



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ANÁLISIS DE FACTORES MICROESTRUCTURALES ASOCIADOS AL
FENÓMENO DE SENSIBILIZACIÓN DEL ACERO INOXIDABLE AISI 316”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA
ING. JORGE LUIS ROMERO HERNÁNDEZ

TUTOR
DR. ARMANDO ORTIZ PRADO
UNAM – FACULTAD DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DR. RAFAEL SCHOUWENAARS FRANSSENS
FACULTAD DE INGENIERÍA
DR. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ REYES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. JOSÉ ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F.

MAYO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Ciencia e Ingeniería
de Materiales

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“ANÁLISIS DE FACTORES MICROESTRUCTURALES
ASOCIADOS AL FENÓMENO DE SENSIBILIZACIÓN
DEL ACERO INOXIDABLE AISI 316”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL POSGRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A
ING. JORGE LUIS ROMERO HERNÁNDEZ

TUTOR
DR. ARMANDO ORTIZ PRADO

MÉXICO, D. F.

MAYO 2015

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación que en muchos aspectos me ha brindado, tanto en el ámbito estudiantil, como en el académico.

Un especial agradecimiento al Dr. Armando Ortiz Prado, quien como mi tutor hizo acopio de paciencia y me guio en el desarrollo y culminación de este trabajo y como mi profesor me alentó en la búsqueda del conocimiento y del desarrollo personal.

Agradezco a los profesores Dr. Rafael Schouwenaars Franssens, Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas, Dr. José Gonzalo González Reyes y Dr. José Alejandro García Hinojosa, por el tiempo y comentarios dedicados a la mejora de este trabajo.

A la Facultad de Ingeniería y en especial a la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM) por los recursos y por el apoyo técnico proporcionado, así como por la amistad que la identifica y de la que formé parte, por ello agradezco al Dr. Víctor Hugo Jacobo Armendáriz, M. en I. Ignacio Cueva Güitrón, Biol. German Álvarez Lozano, Ing. Roberto Cisneros Hernández, M. en C. Osvaldo Ruiz Cervantes, M. en C. Edgar Isaac Ramírez Díaz, M. en I. Adrián Esteban Ortiz Valera, M. en C. Juan Armando Ortiz Valera, M. en C. Francisco Sánchez Pérez, M. en C. David Martínez Hernández, M. en C. Agustín Bravo Benard, M. en C. Hugo Duran Cortez, al buen Dr. Lázaro Morales Acosta y finalmente un especial agradecimiento al M. en I. Efraín Ramos Trejo.

Dedicatoria

A Midory, la luz de mi vida y fortaleza en mis noches.

A mis hijos, Gael, Fernanda y Karyme quienes son mi principal motor y motivación para todo cuanto haga.

A mis padres Jorge y Ángela que siempre han estado ahí, dando todo de sí sin pedir nada a cambio.

Prólogo

En términos generales, la materia está expuesta a los más diversos ambientes que generan de manera inherente reacciones que modifican su esencia y por ende sus características. Ahora bien, si ésta representa materia prima o bienes de consumo, es importante entender los efectos de estas reacciones, ya sean químicas, electroquímicas o cualquier otra, para así garantizar la consistencia y duración de aquellas propiedades que se buscan, en un material en específico y para una función en particular.

Una de estas reacciones es la denominada *sensibilización* y ocurre en los aceros inoxidable, propiciando este tipo material pierda su capacidad de protección ante ambientes corrosivos, es decir aquello a lo que, por su composición y propiedades resulta idóneo para múltiples aplicaciones.

El acero inoxidable o acero sin mancha por su nombre en inglés, destaca entre los aceros por su resistencia a la degradación por efectos corrosivos, conservando sus propiedades físicas, químicas y mecánicas en ambientes en los que otros metales no lo conseguirían, sin embargo, bajo ciertas condiciones esta ventaja desaparece y puede llevar a una pérdida gradual de dichas propiedades y con ello también a pérdidas económicas e incluso estéticas.

Si bien, las primeras investigaciones del fenómeno de la sensibilización del acero inoxidable se remontan a las primeras décadas del siglo pasado, los efectos de ésta han sido severos y las pérdidas cuantiosas. Como ejemplo, los aceros inoxidables austeníticos representan el material por excelencia en la construcción de reactores nucleares enfriados por agua (BWR), sin embargo, es ahí mismo donde se reporta la formación de un ataque localizado en este material bajo ciertas condiciones “de sensibilización”, manifestándose dicho ataque a través de corrosión intergranular principalmente en zonas afectadas por calor, como lo son las múltiples uniones por soldadura en la instalación. Así mismo, se reportan múltiples casos de falla en otros campos de la industria, en donde el acero inoxidable sufre severos deterioros a causa del mismo fenómeno: la sensibilización del material.

A partir de esto, se agudizaron las investigaciones en torno a la Fractura por Corrosión Intergranular bajo Esfuerzos en aceros inoxidables, como consecuencia directa del fenómeno de sensibilización y se desarrollaron técnicas de evaluación y prevención con diversas alternativas, que sin embargo, en ocasiones no resultan accesibles, principalmente en campo y aunque se han detectado e investigado los factores que promueven la sensibilización del acero inoxidable, aún no se entiende del todo la relación entre estos, que permita no solo frenar, sino erradicar el problema.

El objetivo inmediato del presente estudio se centra en la práctica experimental con aceros inoxidables austeníticos en busca del fenómeno de sensibilización, tanto la descripción de las técnicas aplicadas, como en el manejo de los parámetros asociados a dichas prácticas. Para lo cual se ha seleccionado el acero AISI 316 dada su cotidiana aplicación en la fabricación de una gran cantidad de productos, que en ocasiones operan bajo condiciones riesgosas de temperatura. No obstante este tipo de falla se presenta en toda una gama de aceros inoxidables y las técnicas de detección y caracterización son muy similares a las abordadas en el presente trabajo.

De lo anterior, en el presente trabajo se analiza el efecto de otros factores en el grado de sensibilización en el acero, tales como el tamaño de grano y la cantidad de deformación en el material, por lo que en el capítulo 3 se describe el procedimiento experimental que aborda ambas perspectivas en un esquema incremental, desde condiciones de cero sensibilización hasta, condiciones críticas. Con esto, se obtiene un historial en imágenes y gráficas que se muestran en el capítulo 4 que de igual manera se agrupan (micrografías) o se sobreponen (gráficas) denotando el mismo efecto incremental.

Finalmente se hace una retrospectiva en base a los resultados obtenidos analizando aquellos parámetros que resultan de interés.

Objetivos

La selección de un acero inoxidable depende, tanto de las sollicitaciones mecánicas, como de las características oxidantes del ambiente. Si imperan condiciones fuertemente oxidantes, los aceros inoxidables resultan superiores a los metales y aleaciones más nobles. Sin embargo, en la misma familia de los aceros inoxidables la resistencia a la corrosión varía considerablemente de un tipo al otro.

El objetivo del presente trabajo es realizar una evaluación comparativa del fenómeno de sensibilización de los aceros inoxidables austeníticos AISI 316 ante el efecto de la deformación por laminado en frío y el efecto del tamaño de grano. Este estudio se desglosa en una serie de objetivos que se mencionan a continuación:

- Estudiar el comportamiento del acero mencionado en las condiciones estipuladas en la práctica A de la norma ASTM A-262, observando la influencia de los parámetros asociados al ensayo.
- Estudiar el efecto de los tratamientos térmicos aplicados en la preparación de muestras, frente a las condiciones de deformación previa y tamaño de grano.
- Obtener los parámetros óptimos de concentración de reactivos, temperatura, tiempo e intensidad de corriente para la caracterización de los aceros seleccionados.
- Relacionar la microestructura observada con los resultados obtenidos.
- Comparar los resultados obtenidos mediante la técnica electroquímica especificada en la norma, haciendo uso grado de sensibilización (DOS) frente a los efectos de sensibilización analizados.

Índice

Capítulo UNO	Aceros Inoxidables	1
1.1	Introducción	1
1.2	Definición	2
1.3	Clasificación	3
1.4	Acero inoxidable AISI 316	7
Capítulo DOS	Sensibilización	9
2.1	introducción	9
2.2	Factores que inducen la sensibilización	10
2.2.1	Efecto de la composición	10
2.2.2	Efecto del tamaño de grano	11
2.2.3	Efecto de la deformación plástica	13
2.3	Desensibilización	14
2.4	Corrosión bajo esfuerzos	15
2.5	Técnicas aplicadas al estudio y evaluación de la Corrosión intergranular	16
2.6	Caracterización microestructural	18
Capítulo TRES	Desarrollo experimental	20
3.1	Material	20
3.2	Tratamiento térmico de crecimiento de grano	20
3.3	Deformación por laminado en frío	21
3.4	Tratamiento térmico de sensibilización	22
3.5	Ensayo de Reactivación Electroquímica Potenciocinética (EPR-DL)	23
3.6	Caracterización microestructural	24

Capítulo CUATRO	Resultados	25
4.1	Crecimiento de grano	25
4.2	Curvas ERP – DL ante condiciones de tamaño de grano en acero AISI 316	27
4.3	Curvas ERP – DL ante condiciones de Deformación en frío	31
4.4	Caracterización microestructural mediante Microscopía Electrónica de Barrido	35
Capítulo CINCO	Análisis de resultados	42
5.1	Tamaño de grano	42
5.2	Deformación en frío	46
Capítulo SEIS	Conclusiones	49
Bibliografía		52

Capítulo UNO

Aceros inoxidables

1.1 Introducción.

Previo a la revolución industrial, el acero representaba un material caro y de producción limitada, la cual era principalmente orientada a la industria bélica, por lo que el hierro forjado y las fundiciones contaban con mayor participación en diversas aplicaciones. En estas últimas, el contenido de carbono (entre 2.5 y 4%) reducía el punto de fusión del material a una temperatura más accesible que la del hierro puro y por lo tanto se facilitaba, hasta cierto punto, su conformado.

Con los aportes de inglés Henry Bessemer [1] en la transformación del arrabio (1856) y con el auge de la revolución industrial, se desata la producción masiva del acero a nivel mundial, atendiendo un desarrollo tecnológico sin precedentes y con una demanda insaciable de materiales aptos a las nuevas exigencias de la época.

Desde comienzos del siglo XX, el desarrollo tecnológico alcanzado exigía, para ciertos procesos, condiciones de operación muy severas, que implicaban elevadas temperaturas, presiones críticas, manejo de reactivos y otras condiciones que superaban las propiedades mecánicas y químicas de los materiales disponibles en la época. Un ejemplo, es el de la industria petrolera. En los años 20, los procesos para la refinación del petróleo se desarrollaron rápidamente, encontrando que los tubos ordinarios de acero al carbono que se utilizaban en los intercambiadores de calor, se corroían de manera acelerada, por lo que se consumían grandes cantidades de tubos para mantener en operación tales refinerías. No obstante, de manera oportuna, ya se dilucidaba la importancia de los aceros al cromo resistente a ambientes corrosivos.

El primer antecedente respecto a hierros resistentes a la oxidación data del siglo XIX, cuando éstos eran aleados con cobre o el níquel para proveerlo de una capacidad anticorrosiva en el medio ambiente, sin embargo, la producción era a muy baja escala por lo que no se llegó a profundizar su conocimiento y a difundir su aplicación. En 1872 Woods y Clark fabricaron aceros con 5% de cromo que tenían también mayor resistencia a la corrosión que los hierros ordinarios de esa época. Posteriormente en 1892 Sir Robert Abbott Hadfield (creador del acero Hadfield), en Sheffield, Inglaterra, estudió las propiedades de ciertos aceros aleados con arriba de 9.18% de cromo y dado que sus muestras se disolvían en ácido sulfúrico, concluyó que el cromo menoscababa la resistencia a la corrosión del acero, por lo que descontinuo sus experimentos con el cromo [2].

En 1904-1910, Guillet y Portevin, en Francia, realizaron numerosos estudios sobre aceros aleados con cromo y níquel, determinando microestructuras y tratamientos de muchos de ellos. Llegaron a fabricar aceros muy similares a los típicos aceros inoxidables que se usan en la actualidad, pero sin brindar especial atención a la resistencia a la oxidación.

Tabla 1.1 Tendencia en el Consumo Aparente de Acero (CAA) [3].

	CAA, millones de tons			Crecimiento CAA, %		
	2011	2012	2013	2011	2012	2013
China	624	649	668	6,2	4,0	3,0
Resto de Asia y Oceanía	272	280	292	3,5	3,0	4,1
Unión Europea	153	151	156	5,4	-1,2	3,3
C.I.S.	54	56	59	12,1	4,1	5,1
EE.UU. / Canadá	103	108,7	114,4	9,9	5,2	5,2
América Latina	59	63	67	2,2	6,3	6,0
África y Medio Oriente	71	75	81	-1,2	5,8	8,4
Total Mundo	1373	1423	1479	5,6	3,6	4,0

El desarrollo original de lo que son actualmente los aceros inoxidable aconteció en los albores de la primera guerra mundial. Por un error en las pruebas de Hadfield en 1892, el cromo había sido relegado como agente anticorrosivo, sin embargo, veinte años después, Harry Brearley, otro metalúrgico de Sheffield, en 1914 retomó los experimentos al investigar cómo mejorar una aleación para proteger los cilindros de los cañones y encontró que agregando cromo a los aceros de bajo carbono, obtenía aceros resistentes a la oxidación: la casualidad quiso que ciertas piezas coladas con esta mezcla quedaran a la intemperie, sin presentar señales de corrosión después de un tiempo.

Brearley preparó su aleación en un horno eléctrico con un 12,8% de cromo y después de un tratamiento térmico, la aleación ferrítica resultante resistía la corrosión [4]. Brearley tuvo que convencer a la comunidad siderúrgica de la innovación que significaba un acero contrario a su naturaleza corrosiva, por lo que para demostrar su utilidad destinó la nueva aleación a la elaboración de cuchillos. Uno de los directores de la sección de cuberterías le dio el nombre de *stainless steel* (acero sin mancha) tras comprobar que el vinagre no dejaba manchas en el material.

Este descubrimiento tuvo un símil estadounidense. Desde 1881 el metalurgista Elwood Haynes condujo experimentos que, hacia 1912, lo llevaron a descubrir el acero inoxidable [4]. Sin embargo ambos descubridores, el inglés y el estadounidense, no solicitaron la patente sino hasta principios de 1915. El resultado fue un acuerdo para explotar los descubrimientos y, en 1918, la nueva empresa ya era una realidad. La unión de estos acereros de ambos lados del Atlántico redituó excelentes ingresos.

En paralelo, en Alemania, los doctores Benno Strauss y Edward Maurer, en 1912 presentaron dos grupos de aceros inoxidable austeníticos al cromo-níquel de bajo contenido de carbono; uno de éstos, con la denominación 18-8 (18% Cr y 8% Ni), ha sido utilizado desde entonces en numerosas aplicaciones en la industria química [5].

Las propiedades y composiciones de los aceros inoxidable se mantuvieron en secreto por los países beligerantes mientras duró la primera guerra mundial. Posteriormente, a partir de las aleaciones experimentadas en 1920, y de un limitado número de grados comercialmente disponibles en 1930, la familia de los aceros inoxidable ha crecido en forma exponencial.

1.2 Definición.

El acero inoxidable es una aleación de hierro y carbono que contiene por definición un mínimo de 10,5% de cromo y hasta valores del orden de 30%. El mecanismo de pasivación, explicado por Faraday [6], aunque no ha sido del todo aceptado, atribuía la resistencia de éste material, sometido a una solución de ácido nítrico concentrado, a una película protectora de óxido hidrato de cromo que se forma en la superficie del metal por la reacción con el medio pasivante. Dicha película de óxido, adherente, transparente, autogenerante, impermeable, continua e insoluble, aunque muy fina, es extremadamente durable y se genera continuamente en contacto con el oxígeno, impidiendo el contacto del acero con el medio oxidante.

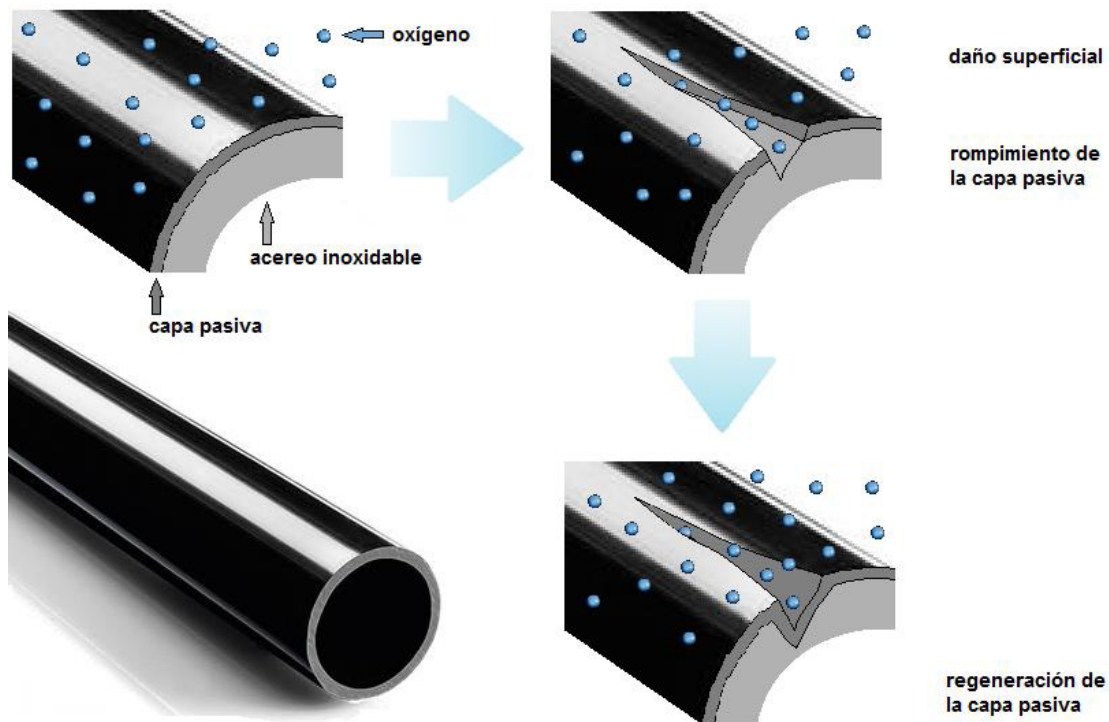


Figura 1.1 Esquema de regeneración de la capa pasiva.

La composición de esta película varía con el tipo de acero y con los diferentes tratamientos aplicados al acero durante su conformado, además de que el intervalo de condiciones bajo las cuales el acero inoxidable desarrolla pasivación puede ser muy variado, por lo que, en condiciones favorables, el metal adquiere potenciales de disolución cercanos al de los metales nobles, mientras que cuando la pasivación disminuye, el potencial se acerca al del hierro [6].

El término *Inoxidable* es un término genérico que, de acuerdo a la UNS*, involucra a más de 130 aleaciones, donde además pueden estar presentes elementos aleantes como el Cu, Al, Si, Ni, Mo, Nb y Ti. El incremento de la proporción del Cr conlleva a una mejora en la resistencia a la corrosión, sin embargo, dicha relación no es proporcional.

* "Unified Numbering System" desarrollado por ASTM, SAE y otros para asignar a cada aleación metálica un número (no una especificación), relacionado con su Composición Química.

1.3 Clasificación.

Los aceros inoxidable pueden ser clasificados en cinco familias diferentes; cuatro de ellas corresponden a las particulares estructuras cristalinas formadas en la aleación: austenita, ferrita, martensita y dúplex (austenita mas ferrita); mientras que la quinta corresponde a las aleaciones endurecidas por precipitación, que están basadas más en el tipo de tratamiento térmico usado que en la estructura cristalina.

Tabla 1.2 Clasificación de aceros inoxidable [7].

Clase	Clasificación AISI	Ejemplos de especificaciones	Resistencia a la corrosión	Dureza	Magnéticos	Endurecibles por tratamiento térmico	Soldabilidad
I Martensíticos	SERIE 400	410, 420, 431	Baja	Alta	Sí	Sí	Pobre
II Ferríticos	SERIES 200 y 300	409, 430, 434	Buena	Media-baja	Sí	No	Limitada
III Austeníticos	Se usa el nombre comercial	304, 304L, 321, 316	Excelente	Alta*	No**	No	Excelente
IV Dúplex		329, 2205					
V Endurecibles por precipitación		17-4 PH, 15-5 PH 17-7 PH, 15-7 MO					

* : Adquieren mayor dureza al ser trabajados en frío.
** : Adquieren cierto magnetismo al ser trabajados en frío.

- **Aceros inoxidable endurecidos por precipitación.**

Esta familia ofrece una alternativa a los aceros inoxidable austeníticos cuando se desea asociar elevadas características mecánicas y de maquinabilidad. Son aleaciones hierro-cromo-níquel que contienen adiciones de Cu, Al o Ti que les permite ser endurecidos por precipitación durante un tratamiento térmico de envejecimiento [8]. Los aceros inoxidable endurecidos por precipitación se agrupan en tres tipos: martensítico, semiaustenítico y austeníticos. Tanto los martensíticos (tales como Tipo 630), como los semiausteníticos (tales como Tipo 631) pueden proporcionar una mayor resistencia que los austeníticos (tales como Tipo 660, también conocido como A286). Los aceros endurecibles por precipitación están patentados y frecuentemente se les designa con las siglas de la empresa productora.

- **Aceros inoxidable duplex.**

La serie de aceros Duplex 312, 315, 318 325 y 329 son aceros con Cr y Mo, con suficiente cantidad de estabilizadores de la Austenita (Ni y N) para lograr el balance entre Ferrita y Austenita. El resultado es una adecuada combinación de estas dos fases, la Austenita confiere ductilidad y la Ferrita resistencia a la corrosión. El Mo hace más resistente a la capa pasivante y mejora la resistencia a la Corrosión por Picadura. Los carburos de Cr tienden a precipitar en la interfase Ferrita-Austenita pero obteniendo el Cr de la Ferrita en donde la difusión es más rápida y la homogeneización del Cr en la misma es mayor que si fuese Austenita y por lo tanto la disminución de la concentración de Cr en el borde de grano no es tan pronunciada impidiendo la Corrosión Intergranular [8]. Consecuentemente los Aceros Duplex son usados en las más severas condiciones de temperatura y contenido de cloruros, donde los inoxidable austeníticos comúnmente sufren de varios mecanismos de corrosión.

- **Aceros inoxidables martensíticos y ferríticos.**

Estas familias de aceros inoxidables deben su existencia a la adición únicamente de Cr y son llamados Aceros Inoxidables al Cromo o serie 400. Por tener menos elementos de aleación que los austeníticos su costo es de aproximadamente el 70% del costo de estos. Metalúrgicamente el Cr es un estabilizador de Ferrita y composiciones con 11 a 14 % de este elemento pueden ser tratadas térmicamente. Calentando estas aleaciones aproximadamente a 980°C se austenizan y luego con enfriamientos, aún muy lentos tales como enfriamiento al aire, se transformarían en martensita. Este grupo de Aceros Inoxidables se denominan Martensíticos. El diagrama de equilibrio del sistema Fe-Cr es una manera apropiada de analizar metalúrgicamente esta aleación (Figura 1.2).

El cromo forma parte del grupo de elementos llamados alógenos. El bucle que aparece en la zona de bajo contenido de Cr es llamado bucle gamma. Se observa que hasta 12-13% de Cr el acero tiene un punto de transformación alfa-gamma en el calentamiento y a partir de este valor no hay otro punto de transformación. Esto es rigurosamente válido para aleaciones teóricas (sin carbono) solamente [8].

Las aleaciones con más de » 12,7% de Cr, al no atravesar durante el calentamiento el campo Austenítico del Fe gamma (bucle gamma), no pueden austenizarse y templarse para formar Martensita. Estos aceros inoxidables son llamados Aceros Inoxidables Ferríticos.

Ambos grupos, son magnéticos lo que los hace fácilmente identificables de los austeníticos.

El agregado de carbono desplaza el bucle gamma hacia la derecha, ampliando al mismo tiempo la zona de estructura mixta alfa-gamma (Figura 1.3). Cantidades mayores de este elemento ocasionan un aumento de la cantidad de carburos libres. El contenido de Cr que corresponde a este máximo es de 23%. A partir de este punto, y hasta 26-27%, las aleaciones presentan estructuras mixtas alfa-gamma y por encima de 27% la aleación es definitivamente ferrítica. Esto se debe a la influencia gammágena del carbono, ampliando el campo de estabilidad de la austenita [6].

