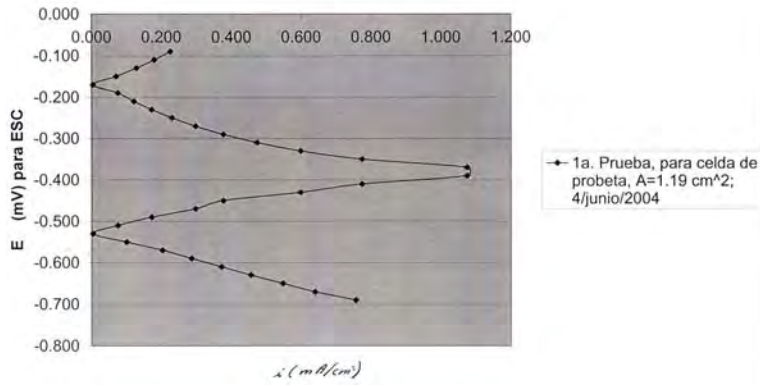


FIGURA 17

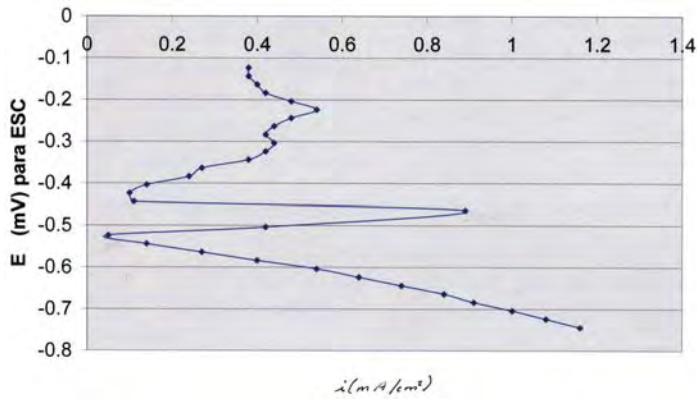


FIGURA 18

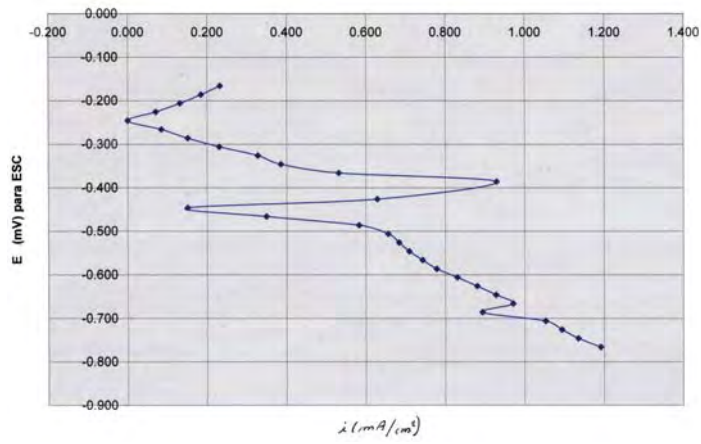


FIGURA 19

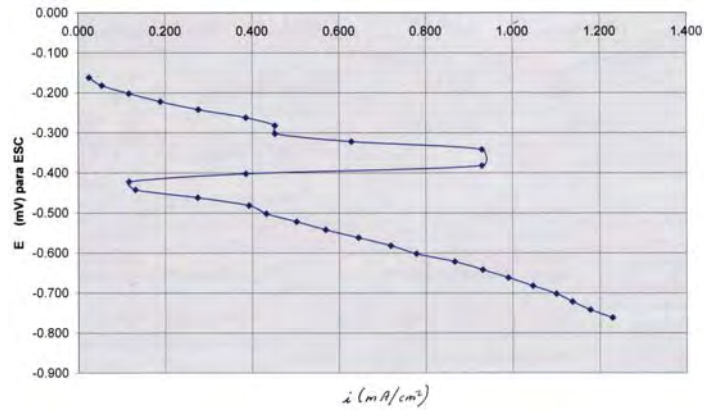


FIGURA 20

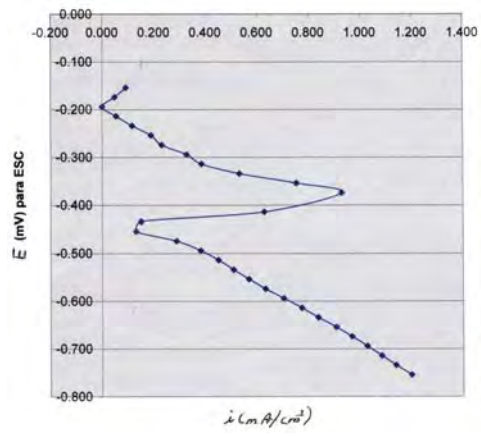


FIGURA 21

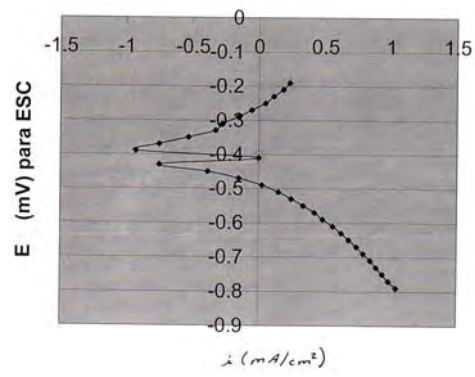


FIGURA 22

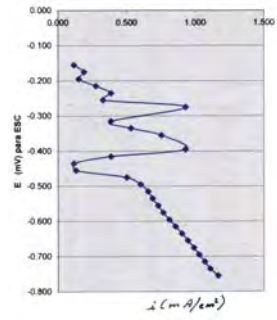


FIGURA 23

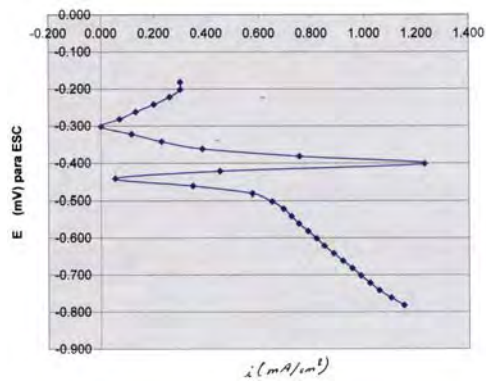


FIGURA 24

4. Resultados de la metalografía del acero inoxidable 304 comercial

Tomando en cuenta los reportes bibliográficos de autores como: L. A. Charlot [4], Cinhal [32], Streicher [16] y otros, quienes sugieren que para sensibilizar un acero inoxidable 304, en tiempos relativamente cortos, basta con tratar el material en el rango de temperaturas de 450 y 850 °C, lo que provoca la precipitación de carburos de cromo y el empobrecimiento de la matriz adyacente como consecuencia inmediata de la difusión de cromo en las inmediaciones del límite de grano austenítico. Como consecuencia, la superficie muestra un material homogéneo que permite observar el grado de sensibilización del material.

Como se sabe por reportes bibliográficos, depende de la temperatura del tratamiento y de la duración del mismo; apoyando la información de algunos investigadores [14], [16], 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.

En forma similar se observa en la fotografía 1 la microestructura del material de llegada, un acero inoxidable 304; a un aumento de 1000x. Fue atacada con el reactivo Vilellas, (ácido clorhídrico, ácido pícrico, etanol o metanol), revela la presencia, principalmente, de cromo en los límites de