



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

*UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO*

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO SOBRE
LA SENSIBILIZACIÓN DE UN ACERO
INOXIDABLE AISI 304.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER POR EL GRADO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A :

CRISTIAN GALVAN REYES



MÉXICO D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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. Enrique Martínez Martínez
Vocal: Dr. Joan Genescá Llongueras
Secretario: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
1er Suplente: Vianey Torres Mendoza
2do Suplente: Edgar Onofre Bustamante

Sitio donde se desarrollo el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Edificio "D"

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Laboratorio de Corrosión

Asesor: Dr. Enrique Martínez Martínez

Sustentante: Cristian Galvan Reyes

DEDICATORIAS

Con mucho cariño dedico este trabajo a mi familia:

Mi madre: Arcadia Reyes Hernández

Mi padre: Erasto Galvan Hernández

Mis Hermanos:

Gerardo, Leticia, Mario, Ana, Rosalba, Armando,

Guadalupe, Valentín.

Gracias por darme su fuerza, por todo su amor, apoyo y
paciencia.

NATIONAL METALOGRAPHIC

EN ESPAÑOL

metalúrgia



¿Quiénes son los metaleros?
Mundos en el interior de los metales.
IQM, encrucijada entre el futuro y la extinción.
Señales de vida más allá de metalandia.
Metalandia, al encuentro de su propia voz.
El planeta de los metaleros.
Cuando los metaleros dominaron la tierra.
Metalúrgia: historia de dos facultades.

Carta del Editor

Cuando tengan entre sus manos este ejemplar, tendrán entre sus manos un pedazo de mis sueños, cuando se lo comentaba a mis amigos solo se sonreían (¿acaso el mundo necesita una metalographic?), pero así es con los sueños, están hechos de una materia especial. Pero hablando ya de esta tesis, este sueño parecía lejano y remoto cuando pise por primera vez la Facultad de Química, hoy aun me cuesta trabajo creerlo, tal vez por que el cambio que experimenta una persona durante un periodo de casi seis años no es fácil verlo a simple vista, pero puede sentirse desarrollándose en el interior.

También quisiera emplear este medio para agradece a mis amigos que encontré durante el tiempo que he permanecido aquí...agradezco la hospitalidad que me mostraron mis amigos del laboratorio 212: Abel, Víctor, Luciano, Jorge...agradezco al grupo de Fundición su apoyo para mi servicio social: a los ingenieros Atlenco, Adrián, Agustín, Nachito y a mis amigos Mauro y Armando ("Tin Tan")... al doctor Francisco Esparza por haberme devuelto el gusto de estudiar metalurgia...al doctor Barrera por sus comentarios...a Carlos Rodríguez, Edgar Onofre, Ricardo Orozco, Francisco Javier del laboratorio de Corrosión y Protección por facilitarme el equipo y sobre todo su apoyo para realizar mi tesis así como a Vicente, Leonardo, Toño mis amigos que laboran ahí... a Claudia y Eva por su amistad...a Carlos Alberto por su apoyo y amistad.

Al Doctor Enrique Martínez por su disposición y apoyo, así como su entusiasmo, para desarrollar esta tesis.

A la comunidad de la dona (Quique, Alvaro, Ferni, Georgie, Daniel, Dulce, Chuy, Mickey, Jibus, Pablo esponja...y Farid...tambien a Hansel), entre quienes lo he pasado tan bien (desde el gavetazo del georgie y el ferni, pasando por todas las quemadas, hasta hoy), y quienes son un grupo de amigos como no he encontrado otro.

A Ella, sin quien no podría haber vivido las experiencias que necesitaba para crecer, y sin quien no lo hubiera pasado tan bien aquí, pero para que entiendan parte de lo que significa para mi le dedico "los ensueños".

A la Facultad de Química.

A la UNAM, mi gran escuela desde hace casi nueve años...

MIS COMPAÑEROS DE LA FACULTAD DE QUIMICA

2000 HANSEL RIVERA | DON AGUSTIN | ENRIQUE SANCHEZ
SALVADOR

FERNANDO RAMOS (FERNI) | DANIEL RAMIREZ (DANY)
JORGE CRUZ M. (GEORGIE) | ALVARO G. SANCHEZ | DULCE GALLEGOS
MA. DE JESUS BARRIGA (CHUY) | OSCAR ESPINOZA | LUIS E.
BARRIENTOS FARID MORALES M. | JOEL ESTRADA (JEBUS) | DENIRIO
MIGUEL LOPEZ VIEYRA (MICKEY NAVAJAS)
PABLO TELLEZ A. (PABLITO ESPONJA) | REINA

2001 KAREN GOMEZ | SANTIAGO | ARTURO
J. P. ALBURO | G. ZAVALA | L. R. PALOMERA | OLGA L. CANDELA
VICENTE GARCIA ROLDAN | ERIKA VAZQUES
EVANGELINA GUZMAN | CLAUDIA A. ZUÑIGA | SAUL | LUCERO

DANIEL MORENO | DARIO **2002** VERONICA LUNA
SANDRA I. | JORGE RAMIREZ R.
FRANCISCO ESPARZA HERRADA
BARBARA M. BETANCOURT | GUILLERMO SALAS
ARMANDO GARCÍA DÍAZ (TIN TAN) | ENRIQUE SOSA
ZORAIDA GARCIA LAGUNAS
HUMBERTO CABRERA | SERGIO GALICIA | JOSE GADY | ULISES
ANDRADE
GIOVANNI RIOS | ABRAHAM VENTURA (EL LUCAS)

2003 JUDITH BARQUIN | LEONARDO TORRES | JAVIER MARTINEZ
VICTOR LOPEZ LARA | JOSE CARLOS HIRIART (EL ROJO)
CHRISTIAN CANTO | VANESA FAJARDO
LUCIANO JUAREZ | MAURO C. MOLINA
CARLOS ALBERTO GONZALES RODRIGUEZ (MACLA)

2004 ABEL ESLAVA HERNANDEZ
S. LOPEZ GAYTAN | LUCIA | RICARDO OROZCO
LUISA PAREDES ALANIS | ATAHUALPA | EDGAR ONOFRE
ANTONIO OLVERA | HUGO NAVA | HECTOR V. | ALEJANDRA

MARCELA C. QUEVEDO **2005** ENRIQUE MARTINEZ
ANGELES CASALES

LOS ENSUEÑOS

Mar adentro, mar adentro,
y en la ingravidez del fondo
donde se cumplen los sueños
se juntan dos voluntades
para cumplir un deseo;

Un beso enciende la vida
con un relámpago y un trueno,
y en una metamorfosis
mi cuerpo no era ya mi cuerpo
era como penetrar al centro del universo;

El abrazo más pueril
y el más puro de los besos
hasta vernos reducidos
en un único deseo:

Tu mirada y mi mirada
como un eco repitiendo sin palabras
mas adentro, mas adentro
hasta el mas allá del todo
por la sangre y por los huesos.

Pero me despierto siempre
y siempre quiero estar muerto,
para seguir con mi boca
enredada en tus cabellos.

Ramón Sampedro

INDICE

Resumen.	1
Introducción.	2
CAPÍTULO 1: ACEROS INOXIDABLES.	4
1.1 Generalidades.	4
1.2 Diagramas de fases y constituyentes de los aceros inoxidables.	6
1.2.1 Aleaciones Hierro-Cromo.	8
1.2.2 Fase Sigma y fase Chi.	10
1.3 Adiciones Especiales a los Aceros Inoxidables.	12
Influencia del Níquel.	12
Influencia del Manganeso.	13
Influencia del Silicio.	13
Influencia del Molibdeno.	14
Influencia del Tungsteno.	14
Influencia del Aluminio.	14
Influencia del Nitrógeno.	14
Influencia del Cobre.	14
Influencia del Titanio y Niobio.	15
Influencia del Vanadio.	15
Influencia del Boro.	15
Influencia del Fósforo, Azufre, Selenio, Bismuto y Plomo.	15
1.4 Tipos de Aceros Inoxidables.	16
1.4.1 Estabilidad de la Austenita.	18
1.4.2 Precipitación de carburos en los aceros inoxidables austeníticos.	18
1.4.3 Otros Carburos.	21
CAPÍTULO 2: CORROSIÓN.	22
2.1 Generalidades.	22
2.2 Teoría Electroquímica.	22
2.3 Pasividad.	25
2.3.1 Pasividad de los aceros inoxidables.	27

2.4	Formas de Corrosión en los Aceros Inoxidables Austeníticos.	29
2.4.1	Corrosión por Picaduras.	29
	Métodos de prevención.	30
2.4.2	Corrosión por hendiduras (Crevice).	31
	Mecanismos.	31
2.4.3	Corrosión Intergranular.	33
	Segregación de Impurezas.	35
	Medios Empleados para Prevenir la Corrosión Intergranular.	37
2.4.4	Corrosión Bajo Esfuerzo.	38
	Formas de propagación de la Grieta.	39
	Remedios Contra la Corrosión Bajo Esfuerzo.	41
2.4.5	Corrosión por Fatiga.	41
2.4.6	Corrosión-Cavitación.	42
	CAPÍTULO 3: SENSIBILIZACIÓN.	43
3.1	Generalidades.	43
3.2	El Problema de la Sensibilización.	44
3.3	Empobrecimiento de cromo.	45
3.4	Factores que influyen en la cinética de la precipitación de los carburos.	48
	CAPÍTULO 4: ENSAYOS ESPECIFICOS DE LA CORROSION INTERGRANULAR.	54
4.1	Ataque electrolítico por ácido oxálico (ASTM A-262 Práctica A).	54
4.2	Prueba del ácido sulfúrico–sulfato férrico (ASTM 262-A Práctica B).	55
4.3	Prueba del ácido nítrico hirviente (ASTM A-262 Práctica C).	55
4.4	Prueba del ácido nítrico–ácido fluorhídrico (ASTM A-262 Práctica D).	56
4.5	Prueba del sulfato cúprico-ácido sulfúrico (ASTM A-262 Práctica E).	56
4.6	Procedimientos Potenciodinámicos.	56
4.6.1	Reactivación Electroquímica Potenciocinética de Lazo Simple (EPR-SL).	57
4.6.2	Reactivación Electroquímica Potenciocinética de Lazo Doble (EPR-DL).	59
	CAPÍTULO 5: DESARROLLO EXPERIMENTAL.	61

CAPÍTULO 6: RESULTADOS.	64
Fotografías de las muestras de acero con diferente tamaño de grano antes de tratamiento.	64
Fotografías de las muestras de acero después del tratamiento.	68
Curvas representativas de cada muestra tratada para la prueba EPR-DL.	69
Tabla 1 de resultados de las muestras tratadas para la prueba EPR-DL.	73
Curvas Tamaño de grano vs. EPR-DOS (Ir/Ia).	74
Relación Número de granos por pulgada cuadrada (a 100 aumentos) para cada tamaño de grano de acuerdo a la ASTM.	75
Resultados para la densidad del límite de grano y límite de macla obtenidos para cada tamaño de grano.	76
Resultados para la prueba de dureza Rockwell B.	77
Perfil de empobrecimiento de cromo teórico para el acero inoxidable 304.	78
CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	79
Crecimiento de grano.	79
Comportamiento del DOS vs. Tamaño de grano.	80
Presencia de maclas.	80
Número de granos vs. DOS.	80
Límite de grano vs. Tamaño de grano.	81
Tendencia DOS vs. Tamaño de grano.	81
Perfil Teórico de Empobrecimiento de Cromo.	82
Limitantes.	83
Observaciones de este trabajo.	84
Empleo del tamaño de grano del material.	86
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES.	87
RECOMENDACIONES.	88
BIBLIOGRAFÍA.	89

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto que presenta el tamaño de grano sobre el grado de sensibilización de un acero inoxidable AISI 304. Asimismo se obtiene la correlación: grado de sensibilización (DOS, por sus siglas en inglés) vs. tamaño de grano del acero. Los resultados muestran que existe una relación inversamente proporcional (tipo exponencial) entre el tamaño de grano y el grado de sensibilización. Es decir, al aumentar el tamaño se reduce el grado de sensibilización.

Se utilizó una lámina de acero inoxidable 304 recocido para realizar las diferentes pruebas. Dado que es un material bien conocido, solo se toma la caracterización dada por el fabricante, evitando la necesidad de determinar la composición del acero mediante análisis químicos.

La lámina acero inoxidable 304 recocido se somete a ciclos de calentamiento y enfriamiento a una temperatura de 1065°C en un horno mufla durante intervalos de 8 minutos y posteriormente se enfría en agua para generar los diversos tamaños de grano, después de cada ciclo se toma una muestra de la lámina. Se fotografía la microestructura que presenta cada una de las muestras y se mide el tamaño de grano. Cada una de las muestras se somete a un tratamiento de sensibilización a 675°C durante 1 hora, y se enfría en agua. Se le da un acabado superficial a lija 600 a cada muestra y se evalúa el DOS (I_r/I_a) de cada muestra mediante la técnica de reactivación electroquímica potencinética de doble lazo (EPR-DL, por sus siglas en inglés).

Los resultados de DOS obtenidos se relacionan con el tamaño de grano correspondiente para cada muestra evaluada.

INTRODUCCIÓN

El mundo está hambriento de energía (mucha y –hasta ahora- barata) por lo que ha concentrado sus necesidades energéticas en los combustibles fósiles: carbón, petróleo, gas natural, etc. Sin embargo, el uso del carbono como principal fuente de energía ha tenido un alto costo, no solo económico, sino también ambiental, cultural y humano. Tal vez al año haya miles de ejemplos para estos, derrames petroleros, incendios en pozos, colapsos en minas, explosiones de gas, etc. Para la mayoría de nosotros estos eventos permanecían relegados a la última de nuestras preocupaciones hasta el pasado 19/02/06, cuando nos dimos cuenta que el precio a pagar por un combustible barato es muy alto en cuestión de vidas humanas, alguien afirmó que a los mineros de carbón de Coahuila “la modernidad simplemente les pasó por encima”.

En las próximas décadas el mundo alcanzará la máxima producción de petróleo y será el momento en que se haya consumido la mitad de las reservas probadas. Esta situación: no más petróleo barato (un escenario propicio para nuevos conflictos) ha planteado que la solución energética no se base en tener un rey de la energía –como lo ha sido hasta ahora el petróleo y el carbón- sino tener un conjunto de fuentes alternativas de energía sustentables, y renovables de ahora en adelante, entre cuyos miembros aún se encontrará la energía nuclear.

Hasta hace algunas décadas la energía nuclear parecía tener suficientes limitantes para estancarse: los costos de producción, junto con la opinión pública sobre el manejo de desechos y el temor sobre la posibilidad de accidentes inexcusables. Sin embargo, el entusiasmo con el que surgió esta reviviendo alrededor del mundo, su atractivo es claro: energía abundante y sin emisiones de CO₂. Hoy en día, cerca del 16% de la electricidad requerida alrededor del mundo es generada por 440 plantas nucleares. Solo una opera en México desde 1990, es la central núcleo eléctrica de Laguna Verde con una capacidad efectiva de 1,365 MW, y la cual contribuyó en año 2005 en un 5.01% de la energía generada en el país por la CFE.

Entre los elementos clave para la producción de energía nuclear está el reactor de agua hirviente (BWR). Las elevadas temperaturas, la presencia de un medio húmedo, y la

existencia de fuerzas tensiles que predominan en los reactores de agua hirviente, como los dos con que cuenta la Central Laguna Verde (BWR-5), exigen la presencia de materiales que manifiesten un buen comportamiento ante estas condiciones; como lo es el acero inoxidable austenítico tipo 304.

Los aceros inoxidables austeníticos son el mayor material de construcción en la mayoría de los reactores nucleares enfriados con agua. Se emplean de manera extensa en contacto con el refrigerante primario, en tuberías, válvulas, bombas, equipo de soporte, intercambiadores de calor, etc. Desafortunadamente, como la mayoría de los sistemas metálicos que forman películas pasivas para la resistencia a la corrosión, los aceros inoxidables son susceptibles al ataque localizado bajo ciertas condiciones ambientales.

Históricamente⁴⁹, los aceros inoxidables estabilizados con niobio (tipo 347) se emplearon en los primeros reactores debido a su resistencia al ataque intergranular provocado por fuertes agentes químicos que pueden ser encontrados durante la fabricación. Para la fabricación de reactores posteriores, cuando empezaron a surgir plantas nucleares comerciales, se empleó el acero inoxidable tipo 304 (no estabilizado) debido a cuestiones económicas, y en el interés de los procesos de soldadura. Los primeros estudios revelaron que los aceros inoxidables sensibilizados se desempeñaban bien en agua a alta temperatura. Sin embargo, hacia 1967, se reportó la presencia de corrosión bajo esfuerzos (SCC) junto a pequeñas tuberías en un reactor BWR que había estado en operación 5-7 años. Este deterioro, manifestado en la zona afectada por el calor (HAZ) de la soldadura, se atribuyó al fenómeno conocido como sensibilización, causado por el calentamiento del material en el intervalo de temperaturas comprendido entre los 450 y 850°C.

Considerando los costos relacionados al reemplazo o reparación de los componentes sujetos a corrosión intergranular (IGC) y también debido a la falta de producción durante estas operaciones, se encontró necesario obtener un conocimiento profundo de los mecanismos de la sensibilización de materiales estructurales, ya que la sensibilización es necesaria para que ocurra el fenómeno de IGSCC.

CAPÍTULO 1

ACEROS INOXIDABLES

1.1 GENERALIDADES.

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

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

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

Hasta 1892, Hadfield ²⁹ en Sheffield, Inglaterra, estudió las propiedades de ciertos aceros aleados con cromo, dando a conocer en sus escritos que el cromo mejoraba sensiblemente la resistencia a la corrosión. Pero no fue sino hasta el siglo XX cuando se reconoció el increíble potencial del cromo para reducir la corrosión en aleaciones de Fe. Tal vez una de las razones fundamentales de este atraso fue considerar al ácido sulfúrico como un indicador para medir el grado de resistencia a la corrosión del metal, ya que si éste no reaccionaba con el H_2SO_4 entonces se le consideraba como resistente a la corrosión y viceversa. Desafortunadamente la mayoría de los aceros inoxidables no se comportan bien en ambientes reductores semejantes a los del H_2SO_4 , y el cromo se clasificó como un mal elemento.

De 1904 a 1910, León Guillet y Portevin²⁹ realizaron en Francia numerosos estudios en aceros aleados con cromo y níquel, determinando microestructuras y tratamientos en muchos de ellos.

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

M. Harry Brearley, jefe de investigación de los laboratorios Thos y Firth-John Brown Ltda.; de Sheffield³⁰ que se dedicaban al estudio de materiales para la fabricación de fusiles y cañones para la marina inglesa, descubrió en 1913 los aceros inoxidables con 13% de cromo.

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

También en América, Elwood Haynes²⁹ que experimentaba en aquellos años el comportamiento de diversas aleaciones de cromo, cobalto y tungsteno, obtuvo con gran éxito las aleaciones llamadas Stellite, excelente para herramientas de corte.

Aunque su producción -tecnológicamente hablando- era muy complicada, a mediados de los años 1930's se produjeron casi todos los aceros inoxidables conocidos hoy en día. Elementos afines por el oxígeno como el cromo se perdían en el proceso, y la mínima cantidad de carbono que se podía obtener era de 0.20%³³. El problema se solucionó al comenzar a utilizar hornos eléctricos, y al adicionar cromo en forma de aleaciones (ferro-cromo).

El acero inoxidable no es una aleación única, es el nombre dado a un grupo de aleaciones, una clasificación de aceros especiales. Los aceros inoxidables son aquellas aleaciones ferrosas que incluyen en su composición elementos que resisten la corrosión de ciertos ambientes. Entre ellas están las aleaciones de hierro-cromo. El contenido necesario de cromo debe ser de al menos 9.9%²⁴ y además debe exhibir pasividad en ambientes oxidantes, ya que es importante considerar que algunos aceros contienen más del 12% de cromo, pero su alto contenido de carbono, y la adición de algunos otros

aleantes, evitan o previenen la formación de la delgadísima capa superficial de óxido insoluble en el medio corrosivo, capa responsable de la pasividad del material y de su característica de inoxidable.

1.2 DIAGRAMAS DE FASES Y CONSTITUYENTES DE LOS ACEROS INOXIDABLES.

Una aleación es una sustancia que tienen propiedades metálicas y está constituida por dos a más elementos químicos, de los cuales por lo menos uno es metal³².

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

Los diagramas de equilibrio o diagramas de fases, también conocidos con el nombre de diagramas constitucionales, pueden ser definidos como una representación gráfica de la relación entre temperatura y composición de un sistema de aleación³⁴.

Las aleaciones pueden ser homogéneas (uniformes) o mezclas³². En el primer caso constarán de una sola fase, y en el segundo serán una combinación de varias fases. Una fase está definida como una porción homogénea físicamente distinguible.

Estos diagramas representan condiciones de equilibrio, y aunque en la realidad éstas difícilmente se consiguen, los diagramas de fase no dejan de ser una herramienta útil para el metalurgista, ya que permiten predecir el comportamiento de la aleación bajo ciertas circunstancias, así como sus posibles tratamientos térmicos.

El hierro es un metal alotrópico, lo cual significa que puede existir en más de un tipo de estructura reticular, dependiendo de la temperatura.

Cuando el hierro solidifica a 1535°C, su estructura cristalográfica es BCC (cúbica centrada en el cuerpo) a este arreglo cristalino se le conoce como hierro delta (δ). Un posterior enfriamiento a 1400°C, provoca un cambio de fase y los átomos se acomodan por sí mismos en la forma llamada hierro gamma (γ) o austenita que es FCC (cúbica centrada en

las caras) y no magnética. Cuando la temperatura alcanza los 910°C, ocurre otro cambio de fase de hierro gama (γ) FCC, a hierro alfa (α) o ferrita BCC no magnético. Finalmente a 770°C, el hierro alfa se hace magnético sin cambio en la estructura reticular. Originalmente el hierro no magnético se conocía como hierro beta, hasta que ulteriores estudios con rayos X mostraron que no había cambio en la estructura reticular a 770°C. Se cree que esta transformación es causada por un cambio en la energía individual de cada átomo en la red cristalina³⁵.

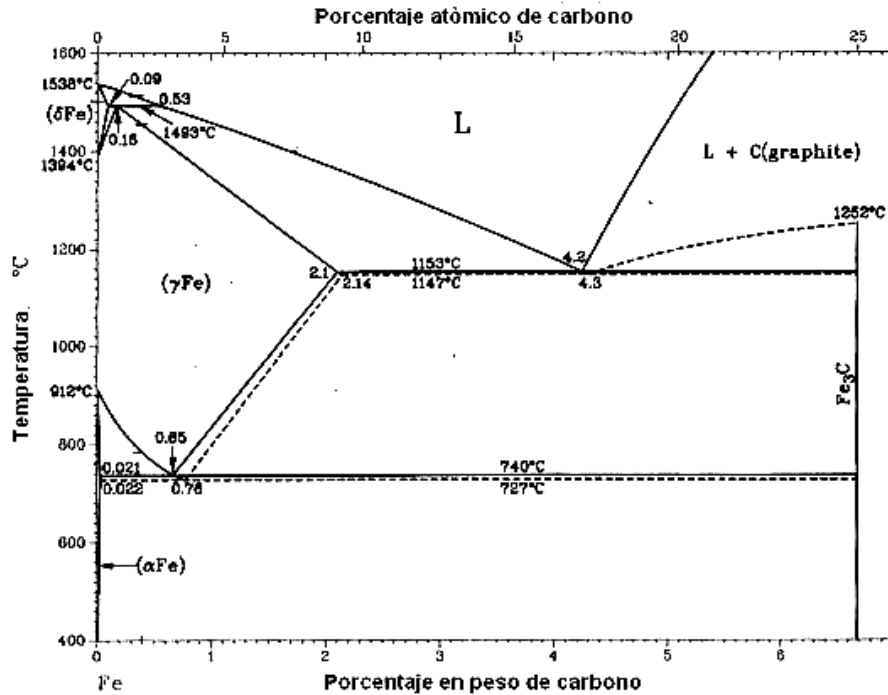
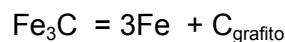


Figura 1.1 Diagrama de fases hierro-carbono.⁵¹

La porción de interés industrial del sistema Fe-C sólo cubre las composiciones menores al 6.67% de carbono (fig. 1.1), composición a la cual el hierro forma con este elemento un compuesto intermetálico conocido como cementita (Fe₃C).

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



Una vez que se ha formado la cementita, es muy estable y puede ser considerada para propósitos prácticos como una fase de equilibrio.

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

1.2.1 Aleaciones Hierro-Cromo.

Pequeñas adiciones de cromo causan contracción de la región austenítica (fig. 1.4); mientras que la región de ferrita incrementa su tamaño. Debido a este comportamiento el cromo es considerado como un elemento alfégeno o estabilizador de la ferrita.

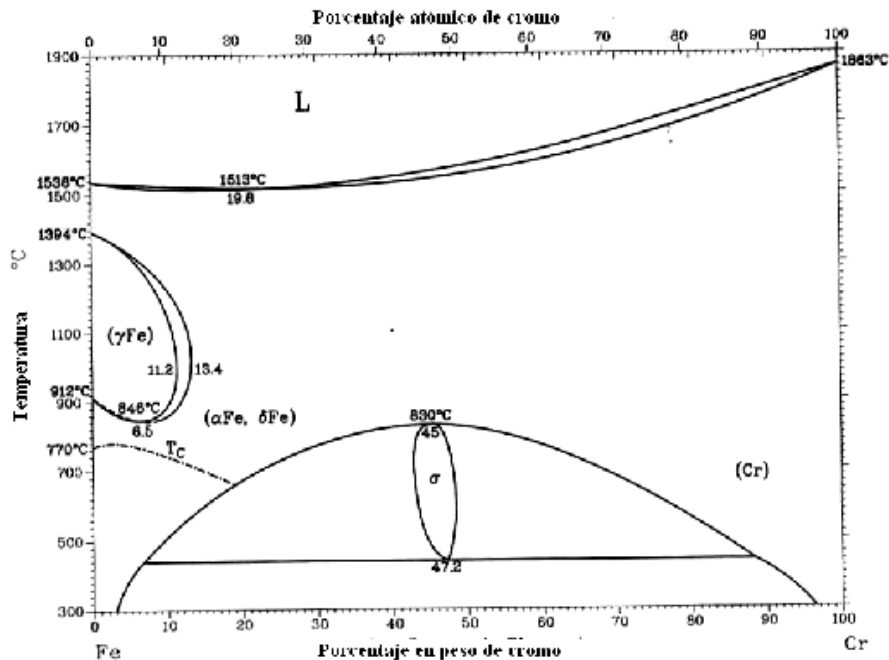


Figura 1.2 Diagrama de fases hierro-cromo.⁵¹

Las fases elementales derivadas de las formas alotrópicas del hierro puro, permanecen en el sistema binario de la aleación Fe-Cr (fig. 1.2). La línea punteada representa la transformación de hierro paramagnético (no magnético) a hierro ferromagnético (magnético); esta transformación recibe el nombre de Transformación de Curie (T_C). El grado de permeabilidad del hierro ferromagnético depende de la composición, mientras que el hierro paramagnético, exhibe una permeabilidad de 1.00.

