

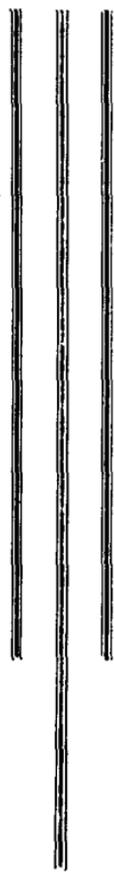
9
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA DE
ACEROS INOXIDABLES SENSIBILIZADOS**



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE;

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

MAXIMINO HERNANDEZ VELOZ

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de una deformación plástica superficial causada por Granallado de microesferas de vidrio sobre la sensibilización o precipitación de carburos y por consiguiente sobre la susceptibilidad a la corrosión intergranular en el acero inoxidable austenítico AISI 304.

Se realizaron estudios en dos secuencias de ensayo:

- a) Sensibilización + deformación.
- b) Deformación + sensibilización.

La evaluación de dicho efecto se realizó mediante dos técnicas electroquímicas relativamente nuevas conocidas como EPR SL (electroquímica de reactivación potenciocinética " simple Loop ") y EPR DL (electroquímica de reactivación potenciocinética " doble loop ") Ambos métodos son de alta resolución, rápidos, sencillos y realmente cuantitativos e incluso factible de aplicarlos en la industria en el mismo equipo de proceso.

Las probetas a estudiar se someten a chorreado a presión de microesferas de vidrio de 300 μm de tamaño aproximado, la magnitud de la penetración en el material depende de la intensidad y del tiempo de exposición del chorreado.

Los materiales se ensayaron con ambas técnicas en dos espesores de capa penetrada o deformada designadas como:

- a) Deformación grado 1 = 3.0×10^{-8} in.
- b) Deformación grado 2 = 6.0×10^{-8} in.

Se determinaron los índices de susceptibilidad a la corrosión intergranular " Pa " con la técnica EPR SL e Ir: Ia con la técnica - EPR DL, obteniéndose que una deformación plástica en una pequeña capa de material sensibilizado inhibe la tendencia de susceptibilidad a la corrosión intergranular de grados de susceptibilidad media a - grados de baja susceptibilidad en AISI 304 y que cuando dicha deformación existe en el material antes de la sensibilización se logra una intensa precipitación de carburos, sobre todo en las líneas de deslizamiento, causando esto gran susceptibilidad a la corrosión intergranular.

INDICE

	Página
INTRODUCCION.	1
CAPITULO I.	
1. FUNDAMENTOS TEORICOS.	5
1.1. GENERALIDADES DE LOS ACEROS INOXIDABLES.	5
1.2. EL ATAQUE INTERGRANULAR EN ACEROS INOXIDABLES.	14
CAPITULO II.	
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS ELECTROQUIMICAS EMPLEADAS EN ESTE ESTUDIO PARA MEDIR EL GRADO DE SENSIBILIZACION EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS.	73
2.1. METODOLOGIA.	73
2.2. TECNICAS DE ESTUDIO.	84
CAPITULO III.	
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	94
3.1. ANALISIS DE RESULTADOS.	130
CAPITULO IV.	
4. CONCLUSIONES.	134
4.1. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES.	134
CAPITULO V.	
5. BIBLIOGRAFIA.	138

INTRODUCCION.

A pesar de que la producción de aceros inoxidables no representa un gran porcentaje en el total de aceros que se fabrican, estos materiales son necesarios para fabricar equipos resistentes a la corrosión para la mayoría de las industrias, principalmente en la química, en la del petróleo, en la de procesos y en industrias generadoras de potencia, debido a lo cual tienen una gran importancia tecnológica y económica.

Se sabe que los costos de corrosión y de protección contra la corrosión en todos los Estados Unidos están estimados en el orden del 4.2% del producto interno bruto (PIB) (3). A pesar de que no se ha hecho un análisis detallado sobre la fracción de este costo con que contribuye la corrosión de equipo de aceros inoxidables, se estima, sin embargo que en la industria química de procesos, del total de fallas en el equipo, el 50% aproximadamente es por deficiencia en la resistencia a la corrosión (el otro 50% es debido a fallas mecánicas), sobre todo por ataque localizado tal como: corrosión bajo tensión (SCC), picaduras, corrosión intergranular, corrosión por fatiga, corrosión por hendiduras además de corrosión general y ataque por gases a altas temperaturas.

A través de los años, se han detectado en la industria de procesos de manufactura y específicamente de soldadura en aceros inoxidables austeníticos serios problemas de fragilidad ocasionados por el fenómeno de corrosión intergranular. El problema se ha extrapola

do a magnitudes catastróficas en la industria de tubos con costura, placas y conexiones, todos ellos utilizados para ensamblar, conducir o contener fluidos corrosivos o bien soportar cargas en el sitio de trabajo. Ante tal situación, se plantea la necesidad de disminuir este problema que en la industria de procesos químicos ya se encuentra ampliamente extendido.

El presente proyecto consiste en detectar con técnicas electroquímicas relativamente nuevas, la magnitud de sensibilización y por lo tanto de susceptibilidad a la corrosión intergranular de aceros-inoxidables austeníticos, evaluando específica y cuantitativamente con un ensayo no destructivo, rápido y de alto grado de exactitud - el efecto que tiene una deformación superficial del acero AISI 304 en la sensibilización del mismo. El método resulta novedoso en este campo que se ha regido por técnicas gravimétricas (estandarizadas por la ASTM) que comúnmente requieren de demasiado tiempo y de cuyos experimentos no se obtienen datos cuantitativos, además, estas técnicas tienen la desventaja de no poder detectar bajos grados de susceptibilidad a la corrosión intergranular los cuales son de interés primario para poder combatir el problema a tiempo.

La importancia de estudiar la reproducibilidad de estas técnicas en el laboratorio estriba finalmente en poder extrapolarlas "in situ" en la misma industria con equipos de medición sencillos y en corto tiempo de resolución; así, de esta manera, será posible establecer las medidas correctivas necesarias para minimizar y en el mejor de los casos eliminar el problema.

Dicho control preventivo implicaría por ejemplo, establecer un

control de calidad más estricto en la industria de manufactura de -
acero inoxidable para proveer los productos libres de susceptibili-
dad al ataque intergranular, o en el caso de industrias generadoras
de potencia e industrias con líneas de tubería, equipos o partes es-
tructurales de acero inoxidable (cuya factibilidad a fallar por co-
rosión intercrystalina es latente), adoptar este método para de-
tectar con rapidez el fenómeno y asimismo combatirlo rápidamente.

CAPITULO 1

1. FUNDAMENTOS TEORICOS.

1.1. GENERALIDADES DE ACEROS INOXIDABLES.

Existen diferentes tipos de aceros inoxidables, los cuales se han desarrollado a través de los años ensayando experimentalmente - modificaciones e innovaciones tanto en los elementos aleantes como en los procesos de fabricación. De tal manera que paulatinamente se han ido mejorando propiedades específicas en estos materiales. Para estudiar en forma práctica a los aceros inoxidables (AI), es necesario hacer uso de los diagramas de constitución.

Sistema Hierro-Cromo

Este sistema se presenta en la figura 1.1.1 en ϕ l. Las zonas de alta temperatura han sido estudiadas y aceptadas universalmente, en tanto que las fronteras de las regiones sigma (σ) y de ferrita -- más martensita ($\alpha + \alpha'$) no han sido fijadas aún debido a la lentitud de las reacciones que involucran condiciones al equilibrio.

Observando la fig. 1.1.1. se puede establecer lo siguiente:

La línea de transformación AC_3 baja cuando se aumenta el contenido de cromo hasta 8% y aumenta al llevarlo hasta 12-13% .

Con un contenido de cromo de 0.0 hasta 13% la línea de transformación AC_4 baja.

La ferrita (α) de todas las aleaciones Fe-Cr con contenidos de 0 a 12% de cromo se transforma en austenita (γ) por calentamiento y en martensita (α') por enfriamiento rápido.

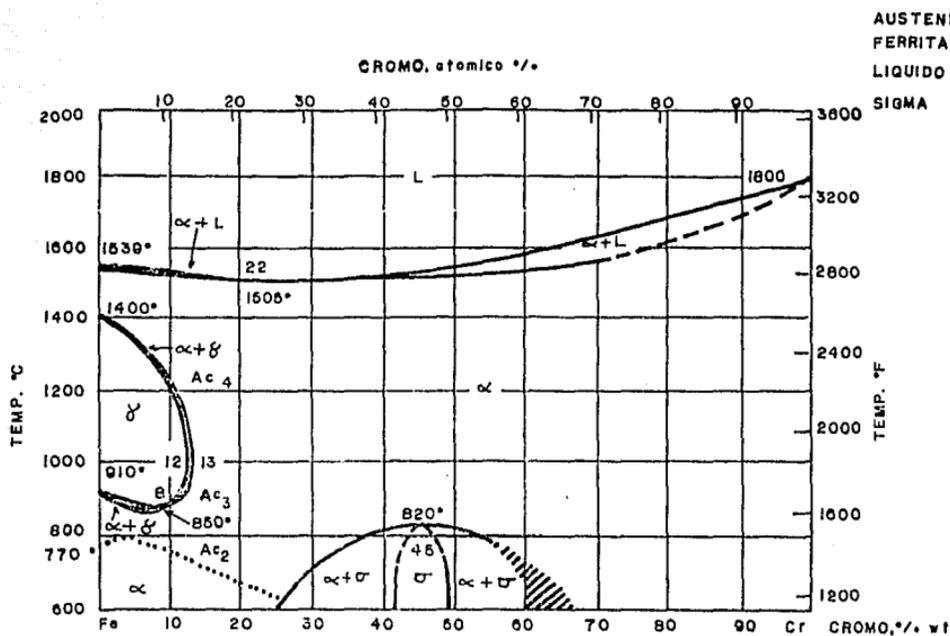


FIG.1.1.1 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO HIERRO-CROMO (11.1).

Las aleaciones con contenido de cromo superiores al 13% poseen una estructura ferrítica ya que no presentan transformación de ferrita a austenita ($\alpha \rightarrow \gamma$).

Aleaciones con contenido del 12 al 13% de cromo a temperaturas elevadas son estructuras bifásicas de ferrita más austenita ($\alpha + \gamma$).

La línea de transformación AC_1 aumenta con el contenido de cromo hasta el 3% y disminuye paulatinamente para contenidos de cromo superiores. Por arriba de esta línea la estructura es amagnética y por debajo de ella magnética.

En relación a la influencia del contenido de carbono en el sistema Hierro-Cromo (Fe-Cr) se puede establecer lo siguiente:

Al incrementarse el contenido de carbono la zona de estabilidad de la fase austenita aumenta. Para contenidos superiores a 0.6% de carbono, la zona de estabilidad ya no aumenta por lo que el remanente queda como carburo de Hierro-Cromo con dependencia de la temperatura.

Si el contenido de carbón es mayor de 0.1% la fase ferrita (α) desaparece las aleaciones Fe-Cr, aunque si el contenido de cromo es superior al 27%, las aleaciones Fe-Cr-C son ferríticas.

En las aleaciones Fe-Cr-C con 25% de cromo la disolución total de carburos será posible únicamente para contenidos de carbono bajos.

Sistema Hierro-Cromo-Níquel

La influencia del níquel en este sistema, consiste en ampliar la zona de estabilidad de la zona austenita (γ), debido a que pertenece al grupo de los elementos llamados gamágenos. Disminuye la

temperatura a la cual ocurre la transformación de ferrita a austenita ($\alpha \rightarrow \gamma$), de tal manera que la aleación Fe-Ni con 25% de níquel presenta una estructura austenítica a temperatura ambiente (1).

El níquel aumenta la templabilidad de los aceros al carbono, - debido a una reducción en la velocidad crítica de enfriamiento.

Para conseguir estructuras austeníticas, en el caso de que el contenido de carbono aumente, el contenido de níquel debe disminuir.

Fase Sigma (σ)

La fase sigma (σ) es un constituyente que aparece algunas veces en los AI, además de las otras estructuras más comunes ferrita (α), austenita (γ) y carburos.

La formación de la fase sigma (σ) en los AI, puede ser debido a la presencia de ferrita que se transforma en un componente intermetálico de Fe-Cr cuando se someten a una temperatura de 600 a - 830 °C. La fase sigma se desarrolla generalmente en los límites de grano; reduciendo las propiedades mecánicas en la mayoría de los casos. La fase sigma se caracteriza por tener una dureza superior a - 900 unidades Vickers y gran fragilidad debida a la transformación - de ferrita a sigma ($\alpha \rightarrow \sigma$) que se efectúa con contracción ocasionando grietas muy finas. Es fuertemente paramagnética e influye en la resistencia a la corrosión y en las propiedades de las soldaduras. La presencia de esta fase es favorecida si se encuentran presentes elementos ajenos tal como silicio, molibdeno y titanio.

Se precipita con mayor facilidad en las estructuras bifásicas, o bien cuando el acero se ha sometido a una transformación en frío.

1.1.1. INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS ALEANTES.

La presencia de los elementos aleantes influye de alguna manera en las propiedades de los RI. Los principales efectos de cada elemento se presentan a continuación.

Molibdeno: El molibdeno es un elemento alógeno. Favorece la pasividad y resistencia química en presencia de ácidos reductores y de cloruros. En aleaciones Cr-Ni con contenido de 3% de molibdeno, favorece la formación de fase sigma (σ), y el envejecimiento de los RI endurecibles por precipitación, dando compuestos de Fe-Cr-Mo y Fe-Mo. Para mantener una estructura completamente austenítica, cuando el contenido de molibdeno aumenta el del níquel debe incrementarse también.