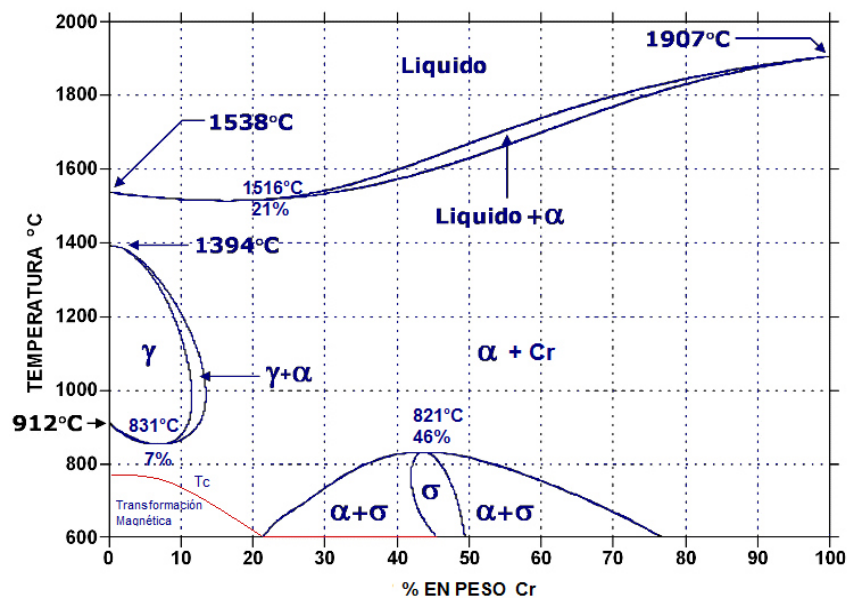


Figura 1.2 Diagrama de fases Fe-Cr [9].

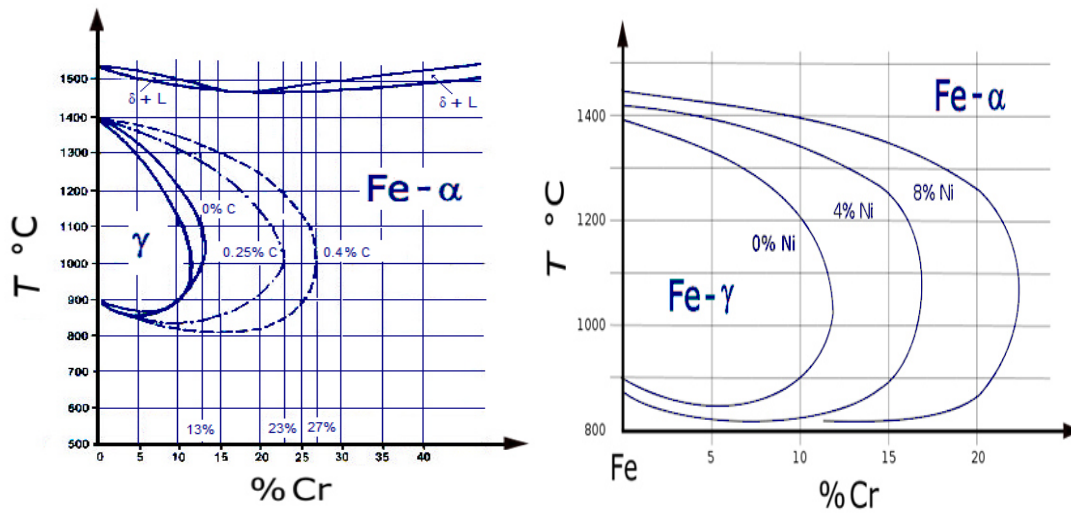


Figura 1.3 Efecto del agregado de carbono y níquel en el bucle gamma del diagrama Fe-Cr [6, 10].

Existe a temperaturas inferiores, y para contenidos de Cromo del 45%, una zona de estabilidad de una fase muy importante por su desfavorable influencia, llamada fase sigma, que es un compuesto intermetálico Hierro-Cromo soluble por encima de 850° [6, 9]. Es una fase paramagnética, y su aparición se manifiesta bajo la forma de un notable endurecimiento y extrema fragilidad, por lo que resulta indeseada su presencia.

- **Aceros inoxidables austeníticos.**

Son aceros que contienen de 18 a 25% de Cromo y 8 a 12%, o hasta 20% de Níquel y constituyen la serie 300 de la familia de Aceros Inoxidables Austeníticos. Su composición está equilibrada para que conserven estructura austenítica a temperatura ambiente. La Figura 1.4 muestra una serie de diagramas de equilibrio Fe-C con 18% Cr y contenidos crecientes de níquel, mostrando la influencia del Ni para expandir el campo γ (austenita) y disminuir hasta casi un 100% el campo α (ferrita) [10]. Se puede observar que, conforme se incrementa el contenido de níquel, a temperatura ambiente solo se encuentra austenita y carburos, de hierro y de cromo, dependiendo de la cantidad de carbono de la aleación, es decir, presenta una sola fase que puede disolver en caliente grandes cantidades de carbono y conservarlo es sobresaturación en frío después de un enfriamiento brusco, permitiendo una solución sólida homogénea austenítica.

Como no tienen punto de transformación hace que sean sensibles al crecimiento de grano a alta temperatura, pero sin embargo este crecimiento no engendra fenómenos de fragilidad tan notables como en los ferríticos [8]. La inherente plasticidad de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) de la Austenita transmite su tenacidad, reducción en área y excelente resistencia al impacto aun a temperaturas criogénicas.

La estabilidad de la microestructura durante el conformado del acero define un subgrupo de estos aceros inoxidables, es decir, los de austenita estable, que retiene sus propiedades después de un considerable trabajo en frío, y los de austenita metaestable, cuya estructura austenítica es transformada a martensita durante la deformación plástica, lo cual conlleva endurecimiento del material y aumento de su permeabilidad magnética.

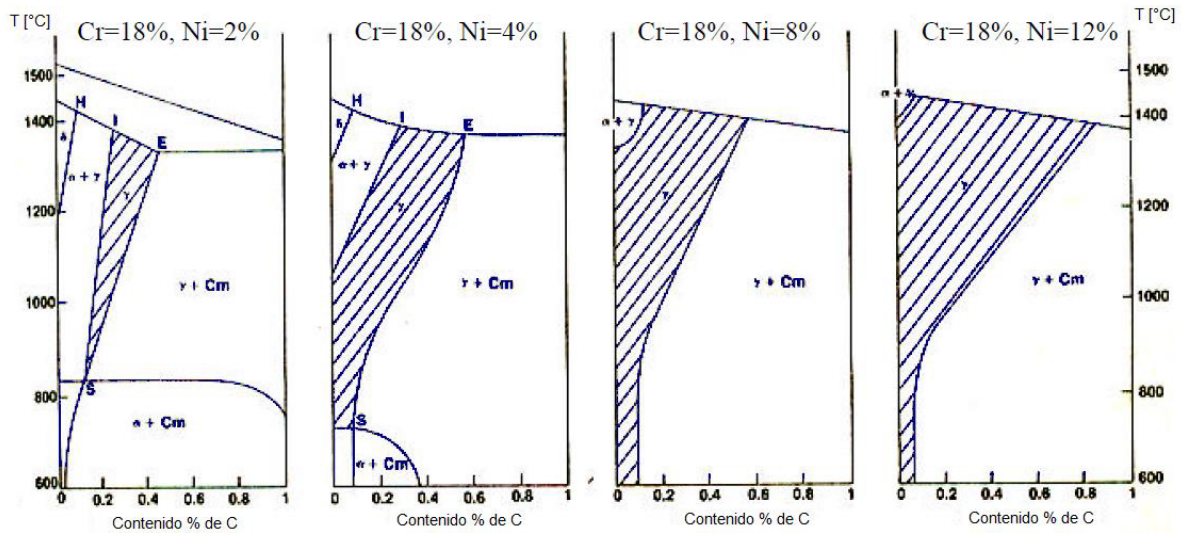


Figura 1.4 Influencia del níquel en la fase gamma de un acero con 12% de Cr [10].

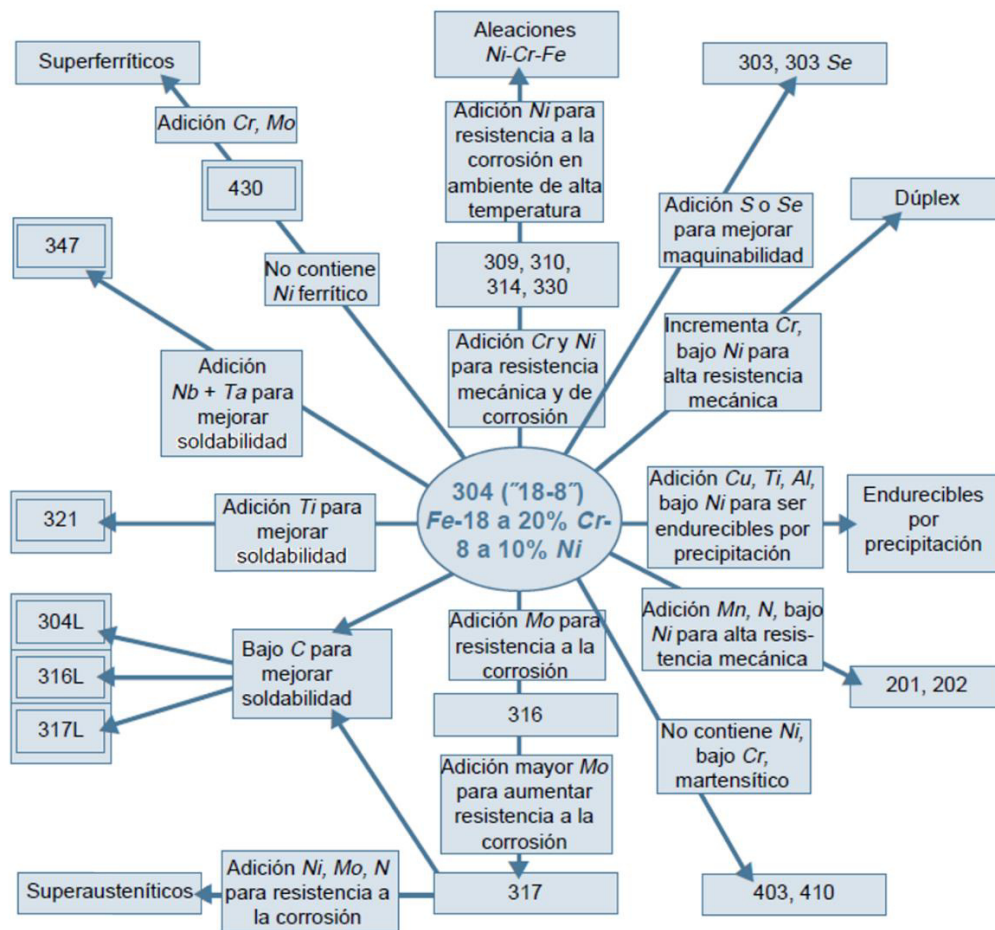


Figura 1.5 Relaciones de composición y propiedades de los aceros inoxidables [10].

1.4 Acero inoxidable AISI 316.

El acero inoxidable austenítico 316, corresponde a una variante del 304 y de acuerdo a la serie 300, no es magnético debido a la estructura FCC característica de la fase austenítica, y térmicamente no es un acero endurecible como este último. Tiene un máximo de 0.08% en contenido de carbono, mientras que el contenido de níquel es incrementado significativamente en un intervalo del 10 al 14% respecto al rango del 8 al 10.5% en el 304, pero en sí, lo que distingue al 316 del tipo 304 es la adición del molibdeno de hasta un máximo de 3% [7]. La tabla 1.3 muestra las propiedades mecánicas del acero 316 en diferentes condiciones de procesamiento termomecánico, mientras que la tabla 1.4 muestra la composición nominal de dicho acero.

Dicha adición de molibdeno incrementa la resistencia a la corrosión de esta aleación cromo-níquel, permitiéndole hacer frente a agentes químicos industriales así como a solventes y, en particular, inhibe la corrosión por picadura causada por iones cloro. Como tal, el molibdeno es uno de los aditivos de aleación más útiles en la lucha contra la corrosión. En virtud de la adición del molibdeno, el acero austenítico 316 puede resistir el ataque corrosivo por exposición a salmueras de sodio y calcio, así como a soluciones de hipoclorito, ácido fosfórico y los licores de sulfito y ácidos sulfurosos utilizados en la industria del papel. Esta aleación, por lo tanto, se especifica para equipo industrial que se encarga de los procesos químicos corrosivos utilizados para producir tintas, productos fotográficos, papel, textiles, blanqueadores y caucho. Por otra parte, este acero inoxidable también se utiliza ampliamente en el campo de la medicina para instrumental quirúrgico, así como para implantes. El tipo 316 es el principal acero utilizado para aplicaciones en ambiente marino, con la excepción de elementos de sujeción y otros artículos donde es necesaria una mayor resistencia mecánica y resistencia al desgaste.

Tabla 1.3 Tablas de propiedades mecánicas del acero AISI 316 [7].

	RESISTENCIA A LA TENSION (MPa)	PUNTO DE CEDENCIA (MPa)	MÓDULO DE ELASTICIDAD (GPa)	% ELOGACION EN 50.8 m.m.	REDUCCION DE AREA	DUREZA BRINELL
Recocido (1070°C) 1"Ø	590	248	193	70	80	150
Estirado en frío 1"Ø	710	509	193	50	75	150

Tabla 1.4 Composición nominal del acero AISI 316 [7].

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo
% en peso	0.08	2.0	1.0	16.0 – 18.0	10.0 - 14.0	0.045	0.03	2.0 - 3.0

Se ha documentado que la exposición y permanencia de los aceros inoxidables austeníticos a temperaturas de 450 a 850°C provoca, a nivel microestructural, la precipitación de carburos de cromo, tornando a este material susceptible a la corrosión intergranular, alterando con ello además, las propiedades mecánicas del material [12 – 14].

Con las cantidades de carbono en este tipo de aceros inoxidables, y al intervalo de temperaturas mencionado, aparece un precipitado de composición $M_{23}C_6$ (95% Cr, 5% C), manifestándose en el límite de grano con formas geométricas que dependen de la orientación del límite de grano y de la temperatura. Así mismo, la morfología de dichos carburos es determinante en la corrosión intergranular.

La precipitación de finos carburos de cromo dentro de los límites de grano, genera la disminución de Cr de la solución sólida en las vecindades de dicho límite, impidiendo así formar la película protectora (capa pasiva). Ante esta situación el acero inoxidable queda vulnerable a condiciones específicas de operación. A este fenómeno se le denomina *Sensibilización* y es el tema que se abordará en el desarrollo del presente trabajo.

Capítulo DOS

Sensibilización

2.1 Introducción.

El límite de grano, conocido como zona intergranular o intercrystalina, es una región de transición con una estructura particular. Ésta combina las características de una típica estructura cristalina, de una sustancia amorfa y la de un cierto tipo de superestructura. Representa una transición desde una distribución regular de átomos en la red hasta una distribución con muy distintas orientaciones, por lo que se la denomina “región de elevado desorden” [13]. Esta estructura de transición es producto de fuertes deformaciones en la red cristalina que disminuyen gradualmente hacia el interior del grano, por lo que la zona de límite de grano y las aledañas son zonas con una elevada energía, lo que favorece la segregación de elementos o la precipitación de fases metálicas o compuestos intermetálicos.

Sensibilización o sensitización (derivado del inglés *sensitization*) es un término que en el campo de la Ciencia de los Materiales se refiere a la susceptibilidad de un acero inoxidable a la Corrosión Intergranular, lo cual debido a la precipitación de carburos de cromo del tipo $M_{23}C_6$, los cuales se producen cuando el material se calienta en el intervalo de temperatura entre 400 y 875°C y precipitan en los límites de grano austeníticos [14]; en este caso el carburo que se forma es el $Cr_{23}C_6$, de estructura cristalina FCC (igual que la de la austenita tres veces más grande) que conduce a la creación de una zona empobrecida de cromo en las regiones adyacentes, con lo cual se generan microceldas de corrosión, así como regiones en las cuales la capa de óxido pierde sus características protectoras. El efecto de la corrosión intergranular es una pérdida de la cohesión que reduce las propiedades del acero, favoreciendo la fractura frágil. La fuerza impulsora que guía la difusión de los átomos de carbono y de cromo hacia el borde de grano austenítico se debe a la presencia de un gradiente de potencial químico Cr-C entre el interior del grano y su frontera, el cual tiende a equilibrarse. Otros elementos aleantes en los aceros inoxidables también pueden formar carburos por lo que la estequiometría de estos puede escribirse de la forma $(Cr \cdot Ni \cdot Mo \cdot Fe)_{23}C_6$. La nucleación de los carburos $M_{23}C_6$ puede ser de dos formas: la preferente, es decir, sobre las discontinuidades de los límites de grano, y la secundaria, sobre los defectos reticulares internos del grano, como los límites de macla, las dislocaciones y los conglomerados de vacancias. Este último se vuelve el más importante cuando se tienen altas saturaciones de carbono o largos tiempos de exposición dentro del intervalo térmico de precipitación.

Las primeras investigaciones sobre este fenómeno se remontan a 1933 asociando la incidencia de ataque intergranular a condiciones de fabricación y de soldadura [15,16]; para 1963 se contempla la acción galvánica entre los carburos y la matriz austenítica [17]. A finales de la década de los 60's y principios de los 70's, fue detectada una gran cantidad de agrietamientos en las soldaduras de diferentes componentes de Reactores Nucleares tipo BWR (Agua en Ebullición), fabricados con aceros inoxidables, lo cual generó una gran cantidad de trabajos de investigación para determinar las causas, con lo que se estableció la Corrosión Intergranular Bajo Esfuerzo (IGSCC, por sus siglas en inglés) como el mecanismo responsable del problema, lo cual a su vez fue consecuencia de la precipitación de carburos de Cr hacia los límites del grano, es decir, la sensibilización del acero.

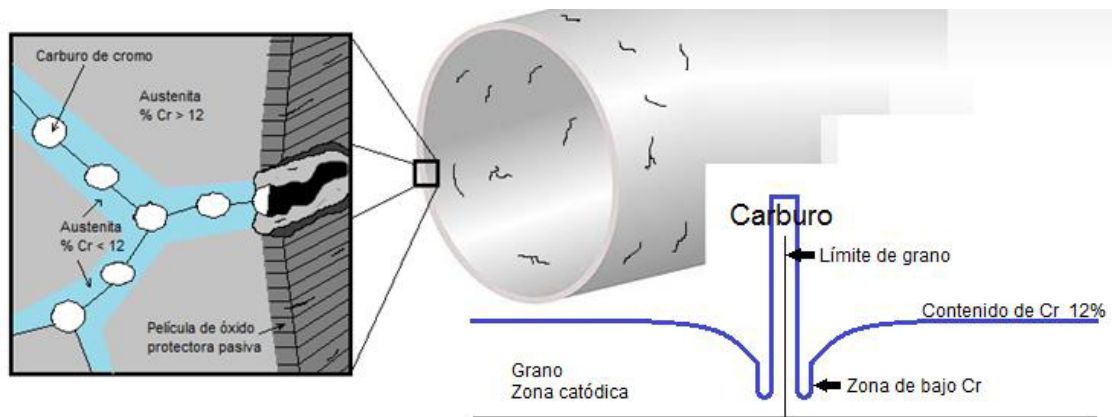


Figura 2.1 Ejemplo de microcelda galvánica en aleación de dos fases: En el acero inoxidable austenítico la precipitación de carburo de cromo hace que la austenita en los límites de grano sea anódica.

El enfoque principal al fenómeno de la sensibilización se ha dirigido a la concentración de cromo en el límite de grano, lo cual es lo que en realidad determina el Grado de Sensibilización del Acero (DOS, por sus siglas en inglés). Los primeros en proponer este cambio de enfoque fueron Tedmon, Vermilya y Rosolowski en 1971 y 72 [18], pero fue hasta después que se le ha dado la importancia debida [19-21].

2.2 Factores que inducen la sensibilización.

Actualmente, se sabe que el fenómeno de la sensibilización de los aceros inoxidables austeníticos está influenciado por varios factores metalúrgicos como son: la composición química, grado de deformación previa, tamaño de grano y los parámetros temperatura-tiempo del proceso térmico de envejecimiento [22].

2.2.1 Efecto de la composición.

Respecto a la composición química, se ha reportado que el factor más significativo y determinante en el incremento de la densidad de precipitados en los límites de grano es el porcentaje de C en la aleación, es decir, la sensibilización se favorece con el incremento del contenido de carbono de un acero austenítico. Desde el punto de vista termodinámico, la precipitación de carburos se produce como consecuencia de la sobresaturación en carbono existente en la matriz. El tiempo necesario para la precipitación de los carburos es mayor cuanto menor es la cantidad de C presente en los aceros inoxidables (ver figura 2.2.) [23], por lo que es común la utilización de aceros de bajo contenido de este elemento (<0.03%) de la serie L o LC (low carbón) en estructuras soldadas. También, se ha encontrado que el nitrógeno agregado a los aceros austeníticos en gradientes de 0.04-0.25% retardan el crecimiento de carburos debido a que difunde más rápido hacia el límite de grano formando nitruros (Cr_2N) retrasando la formación de carburos de cromo aumentando la concentración del Cr en el límite de grano.

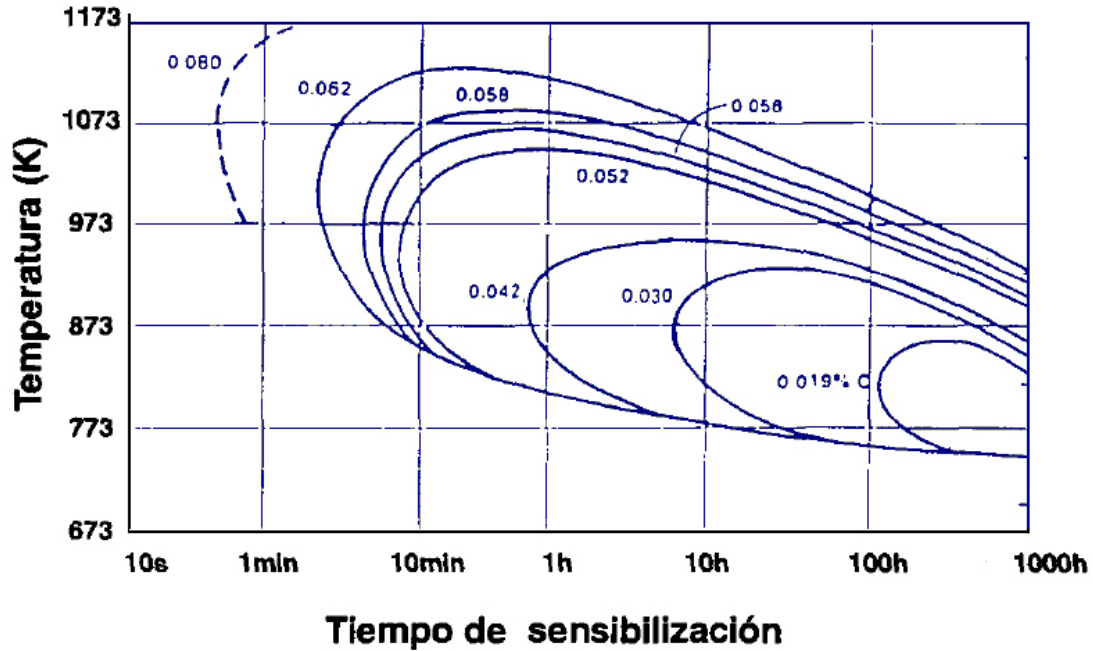


Figura 2.2 Gráfica Temperatura-Tiempo-Sensibilización (TTS) para el acero 304, en función de su contenido de carbono [6,23, 24].

En otros casos, los aceros AISI 316Ti han demostrado mejor comportamiento frente a la corrosión intergranular que los aceros AISI 321 [24], es decir, la precipitación de carburos de titanio reduce la formación de carburos de cromo, los cuales se forman para bajas concentraciones de este elemento, así mismo, con Nb (10 veces el contenido de carbono) sucede algo similar, permitiendo al Cr seguir en solución sólida con el Fe, asegurando la resistencia a la corrosión del acero, sin embargo, la disminución del contenido en carbono por debajo de 0.03% mejora más la resistencia a la corrosión intergranular que el aumento en el contenido en Ti. La presencia de Mo reduce la precipitación de carburos ricos en cromo, favoreciendo la formación de fases intermetálicas y estabiliza los carburos de titanio. De hecho, el Mo tiende a reemplazar al Cr en la formación de carburos y fases intermetálicas, disminuyendo el riesgo de zonas de disminución de Cr metálico en el límite de grano.