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

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

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

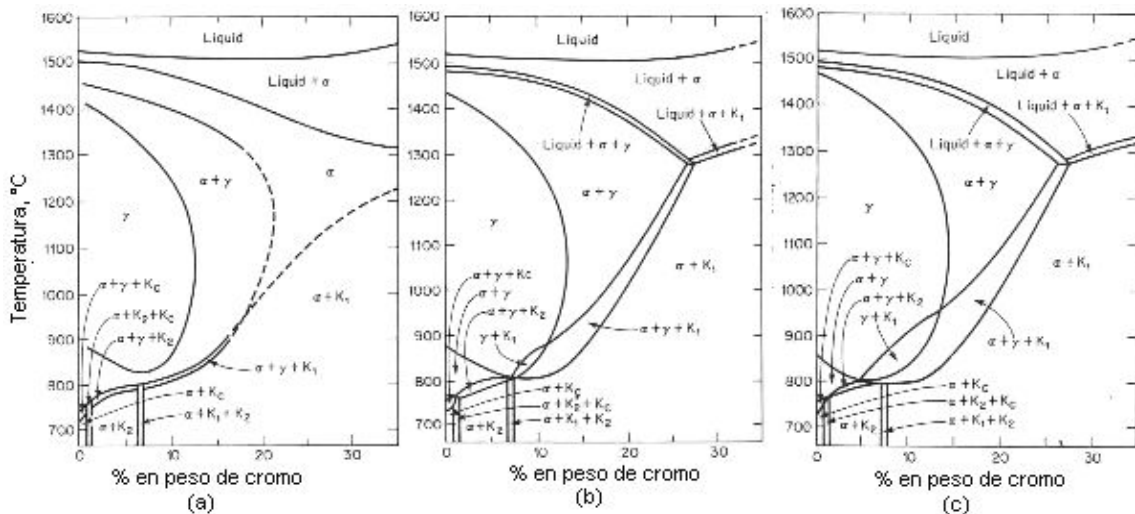
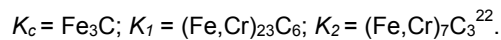


Figura 1.3 Sección transversal del diagrama Fe-Cr-C para (a), 0.05% C; (b), 0.10% C; (c), 0.20% C.



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

La fase alta desaparece en las aleaciones Fe-Cr con contenidos de carbono mayores o iguales a 0.1%. Las aleaciones Fe-Cr-C, con un porcentaje menor al 0.1% de carbono y mayor al 27% de cromo son ferríticas. Se puede deducir que el carbono es un elemento gamágeno, es decir, es un estabilizador de la fase gama o austenita.

El máximo incremento en la dureza se obtiene con el incremento en la cantidad de carbono disuelto en la austenita. Pero la habilidad de la austenita para disolver el carbono disminuye cuando el contenido de cromo se incrementa. Es bien sabido que la resistencia a la corrosión aumenta conforme el cromo se presente en forma de solución³⁵.

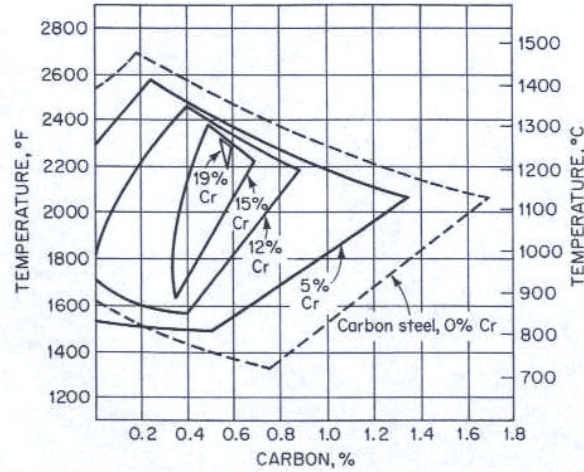


Figura 1.4 Efecto del contenido de cromo sobre el límite de solubilidad de carbono en austenita.²²

Un importante efecto de la adición de cromo es que aunque disminuye o impide la formación de austenita, tiene una fuerte tendencia a retenerla una vez que ésta se forma³⁰.

Los aceros inoxidables con altos porcentajes de cromo (ej. tipo 446), cuando son calentados entre las temperaturas de 426°C a 537°C (800°F a 1000°F), están sujetos a otro cambio estructural, conocido como "fragilización de los 850°F". esta fragilización es asociada con un marcado efecto de endurecimiento y pérdida de la ductilidad. Este efecto es reversible y pueden restaurarse las propiedades perdidas con tratamientos térmicos a altas temperaturas³⁵.

1.2.2 Fase Sigma y Fase Chi.

La fase sigma es un compuesto intermetálico de hierro y cromo encontrado en algunas ocasiones en aceros inoxidables. Este compuesto es producto de la transformación de ferrita después de que la aleación se ha mantenido durante un largo tiempo a temperaturas comprendidas entre los 600 y los 820°C. En la actualidad se sabe que también puede formarse directamente a partir de la austenita, pero entonces su formación es más lenta. En la austenita que contiene algunos islotes de ferrita, estos se transforman

en primer lugar, actuando como núcleos activos que continúan creciendo²⁴. La velocidad de formación depende de la temperatura (presentando un punto máximo) y del tamaño de grano³⁶.

Esta fase se caracteriza por la pérdida de ductilidad y resiliencia, precipitándose con mayor facilidad en las estructuras bifásicas. Su manifestación siempre se identifica por su estructura tetragonal (celda unitaria formada por 30 átomos)³⁵, y su comportamiento paramagnético³¹.

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

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

En las aleaciones Ni-Cr, la adición de alrededor de 3% de molibdeno provoca la formación de otras fases frágiles y duras, como la fase Chi, que es idéntica a sigma excepto la estructura cristalina, ya que ésta es BCC²⁴; Chi podría clasificarse como una fase intermedia de Sigma ya que aparece bajo las mismas condiciones que ésta³⁶. Se han determinado también la presencia de otros intermetálicos cuya lista completa sería la siguiente: Sigma, Chi, Eta, Rho, y Épsilon. Estas fases coexisten a 980°C, y entre 980 y 1200°C se disuelven sucesivamente; por debajo de los 980°C las fases Épsilon, Rho y Chi desaparecen, de manera que a 820°C sólo permanecen las fases Alfa, Gama, Sigma y Eta. Es necesario recordar que la aparición de estos compuestos se presenta después de tiempos de permanencia extremadamente largos.

Puesto que la presencia de Sigma se considera generalmente perjudicial, es importante considerar que calentándola por encima de su temperatura máxima de estabilidad se le puede disolver en la austenita y transformarla en ferrita delta. Mediante este tratamiento se pueden devolver las propiedades originales. Los aceros fragilizados por culpa de esta fase, también pueden recuperar gran parte de su ductilidad si son calentados durante periodos de 10 minutos a 1040°C, aunque a veces se requieren temperaturas de 1230°C que pueden provocar un crecimiento de grano excesivo, que altera las propiedades del material.

Cabe señalar que en algunas ocasiones se obtienen ventajas de la dureza de Sigma, ejemplo: un acero tipo 329, que necesita el incremento de dureza para resistir el desgaste cuando se le utiliza en válvulas para automóviles.

1.3 ADICIONES ESPECIALES A LOS ACEROS INOXIDABLES^{22, 24, 31, 35, 36}

Influencia del Níquel.

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

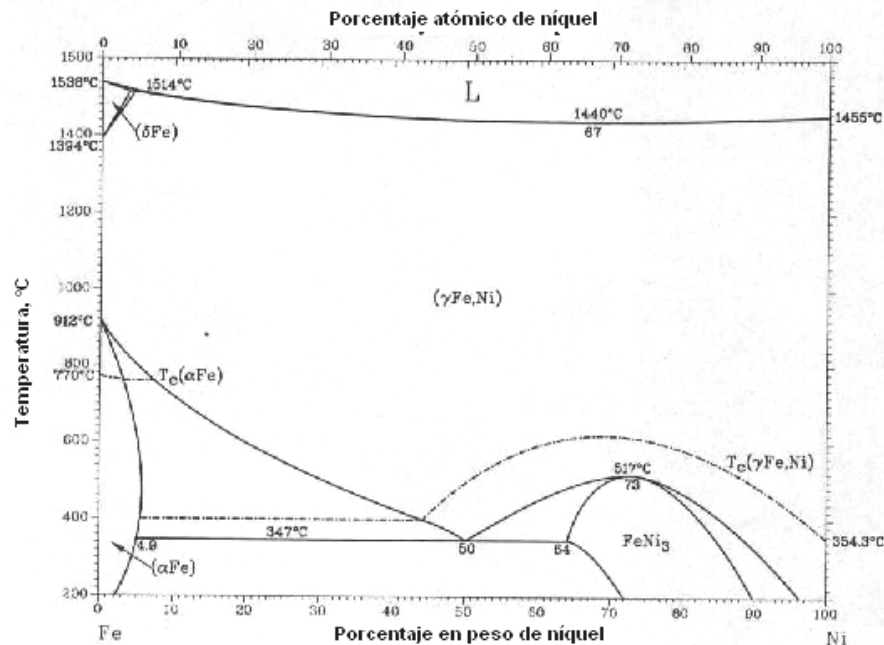


Figura 1.5 Diagrama de fases hierro-níquel.²²

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

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

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

Es importante hacer notar que el níquel además de favorecer la formación de la austenita, sirve indirectamente para que los aceros tengan gran ductilidad, tenacidad, resistencia a la deformación en caliente y gran resistencia a la corrosión. Decimos que tiene una acción indirecta, ya que el mejoramiento de las características es debido a la deformación de la red austenítica por el níquel presente en solución.

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

Influencia del Manganeso.

Este elemento favorece la formación de la austenita lo que hace aumentar su estabilidad. Se le considera gamágeno. Inhibe la fragilidad en caliente al formar el sulfuro de manganeso.

Influencia del Silicio.

Elemento alfégeno que favorece la formación de la ferrita y, por consiguiente la formación de Sigma. Aumenta la resistencia a la corrosión de los aceros austeníticos en ambientes semejantes a los del ácido sulfúrico o clorhídrico.

Influencia del Molibdeno.

Es un elemento alfégeno, aumenta la resistencia mecánica en caliente de los aceros austeníticos, favorece la pasividad y resistencia química en ambientes reductores y de iones cloruro. Aumenta la resistencia a la corrosión de los aceros ferríticos en ácidos orgánicos.

En aleaciones Cr-Ni-3Mo favorece la formación de la fase Sigma, así como la de Chi, cuya composición es $\text{Mo}_{10}\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}$.

Influencia del Tungsteno.

Favorece la formación de ferrita (alfégeno). Mejora las características mecánicas en frío y en caliente, pero no manifiesta gran influencia en la resistencia a la corrosión.

Influencia del Aluminio.

Mejora sensiblemente la resistencia a la corrosión en ambientes salinos. Favorece la formación de estructuras bifásicas ($\alpha + \gamma$). En un acero al níquel, el aluminio puede precipitar compuestos que den lugar a endurecimientos estructurales.

Influencia del Nitrógeno.

Es un efectivo austenitizador (gamágeno). La adición de nitrógeno mejora las propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Reduce ligeramente la tendencia a la corrosión por picaduras. Los efectos del nitrógeno están influenciados por la cantidad de carbono, níquel y cromo presentes.

Influencia del Cobre.

Este elemento favorece el endurecimiento secundario precipitación. En general mejora la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables y se le puede considerar como elemento gamágeno.

Influencia de Titanio y Niobio.

Promueve la formación de la ferrita. Al tener gran afección por el carbono forman carburos de titanio y niobio evitando la formación de carburos de cromo que harían perder la inoxidableidad del acero. Estos elementos pueden utilizarse para controlar el tamaño de grano en los aceros.

Influencia del Vanadio.

Este elemento se añade en ciertos aceros martensíticos de 12% de cromo, ya que estabiliza los carburos precipitados durante el endurecimiento secundario. Favorece la fase ferrítica aunque con muy poca potencia.

Influencia del Boro.

Adiciones de este elemento hacen que los aceros austeníticos con contenido de níquel inferior al 10% dejen de serlo, ahora bien, los aceros con 15% de níquel se mantienen austeníticos, aun con adiciones del 4% de boro. El aumento de boro en el acero disminuye su resiliencia. Para evitar la pérdida de inoxidableidad como consecuencia de la formación de boruros de cromo, es necesario aumentar el contenido de cromo.

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

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

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

La adición de bismuto también mejora la maquinabilidad del material, pero industrialmente el perfeccionamiento de esta adición no ha sido desarrollado, ya que el bismuto se volatiliza fácilmente perdiéndose el control del proceso. La adición de plomo en cantidades cercanas al 0.50% eleva las propiedades mecánicas de los aceros

inoxidables, pero desafortunadamente se le ha encontrado formando inclusiones primordialmente en los límites de grano, y por esta razón en algunas ocasiones su presencia es nociva para el trabajado en frío y en caliente.

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

1.4 TIPOS DE ACEROS INOXIDABLES^{22, 24, 30, 32,}

El Instituto Americano del Hierro y del Acero (AISI), adoptó la clasificación de estos aceros en base a 3 dígitos. El primero de ellos indica su composición, mientras que los dos últimos no tienen un significado específico.

200 --- Cr, Ni, Mn

300 --- Cr, Ni

400 --- >Cr

500 --- Cr<

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

Aceros Inoxidables Martensíticos. Son aquellos que contienen de 12 a 17% de cromo y de 0.1 a 0.5% de carbono, y que templándose pueden adquirir una gran dureza.

Aceros Inoxidables Ferríticos. Contienen de 16 a 30% de cromo, pero menos del 0.12% de carbono. Estos aceros no tienen punto de transformación, y por lo tanto no endurecen por temple. Además son sensibles al crecimiento de grano por calentamiento a alta temperatura, experimentando ciertas formas de fragilidad.

El tercer grupo corresponde a los Aceros Inoxidables Austeníticos, pero estos se analizarán más detalladamente, ya se ha mencionado, su excelente comportamiento a altas temperaturas los hace ser las aleaciones de mayor utilidad industrial.

Los Aceros Inoxidables Austeníticos tienen como base de su composición al cromo y al níquel, aunque pueden presentar pequeñas adiciones de otros elementos. Como ya se había señalado el níquel les permite conservar su estructura gama aun a temperatura ambiente, presentando una fase única que puede disolver en caliente grandes cantidades de carbono y conservarlo en sobresaturación en frío después de un enfriamiento brusco. La falta de punto de transformación hace que sean sensibles al crecimiento de grano a elevadas temperaturas.

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

Cuando la relación entre elementos alfégenos y gamágenos está situada en el límite, se evita aplicar tratamientos a elevadas temperaturas, ya que puede aparecer ferrita.

El punto de fusión de estos aceros cae en el rango 1400 a 1430°C. La densidad varía muy poco con respecto a los aceros al carbono, y se puede tomar un valor medio de 7.8. El coeficiente de conductividad térmica es bajísimo, y por ello el tiempo de permanencia a cierta temperatura durante un tratamiento deberá ser como mínimo el doble de los aceros al carbono.

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

1.4.1 Estabilidad de la Austenita.

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

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

Los aceros con austenita metaestable, son aquellos cuya estructura austenítica se transforma en martensita durante un trabajado en frío o deformación plástica²⁴. El acelerado aumento de la dureza después de un incremento en la cantidad de deformación, es señal inequívoca del crecimiento inestable de la austenita que se transforma en martensita. La transformación a martensita no solo se manifiesta con el endurecimiento del material, sino también con el aumento en su permeabilidad magnética.

Los factores que influyen sobre la transformación martensítica son numerosos. Además de la composición del acero y de su estructura inicial, los más importantes son el grado de deformación, la velocidad de deformación y la temperatura²⁴.

La transformación de la austenita a martensita después de un trabajado mecánico a temperatura ambiente, incrementa notablemente su resistencia a la tensión así como su límite elástico³⁷.

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

1.4.2 Precipitación de Carburos en los Aceros Inoxidables Austeníticos.

La estructura de los aceros inoxidables austeníticos después de un recocido de homogenización, presenta granos más o menos poligonales repartidos homogéneamente en toda la estructura. El carbono se mantiene sobresaturado en la austenita debido a la rapidez de enfriamiento. La permanencia de estos aceros en la zona de temperaturas

450–850°C provoca la precipitación de carbono en forma de carburos ricos en cromo. El principal cambio que se manifiesta después de esta exposición del material, es la susceptibilidad a la corrosión intergranular. Vinculada a la modificación de la estructura y a la alteración de las propiedades mecánicas.

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

Wolf²² afirma que la precipitación de carburos de cromo ocurre rápidamente en los límites de grano, después en los límites de macla, y finalmente en los propios granos. En los lugares donde la precipitación se hace con mayor dificultad la fuerza necesaria debe ser mayor ya que son sitios de menor energía. Lo mismo ocurre con los carburos, los de mayor energía libre de formación se forman primero, como en el caso de los de niobio o titanio que tienen mayor estabilidad que los de cromo.

La corrosión intergranular es la más sensible consecuencia de la precipitación pero el ataque propiamente dicho tiene un rezago con respecto a la iniciación de este fenómeno. La morfología del $M_{23}C_6$ es determinante en este tipo de corrosión.

Cabe señalar que la corrosión intergranular se presenta aún con la ausencia de carburos como sucede en la segregación de soluto en medios altamente oxidantes como los estudiados por Aust²².

A bajas temperaturas, alrededor de los 500°C, los carburos se manifiestan en el límite de grano como una laminilla delgada y continua (sheets). Cuando se llegan a temperaturas cercanas a los 700°C los carburos tienen formas dendríticas en la intersección de los límites de grano donde comienzan su engrosamiento; esta morfología introduce una gran sensibilidad a la corrosión intergranular. Esta forma dendrítica fina gradualmente se convierte en una estructura espesa y burda. A elevadas temperaturas los carburos se manifiestan en el límite de grano como partículas discretas con formas geométricas que dependen de la orientación del límite, del propio grano y de la temperatura²⁴.

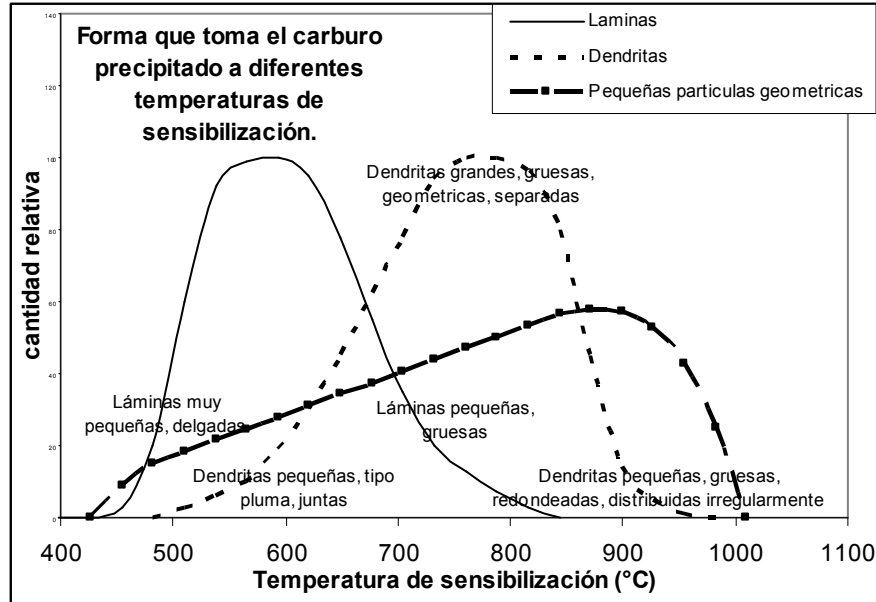


Figura 1.6 Forma del carburo precipitado a las diferentes temperaturas de sensibilización²².

Algunos resultados sugieren que el nitrógeno puede sustituir al carbono en el $M_{23}C_6$, aunque esta opinión no es muy generalizada, parece no ser una teoría descabellada²⁴.

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

Una medida para reducir la precipitación de carburos es reducir el contenido de carbono. Se pueden adicionar elementos tales como el titanio, que forma carburos más estables que el cromo, y evitan el empobrecimiento de éste en la matriz.

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

Si el tamaño de la pieza lo permite, se puede aplicar un tratamiento de disolución de carburos a 1100°C y enfriar rápidamente para evitar nuevamente su precipitación.

1.4.3 Otros Carburos.

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

Los MC usualmente precipitan intergranularmente, sin embargo, bajo ciertas condiciones puede ocurrir en el límite de grano; ejemplo, a temperaturas cercanas a los 1300°C los carburos precipitan en forma de dendritas permitiendo un tipo especial de corrosión conocida como “hoja de cuchillo”; generalmente este fenómeno aparece en las zonas adyacentes a la soldadura provocando grandes percances.

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

El carburo M_6C se puede encontrar en los aceros inoxidables austeníticos que contienen molibdeno o niobio, su precipitación es usualmente intergranular, y se manifiestan después de largos periodos de exposición (1500 h) a temperaturas muy cercanas a los 649°C . Hay evidencias que sugieren que el M_6C se forma a partir del $M_{23}C_6$ ²².

El M_7C_3 es un posible carburo en aleaciones Fe-Cr-C y Fe-Cr-Ni. Se presenta en materiales que tienen contenidos de carbono superiores a los estipulados por la AISI para aceros inoxidables austeníticos.

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

CAPÍTULO 2

CORROSIÓN

2.1 GENERALIDADES.

En 1941, F. Todt³⁹ definió la corrosión como el proceso mediante el cual el metal regresa a su estado estable o natural, en forma de sulfuros, óxidos u otras combinaciones. En nuestros días el concepto de corrosión va más allá de la formación de la herrumbre característica del hierro al oxidarse, o de la simple destrucción o deterioro del material, ya que existen claras evidencias de que aun sin la formación de los compuestos típicos de la corrosión existen alteraciones en las propiedades de algunos metales debido a su interacción con el medio.

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

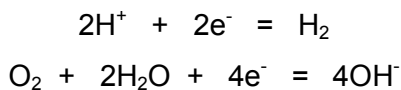
2.2 TEORÍA ELECTROQUÍMICA.

A finales de los años 1950's y principios de los 1960's, Ulick R. Evans³⁸ y sus colaboradores desarrollaron los fundamentos de la teoría electroquímica, que hasta la fecha ha sido la de mayor aceptación. Esta mantiene como fundamental la formación de un circuito eléctrico.

La heterogeneidad del material debido a su diferente distribución de fases microscópicas, su diversidad en composición y su distribución de esfuerzos, etc., permiten la creación de pequeñas pilas galvánicas constituidas por dos electrodos con diferentes características que están sumergidos en un electrolito cuya naturaleza depende del medio ambiente en el

que se produce el fenómeno, y que permite la conducción de la electricidad por migración de iones entre los electrodos.

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



La corrosión no es una propiedad intrínseca del material, pero si depende en gran medida de la composición del mismo. Su tendencia a corroerse puede ser medida a través de un electrodo estándar de referencia. Estos valores han sido tabulados para diferentes sistemas en la serie electromotriz (FEM), y nos permiten establecer un parámetro para saber si un proceso particular es termodinámicamente favorecido o no.

Cuando una reacción química sucede espontáneamente libera energía, esta puede ser empleada para realizar algún tipo de trabajo (Ej. Eléctrico). Si el cambio de energía libre de una reacción espontánea es igual al trabajo reversible total, entonces: $-dG = W$. En una reacción de corrosión el ánodo se disuelve a través de cantidades equivalentes a las generadas en el cátodo, asimismo ocurre el transporte de cargas debido a la diferencia de potencial existente entre las 2 intercaras. El transporte de cargas implica un trabajo eléctrico, el cual se define como la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial existente entre las 2 fases: $W_{\text{eléctrico}} = nF\Delta E$. Ya que no se obtiene otro tipo de trabajo de una reacción de corrosión, este trabajo se ha convertido en energía eléctrica al transportar cargas entre las 2 interfases, es decir, el cambio total de energía libre del sistema de corrosión es proporcional a la diferencia de potencial existente en el sistema²⁶.

Si el calculo de la energía libre de Gibbs, a partir de la relación matemática mostrada a continuación, es negativa, significa que el proceso ocurre espontáneamente, mientras que

si el resultado es positivo, las reacciones no ocurren a menos que se le dé energía adicional al sistema:

$$\Delta G = - nFE$$

en donde:

G = Energía Libre de Gibbs.

n = Número de electrones involucrados.

F = Constante de Faraday ^a.

E = Potencial de celda oxido-reducción.

Además de este parámetro, existen algunos factores metalúrgicos que afectan cada sistema, por ejemplo:

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

<p>(a) F, la constante de Faraday, es la cantidad de carga necesaria para depositar un equivalente químico de sustancia, es decir, representa la cantidad de carga de una mol de electrones, para términos prácticos $F = 96500 \text{ C/eq}$, en otras unidades $F = 96500 \text{ J/V-eq}$ o $F = 23060 \text{ cal/V-eq}$.</p>
--

2.3 PASIVIDAD.

Con la posible excepción del oro, todos los metales y aleaciones (incluso el platino) reaccionan con el ambiente y por lo tanto tienen presentes en sus superficies una delgada película protectora producto de la reacción, que en algunas ocasiones es porosa y no constituye por sí misma una barrera contra la corrosión. Sin embargo, existen metales capaces de formar una capa uniforme, compacta, delgada, bien adherida, y sobre todo insoluble a la acción del ambiente que lo rodea, constituyéndose entonces como un excelente medio de protección superficial. Esta película, generalmente un óxido, es responsable de que los materiales metálicos permanezcan metálicos y no regresen a su condición termodinámicamente estable de origen: los minerales de los cuales son producidos.

La pasividad es una condición de superficie que inhibe la acción electroquímica entre el metal y el medio circundante, es decir, el metal “no es atacado” por un medio que si es capaz de atacarlo. Al inicio la corrosión ocurre muy rápidamente, pero luego la velocidad de la reacción disminuye y en algunas ocasiones se detiene por completo sin que el ataque continúe hasta que varía la concentración o se eleva la temperatura del reactivo. El primer metal que se encontró que exhibía el fenómeno de pasividad fue el hierro. Tres científicos del siglo XVIII²¹, el ruso Lomonosov en 1738, el alemán Wenzel en 1782, y el inglés Keir en 1790; observaron que una superficie de hierro altamente reactiva se volvía no reactiva (pasiva) después de sumergirse en ácido nítrico concentrado.