Manganeso: Este elemento aumenta la estabilidad de la austenita (γ). Puede considerarse un elemento gamágeno, teniendo un efecto determinante en los aceros de la serie AISI 200. Favorece la formación de la fase sigma (σ) de los aceros ferríticos con 25 a 30% de cromo. El manganeso presente en cantidades superiores al 10% asegura un acero austenítico y también inhibe la fragilidad en caliente al formar sulfuro de manganeso.

Silicio: Promueve la formación de ferrita por ser un elemento alógeno. Favorece la formación de estructuras bifásicas ($\alpha + \sigma$), aumenta la resistencia en caliente, incrementa considerablemente la temperatura de transformación AC_1 y reduce la capacidad de temple al aire, así como la temperatura del punto crítico AC_2 . Amplia los intervalos de composición y temperatura en que resulta estable la -

fase sigma (σ).

Tungsteno: Es un elemento alfa β geno. Mejora las características mecánicas en frío y en caliente, así como la resistencia a la fluencia.

Nitrogeno: Tiene efectos análogos al carbono por ser un elemento gamma β geno cuyo efecto austenizante es 30 veces mayor al del níquel. Debido a su baja solubilidad en los aceros no es posible añadirlo en porcentajes superiores al 0.25%. Facilita la deformación en frío y en caliente de los AI tanto ferríticos como austeníticos.

Aluminio: Pertenece al grupo de los alfa β genos. Su principal efecto es que favorece la formación de estructuras bifásicas.

Azufre, Selenio y Fosforo: A pesar de que estos elementos son nocivos en el acero, se emplean en cantidades superiores al 0.1% para proveer una gran maquinabilidad.

Cobre: Su principal influencia es en el envejecimiento de los AI endurecibles por precipitación. Es un elemento gamma β geno.

Titanio y Niobio: Estos elementos presentan una gran avidez por el carbón formando preferencialmente carburos más estables que evitan la formación de carburos de cromo. Se utilizan para controlar el tamaño de grano de los AI.

Boro: Disminuye sensiblemente la resiliencia. Se le considera un elemento alfa β geno; si forma boruros de hierro y cromo se pierde la inoxidableidad.

Cobalto: Favorece el envejecimiento de algunos tipos de AI endurecibles por precipitación, teniendo poca influencia sobre la estructura.

1.1.2. CLASIFICACION DE ACEROS INOXIDABLES.

De acuerdo a su estructura metalúrgica, los aceros inoxidables se dividen en tres grupos: Aceros inoxidables ferríticos (bcc), - Aceros inoxidables austeníticos (fcc) y aceros inoxidables martensíticos (tetragonal centrado en el cuerpo).

El Instituto Americano del Hierro y el Acero (AISI), designa los grados estándar de aceros inoxidables por tres números dígitos. El grado austenítico es designado por las series 200 y 300 mientras que los grados ferríticos y martensíticos son designados en la serie 400.

Aceros Inoxidablees Martensíticos: Los AI martensíticos tienen una estructura austenítica a elevadas temperaturas que es transformada a martensita (α') por enfriamiento hasta temperatura ambiente, ya sea por temple o por enfriamiento en el aire.

Aceros Inoxidablees Ferríticos: Este grupo de aceros contiene cromo aproximadamente de 14% a un 27% wt. El diagrama de Shaeffler - fig. 1.1.2. indica que se obtendrá una estructura predominante ferrítica si el contenido de cromo en el material al menos excede el 12% , particularmente en la presencia de otros estabilizadores de ferrita.

Aceros Inoxidablees Austeníticos: Estos son los AI al Cr-Ni y al Cr-Ni-Mn. Poseen una estructura austenítica a temperatura ambiente y su resistencia a la corrosión suele ser mejor que la de aceros martensíticos o ferríticos.

Aceros Inoxidables Duplex: Los AI duplex (austenoferríticos) - resultan cuando el contenido de níquel en la aleación no es adecuado para estabilizar una estructura completamente austenítica. Estos materiales contienen ambas fases a temperatura ambiente (austenita y ferrita).

Aceros Inoxidables Endurecibles por Precipitación: Los AI endurecibles por precipitación se subdividen en tres tipos: a) martensíticos, b) semiausteníticos, c) austeníticos. Algunos de estos aceros son listados en la clasificación AISI dentro de la serie 600, - pero no se ha hecho un énfasis en la literatura técnica en describirlos como AI endurecibles por precipitación, generalmente en la - práctica son descritos por designaciones comerciales.

Para relacionar la estructura metalúrgica con la composición química de los aceros inoxidables, Shaeffler diseñó experimentalmente un diagrama que muestra las fases esperadas a temperatura ambiente después de un rápido enfriamiento desde 1050°C. Este diagrama - no es un diagrama de equilibrio y fue establecido originalmente para estimar el contenido de ferrita delta (δ) en aceros austeníticos soldados.

El efecto de los elementos aleantes es cuantificado en dos grupos:

Estabilizadores de austenita (γ) y estabilizadores de ferrita (α), y son expresados en términos de níquel -- equivalente en el primer caso y cromo equivalente para elementos α . En el diagrama se grafica Cromo Equivalente vs. Níquel -- equivalente.

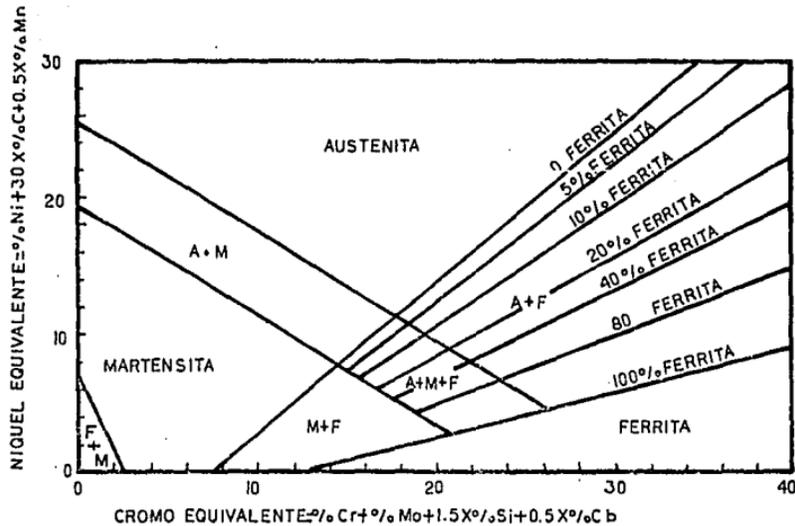


FIG:1.1.2 DIAGRAMA DE SHAEFLER (13, 2).

1.2. ATAQUE INTERGRANULAR EN ACEROS INOXIDABLES.

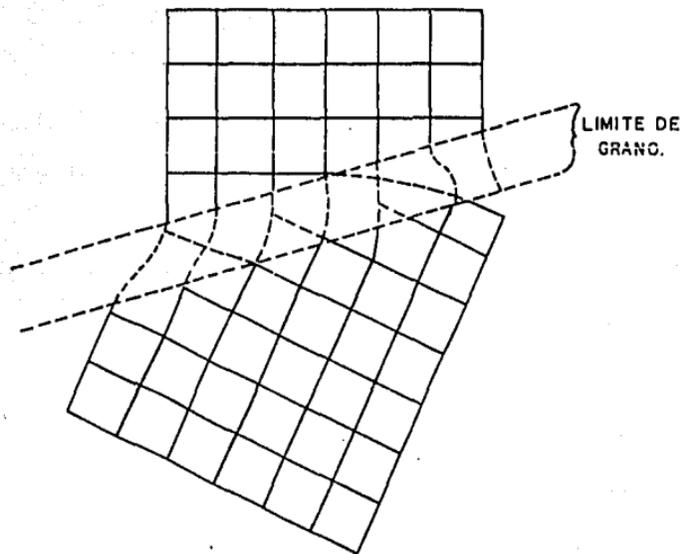
1.2.1. LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS METALES Y LA CORROSION SELECTIVA.

Para poder entender el aspecto metalúrgico de los diferentes tipos de corrosión selectiva es necesario referirse a una propiedad importante de los metales: su estructura.

Los metales y aleaciones son sólidos cristalinos, esto es, los átomos de un metal están acomodados en un arreglo repetitivo y regular. Los tres arreglos más comunes de los metales son BCC, estructura cúbica centrada en el cuerpo (hierro y acero la poseen); FCC estructura cúbica centrada en las caras (los aceros inoxidable -- austeníticos presentan esta estructura) y hexagonal compacta (magnesio posee esta red cristalina).

De la estructura dependen algunas propiedades intrínsecas de cada material. Cuando un metal solidifica, los átomos que se encuentran distribuidos en forma desordenada en estado líquido, se acomodan en un arreglo cristalino cuando la transformación de fase líquido-sólido ocurre. Un bloque de átomos agrupados teniendo en su vecindad a otro similar no es más que la visualización microscópica de dos granos encontrados en una zona denominada límite de grano. El límite de grano, resulta entonces de la unión de dos granos cuyos átomos están orientados en distintas direcciones. Así lo ilustra la figura 1.2.1.

Puesto que la configuración más estable del metal es su red cristalina particular, los límites de grano son áreas de alta ener-



FIGI:2.1 REPRESENTACION BIDIMENSIONAL DE UN LIMITE DE GRANO EN UN METAL POLICRISTALINO. (5)

gía y son químicamente más activos, es por esto que se atacan ligeramente más rápido que el resto de la aleación en la matriz metálica. Las aleaciones son mezclas de dos o más elementos y existen dos clases: Homogéneas y Heterogéneas. En el primer caso la aleación es una solución sólida monofásica ya que sus componentes son totalmente solubles entre sí. Las aleaciones heterogéneas son mezclas de 2 o más fases separadas ya que sus componentes son inmiscibles a temperatura ambiente y existen como fases independientes. La composición y estructura de estas aleaciones no es uniforme; en esta circunstancia son menos resistentes a la corrosión debido a que siempre está presente el efecto de un acoplamiento galvánico, lo cual constituye una forma de corrosión selectiva por diferencia en la composición de los microconstituyentes.

Se sabe que la solubilidad disminuye al abatirse la temperatura. Así, la precipitación de una fase puede ocurrir desde una solución sólida sobresaturada, y es precisamente en esta zona de alta energía llamada interfase de grano donde suele comenzar tal precipitación; lo cual ocasiona en algunos casos (carburos de cromo en aceros inoxidables) una forma de ataque localizado llamado corrosión intergranular. En otras situaciones la precipitación de impurezas como óxidos, inclusiones y otros aunque no precisamente al límite de grano, también causa problemas de ataque selectivo tal como picaduras en materiales como aluminio y aceros inoxidables.

Los efectos de un límite de grano son pequeños o casi nulos en la mayoría de las aplicaciones y usos de los metales. Si un metal se corroe, podría pensarse en un ataque uniforme dado que los lími

tes de grano solo son ligeramente más reactivos que la matriz, empero, bajo ciertas condiciones las interfases de los granos son muy - activas, son sitios siempre favorables para la segregación de varios elementos del soluto o bien la precipitación de componentes del metal. El ataque localizado en zonas inmediatas al límite de grano, - mientras que el resto de la superficie permanece comparativamente inactiva - se conoce como corrosión intergranular; la cual puede ser causada por impurezas, enriquecimiento de algunos materiales - aleantes o empobrecimiento de alguno en las áreas del límite de grano. El empobrecimiento de cromo en la región del límite de grano es la corrosión intergranular de aceros inoxidable, aunque debe establecerse que este tipo de corrosión no solo es característica de -- los AI ya que puede presentarse también en aleaciones tales como AI endurecible por precipitación, duraluminios (en los cuales su mayor resistencia se obtiene al precipitar al componente $CuAl_2$, un intermetálico rico en cobre que al formarse deja áreas empobrecidas - en cobre), aleaciones base magnesio y aleaciones de zinc conteniendo aluminio.

El impacto tecnológico y económico de este modo particular de ataque localizado en los AI es inmenso por su costo, ya que junto - con aleaciones base níquel son de los materiales más frecuentemente usados en aplicaciones especiales donde una excelente resistencia a la corrosión es requerida. Es necesario hacer una interpretación -- del fenómeno enfatizando dos aspectos: el metalúrgico y el del medio (electroquímico). El enfoque de esta revisión será en especial sobre aceros inoxidable austeníticos.

1.2.2. CORROSION INTERGRANULAR EN ACEROS INOXIDABLES.

En los aceros inoxidable, la corrosión intergranular puede -- ocurrir como un resultado de la segregación de ciertos solutos al -- límite de grano, sin embargo, este mecanismo es considerado válido únicamente en medios corrosivos altamente oxidantes. Se ha establecido que la forma más común que origina corrosión intergranular, es debida a la sensibilización, la cual es entendida en términos de la precipitación de carburos de cromo, lo cual causa un efecto de empobrecimiento de cromo en la vecindad de carburos precipitados. Debido a que la capacidad de pasivación del acero es función del contenido de cromo, al abatirse éste en regiones adyacentes al límite de grano por efecto de la sensibilización, es posible que un electrolito pueda ser lo suficientemente agresivo para activar las zonas carentes de cromo, pero no afectar la superficie de los granos, los cuales permanecen pasivos. La celda galvánica tiene una pequeña área anódica y una gran área catódica. De esta manera se tiene una rápida y selectiva disolución del metal al límite de grano. Es importante remarcar que si un acero inoxidable está en la condición sensibilizada, no necesariamente recibe ataque intergranular en todos los medios de servicio. Numerosas fallas en materiales ocurrieron a través de muchos años antes de que el mecanismo de la corrosión intergranular fuera entendido. Sin embargo, numerosas fallas ocurren aún cuando el mecanismo no es desconocido.