2.2.2 Efecto del tamaño de grano.

La tendencia a la corrosión intergranular en aceros inoxidable está en función del tamaño de grano. Se ha reportado que el grado de sensibilización (DOS) en estos aceros es inversamente proporcional al tamaño de grano que presenta (Fig. 2.3) [25]. En aceros austeníticos con tamaño de grano pequeño, la cantidad de superficie de límite de grano por unidad de volumen es mucho más alta que en aceros con grano grande por lo que se tienen mayores efectos aceleradores en el desarrollo de zonas empobrecidas de Cr y, en consecuencia, en la reducción a la resistencia a la corrosión.

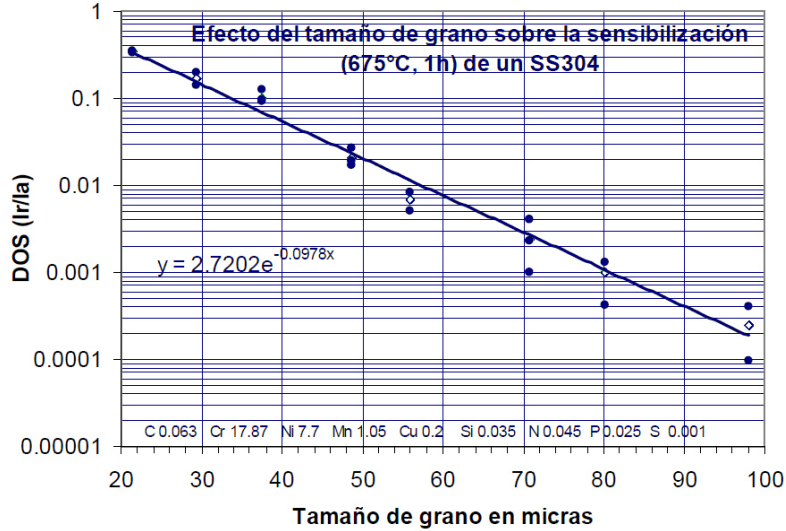


Figura 2.3 Variación del gado de sensibilización (DOS) con el tamaño de grano [25].

No obstante, también se ha encontrado en aceros AISI 304L una relación inversa entre el porcentaje de granos en contacto con el grado de sensibilización [26]. Es decir, el material con tamaño de grano por debajo de 10 μm resultaron menos propensos a dicho proceso, mientras que un material de un grano mayor mostró un incremento en el grado de sensitización, es decir, la nucleación de carburos en materiales de grano fino implica que el C disponible para cada uno de estos núcleos está restringido debido a la proximidad entre éstos, por consecuencia, el crecimiento de carburos es más rápido en materiales de grano mayor (dado que se tiene mayor cantidad de C disponible debido al menor número de granos). En este caso, el material de grano fino se comporta como si este contuviese menor cantidad de C, respecto al mismo material de grano grueso. El parámetro DOS como una función de la superficie del grano por volumen de éste muestra que mientras se incrementa dicha relación (mm^2/mm^3), el DOS disminuye, indicando que el tamaño de grano tiene un efecto dominante en el control de la sensibilización (Figura 2.4).

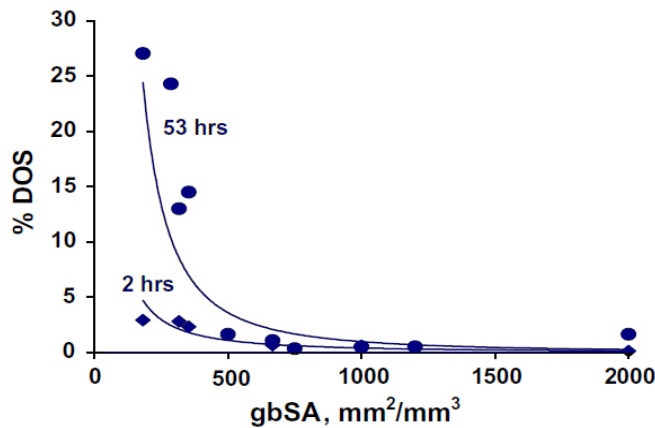


Figura 2.4 Variación del gado de sensibilización (DOS) con el límite superficial de grano por unidad de volumen [13, 27].

Bajo este esquema se han desarrollado técnicas basadas en el análisis de grano, dando lugar a la Ingeniería de Límite de Grano (GBE). Basada en la desorientación entre granos adyacentes o el modelo de Sitios Comunes de Red (CLS), los límites de grano se pueden clasificar como límites de ángulo bajo y límites de ángulo alto, siendo estos últimos clasificados como especiales y al azar. El modelo CLS es usado para definir límites de grano especiales y tienen propiedades muy particulares, tales como: baja energía, menor susceptibilidad a impurezas o segregación de solutos y gran resistencia a la degradación intergranular [27]. El método GBE es uno de los tratamientos termomecánicos que pueden mejorar significativamente las propiedades del material sin cambiar la composición de la aleación o la adición de elementos menores; se ha reportado en la literatura que una red de límites de grano al azar en aceros inoxidable austeníticos es completamente alterada después de un tratamiento GBE, mejorando la resistencia a la fluencia y las propiedades anticorrosivas del límite de grano [13].

2.2.3 Efecto de la deformación plástica.

La deformación plástica resulta ser un parámetro crucial que afecta la velocidad de las reacciones que ocurren en los metales, por ejemplo, las reacciones termodinámicas y cinéticas pueden ser alteradas por los procesos de conformado mecánico debido al incremento de la densidad de dislocaciones en el límite de grano; como una consecuencia, el proceso de sensibilización en aceros inoxidable es acelerado. Almanza y Murr [28, 29] demostraron que el proceso de sensibilización fue acelerado en aceros AISI 316 al ser deformado uniaxialmente por arriba del 40%, pero el proceso de desensibilización no ocurrió a los 670°C después de un tratamiento de envejecimiento debido a un tamaño de grano relativamente grande (280µm), sin embargo, con la reducción del tamaño de grano (10 µm) se detectó cierto grado de desensibilización.

Los aceros austeníticos pueden ser parcial o totalmente transformados a martensita durante la deformación en frío, sin embargo, se ha demostrado que la sensibilización es diferente en aceros 304 y 316 deformados (con esencialmente el mismo contenido de carbono) [29], ya que el molibdeno que contienen los grados 316 reduce considerablemente la martensita inducida por deformación. La deformación en frío genera defectos en la red cristalina, permitiendo la formación de carburos en estas zonas al interior del grano.

Por el contrario, en un acero ya sensibilizado, la deformación en frío posterior favorece la difusión en estado sólido por lo que el Cr difunde rápidamente hacia las zonas empobrecidas de este mismo elemento, disminuyendo o eliminándose la sensibilización con elevadas deformaciones en frío, o bien, ligeras deformaciones a temperaturas mayores a 700°C.

Una comparación de valores del grado de sensibilización, tanto en deformación uniaxial por tracción, como en deformación por laminado; en aceros inoxidable 304 y 316, mostró un efecto más pronunciado para la deformación por rolado que para la deformación por tracción, siendo que en ambos casos, la sensibilización se aceleró conforme el tamaño de grano era reducido.

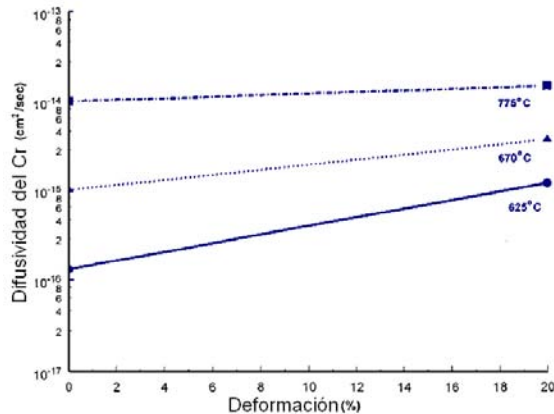


Figura 2.5 Efecto de deformación en la difusión del cromo en función de temperaturas de envejecimiento para un acero 304 con tamaño de grano de 175 μ m. El comportamiento del DOS es muy semejante [29].

2.3 Desensibilización.

Como consecuencia de este campo de investigación, se ha generado una variedad de métodos para reducir el fenómeno de sensibilización y con ello las fallas relacionadas. La desensibilización tiene su origen en la cinética de difusión del cromo a altas temperaturas. Para el caso de la sensibilización, ésta se lleva a cabo en un rango térmico en que los carburos formados por el cambio en la solubilidad del carbono en la austenita son termodinámicamente estables (por abajo de 950°C) y la difusión del cromo es lo suficientemente rápida (por arriba de 500°C) para permitir el crecimiento de los precipitados en períodos relativamente cortos. Sin embargo, para temperaturas mayores de 850°C, la cinética de difusión del cromo se acelera considerablemente, provocando una mayor movilidad de átomos de Cr, por lo que las regiones empobrecidas tienen la oportunidad de recuperar rápidamente su contenido en este elemento [19], es decir, como ya se mencionó anteriormente, la difusión del cromo es un fenómeno dependiente del potencial químico Cr-C, pero la difusión es también una función de la temperatura.

Existe un factor adicional, también de activación a alta temperatura, que contribuye a la recuperación de cromo en la zona agotada. Este factor es una combinación de procesos difusivos; difusión intergranular y difusión desde el límite de grano hacia la matriz austenítica. La difusión es más rápida a lo largo de las fronteras de grano que en el interior de los cristales, debido a la estructura progresivamente más abierta (con más defectos) que se encuentra en los límites de grano. Como cualquier proceso difusivo ésta es función de la temperatura, de manera que a medida que se incrementa este parámetro, la difusión intergranular lo hará también. Cuando el factor térmico acelera la difusión intergranular, el soluto precipitado tiende a equilibrar los gradientes de potencial químico de cromo que se hayan establecido, difundiendo por los límites de grano para alcanzar las zonas desprovistas, en donde pasan de los límites al interior de los cristales para recuperar la concentración nominal del acero. En este caso, la recuperación de cromo en la zona agotada se debe básicamente a la difusión desde la interfase hacia el grano, conocida como retrodifusión o difusión inversa (back diffusion). En 1949 se había propuesto que el flujo de soluto en la intercara puede describirse como una difusión desde la matriz hacia la intercara y otra en sentido contrario [30].

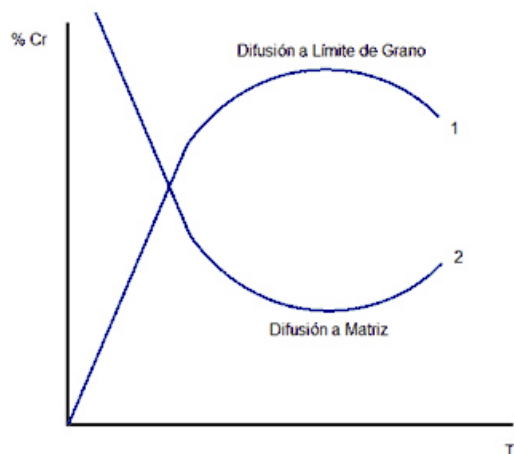


Figura 2.6 Difusión del Cr hacia y desde la intercara. Conforme se incrementa la temperatura, la concentración de cromo en los límites de grano aumenta y en la matriz austenítica disminuye [30].

2.4 Corrosión Bajo Esfuerzo.

Habiendo establecido el fenómeno de sensibilización en los aceros inoxidable austeníticos como causa de una degradación intergranular, es importante atender el mecanismo de corrosión que sufre este material. La corrosión bajo esfuerzos se produce en un material como consecuencia de la acción conjunta de un medio agresivo y un esfuerzo mecánico. La tensión puede ser derivada de una carga externa o la existencia de esfuerzos residuales no eliminados del proceso de fabricación. Esta falla se manifiesta a simple vista como fisuras superficiales que dan la impresión de fragilidad del material dado que se propagan con poca o nula deformación plástica. La propagación de la grieta ocurre, tanto de manera transgranular, como intergranular. En el caso de los reactores BWR se observó la corrosión intergranular bajo esfuerzos [31].

Para que se lleve a cabo la corrosión bajo esfuerzos se requiere la presencia simultánea de tres factores, cuya eliminación o reducción, suprime o disminuye el nivel de daño. Estos factores son:

- Susceptibilidad del material (material sensibilizado).
- Presencia de esfuerzos de tracción, residuales y/o aplicados que pueden ser menores al esfuerzo de cedencia del material.
- Medio agresivo.

En cuanto a medio agresivo, se reporta en literatura dos categorías de corrosión que ataca a los aceros inoxidable: el mecanismo de corrosión bajo esfuerzos en ambiente de iones cloro (Chloride Stress Corrosion Cracking) y el mecanismo de corrosión bajo esfuerzos en ambiente cáustico (Caustic Stress Corrosion Cracking) [32]. En ambos casos se trata de fractura por corrosión intergranular; en el primer caso, es necesaria la presencia de iones de cloro en el ambiente, así como la presencia de oxígeno y una carga aplicada (se sabe que en este caso se requeriría una carga de hasta una quinta parte del esfuerzo de cedencia del material con concentraciones de cloruro menores a las

50 ppm). Por otra parte, para un ambiente cáustico el mecanismo es similar al anterior, llevando a la fractura al acero inoxidable expuesto a una carga y a una concentración cáustica sin que sea necesaria la presencia del oxígeno. Los datos disponibles indican que son requeridas concentraciones de sosa cáustica mayores a 1×10^4 ppm, y probablemente hasta 5×10^4 ppm, para inducir la falla [32].

Debido a las particularidades de la corrosión intergranular, el evaluar la susceptibilidad al ataque intercrystalino por medio de las técnicas electroquímicas es equivalente a evaluar el nivel y la extensión de la sensibilización. Esto es de particular importancia ya que al determinar el grado de sensibilización de un acero, se le puede relacionar con su resistencia a la corrosión bajo diversas condiciones de composición y ambiente de servicio, así como con su comportamiento mecánico [14].

Dada la importancia del fenómeno de corrosión intergranular, la necesidad de establecer el Grado de Sensibilización (DOS) de un acero inoxidable ha llevado a la implementación de técnicas de Reactivación Electroquímica Potenciodinámica, relacionándolo a su vez con la presencia de esfuerzos residuales o aplicados, o bien, con la composición y arreglo microestructural del material. Es decir, la cinética de la sensibilización depende de la temperatura de servicio a la que estará expuesto el acero, la composición y la magnitud de esfuerzos residuales asociados a los antecedentes de deformación en frío del material.

2.5 Técnicas aplicadas al estudio y evaluación de la corrosión intergranular.

La norma ASTM A262 (*Prácticas standard para detectar susceptibilidad a ataque intergranular en aceros inoxidables austeníticos*) [33] establece cinco prácticas para detectar la susceptibilidad a ataque intergranular en aceros inoxidables austeníticos, las cuales son:

1. **Práctica A.** Ataque químico mediante ácido oxálico para clasificación de estructuras de acero inoxidable austenítico.
2. **Práctica B.** Ensayo mediante ácido sulfúrico y sulfato férrico para detectar susceptibilidad a ataque intergranular en aceros inoxidables austeníticos.
3. **Práctica C.** Ensayo mediante ácido nítrico para detectar susceptibilidad a ataque intergranular en aceros inoxidables austeníticos.
4. **Práctica E.** Ensayo mediante ácido sulfúrico, sulfato de cobre y cobre para detectar susceptibilidad a ataque intergranular en aceros inoxidables austeníticos.
5. **Práctica F.** Ensayo mediante ácido sulfúrico (50%), sulfato de cobre y cobre para detectar susceptibilidad a ataque intergranular en fundiciones de acero inoxidable austenítico con molibdeno.

En todos los casos se detecta la susceptibilidad a ataque intergranular, asociándolo con la precipitación de carburos de cromo. De éstas, la Práctica A es un método práctico de identificación, mediante ataque, de aquellos aceros inoxidables resistentes al ataque intergranular asociado a la precipitación de carburos de cromo en el límite de grano. Dicha prueba, a diferencia de las otras, es

considerada como no destructiva, pero no cuantitativa, mientras que las otras cuatro son cuantitativas pero destructivas y lentas. En ese sentido, se dispone de técnicas electroquímicas para medir el grado de sensibilización [34, 35].

Dichos ensayos descritos anteriormente no son los únicos que se han empleado para el estudio y evaluación del grado de sensibilización, pues además hay ensayos no normalizados [36], que precisamente por no ser normalizados, no gozan de mucha difusión en la mayoría de los casos.

Por otra parte, de manera conjunta, la prueba de Reactivación Electroquímica ASTM G108 se usan frecuentemente debido a su capacidad de detectar bajos grados de sensibilización, que no pueden ser detectados por otros métodos, permitiendo obtener una medida cuantitativa, más práctica. Dichas pruebas son:

- Técnica de Reactivación Electroquímica Potenciocinética (EPR, por sus siglas en inglés),
- Técnica de Reactivación Electroquímica de Doble Curva o Reactivación Potenciocinética de la Pasivación. (PRP, por sus siglas en inglés o EPR-DL).

Dichas técnicas consisten en la exposición de la superficie a evaluar a una solución de ácido sulfúrico diluido, con tiocianato de potasio como activador o pasivador. La muestra se polariza anódicamente hasta el rango pasivo, donde luego se restituye el potencial catódicamente hasta el potencial de corrosión. El comportamiento de disolución del material durante el retorno del potencial (reactivación) se mide para determinar el grado de sensibilización.

En la técnica EPR la reactivación conlleva el rompimiento (o disolución) preferencial de la capa pasiva en las zonas empobrecidas en cromo y como resultado se genera un incremento de corriente que forma una curva en la gráfica $E[\text{mV}]$ vs. $\text{Log } i [\text{A}/\text{cm}^2]$ (Figura 2.7). El área bajo la curva es proporcional a la cantidad total de carga eléctrica “Q” que pasa a través de la superficie expuesta de la muestra, debido a que el potencial decrece a velocidad constante.

En materiales no sensibilizados, la capa pasiva permanece intacta y la carga Q será pequeña, en función de la curva generada. Debido a que Q depende de la superficie expuesta a electrolito y del tamaño de grano, Clark et. el. propuso que la carga obtenida debería ser normalizada al tamaño de grano [37].

Posteriormente se desarrollaría un método en el cual, el barrido de potencial de reactivación es precedido por un barrido anódico (polarización anódica) desde el potencial de corrosión, hasta el de pasivación, dando paso a la técnica PRP, que ya no depende de factores como el acabado superficial, la temperatura y el tamaño de grano (como la técnica EPR), lo cual es difícil de controlar en campo. Como resultado se obtienen dos curvas, una correspondiente a la polarización anódica y otra resultante de la reactivación y en lugar de utilizar una carga integrada bajo la curva, se emplea, como criterio de evaluación, la corriente máxima de reactivación (I_r) y la corriente anódica (I_a) obtenidas en el ensayo.

La prueba de doble curva tiene la capacidad de detectar cuantitativamente desde muy bajos, hasta altos grados de sensibilización; siendo el método más conveniente para monitorear los cambios de sensibilización en los materiales con presencia de corrosión intergranular, entre ellos, los aceros inoxidables.

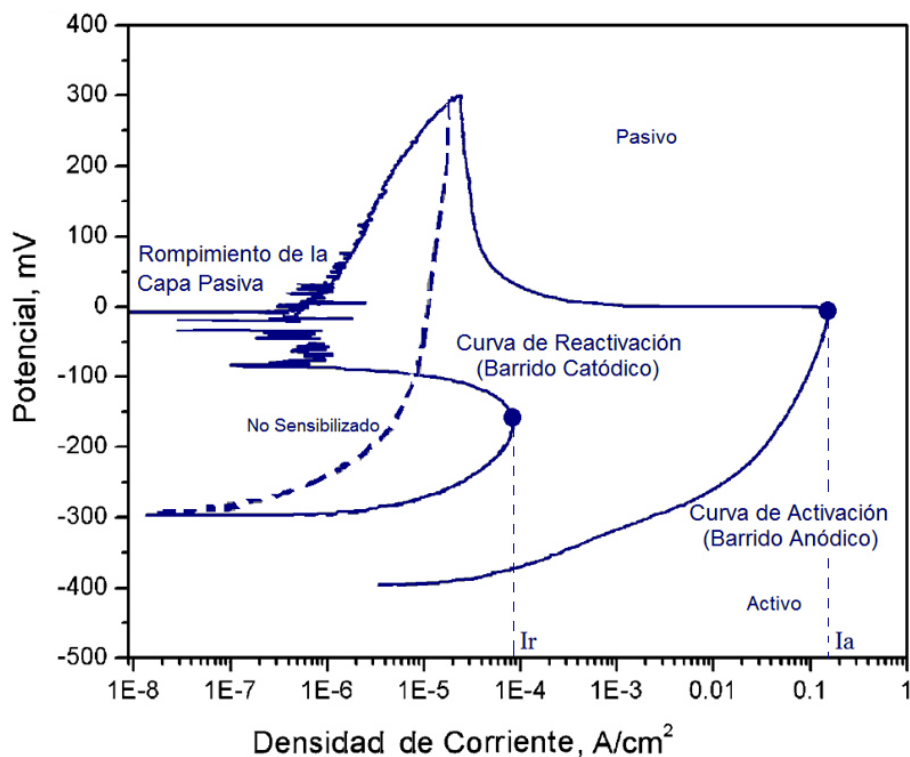


Figura 2.7 Curva empírica de Polarización (EPR-DL) mediante la técnica Reactivación Electroquímica Potenciocinética.

2.6 Caracterización microestructural.

Los criterios de evaluación microestructural para aceros susceptibles a la corrosión intergranular, vienen dados por la práctica A de la norma ASTM A262 [33], la cual, como ya se mencionó, implica un ataque químico con ácido oxálico. Con ello, presenta una clasificación de microestructuras sometidas al reactivo, indicando ampliaciones de 250x a 500x para aceros conformados y alrededor de 250x para fundiciones de acero. Dichas microestructuras son clasificadas en los siguientes tipos:

- *Estructura Escalonada.* Se observa un escalonamiento entre granos sin presentar acanalado en los límites de grano.
- *Estructura Dual.* Se observa la combinación de Acanalados discontinuos y escalonamiento entre granos.
- *Estructura Acanalada.* Se observa un acanalado continuo alrededor de uno o más granos.
- *Ferrita Aislada.* Se observa en fundiciones y soldaduras, observándose cierto escalonamiento entre la matriz de austenita y concentraciones de ferrita.
- *Acanalado Interdendrítico.* Se observa en fundiciones y soldaduras como un acanalado profundo e interconectado.
- *Picadura de grano I.* La estructura contiene una pequeña cantidad de picaduras profundas y otras superficiales.
- *Picaduras de grano II.* La estructura contiene numerosas picaduras profundas (figura 2.8).

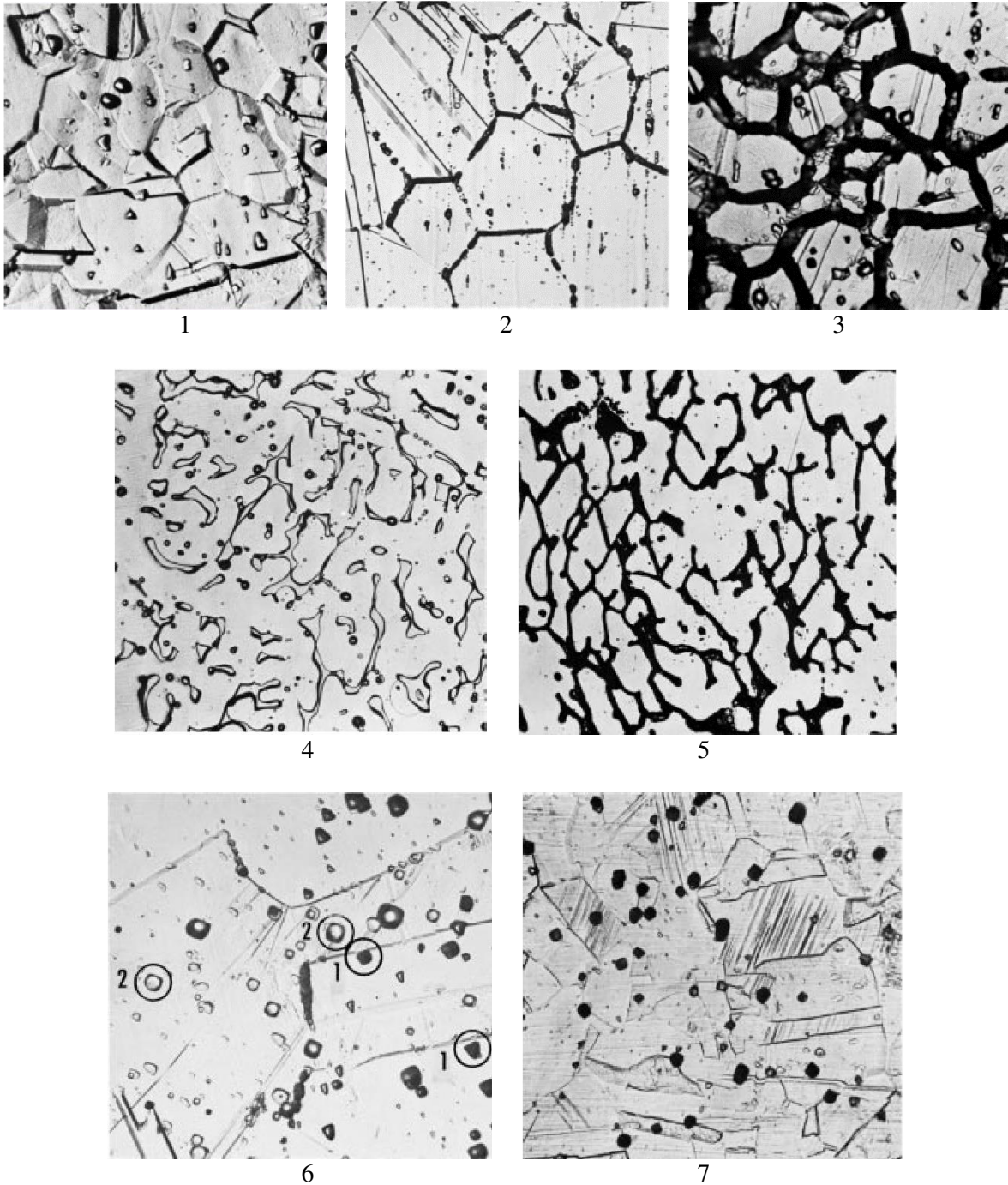


Figura 2.8 (1) 500x Estructura escalonada; (2) 250x Estructura Dual; (3) 500x Estructura Acanalada; (4) 250x Concentraciones de ferrita en una matriz de austenita; (5) 250x Acanalado interdendrítico; (6) 500x se observan pocas picaduras profundas (negros 1) y picaduras superficiales (blancos 2); (7) 500x se observa una gran cantidad de picaduras profundas [33].