En el siglo XIX^{21, 38}, continuando los trabajos en esta área se encontraban Keir, Faraday, y Schönbein, investigadores que se interesaron en el fenómeno ocurrido en el hierro o el acero sumergidos en ácido nítrico concentrado. En 1836, Schönbein²¹ propuso que al hierro en esta condición se le llamara “pasivo”, y aceptándose con agrado este calificativo, aún en nuestros días se utiliza para reconocer este comportamiento.

Existen trabajos que datan del año 1950²⁴, en los que se reporta la cuantificación de la porosidad de distintas capas de recubrimientos; en ellos se afirma que la capa de óxido que recubre la superficie metálica sólo es capaz de proteger a un metal cuando su porosidad importa menos del 0.01% de su superficie total.

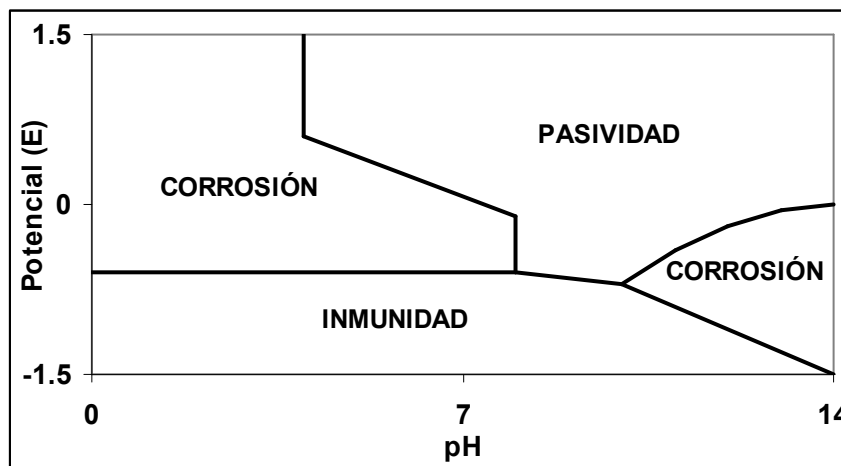
El paso de la condición activa a pasiva de un metal se puede detectar eléctricamente, cuando se mantienen un potencial constante, la corriente cae bruscamente indicándonos la formación de la capa pasiva. Mientras que, si la corriente no sufre variaciones, la formación de la capa insoluble se manifiesta con un ascenso brusco en el potencial.

Es el rompimiento (destrucción de la pasividad) que conduce a la imposibilidad de los metales y las aleaciones a desempeñar sus funciones asignadas debido a los modos de falla de corrosión localizada tales como corrosión bajo esfuerzo, picado, corrosión fatiga, y otros. Su importancia para la tecnología de metales trasciende, sin embargo, la ingeniería y la ciencia de la corrosión, una de las principales razones por las que el silicio reemplazo al germanio en la tecnología de semiconductores es que el silicio forma una película pasiva efectiva y el germanio no.

Uhlig y Revie²¹ establecieron definiciones (básicamente cinéticas), que todavía se emplean, para dos tipos de pasividad:

Tipo 1: Un metal activo en la serie FEM (fuerza electromotriz) es pasivo cuando su comportamiento electroquímico se convierte en el de un metal noble de la serie FEM (baja rapidez de corrosión, potencial noble).

Tipo 2: Un metal es pasivo cuando exhibe una baja rapidez de corrosión mientras aun esta en un potencial activo (baja rapidez de corrosión, potencial activo).



Los aspectos termodinámicos proporcionan una guía para las condiciones bajo las cuales la pasivación es posible. La guía más útil que nos proporciona la ciencia de la corrosión es el diagrama (de equilibrio) potencial-pH, el diagrama de Pourbaix. Los tres dominios teóricos indican, sobre una base termodinámica, las condiciones de potencial-pH donde la

corrosión no es posible (inmunidad), donde se forma una película producto de la corrosión que provee protección contra la corrosión (pasivación), y donde se espera la corrosión (corrosión)²¹.

Los diagramas de Pourbaix pueden ser utilizados como una base para identificar las regiones activa, pasiva y traspasiva de las curvas de polarización. Una técnica en el control de la corrosión involucra llevar el potencial de la superficie del metal a un valor en la región pasiva. Esto puede hacerse de diversas formas:

1. Una corriente puede aplicarse por medio de un potencióstato. Este método para producir la pasividad se llama protección anódica.
2. Puede llevarse a cabo un tratamiento superficial sobre una aleación capaz de ser pasivada. Ej. Acero inoxidable en soluciones altamente oxidantes.
3. Puede emplearse una aleación o metal que forma una película pasiva espontáneamente.
4. Puede modificarse el ambiente para producir una superficie pasiva.

2.3.1 Pasividad de los aceros inoxidables.

La resistencia a la corrosión del acero inoxidable es debida a una película protectora pasiva de 20-40Å¹⁷ que consiste principalmente de Cr₂O₃. La estabilidad de la película pasiva formada sobre el acero inoxidable y su susceptibilidad al rompimiento depende de los parámetros de formación, llámeseles temperatura, potencial aplicado, pH, y composición de la solución (en especial el contenido de oxígeno)⁴⁷. La composición y espesor de la película pasiva dependen en esencia del potencial de anodización. Las películas pasivas formadas en medios neutro y ácidos consisten de una capa interna rica en óxido de cromo, Cr₂O₃, y una capa externa que contiene óxidos hidratados de Fe y Cr, cuyos estados de oxidación dependen del potencial de formación¹⁷.

La película de óxido formada en aire seco a alta temperatura, debido a operaciones de soldadura, tratamientos térmicos, etc., afecta la resistencia a la corrosión localizada¹⁷. La película de óxido formada por debajo de los 400°C no afecta la susceptibilidad al picado del acero inoxidable. Sin embargo, la película de óxido formada en aire seco entre 500 y 600°C reduce sustancialmente la resistencia al picado del acero inoxidable. Los aceros oxidados arriba de los 700°C son menos susceptibles al picado.

Temperatura de oxidación (°C)	Apariencia de la película de óxido	Espesor aproximado (Å)
400	Color brillante	
500	Amarillo	500
600	Violeta	
700	Violeta	
800	Azul oscuro	1500
900	Azul claro	
1000	Gris claro	
1100	Gris	2000

Tabla 2.1 Apariencia de los óxidos formados sobre SS304 a diferentes temperaturas en aire seco (ref. 17).

Para que un acero sea inoxidable es necesario que las circunstancias de composición, estado del material, y medio de ataque sean convenientes para que se forme esta capa de óxido protector. Un considerable número de autores concuerdan con que una presencia mínima del 12% de cromo^{2,6,12} es suficiente para formar esta capa de óxido y resistir la acción destructora de la atmósfera, o bien, la acción de agentes corrosivos débiles. Entre mayor sea la cantidad de cromo adicionada, mayor será la resistencia que presente el acero hasta llegar a un límite máximo²⁴.

El cromo en forma de carburos no mejora la resistencia a la corrosión del metal, por lo tanto, el acero deberá ser tratado térmicamente para inhibir la formación de estos precipitados y asegurar que el cromo se encuentre disuelto²⁴.

Sin la presencia de esta capa protectora el material simplemente reacciona química o electroquímicamente con el medio que lo rodea. En el ataque de tipo químico el material se disuelve en el líquido corrosivo hasta que se sature o simplemente el material se acabe, mientras que en el ataque electroquímico se forman pequeñas pilas galvánicas que permiten la oxidación del sólido²⁴.

Los aceros inoxidables no presentan este tipo de deterioro superficial debido a la resistencia generada por el recubrimiento perimetral de óxido. Sin embargo, se manifiestan otras formas de corrosión tan peligrosas y dañinas como la sufrida por materiales que no forman su óxido insoluble defensor²⁴.

2.4 FORMAS DE CORROSION EN LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS.

2.4.1 Corrosión por Picaduras.

En este tipo de corrosión aún no ha sido posible relacionar de una manera absoluta la aparición de las picaduras con una particularidad determinada de la estructura. Sin embargo, existen teorías que tratan de explicar este fenómeno, por ejemplo: en 1947, Hoar propuso que las picaduras eran provocadas por los cambios de pH en las zonas anódicas. Trabajos más recientes^{36,38} relacionan los fenómenos de la 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 alteración de la película pasiva. Esta explicación parece ser más convincente ya que hace una generalización del fenómeno.

Los ambientes oxidantes fortalecen la capa protectora, mientras que los reductores la destruyen y por lo tanto el acero se corroe. La capa pasiva puede formarse como resultado de una reacción con el medio, o como resultado del contacto con otro medio contenedor de oxígeno. Si la capa se destruye solo 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 en estas áreas es resultado directo del flujo de corriente entre la pequeña área anódica y la gran área catódica.

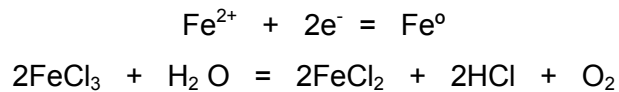
Las soluciones contenedoras de halógenos son los principales ambientes que provocan este tipo de daño; siendo los cloruros, los bromuros y los hipocloritos los más agresivos.

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 bajo las gotas de agua comienza a actuar como ánodo picándose o corroyéndose.

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

Cuando hay posibilidades de oxidación en la misma reacción, no es necesario considerar la presencia de 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 una disminución considerable en el peso, aunque los resultados sean catastróficos.

Métodos de Prevención.

Existen algunas sugerencias para tratar de evitar este fenómeno:

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

2.4.2 Corrosión por hendiduras (Crevice)²⁷.

La presencia de pequeñas aberturas estrechas o espacios (huecos) entre componentes metal-metal o no metal-metal pueden dar lugar a corrosión localizada en esos puntos. De manera similar hendiduras tales como fracturas, fisuras y otros defectos metalúrgicos pueden servir como sitios de inicio de la corrosión^b. La resistencia a la corrosión por hendiduras puede variar de un grupo de aleaciones a otro. Las aleaciones pasivas, particularmente aquellas en el grupo de los aceros inoxidable, son más propensas a la corrosión por hendiduras que aquellos materiales que presentan un comportamiento más activo. Otros sistemas de aleaciones tales como el aluminio y el titanio, pueden ser susceptibles a la corrosión por hendiduras. En el caso del aluminio, la ocurrencia de la corrosión por hendiduras dependerá de la pasividad de la aleación. En muchos casos, la corrosión generalizada puede presentarse antes de la corrosión por hendiduras. Las aleaciones de titanio son típicamente bastante resistentes, pero pueden ser susceptibles a la corrosión por hendiduras cuando se encuentran a elevadas temperaturas en ambientes ácidos que contienen cloruros.

En agua de mar, la corrosión localizada de cobre y sus aleaciones es diferente de aquella que se presenta en materiales de tipo inoxidable ya que el ataque ocurre fuera de la hendidura más que dentro de ella. En general, el ataque relacionado con la corrosión por hendiduras aumenta conforme la resistencia a la corrosión generalizada aumenta.

Mecanismos

Sin importar el material, una condición común a todos los tipos de corrosión por hendiduras es el desarrollo de ambientes localizados que pueden diferir en gran medida de ambiente general. En su forma más simple, la corrosión por hendiduras puede resultar del establecimiento de celdas diferenciales de oxígeno. Esto puede ocurrir cuando se consume el oxígeno en el electrolito contenido en la hendidura, mientras que la superficie externa a la hendidura tiene acceso inmediato al oxígeno volviéndose así una zona catódica con respecto al área de la hendidura. Por lo tanto, se forma una celda electrolítica en donde el potencial en el interior de la hendidura es más activo.

(b) La geometría es un factor de importancia en la iniciación de la corrosión localizada. Una picadura no puede iniciar hasta que una cavidad del tipo hendidura (crevice) se ha originado para permitir la acumulación de un ambiente localizado especial. En este sentido, el picado es una corrosión por hendiduras. Así pues, toda corrosión por hendiduras o bajo depósito inician por picaduras, la cual será metaestable si ocurre sobre una superficie libre, pero es estabilizada por la geometría de la hendidura o depósito superficial (ref 52).

La gran corriente del cátodo actúa sobre la pequeña área anódica resultando en un ataque localizado. Es decir, la reducción de oxígeno resultará en la disolución del metal dentro de la hendidura.

La liberación de iones metálicos, particularmente Cr^{3+} , en la hendidura produce una condición de acidificación como resultado de una serie de reacciones de hidrólisis (disminución del pH). A su vez para neutralizar el exceso de carga de los iones H^+ (los cuales evitan la pasivación y favorecen la disolución del metal), los iones Cl^- y OH^- migran y se concentran desde la solución principal. Si la concentración de ácido y cloruros se vuelve lo suficientemente agresiva para causar el rompimiento de la película pasiva, ocurre el inicio de la corrosión por hendiduras. El agua de mar, por ejemplo, tiene $\text{pH}=8$ y contiene alrededor de 0.5M Cl^- , mientras que la solución en la hendidura puede tener un pH de 1 o menos y puede contener 5 a 6 M Cl^- .

Para aceros inoxidables, varios factores afectan la iniciación y la propagación de la corrosión por hendiduras:

Geométricos

- Tipo de hendidura
 - metal-metal
 - no metal-metal
- Espesor de la hendidura
- Profundidad de la hendidura
- Relación área superficial exterior/interior

Ambientales

- Solución principal
 - contenido de O_2
 - pH
 - Nivel de cloruros
 - Temperatura
 - Agitación
- Transporte de masa y migración
- Difusión y convección
- Solución de la hendidura
- Influencias biológicas

Reacciones electroquímicas

- Disolución del metal
- Reducción de O₂
- Evolución de H₂

Metalúrgicos

- Composición de la aleación
- Características de la película pasiva

La forma que adoptara este tipo de corrosión es función de la susceptibilidad de la aleación y de la agresividad de la disolución; mientras que el grado de ataque dependerá de la geometría de la hendidura, de sus dimensiones y de factores puramente electroquímicos como es la diferencia de potencial establecida entre un metal y otro.

La corrosión por hendiduras, por ejemplo, puede ser encontrada en aleaciones de tipo inoxidable en algunas concentraciones de ácido sulfúrico. Aunque la pasividad de las superficies expuestas es mantenida disolviendo oxígeno en el ácido. La presencia de una hendidura excluye al oxígeno y la corrosión sigue en el estado activo.

La corrosión por hendiduras en un ambiente neutro que contiene cloruros es más compleja que el ejemplo anterior, sin embargo, comienza con la etapa de desoxigenación.

La corrosión por hendiduras de las aleaciones que contienen cobre se identifican frecuentemente como corrosión en celdas de concentración de iones metálicos (Cu²⁺), donde el área de la hendidura actúa como cátodo, mientras que la corrosión fuera de la hendidura (ánodo) progresa debido a que el ambiente principal contiene una concentración mucho menor de iones metálicos.

2.4.3 Corrosión Intergranular.

La corrosión intergranular es un fenómeno que se presenta en los aceros inoxidables austeníticos cuando estos han sido sometidos a temperaturas comprendidas en el intervalo de los 450 a 900°C. El ataque se manifiesta preferencialmente en los límites de grano de la austenita, afectando directamente la esencia misma del metal, sin que exista ninguna manifestación externa que delata 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 el material.

Una de las teorías más antiguas que trataron de explicar este fenómeno es mencionada por Fritz Todt en su libro *Corrosión y Protección*³⁹; esta teoría pertenece a G. Tammann (1932), y en ella se considera como causa fundamental de este tipo de corrosión, la presencia de impurezas y productos intermedios en el límite de grano, al que infieren un comportamiento electroquímico diferente al del resto del metal. Esta hipótesis carece de valor al encontrarse aleaciones con alta pureza que son susceptibles a este tipo de corrosión.

Durante los últimos 70 años la teoría más aceptada corresponde a la desarrollada por Bain, Aborn y Ruthenford, que en el año de 1933^{1,2,8,24}, propusieron que la sensibilización o susceptibilidad al ataque intergranular de materiales que han sido sometidos al rango de temperaturas 450 a 900°C es debido a la precipitación de carburos ricos en cromo en los límites de grano, con el consecuente empobrecimiento de cromo de las áreas adyacentes por debajo de los límites necesarios para la pasivación. Vermilyea e Inding demostraron la dependencia de la velocidad de corrosión con respecto al contenido de cromo, encontrando que la pasivación es difícil y a veces imposible en aleaciones que contengan menos del 12% de cromo. Las superficies inmediatas a los carburos no alcanzan esta concentración y por ello están propensas al ataque.

La precipitación ocurre en los límites de grano ya que son las zonas de más alta energía, por la existencia de un considerable desorden atómico.

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

Para formar un carburo de composición $Cr_{23}C_6$ es preciso contar con el 5% de carbono libre y el 95% de cromo. Exponer un acero inoxidable austenítico a este intervalo de temperaturas es suficiente para promover la difusión de Cr y la precipitación de carburos en un tiempo relativamente corto. Se ha encontrado que la temperatura que provoca la sensibilización máxima depende del tiempo de calentamiento, ejemplo: para un acero con 18%Cr, 8%Ni y 0.8%C la temperatura de 750°C durante algunos cuantos segundos a

minutos resulta ser muy peligrosa; mientras que si el tiempo de permanencia es de una hora, la temperatura va de 549 a 749°C; cuando se prolonga el calentamiento hasta 1000 horas, la zona de susceptibilidad se desplaza hacia el intervalo comprendido entre 500 y 650°C²⁴.

L. A. Charlot⁸ menciona que Tedmon mostró que el grado de sensibilización^c (DOS, por sus siglas en inglés) está fuertemente afectado por un contenido de cromo mínimo termodinámico, y menos afectado por la morfología del carburo.

Los carburos precipitados a lo largo del límite de grano crecen rápidamente, ya que el carbono se difunde desde la intercara de matriz de carburo y entra a engrosar el precipitado. Las partículas pueden formar estructuras continuas como una delgada película, dendrita o como alguna forma geométrica definida como por ejemplo esferas. 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 otro²⁴.

Se ha mostrado que el ataque intergranular ocurre preferencialmente en una sola cara en el límite de grano²⁴.

El desarrollo de una estructura sensibilizada depende de la composición del material y de su historia termomecánica³⁷.

Segregación de Impurezas

Trabajos como los de Briant y Adresen²⁴, 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 y/o la precipitación de una segunda fase en el límite de grano, pueden alterar las propiedades químicas y mecánicas del material⁴⁸. La distribución de los elementos de aleación y de las impurezas en el límite de grano, provocan que este se

(c) Aunque la sensibilización, es decir un tratamiento térmico, es la causa básica de la corrosión intergranular y la corrosión intergranular bajo esfuerzo, el término grado de sensibilización permanece como un término vagamente definido. De hecho, el grado de sensibilización ha sido definido hasta ahora en términos del resultado de una prueba de corrosión intergranular y no a priori (ref. 11).

comporte de manera diferente al resto del material, estableciéndose una celda electrolítica en la cual las uniones intergranulares actúan como ánodos corroyéndose rápidamente.

El fósforo es la segregación más importante en los aceros inoxidable austeníticos^{3, 4}. 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 encima del rango austenítico, y posteriormente enfriado suavemente todavía en este intervalo antes de ser enfriado en agua o antes de aplicarse algún otro tratamiento adicional, muchos de los precipitados se disuelven en la matriz; mientras que durante el enfriamiento lento los elementos segregan hacia los límites de grano y precipitan allí⁴². Esta precipitación tiene la acción de bajar la resiliencia del acero causando una fractura frágil, en general, en el límite de grano.

La presencia de carburos en los límites de grano posiblemente acentúa la acción de la fractura intergranular, ya que forman una efectiva barrera de deslizamiento que incrementa la concentración de impurezas⁴³.

En general, el proceso de fractura intergranular puede ser impedido por el refinamiento de grano⁴⁸.

La velocidad y la cantidad de impurezas segregadas dependen de la concentración total del sistema⁴⁸. Si se disminuye la presencia de Cr o Ni de un acero inoxidable, entonces se reduce la fragilización debida a la segregación de impurezas como Sb, Sn, P y As. Algunos resultados experimentales muestran que la segregación de cada elemento es afectado por los otros^{3,4,42,43}. Un ejemplo de un elemento que promueve la segregación por cosegregación es el níquel⁴⁸. Si disminuye la cantidad de níquel existe una clara reducción de segregación de impurezas; sin embargo, es necesario recordar que el Ni es un elemento estabilizador de la fase austenita. El cromo también promueve la segregación de impurezas pero a este no se le observa participando como una segregación⁴⁸.

Medios Empleados para Prevenir la Corrosión Intergranular.

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

Otro procedimiento es emplear elementos de aleación tal como titanio, niobio, y níquel; a los que se les conoce como elementos estabilizadores del acero. El titanio tiene mayor afinidad por el carbono que el cromo, por lo tanto la formación del carburo de titanio es termodinámicamente más favorable. Este compuesto se disuelve fácilmente en el hierro, pero cuando un acero austenítico es calentado en el rango de temperaturas críticas, enseguida comienzan a precipitarse carburos de titanio en vez de los de cromo, aunque también existen precipitados en los carburos de cromo, aunque sus niveles no son perjudiciales.

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

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

Para el caso del niobio la relación es la siguiente:

$$\text{Relación niobio / nitrógeno} = 6.64$$

Rosenber y Darr⁴¹ han determinado, tomando en cuenta los valores corregidos por nitrógeno, las cantidades necesarias para la estabilización del acero:

$$\frac{(Nb_corregido)\%}{(C-0.015)\%} \text{ y } \frac{(Ti_corregido)\%}{(C-0.015)\%}$$

La deformación en frío puede contribuir a la resistencia a la corrosión intergranular; 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 empobrecidas en cromo 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 disolución de carburos, llevando el metal a 1050°C para posteriormente enfriarlo en agua; de esta manera se logra la redisolución de los carburos precipitados, regenerándose las propiedades originales del material.

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

2.4.4 Corrosión Bajo Esfuerzo.

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

El esfuerzo no es necesario para que la corrosión ocurra; pero si es necesario que exista un medio agresivo para que, junto con el esfuerzo, la catástrofe ocurra en un tiempo mucho mas 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 puede generalizarse que los medios que provocan corrosión por picaduras obligadamente conducen al material a la corrosión bajo esfuerzo.

A pesar de que la explicación a este comportamiento resulta muy complicada, numerosas investigaciones han llegado a la conclusión de que el fenómeno es de origen

electroquímico y depende de la susceptibilidad local que se manifiesta en los cambios de potencial, dentro del mismo material.

La grieta propagada por la acción de los estados de esfuerzos es frenada cuando se encuentra con un límite de grano cuya orientación es desfavorable, una discontinuidad cristalina, una inclusión metálica, o bien, como consecuencia de la disminución de la fuerza por la misma propagación; pero por efecto de la corrosión se puede disolver parte del material sano ya que se expone (por acción del agrietamiento) al contacto directo con la solución. La grieta continua avanzando mas por la acción electroquímica que por el requerimiento mecánico.

Formas de propagación de la Grieta²⁴.

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

- a) Uno es la 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 constante del material, considerando que el esfuerzo mecánico sirve para concentrar el ataque en el extremo de la grieta.

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

- Como se sabe, los sitios de mayor reactividad son los límites de grano^{40,48}; y como se mencionó, el fenómeno de segregación de impurezas como el azufre, fósforo y nitrógeno se manifiesta bajo ciertas condiciones de temperatura, acumulándose como precipitados en los límites de grano, provocando diferencias de composición entre la matriz y las zonas del límite de esta; permitiéndose así la existencia de zonas con diferentes potenciales que establecen la formación de pilas galvanicas, 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 superficies segregadas en la solución, causando otro cambio drástico de

composición en el borde de la grieta, aumentando su susceptibilidad para corroerse⁴⁴.

- 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 mas altamente esforzadas, o de alta energía, actúan como ánodos con respecto a las áreas catódicas menos esforzadas⁴⁵.
- 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 esta siempre acompañada de una reducción catódica, en la cual es característico el desprendimiento de hidrógeno, que puede irse al borde de la grieta acumulándose y provocando un incremento en el esfuerzo de tensión⁴⁴, o bien, puede absorberse en el límite de grano o en las dislocaciones, y entonces genera también pilas locales por diferencia de concentración. Cabe señalar que aun en ausencia de un sistema de esfuerzos ténsiles, el hidrógeno induce un agrietamiento superficial en el material debido a la presión que ejerce en el mismo⁴¹.
- La martensita generada a partir de austenita inestable durante alguna deformación promueve también la formación de celdas electroquímicas, ya que esta se corroe mas rápido que la austenita, comportándose como ánodo.
- Los esfuerzos de tensión pueden provocar un rompimiento en la película protectora dejando al descubierto material sano que se corroerá fácilmente ya que el ataque se concentrara en el extremo de la grieta, y como la distancia entre átomos será mayor por efecto de la tensión, estos escaparan fácilmente de la red cristalina para integrarse a la solución en forma de ion.

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

Remedios Contra la Corrosión Bajo Esfuerzo.

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

- Si la disolución a emplear es clorada, se debe eliminar al máximo la cantidad de iones cloruro presentes.
- Eliminar los esfuerzos residuales provocados por algún tratamiento térmico, trabajado mecánico, aplicación de soldadura, etc. a través de un recocido de relevado de esfuerzos.
- Evitar crear esfuerzos externos con un correcto diseño del equipo y del proceso.
- Si las características del equipo no requieren de un rectificado, o un pulido mecánico es preferible evitarlos, ya que se provoca un estado superficial de tensión que puede favorecer la corrosión.

2.4.5 Corrosión por Fatiga.

A la acción simultanea de una solicitud mecánica variable y de un medio corrosivo, que puedan provocar la aparición de grietas las cuales conducen a la rotura prematura del metal se le llama corrosión por fatiga.

Autores como U. R. Evans³⁸ aseguran que los esfuerzos mecánicos variables evitan la formación de la película protectora de oxido 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 los 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 ciclos en un medio corrosivo particular.

2.4.6 Corrosión-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, en general, 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 del líquido.

CAPÍTULO 3

SENSIBILIZACIÓN

3.1 Generalidades.

La degradación de materiales cuando toma siglos es lamentable, pero cuando toma unos cuantos segundos para que suceda la convierte en una verdadera amenaza. Es por eso que se ha buscado retrasar en lo mas posible este proceso, de ahí la necesidad de estudiar a profundidad las cualidades de los materiales con los cuales construimos y de esta manera protegernos. Después de todo, que el viento soplé, la tierra se mueva o los océanos se eleven y desciendan son fenómenos con los cuales hemos evolucionado y los cuales han impulsado nuestras ideas hacia el mismo interior de los objetos y a estudiar su interacción con el medio que los rodea.

En este espacio es de nuestro interés el estudio de un fenómeno que afecta a uno de los materiales metálicos mas versátiles: la corrosión del acero inoxidable.