Efecto de la composición y estructura.

Entre los diferentes elementos aleantes de los AI, los que determinan fundamentalmente el comportamiento general de estas aleaciones son los siguientes:

Cromo: Es un elemento BCC y es un alfégeno, es decir un estabilizador de ferrita, por lo que tiende a estabilizar la estructura BCC de materiales alotrópicos. Para tener una aleación austenítica se deberán adicionar otros elementos que tienden a estabilizar la estructura FCC. Generalmente la cantidad de estabilizador de austenita requerida se incrementará con el contenido de cromo. El cromo forma carburos y nitruros, si carbón y nitrógeno están presentes en suficiente concentración.

Níquel: El níquel es un elemento FCC, el cual es adicionado a los AI como un estabilizador de austenita, también incrementa la resistencia de aleaciones austeníticas a elevadas temperaturas.

Carbono: El carbono está siempre presente en AI como una impureza dejada de los procesos de operación. La solubilidad del carbón disminuye con el abatimiento de la temperatura y aproximadamente -- abajo de 900-1000 °C el contenido de carbón, aún de grados bajo carbón (conteniendo no más de 0.03% wt de carbón) de aceros inoxidable austeníticos, excede el límite de solubilidad. Esto indica que aleaciones comerciales templadas desde un tratamiento térmico de solubilización están sobresaturadas en carbón y por lo tanto no se encuentran en un estado de equilibrio. Por otra parte, la solubilidad límite de carbón disminuye con el aumento del contenido de Ni (13).

Los dos efectos más importantes del carbón en aceros inoxidables austeníticos son:

- 1.- Es un fuerte estabilizador de austenita, más efectivo que el níquel.
- 2.- Forma carburos al límite de grano, cuando la aleación sobresaturada es calentada entre 500 y 900 °C.

El contenido de carbón en aceros inoxidables comerciales inevitablemente excede el límite de solubilidad y así la tendencia para formar carburos está siempre presente. Aunque si bien, el que este último ocurra está sujeto a tratamientos posteriores y en particular al grado en que el equilibrio termodinámico es alcanzado durante el tratamiento.

Tiempo y temperatura son variables críticas en el fenómeno de sensibilización. Binder et Al (13) fueron los primeros en utilizar los diagramas TTS (Tiempo-Temperatura-Sensibilización) para demostrar los efectos de tratamientos térmicos en el intervalo de sensibilización para aceros inoxidables austeníticos de contenido de carbón variante.

En la fig. 1.2.2. se presenta el efecto del incremento en el contenido de carbón en una aleación AISI 304; en la gráfica la ordenada es la temperatura a la cual las aleaciones fueron recocidas -- isotérmicamente y la abscisa, el tiempo de recocido. Se puede observar que a 800 °C y por debajo de 500 °C una aleación tipo 304 (18.5% wt. Cr, 11% wt. Ni, 0.05% wt. N, con balance hierro) no se sensibiliza. En cambio presenta una rápida sensibilización cerca de los 700 °C y requiere solo de unos minutos a esta temperatura, en tanto

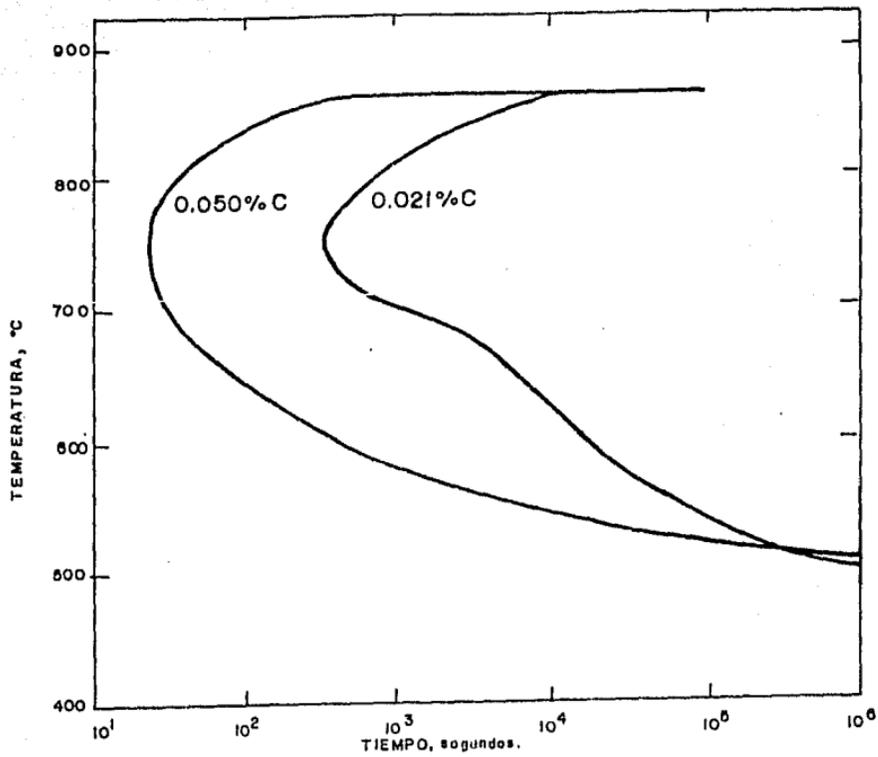


FIG.122 EFECTO DEL CONTENIDO DE CARBON EN ACEROS AISI TIPO 304 (13).

que a 550 °C necesita de algunas horas.

Tal como se indicó anteriormente, el elemento principalmente responsable de que ocurra sensibilización es el carbón. El ensayo - HUEY (3,14) muestra la razón por la cual se ha adoptado el límite de 0.03% wt de carbón (grados L) para evitar sensibilización (figura 1.2.3.).

Manganeso: Es un elemento estabilizador de austenita en cantidades aproximadas de 2 a 10% wt puede sustituir el níquel en la serie AISI 200. Aunque si bien el manganeso no puede ser usado para reemplazar completamente al níquel ya que la solubilidad del cromo disminuye marcadamente con el incremento del contenido de manganeso lo cual puede originar la presencia de una sola fase (α). En realidad la cinética de precipitación de carburos puede ser modificada no solo por manganeso, sino por otros elementos austenizadores (gá mágenos) tal como cobalto y níquel, los cuales incrementan la actividad y difusividad de carbón y de esta manera la tendencia a la -- precipitación, si su contenido en la aleación es alta.

Molibdeno: Este elemento es agregado para mejorar la resistencia al ataque por picadura. En el acero AISI 316 esta presente de - 2-3% wt, siendo un BCC actúa como un estabilizador de ferrita por lo que en aceros inoxidables AISI 316 el contenido de cromo es reducido en el intervalo de 16 a 18% wt, el de níquel incrementado de 10-14%; así, la aleación permanece austenítica; el molibdeno aumenta - las propiedades mecánicas a altas temperaturas y mejora la resistencia a la corrosión en medios agresivos tal como ácidos reductores.

En relación al efecto del molibdeno sobre la tendencia a la

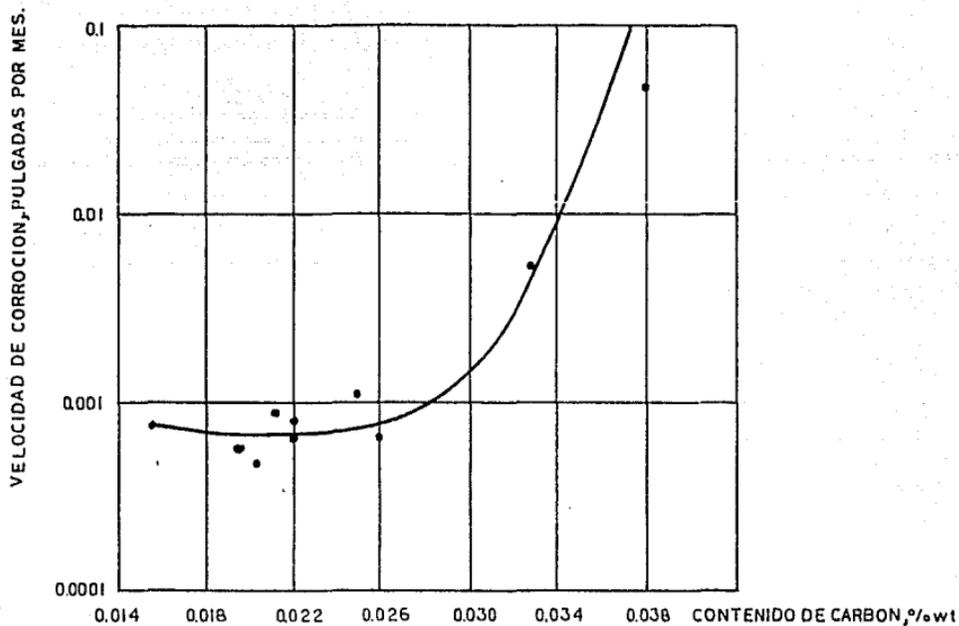


FIG:1.2.3 EFECTO DEL CONTENIDO DE CARBON SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSION DE UN ACERO AISI 304 CALENTADO DOS HORAS A 650°C (ENSAYO HUEY) (3).

sensibilización de RI se encontrado que su presencia principalmente en RI austeníticos favorece el abatimiento de la susceptibilidad a corrosión intergranular. La fig. 1.2.4. explica lo anterior en términos de TTS.

Cuando la fase sigma (σ) está presente en estos materiales - en el límite de grano, puede originar altas velocidades de corrosión intergranular, por lo que estos materiales en esta condición no deberán ser utilizados en aplicaciones de servicio con HNO_3 .

Niobio, Titanio, y Tantalio: Estos elementos combinados con carbono tienen una energía libre de formación más negativa que los carburos de cromo, y cuando la aleación es tratada térmicamente en forma adecuada se forman otros carburos preferentemente que los carburos de cromo. La aleación se dice entonces estabilizada y es más resistente a la corrosión intergranular después de exponerse a tratamiento térmicos en el intervalo de sensibilización.

Si carburos de titanio están presentes en un acero AISI 321 - (grado estabilizado) al límite de grano, puede conducir a un ataque intergranular en medios oxidantes (3), por ello, la estabilización con niobio es preferida en las acerías porque además, puede ser agregado durante la fusión al baño metálico, en tanto que titanio, por su alta reactividad debe ser adicionado en la olla durante la purificación.

Nitrogeno: Este elemento es un estabilizador de austenita y en la serie AISI 200 se adiciona en grandes cantidades para incrementar la resistencia de la matriz tal como lo hace el carbono. El

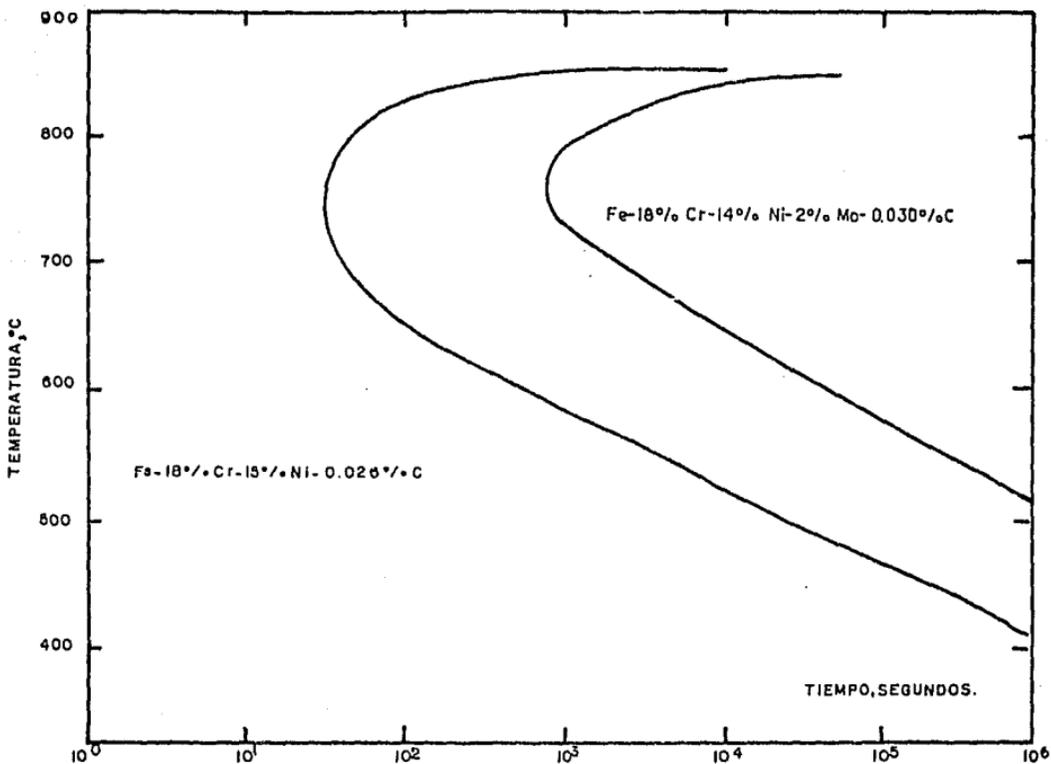


FIG.12.4. EFECTO DEL CONTENIDO DE MOLIBDENO EN LA RESPUESTA A LA SENSIBILIZACION DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS (3)

efecto del nitrógeno sobre la sensibilización es también complejo y depende de la cantidad con la cual esta presente en la aleación, así como del níquel de la misma. Se ha reportado un máximo en la velocidad de la corrosión en el ensayo de Strauss, cuando el nitrógeno esta en el intervalo de 0.04-0.06% wt (3).

Tungsteno: Este elemento mejora la resistencia mecánica de aleaciones austeníticas.