grano poligonales de la austenita, ya que el ataque parece ser uniforme, y los límites de grano no presentan susceptibilidad a la corrosión pues el tamaño de grano en la periferia de la probeta es exageradamente grande respecto al centro de la misma, seguramente provocado por los elementos de aleación y las impurezas en el límite de grano, lo que trae como resultado que éste se comporte de manera diferente al resto del material; además se establece una celda galvánica en la cual las uniones intergranulares actúan como ánodos corroyéndose rápidamente, además de ablandar en esta región al material.

La fotografía 2 muestra al acero inoxidable II, el cual fue atacado de igual forma que el tipo I. Se observan granos austeníticos deformados; su forma parece denotar una transformación de austenita-martencita como resultado del tratamiento térmico, probablemente un recocido.

Los granos presentan estructuras alargadas y se muestra el efecto de zonas empobrecidas como escalonadas y ranuradas lo que permite inferir que se trata de un material homogéneo con una gran estabilidad de capa pasiva, que de manera directa puede mejorar las propiedades anticorrosivas del mismo permitiendo una mayor resistencia a la corrosión y, por supuesto, menor susceptibilidad a la corrosión por picaduras. Como se ha reportado con anterioridad, este material tiene un porcentaje superior de Mo, (molibdeno) es especialmente efectivo en incrementar la resistencia a la iniciación de la corrosión por picaduras o por fisuras. Por lo que podemos inferir que el material es duro, lo que quizá sea un inconveniente para recomendarlo como material estructural.