Se entiende por corrosión la interacción de un material con el medio que lo rodea, produciendo un consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. La característica fundamental de este fenómeno es que solo ocurre en presencia de un electrolito, ocasionando así regiones plenamente identificadas llamadas anódicas y catódicas. En la región anódica se presenta la reacción de oxidación en la cual los electrones son liberados dirigiéndose hacia regiones catódicas, es decir, en la región anódica se presenta la disolución del metal (corrosión) mientras que en la región catódica se presenta la inmunidad del metal. Sin embargo, la corrosión es un método natural de reciclado o bien de regresar un metal a su forma mas baja de energía.

Algunos metales, como por ejemplo el aluminio y el cromo (utilizado como aleante en el acero inoxidable), tienen tendencia a formar películas de óxidos relativamente estables en su superficie al estar en contacto con la atmósfera. Una vez formadas estas películas, se reduce considerablemente la velocidad de corrosión del metal en medios corrosivos.

El acero inoxidable es una de las aleaciones resistentes a la corrosión más versátiles para estructuras ingeniérriles. Sus aplicaciones cubren un amplio rango de temperaturas, de

criogénicas a elevadas, son empleados en varias industrias desde las de producción de energía, química, petroquímica, de procesamiento de alimentos, lechera, y las de manejo y procesamiento de desperdicios. En cada caso, la resistencia a la corrosión generalizada justifica su selección. Desafortunadamente, como la mayoría de los sistemas metálicos que forman películas pasivas para la resistencia a la corrosión, los aceros inoxidable son susceptibles al ataque localizado bajo ciertas condiciones ambientales, los medios más característicos en los que aparece el ataque son los de carácter ácido¹².

Las principales formas de ataque en el acero inoxidable son el picado, la corrosión intergranular (IGC), y la corrosión bajo esfuerzo (o corrosión asistida por esfuerzos o SCC). La sensibilización es con frecuencia responsable de estas últimas dos y puede tener influencia sobre la corrosión por picaduras⁹.

La corrosión intergranular bajo esfuerzo (IGSCC) requiere la combinación de una condición metalúrgica susceptible, esfuerzos de tensión y ambiente. La interacción metal/ambiente establece un potencial de oxidación. Las operaciones de soldadura, tratamientos térmicos, y/o servicio producen la condición metalúrgica susceptible, en este caso la sensibilización. Esta condición metalúrgica para el acero inoxidable 304 es caracterizada por la precipitación de Cr_{23}C_6 en los límites de grano acompañado del empobrecimiento local de cromo^{2,11,12}.

3.2 El Problema de la Sensibilización.

El fenómeno de sensibilización se refiere a la pérdida de resistencia a la corrosión intergranular, es decir, el material es “sensible” o susceptible a la corrosión intergranular.

Esto ocurre por el enfriamiento lento desde la temperatura de recocido de disolución (1000-1200°C) o sobre el calentamiento del acero en el intervalo de temperaturas de 600-750°C por algún tiempo. Este comportamiento contrasta con la excelente resistencia a la corrosión que el acero muestra si es rápidamente enfriado desde la temperatura de recocido⁴.

El significado ingenieril del fenómeno de sensibilización, es mejor ilustrado considerando los problemas de IGSCC encontrados en las tuberías de reactores de agua en ebullición

(BWR). El agrietamiento en los BWR se observó hace más de cuarenta años pero no fue considerado como un problema genérico hasta 10 años después. Una amplia variedad de sistemas de tubería han sido afectados incluyendo líneas de recirculación, eliminación de calor residual, condensador de aislamiento, y varillas de control de dirección. El gran número de tuberías exhibiendo grietas ha promovido el reemplazo del sistema de recirculación entero en algunas plantas⁹, cuyo costo puede llegar a ser de 3 a 5% de costo total de la planta¹⁵. Considerando los costos relacionados al reemplazo o reparación de los componentes sujetos a IGC y también debido a la falta de producción durante estas operaciones, se encontró necesario obtener un conocimiento profundo de los mecanismos de la sensibilización de materiales estructurales, ya que la sensibilización es necesaria para que ocurra el fenómeno de IGSCC⁵.

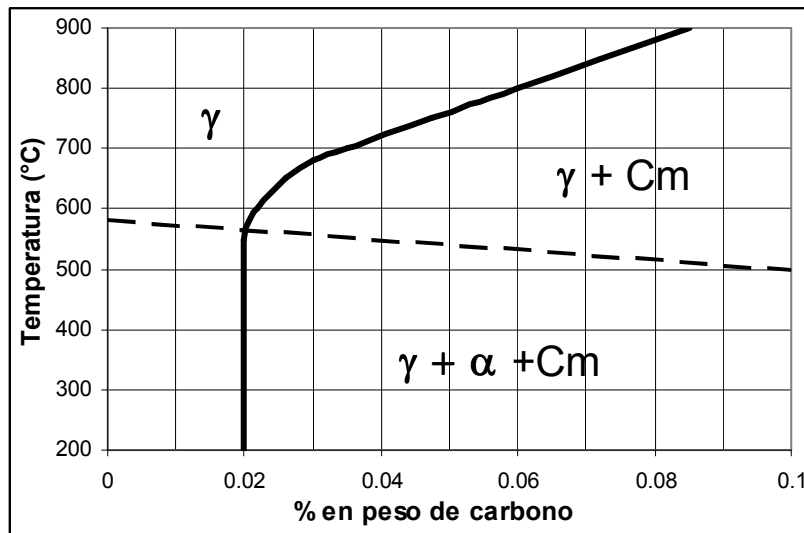


Figura 3.1 Diagrama de fases Fe-(18Cr-8Ni)-C.¹²

3.3 Empobrecimiento de cromo

De acuerdo con el diagrama de equilibrio temperatura vs % en peso de carbono para el acero inoxidable más común, conocido como 304 con un 18% de Cr y 8% en peso de Ni. A pesar de que se trata de un sistema cuaternario Fe-Cr-Ni-C, al fijar las composiciones en Cr y Ni, es posible observar las fases en equilibrio sobre un diagrama binario. Para una composición en carbono del 0.06%, habitual en estos materiales, durante el enfriamiento desde la fase líquida para la obtención de la aleación y hasta temperaturas por encima de los 800°C aparece un sólido monofásico constituido por fase γ cúbica centrada en las caras (austenita). Por debajo de esta temperatura, a partir de la fase γ original precipitan, según el diagrama de equilibrio, carburos metálicos (Cm). Por ser el carburo de cromo el

más estable respecto al de hierro o níquel, es este el que aparece en el seno de la fase γ . La precipitación es heterogénea y tiene lugar preferencialmente en zonas activas como los límites de grano o límites de macla.

El porcentaje de Cr en el carburo precipitado cuya estequiometría es Cr_{23}C_6 puede llegar al 94%, lo que supone un significativo empobrecimiento en cromo de la matriz γ inmediatamente adyacente al carburo precipitado. Estas zonas austeníticas pierden el carácter de la inoxidableidad al tener porcentajes de cromo inferiores al 12% (mínimo requerido para la pasivación)^{2,6,12}, siendo, las mismas por tanto susceptibles a la corrosión por construir la región anódica de las pilas activas-pasivas.

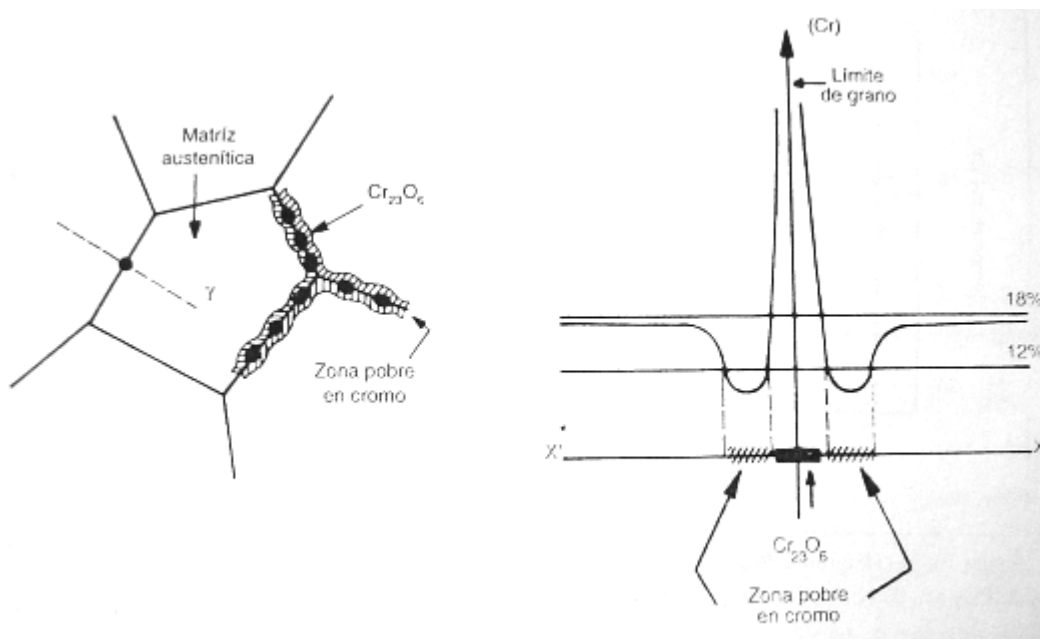


Figura 3.2 Esquema de la precipitación de carburos en el límite de grano de un acero inoxidable.¹²

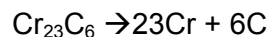
El fenómeno de sensibilización ha sido modelada fenomenológicamente y mecanísticamente. El modelo fenomenológico tuvo como pionero a Cihal^{3,4,9}, y esta basado en la normalización de los efectos de la matriz sobre la susceptibilidad a la IGC y la SCC. Sin embargo, esta limitado a predicciones cualitativas para propósitos comparativos de prueba a prueba. El modelo mecanístico comenzó con la propuesta de que el empobrecimiento de cromo explicaba el fenómeno de sensibilización⁹.

En 1933 Bain, Aborn y Ruthenford^{1,2,8} publicaron detalladas observaciones con respecto a la creciente susceptibilidad de los aceros inoxidables al ataque corrosivo intergranular

debido a tratamientos térmicos en la vecindad de 500 a 800°C. Bain postulo que el carbono, normalmente “retenido en solución sobresaturada a temperaturas ordinarias es rechazado en la forma de un carburo rico en cromo en los límites de grano a temperaturas intermedias. La formación de dicho carburo afecta el contenido de cromo del metal adyacente a la partícula de carburo, de tal manera que lo empobrece en cromo por debajo de la concentración normalmente requerida para la pasivación (12%)^{2,6,12}. Por lo tanto, se abre un camino vulnerable a través de los límites de grano dondequiera que ocurra la precipitación de carburos finos”. La explicación anterior es ampliamente aceptada como la causa principal de la sensibilización^{1,2,3,4,6,7,9,10,12} y es conocida como la teoría de sensibilización por empobrecimiento de cromo^{1,2}.

No es el único modelo de sensibilización. Existe la teoría del carburo noble, la cual atribuye el ataque en el límite de grano a un proceso electroquímico entre el carburo mas noble y el metal adyacente. también existe el modelo de segregación de soluto propuesto por Aust², el cual postula que una segunda fase continua en el límite de grano conduce al ataque intergranular¹. Estos otros dos mecanismos propuestos por diferentes autores complementan la teoría fundamental del empobrecimiento de cromo y permiten entender algunos de los fenómenos que se presentan¹².

Hacia 1971, la teoría del empobrecimiento de cromo fue expresada en un lenguaje termodinámico cuantitativo por Tedmon, Vermilyea y Rosolowski^{1,6,9}. Su aproximación, la cual era similar a la de Stawstrom y Hillert^{1,9}, asumía que la concentración local de cromo inmediatamente adyacente a una partícula de carburo podía ser calculada partir de la constante de equilibrio por la solubilidad del carburo de cromo en una matriz de austenita.



Mas adelante se asumió que la difusividad de carbono era mucho mas grande que la difusividad de cromo, y que la concentración local de carbono adyacente a la partícula de carburo era igual a la concentración de carbono en el seno de la matriz^{1,9}. La difusión de cromo se asumió como el mecanismo controlante en la formación del carburo^{1,9,12}.

Tedmon¹ estableció ecuaciones de difusión que permitieran calcular los perfiles de concentración de cromo como una función de la temperatura y el tiempo. A través de las consideraciones termodinámicas descritas, Él desarrollo relaciones entre la concentración local de cromo en equilibrio con el carburo de cromo y el contenido de carbono en la

matriz. Tedmon¹ notó que era posible formar carburos a altas temperaturas (700- 800°C) sin un empobrecimiento de cromo severo, pero que al recalentar a bajas temperaturas (500- 600°C) resultaba en una creciente susceptibilidad al ataque intergranular. En efecto, Tedmon separó la reacción de empobrecimiento de cromo de nucleación y difusión¹.

3.4 Factores que influyen en la cinética de la precipitación de los carburos.

El grado de corrosión depende fundamentalmente del tiempo previo de mantenimiento a la temperatura de sensibilización y de la composición del acero, principalmente el contenido de carbono, aunque otras variables, menos estudiadas, contribuyen también en algunos casos de forma significativa a establecer el nivel de sensibilización y, por tanto, del ataque posterior por corrosión para una determinada composición de la aleación y tratamiento térmico. Estas variables pueden dividirse en dos grupos.

El primero incluye aquellas que afectan la corrosión intergranular al cambiar la termodinámica y/o cinética de la formación de carburos en los límites de grano y el subsecuente empobrecimiento de cromo. Ejemplos de estas son el tamaño de grano, el grado de acritud, la presencia de martensita, la adición de elementos que alteran de manera significativa las actividades de cromo y carbono en la aleación, o la adición de elementos que se pueden segregar a los límites de grano y retardar la nucleación o crecimiento del carburo.

El segundo grupo contiene variables que cambian de manera independiente el comportamiento que presenta el material frente a la corrosión sin mecanismo microestructural^{3,4}.

Las adiciones de nitrógeno parecen retardar la nucleación y crecimiento de los carburos en los límites de grano. El molibdeno tiene un fuerte efecto benéfico al cambiar la respuesta electroquímica de la aleación tal que se requiere más empobrecimiento de cromo para causar la sensibilización (retarda la sensibilización y ayuda en la pasivación del acero³). El mecanismo por el cual el molibdeno cambia las características de pasivación del acero es independiente de la temperatura. La combinación de nitrógeno y molibdeno es particularmente efectiva para retardar la nucleación y crecimiento de los carburos; el molibdeno por sí solo no tiene este efecto. La rapidez de sensibilización es

muy dependiente de la cantidad de carbono en el acero. El fósforo puede tener dos efectos: uno, repele el nitrógeno de los límites de grano; dos, de manera independiente puede aumentar la susceptibilidad a la corrosión del acero^{3,4}.

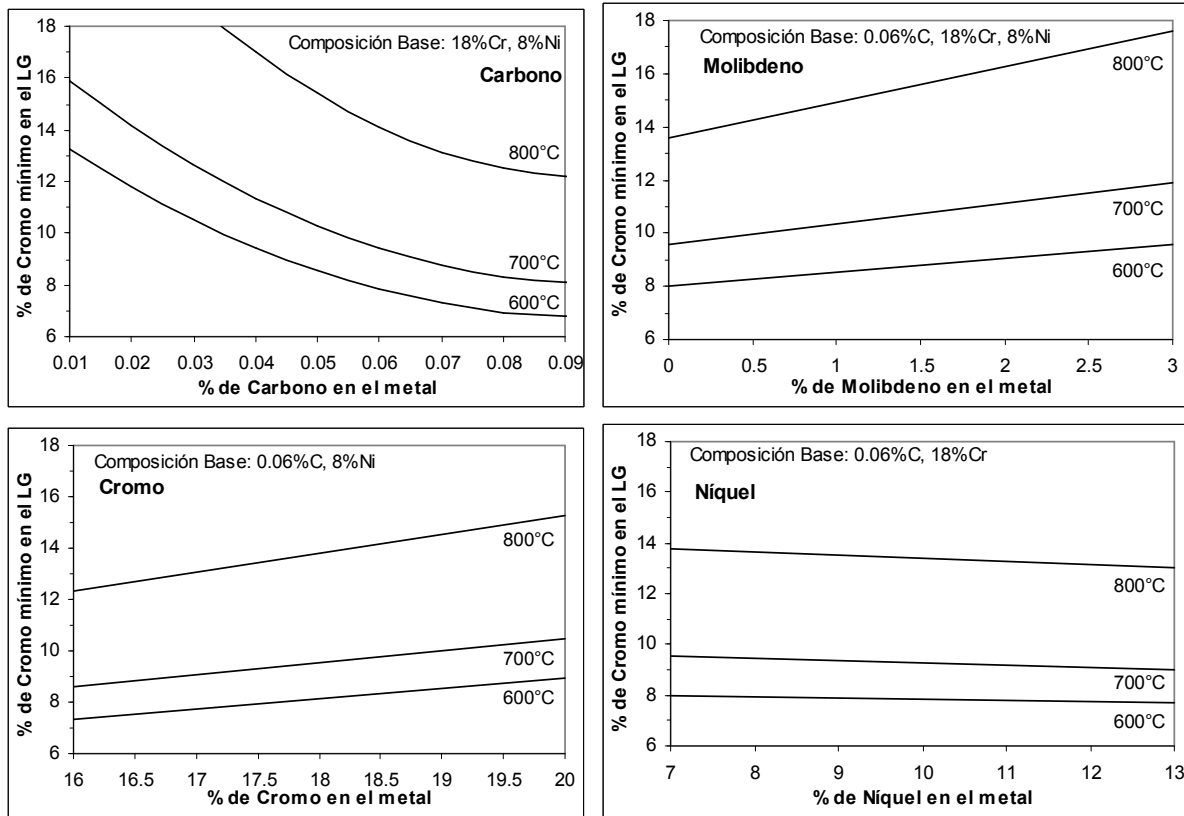


Figura 3.3 Efecto de la composición de carbono, molibdeno, cromo y níquel, sobre el porcentaje de cromo mínimo en el límite de grano (LG) de un acero inoxidable 304 a diferentes temperaturas.^{8,9}

Aunque varios elementos tienen influencia sobre el empobrecimiento de cromo, tal como el nitrógeno, molibdeno y manganeso^{3,4} el elemento que tiene la mayor influencia en la rapidez de la sensibilización del acero inoxidable AISI 304 es el carbono^{1,2,4,5,8,9,10,11,12} debido a que afecta la concentración de cromo en la intercara. Para mostrar como afecta el resto de los elementos a la actividad del cromo en la intercara se emplea el concepto de cromo efectivo (Cr_{eff})^{3,4} desarrollado por Cihal y expandido por Fullman:

$Cr_{eff} = \%Cr - 0.18 (\%Ni) - 100 (\%C) + 1.42 (\%Mo)$, sin embargo, el valor calculado de cromo efectivo no debe ser considerado como la verdadera composición de cromo en la intercara; solo debe considerarse que mientras más disminuye este valor la sensibilización ocurre más rápido.

La composición de cromo en la intercara fue calculada con mayor éxito considerando la constante de equilibrio para la reacción de descomposición del carburo de cromo. De acuerdo a los trabajos de Tedmon, Strawstrom, Hillert y Fullman^{1,8,9} para la reacción: $Cr_{23}C_6 \rightarrow 23Cr + 6C$, la concentración de cromo en equilibrio con el carburo de cromo en la intercara puede suponerse:

$$X_{Cr} = K^{-1/23} \gamma_{Cr}^{-1} (\gamma_C X_C)^{-6/23}$$

Donde: X_{Cr} , es la concentración de cromo en la intercara; X_C , es la concentración de carbono en el seno del grano; K es la constante de equilibrio; γ_{Cr} y γ_C , son los coeficientes de actividad de cromo y carbono respectivamente. El coeficiente de actividad del carbono se determina mediante la aproximación de Wagner, Natesan y Kassner simplificada⁹:

$$\gamma_C = -1.845 + \frac{5100}{T} + C \left(\frac{11}{92} - \frac{6330}{T} \right) - Ni \left(2.2 - \frac{7600}{T} \right) + Cr \left(24.4 - \frac{38400}{T} \right) - \left(Cr^2 - 96.8 - \frac{84800}{T} \right)$$

Para calcular el coeficiente de cromo S.M. Bruemmer propuso la relación⁹:

$$\gamma_{Cr} = 10.55 - 98.44 \left(\frac{T}{2000} \right) + 282.9 \left(\frac{T}{2000} \right)^2 - 242.8 \left(\frac{T}{2000} \right)^3$$

Sin embargo, los resultados obtenidos mediante estas relaciones han mostrado en algunos casos subestimar y en otros sobrestimar los valores de los datos experimentales del contenido de cromo en el límite de grano⁸. También, se han reportado curvas (calculadas a partir de las consideraciones anteriores) que relacionan el contenido de cromo mínimo en función del contenido de carbono para un acero con una composición idéntica al AISI 304^{8,9} (fig. 3.3), las cuales se ajustan muy bien a los datos reportados de mediciones del contenido de cromo en el límite de grano para aceros 304 y 316 obtenidos por microscopía electrónica analítica (AEM)⁴.

El estudio de la sensibilización comúnmente se realiza empleando diagramas de precipitación o diagramas TTS (tiempo-temperatura-sensibilización). La disminución del contenido de carbono en el acero desplaza la curva de inicio de la sensibilización hacia tiempos más largos, desplaza la curva de desensibilización o "healing" —el tiempo al cual la zona empobrecida empieza a recuperar cromo debido a la disminución significativa del contenido de carbono— hacia tiempos mas largos, y disminuye la máxima temperatura para la sensibilización⁵.

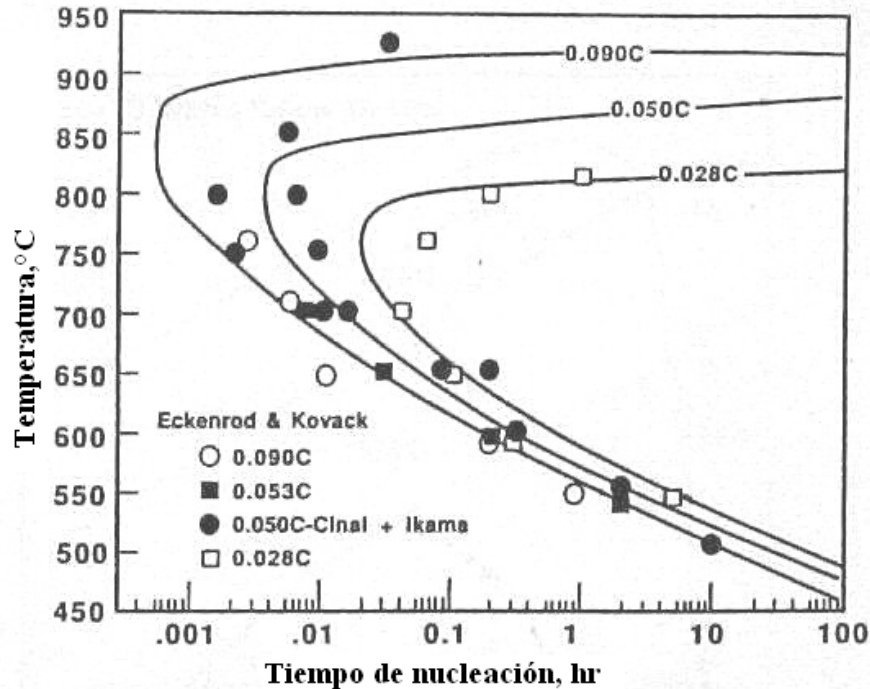


Figura 3.4 Diagramas TTS para acero inoxidable 304 con 0.09, 0.05 y 0.028 %C (ref. 9)

Ya que la sensibilización involucra la formación de zonas empobrecidas en cromo en los límites de grano, lógicamente debería ser estudiado en términos de los tres parámetros característicos de las zonas de empobrecimiento: cobertura (la proporción de la longitud del límite de grano cubierta por zonas empobrecidas), espesor y profundidad (la concentración mínima de cromo en la zona empobrecida)¹¹. Hay que señalar que conforme aumenta el espesor de la zona empobrecida, la ductilidad disminuye y el porcentaje de fractura intergranular aumenta¹⁰.

Desde el punto de vista termodinámico la precipitación del carburo de cromo se produce como consecuencia de la sobresaturación existente en el % de carbono en la matriz austenítica, ya que el % de equilibrio a temperaturas inferiores a los 600°C es aproximadamente un 0.02% y el acero inoxidable contiene entre 0.06 y 0.08% en peso. Así pues, el acero presenta una estructura metaestable constituida por una solución sólida sobresaturada de carbono en austenita.

Esta estructura evolucionará hacia el equilibrio mediante la precipitación de la fase estable (carburo) con reducción de energía libre del sistema. En este tránsito pueden distinguirse dos etapas: nucleación y crecimiento.

Nucleación: Heterogénea, preferentemente en los límites de grano y en menor grado en los límites de macla y determinados planos de deslizamiento. El factor controlante es el subenfriamiento, y la diferencia entre la concentración de equilibrio y la real a cada temperatura, aunque se requiere una temperatura mínima para el movimiento atómico. Experimentalmente se observa que es máxima alrededor de los 750°C. Dura un corto tiempo, durante esta etapa se forman conglomerados de carburo a lo largo de algunos límites de grano, el área adyacente a los precipitados se vuelve empobrecida en cromo y la aleación se vuelve susceptible a la IGSCC. Es importante señalar que mientras los carburos no nuclean a lo largo de los límites de grano, la aleación es susceptible a fractura transgranular. Una vez que la nucleación ocurra, la aleación se vuelve susceptible a fractura intergranular⁶.

Crecimiento: Durante esta etapa los conglomerados de carburos se vuelven mas grandes y la aleación se vuelve muy susceptible; depende del desplazamiento de átomos a través de la matriz de austenita esta ligado a la temperatura y la energía necesaria para el tránsito matriz austenita / núcleo de carburo. La velocidad de tránsito en la intercara se puede expresar como:

$$V = \frac{\Delta E_{\gamma\text{-carburo}}}{KT}$$

La energía necesaria para el tránsito a través de la intercara austenita-carburo ($E_{\gamma\text{-carburo}}$) es pequeña, pues ambas fases poseen la misma estructura cristalina con diferentes parámetros de red.

El bajo valor de $E_{\gamma\text{-carburo}}$ permite velocidades altas de en el intercambio de átomos desde la solución sólida al carburo y, en consecuencia, el fenómeno estará controlado por la difusión, hasta la intercara de uno de los elementos que forman el carburo, el cromo o el carbono.

Se acepta, en general, que una vez formado el núcleo inicial de carburo por enfriamiento lento desde la fase γ o por calentamiento después de temple, el proceso de crecimiento de la segunda fase está controlado por la difusión sustitucional de cromo desde la vecindad del carburo, pues el coeficiente de difusión sustitucional del cromo es unos cinco órdenes de magnitud superior al correspondiente a la difusión intersticial para los átomos de carbono.