Silicio : Se ha presentado como un elemento que disminuye la resistencia a la corrosión intergranular especialmente en AI conteniendo molibdeno.

Boro: De este elemento es bien conocido su efecto benéfico sobre la resistencia de AI austeníticos a elevadas temperaturas . Cuando el boro esta presente en pequeñas cantidades, la supresión de carburo de cromo ($M_{23}C_6$) al límite de grano ocurre comunmente. Sin embargo, el boro tiene una baja solubilidad y tiende a localizarse al límite de grano y participar directamente en la formación del carburo (3). La dualidad del boro en relación de la susceptibilidad a la corrosión intergranular aún no ha sido explicada con claridad.

Es importante recalcar que la estructura de aleaciones inoxidables introduce ciertas complicaciones de naturaleza metalúrgica, - en cuanto a la sensibilización se refiere ; es determinanmte que el comportamiento de un material difiera al de otros significativamente debido a la presencia de fases distintas en un mismo material, o bien, simplemente por tratarse de una fase diferente .

Aceros inoxidables ferríticos, austeníticos y una clase impor-

tante de aleaciones estructurales base níquel, conforman el cuadro de materiales susceptibles a sensibilizarse.

Un efecto importante de considerar en la respuesta a la sensibilización de estos materiales es el trabajo en frío el cual aparentemente disminuye la tendencia a sensibilizarse, lo cual en principio se atribuye a que se proveen otros sitios de nucleación dentro de los granos deformados (bandas de deslizamiento), que minimizan la precipitación al límite de grano durante los tratamientos térmicos de sensibilización (3). No obstante, el trabajo en frío puede traer consigo complicaciones metalúrgicas como pueden ser la formación de martensita, la cual podría ser atacada preferencialmente, así como la formación de la fase sigma (σ) al límite de grano, sobre todo en aceros conteniendo molibdeno. También el tamaño de grano influye de alguna manera en este fenómeno, se han encontrado evidencias de que reduciendo éste se minimiza la susceptibilidad a corrosión intergranular; intuyéndose que un material de grano pequeño posee una mayor superficie de límite de grano lo cual no es propicio para formar una red continua de consecuencias catastróficas.

1.2.3. SENSIBILIZACION DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS

Los aceros inoxidables austeníticos clásicamente han sido estudiados más extensamente en relación a este fenómeno. Cuando los austeníticos son enfriados lentamente en el intervalo de 550 a 850°C, son frecuentemente susceptibles a un severo ataque intergranular cuando son expuestos posteriormente a un medio corrosivo. Este fenómeno ha sido llamado sensibilización.

Las siguientes observaciones son típicas y características de el ataque intergranular en aceros inoxidables sensibilizados :

- a).- La sensibilización ocurre cuando las aleaciones son enfriadas lentamente a través del intervalo de 550 a 850°C.
- b).- Un rápido enfriamiento a través de este intervalo no resulta en sensibilización. Para una sección transversal de una muestra lo suficientemente pequeña, la velocidad de temple será uniformemente rápida por toda la aleación y no existirá precipitación de carburos.
- c).- Templando desde temperaturas elevadas, seguido de un calentamiento dentro del intervalo de 550-850°C resulta en sensibilización; el grado de sensibilización depende del tiempo y temperatura del recalentamiento así como de la composición química de la aleación.

d).- El grado de sensibilización de AI austeníticos se incrementa con el contenido del carbón de la aleación y en menor extensión con el abatimiento del contenido de cromo.

e).- Un rasgo característico de AI austeníticos es la presencia de carburos de cromo al límite de grano en la condición sensibilizada; los carburos pueden presentarse en morfología continuas o discontinuas.

Se ha aceptado ampliamente que este fenómeno está relacionado con la precipitación de carburos al límite de grano austeníticos.

Examinando la fig. 1.2.5 se podrá ilustrar la relación entre las fases de equilibrio y la solubilidad de carbón en una aleación típica 18/8. Esta figura muestra que las estructuras de equilibrio a temperatura ambiente en una aleación con un contenido de carbón entre - 0,03-0,07% wt de carbón deberán tener las siguientes fases:



En aleaciones comerciales conteniendo estabilizadores de austenita la relación: $\gamma + M_{23}C_6 + \gamma + \alpha + M_{23}C_6$ es muy retardada para tomar - lugar a velocidades prácticas de enfriamiento, esto mismo se aplica para la reacción $\gamma + \alpha + M_{23}C_6$ siempre que el contenido de carbón - sea 0.03% wt o menor. Para materiales de pureza comercial la transformación de austenita a ferrita es ignorada en la práctica.

Considerando el límite de carbón en austenita (γ), un diagrama simplificado para situaciones más reales se presenta en la figura 1.2.6. En términos de este diagrama la austenita (γ) conteniendo -

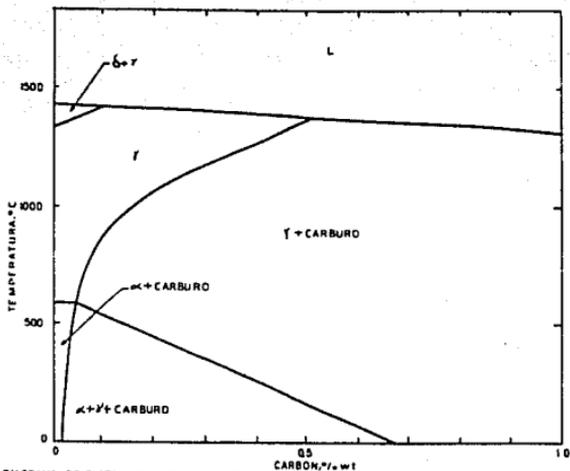


FIG. 1.25 DIAGRAMA DE FASES PSEUDOBINARIO HIERRO-CROMO-NIQUEL-CARBON DE UN ACERO 18Cr-8Ni-113.

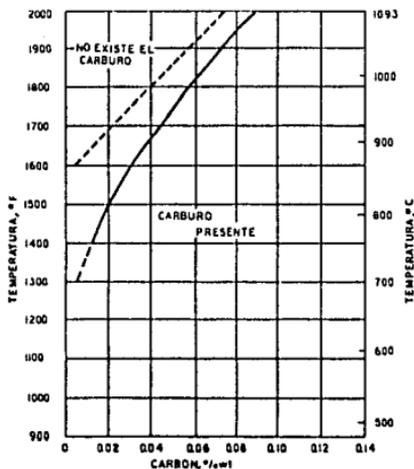


FIG. 1.26 SOLUBILIDAD DEL CARBON EN UN ACERO 18Cr-10Ni13,111

cerca de 0.03% wt de carbón dará lugar a la precipitación de $M_{23}C_6$ durante el enfriamiento, aunque si bien, enfriando bruscamente esta reacción es parcialmente suprimida. Esto último, un caso práctico en aleaciones con contenido de carbón mayores de 0.03% wt, los cuales se calientan a 1050 °C para eliminar efectos causados por trabajo mecánico y entonces son enfriados rápidamente a temperatura ambiente donde la austenita (γ) estará sobresaturada con respecto al carbón. Si la austenita que está sobresaturada de carbón, es recalentada a altas temperaturas dentro del campo $\gamma + M_{23}C_6$ tomará lugar una precipitación de carburos ricos en cromo al límite de grano.

Determinadas combinaciones tiempo-temperatura serán suficientes para precipitar estos carburos ricos en cromo, pero inadecuados para que el cromo se redifunda hacia el interior de la austenita - cercana al carburo. El resultado es la formación de zonas desprovistas de cromo alrededor del carburo, las cuales no serán resistentes al ataque corrosivo de ciertos medios; puesto que los carburos precipitan al límite de grano, el ataque será precisamente al límite de grano. Cuando este efecto es ocasionado por soldadura el fenómeno es conocido como "Weld-Decay".

De cualquier manera, en la práctica, el término sensibilización se utiliza de manera indiferente tanto para el caso de que se produzca como resultado de un tratamiento térmico por elevadas temperaturas de servicio como si es provocado durante la operación de soldadura.

Las soluciones metalúrgicas usadas para reducir la sensibilización se han establecido a partir del modelo de empobrecimiento de cromo. Así se ha propuesto:

- a).- El uso de aceros inoxidables grados bajo carbono, - por ejemplo: 304 L, 316 L, 317 L, etc..
- b).- Tratamientos térmicos después de la operación de soldadura para redifundir el cromo hacia el interior de la austenita desprovista de él.
- c).- El uso de adiciones de Titanio, AISI 321 o Niobio mas Tántalo (Nb+Ta) AISI 347, para precipitar el carbono a altas temperaturas de tal forma que muy poco carbono quede para precipitar como $M_{23}C_6$ cuando el enfriamiento. A estos aceros se les procura dar un T. térmico de estabilización, el cual consiste en calentar el material en el intervalo de 900 a 925°C para asegurar la máxima precipitación de carbono en forma de carburos de titanio y niobio.

Con todo dichas soluciones, tienen algunas desventajas: los grados bajo carbono disminuyen ligeramente su resistencia mecánica, en tanto que los tratamientos térmicos de solubilización no es posible llevarlos a la práctica en grandes estructuras, por otra parte, los aceros estabilizados también pueden sufrir ataque intercrystalino el cual es denominado "Ataque por línea de cuchillo".

1.2.4 SENSIBILIZACION DE ACEROS INOXIDABLES FERRITICOS Y ALEACIONES BASE NIQUEL.

La sensibilización de la serie AISI 400 de aceros inoxidables ferríticos se ha atribuido al empobrecimiento de cromo en la vecindad de carburos de cromo y nitruros precipitados al límite de grano. El intervalo de temperatura en la cual ocurre sensibilización y la fenomenología del proceso es esencialmente diferente al de aceros inoxidables austeníticos. La sensibilización de los aceros inoxidables ferríticos es inducida primero a altas temperaturas y es relevada a bajas temperaturas lo cual es opuesto a lo que ocurre en AISI austeníticos. De esta manera T. térmicos en el intervalo de 1700-2100°F causarían sensibilización, lo cual puede ser reducida o eliminada por un recocido subsecuente entre 1300 y 1500°F.

La presencia de carbono o nitrógeno es necesaria para causar ataque intergranular y la adición de elementos estabilizadores como titanio, solo minimiza parcialmente la susceptibilidad a la sensibilización.

A pesar de que diferentes mecanismos han sido propuestos para explicar sistemáticamente el comportamiento del sistema, el mecanismo propuesto por Bond (13), basado en la teoría de empobrecimiento de cromo es el más aceptado. Bond establece que en el intervalo de temperatura en el cual ocurre sensibilización, existe un incremento en la solubilidad de carbono y nitrógeno en ferrita; en el enfriamiento, de la ferrita sobresaturada precipitan carburos ricos en cromo o nitruros lo cual deja una matriz adyacente vaciada de cromo.

Soportando este modelo, un importante resultado es que los AI ferríticos pueden ser inmunes al ataque intergranular si los niveles de carbono y nitrógeno son muy bajos tal como los encontrados en AI ferríticos con alto cromo y bajo contenido de elementos intersticiales, además, existe la posibilidad de aumentar la resistencia al ataque intergranular si carbono o nitrógeno son aumentados a niveles lo suficientemente altos tal que el campo de la fase austenítica es ampliado y durante el enfriamiento la martensita que se forma contendrá mucho carbono y nitrógeno en solución. como resultado se reduce la precipitación de carburos de cromo y nitruros reduciéndose asimismo la sensibilización.

Hodges (13) experimentando con aleaciones de alta pureza fabricadas por el proceso de fusión con un haz de electrones (Electron Beam Melting), reafirma el modelo de Bond y aporta argumentos cinéticos que describen el problema. Hodges encontró que templando una aleación de alta pureza desde 1000°C, ésta no presenta sensibilización. Muestras enfriadas en aire si fueron susceptibles al ataque intergranular (ensayo Huey), y muestras enfriadas en horno -- resistieron más a la sensibilización que las anteriores, pero no fueron totalmente inmunes. El autor explica esto de la siguiente manera: Si una aleación de alta pureza tiene poco carbono y nitrógeno, es necesario difundir estos elementos sobre grandes distancias para formar los carburos y nitruros; así que con un temple en agua no contarán con el tiempo suficiente para esto.

En aleaciones de pureza comercial con niveles de carbono y nitrógeno alto, la distancia de difusión es corta.

Enfriando en aire, la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente lenta y ocurre sensibilización. Enfriando las muestras en horno existe el suficiente tiempo para redifundir los carburos y nitruros a las regiones donde se ligaron para precipitarse, por lo que estas aleaciones no se sensibilizan totalmente.

La cinética de sensibilización de los AI ferríticos es muy rápida, tal que en grados comerciales los materiales se sensibilizan al enfriar tanto en agua como en aire, para lo cual es necesario -- primero calentar por encima de 700°C . En la fig. 1.2.7 se presenta en un diagrama TTS, la diferencia en la cinética de sensibilización entre grados comerciales de un AI ferrítico y un austenítico. Para un acero ferrítico de alta pureza (bajo carbono-bajo nitrógeno),- la curva tiempo-temperatura-sensibilización, es movida a la derecha y se comporta como un acero AISI de la serie 300 en su respuesta a la precipitación de carburos, pero con un intervalo de temperatura de susceptibilidad más bajo.