Capítulo TRES

Desarrollo experimental

3.1 Material.

El material del que se dispuso para los ensayos de deformación y tamaño de grano se adquirió en forma de barra redonda de ½ pulgada con antecedentes de recocido y reportando la composición dentro de lo establecido para los aceros inoxidable austeníticos AISI 316. Dicho material se cortó transversalmente, para obtener muestras de 1.5cm de longitud por 1.27cm de diámetro, que se utilizaron en los diferentes ensayos. La dureza promedio que se registró en las muestras corresponde a lo reportado para este material [7], mientras que la composición química obtenida mediante Espectrometría de Emisión Óptica (ver Tabla 3.1) se ajusta de la misma manera (ver Tabla 1.4) .

Tabla 3.1 Composición del acero inoxidable bajo estudio mediante Espectrometría de Emisión Óptica (Spectrolab M8), de acuerdo a norma ASTM E415 (Método de ensayo para análisis por EEO).

Muestra 1	% en peso registrado por elemento							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
Promedio de lecturas	0.076	1.052	1.893	0.021	0.017	17.625	9.841	2.015

Tabla 3.2 Dureza del material recibido (ASTM E18, Norma estándar para ensayo de dureza Rockwell).

Muestreo	Dureza HRB
Promedio	83

En total se utilizaron 40 probetas separadas en dos grupos: A y B, que a su vez cada grupo fue dividido en 5 lotes de cuatro muestras cada uno. El grupo A se destinó a evaluar el efecto del tamaño de grano en el fenómeno de la sensibilización, mientras que el grupo B fue destinado a la evaluación del efecto del trabajo en frío.

3.2 Tratamiento térmico de crecimiento de grano.

Originalmente, las muestras presentaban un tamaño de Grano ASTM 10 (9µm promedio) de acuerdo al método planimétrico descrito en la norma ASTM E112 (Método estándar para determinación del tamaño de grano promedio), el cual se puede clasificar como fino. El tratamiento térmico aplicado a las muestras del grupo A para promover el crecimiento de grano consistió en el calentamiento, estabilización isotérmica y enfriamiento en agua, de la siguiente manera:

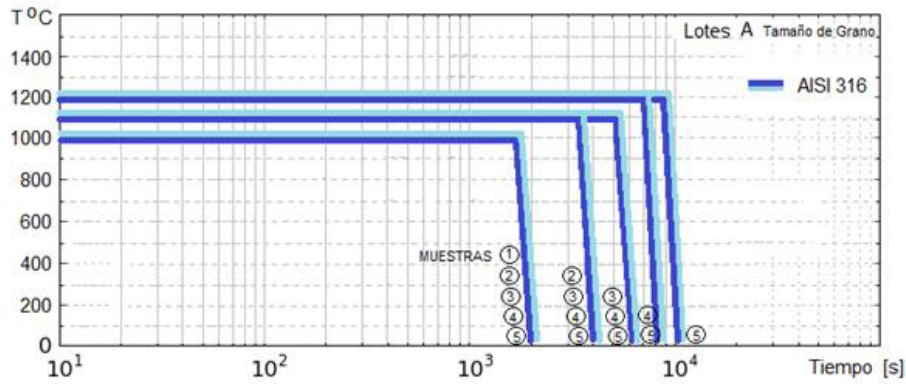


Figura 3.1 Diagrama de Tratamiento Térmico para promover el crecimiento de grano en las muestras.

- Calentamiento a 1000°C durante 30 minutos y enfriamiento en agua para para los lotes de muestras ①, ②, ③, ④ y ⑤.
- Segundo tratamiento. Los lotes ②, ③, ④ y ⑤ son nuevamente calentados ahora a 1100°C durante una hora, para su posterior enfriamiento en agua. El lote de muestras ① permanece fuera para el registro metalográfico.
- Tercer tratamiento. Ahora, los lotes de muestras ③, ④ y ⑤ son calentados nuevamente a 1100°C durante una hora con treinta minutos, para su posterior enfriamiento en agua. El lote de muestras ② permanece fuera para el registro metalográfico.
- Cuarto tratamiento. Los lotes de muestras ④ y ⑤ son calentados nuevamente a 1200°C durante dos horas, para su posterior enfriamiento en agua. El lote de muestras ③ permanece fuera para el registro metalográfico.
- Quinto tratamiento. Finalmente el lote de muestras ⑤ es nuevamente calentado a 1200°C y mantenido a esa temperatura durante dos horas y media, para su posterior enfriamiento en agua y su correspondiente registro metalográfico.

Las temperaturas utilizadas en los tratamientos térmicos fueron en base a un trabajo previo de crecimiento de grano en Acero inoxidable AISI 304 para posterior análisis de Con esto realizado, posteriormente el conjunto de lotes A, fue sometido a tratamiento térmico de sensibilización a diferentes tiempos, como se describirá más adelante.

3.3 Deformación por laminado en frío.

Con la intención de comparar el fenómeno de la sensibilización del acero austenítico seleccionado ante condiciones de deformación previa, las muestras del lote B fueron clasificadas en cuatro grupos y deformadas a temperatura ambiente utilizando un molino de laminación convencional con rodillos de 20 cm de diámetro, en 5 etapas de laminación con reducción en frío de 10, 20, 30, 40 y 50% a 6.1 m/min (20ft/min).

Tabla 3.3 Tabla de deformaciones por cada lote.

Lotes	% Reducción	% Reducción	% Reducción	% Reducción	% Reducción	t de Sensibilización [h]
Lote 1B	10	20	30	40	50	1
Lote 2B	10	20	30	40	50	2
Lote 3B	10	20	30	40	50	4
Lote 4B	10	20	30	40	50	8

3.4 Tratamiento térmico de sensibilización.

Los diferentes lotes obtenidos mediante tratamiento de crecimiento de grano (A) y los lotes laminados en frío (B) fueron sometidos a tratamiento térmico de sensibilización, optándose por una temperatura de 625°C, la cual se encuentra dentro del intervalo reportado como de sensibilización de aceros inoxidable [14] y que se ubica en diagramas de Temperatura–Tiempo–Sensibilización del acero seleccionado (Figura 4.2) en zonas de sensibilización en periodos de 1, 2, 4 y 8 horas. Para esto, las muestras fueron encapsuladas en cemento refractario para evitar reacción con la atmósfera oxidante dentro del horno. El enfriamiento fue en agua, previa destrucción del encapsulado.

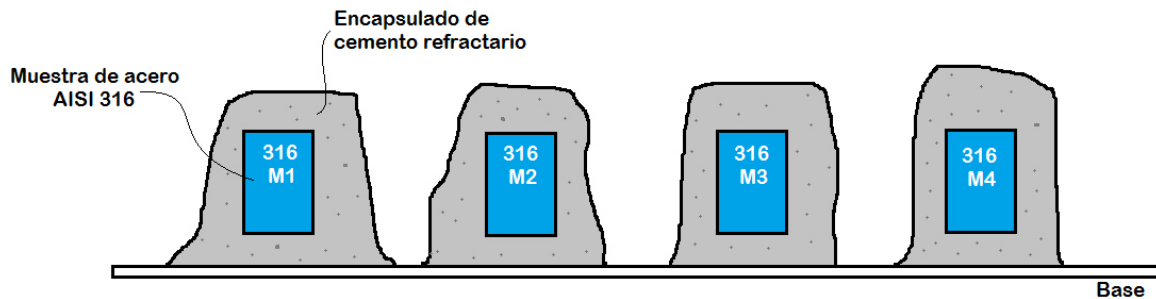


Figura 3.2 Esquema de preparación de muestras para tratamientos térmicos.

Tabla 3.4 Tabla de tiempo de sensibilización de los diferentes lotes a 625°C.

Tiempo de Tratamiento de Sensibilización [h]	Lotes A (316) Tratamiento Térmico, crecimiento de grano					Lotes B (316) % Reducción				
	1 ^{er} TT	2 ^o TT	3 ^{er} TT	4 ^o TT	5 ^o TT	10	20	30	40	50
1	1 ^{er} TT	2 ^o TT	3 ^{er} TT	4 ^o TT	5 ^o TT	10	20	30	40	50
2	1 ^{er} TT	2 ^o TT	3 ^{er} TT	4 ^o TT	5 ^o TT	10	20	30	40	50
4	1 ^{er} TT	2 ^o TT	3 ^{er} TT	4 ^o TT	5 ^o TT	10	20	30	40	50
8	1 ^{er} TT	2 ^o TT	3 ^{er} TT	4 ^o TT	5 ^o TT	10	20	30	40	50

3.5 Ensayo de Reactivación Electroquímica Potenciocinética (EPR-DL).

Como se explicó en el Capítulo 2, dicha técnica consiste en la exposición de la superficie del acero en cuestión, en solución de ácido sulfúrico diluido, con tiocianato de potasio como activador o pasivador. La muestra se polariza anódicamente hasta el rango pasivo, donde luego se restituye el potencial catódicamente hasta el potencial de corrosión. El comportamiento de disolución del material durante la etapa de reactivación del potencial se mide para determinar el grado de sensibilización.

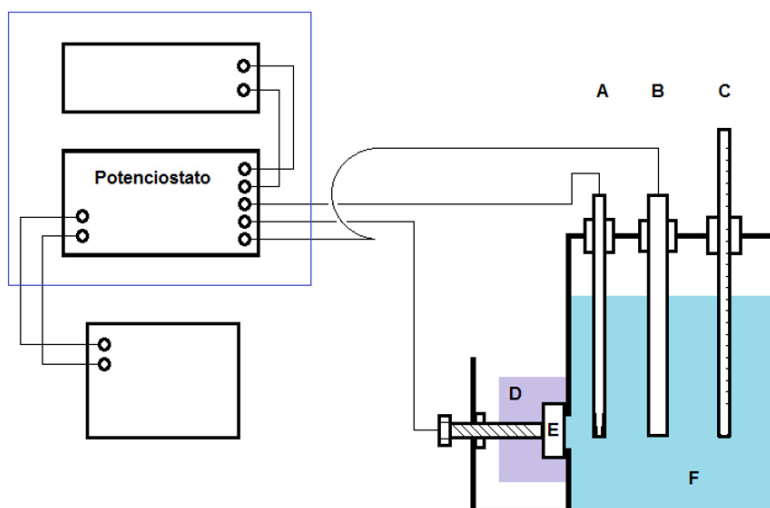


Figura 3.3 Esquema de configuración del ensayo EPR: electrodo de referencia de calomel saturado (A), electrodo auxiliar de grafito (B), termómetro (C), montura de resina epóxica (D), muestra bajo ensayo (E) y electrolito $0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN$.

El procedimiento es:

- la muestra es polarizada dinámicamente hasta un potencial de $+300\text{ mV}$ con respecto al electrodo de Calomel saturado a una velocidad de 100 mV/min y se mantiene en este potencial durante 2 minutos. Como el ensayo involucra barrido potenciocinético, es con el generador de barrido que se logra estimular el sistema electrodo-electrolito con una señal tipo rampa de potencial. El generador de barrido es conectado al potencióstato para que controle la señal potencial-corriente; así mismo, también conectado, opcionalmente, un gráficoador X-Y adaptándolo a la salida del potencióstato registrando los valores de potencial y corriente.
- El material se lleva potenciocinéticamente, también a su potencial de circuito abierto, E_{corr} , a la misma velocidad constante de 100 mV/min . Es en esta segunda etapa (reactivación), junto con la primera (activación), es en donde se registran picos de salida de corriente las cuales se pueden visualizar en la curva de polarización generada.

Tabla 3.5 Parámetros de operación del ensayo EPR.

Parámetro	Valoración
Electrolito.	0.5M H ₂ SO ₄ + 0.01M KSCN
Temperatura.	30 ± 1°C
Acabado superficial.	1 μm con pasta de diamante
Velocidad de reactivación.	100 mV /min.
Tiempo de permanencia en el potencial de pasivación.	2 minutos
Deareación.	Nitrógeno continuo por 20 minutos
Carga catódica.	-700 mV
Electrodo auxiliar.	Carbono
Electrodo de referencia	Calomel Saturado

3.6 Caracterización microestructural mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

Para la caracterización microestructural se realizó la preparación metalográfica convencional partiendo del desbaste con lija (180 a 1200), para posteriormente proceder al pulido con pasta de diamante (0.1 μm), todo esto para secciones transversales a la muestra.

El ataque electrofítico, de acuerdo a la práctica A de la norma ASTM A262, se realizó con ácido oxálico al 10% en agua destilada, aplicando 1 A/cm² durante 1.5 minutos.

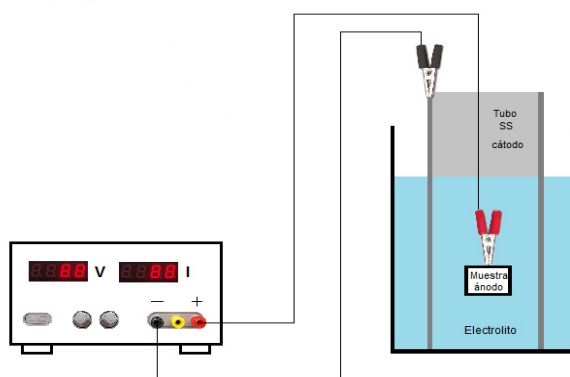


Figura 3.4 Esquema de configuración del ataque electrofítico.

Finalmente las muestras fueron inspeccionadas utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido, marca Philips serie XL20, utilizando detector de electrones secundarios para visualizar la topografía de las muestras.

Capítulo CUATRO

Resultados

4.1 Crecimiento de grano.

Mediante los tratamientos térmicos aplicados en las muestras de acero AISI 316 para fomentar el crecimiento de grano, se obtuvieron resultados mostrados en la tabla 5.1, de acuerdo a la práctica ASTM E112, donde el número de tamaño de grano ASTM n está dado por la siguiente expresión:

$$N = 2^{n-1}$$

En donde, de acuerdo al método paramétrico, N es el número de granos contabilizados en una pulgada cuadrada, de una micrografía tomada a 100x, mientras que para el tamaño promedio del grano, es decir el diámetro medio, d , se contabiliza el número de granos interceptados por unidad de longitud, n_L , en una línea trazada aleatoriamente sobre una micrografía.

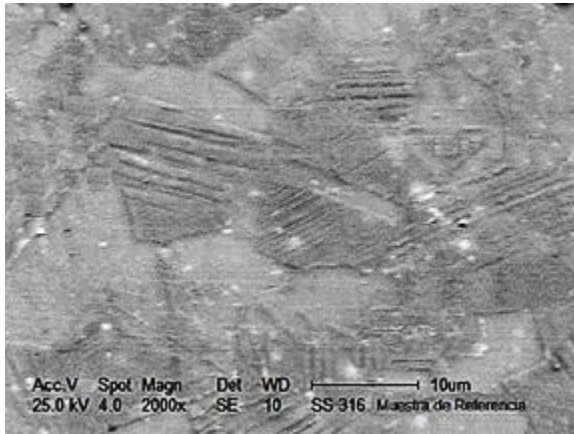
El tamaño de grano viene dado aproximadamente por el inverso de n_L , corregido por el valor de aumentos, M , a que se haya tomado la micrografía y esto multiplicado por la constante C que compensa la variación de diámetros registrados en la línea trazada. Estadísticamente, es adecuado tomar un valor de $C = 1.5$ para microestructuras equiaxiales típicas; por tanto, el diámetro medio de grano viene dado por:

$$d = \frac{C}{n_L M}$$

La figura 4.1 muestra el conjunto de imágenes correspondientes a las microestructuras obtenidas en los diferentes tratamientos térmicos.

Tabla 4.1 Tabla de tamaños de grano promedio obtenidos por cada lote.

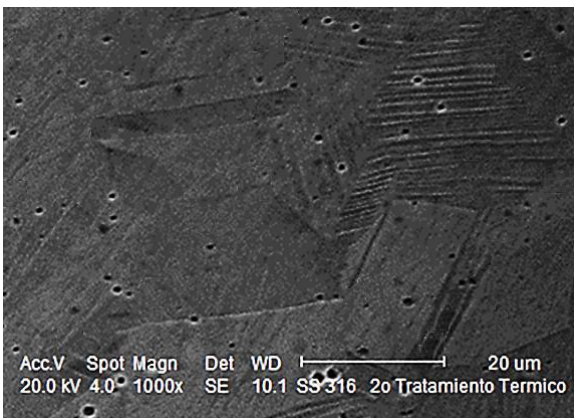
Lotes A	1 ^{er} TT 1000°C , 30 minutos	2 ^o TT 1100°C , 1 hora	3 ^{er} TT 1100°C, 1 hora 30 min	4 ^o TT 1200°C , 2 horas	5 ^o TT 1200°C , 2 horas 30 min	Tamaño de Grano ASTM [μm]
1A-316	✓					9.0 [13]
2A-316	✓	✓				6.5 [31]
3A-316	✓	✓	✓			4.5 [66]
4A-316	✓	✓	✓	✓		4.0 [78]
5A-316	✓	✓	✓	✓	✓	3.2 [90]



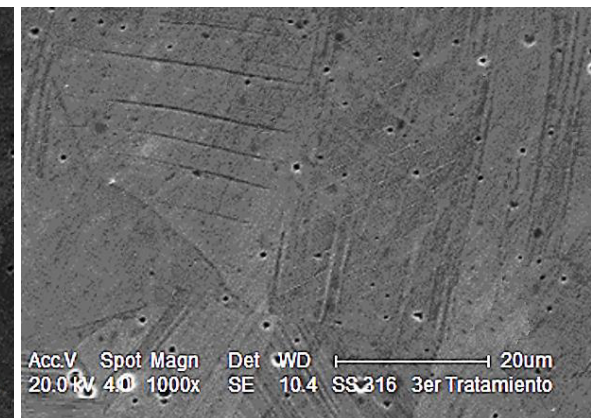
Muestra de referencia



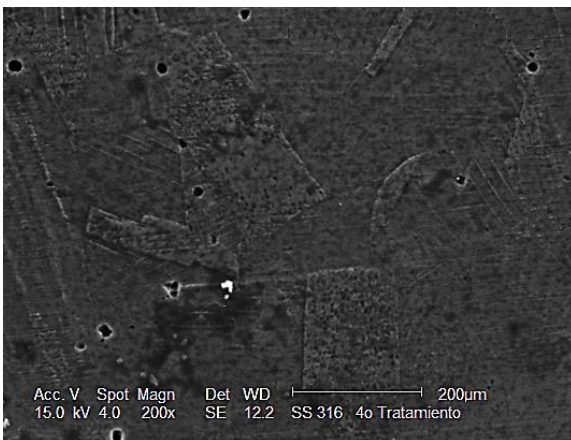
Muestra 316 – 1A, con un ciclo de TT



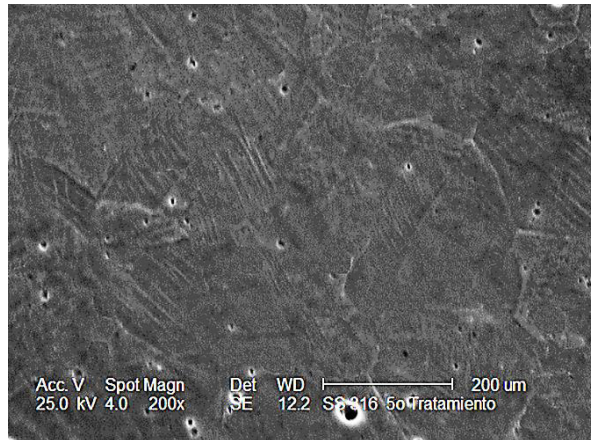
Muestra 316 – 2A, con dos ciclos de TT



Muestra 316 – 3A, con tres ciclos de TT



Muestra 316 – 4A, con cuatro ciclos de TT



Muestra 316 – 5A, con cinco ciclos de TT

Figura 4.1 Microestructuras observadas para los diferentes tamaños grano obtenidos. Cabe señalar que en el conjunto de imágenes no se observa a primera vista una variación importante, sin embargo, la diferencia radica en los aumentos seleccionados para cada imagen, es decir, para las dos imágenes superiores se tienen magnificaciones de 2000x, para las dos imágenes centrales se tienen magnificaciones de 1000x y para las dos imágenes inferiores se tienen 200x. La comparación directa a los mismos aumentos no es posible debido a la diferencia de tamaños de grano.

4.2 Curvas EPR – DL ante condiciones de tamaño de grano en Acero AISI 316.

Para el ensayo de reactivación electroquímica de doble curva se tomaron los lotes de muestras “B”, correspondientes a los tratamientos de crecimiento de grano (ver Tabla 3.4), por lo que a cada tamaño de grano generado se le aplicó un tiempo de tratamiento térmico de sensibilización diferente, es decir, 1, 2, 4 y 8 horas.

Para el caso del primer tamaño de grano obtenido (TG – ASTM 9), se generaron las curvas que se presentan en la figura 4.2, variando únicamente el tiempo de tratamiento de sensibilización. El patrón de las curvas obtenidas, es el mostrado en la figura 2.7 indicando una ruptura de la capa pasiva durante el barrido catódico y con ello evidenciando un estado de sensibilización del material, con una tendencia creciente conforme el tiempo de tratamiento térmico de sensibilización se incrementa.

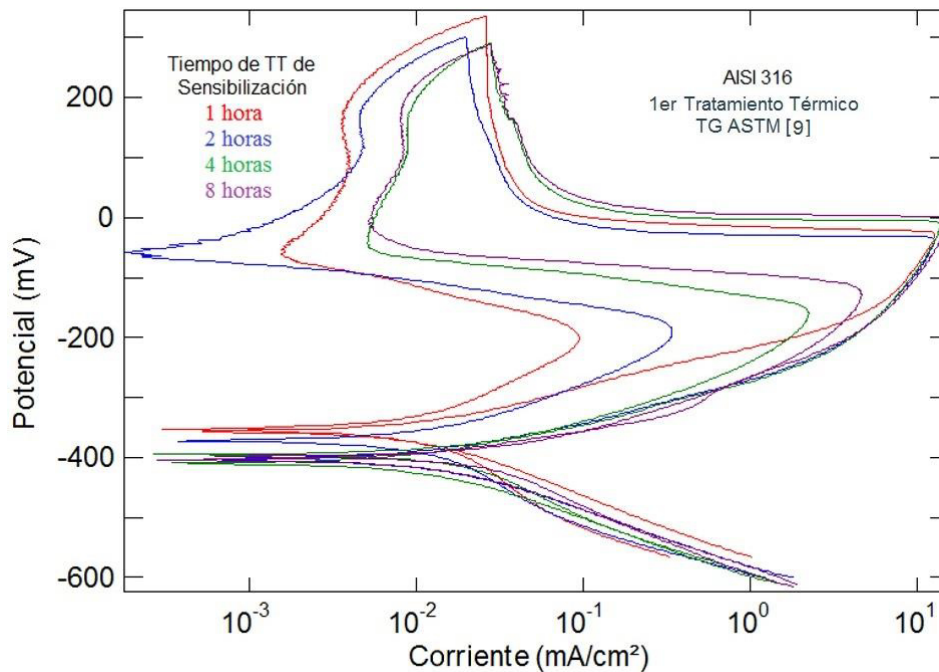


Figura 4.2 Curvas EPR-DL de muestras con tamaño de grano ASTM 9 a tiempos de tratamiento térmico de sensibilización de 1,2,4 y 8 horas. Se hace evidente la desviación de la curva durante el barrido catódico indicando la sensibilización del material, lo cual se presenta de manera incremental correspondiente al tiempo del tratamiento.