Sin embargo, es preciso considerar algunos aspectos que inducen a pensar que pueda ser la difusión de carbono el factor controlante¹², al menos en determinadas condiciones de operación. Entre estas circunstancias destacan:

- a) La alta concentración de cromo en la matriz, del orden de 18% en peso, muy superior a la correspondiente al carbono 0.06% aproximadamente. Teniendo en cuenta la estequiometría del carburo (Cr_{23}C_6) el carbono deberá necesariamente difundir desde distancias mucho mayores para alcanzar la concentración necesaria en el carburo. Efectivamente, la concentración de cromo en los carburos es de 2 a 5 veces más alta que en la solución sólida. Mientras que en el caso del carbono esta concentración es unas 38 veces superior.
- b) La sensibilidad del acero austenítico a la corrosión intergranular derivada de la precipitación de carburos en el límite de grano está especialmente afectada por el contenido de carbono del acero, mucho más que por el contenido de cromo, como se ha puesto de manifiesto en numerosos ensayos.
- c) El nivel de sobresaturación de carbono en la solución sólida es pequeño: 0.06-0.08% frente al 0.045% que aproximadamente corresponde al equilibrio a la temperatura de más rápida sensibilidad (750°C), de manera que una vez formados los primeros núcleos de carburo, el gradiente de concentración entre la región próxima al precipitado y el grano de austenita es realmente pequeño.
- d) La difusión de cromo en el límite de grano y sus proximidades está favorecido respecto al transporte a través del grano de austenita como consecuencia del desorden atómico que caracteriza al límite, del que se deriva un elevado número de vacantes en equilibrio para una temperatura determinada (el coeficiente de difusión del cromo en el límite de grano es del orden de 10^6 veces superior al correspondiente en el interior del mismo).

Partiendo de estas circunstancias, algunos investigadores¹² han puesto de manifiesto que, al menos para temperaturas superiores a 800°C, el factor controlante del proceso de crecimiento del carburo parece ser la difusión de carbono desde la matriz hasta el núcleo inicial de carburo, de manera que el tránsito de átomos a través de la intercara matriz-carburo y la difusión de cromo son procesos más rápidos que el controlante.

CAPÍTULO 4

ENSAYOS ESPECIFICOS DE LA CORROSION INTERGRANULAR

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

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

4.1 ATAQUE ELECTROLITICO POR ÁCIDO OXÁLICO (ASTM A-262 Práctica A)²⁴.

Este es un ensayo rápido y efectivo, que tiene su fundamento en la observación microscópica de una probeta después de haber sido atacada anódicamente en una solución al 10% de ácido oxálico, aplicando una densidad de corriente de 1 A/cm² durante 1.5 min., y empleando un cátodo de acero inoxidable.

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

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

1. Estructura en escalón (step): entre los granos no hay evidencia de fosos o zanjas.
2. Estructura mixta (dual): algunas zanjas aparecen en los bordes de grano, pero en ningún caso lo rodean completamente.
3. Estructura tipo "foso" (ditch): uno o varios granos están rodeados por fosos o zanjas.

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

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

4.2 PRUEBA DEL ÁCIDO SULFÚRICO–SULFATO FÉRRICO (ASTM 262-A Práctica B)²⁴.

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

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

4.3 PRUEBA DEL ÁCIDO NÍTRICO HIRVIENTE (ASTM A-262 Práctica C)²⁴.

Esta prueba, conocida también con el nombre de ensayo Huey, provoca una seria corrosión intergranular en los aceros sensibilizados, capaz de “desprender” por completo los granos del material, experimentando así una pérdida de peso significativa, cuya cuantificación permite conocer su susceptibilidad a la corrosión intergranular.

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

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

Es necesario señalar que esta prueba únicamente es válida para predecir el comportamiento en medios nítricos; y que la presencia de elementos como el molibdeno y

el titanio, provocan una considerable pérdida de peso sin que exista corrosión en los límites de grano.

4.4 PRUEBA DEL ÁCIDO NÍTRICO-ÁCIDO FLUORHÍDRICO (ASTM A-262 Práctica D)²⁴.

La solución del ensayo contiene 10% de ácido nítrico (65%) y 3% de ácido fluorhídrico (50%). Para lograr resultados reproducibles, se requiere un control preciso de la temperatura (70°C), dividiéndose el proceso en 4 períodos de ½ hora cada uno, y 3 períodos de 4 horas⁴⁶ con ácido fresco para cada etapa. Los resultados se determinan a partir de la pérdida de peso de las muestras, notándose una menor dispersión de los valores para muestras diferentes, que la obtenida en la prueba del ácido nítrico hirviendo.

4.5 PRUEBA DEL SULFATO CÚPRICO-ÁCIDO SULFÚRICO (ASTM A-262 Práctica E)²⁴.

Este ensayo, también conocido como “la prueba de Strauss”, consiste en la introducción de la muestra en una solución de sulfato cúprico –ácido sulfúrico (al menos 8mL/cm² de muestra sumergida, según especificaciones de la norma) hirviendo durante 72 a 750 horas, añadiendo cobre metálico a la solución, o preferentemente conectar las muestras a cobre metálico para obtener mayor eficacia en el ensayo. La valorización sugerida para esta prueba es el aumento de la resistencia eléctrica.

4.6 PROCEDIMIENTOS POTENCIODINÁMICOS^{23,24,31}.

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

El único ensayo no destructivo aceptado como norma es el del ataque electrolítico por ácido oxálico, pero éste es solo una prueba de reemplazo no cuantitativa y sin carácter definitivo.

Las características de cuantificación y de no destrucción requeridas por la industria, obligaron el empleo de procedimientos potenciodinámicos conocidos con el nombre de

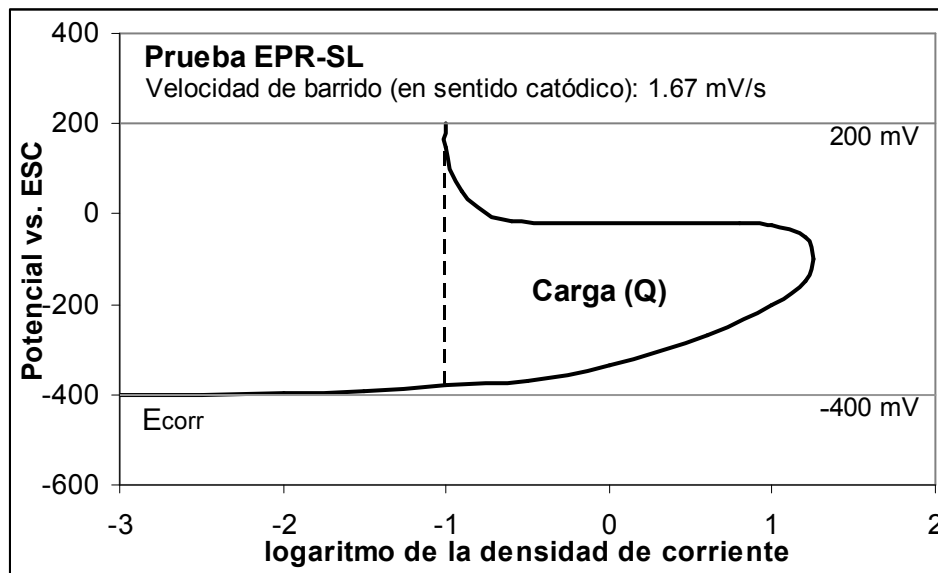
reactivación electroquímica potenciocinética de lazo simple –EPR-SL, por sus siglas en inglés-, y reactivación electroquímica potenciocinética de lazo doble, EPR-DL.

4.6.1 Reactivación Electroquímica Potenciocinética de Lazo Simple (EPR-SL).

La técnica de EPR fue propuesta por el francés Cihal²⁴ como método para determinar el grado de susceptibilidad a la corrosión intergranular de los aceros inoxidables austeníticos. El método consiste en trazar curvas de polarización anódicas del tipo potenciodinámicas, es decir, en las que el potencial de la celda se hace variar constantemente.

La celda está constituida por dos electrodos, uno de grafito y la muestra a analizar, y un electrodo saturado de calomel como referencia; todo esto sumergido en una solución de H_2SO_4 (0.5M) + KSCN (0.01M), y conectados a un potencióstato.

Controlando el potencial de barrido, la muestra es llevada desde la zona pasiva hasta su potencial de corrosión. Durante este procedimiento de reactivación, se mide progresivamente el valor de la corriente.



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

La EPR mide el flujo de corriente asociado con la disolución activa de la zona empobrecida en cromo, ya que es la que se disuelve con mayor rapidez²⁴.

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

$$Pa = Q / GBA$$
$$GBA = As (5.09544 \cdot 10^{-3} e^{0.3469X})$$

Donde: As = área expuesta de la muestra.

X = tamaño de grano según ASTM determinado a 100 aumentos.

Pa = Parámetro ajustado al tamaño de grano en Coulomb / cm^2 .

GBA = Área total del límite de grano.

Q = Carga medida.

Entre mayor sea el valor de Pa , mayor será el grado de sensibilización del material.

Cabe señalar que la presencia de inclusiones en la estructura pueden elevar el valor numérico de Pa sin que exista la precipitación de carburos.

Streicher²⁴ menciona que la prueba EPR es muy sensible para determinar medianos grados de sensibilización, pero pierde precisión para discernir los altos grados de sensibilización, que se distinguen mejor con la prueba del sulfato férrico.

Aparentemente esta prueba posee la dualidad requerida para su utilización en componentes en operación, pero existen ciertas limitaciones prácticas que la complican en su aplicación en campo²⁴. Por ejemplo:

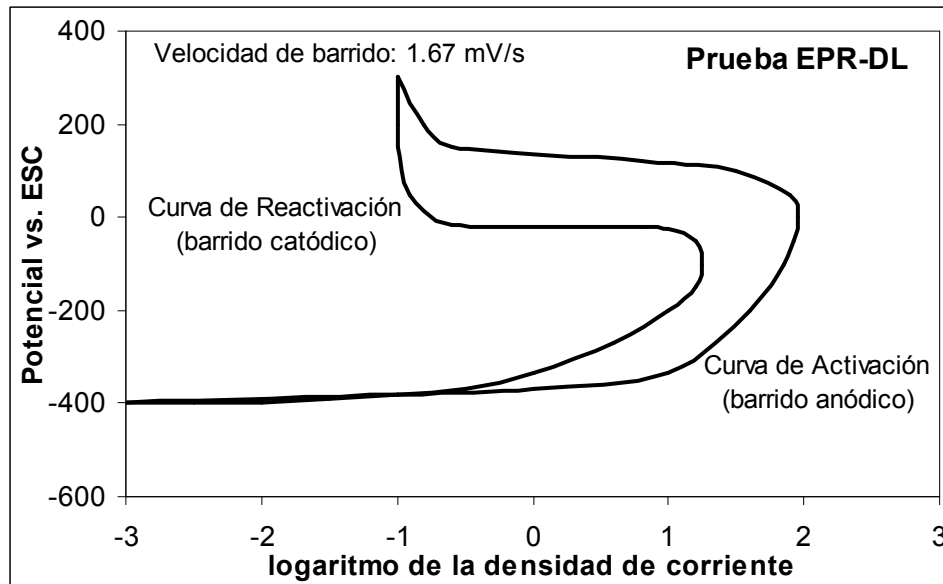
- a. Es necesario realizar la prueba con un acabado superficial a espejo, para evitar que la rugosidad interfiera con los valores de Pa .
- b. Como se señaló, es indispensable corregir el valor de carga eléctrica, de acuerdo al área real de disolución anódica en los límites de grano.

- c. Cuando se trata de materiales que presentan un grado de sensibilización considerable, el ensayo debe efectuarse a una temperatura controlada en +/- 1°C.
- d. La solución de H₂SO₄ (0.5M) + KSCN (0.01M), debe ser renovada constantemente, ya que la variación en la concentración de tiocianato también influye en los resultados finales.
- e. La velocidad de barrido de potencial debe mantenerse en un valor constante de 1.67 mV/s, para evitar que a velocidades menores la disolución no sólo se haga en los límites de grano, sino en todo el material.

4.6.2 Reactivación Electroquímica Potenciocinética de Doble Lazo (EPR-DL).

En el año de 1983 Majidi y Streicher²⁴ dieron a conocer las ventajas obtenidas por la aplicación de algunas modificaciones en la técnica EPR para medir el grado de sensibilización en el acero inoxidable austenítico AISI 304.

Estas modificaciones fueron realizadas inicialmente por Akashi y colaboradores²⁴, quienes anexaron previa a la curva de reactivación, otra mas que representa la polarización anódica del material a partir del potencial de corrosión del acero. Esta innovación permitió obtener 2 curvas, una de polarización anódica hasta la zona pasiva y la otra de reactivación del material, en la que se manifiesta el rompimiento de la capa pasiva principalmente en las áreas donde la cantidad de cromo cae por debajo del límite permisible para formar el óxido protector.



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

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

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

Fundamentalmente la técnica se lleva a cabo bajo las mismas condiciones señaladas para la prueba EPR-SL, con las mismas especificaciones par el montaje del dispositivo, utilizando la misma solución de H_2SO_4 (0.5M), con la adición de KSCN como despasivador o activador del límite de grano.

La EPR-DL es independiente del acabado superficial del espécimen, así como la presencia de inclusiones no metálicas. Es más reproducible que la EPR-SL ya que es menos sensible a la velocidad de barrido y a la concentración de la solución.

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

$$\frac{I_r(1)}{i_a(GBA)}$$

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

La EPR-DL al igual que la EPR-SL, no es muy capaz para discernir entre altos niveles de sensibilización, pero sí establece con clara diferencia, la relación entre materiales con un mediano nivel de sensibilización, los no sensibilizados y los altamente sensibilizados²⁴.

CAPÍTULO 5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Material.

Para realizar las diferentes pruebas se partió de una lámina de acero inoxidable AISI 304 recocido con la siguiente composición:

C 0.063, Cr 17.87, Ni 7.7, Mn 1.05, Cu 0.2, Si 0.035, N 0.045, P 0.025, S 0.001.

Esta lámina presentaba un espesor de 2.1mm y un tamaño de grano de 21.389 μm .

5.2 Tratamiento térmico.

Para generar los diversos tamaños de grano, la lámina acero inoxidable 304 recocido se sometió a ciclos de calentamiento y enfriamiento (como se muestra en la siguiente gráfica, donde también se indica el tamaño obtenido después de cada ciclo), se calentó en una mufla a una temperatura de 1065°C durante intervalos de 8 minutos y posteriormente se enfría en agua, después de cada ciclo se toma una muestra de la lámina.

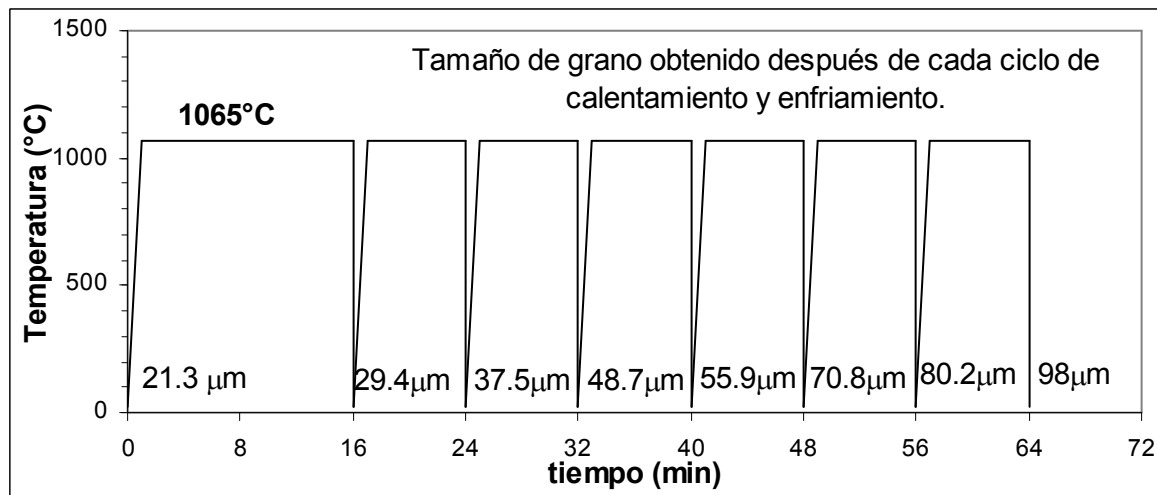


Figura 5.1, Ciclos de calentamiento y enfriamiento a los que se sometió la lámina de acero inoxidable 304.

5.3 Ataque electrofítico.

A cada una de las muestras se le dio un acabado a lija 600 y se pulió con alúmina 0.3 μm . Se realizó el ataque electrofítico de la pieza se realizó con ácido oxálico al 10% (ASTM A-262 Práctica A) aplicando 1 A/cm² durante 1.5 minutos.

5.4 Determinación del tamaño de grano.

Una vez atacada la muestra, se fotografía a 100x y 200x en un microscopio metalográfico. El tamaño de grano se determinó mediante intercepción lineal, es decir, se relaciona el número de granos interceptados en una distancia dada sobre la superficie, relacionando esta distancia con la respectiva escala (también fotografiada) obteniendo así el tamaño promedio de los granos en cada muestra.

5.5 Tratamiento de sensibilización

Una vez caracterizado el tamaño de grano, las muestras se sometieron a un tratamiento de sensibilización a 675 °C durante 1 hora (el tratamiento más común de acuerdo a la norma ASTM-G108) en un horno mufla, y se enfriaron posteriormente en agua.

5.6 Pruebas potenciodinámicas.

Las muestras recibieron un acabado superficial a lija 600 (un nivel aceptable para la prueba) y mediante la técnica de reactivación electroquímica potenciocinética de doble lazo (EPR-DL) se evaluó el grado de sensibilización (DOS) que presenta cada muestra mediante la relación I_r/I_a . En cada caso, se empleó una solución de 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN y un electrodo saturado de calomel para las pruebas. Mediante un potencióstato, las pruebas –cíclicas- se realizaron con una velocidad de barrido de 100mV, se determinó el potencial de reposo y a partir de este valor se realizó un barrido desde 200mV por debajo del potencial de reposo hasta 800mV por encima de este (curva de activación) y posteriormente se realizó un barrido en sentido contrario (curva de reactivación). En cada curva se determinaron los valores máximos de densidad de corriente, I_a para la curva de activación, I_r para la curva de reactivación.

5.7 Relación DOS (I_r / I_a) vs. Tamaño de grano.

Los resultados de DOS (I_r / I_a) obtenidos de las diversas pruebas (se realizaron al menos 2 pruebas) para cada muestra se relacionaron con el tamaño de grano correspondiente.

5.8 Relación límite de grano y límite de macla vs. tamaño de grano.

Empleando las mismas fotografías con las que se llevo a cabo la determinación del tamaño de grano, se midió la cantidad de límite de grano y de macla que se presenta sobre una determinada superficie (100 cm^2). En el caso del límite de grano esta determinación resulto sencilla debido a que el límite esta muy bien definido en las imágenes utilizadas, sin embargo, el límite de macla presento una mayor dificultad debido a que se presenta en la mayor parte de los casos como una línea tenue que puede pasar desapercibida, además de que el número en el que se presentaban suele ser de mas de uno en algunos casos por lo que cabe la posibilidad de que se considere una cantidad inferior a la que existe.

CAPÍTULO 6
RESULTADOS

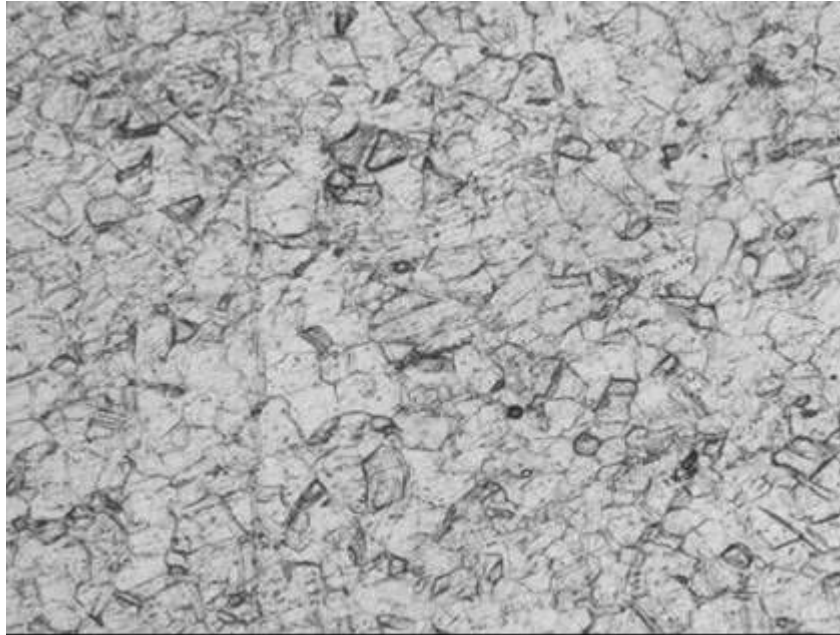


Foto 1: Acero inoxidable tipo 304, atacado con ácido oxálico, tamaño de grano $21.389 \mu\text{m}$, antes del tratamiento de sensibilización (107 aumentos, 1cm representa $93.5\mu\text{m}$).

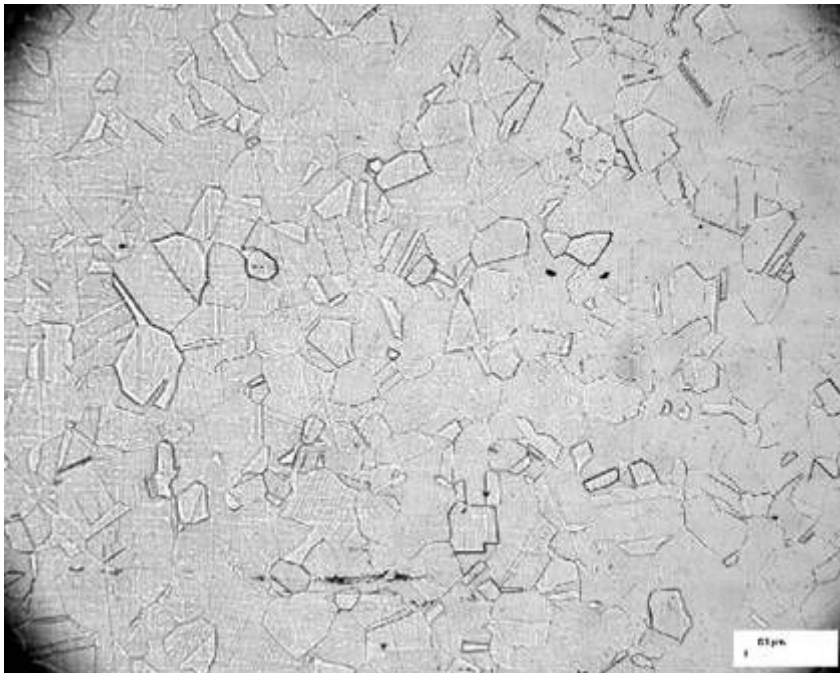


Foto 2: Acero inoxidable tipo 304, atacado con ácido oxálico, tamaño de grano $29.442 \mu\text{m}$, antes del tratamiento de sensibilización (107 aumentos, 1cm representa $93.5\mu\text{m}$).

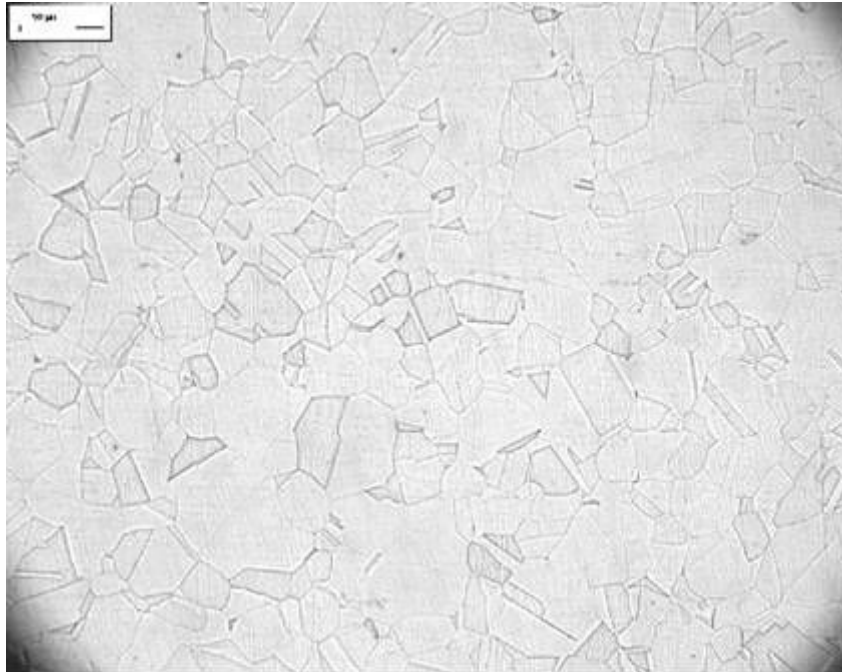


Foto 3: Acero inoxidable tipo 304, atacado con ácido oxálico, tamaño de grano $37.528 \mu\text{m}$, antes del tratamiento de sensibilización (107 aumentos, 1cm representa $93.5\mu\text{m}$).

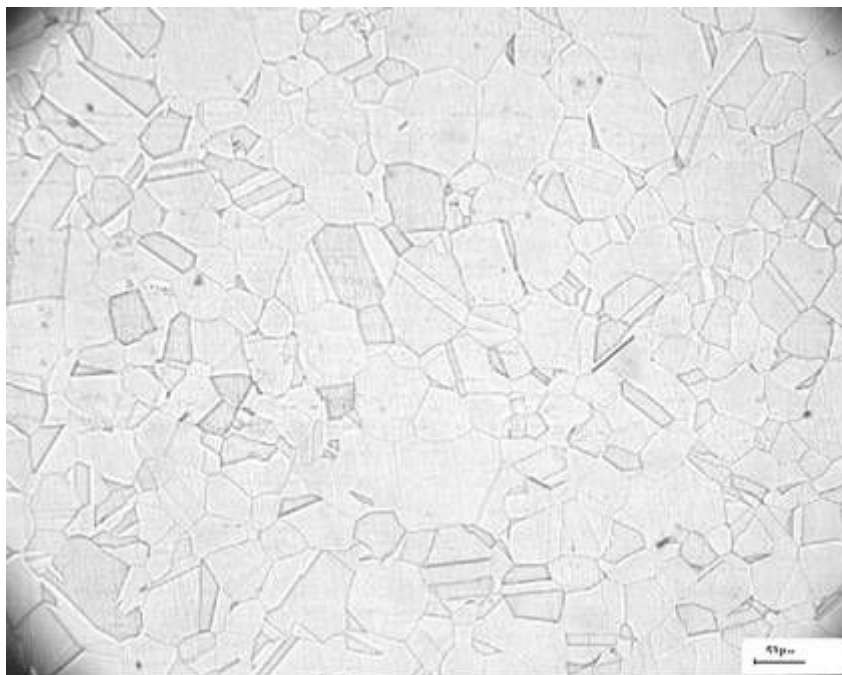


Foto 4: Acero inoxidable tipo 304, atacado con ácido oxálico, tamaño de grano $41.846 \mu\text{m}$, antes del tratamiento de sensibilización (107 aumentos, 1cm representa $93.5\mu\text{m}$).