La susceptibilidad de sensibilización en AI duplex no se ha podido describir con claridad, tal como en el caso de los AI austeníticos porque no se ha contado con la adecuada información y claridad sobre la influencia de los elementos aleantes presentes sobre la estabilidad de las fases, especialmente de la participación del carbono entre las dos fases, sin embargo, una estimación de la tendencia a sensibilización se puede efectuar asumiendo por simplificación que la aleación es una fase simple homogénea. De esta estimación cualitativa se debería esperar que la aleación sea lo bastante resistente a la sensibilización, lo cual efectivamente ocurre en la

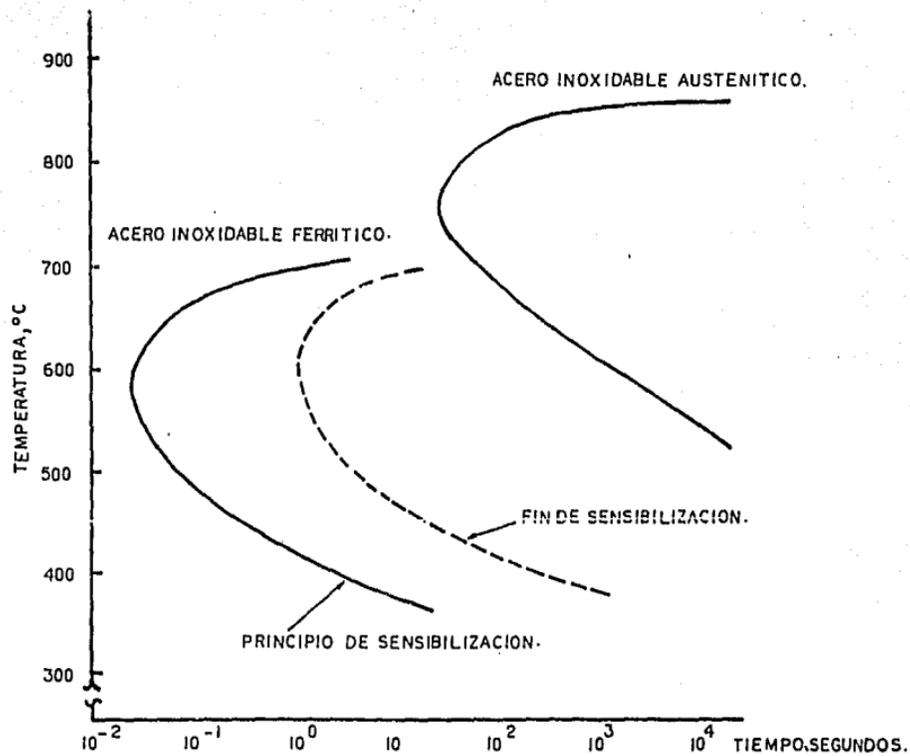


FIG. 1.2.7.

DIFERENCIAS EN LAS CURVAS TTS DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS Y FERRITICOS CON EL MISMO CONTENIDO DE CROMO. (13).

práctica. Por ejem. una aleación duplex rica en cromo (AISI 326) es muy resistente al ataque intergranular en soluciones oxidantes (sulfato de cobre ácido o bien ácido nítrico). Al respecto, algunos estudios se han realizado, dentro de los cuales destaca el realizado por Columbian y Hochmann (13), quienes sugieren que la presencia de ferrita en la estructura tiene un papel benéfico, pues se cree que los granos de ferrita minimizan la formación de una red continua de carburos de cromo a lo largo del límite de grano austenítico.

Los carburos precipitados alrededor de granos de ferrita aislada causarían empobrecimiento en el grano pero el ataque sería limitado a esos granos aislados y no se propagaría. Así, si la resistencia a la corrosión de AI duplex depende de la morfología del grano, microestructuras que presenten una red continua de ferrita delta (δ), exhibirán una baja resistencia a la corrosión intergranular.

Una clase importante de aleaciones estructurales son las base níquel análogas de los aceros inoxidables austeníticos. Estas aleaciones son de fase simple, multicomponentes, base níquel aunque contienen hierro y cromo. Otras aleaciones de este grupo contienen frecuentemente tungsteno, cobre y molibdeno.

El carbono tal como en los inoxidables también se encuentra como una impureza, en este caso, en el intervalo de 0.03 a 0.08% wt. - Tedmon y Vermilyea (13) establecen cualitativamente que debido a -- que la solubilidad del carbono es menor en estas aleaciones que en aceros inoxidables, el contenido de carbono excede en buena proporción el límite de solubilidad y aleaciones de este tipo (de acuerdo a bases termodinámicas), sensibilizarán con T. Térmicos en el -

intervalo de 500 a 700 °C. También aleaciones Ni-Mo y Ni-Cr-Mo pueden ser atacadas intergranularmente. Los precipitados encontrados - según Grafen (13) son $M_{23}C_6$, M_6C y σ . En el caso de las aleaciones Ni-Mo, un análisis de los precipitados revela M_6C , Mo_6C , Ni_3Mo , -- NiMo y otros intermetálicos. Por lo consiguiente, es posible concluir que la sensibilización en las aleaciones base níquel involucra - al menos dos mecanismos: (1) Modelo de empobrecimiento de cromo y (2) Empobrecimiento de molibdeno que aplica en aleaciones base níquel alto contenido de molibdeno-bajo cromo.

1.2.5. MORFOLOGIA DE LOS CARBUROS.

En aplicaciones prácticas los AI ferríticos, austeníticos y dúplex son comúnmente expuestos a temperaturas donde la precipitación de carburos de cromo ocurre. El efecto práctico más frecuente es en la soldadura de aceros inoxidable. El carburo en aleaciones austeníticas base hierro, en ausencia de cualquier otro formador de carburos ha sido indicado como el compuesto $M_{23}C_6$, y la designación -- $Cr_{23}C_6$ es la usada más frecuentemente. Sin embargo, dado que otros elementos pueden sustituir parcialmente al cromo otras nomenclaturas pueden aplicarse, tal como : $(Cr,Fe)_{23}C_6$, $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ (11). La principal consecuencia práctica de la precipitación de $M_{23}C_6$ es la degradación de la resistencia a la corrosión intergranular. La precipitación de $M_{23}C_6$ toma lugar en el intervalo de temperatura de 500 a 900 °C y la cinética específica de la precipitación depende de la composición química de la aleación, la condición original o de llegada del material y de los sitios de precipitación. La severidad del ataque es determinada por la extensión y continuidad de los carburos precipitados.

Los carburos de cromo precipitan al límite de grano y tienen complejas y variadas morfologías. Los carburos pueden estar presentes en forma continua o discontinua, su composición puede ser variada y hasta aproximadamente hasta una cuarta parte de cromo puede ser reemplazada por hierro (13).

Es importante entender las características morfológicas de los carburos porque la naturaleza y extensión del ataque intergranular

puede depender de la morfología y aún más, Los modelos del ataque - intergranular básicamente dependen de la estructura de los carburos en la figura 1.2.8. se presentan estas morfologías.

Mahla y Nielsen (13) fueron los primeros en separar y aislar - los carburos de cromo del límite de grano de los aceros inoxidables sensibilizados; ellos usaron el microscopio de transmisión electrónica para estudiar formas y tamaños de carburos y encontraron que los carburos nuclearon al límite de grano pero crecieron dentro de los granos adyacentes. Los carburos son pequeños y muy delgados; -- inicialmente son dendritas u hojuelas bidimensionales, pero si permanecen mucho tiempo a la temperatura en que fueron propiciados, la hojuela tiende a transformarse a formas geométricas más regulares. su tamaño no deja de ser pequeño, aproximadamente del orden de un - micrómetro. Los carburos son muy delgados lo cual es muy consistente con las observaciones de que la precipitación de carburos y su - disolución (solubilización) puede ocurrir muy rápido.

En un estudio realizado (11) en relación al efecto de la temperatura sobre el engrosamiento de los carburos, se encontró que en - muestras recocidas a bajas temperaturas durante seis días en el intervalo de sensibilización, los carburos aparecen con una morfología como de laminillas delgadas. Cuando la temperatura es incrementada a través del intervalo de 600 a 700 °C, las partículas aparecen como dendritas de apariencia plumosa, las cuales se forman inicialmente en la intersección de los límites de grano y crecen desde estos puntos. Esta morfología introduce una gran sensibilidad a la corrosión intergranular.



Fig. 1.2.8. Carburos de cromo extraídos de los límites de grano de aceros inoxidables sensibilizados (13).



Fig. 1.2.9. Crecimiento y engrosamiento de las dendritas $M_{23}C_6$ en un acero inoxidable AISI 304 calentado a 732 °C. (11)

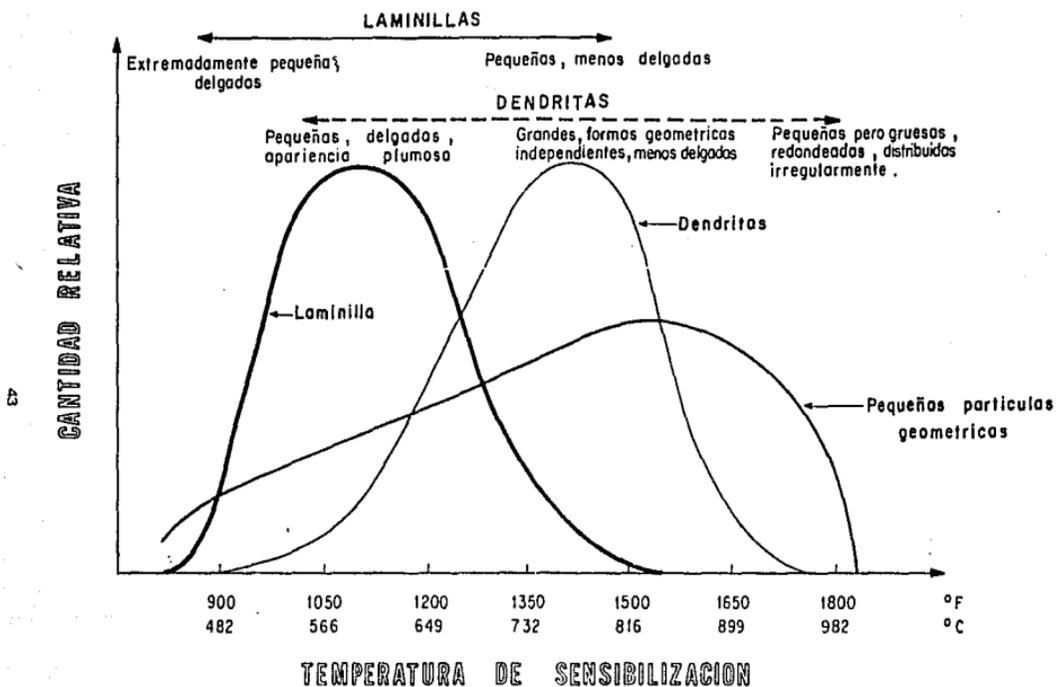


Fig. 1.2.10 La morfología de $M_{23}C_6$ al límite de grano como función de la temperatura de sensibilización (11).

Con el incremento del tiempo la estructura dendrítica engrosa y se vuelve basta (burda) tal como se muestra en la fig. 1.2.9. - En general la forma de estas partículas depende de la orientación de el límite de grano, el tiempo y de la temperatura en particular. e En la fig. 1.2.10 se sumariza esta información.

Se ha confirmado que la respuesta a la corrosión intergranular de materiales sensibilizados a bajas temperaturas esta en relación con la morfología del carburo y no a la cantidad presente, y que la morfología de carburos obtenida a bajas temperaturas de sensibilización no es muy peligrosa. De esta manera, algunas conclusiones pueden hacerse:

- a) Los carburos claramente no están presentes como una película continua. Asumen formas complejas de dendritas típicamente muy delgadas.
- b) Los carburos no son estequiométricos, pero pueden definirse como $(Fe_{0.2-0.8}, Cr_{0.7-0.8})M_{29}C_6$.
- c) No todo el carbón presente en la aleación precipita como carburo, usualmente menos de la mitad se combina para formar $M_{29}C_6$.

Cualquier análisis matemático y mecanístico de la corrosión intergranular de RI sensibilizados debiera al menos contar, o ser consistente con estos factores.

1.2.6. MECANISMOS Y MODELOS.

Existen tres principales modelos que se proponen para entender y explicar el fenómeno de la corrosión intergranular.

1.- La teoría de empobrecimiento de cromo que incluye:

- a) Modelos cualitativos.
- b) Modelos cuantitativos.

2.- La teoría del carburo noble.

3.- La teoría de segregación.

La teoría del empobrecimiento de cromo es la más antigua y -- más ampliamente aceptada. Las otras teorías solo son aplicables en ciertos casos, por ejemplo, cuando el material no está en la forma sensibilizada o cuando el medio corrosivo es altamente oxidante.

El modelo que Bain (13) desarrolló, atribuye que la sensibilización es debida a la precipitación de carburos de cromo al límite de grano, lo cual disminuye el nivel de cromo a niveles inferiores a los requeridos para la pasivación. Los argumentos de la teoría se resumen en cuatro postulados, los cuales son enumerados a continuación:

1.- Un nivel mínimo de cromo se requiere para tener una película pasiva y normalmente, es cerca del 12% wt.

2.- Los carburos precipitados contienen cerca del 95% wt en Cr mientras que la matriz de la aleación contiene solo 16% wt. Así, la aleación alrededor de la matriz está empobrecida en cromo.

3.- Durante el tratamiento térmico de sensibilización la difusión de cromo desde la matriz hacia la región empobrecida al límite de grano es demasiado lenta para permitir reenriquecimiento.

4.- Si el contenido de cromo es menor que el 12% wt no se formará la capa pasiva y el material se corroerá preferencialmente.

En la fig. 1.2.11. se muestra esquemáticamente un límite de -- grano sensibilizado.

El modelo predice que la susceptibilidad a la sensibilización puede disminuir:

a) Si el contenido de carbono se abate, o si el contenido de cromo se incrementa, o bien ambas cosas.

b) Por la presencia de fuertes estabilizadores de carbono.