La figura 4.3 corresponde a las curvas de EPR-DL obtenidas para las muestras con tamaño de grano ASTM 6.5, con variaciones de tiempo en el tratamiento de sensibilización. La curva de barrido catódico describe la ruptura de la capa pasiva en un comportamiento muy similar al observado en las curvas de la figura anterior.

En el caso de la figura 4.4 (TG – ASTM 4.5) las curvas de barrido catódico presentan una ligera variación, la cual es más evidente en las curvas para 1 y 2 horas, sin embargo los valores de corriente de activación y de reactivación son muy similares a los obtenidos en las gráficas anteriores.

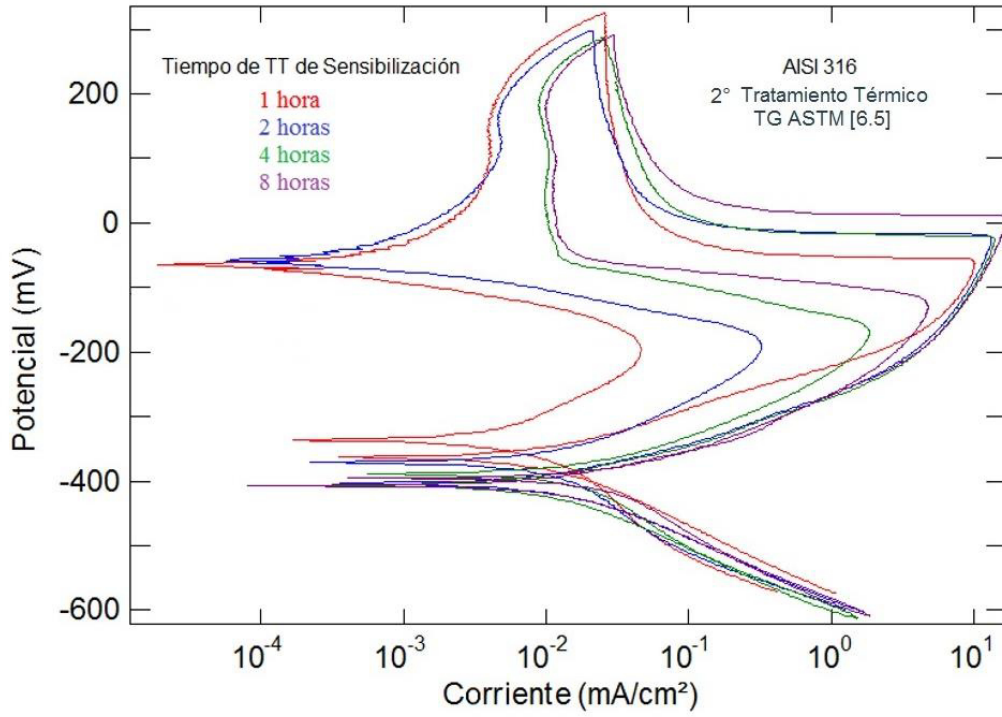


Figura 4.3 Curvas EPR-DL de muestras con tamaño de grano ASTM 6.5 a tiempos de tratamiento térmico de sensibilización de 1,2,4 y 8 horas.

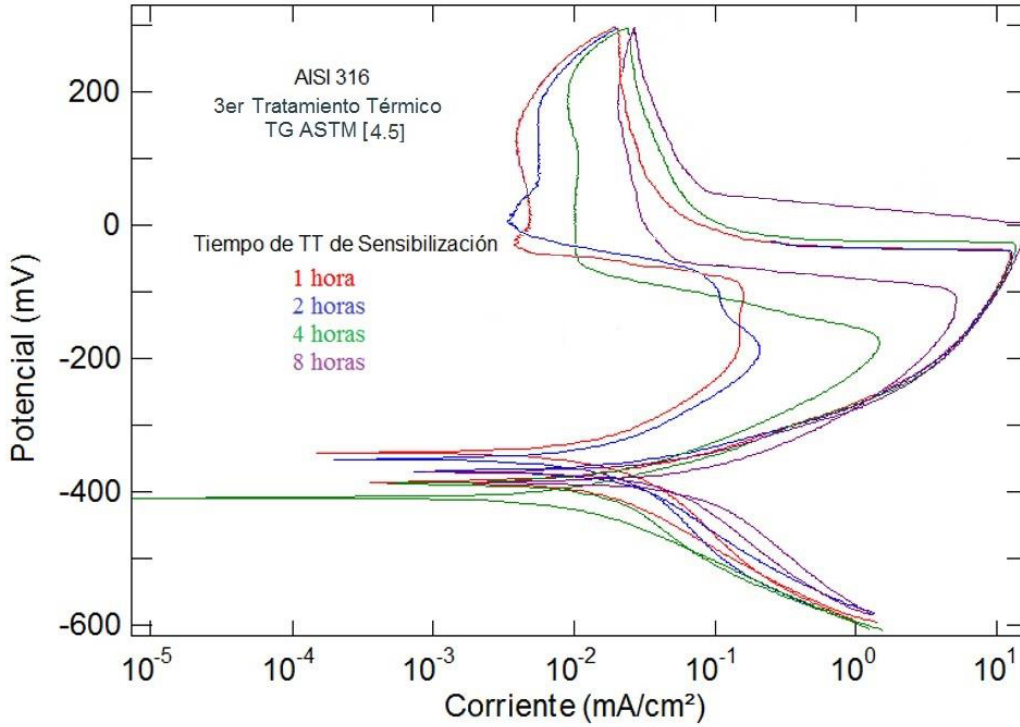


Figura 4.4 Curvas EPR-DL de muestras con tamaño de grano ASTM 4.5 a tiempos de tratamiento térmico de sensibilización de 1,2,4 y 8 horas.

En la figura 4.5 las gráficas describen el comportamiento de las muestras con tamaño de grano promedio ASTM 4, ante los diferentes tiempos de tratamiento de sensibilización. Como en las figuras anteriores, se observa sensibilización del material en diferentes grados, siendo la muestra expuesta a 8 horas de tratamiento la que presenta mayor grado de sensibilización. En este caso, aunque la sensibilización está presente, los barridos catódicos (que indica la ruptura de la capa pasiva) no describen curvas tan pronunciadas hacia la derecha como en las figuras anteriores, traduciéndose esto en un menor grado de sensibilización.

Para el caso de las gráficas mostradas en la figura 4.6 se observa cierto grado de sensibilización (TG – ASTM 3.2), que de igual manera se manifiesta de forma incremental de acuerdo al tiempo de tratamiento térmico, sin embargo la sección que corresponde a la curva de reactivación ya no es tan pronunciada hacia la derecha como en los tratamientos térmicos previos, por lo que se obtiene valores menores de corriente de reactivación (I_r) y por ende se interpreta como un menor grado de sensibilización (para identificación de zonas en las gráficas ver figura 2.7).

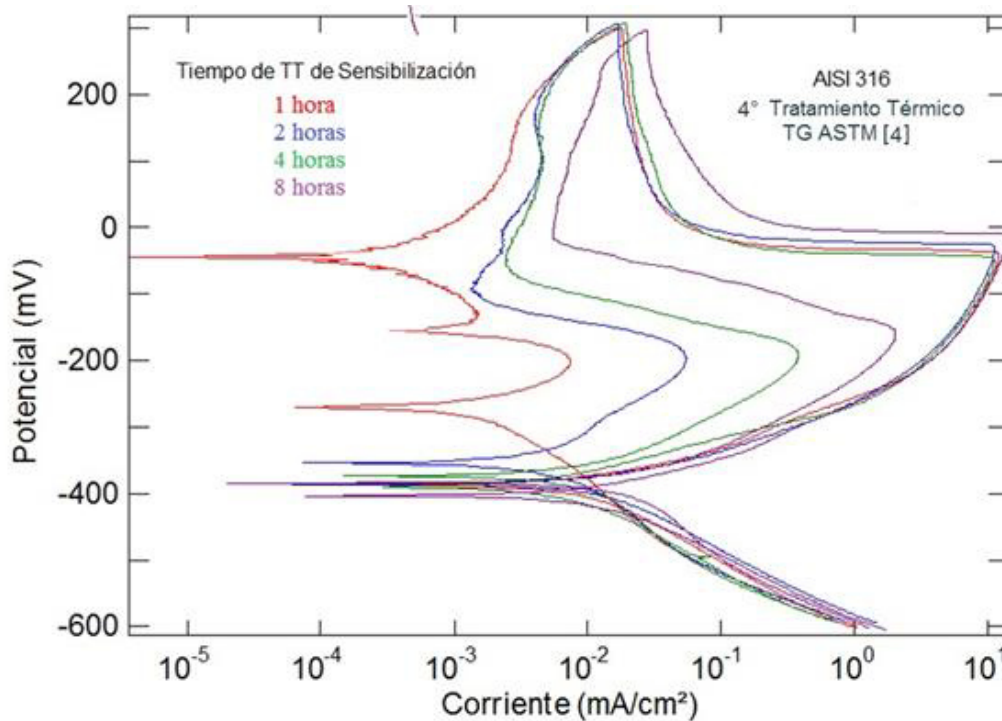


Figura 4.5 Curvas EPR-DL de muestras con tamaño de grano ASTM 4 a tiempos de tratamiento térmico de sensibilización de 1,2,4 y 8 horas.

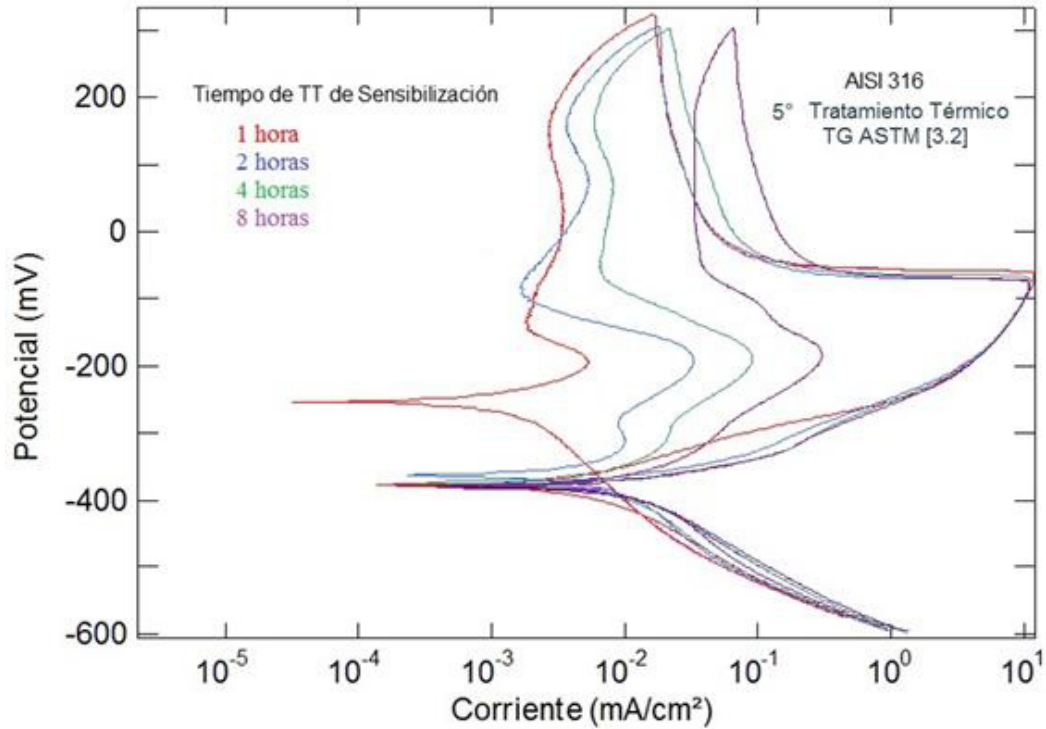


Figura 4.6 Curvas EPR-DL de muestras con tamaño de grano ASTM 3.2 a tiempos de tratamiento térmico de sensibilización de 1,2,4 y 8 horas.

Ahora bien, considerando los valores máximos en las curvas obtenidas, tanto de activación, como en la reactivación (figuras 4.1-4.6), se obtiene de manera cuantitativa el grado de sensibilización DOS, es decir, I_a / I_r , en donde I_a corresponde al máximo valor de la densidad de corriente de activación e I_r es el valor máximo de la densidad de corriente de reactivación. Con esto, se obtiene la gráfica descrita en la figura 4.7 en donde se observa una tendencia a disminuir el grado de sensibilización conforme el tamaño de grano se incrementa.

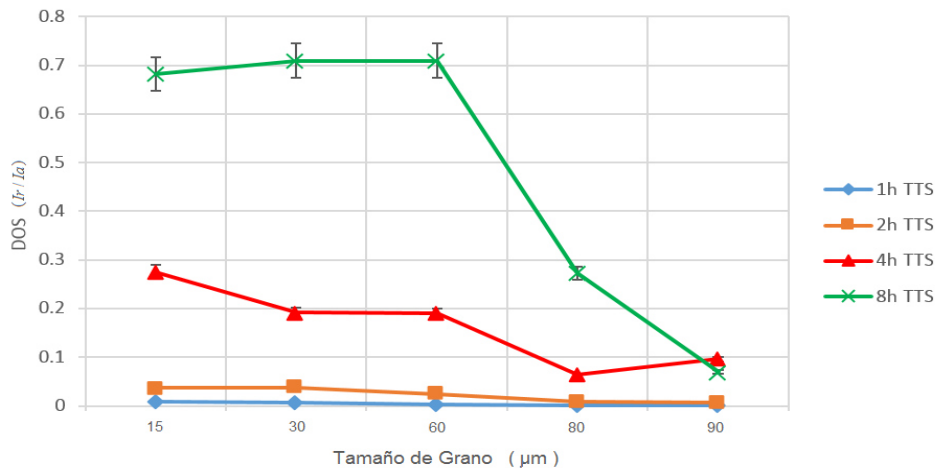


Figura 4.7 Diagrama de comportamiento del Grado de Sensibilización (DOS) durante los diferentes tratamientos térmicos de sensibilización (TTS) aplicados con los correspondientes tamaños de grano.

Como muestra la figura 4.7, hay una tendencia a una mayor susceptibilidad a la corrosión intergranular conforme el tamaño de grano es menor, es decir, se trata de una relación inversamente proporcional entre el tamaño de grano del acero inoxidable y el grado de sensibilización. Lo cual se debe al aumento del área intergranular, que conlleva a que al tener granos más pequeños, las distancias de difusión atómica son menores, lo cual facilita de sobremanera la precipitación de carburos en el límite de grano y un mayor empobrecimiento en cromo que en caso del material con granos mayores.

4.3 Curvas EPR – DL ante condiciones de deformación en frío.

En cuanto al ensayo EPR-DL con muestras deformadas en diferentes porcentajes y posteriormente sensibilizadas, con el respectivo tratamiento térmico y variación de tiempo de forma incremental (1, 2, 4 y 8 horas), la figura 4.8 muestra el comparativo de las gráficas de las muestras con los diferentes porcentajes de reducción, pero con el mismo tiempo de tratamiento térmico de sensibilización (1 hora). Como se observa, en color rojo se tiene la gráfica de la muestra con menor grado de deformación (10%), que además, es la gráfica con menor corriente de reactivación (I_r) y por tanto presenta un menor grado de sensibilización.

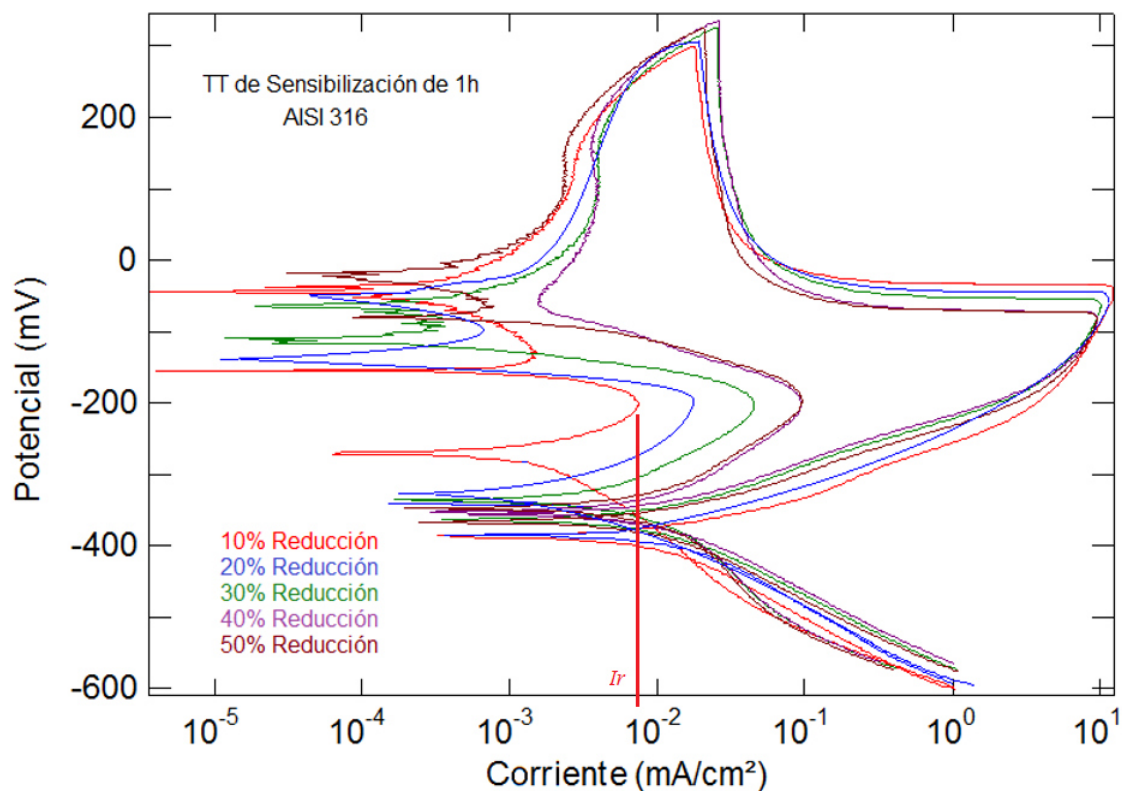


Figura 4.8 Curvas EPR-DL de muestras con reducciones del 10, 20, 30, 40 y 50% con tratamiento térmico de sensibilización de 1 hora. De igual forma que en los casos anteriores, se hace evidente la desviación de la curva durante el barrido catódico indicando la sensibilización del material, lo cual se presenta de manera incremental de acuerdo al porcentaje de deformación en frío.

La figura 4.9 muestra las gráficas obtenidas en el ensayo EPY-DL para un segundo lote de muestras con los mismos porcentajes de reducción (10, 20, 30, 40 y 50%), pero con tiempo de tratamiento térmico de sensibilización de 2 horas. De igual forma que en el comparativo de graficas de la figura 4.8, se observa una tendencia incremental del grado de sensibilización conforme el porcentaje de reducción es mayor, sin embargo, en este caso las curvas de reactivación son más pronunciadas hacia la derecha, indicando un mayor grado de sensibilización en este lote de muestras.

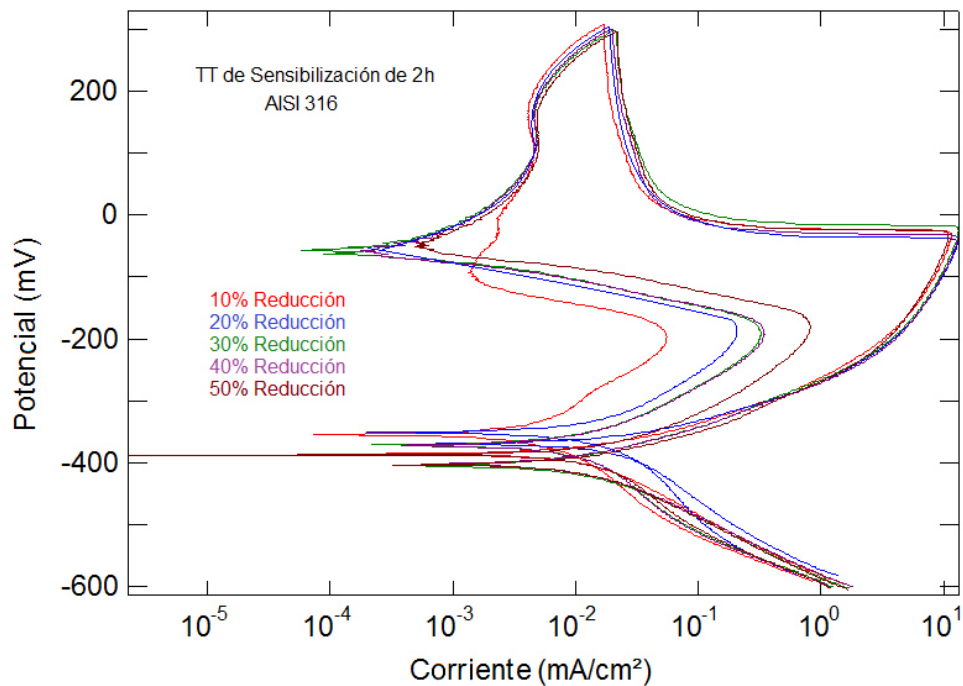


Figura 4.9 Curvas EPR-DL de muestras con reducciones del 10, 20, 30, 40 y 50% con tratamiento térmico de sensibilización de 2 horas.

La figura 4.10 muestra el comparativo de gráficas para el tercer lote de muestras con los porcentajes de reducción de 10, 20, 30, 40 y 50%, pero ahora con tiempo de tratamiento térmico de sensibilización de 4 horas. Como se muestra, nuevamente, la muestra con menor porcentaje de reducción (10%, grafica en color rojo) es la que presenta un menor grado de sensibilización, sin embargo un grado mayor al que presento en el tratamiento de 1 y 2 horas con el mismo porcentaje de reducción. Por otra parte, las muestras con porcentaje de reducción mayor (20, 30, 40 y 50%) presentan un grado de sensibilización evidentemente mayor y de manera incremental.

En el caso de la figura 4.11, en donde se muestra el comparativo de gráficas para el cuarto lote de muestras con tiempo de tratamiento térmico de sensibilización de 8 horas, la tendencia es similar a la que se observa en las figuras anteriores pero con un grado de sensibilización evidentemente mayor.

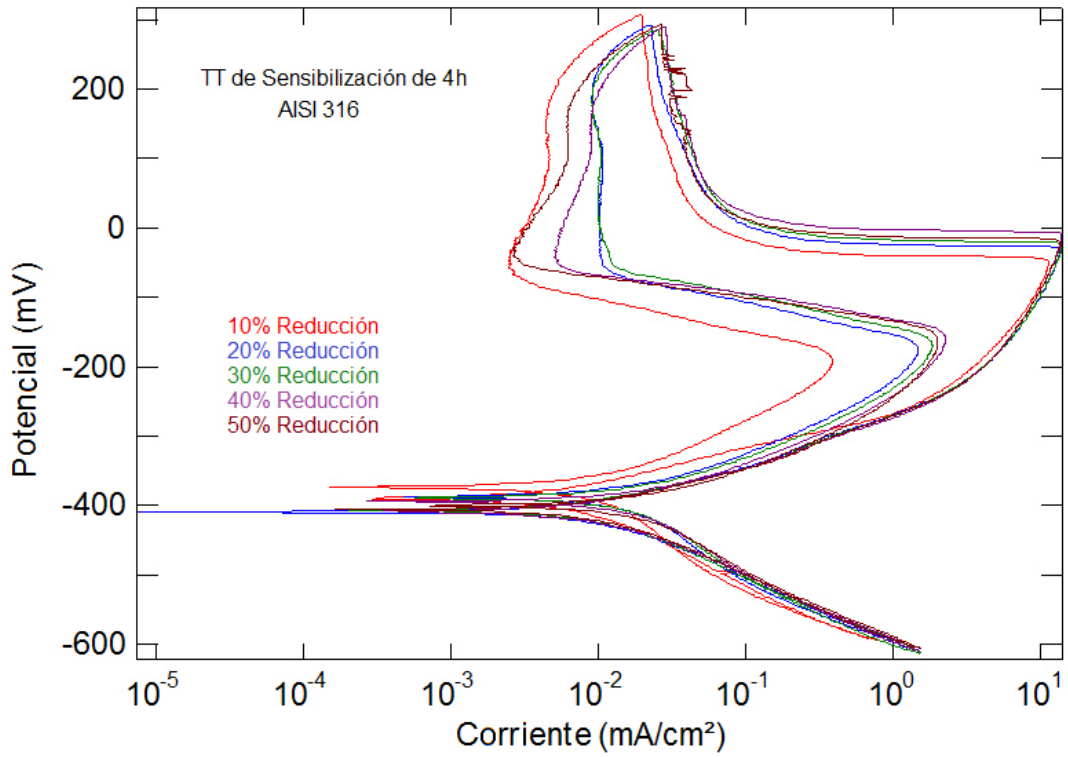


Figura 4.10 Curvas EPR-DL de muestras con reducciones del 10, 20, 30, 40 y 50% con tratamiento térmico de sensibilización de 4 horas.