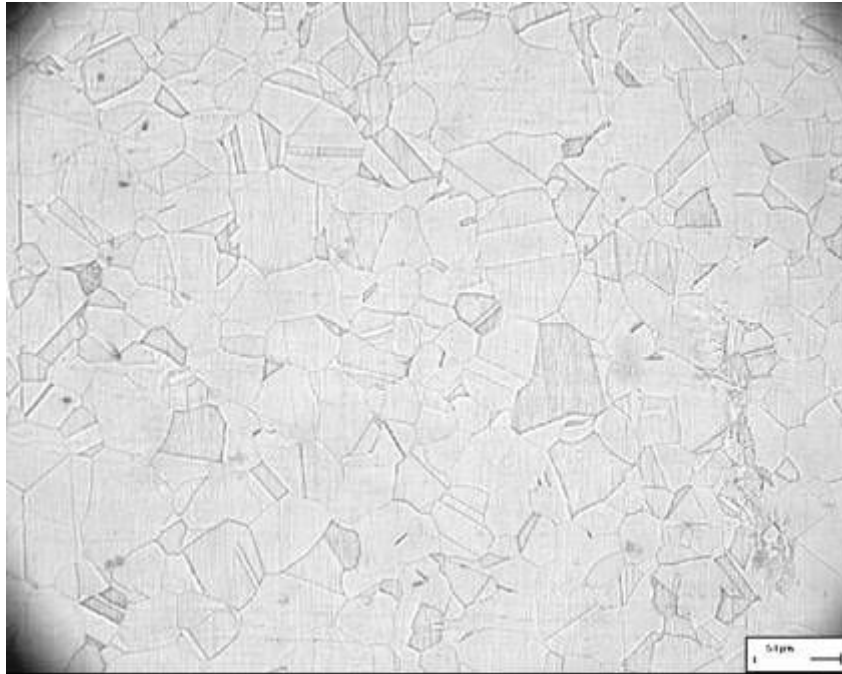


Foto 5: Acero inoxidable tipo 304, atacado con ácido oxálico, tamaño de grano $48.731 \mu\text{m}$, antes del tratamiento de sensibilización (107 aumentos, 1cm representa $93.5\mu\text{m}$).

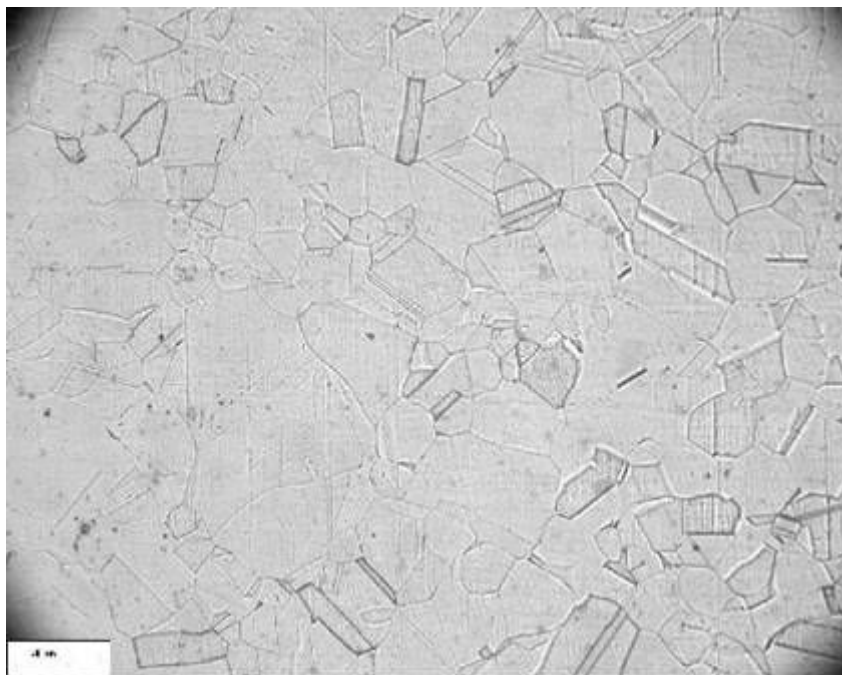


Foto 6: Acero inoxidable tipo 304, atacado con ácido oxálico, tamaño de grano $55.596 \mu\text{m}$, antes del tratamiento de sensibilización (107 aumentos, 1cm representa $93.5\mu\text{m}$).

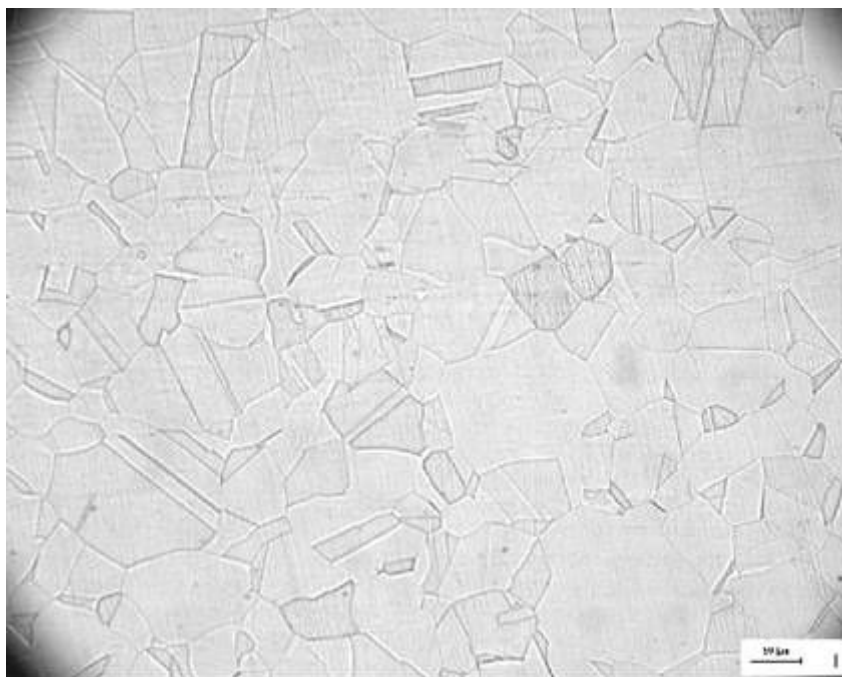


Foto 7: Acero inoxidable tipo 304, atacado con ácido oxálico, tamaño de grano $70.824 \mu\text{m}$, antes del tratamiento de sensibilización (107 aumentos, 1cm representa $93.5\mu\text{m}$).

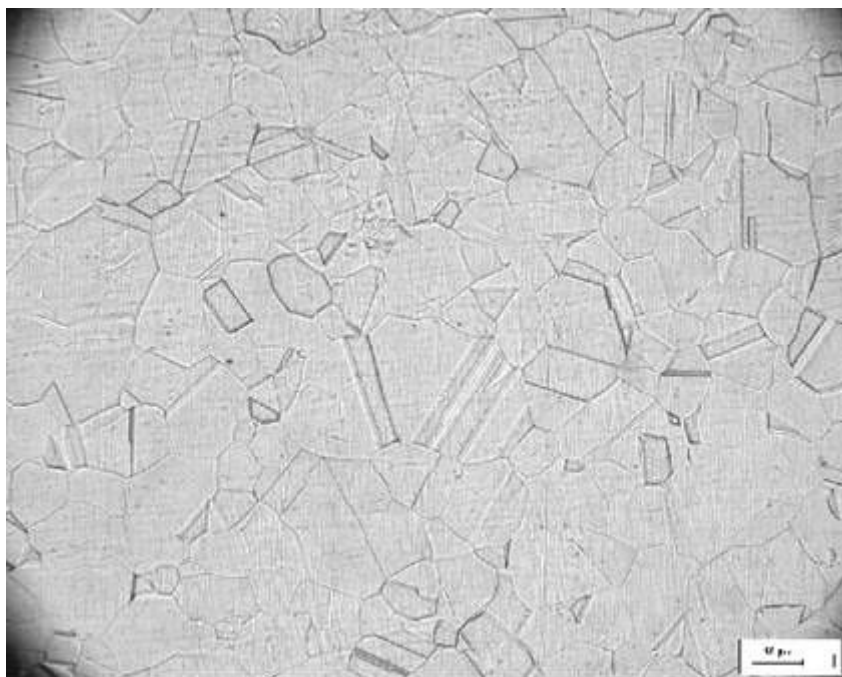


Foto 8: Acero inoxidable tipo 304, atacado con ácido oxálico, tamaño de grano $80.238 \mu\text{m}$, antes del tratamiento de sensibilización (107 aumentos, 1cm representa $93.5\mu\text{m}$).

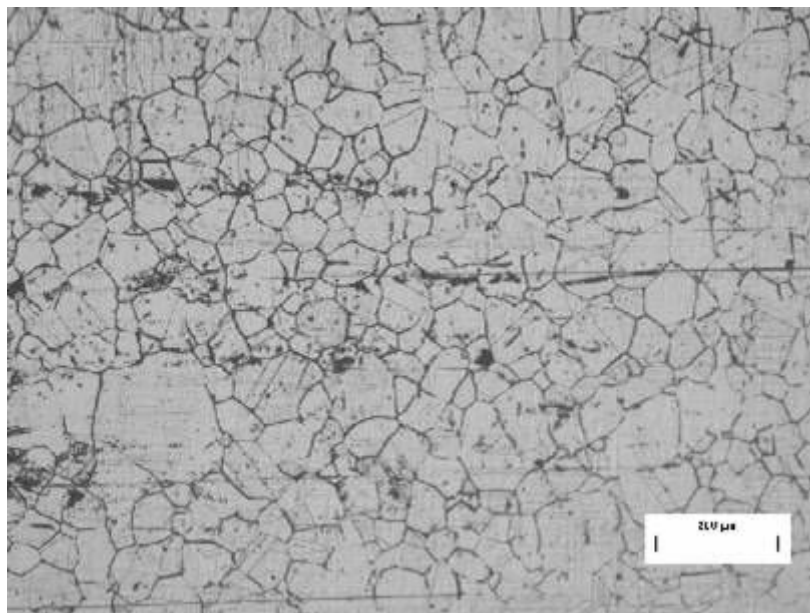


Foto 9: Acero inoxidable tipo 304, atacado con ácido oxálico, tamaño de grano 55.961 μm , después del tratamiento de sensibilización (54 aumentos, 1cm representa 185 μm).

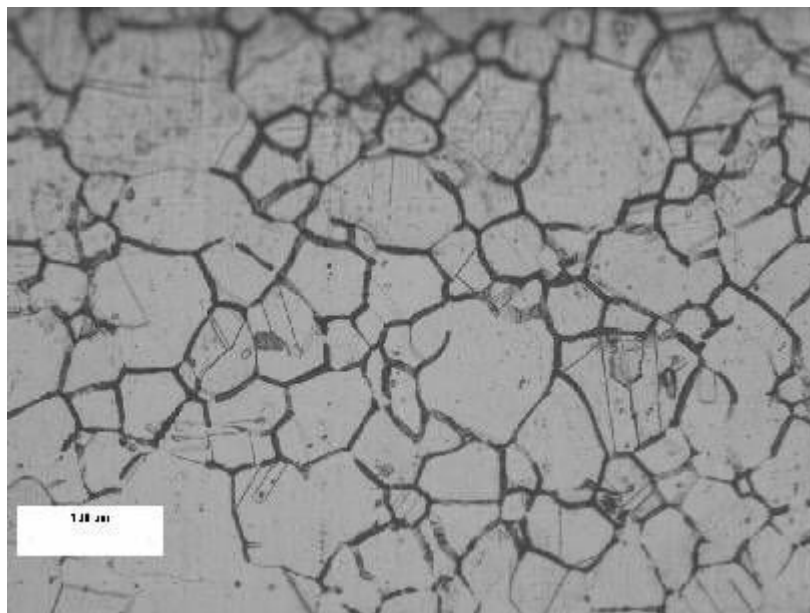
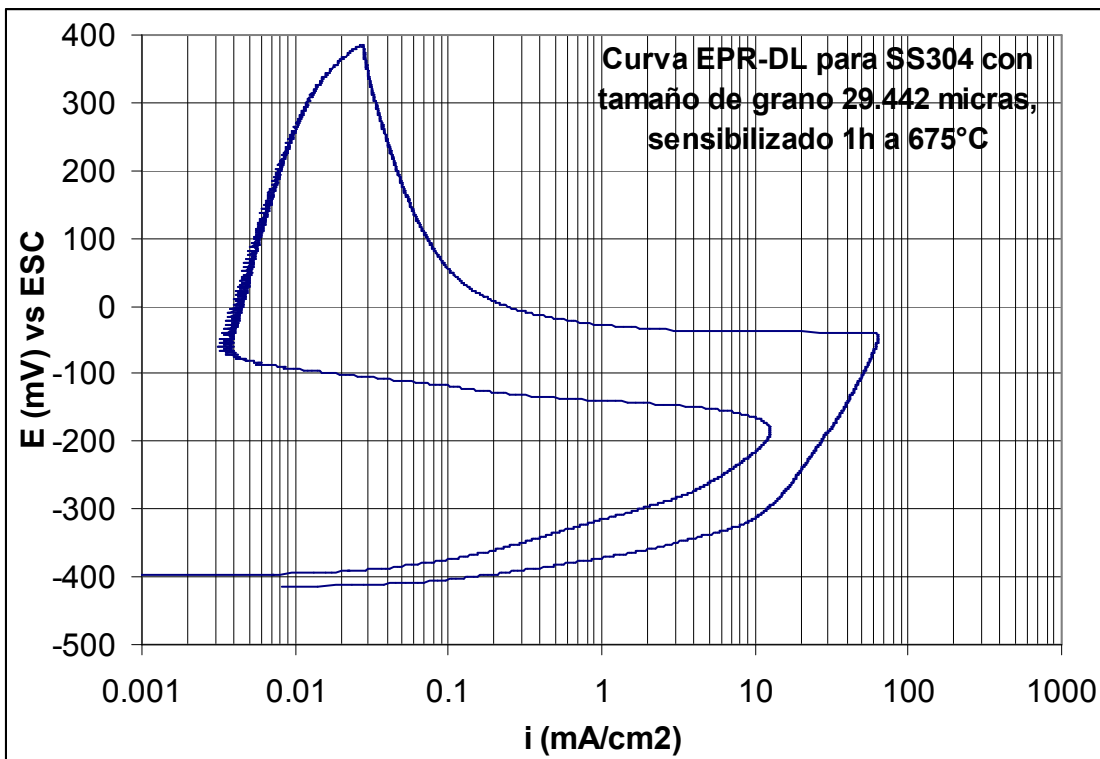
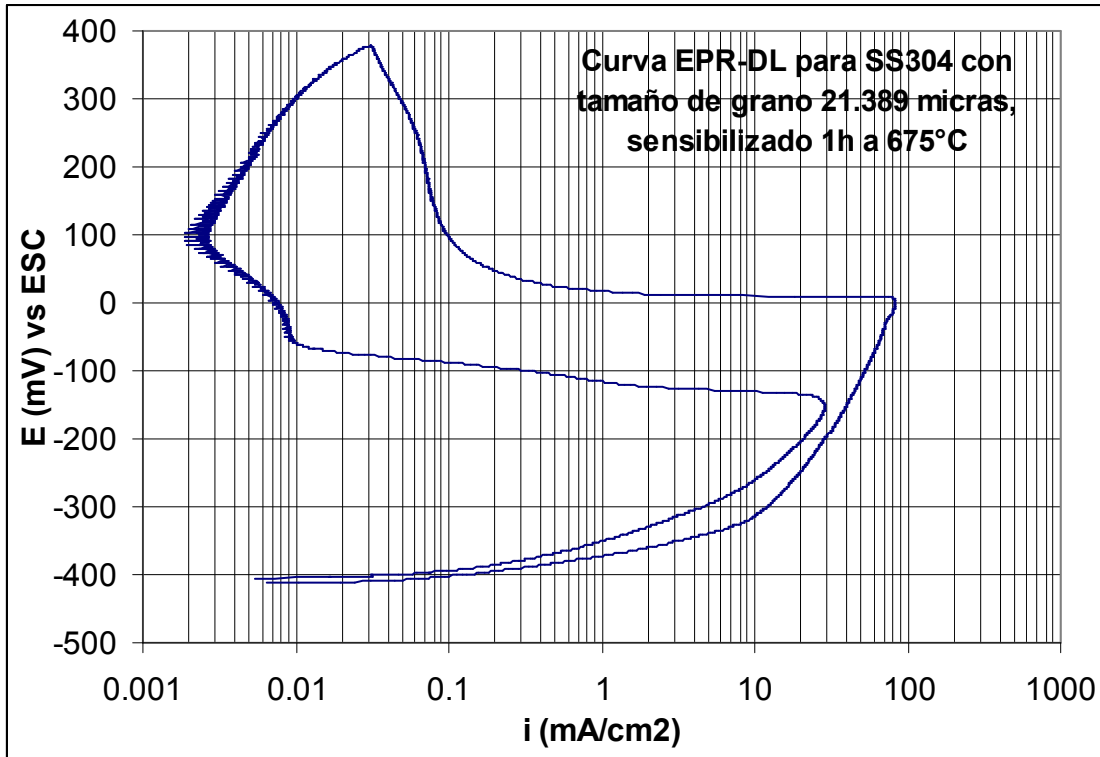
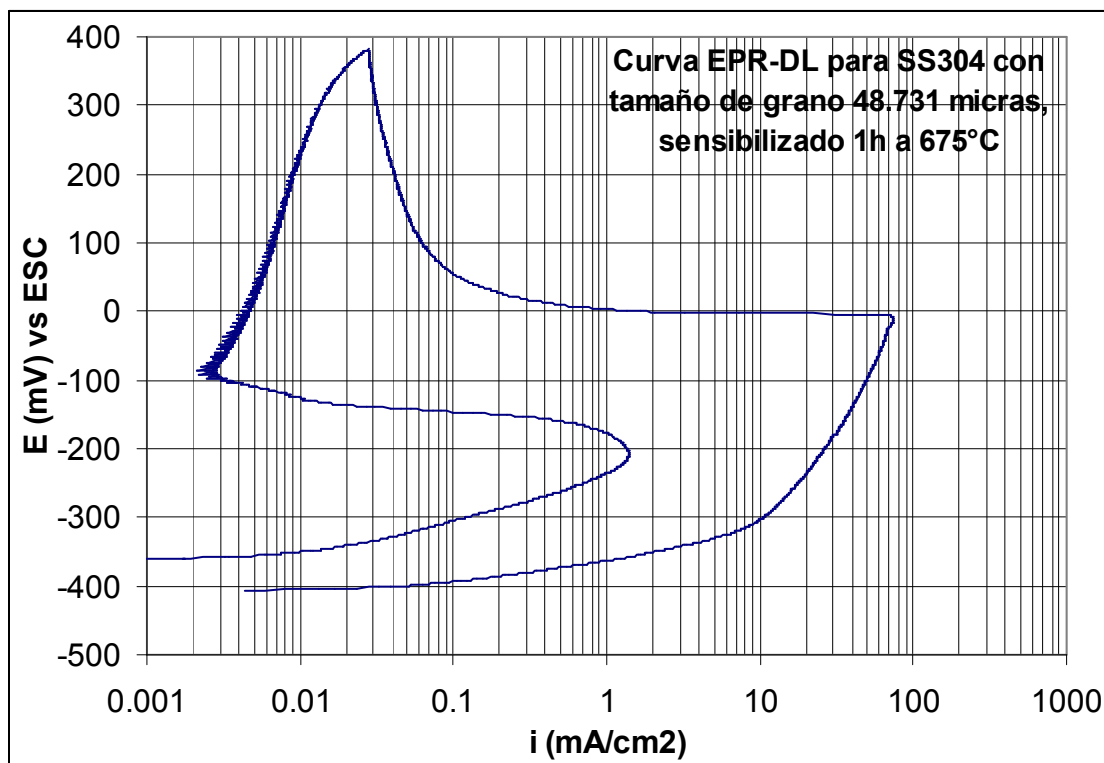
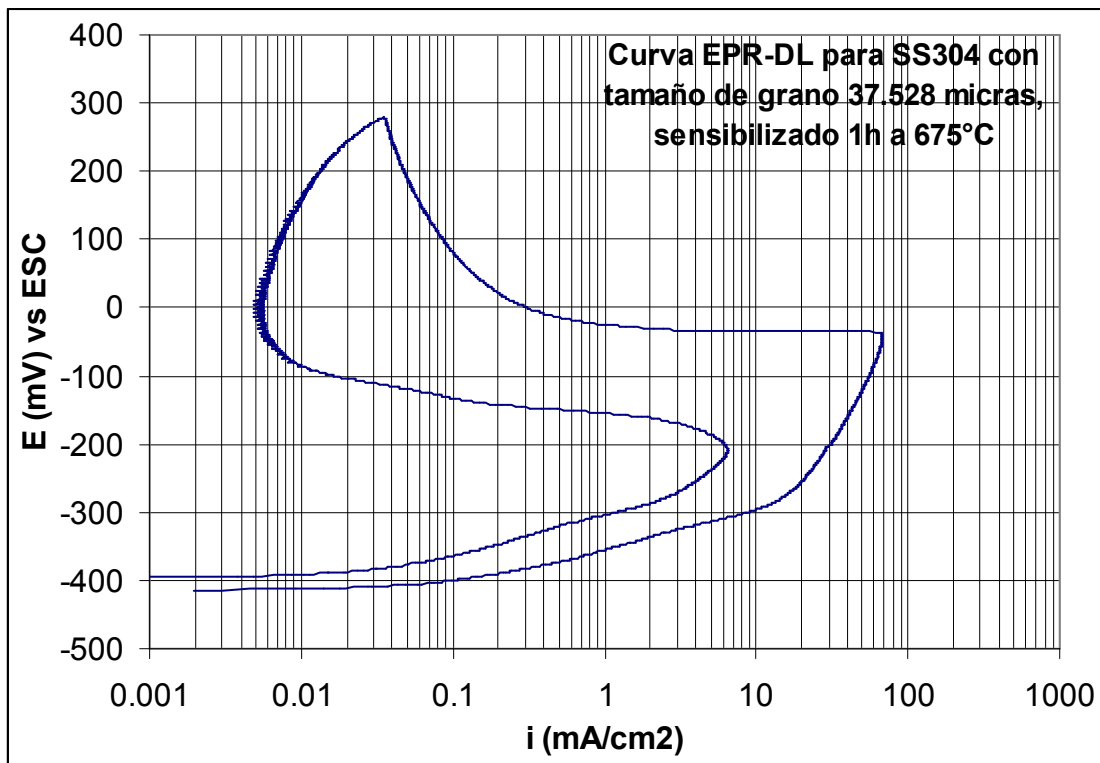


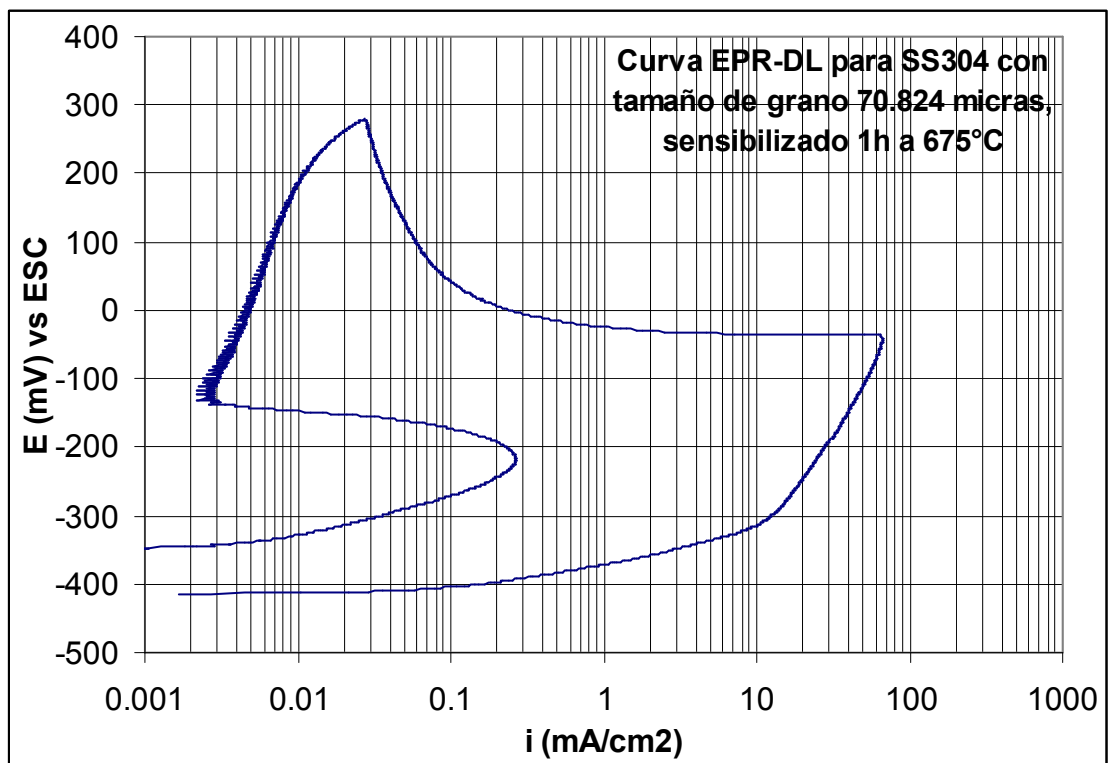
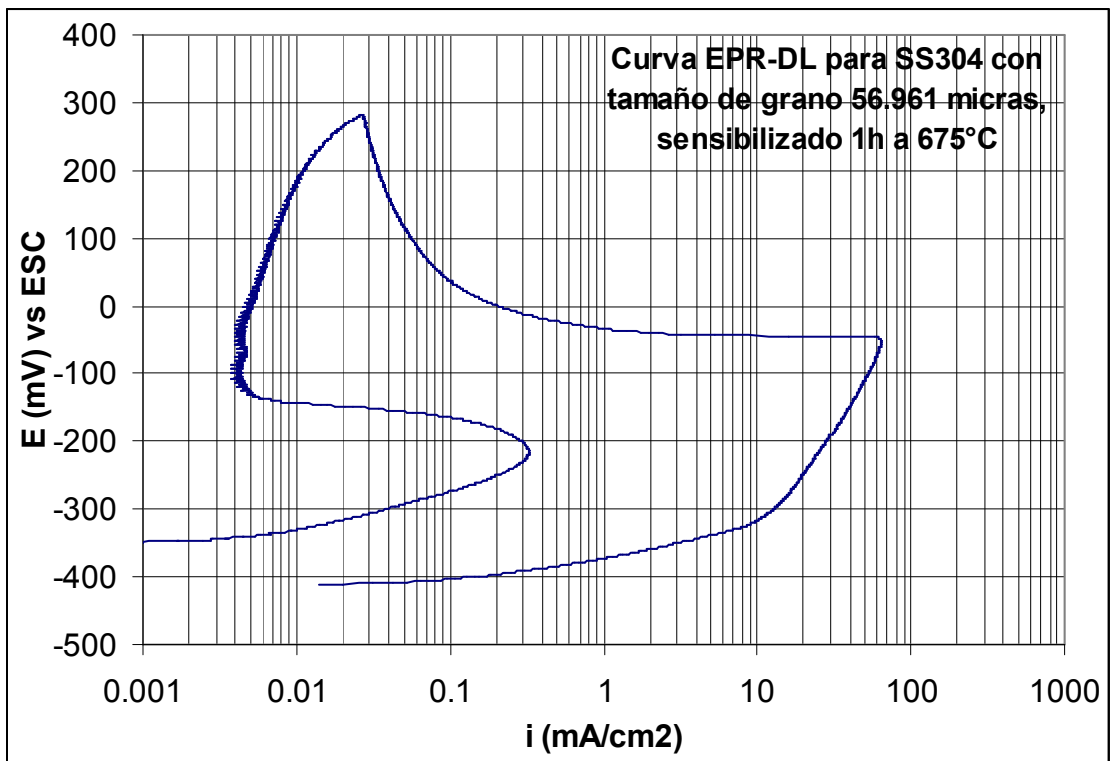
Foto 10: Acero inoxidable tipo 304, atacado con ácido oxálico, tamaño de grano 70.824 μm , después del tratamiento de sensibilización (107 aumentos, 1cm representa 93.5 μm).