En recientes años dos modelos cuantitativos de la teoría de empobrecimiento de cromo han sido publicados.

El primer modelo cuantitativo desarrollado por Strawstrom y Hillert (13) enfatiza los rasgos cinéticos del fenómeno, en tanto que el segundo modelo desarrollado por Tedmon (12,13) explica los aspectos termodinámicos del proceso de precipitación y describe en detalle el equilibrio de cromo-carburos de cromo-carbono al límite de grano. Ambos modelos están fundamentados en la teoría de Bain.

Los datos obtenidos por Tedmon derivan de un ensayo en una solución de sulfato de cobre ácido en ebullición. Es probable que las aleaciones que contienen menos del 12% wt en cromo no sean totalmente pasivas en esta solución. En realidad, el cambio en la velocidad de corrosión puede variar por algunos órdenes de magnitud con un -- cambio en la concentración de cromo de solo un poco por ciento.

Para conocer cuantitativamente la variación en el contenido de cromo al límite de grano es importante establecer su relación con la temperatura, tratamiento térmico y contenido químico de la aleación. Además, dado que los carburos de cromo no están presentes generalmente como una película continua, sino más bien como partículas discretas que pueden no estar completamente en el límite. Es importante conocer el gradiente de cromo dentro del límite de grano entre partículas de carburo.

Si el contenido de cromo en un límite sensibilizado entre partículas es menor en todas sus partes que el nivel del 12.5 % wt, entonces el límite entero estará sensibilizado. Aunque si bien, el carburo no sea un continuo a través del límite. Alternativamente, si el nivel de cromo en el límite al mismo punto entre partículas de carburo excede positivamente la concentración crítica, entonces puede esperarse un inicio de corrosión intergranular.

Un mal entendido de la naturaleza de límites parcialmente sensibilizados conduce a una confusión cuando se trata de hacer una interpretación del fenómeno en términos de otras teorías, tal como la teoría del carburo noble o el modelo de segregación; por lo cual lo anterior sólo deberá ser relacionado para fundamentar más explícitamente la fenomenología del proceso. De esta manera, las dos teorías cuantitativas de empobrecimiento de cromo buscan proveer métodos -- analíticos para predecir el contenido de cromo al límite de grano -- en el cual, el carburo ha precipitado. La mayor suposición de ambas teorías es que el equilibrio local $Cr-Cr_{23}C_6-C$ es alcanzado en el límite de grano, además, el contenido de cromo al límite de grano -

es termodinámicamente determinado por este equilibrio. Esta suposición contrasta con la más usual que establece que el contenido de cromo en el límite de grano es despreciable, y que las variaciones en el grado de sensibilidad resultan de cambios en la morfología de partículas y no de variaciones en la composición de cromo.

Strawström y Hillert evaluaron el equilibrio mencionado anteriormente usando algunas expresiones termodinámicas desarrolladas por Nishizaya (13) para el sistema Fe-Cr-C, mientras que Tedmon calculó el equilibrio al límite de grano usando el análisis de Wagner (12,13), la última técnica es simple y además explica el efecto de varios elementos aleantes.

En la fig. 1.2.12. se grafica el contenido de cromo en equilibrio en el límite de grano, es decir, la composición de cromo al límite de grano contra el contenido de carbono total de la aleación. Teniendo el 12% wt de cromo como el mínimo necesario para formar una capa pasiva, se observa, que si la aleación contiene más de un 0.15 wt de carbono, ésta se comenzara a sensibilizar durante un tratamiento térmico a 800°C. Para un recocido a 700°C el contenido de carbono máximo tolerable se predice que es de 0.08% wt. En otras palabras 0.08% wt de carbono es el contenido máximo que debe contener la aleación si se desea que a esa temperatura no se sensibilice. A 600 °C el máximo es 0.02% wt; si el contenido de carbón excede esos niveles, se predice sensibilización. Sensibilizando muestras a 500 °C, los autores encontraron que los datos experimentales están de acuerdo con los datos calculados.

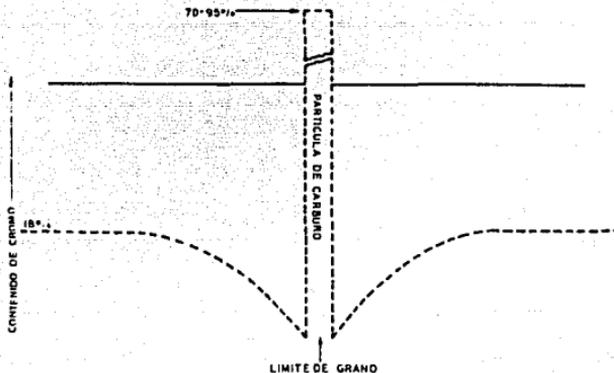


FIG. 2-11 EMPDRECIMIENTO DE CROMO EN UN LIMITE DE GRANO SENSIBILIZADO (13)

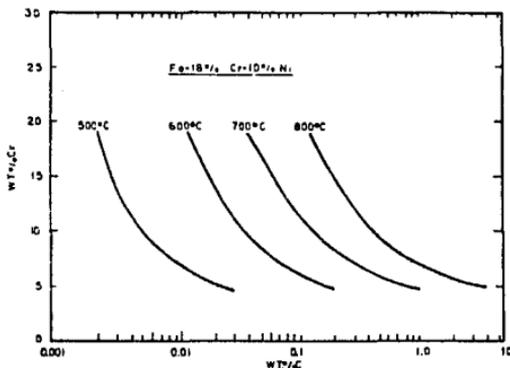


FIG. 2-12 COMPARACION DEL CONTENIDO DE CROMO AL LIMITE DE GRANO EN ACEROS ACEROS AISI 304 DE CONTENIDO DE CARBON VARIANTE, SENSIBILIZADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS (13)

Rhora bien, si un acero sensibilizado es recocido nuevamente a temperaturas de sensibilización por cientos o miles de horas, finalmente no será susceptible al ataque intergranular. Esto es, será -- desensibilizado. La teoría explica esto en términos de difusión.

La susceptibilidad a corrosión intergranular no debe ser relacionada exclusivamente con partículas de cualquier forma particular dado que senderos o rutas continuas de empobrecimiento de cromo pueden ser creadas alrededor de los carburos.

Teoría del Carburo Noble

Este modelo es descrito en detalle por Stickler y Vinckler (13) quienes argumentan que la corrosión intergranular de aceros inoxidables austeníticos sensibilizados, puede ser explicada sin recurrir a la teoría de empobrecimiento de cromo al límite de grano.

Los autores postulan que la corrosión es una reacción electroquímica entre las partículas de carburos y la matriz, y procede continuamente a lo largo del límite de grano, cuando hay una ruta provista por partículas de carburos conectadas.

La principal objeción hecha a este modelo es que cuando el acero inoxidable está en estado pasivo en la mayoría de las soluciones acuosas oxidantes, estará esencialmente al mismo potencial que el carburo.

En este caso un acero inoxidable no sensibilizado en una solución de sulfato ácido de cobre se pasivará y será tan noble como el carburo en la misma solución.

Se sabe por ejemplo, que aleaciones austeníticas tratadas térmicamente pueden tener carburos precipitados, pero es posible que el material permanezca inmune al ataque intergranular. Este comportamiento es explicado en base a la teoría del empobrecimiento de cromo pero, por el contrario, la teoría del carburo noble predice que la aleación será atacada intergranularmente. Este y otros problemas con la teoría del carburo noble indican que este no es un modelo de gran validez para explicar el ataque intergranular de AI sensibilizados. No obstante, si en una aleación sensibilizada donde

el empobrecimiento de cromo es suficiente para no permitir que se forme una capa protectora pasiva en la región vaciada, entonces aquí existirá una diferencia de potencial entre el carburo y el metal. Este potencial puede acelerar el ataque y puede ser en efecto un factor importante en el ataque continuo y/o una formación de ataque localizado se desarrollará a lo largo del límite de grano.

Modelo de Segregación

Esta teoría es descrita por Aunt (13) y asocia ataque intergranular con la presencia de un continuo al límite de grano de una segunda fase o un segregado soluble resultante de interacciones de valencias del soluto.

El modelo concierne primariamente a AI no sensibilizados; se ha criticado principalmente este modelo por el hecho de que no considera adecuadamente la importancia del poder oxidante del medio corrosivo. Los autores usan una solución de ácido nítrico-dicromato para sus ensayos de corrosión. Esta solución es altamente oxidante en la cual el ión Cr^{3+} , normalmente insoluble, puede ser oxidado al estado soluble Cr^{6+} . En este medio los AI no son pasivos, así que un ataque localizado o total puede ocurrir. De cualquier manera, es un hecho que el ataque intergranular se presenta en esta solución para materiales con segregación de impurezas al límite de grano.

Una segunda crítica consiste en que el modelo postula que la presencia de una segunda fase en el límite de grano conduce a un --

ataque intergranular. Al respecto, Warren (13) experimentando con acero inoxidable AISI 316, logró obtener una extensa precipitación de la fase sigma (σ) al límite de grano y el material no presentó ataque excepto en materiales altamente oxidantes.

En suma, este método sólo se aplica en materiales no sensibilizados y no puede ser extendido a materiales con sensibilización porque el medio altamente oxidante puede conducir a un ataque total -- tan bien como a un ataque localizado.

La fig 1.2.13. recopila esquemáticamente la estructura de cada uno de los modelos propuestos.

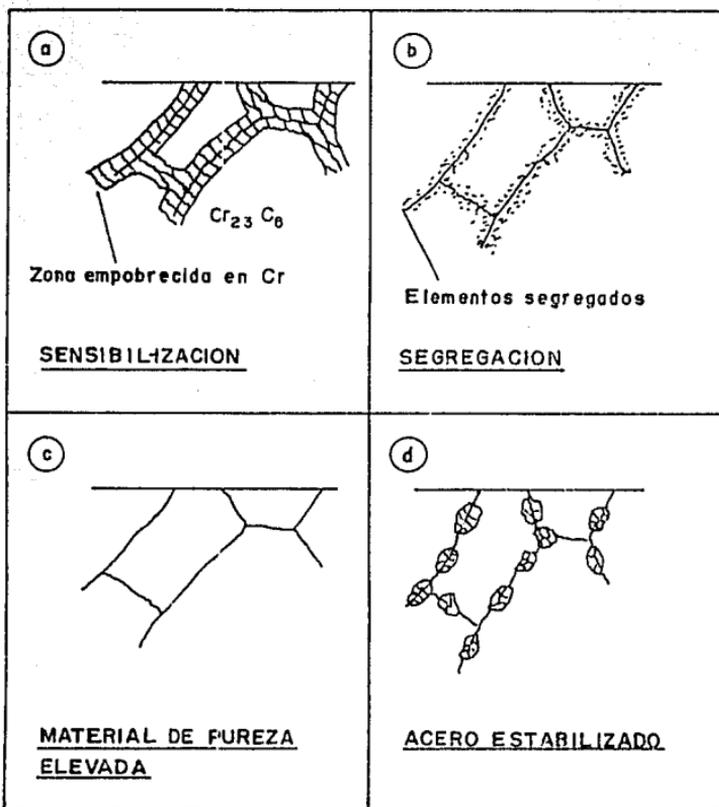


FIG.1.2J3 ILUSTRACION ESQUEMATICA DE LOS MODELOS PROPUESTOS PARA EXPLICAR LA CORROSION INTERGRANULAR.(21)

1.2.7 SENSIBILIZACION DE ACEROS INOXIDABLES SOMETIDOS A SOLDADURA (WELD-DECAY).

Puesto que la soldadura es un método común de trabajo en los procesos de manufactura y unión de aceros inoxidables tal como tubos con costura y conexiones en piezas varias, es importante conocer la extensión de sus efectos en la sensibilización y por lo tanto en la corrosión intergranular. Este conocimiento puede ser útil para comparar aleaciones y procesos de soldadura, así como en el control de calidad y el desarrollo de nuevas aleaciones.

En estructuras soldadas el material suele ser atacado intergranularmente. A cierta distancia de la zona fundida, el material puede tener una temperatura en el intervalo de 550 a 900 °C lo suficiente para tener una región empobrecida de cromo en el límite de grano, lo que causará una banda de ataque intergranular paralelo a la soldadura. Este fenómeno es conocido como " Weld-Decay ". La zona Weld-Decay es entonces una banda sensibilizada que fallará muy probablemente por corrosión intercrystalina.

En la fig. 1.2.14 se hace una analogía del flujo de calor y -- las temperaturas asociadas con la soldadura. Esto se representa como una montaña moviéndose en una mesa bajo una cubierta elástica. La altura de la mesa comienza proporcional a la temperatura del sistema. Esta sección moviéndose representa la soldadura siendo aplicada a lo largo de la placa. El surgimiento y la caída de cada raya representa el comportamiento de la temperatura en la placa soldada. La base del metal cercano a la soldadura tiene una historia térmica

que es función de la distancia radial desde la soldadura. En esta figura se observa una línea oscura central la cual es el centro térmico de la soldadura (cerca del punto de fusión). Las líneas de - las x 's representan temperaturas en la zona de sensibilización, estas líneas corresponden a la zona Weld-Decay. En una situación real este gradiente es aún más complejo y es función del espesor de la pieza, de la conductividad térmica del material, de la velocidad de pasada de la soldadura y otros factores.

Tal como ya fué establecido anteriormente, la formación de zonas empobrecidas en el límite de grano requiere de combinaciones -- muy específicas y de parámetros tales como la temperatura, el tiempo-temperatura, y la composición química. En el metal adyacente a - la soldadura (dentro de la zona afectada térmicamente) tales combinaciones pueden o no ocurrir dependiendo de numerosos factores. - Tales factores son enumerados en la tabla 1.1.1.