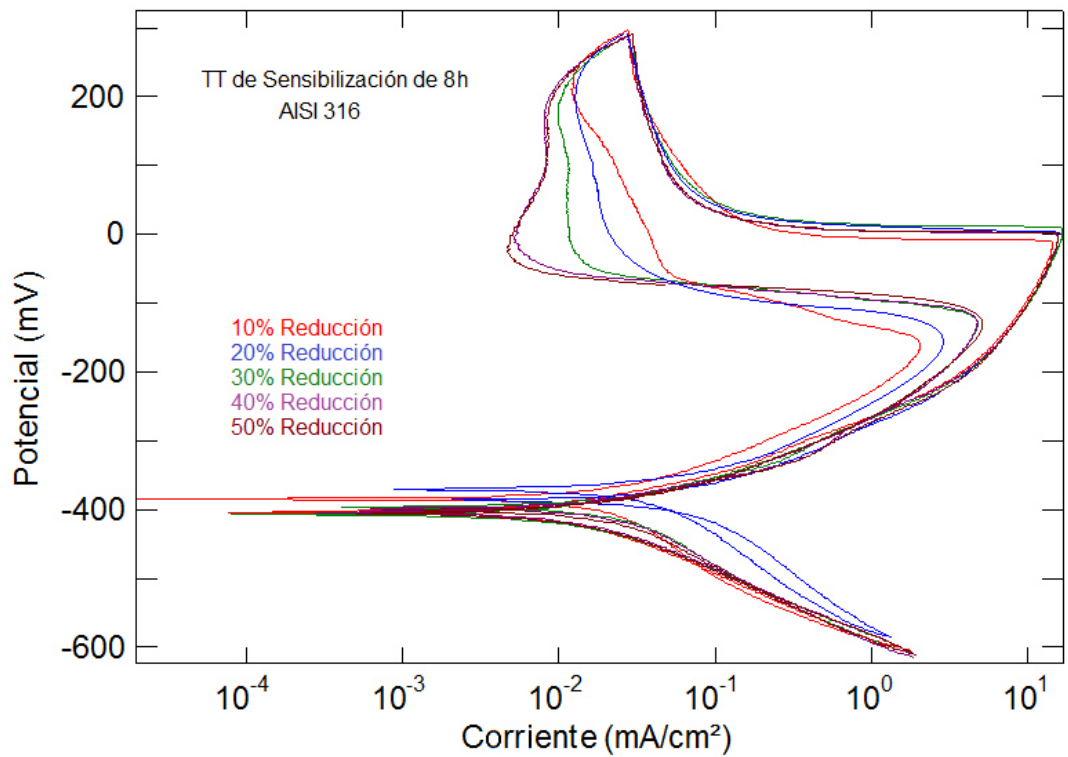


Figura 4.11 Curvas EPR-DL de muestras con reducciones del 10, 20, 30, 40 y 50% con tratamiento térmico de sensibilización de 8 horas.

Con las gráficas obtenidas considerando porcentajes de reducción (figuras 4.8 – 4.11), se obtienen los correspondientes valores de corriente de activación I_a y corriente de reactivación I_r , con lo que a su vez, se obtiene el cociente I_r/I_a , que indica el grado de sensibilización (DOS) de cada muestra. La tabla 4.2 muestra tales valores para cada una de las muestras de los diferentes lotes, con lo que se observa la tendencia creciente del grado de sensibilización, con respecto al porcentaje de reducción y al tiempo del tratamiento térmico de sensibilización.

Al hacer el comparativo gráfico de los valores mostrados en la tabla 4.2 se generan las curvas que se muestran en la figura 4.12, en donde se destaca que el tiempo de tratamiento térmico de 8 horas resulta una condición crítica de sensibilización del acero, lo cual se acentúa conforme se incrementa la cantidad de deformación en frío del material. Por otra parte, el tiempo de tratamiento térmico de sensibilización de 1 hora, aunado a los porcentajes de reducción en frío, resulta inadvertido la condición de sensibilización de la muestra, respecto al comportamiento de las otras muestras, sin embargo, los ensayos EPR-DL demuestran que para esta muestra en particular, la sensibilización está presente en el material.

Tabla 4.2 Valores máximos de corriente de activación y reactivación para cada caso de porcentaje de reducción y tiempo de tratamiento térmico de sensibilización.

1h TTS	I_a	I_r	I_r/I_a
10%	11.025	0.008	0.0007256
20%	10.75	0.02	0.0018605
30%	10.304	0.075	0.0072787
40%	10.112	0.095	0.0093948
50%	10.083	0.101	0.0100169
2h TTS			
10%	10.106	0.082	0.008114
20%	10.211	0.307	0.0300656
30%	10.453	0.511	0.0488855
40%	10.521	0.525	0.0499002
50%	10.503	0.914	0.0870228
4h TTS			
10%	10.408	0.752	0.0722521
20%	10.914	1.706	0.156313
30%	10.852	2.014	0.1855879
40%	11.005	2.52	0.2289868
50%	11.021	2.9	0.263134
8h TTS			
10%	10.703	2.201	0.2056433
20%	11.131	4.521	0.406163
30%	11.256	5.306	0.471393
40%	11.108	5.394	0.485596
50%	11.152	6.217	0.5574785

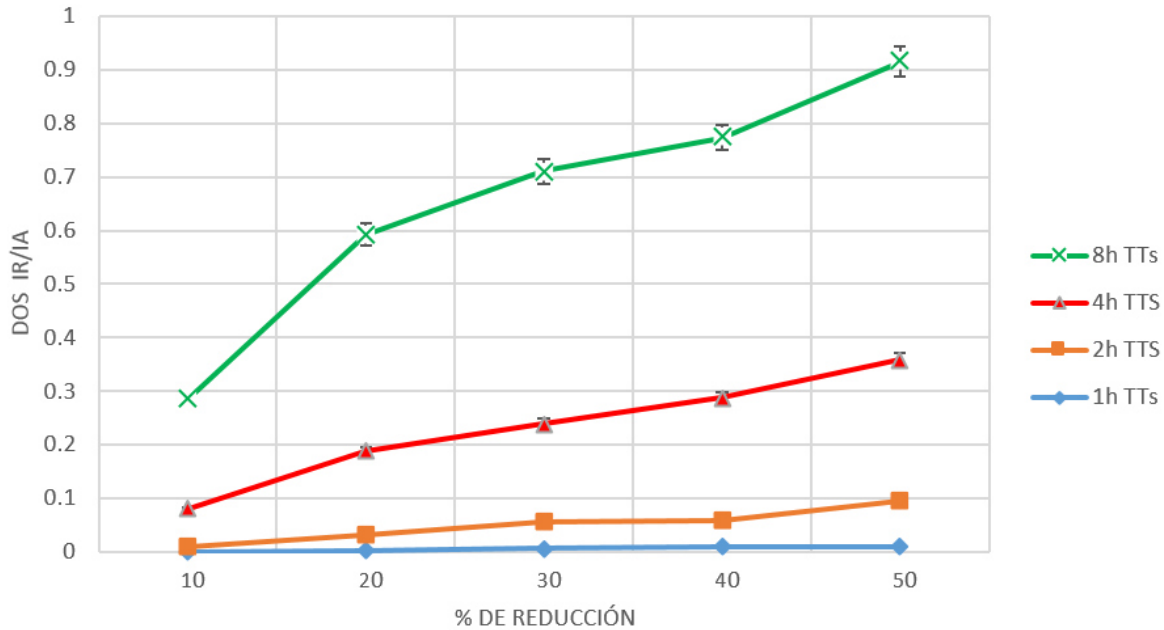


Figura 4.12 Diagrama de comportamiento del Grado de Sensibilización (DOS) de acuerdo a los diferentes porcentajes de reducción en frío y tiempos de sensibilización.

4.4 Caracterización microestructural mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

Para el análisis microestructural, se realizó una preparación metalográfica sobre la superficie transversal de la muestra (perpendicular al sentido de laminación de la barra) y se presentan micrografías por lotes (de acuerdo al porcentaje de reducción en frío), dentro de los cuales, se muestran en base al tiempo de tratamiento térmico de sensibilización aplicado.

La figura 4.13, corresponde al lote de muestras con porcentaje de reducción en frío de 10%, a las cuales se les aplicó tratamiento térmico de sensibilización de: a) una hora, b) dos horas, c) cuatro horas y d) 8 horas.

Cabe señalar que en todos los casos, se presentó el fenómeno de picadura superficial, sin embargo, esto se encuentra contemplado en la Práctica A de la norma ASTM A-262 y es el resultado de la sensibilización del material.

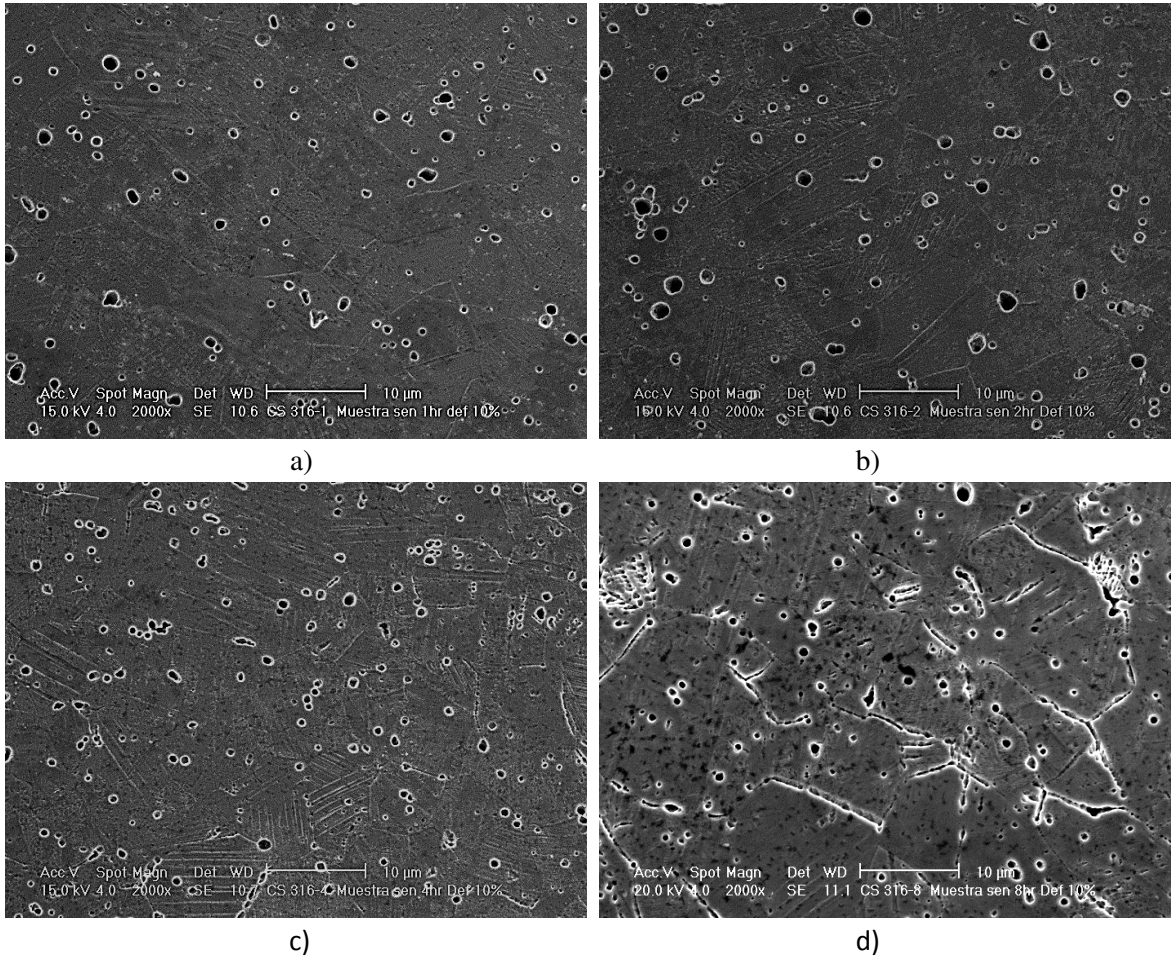


Figura 4.13 Imágenes a 2000x en cortes transversales de muestras con 10% de reducción de espesor. La muestra en a) presenta 1 hora de tratamiento térmico de sensibilización, b) 2 horas, c) 4 horas y d) 8 horas. En todos los casos, se presenta picadura superficial (lo cual se tiene contemplado en la Practica A de la norma ASTM A-262), así como, en el caso extremo (d), acanalamiento discontinuo en límite de grano e incipiente en maclas.

Las imágenes mostradas en la figura 4.14 corresponden a muestras con 20% de deformación en frío y de igual forma, se ordenan como a) 1 hora de tratamiento térmico, b) 2 horas, c) 4 horas y c) 8 horas. Con esto, se observa el ataque severo y progresivo que se hace evidente a partir de las 4 horas. Ya para las 8 horas se hace evidente la formación de canales, tanto en límite de grano, como en maclas, cuyo espesor representa la zona de empobrecida en cromo, lo cual se suma al hecho de que estas son precisamente zonas de alta energía y más aún si se tiene una elevada concentración de dislocaciones promovida por la deformación en frío.

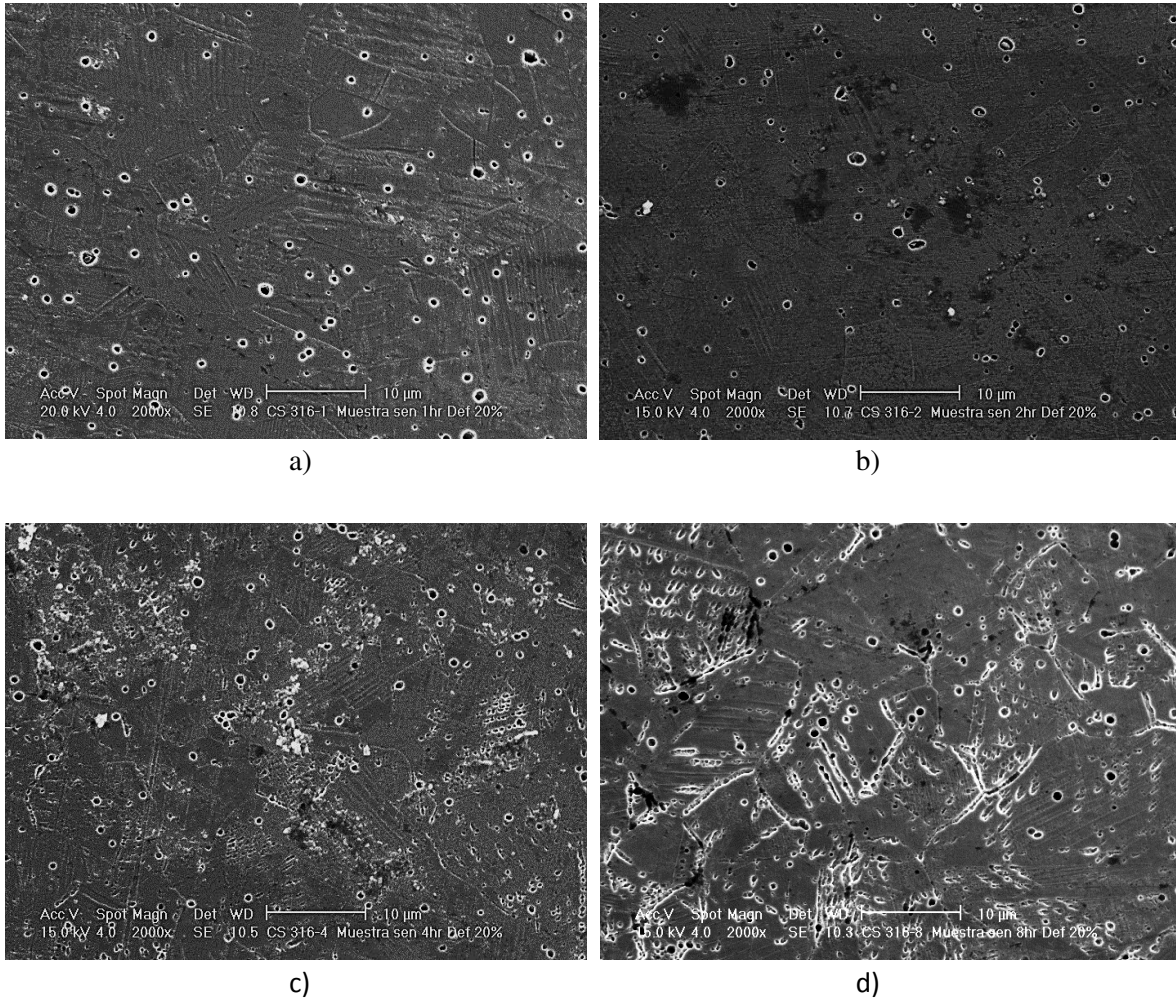


Figura 4.14 Imágenes a 2000x en cortes transversales de muestras con 20% de reducción de espesor. Como en las imágenes anteriores, la muestra en a) presenta 1 hora de tratamiento térmico de sensibilización, b) 2 horas, c) 4 horas y d) 8 horas. De igual forma, se presenta picadura (pozos) y acanalamiento en límite de grano y maclas, siendo evidente conforme se incrementa el tiempo del tratamiento.

Para el caso de 30% de reducción, que es el caso de la figura 4.15, el comportamiento microestructural es muy similar a lo observado previamente, es decir que a partir del tratamiento de 4 horas es cuando el ataque se hace evidente. Si se consideran los resultados graficados en la figura 4.12, se observa que el grado de sensibilización (DOS) registrado no adquiere valores críticos sino a partir del tratamiento de 4 horas, mientras que en el caso de los tratamientos de 1 y 2 horas presentan un comportamiento prácticamente lineal y de escasa pendiente (horizontal en el caso de 1 hora de tratamiento de sensibilización) mostrando una variación mínima del DOS, lo cual coincide con lo observado en las micrografías.

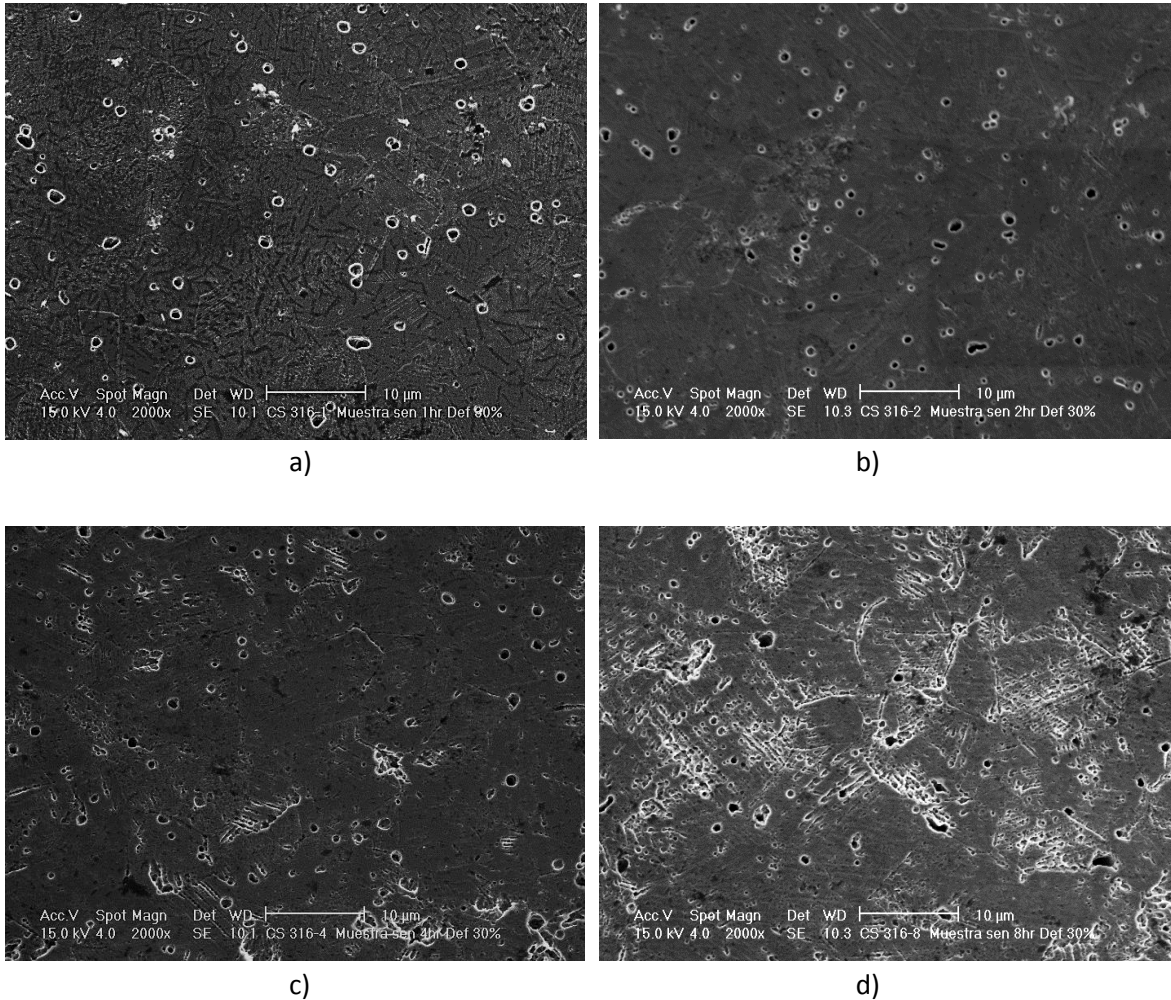


Figura 4.15 Imágenes a 2000x en cortes transversales de muestras con 30% de reducción de espesor con 1 hora de tratamiento térmico de sensibilización en a); b) 2 horas; c) 4 horas y d) 8 horas. De igual forma, se presenta picadura y acanalamiento.

La figura 4.16 presenta las muestras con 40% de reducción en frío en el mismo orden de tiempo de tratamiento térmico y se aprecia un comportamiento similar al mostrado en las figuras anteriores, es decir, a 1 y 2 horas de tratamiento no se aprecia un ataque intergranular, salvo la presencia de picadura superficial, sin embargo, con 4 y 8 horas de tratamiento de sensibilización el ataque es evidente e incluso agresivo en la muestra de 8 horas.