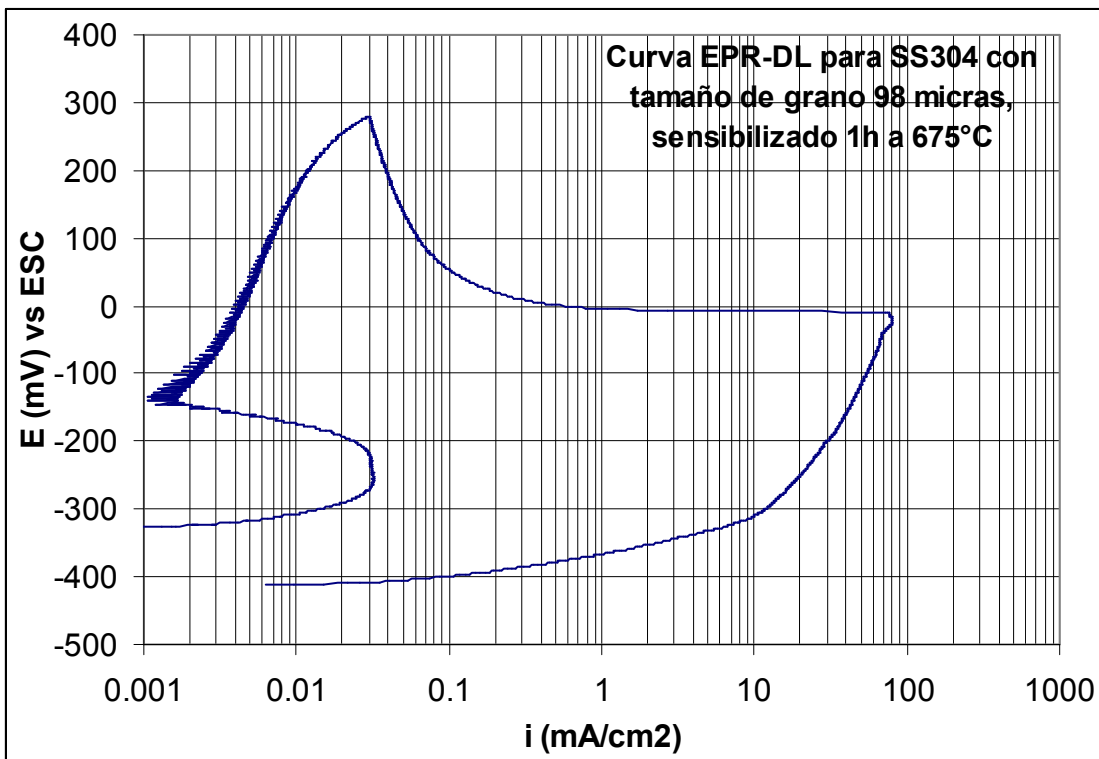
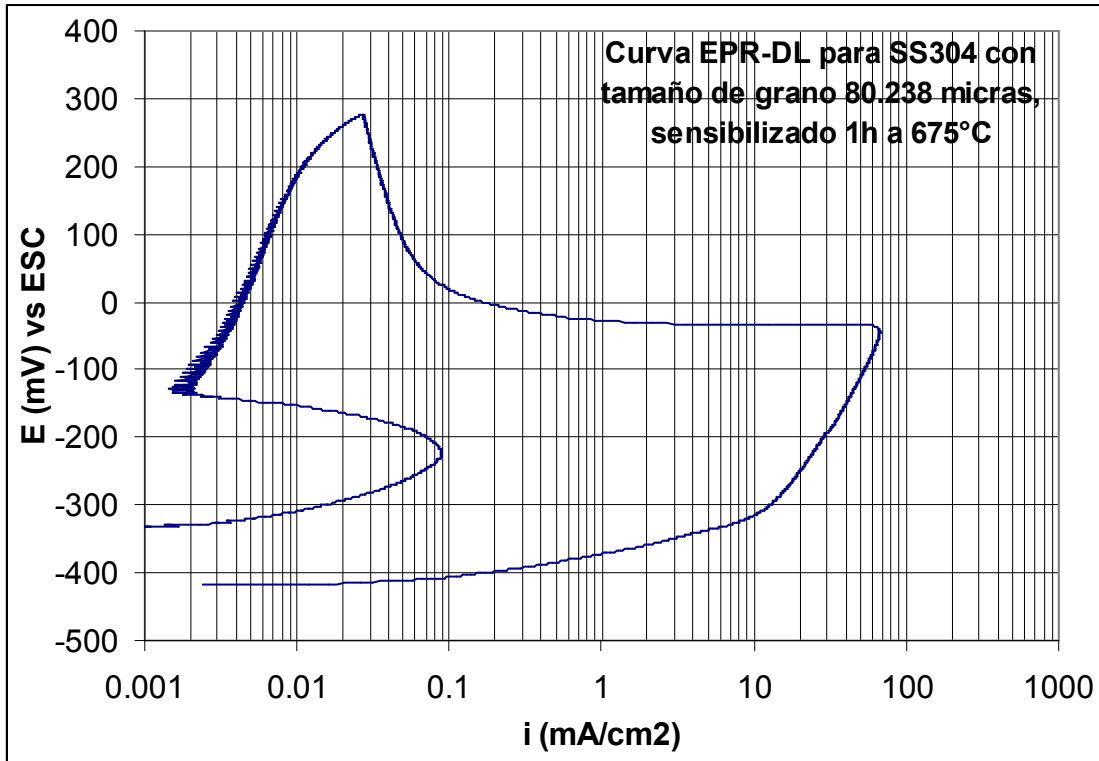
Gráficas 1 (superior) y 2 (inferior) mostrando la respuesta electroquímica del acero inoxidable tipo 304, después del tratamiento de sensibilización, en la solución 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN.



Gráficas 3 (superior) y 4 (inferior) mostrando la respuesta electroquímica del acero inoxidable tipo 304, después del tratamiento de sensibilización, en la solución 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN.



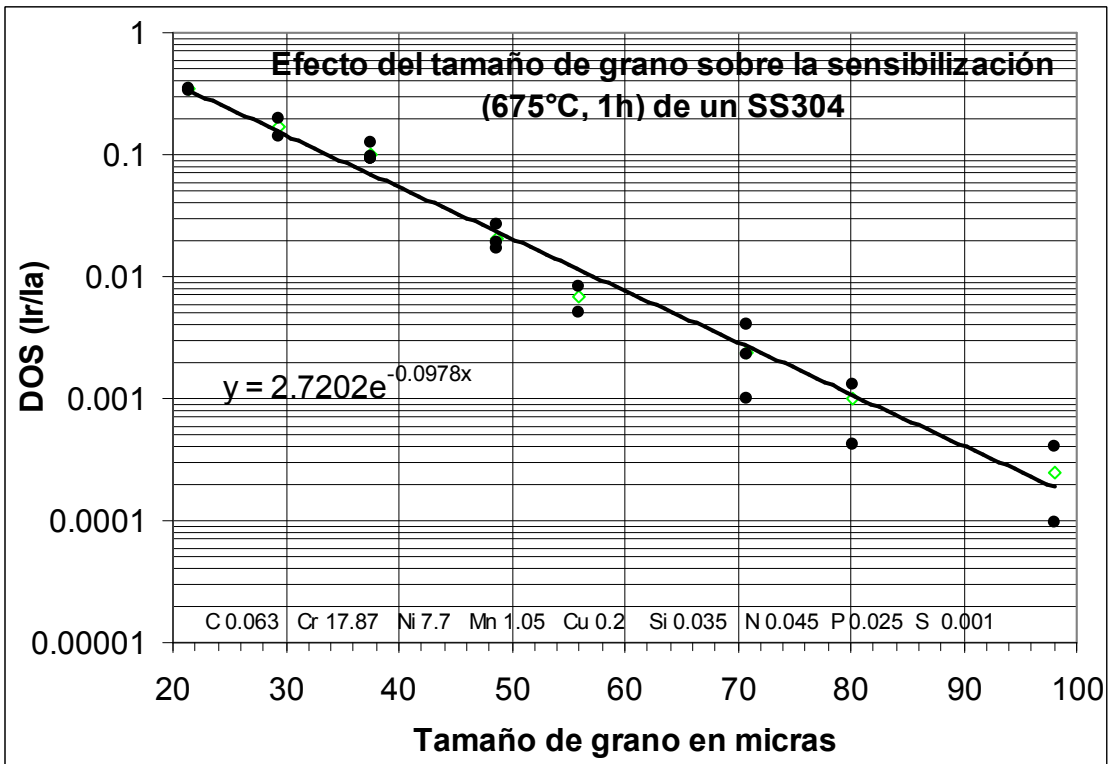
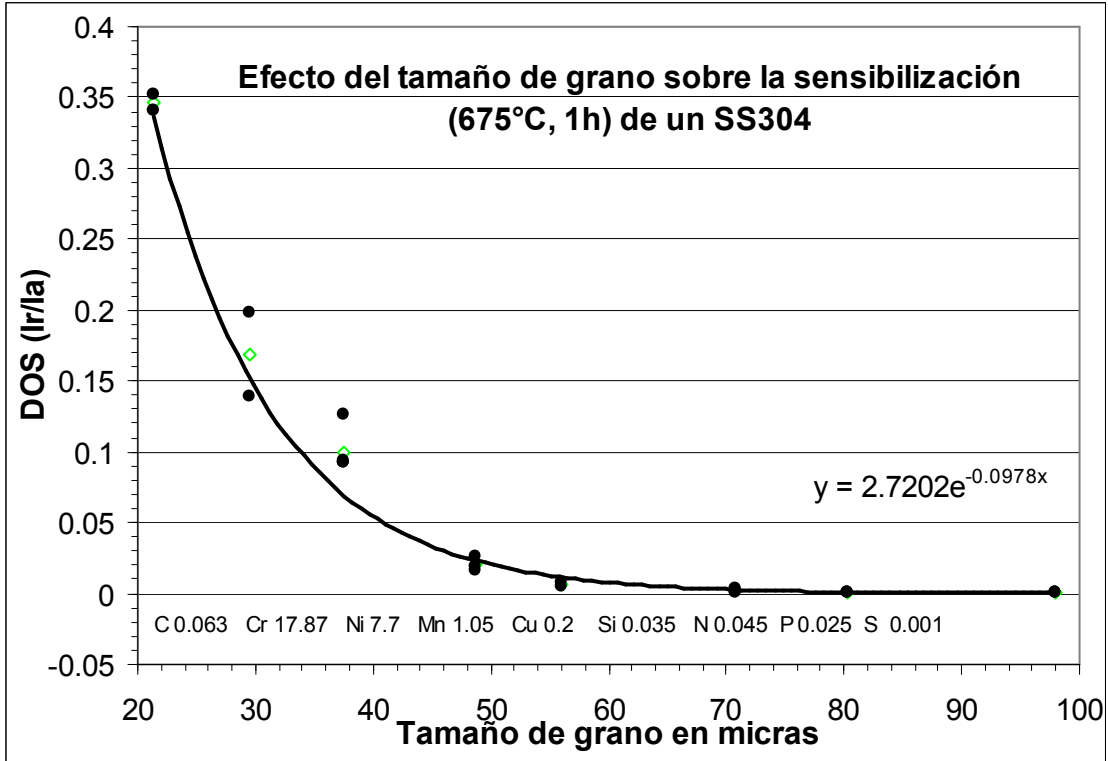
Gráficas 5 (superior) y 6 (inferior) mostrando la respuesta electroquímica del acero inoxidable tipo 304, después del tratamiento de sensibilización, en la solución 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN.



Gráficas 7 (superior) y 8 (inferior) mostrando la respuesta electroquímica del acero inoxidable tipo 304, después del tratamiento de sensibilización, en la solución 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN.

Tamaño de grano (μm)	la (mA/cm ²)	lr (mA/cm ²)	lr / la	Promedio (lr/la)
21.389	81.9	28.8	0.351648	0.34631
21.389	78.6	26.8	0.340967	
29.442	65.8	9.16	0.139210	0.16882
29.442	63.5	12.6	0.198425	
37.528	60.58	7.68	0.126775	
37.528	68	6.43	0.094559	
37.528	72.4	6.72	0.092818	0.09965
37.528	69	6.34	0.091884	
37.528	69.5	6.41	0.092230	
48.731	60.3	1.59	0.026368	
48.731	73	1.38	0.018904	0.02070
48.731	79.7	1.34	0.016813	
55.961	63.4	0.323	0.005095	0.00676
55.961	70.8	0.596	0.008418	
70.824	75.9	0.075	0.000988	
70.824	66.2	0.264	0.003988	0.00242
70.824	72.8	0.167	0.002294	
80.238	66.84	0.0884	0.001323	0.00058
80.238	75.15	0.0321	0.000427	
98.000	79.1	0.0322	0.000407	0.00025
98.000	78.4	0.00757	0.000097	

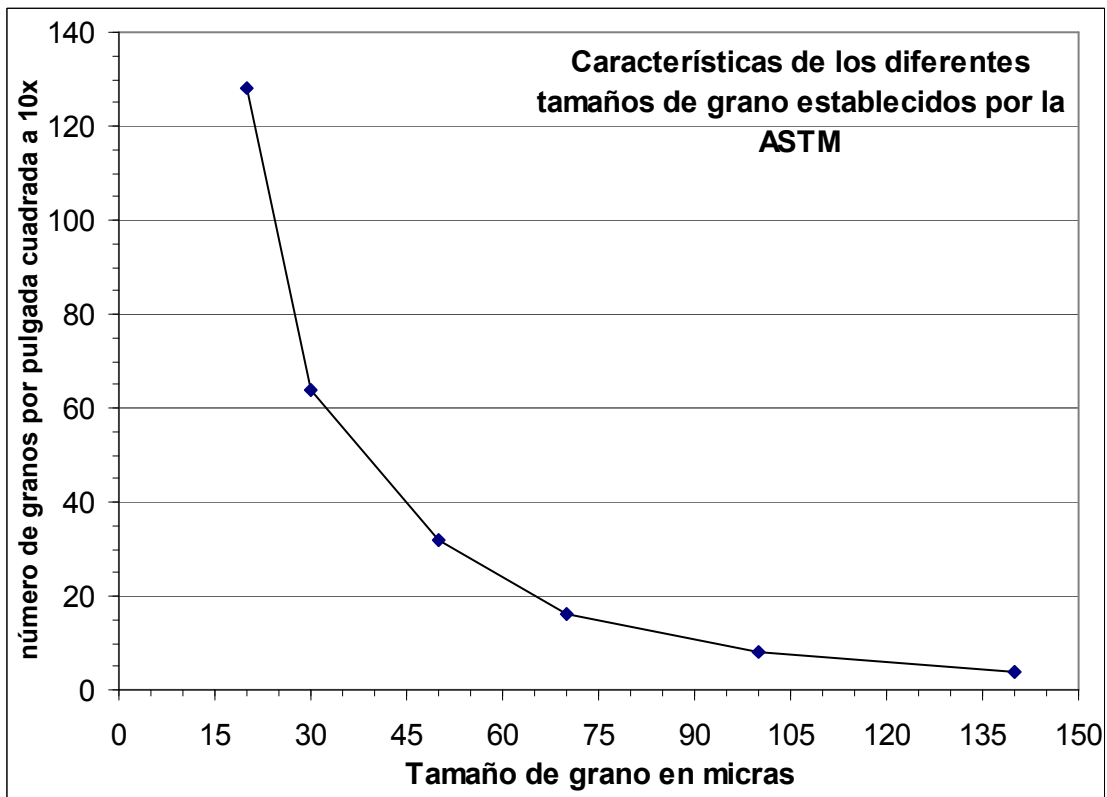
Tabla 1. Resultados de lr/la obtenidos de las diversas pruebas efectuadas a las muestras de acero inoxidable 304 con diversos tamaños de grano evaluadas, después del tratamiento a 675°C y 1h, en la solución 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN.



Gráficas 9 (superior) y 10 (inferior) mostrando la relación Ir / Ia vs tamaño de grano de un SS304.

Tamaño de grano (μm)	Número de granos por plg cuadrada a 100 aumentos
20	128
30	64
50	32
70	16
100	8
140	4

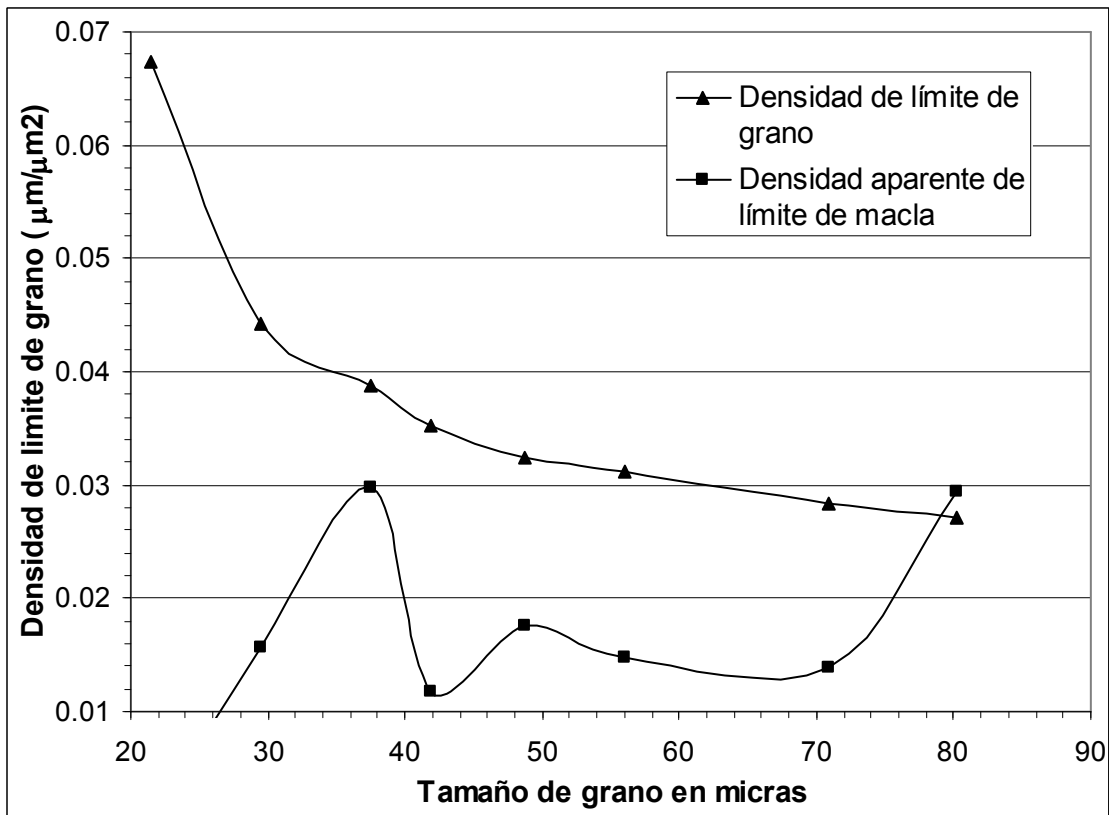
Tabla 2. Número de granos por pulgada cuadrada (a 100 aumentos) para cada tamaño de grano de acuerdo a la ASTM (referencia 50).



Gráfica 11. Relación entre el diámetro promedio de los granos y el número de granos por pulgada cuadrada a 100 aumentos, basada en los datos de la tabla 2.

Tamaño de grano (μm)	Densidad de límite de grano ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$)	Densidad de límite de macla ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$)
21.389	0.06732	0
29.442	0.04420	0.015570
37.528	0.03876	0.029710
41.846	0.03529	0.011798
48.731	0.03247	0.017510
55.961	0.03121	0.014790
70.824	0.02832	0.013870
80.238	0.02716	0.029440

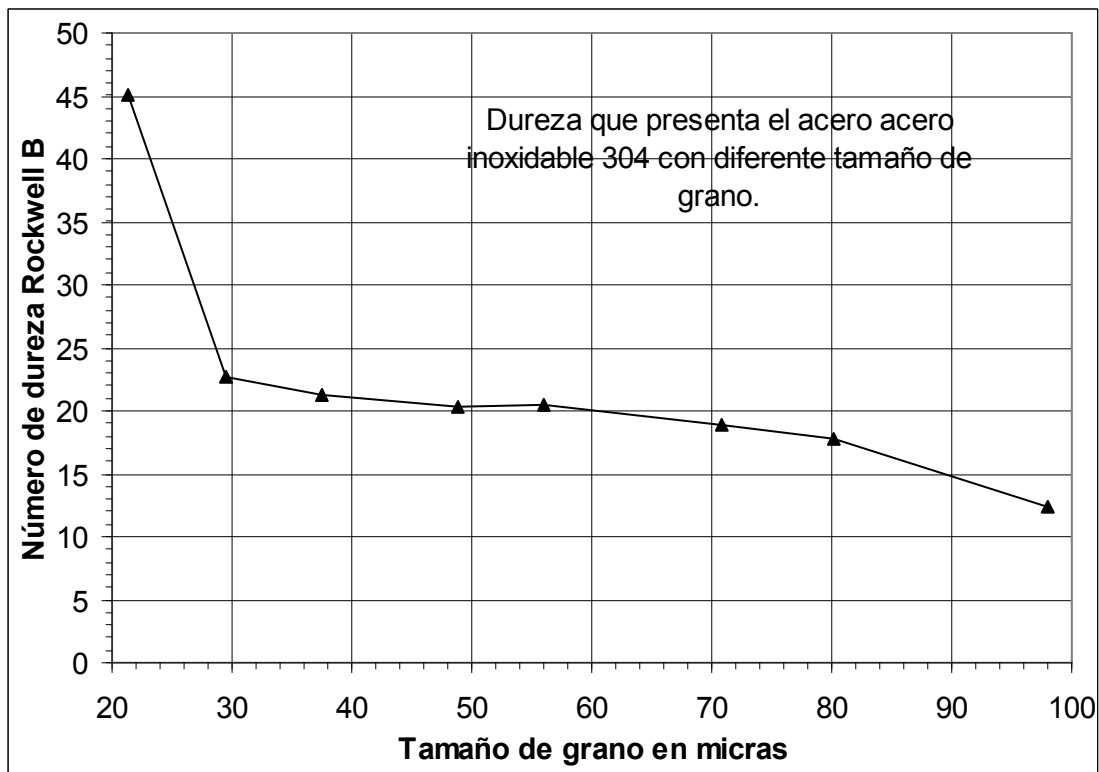
Tabla 3. Resultados para la densidad del límite de grano y límite de macla obtenidos para cada tamaño de grano basados en las fotografías tomadas al SS304. En el caso de la densidad del límite de macla solo se consideran aquellas que son apreciables (bien definidas) en la fotografía.



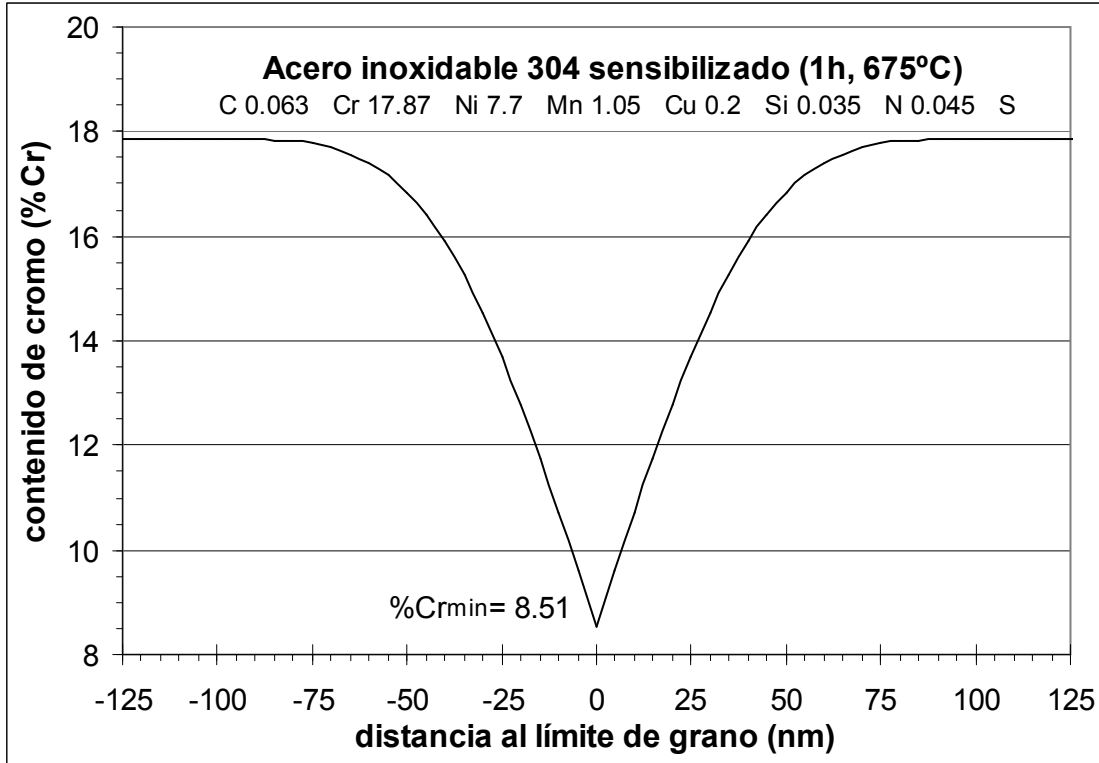
Gráfica 12. Relación entre el diámetro promedio de los granos y la densidad de límites de grano y de macla basados en los datos de la tabla 3.