Por ejemplo, una lámina delgada es rápidamente soldada, mientras una de gran espesor toma algún tiempo soldarla. Para una lámina de $1/32"$ o menos espesor, el tiempo en el intervalo térmico de - sensibilización, es suficientemente corto y no causa corrosión intergranular en medios que no sean específicamente selectivos o agresivos a aceros inoxidable. Una soldadura transversal doblará el -- tiempo en el intervalo térmico (de permanencia) y la precipitación de carburos ocurrirá.

Los efectos del tiempo y la temperatura proveen una razón por la que el arco eléctrico en soldadura es más usado que la soldadura por gas en aceros inoxidable. El primero produce altos y más inten

TABLA 1-1 FACTORES QUE PUEDEN INFLUIR EN LA CORROSIÓN INTER-
GRANULAR DEBIDO AL EFECTO DE LA SOLDADURA (3)

- 1- COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DEL METAL BASE Y DEL METAL DE APORTE
- 2- CONDICIONES METALÚRGICAS DEL METAL BASE ANTES DE LA APLICACIÓN DE LA SOLDADURA (TRABAJO MECÁNICO, Y TÉRMICO)
- 3- PROCESO DE SOLDADURA
- 4- PROCEDIMIENTO DE APLICACIÓN (MANUAL O AUTOMÁTICO) NÚMERO DE PASADAS, VELOCIDAD DE PASADA, CORRIENTE Y VOLTAJE
- 5- TAMAÑO DEL MATERIAL SOLDADO (ESPESOR DE LA PLACA) TAMAÑO Y GEOMETRÍA DEL METAL DEPOSITADO

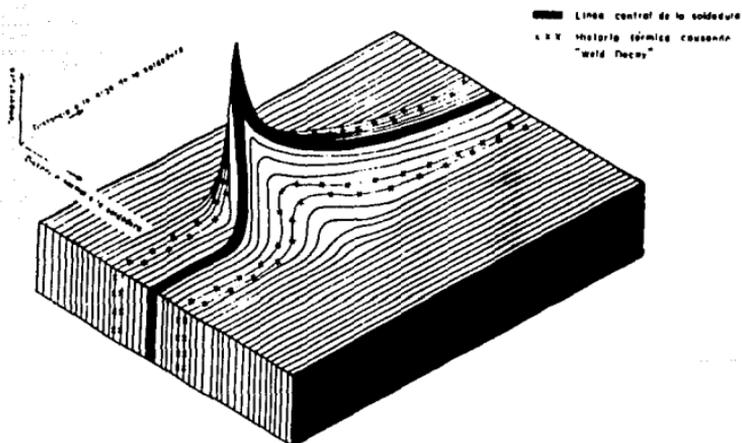


Fig 1.2.14 Analogía del flujo térmico y temperaturas durante la operación de soldadura (4,14)

Los calentamientos en cortos tiempos, el segundo retendrá el metal en el intervalo de sensibilización por gran tiempo lo cual propiciará la precipitación de carburos.

El control de calidad de AI austeníticos usados en aplicaciones que requieren soldadura se realiza de la siguiente manera:

- a) Empleando recocidos de solubilización después de la aplicación de soldadura; este recocido comúnmente es designado como "Quench-Annealing o Solution-Quenching."
- b) Bajando el contenido de carbón a niveles menores a 0.03% wt.
- c) Adicionando elementos que son fuertes formadores de carburos comúnmente llamados estabilizadores.

El primer método es un tratamiento térmico comercial que consiste en un calentamiento a 1100-1200°C seguido por temple en agua. El carburo de cromo es disuelto a esas temperaturas y se obtiene una aleación más homogénea. La mayoría de los aceros se proveen en esta condición y siempre que sea usada soldadura durante su fabricación se deberá aplicar dicho tratamiento. Aunque si bien, esto supone un problema costoso para grandes equipos, pues generalmente en la industria no se dispone de grandes hornos para el tratamiento térmico.

Es importante señalar que el temple o enfriamiento rápido desde la temperatura de solución es indispensable ya que si el enfriamiento es lento la estructura entera será susceptible a corrosión intergranular.

El acero inoxidable original 18-8 (18% wt cromo-8% wt níquel), contenía alrededor de 0.08% wt de carbón, pero este fue rápidamente

reducido a 0.02% wt porque existían serias fallas por Weld-Decay. -
Bajar el contenido de carbón a menos de 0.08% wt no fué posible has-
ta que la compañía " Union Carbide " desarrollo el proceso AOD en -
el que es posible quemar el carbón durante la fusión con un flujo -
de oxígeno. También fué desarrollado el ferrocromo bajo carbono, de
esta manera surgió el grado extra bajo carbón (C < 0.03% wt) el -
cual a pesar de presentar cierta desventaja en cuanto a su baja re-
sistencia mecánica, es el material que mejor resiste la corrosión -
intergranular.

1.2.8. ATAQUE DE LINEA DE CUCHILLO (KNIFELINE ATTACK).

Una forma de reducir el riesgo de corrosión intercrystalina es estabilizando el AI austenítico con titanio o niobio; como se mencionó anteriormente estos elementos tienen una mayor afinidad por el carbono que el cromo, de tal manera que cuando están presentes, se forman carburos de titanio o niobio preferencialmente y se suprime la formación de carburos de cromo, ya que los primeros poseen -- una energía libre de formación más negativa. Sin embargo, cuando -- aceros estabilizados (especialmente estabilizados con titanio) -- son soldados, los carburos son disueltos en una zona cercana a la -- soldadura debido a altas temperaturas presentes ahí. Un subsecuente calentamiento a la temperatura de sensibilización en conexión con -- un tratamiento térmico de relevo de tensiones o una pasada adicional de soldadura permitirá la precipitación de carburo de cromo. La cinética de precipitación de carburos de cromo a temperaturas por -- abajo de 800 °C es mucho más rápida que la de carburos de titanio, -- de tal forma que los carburos de cromo precipitados darán lugar a un tipo de corrosión intercrystalina conocida como "Knife line attack", llamada así porque ésta aparece en una estrecha zona muy próxima a la soldadura.

El ataque de línea de cuchillo (ALC) es similar al Weld-De -- cay en que ambos son producidos por soldadura y afectados por corrosión intergranular. Sin embargo, las mayores diferencias entre ambos son: a) El ALC ocurre en una estrecha banda del metal base inmediatamente adyacente a la soldadura, mientras que la falla Weld-De --

cay, se desarrolla a una distancia apreciable de la soldadura aunque también en una zona afectada térmicamente. b) El ALC ocurre en aceros estabilizados. c) La historia térmica del metal es diferente

El mecanismo propuesto por Holzworth (13) para explicar ALC establece que durante la operación de soldadura, el metal base en la interfase con el metal de la soldadura permanece a la temperatura de solubilización de carburos de titanio y niobio, es decir, por encima de 2250 °F. Esta área es enfriada rápidamente a través del intervalo de precipitación de dichos carburos y a temperatura ambiente, esta pequeña zona tendrá un alto contenido de carbono, y en solución sólida titanio y niobio. Si esta estrecha zona es recalentada entre 950 y 1450 °F la cinética de precipitación de carburos de cromo es mucho más rápida que la precipitación de carburos de Titanio o Niobio y tal zona quedará sensibilizada.

Para entender mejor lo anterior es necesario observar la tabla 1.1.2. de temperaturas e intervalos en los cuales unos y otros carburos pueden existir.

La sensibilización de la zona afectada puede ocurrir porque:

- a) El material soldado es sometido a un recocido de alivio de tensiones en el intervalo de sensibilización.
- b) Múltiples pasadas de soldadura pueden crear una placa gruesa y la zona susceptible potencialmente creada por una pasada puede ser sensibilizada por una pasada posterior.
- c) Una aplicación (puede ser en una pasada) puede dejar una placa gruesa, y la velocidad de enfriamiento a través del intervalo de sensibilización puede ser lo suficientemente -

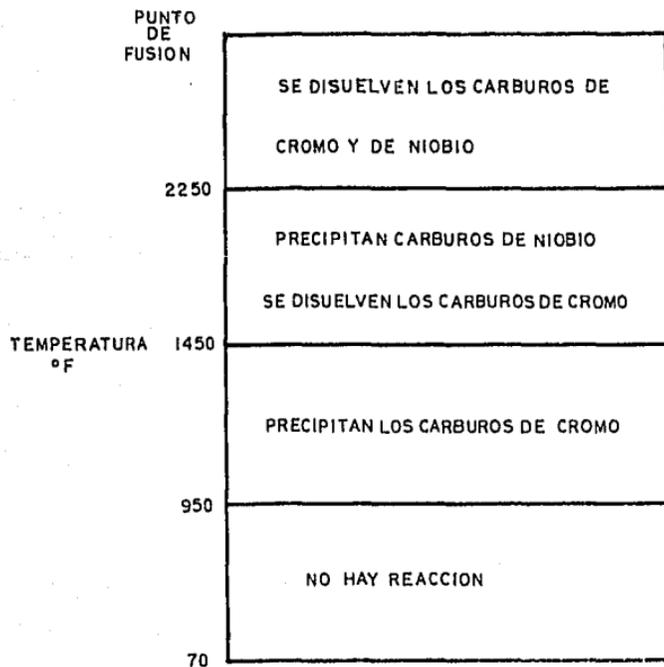


TABLA N°2 REACCIONES DE SOLUBILIZACION Y PRECIPITACION DE CARBUROS EN ACEROS AISI 304 Y 347 (13.5)

lenta para causar susceptibilidad.

La eliminación de este fenómeno en aceros AISI 321 y 347 versiones del tipo 304 estabilizados con titanio y niobio respectivamente, se realiza recalentando la parte soldada a una temperatura cercana a 1065 °C a la cual de acuerdo a la tabla , los carburos de cromo se disuelven y los carburos de titanio y niobio son precipitados. La velocidad de enfriamiento después de este tratamiento ya no es importante.

En este marco cabría esperar entonces el uso de aceros grado bajo carbono tal como el tipo 304 L cuyo comportamiento es superior en medios donde los aceros estabilizados exhiben ALC. Empero, se sabe que bajo prolongadas exposiciones a temperaturas entre 450-500 C los carburos de cromo precipitarán en aceros con bajo carbono, al igual que en sus grados comerciales con alto carbono; por lo que en ciertas aplicaciones resulta siempre conveniente usar aceros estabilizados, que además de su mayor resistencia mecánica, son preferibles a elevadas temperaturas que los grados bajo carbono. Sin embargo, los aceros bajo carbono pueden obtenerse con una resistencia mecánica comparable a la de aceros estabilizados por medio de una deformación moderada en frío o bien aleando el material con nitrógeno.

1.2.9. METODOS DE ENSAYO ASTM PARA MEDIR LA TENDENCIA A CORROSION INTERGRANULAR EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS.

Existen algunos ensayos diseñados especialmente para evaluar - la susceptibilidad a corrosión intergranular en AI austeníticos mediante la inmersión en ácidos.

Tales ensayos han sido estudiados y aplicados mucho antes que las técnicas electroquímicas fueran desarrolladas. Estos ensayos -- han permanecido en uso aún en la actualidad como determinantes en - el control de calidad en la mayoría de las industrias que utilizan aceros inoxidable, porque se ha comprobado extensivamente la veraci- dad de las pruebas con las experiencias del equipo de servicio.

Los ensayos estándar son listados en la tabla 1.1.3. Estos en- sayos son específicos para AI austeníticos, aunque ensayos estanda- rizados para AI ferríticos también son considerados por la ASTM.

El Ensayo Del Sulfato de Cobre-Acido Sulfurico (14.3.5.13)

Es la práctica ASTM A-262-E y es la técnica gravimétrica pionera en detectar susceptibilidad a la corrosión intergranular en AI - austenítico sensibilizados. En este ensayo la muestra es expuesta - en una solución en ebullición de 17.5% H_2SO_4 , 5.7% $CuSO_4$ durante 72 hrs y el deterioro es evaluado doblando el material a 180° y exami- nando en la superficie externa como la corrosión intergranular se - manifiesta. Si se observa una acentuada penetración intergranular o

si existen cambios en la resistividad eléctrica o en las propiedades tensiles.

Durante la exposición existe un contacto con el material con cobre metálico para aumentar la severidad del ataque. Las muestras son clasificadas como " aceptable o no aceptables ". a) Si se aprecian o no grietas en el material doblado, b) si la resistividad eléctrica del material disminuye mas de 1% y c) si la resistencia a la tensión de la muestra es reducida. Este ensayo solo es sensible a la susceptibilidad debido a Areas empobrecidas en cromo.

El ensayo Huey ASTM A-262-C (13,14,3,5)

Este ensayo es usado principalmente para checar si los materiales después de ciertos tratamientos térmicos, son susceptibles a corrosión intergranular. El ensayo consiste en la exposición de una muestra de acero de 20 a 30 cm² de área de ácido nítrico al 65% en ebullición (600 ml de solución), durante cinco periodos de 48 hrs

Un material sensibilizado exhibe altas velocidades de corrosión, en tanto que materiales con velocidades de corrosión tolerables tienen aproximadamente 18 mpy (por ejemplo un acero AISI 304 con recido de solución), y de 24 mpy para el tipo 304 L después de un calentamiento por una hora a 1250°F.

Streicher (13) propone un criterio para discernir si existe o no ataque intergranular: establece que si la velocidad de corrosión se incrementa en relación a la del periodo previo, el material es entonces susceptible.