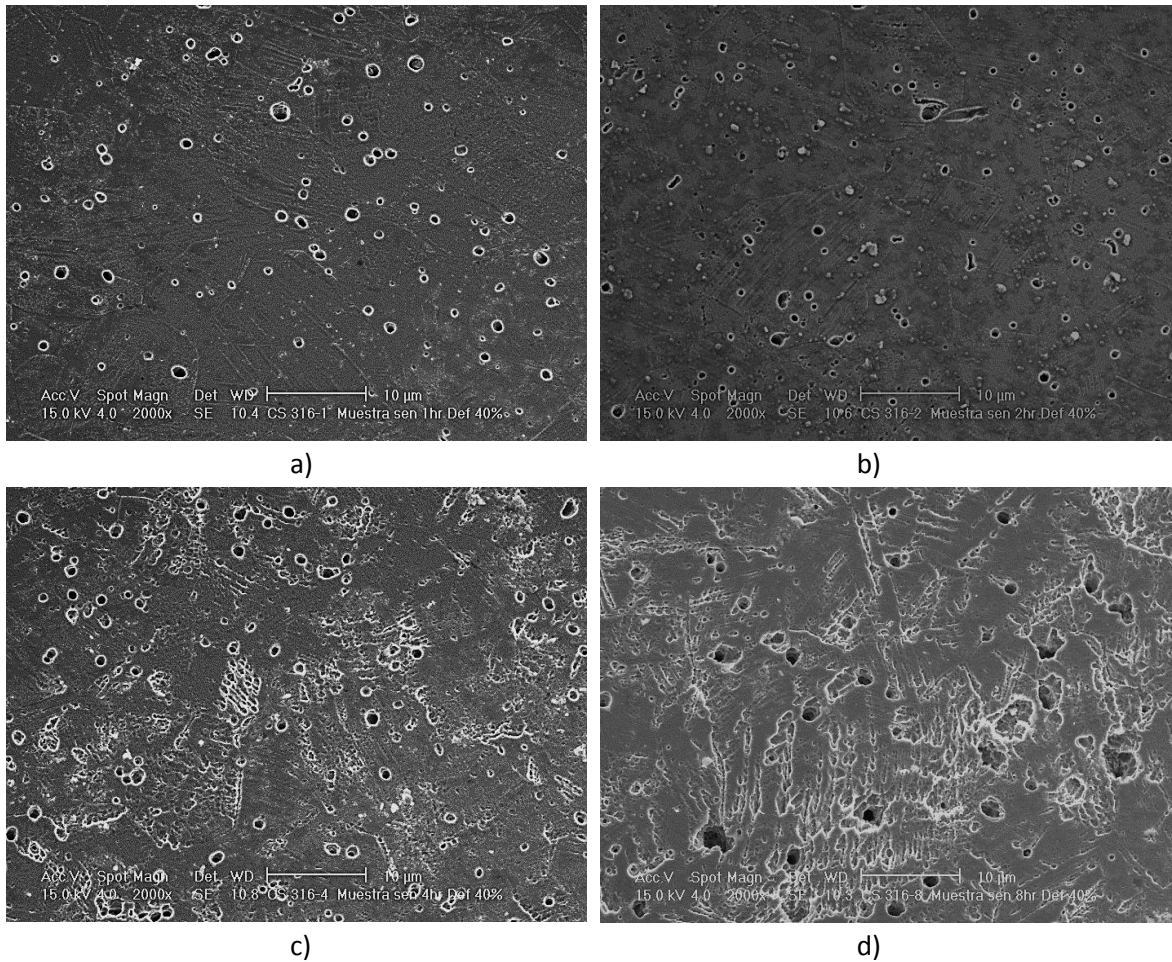


Figura 4.16 Imágenes a 2000x en cortes transversales de muestras con 40% de reducción de espesor con 1 hora de tratamiento térmico de sensibilización en a); b) 2 horas, c) 4 horas y d) 8 horas. Se presenta picadura y el acanalamiento ya es evidente a las 4 horas de tratamiento térmico.

Finalmente para el caso de 50% de reducción, figura 4.17, se mantiene el patrón microestructural de ataque gradual, fomentándose el acanalamiento en límites de grano y maclas a partir del tratamiento de 4 horas, acorde al valor del DOS mostrado en la figura 4.12.

Considerando nuevamente a las muestras con 1 y 2 horas de tratamiento térmico de sensibilización, se observa que aunque existe una sensibilización del material, lo cual se corrobora con las curvas EPR-DL correspondientes, el examen visual no manifiesta ataque considerable, es decir, el grado de sensibilización es mucho menor con tratamientos térmicos de corta duración y se manifiesta de igual manera a nivel microestructural.

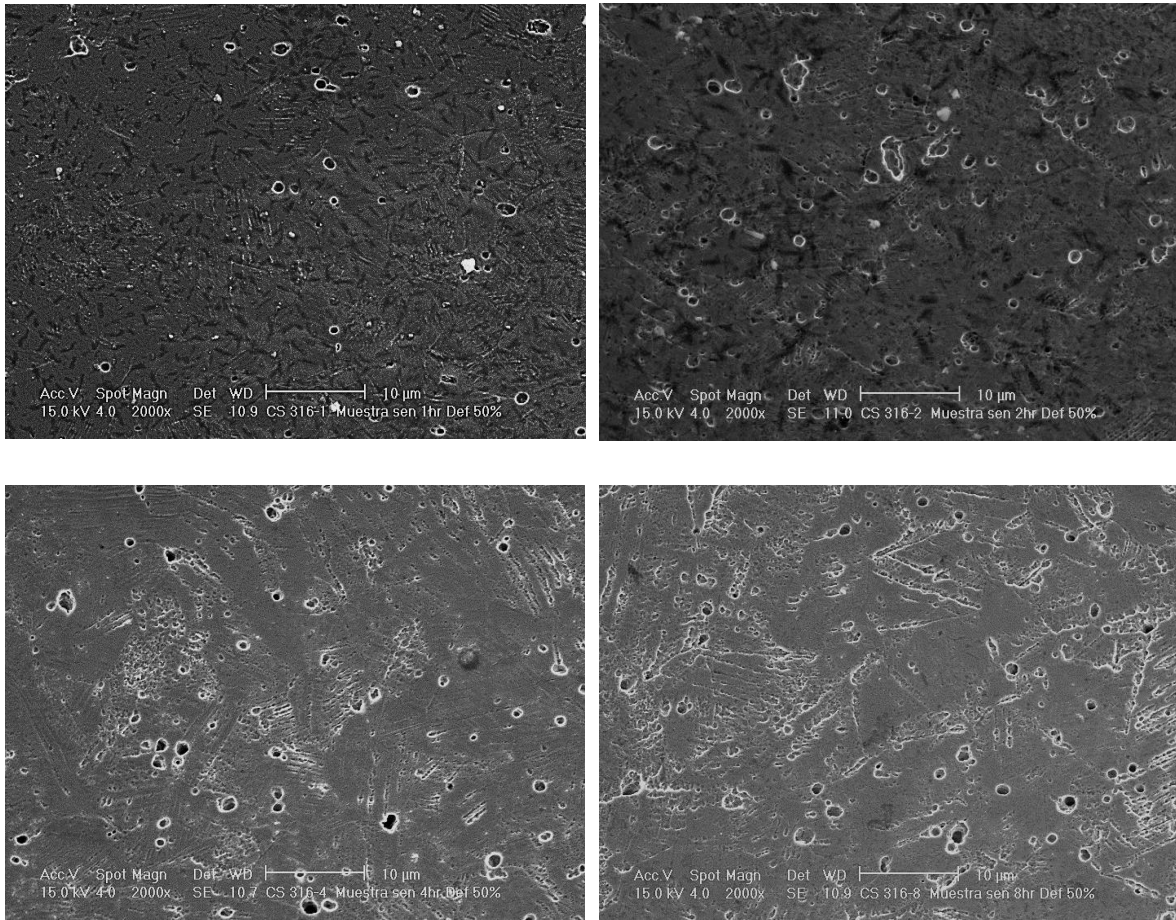


Figura 4.17 Imágenes a 2000x en cortes transversales de muestras con 50% de reducción de espesor con 1 hora de tratamiento térmico de sensibilización en a); b) 2 horas, c) 4 horas y d) 8 horas. Se presenta picadura y el acanalamiento se observa incipiente desde las 2 horas de tratamiento térmico.

En resumen, en todos los casos se presentó formación de picadura, mientras que el acanalamiento se hace evidente conforme el tiempo de tratamiento de sensibilización es mayor, es decir, a partir de 4 horas se aprecia un ataque a nivel intergranular, así como en maclas también, lo cual se torna más agresivo con la aplicación de 8 horas de tratamiento térmico (ver figura 4.18). Como ya se mencionó, las gráficas DOS Vs. % de Deformación en frío, coinciden con estas observaciones ya que los tratamientos de sensibilización de 1 y 2 horas, presentan comportamientos sin alejarse de la horizontal, aún cuando las gráficas EPR-DL indican que en efecto, hay sensibilización del material.

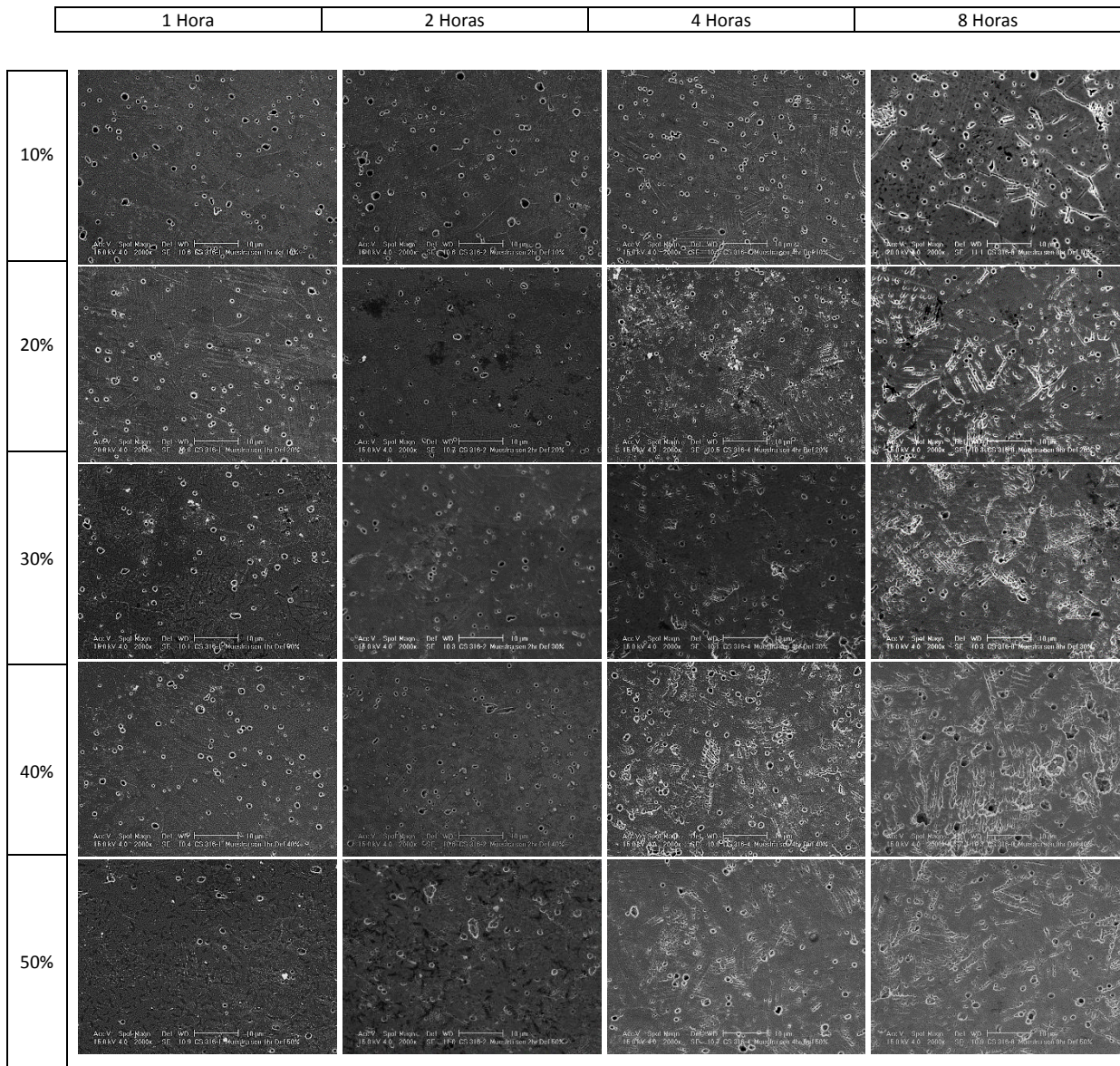


Figura 4.18 Esquema general del monitoreo microestructural, en el que se observa el grado de afectación conforme se incrementa el tiempo de tratamiento térmico de sensibilización, así como el porcentaje de deformación en frío de las probetas.

Capítulo CINCO

Análisis de resultados

5.1 Tamaño de Grano

De acuerdo a los resultados obtenidos en los diferentes ensayos, se observa una respuesta sensible por parte del material a la aplicación del tratamiento para fomentar el crecimiento de grano, consiguiendo resultados desde temperaturas de austenitización a partir de 1000°C. Sin embargo, cabe señalar que en una misma probeta se encontraron variaciones considerables de tamaño de grano, principalmente entre las zonas adyacentes a la superficie y en la región central de la probeta, lo cual se puede asociar a que los tiempos de permanencia no fueron suficientes para la homogenización del tamaño de grano, independientemente de la temperatura de los tratamientos térmicos aplicados, no obstante, se manifiesta un incremento progresivo de los cristales austeníticos de manera subsecuente. En este sentido, se hace referencia a Sung-II Kim y *et. al.* [26], quienes encontraron que, en el caso del acero 316, hay una variación en el tamaño de grano de la austenita localizada cerca de las superficies del producto conformado (en este caso, barra redonda), esta variación en el tamaño de grano es del orden de 60-80% más grande que en el interior del material. Esto puede ser debido a una diferencia en la velocidad de deformación y temperatura a través del espesor del material durante el proceso de deformación y recristalización en cada punto, es decir, la deformación durante el conformado del producto no es homogénea (ver figura 5.1).

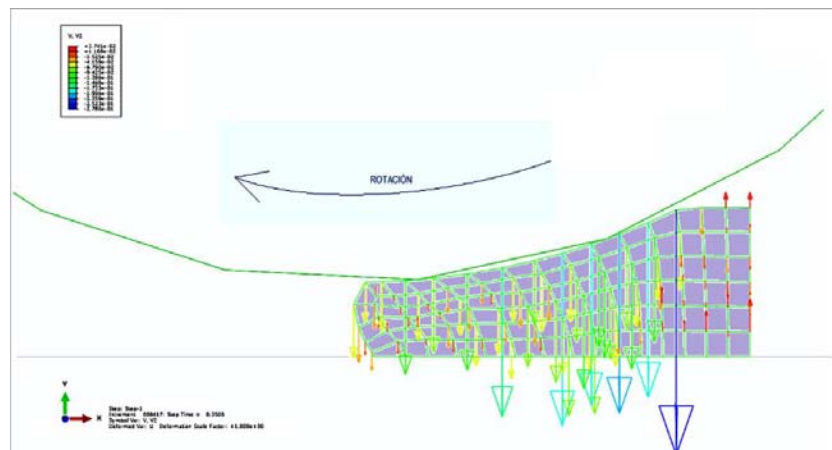


Figura 5.1 Esquema de deformación axisimétrica mediante laminación longitudinal mostrando vectores de velocidad nodal asociada a la deformación, denotando la magnitud de la misma y como ésta es mayor conforme los nodos son más próximos a la superficie de contacto con el rodillo.

Como se observa en los diagramas de polarización, obtenidos mediante reactivación electroquímica potenciocinética, se consigue una sensibilización progresiva del acero utilizado, de acuerdo a la aplicación del tratamiento térmico con incremento de tiempo y la variación del grano austenítico. Lo cual muestra que la variación de tamaño de grano observada en una misma probeta no representó un factor considerable en el proceso de sensibilización del acero inoxidable, es decir, se conserva la tendencia progresiva del grado de sensibilización en relación a los granos obtenidos mediante tratamiento térmico.

Así mismo, se observa una relación inversamente proporcional entre de tamaño de grano y el grado de sensibilización, mismo que se acentúa conforme es mayor el tiempo de exposición a las temperaturas de dicho tratamiento térmico, por lo que el acero es más propenso a la corrosión intergranular conforme presenta un tamaño de grano más fino, lo cual es el resultado del aumento del área intergranular o superficie del límite de grano, que al ser más grande el grano, o cristal austenítico, el cociente S/V (superficie/volumen) es menor (ver figura 5.2). Esto a su vez, favorece la precipitación de carburos metálicos en el límite de grano con el consiguiente empobrecimiento de cromo en las regiones adyacentes. Además, cabe señalar que durante la aplicación del ensayo EPR-DL, durante el primer barrido se activa la superficie del metal, mientras que el barrido de reactivación participan los límites de grano y regiones aledañas.

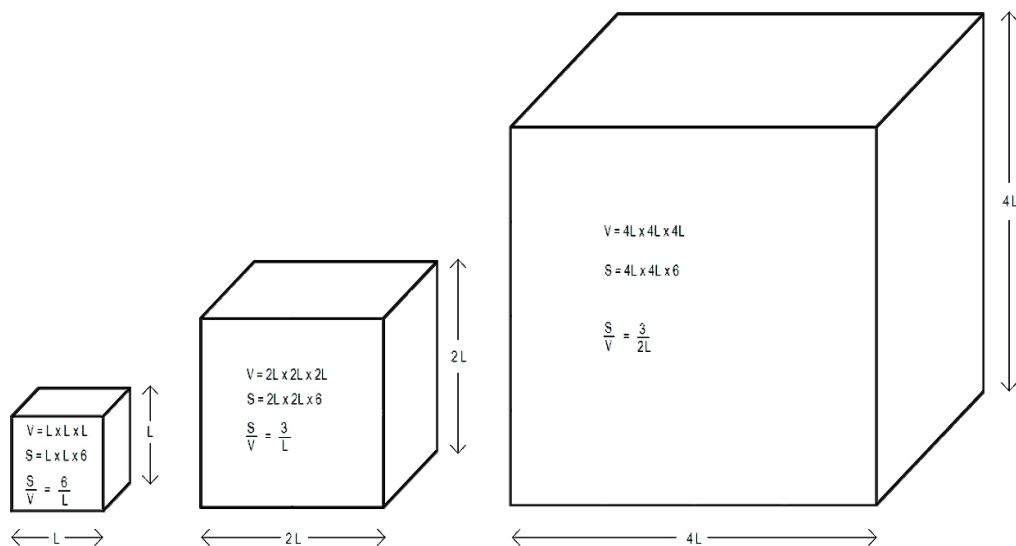


Figura 5.2 Esquema que relaciona el volumen de un cubo, con el área de su superficie. Si se considera un volumen unitario con longitud de aristas $L = 1$, entonces en el caso (a) la superficie del cubo es 6 veces el volumen; en el caso (b) la superficie es 3 veces el valor del volumen, mientras que para un volumen mayor ($4L$ por lado) la superficie es 1.5 veces el valor de V .

En la figura 5.3 se muestra que al ser menor el tamaño de grano, la proporción de zona empobrecida en cromo es mayor con respecto a la que se tiene en un tamaño de grano mayor. Así mismo, se observa que la distancia de difusión equivale al espesor de la zona empobrecida adyacente al límite de grano, por lo que en un tamaño de grano mayor, el cromo al interior del grano no alcanza a difundir, cosa que no sucede con un tamaño de grano menor.

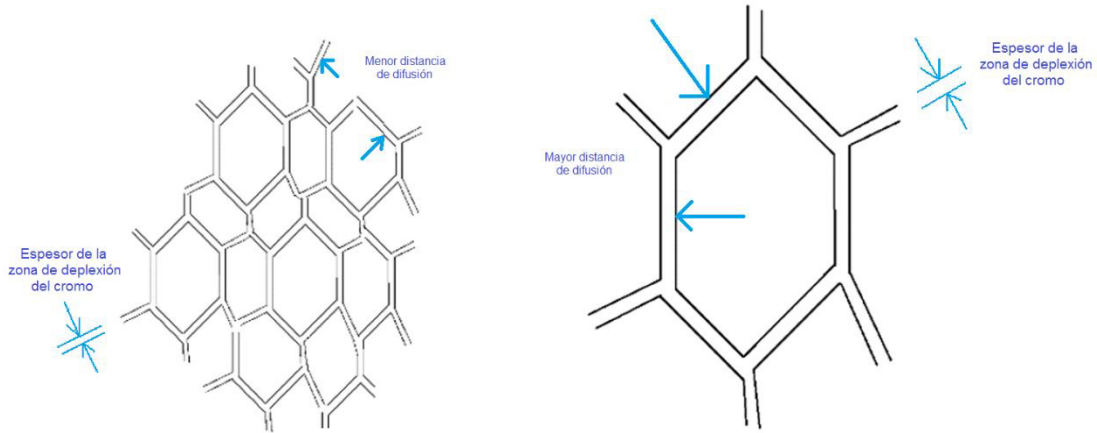


Figura 5.3 Esquema de tamaños de grano austenítico. El espesor del límite de grano representa la zona empobrecida en cromo y se indica las distancias de difusión hacia el límite de grano.

Como se mencionó, en las pruebas de EPR-DL solo se reactivan las zonas empobrecidas en cromo, dando como resultado un incremento de corriente (I_r) y formando una curva en el gráfico de reactivación., por lo que el grado de sensibilización está también en función del área intergranular, siendo también una relación inversamente proporcional entre estos dos factores. En este sentido, González et. al. [35] describe el comportamiento del acero inoxidable AISI 304, ante condiciones de sensibilización y tamaño de grano, con tendencia similar.

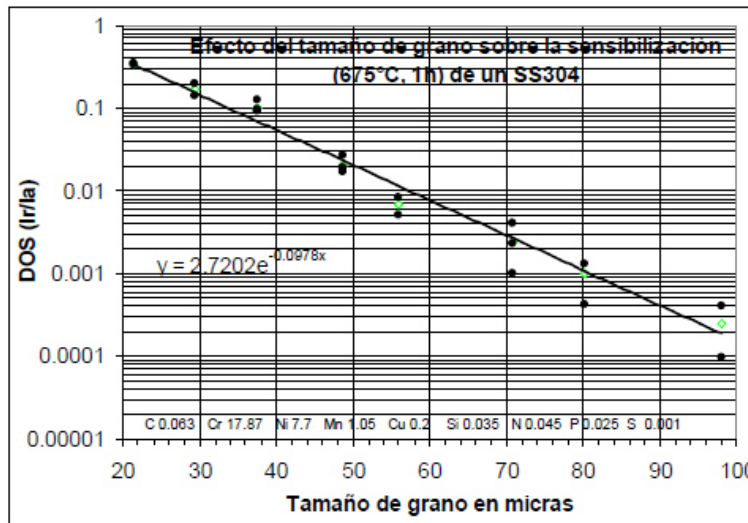


Figura 5.4 Relación I_r/I_a vs. Tamaño de Grano en un acero SS304 [35].

Considerando el área bajo la curva de reactivación; debido a que el potencial decrece a velocidad constante, el área bajo esta curva es proporcional a la cantidad total de carga eléctrica “Q” [Amperes x Segundo = Coulomb], que pasa a través de la superficie expuesta de la muestra. En materiales no sensibilizados la capa pasiva permanece intacta y la carga Q es pequeña en función del tamaño de la curva generada.

Debido a que la carga Q depende de la superficie expuesta del electrolito y del tamaño de grano, se ha propuesto [37] que la carga sea normalizada al tamaño de grano, para lo cual se derivó la siguiente ecuación:

$$Pa = Q/GBA \quad \text{ec. 5.1}$$

En donde Pa es el parámetro ajustado al tamaño de grano [Coulomb/cm²]; Q es la carga medida y GBA es el área total del límite de grano, la cual a su vez se obtiene de:

$$GBA = As[5.09544 \times 10^{-3} \exp(0.3469X)] \quad \text{ec. 5.2}$$

En donde As es el área expuesta de la muestra y X es el tamaño de grano ASTM determinado a 100x.

$$\text{Entonces} \quad Pa = [Q/(As \times 5.09544 \times 10^{-3})] \exp(-0.3469X) \quad \text{ec. 5.3}$$

Si se consideran las curvas de tendencia a partir de los datos obtenidos experimentalmente, estas describen trayectorias exponenciales de estructura similar a la descrita en la ecuación 5.3 tal como se observa en la figura 5.6.

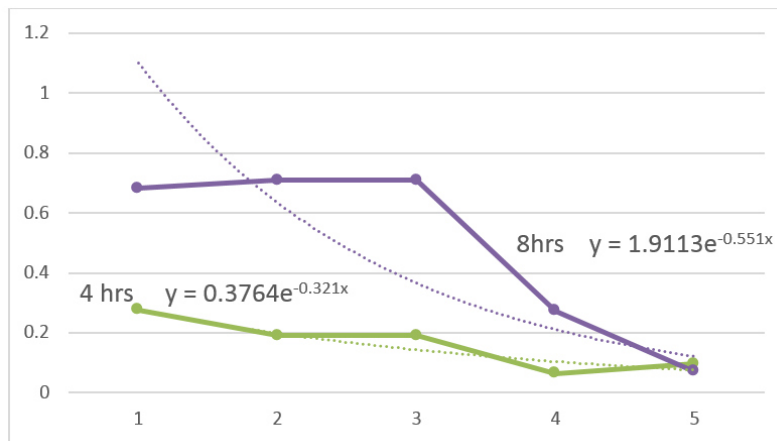


Figura 5.6 Curvas de tendencia a partir de la gráfica de la figura 4.7 para tiempos de 4 y 8 horas de tratamiento térmico de sensibilización. Se consideran solo estos tiempos ya que son los que exhiben el comportamiento de decremento del grado de sensibilización respecto al aumento de tamaño de grano, en una relación que semeja a la ecuación 5.3, mientras que los tiempos de 1 y 2 horas presentan comportamientos cuasilineales respecto al grado de sensibilización.