Tamaño de grano (μm)	Dureza promedio Rockwell B
21.389	45.100
29.442	22.667
37.528	21.300
48.831	20.333
55.961	20.500
70.824	18.833
80.238	17.733
98.000	12.400

Tabla 4. Resultados para la prueba de dureza Rockwell B obtenidos para cada una de las muestras de acero inoxidable 304 después del tratamiento de sensibilización.



Gráfica 13. Relación entre el diámetro promedio de los granos y la dureza de cada muestra después del tratamiento de sensibilización, basados en los datos de la tabla 4.



Gráfica 14. Perfil de empobrecimiento de cromo teórico para el acero inoxidable 304 que se trabajó. Este perfil es obtenido mediante diferencias finitas explícitas, empleando el coeficiente de difusión de cromo en austenita ($D_{Cr/\gamma} = 0.08e^{-58500/RT}$ cm²/s) reportado en la referencia 16. Los resultados obtenidos anteriormente mediante este método se han ajustado a perfiles obtenidos mediante la técnica de microscopía electrónica analítica (AEM) para aceros inoxidables AISI tipo 304 de la referencia 4.

CAPÍTULO 7

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Este trabajo muestra que existe una relación inversamente proporcional entre el tamaño de grano del acero inoxidable y el grado de sensibilización (EPR-DOS) que presenta, es decir, el acero es más susceptible a la corrosión intergranular conforme presenta un menor tamaño de grano.

Esto se debe al aumento del área intergranular que presenta el material, lo cual hace que se presente una mayor precipitación de carburos metálicos en el límite de grano con el consiguiente empobrecimiento de cromo en las áreas adyacentes a los carburos.

Ya que en las pruebas EPR-DL solo se reactivan las zonas empobrecidas en cromo, entonces el grado de sensibilización, en este caso, está en función del área intergranular; dado que ésta aumenta conforme el tamaño de grano es menor, entonces el grado de sensibilización del material es mayor conforme disminuye el tamaño de grano.

Los resultados obtenidos muestran que los tamaños de grano inferiores a 40 μm son los que mayor influencia tienen sobre el grado de sensibilización del material.

Ahora discutimos los elementos que permiten determinar la relación encontrada a partir de los resultados de este trabajo.

Crecimiento de grano.

Del análisis metalográfico puede observarse que después de cada ciclo de calentamiento y enfriamiento se presentó un crecimiento de grano, esto puede advertirse no solo al comparar una fotografía con otra, sino también al observar la presencia de bandas o rectángulos al interior de algunos granos, estas bandas se conocen como gemelos de recocido (“annealing twins”) que no son más que maclas generadas, en este caso, por el crecimiento de grano²⁸. Como cualquier macla, o “twin”, estas estructuras son sitios de alta energía, donde puede presentarse la precipitación de carburos tipo M_{23}C_6 después de

tiempos considerables. En caso de que se hubiera necesitado un refinamiento de grano, se debería haber deformado en frío el material previamente al tratamiento de recocido¹⁹.

Comportamiento del DOS vs. Tamaño de grano.

En las pruebas de EPR-DL, puede observarse de las gráficas 1 a 8 –las cuales son representativas para el comportamiento de cada muestra- que conforme aumenta el tamaño de grano, la diferencia que se presenta entre las curvas de activación y reactivación –y por tanto de las corrientes máximas de cada curva- es cada vez mayor, es decir, conforme aumenta el tamaño de grano se presenta un menor grado de sensibilización (DOS) en el acero inoxidable 304.

Esto se muestra claramente en las gráficas 9 y 10, en donde con facilidad puede observarse la existencia de una relación inversamente proporcional entre el tamaño de grano y el grado de sensibilización que presenta el acero inoxidable 304 después de ser sometido a un tratamiento a 675°C durante 1 hora.

Presencia de maclas.

Al observarse las gráficas 9 y 12, y teniendo en consideración las fotografías, puede observarse que la presencia cada vez mayor de maclas (o gemelos de recocido) no tienen un marcado efecto sobre el grado de sensibilización del material ya que conserva la tendencia original (una recta) como lo indica la gráfica 10. Se podría esperar que, dado que son sitios de alta energía, el grado de sensibilización del material se pronunciara hacia valores más altos en los tamaños de grano mayores, sin embargo, después de una hora de tratamiento aun no se presenta la precipitación de carburos en los límites de macla²² tal como se aprecia en las fotografías 9 y 10.

Número de granos vs. DOS

Como puede observarse en la gráfica 11 el número de granos, para una superficie dada, es mucho mayor en los tamaños de grano finos. Se esperaba que al aumentar el tamaño de grano disminuyera el área que presentan los límites de grano (como se comprueba en la gráfica 12), y por tanto, disminuyera la cantidad de zonas empobrecidas en cromo

generadas después del tratamiento a 675°C durante 1 hora. Esto puede comprobarse mediante la gráfica 9 (DOS vs. Tamaño de grano) que guarda una gran similitud con la gráfica 11. Hay que recordar que en la técnica de EPR-DL, durante el primer barrido se activa toda la superficie del metal, mientras que en el barrido de reactivación solo participan los límites de grano, y por tanto las zonas empobrecidas y el carburo precipitado.

Límite de grano vs. Tamaño de grano.

Para determinar esta relación se emplearon las mismas fotografías con las que se llevo a cabo la determinación del tamaño de grano. Se determino la cantidad de límite de grano y de macla que se presenta sobre una determinada superficie (100 cm²). En el caso del límite de grano esta determinación resulta sencilla debido a que el límite esta muy bien definido en las imágenes utilizadas, sin embargo, el límite de macla presenta una mayor dificultad debido a que se presenta en la mayor parte de los casos como una línea tenue que puede pasar desapercibida, además de que el número en el que se presentan suele ser de más de uno en algunos casos por lo que cabe la posibilidad de que se considere una cantidad inferior a la que existe. A pesar de esto es posible observar que la relación entre el límite de grano y el tamaño de grano sigue una tendencia muy similar a la de las relaciones DOS (I_r / I_a) vs. Tamaño de grano y Número de granos vs. Tamaño de grano.

Tendencia DOS vs. Tamaño de grano.

En la gráfica 9 puede observarse que el comportamiento entre el tamaño de grano y el DOS del material sigue una tendencia exponencial:

$$(I_r / I_a) = 2.7202 e^{-0.0978 * (\mu\text{m})} \quad (\text{ec. r1})$$

Donde μm indica el tamaño de grano del acero expresado en micras y el DOS se representa por el cociente entre I_r/I_a .

Sin embargo, la relación que se manifiesta por la ecuación r1 solo es válida para este acero o para un acero con una composición muy similar dado que el grado de

sensibilización de un acero inoxidable también es afectado por la composición del mismo, especialmente por el contenido de carbono en el caso del acero inoxidable 304.

Si se recuerda la ecuación para la prueba EPR-SL^{20,23}, donde la cantidad de carga eléctrica debe ser ajustada por un parámetro que valore el área real de activación considerando el total de los límites de grano en la sección analizada:

$$Pa = Q / GBA$$
$$GBA = As (5.09544 \cdot 10^{-3} e^{0.3469X})$$

Donde: As = área expuesta de la muestra.

X = tamaño de grano según ASTM determinado a 100 aumentos.

Pa = Parámetro ajustado al tamaño de grano en Coulomb / cm².

GBA = Área total del límite de grano.

Q = Carga medida.

Si se ordena de nuevo esta ecuación:

$$Pa = [Q / (As \cdot 5.09544 \cdot 10^{-3})] \cdot e^{-0.3469X} \quad (\text{ec. r2})$$

Se observa que estas ecuaciones tienen una forma bastante parecida –sobre todo si consideramos para la ecuación r2 el comportamiento de la carga en cada tamaño de grano. Sin embargo, mientras que en la ecuación r1 el DOS es un número adimensional (producto del cociente entre las corrientes de reactivación y activación), en la ecuación r2 el resultado se expresa en coulombs/cm². No obstante la relación que guardan entre ambas es el resultado de que en r1 se considere la corriente de reactivación, la cual es proporcional a la carga transferida –la que gráficamente se presenta como el área bajo la curva de reactivación^[20,23]- empleada en r2.

La ecuación r1 presenta ciertas ventajas con respecto a r2. En la ecuación r2 se indica que el Pa depende del tamaño de grano, pero para obtener el valor de Pa aun requiere conocerse la magnitud de la carga transferida, la cual también depende del tamaño de grano, es decir, al desconocer la carga transferida en cada tamaño de grano, no es posible obtener el grado de sensibilización del acero. En cambio, en r1, La carga

transferida esta implícita en I_r , por lo tanto la ecuación r1 nos presenta una forma sencilla para determinar el grado de sensibilización que presenta un acero.

Perfil Teórico de Empobrecimiento de Cromo.

Si para todos los tamaños de grano, tomamos un mismo tiempo de nucleación, y consideramos únicamente a la difusión de cromo en austenita como el mecanismo controlante del proceso de empobrecimiento^{1,2,9,12}, entonces encontramos que de acuerdo al modelo de Tedmon^{1,6,9} (la solución de la segunda ley de Fick para un problema de descarburización) el perfil teórico para el material estudiado –bajo las condiciones de experimentación- es el que se muestra en la grafica 14. Se puede observar que el espesor de la zona empobrecida por debajo de 12% de cromo –mínimo requerido para la pasivación^{2,6,12}- es de unos 15 nm a partir del límite de grano y con un contenido de cromo mínimo de 8.51%.

Cabe mencionar que este modelo (empleando el coeficiente de difusión de la ref. 16) se ha ajustado bastante bien a los perfiles de empobrecimiento de cromo en acero inoxidable 304 obtenidos mediante la técnica de microscopía electrónica analítica (AEM)⁴.

Limitantes.

Se conoce que el tamaño de grano afecta la nucleación de carburos, la cual, de acuerdo al diagrama TTS^{9,14} para el acero 304 con 0.063%C, debe presentarse entre 0.02 y 0.03 horas –unos 1.2-1.8 minutos- después de iniciado el tratamiento a 675°C. Si bien el tratamiento al cual fueron sometidas las diversas muestras se denomina como el mas común de acuerdo a la norma ASTM G108²⁰, no es posible responder con los resultados obtenidos si el tamaño de grano influye de manera tan notable sobre el grado de sensibilización del acero para tiempos de exposición mucho mayores a 1 hora, donde podría manifestarse también el efecto que presentan las maclas que se han formado.

De igual manera no es posible determinar el efecto de los elementos aleantes del acero, podría intentar determinarse la tendencia que la gráfica 9 seguirá al cambiar el contenido de carbono del acero -aunque no es posible determinar la magnitud del cambio-, podría esperarse que la curva tendiera hacia valores menores con contenidos de carbono

inferiores a 0.063%, mientras que con contenidos mayores a 0.063% tendería hacia valores superiores, ya que se conoce que el elemento que tiene mayor influencia sobre el grado de sensibilización del acero inoxidable 304 es el carbono^{1,2,4,5,8,9,10,11,12}, debido al efecto que presenta sobre el contenido de cromo mínimo en el límite de grano^{8,9}.

Mediante este trabajo se ha encontrado que el crecimiento de grano permite obtener un menor grado de sensibilización del acero, sin embargo, no se conoce el efecto que presenta el tamaño de grano sobre el resto de las propiedades del material – especialmente para las condiciones de uso. Se conoce que al aumentar el tamaño de grano se reduce la resistencia mecánica del material. Esto hace surgir algunas cuestiones: ¿Cómo varía la resistencia mecánica del acero en el intervalo de tamaños de grano 20 a 100 μm ?, si es apreciable esta variación: ¿Es aceptable la disminución de la resistencia mecánica del material a favor de un menor grado de sensibilización de un acero inoxidable?

Si nos apoyamos en los resultados de dureza reportados en la grafica 13, podemos observar un cambio notable de la dureza presentada por el material. Si se presenta un cambio notable de dureza entre los 20 y 30 μm , ¿podría esperarse un cambio de proporciones similares en propiedades como límite de fluencia y resistencia a la tracción? Es necesario averiguar cómo se modifican las propiedades mecánicas del material en cada uno de los tamaños de grano estudiados. Además, el tiempo de exposición también debe ser considerado al trabajar con los diversos tamaños de grano, es decir, si se conserva la tendencia encontrada o si el tamaño de grano no tiene influencia en el grado de sensibilización a tiempos prolongados.

Observaciones de este trabajo.

Hay que notar que en este trabajo solo se observó el efecto del tamaño de grano sobre el grado de sensibilización del material, ya que las condiciones del mismo reducían otras posibilidades:

- Se trabajó con ocho diferentes tamaños de grano que se encontraban en el rango 20 a 100 μm , lo que permitió observar una tendencia clara, en comparación con otros trabajos en los que se estudiaron dos (rango 20-60 μm)⁵ o tres (rango 15-150 μm)¹⁹ tamaños de

grano diferentes pero en los que también se estudiaban simultáneamente con el tamaño de grano, el contenido de carbono⁵, la presencia de martensita (α') y el grado de deformación¹⁹.

- Se empleó un mismo material, es decir, una composición idéntica en todos los elementos que componían al material al acero inoxidable, en comparación con otros trabajos^{5,19} donde para obtener los diversos tamaños de grano se recurría a diferentes piezas de SS304 con composiciones (en especial de carbono) similares pero con tamaños de grano diferentes.

- El espesor del material permitía un calentamiento y enfriamiento uniformes a través del mismo, lo que impedía la formación de gradientes térmicos que podían favorecer la formación de otras fases (ferrita delta).

- El contenido de carbono del material favorecía solo la precipitación de carburos tipo $M_{23}C_6$. Si el contenido de carbono fuera mucho mayor se podría precipitar carburos secundarios tales como el tipo M_7C_3 ²².

- Ya que no se realizó refinación de grano, no hubo necesidad de deformar en frío al material antes de aplicar el tratamiento de recocido. Con esto se evita la formación de martensita inducida por la deformación –la cual favorece el proceso de difusión de cromo en el interior de los granos¹⁹.

- Al trabajar una misma temperatura y composición es posible considerar que el tiempo de nucleación es el mismo para todos los tamaños de grano. Aunque el proceso de nucleación se acelerara en los tamaños de grano mas finos^{5,19}, el tiempo de nucleación a esta temperatura es relativamente corto (1.2-1.8 minutos), lo que permite que el empobrecimiento que se experimenta en todos los tamaños de grano sea idéntico.

- Al trabajar con un mismo tratamiento para sensibilizar (1h, 675°C) es posible observar que solo interactúan los límites de grano y que no hay precipitación en los límites de macla que podrían afectar el resultado.

- Si bien es posible demostrar matemáticamente que a partir de la ecuación r2 –prueba EPR-SL- se puede obtener la ecuación r1 –prueba EPR-DL-, no es posible llegar a esta determinación sin los resultados experimentales, es decir, por si sola la ecuación r2 no nos brinda gran información acerca del valor del grado de sensibilización para cada tamaño de grano. La ecuación r1 si nos da una idea de los valores aproximados de DOS en cada tamaño de grano, dado que anteriormente no se habían reportado tales valores de esta manera.

Es decir, se redujo la posibilidad de que otras variables afectaran el resultado. Con esto se logro que solo se mostrara el efecto que tiene el tamaño de grano sobre el grado de sensibilización del acero inoxidable 304, es decir, el tamaño de grano o mejor dicho los límites de grano –con todo lo que implica: área de límite de grano y energía asociada al límite de grano²⁵ - se presenta como el factor controlante del proceso.

Empleo del tamaño de grano del material.

Permitir el crecimiento de grano del acero se presenta, en apariencia, como una posible solución al problema de la sensibilización del acero inoxidable, junto con la reducción del contenido de carbono, adición de elementos de aleación (Nb, Ti), y el tratamiento de recocido en las temperaturas de disolución de carburos¹⁸. A pesar de que se ha encontrado una tendencia que favorece ésta idea, el crecimiento de grano no puede considerarse como una solución contra la sensibilización del material, si bien reduce el grado de sensibilización, no evita que ésta suceda como las tres soluciones planteadas. Sin embargo, puede determinarse un tamaño de grano (40 μ m) a partir del cual el aumento en el grado de sensibilización del acero inoxidable es notable.

CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES

El grado de sensibilización (EPR-DOS) de un acero inoxidable AISI 304 es inversamente proporcional al tamaño de grano que presenta.

Esta relación sigue la tendencia descrita por la ecuación: $y = 2.7202 e^{-0.0978 \cdot X}$, donde "y", es el valor de DOS determinado por el cociente I_r/I_a , y "X", es el tamaño de grano en micras (μm).

La presencia de gemelos de recocido o maclas, debidas al crecimiento de grano, no afecta de el grado de sensibilización que presenta el material, después de 1 hora a 675°C .

El intervalo de tamaños de grano estudiados (20-100 μm) permite observar claramente el comportamiento del DOS (I_r / I_a) vs. tamaño de grano.

Los tamaños de grano menores de 40 μm son los que mayor influencia tienen sobre el grado de sensibilización del material.

RECOMENDACIONES

En el presente trabajo se estudio el efecto del tamaño de grano, a una sola temperatura y un solo tiempo, para determinar de una manera mas completa el efecto que tiene el tamaño de grano sobre el grado de sensibilización del acero inoxidable 304 requiere ampliar el intervalo de éstos parámetros: temperatura y tiempo.

Se requieren tiempos lo suficientemente largos como para permitir la recuperación ("healing" o desensibilización^{1,2,8,9}) del material.

El intervalo de temperaturas en el que el fenómeno ha sido reportado va de los 400 a los 850°C; sin embargo, el de mayor importancia es el comprendido entre los 600 y los 750°C, en el cual, de acuerdo al diagrama TTS del acero inoxidable 304, la precipitación de carburos es mas rápida.

El tiempo es la variable mas difícil de evaluar dado que son tiempos de exposición, deben ser lo suficientemente largos como para observar la recuperación ("healing" o desensibilización^{1,2,8,9}) del material; debido a que se pretende observar la precipitación de carburos en sitios de menor energía que los límites de grano y su efecto sobre el grado de sensibilización del material.

Otro parámetro a estudiar es el efecto de la composición química, en el caso del acero inoxidable 304, puede modificarse la composición de carbono en el acero, el cual es el elemento con mayor efecto en éste material, manteniendo la composición de níquel y de cromo en el acero. Puede trabajarse con composiciones comerciales que oscilan entre 0.04 y 0.08% de carbono.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Low temperature sensitization of type 304 stainless steel.
M. J. Povich
Corrosion 1978, Vol. 34 No.2
p60-64
- [2] High temperature electrochemical studies on stress corrosion of type 304 SS.
M.E. Indig, A. R. McIlree
Corrosion 1978, Vol. 34 No.7
p288-296
- [3] Sensitization of austenitic stainless steels I. Controlled purity alloys.
R.A . Mulford, E.L. Hall, C.L. Briant
Corrosion 1982, Vol. 38 No.9
p468-477
- [4] Sensitization of austenitic stainless steels II. Comercial purity alloys.
R.A . Mulford, E.L. Hall, C.L. Briant
Corrosion 1983, Vol. 39 No.4
p132-143
- [5] Carbon content and grain size effects on the sensitization of AISI type 304 SS.
R. Pascali, A. Benvenuti, D. Wenger
Corrosión 1984, Vol. 40 No.1
p21-32
- [6] Effect of sensitization heat treatment on the stress corrosion cracking of AISI 304 stainless steel.
A. Poznansky, D.J. Duquette
Corrosion 1984, Vol. 40 No.7
p375-381
- [7] Analytical electron microscope examination of sensitized AISI 430 stainless steel.
J.B. Lee, J.F. Smith, A.L. Geiger, D.H. Kah
Corrosion 1985, Vol. 41 No.2
p76-80
- [8] Sensitization development in austenitic stainless steel- measurement and prediction of termomechanical history effects.
S.M. Bruemmer, L.A. Charlot, D.G. Atteridge
Corrosion 1988, Vol. 44 No.7
p427-434
- [9] Quantitative modeling of sensitization development in austenitic stainless steel.
S. M. Bruemmer
Corrosion 1990, Vol. 46 No.9
p698-709

- [10] Influence of chromium depletion on intergranular IGSCC of 304 austenitic stainless steel.
S.M. Bruemmer, B.W. Arey, L.A. Charlot
Corrosion 1992, Vol. 48 No.1
p42-49
- [11] Testing Sensitization & Predicting Susceptibility to Intergranular Corrosion & Intergranular
Corrosion Cracking in Austenitic Stainless Steels.
V. Kain, R.C Prasad, and P.K. De
Corrosion 2002, Vol. 58, No.1
p15-37
- [12] Corrosión y degradación de materiales.
Enrique Otero Huerta
Ed. Sintesis, España 1997
p138-156
- [13] Metals Handbook 10th edition Vol. 1: Properties and selection of irons and steels.
ASM International 1990
p843-844
- [14] Atlas of time-temperature diagrams for iron & steels.
Ed. George F. Vander Voorf
ASM International 1991
p678,685
- [15] Criterios de diseño de plantas termoeléctricas.
Martiniano Aguilar Rodríguez
Editorial Limusa, 1ª edición México 1981
p241-257
- [16] Smithells metals reference handbook.
E.A. Branded & G.A. Brook (Editors)
Butterworth-Heinemann 1992
p13.20
- [17] Effect of oxide film on pitting susceptibility of 304 austenitic stainless steel.
P.K. Rastogi, B.K. Shah, A. K. Sinha & P.G. Kulkarni
British Corrosion Journal, 1994, Vol. 29 #1
p78-80
- [18] Effect of ceramic heat insulating paste on the degree of sensitization of AISI type 304 stainless steel.
J.H. Qiu
British Corrosion Journal, 1998, Vol. 33 #4
p318-320
- [19] Effects of strain and grain size on carbide precipitation and corrosion sensitization
behavior in 304 stainless steel.
R. Beltran, J.G. Maldonado, L.E. Murr & W.W. Fisher
Acta mater, 1997, Vol. 45 #10
p4351-4360

- [20] ASTM G108: Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI Type 304 and 304L stainless steel.
ASTM International, 1999
p467-475
- [21] Passivity of metals- a materials science perspective.
J. Kruger
International materials reviews 1988, Vol. 33 #3
p113-130
- [22] Handbook of stainless steels.
Donald Pecker & I. M. Bernstein
MacGraw-Hill Inc. 1976
p4/34 -4/47, 5/4-5/5
- [23] Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión.
Editor Juan Genescá Llongueras
UNAM-Facultad de Química 2002
p119-127
- [24] Influencia de la sensibilización en la resistencia al impacto del acero inoxidable 304.
Ángeles del Consuelo Díaz Sánchez
UNAM-FQ Tesis 1990
- [25] Principios de metalurgia física.
John D. Verhoeven
Ed. Limusa, México 1987
pp593
- [26] Más allá de la herrumbre.
Javier Ávila & Joan Genescá
Fondo de Cultura Económica, México 1985
P54-55
- [27] Metals Handbook 9th Edition. Vol. 13: Corrosion.
ASM International, 1989
P108-113
- [28] Steels: Heat Treatment and Processing Principles.
George Krauss
ASM International, 1990
P360-361
- [29] Aceros especiales y otras aleaciones.
José Apraiz Barreiro
Ed. Dossat, Madrid 1981
P482-483
- [30] Engineering materials properties and selection.
K. G. Budinski
Prentice Hall, NJ 1989
P386-420

- [31] Aceros inoxidables y aceros resistentes al calor.
Adrián Inchaurreza Zábala
Ed. Limusa, México 1981
P24-37
- [32] Introducción a la metalurgia física.
Sidney H. Auner
McGraw Hill, México 1979
P229-239
- [33] The metallurgical evolution of stainless steels.
American Society for Metals, London 1979
P134-140
- [34] Principios de metalurgia física.
Robert E. Reed Hill
Ed. Continental, México 1986
P405-407
- [35] Constitution phases and constituents of stainless steels.
American Society for Metals, NY 1985
P1-21
- [36] Aceros inoxidables-Aceros refractarios.
Ed. URMO, España 1970 [15]
- [37] P. L. Mangonon Jr., G. Thomas
Metallurgical Transactions
Vol. 1 p. 1587, 1970 [16]
- [38] Corrosiones metálicas.
Ulick R. Evans
Ed. Reverte, México 1987 [17]
- [39] Corrosión y protección.
Fritz Todt
Ed. Aguilar, Madrid 1959
P300-350 [20]
- [40] B. W. Bennett, H. W. Pickering.
Metallurgical transactions A, Vol. 18A
P1117, 1987 [23]
- [41] H. Hanninen
International Materials Reviews, No. 3, Review 241 p85, 1979 [24]
- [42] CH. Schmidt, R. D. Caligiuri
Metallurgical transactions A, Vol. 18A
P1483, 1987 [29]
- [43] H. Hanninen, E. Minni.
Metallurgical transactions A, Vol. 13A
P2281, 1982 [30]

- [44] R. M. Rieck, A. Atrens, I. O. Smith.
Metallurgical transactions A, Vol. 20A
P889, 1989 [33]
- [45] La ciencia e ingeniería de los materiales.
Donald R Askeland
Ed. Iberoamericana, México 1987
P477-489 [35]
- [46] Ensayos de corrosión.
F. A. Champion
Ed. URMO, Madrid 1970
P415-419 [37]
- [47] Passivation and pitting corrosion of stainless steel in neutral sulphate solutions.
S.S. Elgamy, W.A. Badawy & H. Shehata
Corrosion Prevention & Control, June 2000
p36-39
- [48] Intergranular failure in steel: the role of grain boundary composition.
C.L. Briant & S.K. Banerji
International Materials Review, 1978 No. 4
p164-199 [26]
- [49] Stress corrosion cracking of sensitized stainless steel in oxygenated high temperature water.
Warren E. Berry, Earl L. White & Walter K. Boyd
Corrosion, 1973, Vol. 29 #12
p451-469
- [50] Tratamientos Térmicos de los aceros.
José Antonio Apraiz Barreiro
Ed. Dossat, 8ª edición, Madrid 1981
P438-439
- [51] Binary Alloy Phase Diagrams 2nd Edition.
Thaddeus B. Massalski (Editor in chief)
ASM Internacional, EUA 1990
P843,1273,1736
- [52] Understanding the corrosion of stainless steel.
R. C. Newman
Corrosion, 2001, Vol. 57 #12
p1030-1041