Los resultados electroquímicos del material generan la siguiente información mostrada en la siguiente tabla:

4. RESULTADOS DE LA METALOGRAFÍA DEL ACERO INOXIDABLE 304 COMERCIAL

Tipo de acero Sol. $Ca(OH)_2$ a ph+12.5	Pendiente de Tafel en $mV/mA/cm^2$	Velocidad de corrosión en mpy	$I(mA/cm^2)$
Acero inoxidable 304, I	-212.5	0.5	1×10^{-3}
Acero Inoxidable 304, II	-240.3	0.5	1.1×10^{-3}
Acero al carbón	-127.77	0.1	1.9×10^{-4}

Tabla I

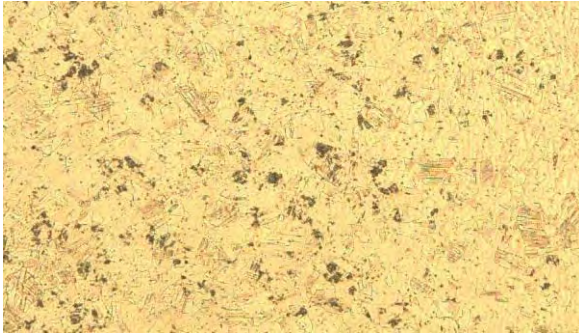


FIGURA 25. Fotografía 1: Microestructura del material de llegada; aumentos 1000x



FIGURA 26. Fotografía 2: Microestructura del material tipo 2; aumentos 500x

CAPÍTULO III

Conclusiones



Las investigaciones antes realizadas han permitido constatar cómo un material como el acero inoxidable 304 puede ser una alternativa importante para restaurar estructuras de concreto dañadas por la corrosión de las varillas de acero de refuerzo.

La técnica empleada es altamente confiable y reproducible, mientras se mantengan constantes las condiciones de operación.

Sin embargo, para determinar la vida útil de una estructura de concreto es recomendable utilizar técnicas de monitoreo de la corrosión en la misma, para evitar pérdidas innecesarias en la reparación de dichas estructuras, ahorrando de ésta forma tiempo, dinero y vidas en peligro.

Cada uno de los resultados mostrados aportan datos favorables al comportamiento del material debido a la formación de la película uniforme de Cr_2O_3 que pasiva al material.

Los resultados de las metalografías realizadas a los dos aceros inoxidables 304 utilizados muestra que se trata de dos materiales diferentes pero homogéneos, donde ambos son recomendables considerando que por su composición proporcionan estabilidad en la capa pasiva.

Otra ventaja que los aceros inoxidables tienen se debe a los precipitados submicroscópicos localizados en forma homogénea dentro del grano, los cuales promueven los mecanismos de deformación interna, permitiendo absorber una mayor cantidad de energía durante el impacto, pero incrementando la dureza por distorsión de la red austenítica.

Dados los resultados de la tabla I (página 93), la velocidad de corrosión entre los dos aceros inoxidables estudiados es aproximadamente 5 veces mayor que la velocidad para acero al carbón en la misma solución de $Ca(OH)_2$, de lo cual podemos inferir que la película es más estable en el acero al carbón que en el acero inoxidable.

OBRAS DE CONSULTA

- (1) John O'M. Bockris, **Electroquímica moderna** Vol. 2 Ed. Reverté 1980.
- (2) Sidney W. Benson, **Cálculos químicos**, Ed. Limusa 1977.
- (3) Mercedes Teresita Oropeza Guzmán, et. al., **Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos**, UAM Iztapalapa, 2000.
- (4) Joan Genescá Llongueras, et al., **Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión**, 2001.

- (5) Marcel Jean Nestor, **Lectures on Electrochemical Corrosion**, Marcel Pourbaix (diagrama de equilibrio E_o - pH para el sistema Cr - H₂O, a 25° C), pág. 59.
 - (6) American Society for testing and Material págs. 164-193, Vol. 9, Corrosion Standards and Control in the Chemical Industry).
 - (7) Arturo Ruíz Aparicio, **Estudio electroquímico de un nuevo material anódico a base de Níquel para protección catódica**, Tesis, 2000, UNAM.
 - (8) Arthur I. Vogel, **Química Analítica Cualitativa**, Ed. Kapelusz, 1985.
 - (9) (Standards), Corrosion Prevention and Control, March, 2004, E págs. 407-99 475-480.
 - (10) Metals Handbook Atlas of Microstructures of industrial alloys, 8 edición, págs 133-137.
-

Referencias

- [1] J. Guadalupe Almendarez Saavedra *Seguimiento del proceso de carbonatación del concreto por métodos electroquímicos* págs. 12-53 Tesis UNAM, 1995.
- [2] A. John Sedriks, *Aceros inoxidable y Aceros resistentes al calor, propiedades transformaciones y normas*, págs. 227-249
- [3] R. Ghosch, R.J. Singh, *Comparing the corrosion resistanse of termo-mechanically treated rebars of low alloy and mild steels*
- [4] R. Orozco Cruz, *Corrosión Localizada en aceros inoxidables sumergidos en agua de mar*, Tesis 1994. Instituto tecnológico del mar de Campeche, Capítulos II y III.
- [5] A. del Consuelo Díaz Sánchez, *Influencia de la sensibilización en la resistencia al impacto del acero inoxidable 304*, Tesis 1990, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, UNAM.
- [6] J. L. Smith, *Inovative Tecnology Stainless Steel Reiforcing Bars for Concrete Structures*, Technical Summary- September, 2001, in (Structural Desing Engineer).