Finalmente, se debe mencionar que para el presente análisis, se utilizaron solamente cinco tamaños de grano, con lo que fue posible observar la tendencia de sensibilización, siendo más notoria al incrementar el tiempo de tratamiento térmico de sensibilización, en donde, de acuerdo a la teoría, la nucleación de carburos de cromo se acelera en los tamaños de grano más finos [39]. No obstante,

dicho comportamiento corrosivo, es decir, corrosión intergranular bajo esfuerzos también está presente en otros sistemas de aleación con una clara relación con el tamaño de grano, sin que necesariamente ocurra el fenómeno de sensibilización [40], sin embargo aún no existe un consenso claro al respecto.

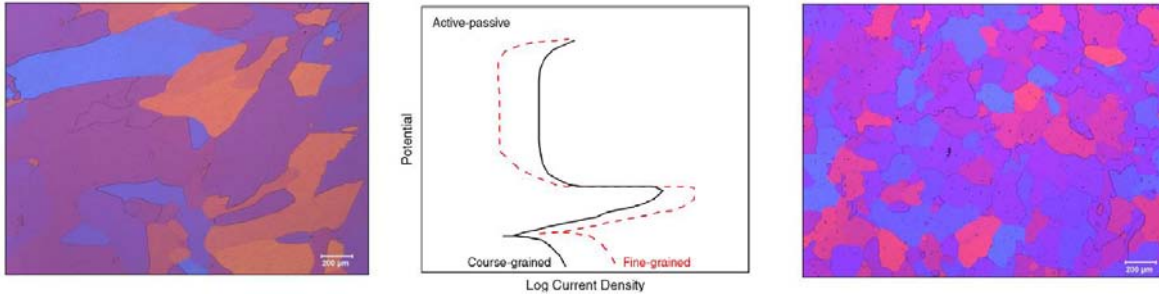


Figura 5.7 Curvas de polarización que muestran el efecto del refinamiento de grano en muestras de latón 70Cu-30Zn (UNS C26000) en respuesta a la corrosión intergranular [40]. En este caso, .

5.2 Deformación en frío

Contrario al caso anterior donde se evalúa el factor de tamaño de grano en la sensibilización del material, la deformación progresiva presenta un comportamiento directamente proporcional al grado de sensibilización registrado, que si bien aparenta un comportamiento lineal en periodos de sensibilización menores a 4 horas, el comportamiento del DOS se acelera drásticamente en el tratamiento de 8 horas.

Este comportamiento progresivo se ha reportado también para el acero AISI 304 [41], con resultados muy parecidos a los encontrados en el presente estudio (ver figuras 5.8). Si bien, la adición de molibdeno en el AISI 316 es la diferencia química con respecto al 304, y se caracteriza como un aleante que aporta tenacidad al acero inoxidable y resistencia a ataques de cloruros, en el presente estudio no se aprecia un aporte, por parte de este elemento, frente al fenómeno de sensibilización.

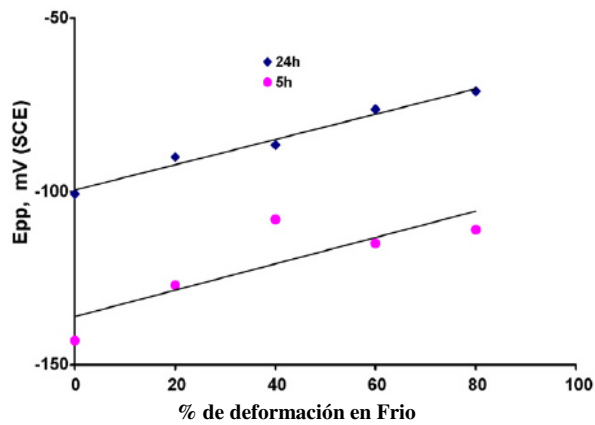


Figura 5.8 Variación del potencial pasivo respecto al % de deformación en frío en acero AISI 304 [41].

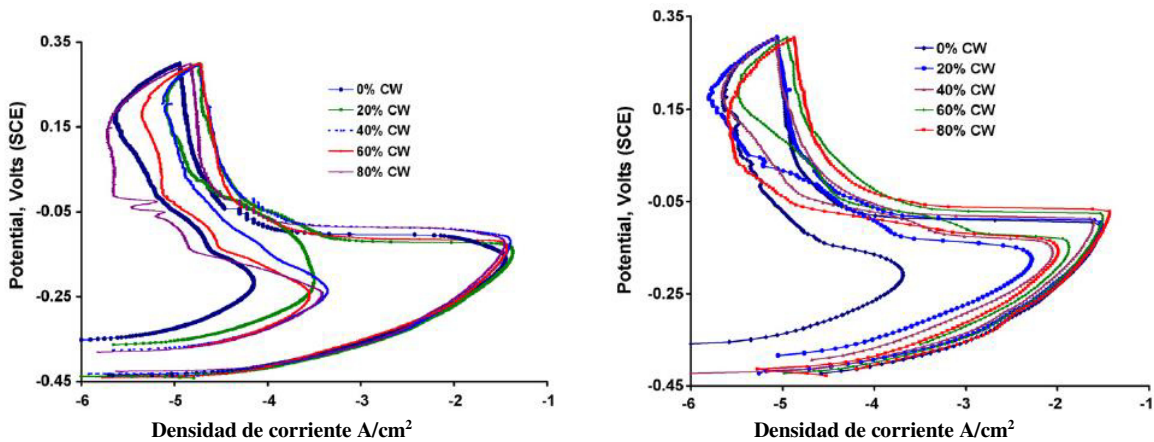


Figura 5.9 Curvas EPR de acero AISI 304 sensibilizado a 500°C durante 5 horas (a) y 24 horas (b) [41].

De igual forma, el comportamiento gráfico en el ensayo EPR-DL es muy similar entre los aceros AISI 316 y AISI 304, de acuerdo a lo reportado y a lo obtenido experimentalmente, con lo que se promueve la hipótesis de que la composición química es un factor secundario frente al fenómeno de la sensibilización y en combinación con deformaciones severas en frío.

Ahora bien, si se considera la presencia de maclas, no se cuenta con elementos para descartar o validar el efecto de éstas en el ejercicio con tamaños de grano. Sin embargo, bajo los ensayos con deformación progresiva en frío, se observa en las micrográficas un deterioro acelerado sobre el borde de éstas conforme se incrementa el tiempo de tratamiento térmico de sensibilización, mismo que se ve reflejado en el grado de sensibilización registrado (ver figura 5.10). Como es sabido, estas maclas, al igual que los límites de grano son sitios de alta energía debido al desorden atómico y por ende se favorece la precipitación de carburos metálicos, considerando además que bajo condiciones de deformación en frío representan zonas con mayor densidad de dislocaciones (y por ende mayor energía), resulta razonable considerar a éstas como sitios altamente susceptibles al efecto de sensibilización.

Por otra parte, también se aprecia de manera evidente la formación de picaduras, las cuales son el resultado del correspondiente ataque electro-químico, sin embargo dicho comportamiento es contemplado por la norma ASTM A262. No obstante dicho ataque pone de manifiesto el daño del material expuesto a medios corrosivos conforme se incrementa el grado de sensibilización, aunado al hecho de que el fenómeno de picadura está también asociado a dislocaciones (zonas de alta energía) que emergen a la superficie. Así mismo, se presentan acanalados pronunciados (también contemplados y clasificados en la norma) en un gran porcentaje de las maclas presentes conforme el tiempo del tratamiento de sensibilización es mayor.

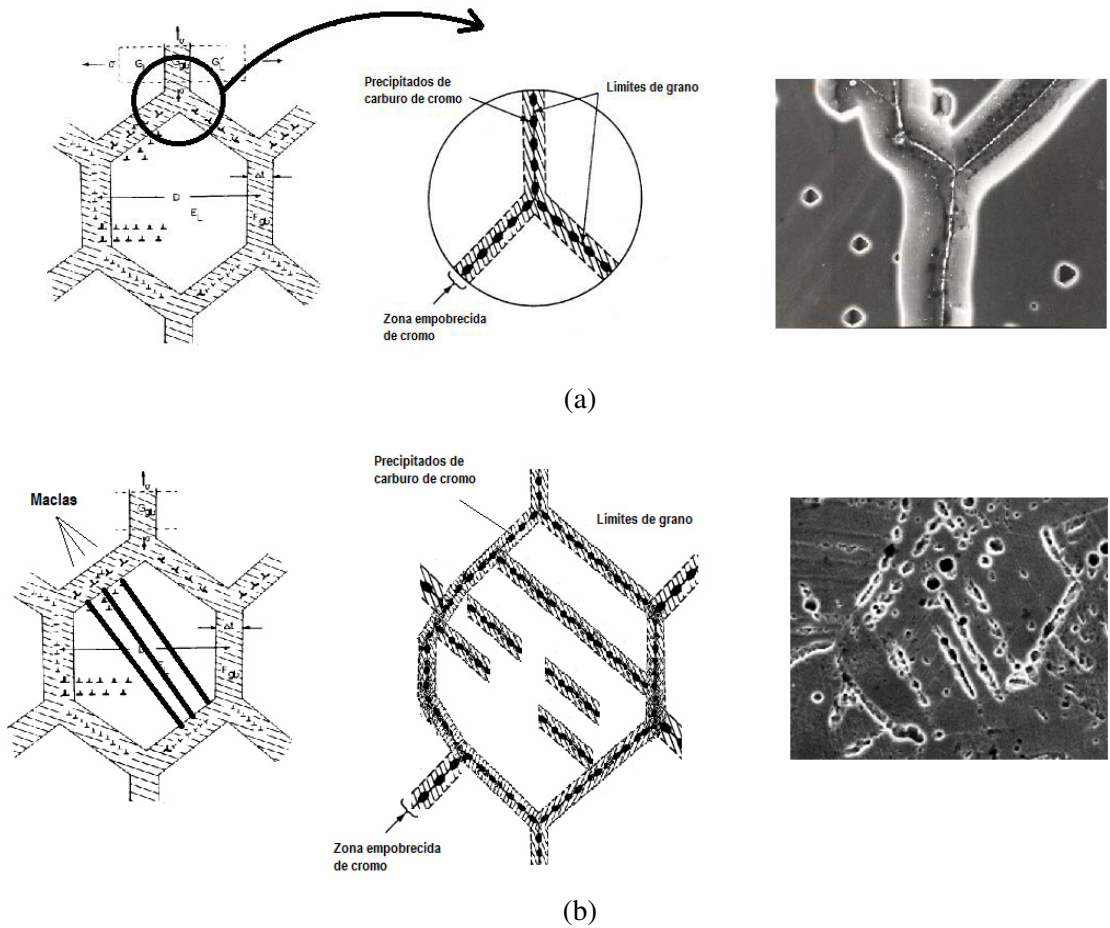


Figura 5.10 El esquema tradicional de sensibilización muestra únicamente un empobrecimiento de cromo en zonas aledañas a los límites de grano (a), no obstante, en el desarrollo del presente trabajo se encontró que dicho comportamiento ocurre también en los bordes de maclas, en la misma intensidad que en los límites de grano (b).

Finalmente, aunque se ha registrado el efecto de tamaño de grano y deformación en frío en el grado de sensibilización del acero inoxidable 316, el alcance del presente trabajo no permite estimar los efectos en otras propiedades del material y la combinación de estos, es decir, es conocido que el tamaño de grano mayor reduce las propiedades mecánicas del acero, y que una deformación en frío genera un endurecimiento de manera inherente, sin embargo, ante condiciones corrosivas y de sollicitación, no se ha especificado el equilibrio entre al menos estos factores, es decir, resistencia mecánica, tamaño de grano y grado de deformación, lo cual deja la puerta abierta a futuras investigaciones al respecto.

Capítulo SEIS

Conclusiones

De acuerdo a lo resultados obtenidos, se observa que el grado de sensibilización del acero utilizado es inversamente proporcional al tamaño de grano que presenta, mostrando una pendiente negativa en el gráfico DOS Vs. TG (grado de sensibilización – tamaño de grano), la cual es más pronunciada conforme el tiempo de tratamiento de sensibilización es mayor. Sin embargo, aunque la tendencia se puede asociar a un comportamiento lineal, en los casos crítico de 8 y 4 horas de tratamiento térmico de sensibilización se observa una estabilización conforme el tamaño de grano es menor, describiendo así un gráfico exponencial (ver ecuaciones 6.1 – 6.2).

Comportamiento exponencial ($x = TG$):

$$8 \text{ horas de TT de Sensibilización} \rightarrow Ir/Ia = 1.9113e^{-0.551x} \quad 6.1$$

$$4 \text{ horas de TT de Sensibilización} \rightarrow Ir/Ia = 0.3764e^{-0.321x} \quad 6.2$$

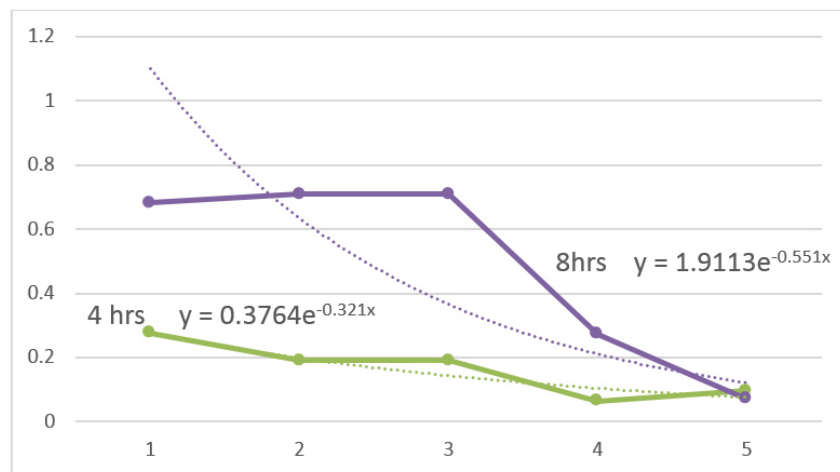


Figura 6.1 Curvas DOS Vs. Tamaño de grano, indicando la tendencia para para 8 y 4 horas de TTS.

Por otra parte, el grado de sensibilización es directamente proporcional al grado de deformación sufrido, asociado a un comportamiento de pendiente positiva, la cual es más pronunciada conforme el tiempo de tratamiento térmico de sensibilización es mayor, sugiriendo nuevamente un comportamiento exponencial.

Comportamiento exponencial (x = % reducción):

$$8 \text{ horas de TT de Sensibilización} \rightarrow Ir/Ia = 0.2101e^{0.217x} \quad 6.3$$

$$4 \text{ horas de TT de Sensibilización} \rightarrow Ir/Ia = 0.0679e^{0.2977x} \quad 6.4$$

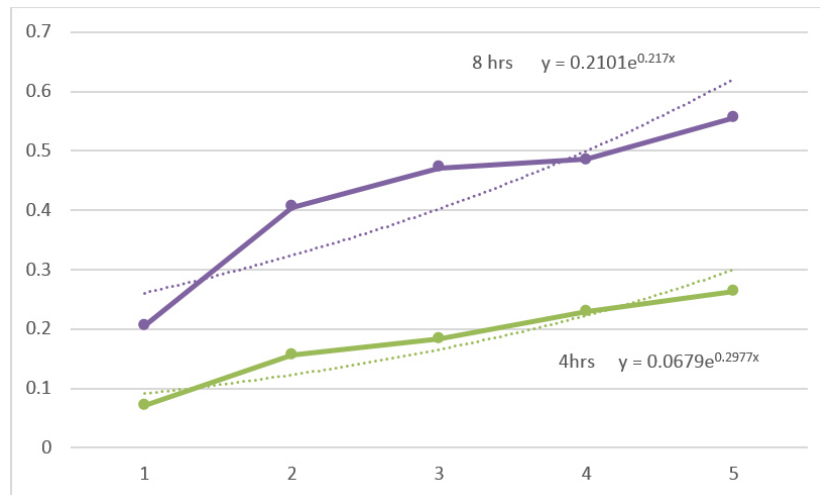


Figura 6.2 Curvas DOS Vs. % de reducción, indicando la tendencia para para 8 y 4 horas de TTS.

Los tamaños de grano menores (que son los comunes a nivel comercial) son los que mejor favorecen la sensibilización, mientras que por el otro lado, las condiciones de deformación en frío más severas son las que favorecen este fenómeno.

En ambos casos, el comportamiento es mucho más evidente a tiempos de 8 horas de tratamiento térmico de sensibilización en donde se observan tendencias exponenciales, mientras que para temperaturas inferiores, el comportamiento es prácticamente lineal.

Las maclas se comportan de una manera dinámica durante el proceso de deformación, segmentando la orientación de los cristales austeníticos y convirtiéndose en zonas de nucleación del fenómeno corrosivo al actuar como límites convencionales de grano, favoreciendo así el fenómeno de corrosión intergranular.

Bajo las condiciones extremas, la presencia de maclas en la estructura del material favorece la sensibilización del acero, sin embargo a tiempos cortos de sensibilización, su presencia no representa un factor de riesgo considerable.

El acero sometido a periodos cortos (1 y 2 horas) de tratamiento térmico de sensibilización, microestructuralmente no presenta señales de sensibilización. Aunque existe la presencia de picadura, no se observó ataque intergranular o formación de una zona de depleción de cromo (acanalado) en límites de grano o bordes de macla. Sin embargo los ensayos potencioestáticos muestran que existe un grado de sensibilización que debe ser considerado.

El uso del acero AISI 316 para la detección del grado de sensibilización mostro tendencias semejantes a las reportadas para el acero inoxidable AISI 304, tanto en las condiciones de variación de tamaño de grano, como con aplicaciones graduales de trabajo en frio.

Por otro lado, en el ensayo potenciocinético se obtiene de manera cuantitativa el grado de sensibilización, el cual solo evalúa el nivel o extensión de la capa empobrecida de cromo, por su sensibilidad a la disolución anódica, y no la cantidad o tamaño de carburos precipitados en los límites de grano.

Bibliografía

- [1] Martinez G., Lorenzo, *Acero*, La ciencia para todos, Fondo de Cultura Económica, México 1997.
- [2] Cobb, Halod M., *The history of Stainless Steel*, ASM International, 2010.
- [3] Alacero, *Prospectiva de crecimiento para la industria del acero en América Latina y en el mundo para 2012 y 2013*, World Steel association, World Steel in figures, 2014.
- [4] Tweedale, Geoffrey, *Sheffield Steel and America. A Century of Commercial and Technological Interdependence, 1830-1930*. Cambridge, Cambridge University Press, 1987.
- [5] Edmonson, Nathan, *Tecnológica foundations of cyclical economic gouth, the case of United States economy*, New Brunswick, NJ: Transactions Publishers, 2009.
- [6] Davis, J. R., *Stainless Steel*, ASM International, 1994.
- [7] Pierre-Jean Cunat, et.al., *Working with Stainless Steels*, The European stainless steel association EDP Sciences, 2008.
- [8] Mc. Guire, Michael F., *Stainless steel for design engineers*, ASM International, 2008.
- [9] *ASM Handbook*, Volume 3, *Alloy Phase Diagrams*, p. 682. 1998.
- [10] Laufgang, S.G., *Aceros inoxidables*, Tratamiento térmico de soldadura, Termo-Sodex, 2003.
- [11] CENDI, *Acero inoxidable clasificación y características, Manual 1*, Centro nacional para el desarrollo del acero inoxidable, 2008.
- [12] Donald, Pecker et. al., *Handbook of stainless steel*, McGraw-Hill Inc. 1976.
- [13] Sekine, M., et. al., *Grain Boundary engineering of austenitic steel PNC 316 for use in nuclear reactors*, Journal of Nuclear Materials 414 (2011) 232–236.
- [14] Pourbaix , M., et. al., *Potentiokinetic and corrosimetric investigations of the corrosion behaviour of alloy steels*, Corrosion Sience 3, p. 239-259, Belgica 1963.
- [15] Winston R. Revie, *Uhlig's Corrosion Handbook*, Second Edition, J. Wiley & Sons Inc. USA 2000.
- [16] Bain E., Aborn R. y Rutherford J., *American Society of Steel Treating*, Vol. 21, p. 481,1933.
- [17] Stinckler R. y Vinckler A., *Corrosion Science*, Vol. 3, p. 1, 1963.

- [18] Tednton C., Vermilyea D. y Rosolowski J., *Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steels*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 118, No. 2, p. 192, 1971.
- [19] Bruemmer S.M., *Composition Based Correlations to Predict Sensitization Resistance of Austenitic Stainless Steels*, Corrosion, Vol.42, No. 1, 1986.
- [20] Was G.S., *Grain Boundary Chemistry and Intergranular Fracture in Austenitic Nickel-Base Alloys*, Corrosion, Vol. 46, No. 4, 1990.
- [21] Devine T.M., *Kinetics of Sensitization and Desensitization of Duplex 308 Stainless Steel*, Acta Metallurgica, Vol. 36, No. 6, 1988.
- [22] Parvathavarthini, N., et. al., *Influence of chemical composition, prior deformation and prolonged thermal aging on the sensitization characteristics of austenitic stainless steels*, Journal of Nuclear Materials 305, ELSEVIER, 2002.
- [23] Trillo, E. A. et. al., *Effects of carbon content, deformation, and interfacial energetics on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel*, Acta Metallurgica Inc., Vol. 47, No. 1, 1999.
- [24] Merino, M.C., et.al. *Efecto de la modificación de la composición de aceros inoxidables austeniticos en la resistencia a la corrosión intergranular*, Tratamientos Térmicos No. 120, p. 33, Bilbao 2010.
- [25] Sandip Ghosh Chowdhury and Raghuvir Singh, *The influence of recrystallized structure and texture on the sensitization behaviour of a stable austenitic stainless steel (AISI 316L)*, Scripta Materialia 58, p. 1102–1105, 2008.
- [26] Raghuvir Singh, et. al., *The importance of grain size relative to grain boundary character on the sensitization of metastable austenitic stainless steel*, Scripta Materialia 57 (2007) 185–188.
- [27] Parvathavarthini, N., et. al., *Sensitization control in AISI 316L(N) austenitic stainless steel: Defining the role of the nature of grain boundary*, Corrosion Science 51 (2009) 2144–2150.
- [28] Ramírez, L.M. E. et. al., *Effect of uniaxial deformation to 50% on the sensitization process in 316 stainless steel*, Materials Characterization 53, 2004
- [29] Almanza E, Murr LE. *A comparison of sensitization kinetics in 304 and 316 stainless steels*. J Mater Sci 2000.
- [30] Laughlin, Davis E., et. al., *Physical Metallurgy*, V1 Fifth edition, Elsevier UK 2014.
- [31] Danko Joseph C. *Corrosion en Nuclear Power Industry*, Nuclear Engineering and Design Vol. 124, p. 33-42, USA 1990.
- [32] Chemistry Handbook, Vol. 1, *Nuclear Power Fundamentals Reference and Training Manuals*.

- [33] Standard ASTM A262-02a, *Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*, Section 01, Vol. 1.3 Steel plate, sheet, strip, wire; stainless steel bar, ASTM International 2006.
- [34] Martínez Martínez, Enrique, *Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión en la industria nuclear*, Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica 2001.
- [35] Gonzalez, O., et. al., *Evaluación del grado de sensibilización en el acero inoxidable AISI 304*, Rev. Metal. Madrid Vol. Extr. (2003) 80-85.
- [36] More Sáenz, B. José Ernesto, *Estudio comparativo de la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos clásicos, de muy bajo contenido en níquel y pulvimetalúrgicos*, Universidad Comptense de Madrid. España, 1994.
- [37] Clark, W. L., et. al., *Comparative Methods for Measuring Degree of Sensitization in Stainless Steel*, Intergranular corrosion of stainless steel alloys, ASTM STP 656, 1978.
- [38] Prabhudev, K. H., *Handbook of heat treatment of steels*, McGraw-Hill, New Delhi, 2008.
- [39] Pascal, R., et. al., *Carbon content and grain size effects on the sensitization of AISI type 304 SS*, Vol. 40 No.1, Corrosion 1984.
- [40] Ralston K. D. et. al. *Effect of Grain Size on Corrosion: A Review*, Corrosion Science Section, Corrosion Vol. 66 No. 7, NACE International, 2010.
- [41] Raghuvir Singh, *Influence of cold rolling on sensitization and intergranular stress corrosion cracking of AISI 304*, Journal of Materials Processing Technology 206 (2008) 286–293
- [42] Paniagua, F. A., et. al., *Estudio electroquímico y microscópico de la corrosión en un acero inoxidable sensibilizado AISI 304*, 3rd Meeting of the Mexican Section ECS, México 2010.
- [43] Kim SI, Lee Y, Jang BL. *Effect of retained austenite phase on springback of cold-rolled TRIP steel sheets*, Mater. Sci. Eng. A. 2003.