- [7] *Risk of Corrosion in concrete structures reinforced with stainless steel and carbon steel investigated*, IRC (Institute for Research in Construction), Construction Innovation, vol.9 , No. 2, 2004, Urban infrastructure, Publications Canada.
- [8] M. Jean Nestor, *Lectures on Electrochemical Corrosion*, Marcel Pourbaix, (diagrama de equilibrio Potencial-pH para el sistema Cr-H₂O, a 25° C), *Influence of the pH on de equilibrium of heterogeneous, Solid-Solution Systems*, págs. 59-77, the Tafel, Exchange Current.
- [9] M. Alexandre J., *Corrosión y Anticorrosivos, Manual de anticorrosión 1966*, reacciones parciales, cátodo y ánodo, I: 78, construcción de diagramas de pH con ejemplos, I: 62 corrosión en soluciones acuosas para metales, I:52 e I:113, tablas de protección a la corrosión, 1989, 14-17; Protección catódica para efectos en Ni-Cr-Fe y Ni-Cr-Mo.
- [10] E.C.Baen, et al., *Trans. American Soc. Steel Treating*, **21**, 481-509, 1933.
- [11] New Bridge Using Stainlees Steel Rebar to Last 126 Years in Corrosive Marine and Earthquake Enviroment. <http://www.carpent.com/news/w1-news-rebar.com>
- [12] W. Wen Yu ; Cold, *Formed Steel Desing*, 3° edition; , Introduction to Stainless Steel Desing, 607-614, J. Wiley and Sons, USA.

- [13] *Durability assessment of de concrete sheet piling for the new Dutch heavy-duty*, De Betuweroute railway line, By WHA Peilen and R.B.Polder. TNO Building and Construction Research, Delf, Nederlands. Corrosion Prevention and Control, 11-16, March, 2004.
- [14] A. Majidi Streicher *Corrosion* , vol. 43. p. 576, 1987.
- [15] Clarke, W. Romero V. y Danko, J. *Corrosión 177*, Reprint No.180, NACE, Houston 1977.
- [16] M.A. Straicher, A.P. Majidi, "Corrosión", Vol. 40, No. 8, pág. 584, 19.
- [17] A. Inchaurre Zabala, *Propiedades, transformaciones y normas*, Ed. Limusa, págs. 95-111.
- [18] R. Bjohoude, M. F. Ergstrom, et. al. *A guide for students, designer and builders*, American Institute of Steel construction, págs. 23-25, January, 2001, Chicago Illinois.
- [19] J. L. Smith, *Inovative Technology Stainless Steel reinforcing bars for concrete structures*, Technical summary, september 2001.
- [20] Institute for research construction, *Construction innovation*, 9, No. 2 (2004), Canada.
- [21] E. C. Bain, R. H. Aborn, J. J. Rutherford, Trans. Amer. Soc. Steel treating, 21(1933), 481-509.
- [22] J. H. Roslowski, Metallurgical Trans. 3(1972), 285.
- [23] S. M. Bruemmer, L. A. Charlot, D. G. Atterige, Corrosion Science, 44, No. 7(1988), 427.

- [24] M. Hillert, R. Lagneborg, J. Materials Science **6**(1971), 208.
- [25] B. W. Bennet, H. W. Pickering, Metall. Trans. A **18A**(1987), 1117.
- [26] H. Hanninen, Int. MEt. reviews No. 3, review 241, pág. 85 (1979).
- [27] P. L. Mangonon, G. Thomas, Met. Trans **1** (1970), 1587.
- [28] U. R. Evans, **Corrosiones Metálicas**, Ed. Reverté, México, 1987.
- [29] F. Tödt, **Corrosion Protection**, Ed. Aguilar, 2a. Ed. Madrid, España, 1959.
- [30] C. L. Briant, Corrosion, **36**, No. 9 (1986), 497.
- [31] S. Dranyluk, J. H. Hong, I. Wokle, Corrosion, **40**, No. 11(1984)
- [32] G. S. Was, V. B. Rajan, Corrosion, **40**, No. 11(1984), 311.
- [33] A. Hamid, A. Al-Tayyib, S. K. Mohammand, *Corrosion rates measurements of reinforcing steel in concrete by electrochemical techniques*, ACI MAterials J. **85**, No. 3, May-June 1988, pp. 172-177.