Existen tres principales desventajas que han sido apuntadas por Henthorne (13) en relación a esta técnica. a) toma demasiado ---

tiempo efectuar el ensayo. b) el ataque intergranular es acelerado por presencia del ión cromo cuya concentración se refuerza durante cada periodo. c) el ensayo es sensible a la preparación de la superficie, la estructura de grano y el ataque de otras fases diferente a los carburos de cromo tal como sigma (σ) y carburos de titanio.

En resumen el ensayo del ácido nítrico es muy severo y revela susceptibilidad al ataque intergranular por tres causas: empobrecimiento cromo, carburos y la presencia de fase sigma (σ).

TABLA 1.1.3

ENSAYOS ESTANDAR PARA DETECTAR CORROSION INTERGRANULAR EN ACEROS
INOXIDABLES AUSTENITICOS (3)

NORMA ASTM	MEDIO	EXPOSICION	EVALUACION	ESPECIES ATACADAS
A262-A	10% Acido oxálico, ánodico, 1 A/cm ² , temperatura ambiente.	1.5 min	Tipo de ataque	Carburos varios
A262-B	50% H ₂ SO ₄ + 2.5% Fe ₂ (SO ₄) ₃ en ebullición	1 periodo de 120 hs	Pérdida de peso por unidad de Área	Áreas empobrecidas en cromo.
A262-C	65% HNO ₃ en ebullición	5 periodos de 48 hs. sol, fresca c/periodo	Promedio de pérdida de peso por unidad de Área	Áreas empobrecidas en cromo, sigma y carburos
A262-D	10% HNO ₃ + 3% HF 70°C	2 periodos de 2 hs.	Pérdida de peso por unidad de Área	Áreas empobrecidas en cromo en aceros con Mo.
A262-E	15.7% H ₂ SO ₄ + 5.7% CuSO ₄ , contacto con Cu en ebullición	1 periodo de 24 hs.	Apariencia - después del doblado.	Áreas empobrecidas en cromo

Ensayo ASTM A-262-B (13,14,3,5)

Consiste en la exposición de la muestra durante un periodo de 120 hrs. en una solución de ácido sulfúrico-sulfato férrico (50% wt $H_2SO_4 + 2.5\% \text{ wt } Fe_2(SO_4)_3$) y es comparable en severidad al ensayo Huey sobre el cual tiene unas desventajas, por ejemplo: el tiempo de exposición es más corto; el ensayo es selectivo para el tipo de fase sigma (σ) que atacará; no ataca a la fase formada en los tipos AISI - 316 L y 317 L por tratamientos de sensibilización (conocida como sigma submicroscópica). La acumulación de los productos de corrosión no acelera la velocidad de corrosión. Sin embargo el ataque atribuido a la fase sigma submicroscópica sí puede ocurrir en los grados estabilizados tipo 321 y 347 lo cual representa una desventaja. Del método cabe mencionar que la técnica determina la velocidad de corrosión por pérdidas de peso.

Ensayo del Ácido Oxálico (13,14,3,5)

Fue desarrollado por Streicher y es la práctica ASTM A-262-A. Es un procedimiento rápido, usado para evaluar cualitativamente el grado de sensibilización. Consiste en un ataque electrolítico de una muestra pulida a espejo en una solución a temperatura ambiente de 100 gr de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ disueltos en 900 ml de agua destilada usando $1A/cm^2$ durante 1.5 min, en un sistema en el cual la muestra es el ánodo y como cátodo puede utilizarse un electrodo de platino o de acero inoxidable. Las muestras son examinadas a 250X o 500X y --

Las estructuras son clasificadas como STEP (libre de carburos de cromo), DITCH (totalmente sensibilizada) y DUAL (medianamente sensibilizado). Si la estructura es DUAL o STEP el material es aceptable; si una estructura DITCH se obtiene deberán efectuarse otros ensayos estándar para detectar susceptibilidad a la corrosión intergranular debido a que no es posible cuantificar la magnitud del ataque.

Cowan y Tedmon (13) establecen que en la estructura DITCH los carburos de cromo deben disolverse durante el ensayo, al menos en órdenes de magnitud similares a la matriz al potencial de la solución.

La estructura STEP es debida a las diferentes velocidades de disolución de la matriz por orientaciones cristalográficas también diferentes.

La estructura DUAL se observa cuando los carburos de cromo están presentes pero no de manera continua. Es decir, no forman un continuo alrededor del grano.

La técnica sólo es válida para materiales que sensibilizan como resultado de la precipitación de carburos de cromo. La gran ventaja de este ensayo es que es muy rápido y se puede discernir fácilmente sobre la calidad del material. Algunas desventajas que presenta este ensayo son: a) no muestra susceptibilidad al ataque intergranular debido a la presencia de fase sigma (σ). b) Los RI ferríticos no pueden ser ensayados por este método porque la presencia de carburos de cromo no implica necesariamente que existan límites de provistos de cromo.

Ensayo ASTM A-262-D (13,3,5,14)

Fue desarrollado por Warren (13) para diferenciar los efectos de un empobrecimiento de cromo y fase sigma (σ) en AI AISI 316 y 317 y sus grados bajo carbón sobre la susceptibilidad a corrosión intergranular. La solución de ensayo (10% wt HNO₃ y 3% wt HF a 70°C durante 2 periodos de 2 hs.) no ataca la fase sigma (σ). Sin embargo, como la velocidad de corrosión en esta solución es muy grande es necesario hacer comparaciones cuidadosas entre las pérdidas de peso del material sensibilizado y el material no sensibilizado. Si la relación de velocidades de corrosión en un material sensibilizado y otro que fue tratado para producir una estructura STEP es menor que 1.5, entonces el acero es aceptable. Si bien es cierto que la fase sigma (σ) no es considerada peligrosa para suponer corrosión en la mayoría de los medios, en el caso de AI conteniendo molibdeno este ensayo es necesario para evaluar la susceptibilidad.

La evaluación de la magnitud de susceptibilidad a corrosión intergranular por medio de las técnicas estandarizadas por la ASTM implican necesariamente de un tiempo relativamente prolongado y a excepción de ASTM A-262-A de una muestra destructiva.

En todos los casos no se cuentan con datos totalmente cuantitativos que nos permitan discernir con cierta facilidad el grado de sensibilización del material y por lo tanto no es posible dar un diagnóstico definitivo acerca de la magnitud del ataque. Es por eso que se plantea la necesidad de contar con un método que nos permita obtener datos verdaderamente confiables.

En recientes años se han publicado dos técnicas potenciodinámicas para cuantificar el problema desde el punto de vista electroquímico; ambos métodos son cuantitativos, no destructivos y es factible aplicarlos en la industria, es decir, en el mismo equipo de proceso. Tales técnicas se describirán en detalle en el siguiente capítulo.

CAPITULO II.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1. METODOLOGIA.

Para cuantificar la magnitud de la tendencia a la corrosión intergranular de las probetas en estudio es necesario llevar a cabo una secuencia ordenada desde la preparación de las probetas hasta el -- montaje del sistema de medición.

En la fig. 2.1.1 se presenta el diagrama de flujo de la metodología.

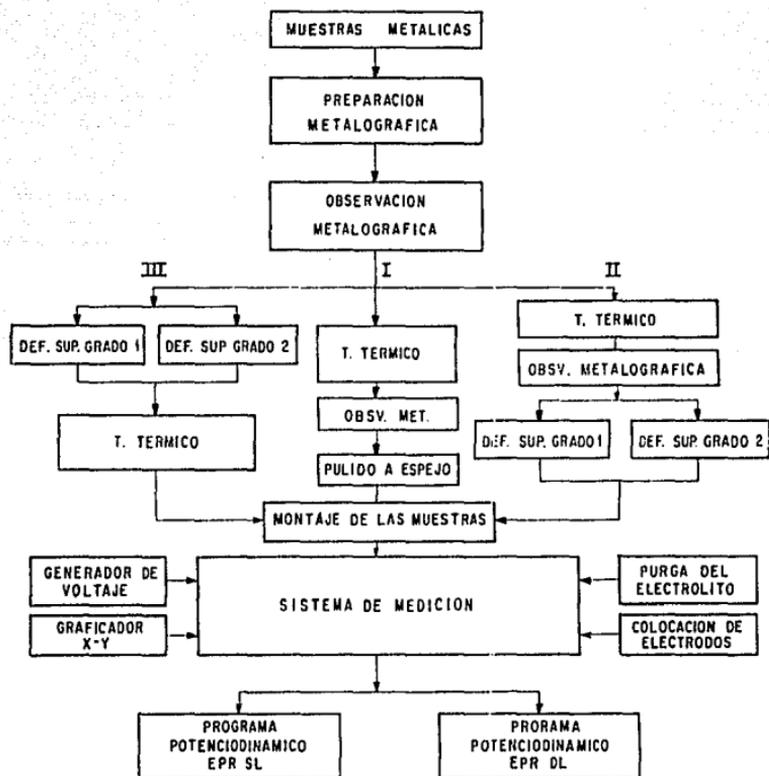
A continuación se describe ésta, etapa por etapa, y además se incluyen los parámetros de trabajo.

MUESTRA METALICAS: se cortan probetas de acero inoxidable AISI 304, de aproximadamente 1/2" espesor X 1/2" diámetro. El corte de las muestras se realizó en una máquina cortadora CM-10 marca LECO utilizando un disco abrasivo. Las muestras son marcadas con números de identificación.

METALOGRAFIA: Para conocer la microestructura de cada material en las diferentes etapas es necesario efectuar en cada una de las muestras la siguiente preparación:

- a).- Lijado: Se realiza en la desbastadora marca BUEHLER LTD. con una serie de lijas de papel de carburo de silicio números 240, 320, 400 y 600 sucesivamente y empleando agua como lubricante.
- b).- Pulido: Se lleva a cabo en la pulidora VARI/POL VP-50 a una velocidad de 250 rpm., utilizando abrasivo de óxido -

FIG. 2.1.1. DIAGRAMA DE FLUJO DE LA METODOLOGIA



de aluminio de 0,05 y 0.5 micrómetros de tamaño de partícula; las probetas son pulidas a espejo.

c).- Lavado: Las probetas se lavan con jabón neutro, después con alcohol y por último se desengrasan con acetona.

ATAQUE: Para revelar la microestructura se utiliza un ataque electrolítico; se usa con solución de ácido oxálico al 10% como reactivo de ataque y un circuito DC (corriente directa) de un aparato MICROMET-ETCHER MARCA BUEHLER, en el cual el ánodo es la probeta metálica y como cátodo se utiliza en este caso una placa de acero inoxidable (electrodo). Entre ambos electrodos existe una distancia aproximada de 1" ; los carburos son revelados con tiempos cortos de exposición (segundos), y la estructura general se observa después de un minuto. Se usan aproximadamente de 3 a 3.5 volts.

OBSERVACION METALOGRAFICA: La observación metalográfica se realiza en un microscopio óptico marca OLYMPUS. Dicha observación es de gran importancia pues nos permite obtener una caracterización completa del material después de cuantificar el tamaño de grano, grado de deformación mecánica (si es que la hay) y otras características microestructurales, con lo cual además de diseñar los tratamientos térmicos adecuados para provocar intencionalmente el fenómeno de sensibilización, se tiene un registro de micrografías acerca del comportamiento del material después de cada etapa. Asimismo, nos provee datos cualitativos acerca de la susceptibilidad a la corrosión intergranular al clasificar las estructuras de acuerdo a la práctica ASTM A 262-A.

TRATAMIENTOS TERMICOS: Se utilizó un horno pequeño de resistencia tipo 1500 marca THERMOLYNE equipado con termopar de cromel aluminio. En todos los tratamientos térmicos de sensibilización se eligió una misma temperatura intermedia en el intervalo de sensibilización (760 °C) y un mismo medio de enfriamiento (horno) para condicionar la cinética de precipitación de carburos únicamente a la composición química del material y al tiempo de permanencia a esa temperatura. En cuanto al medio de enfriamiento, se comprobó mediante -- ensayos adicionales que el enfriamiento más adecuado para obtener precipitación de carburos es un enfriamiento en el horno, en el cual al abatimiento de la temperatura ocurre aproximadamente a 65 °C/h. Esta velocidad de enfriamiento se mantiene hasta los 500 °C, temperatura a la cual dejan de ser insolubles los carburos de cromo.

Para materiales solubilizados se aplica el tratamiento térmico designado comercialmente como "Solution-Quenching", el cual consiste en un recocido de solución o solubilización a una temperatura mínima de 1100 °C por una hora seguido de temple en agua.

PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO: En la secuencia No.I (ver diagrama de flujo) después de corroborar con metalografía las microestructuras resultantes de los tratamientos térmicos aplicados a las muestras, éstas son pulidas a espejo, empleando la misma metodología -- que la utilizada en la preparación metalográfica; después de lo cual son montadas y perforadas para la siguiente etapa.

La secuencia No.II sólo difiere de la secuencia No.I en que -- las probetas no se utilizan durante los ensayos de corrosión con la superficie pulida a espejo, por lo contrario, son deformadas mecánicamente.

ca y superficialmente. La deformación mecánica superficial se obtiene aplicando sobre una superficie determinada y a presión constante, un flujo de microesferas de vidrio de tamaño promedio de 300 micrómetros en un equipo VACU BLAST modelo 8050.E para limpieza de piezas.

Distintas combinaciones de tiempo de aplicación y presión de flujo de microesferas de vidrio nos permiten obtener el grado de deformación deseado. En nuestro caso, se empleó una presión constante de 85 pounds/in² y un tiempo de aplicación de 30 segundos y un minuto respectivamente para conseguir dos grados de deformación clasificados en este estudio como Grado 1 y Grado 2.

En la secuencia No.III las probetas metálicas al igual que la secuencia No.II son deformadas superficialmente antes de las evaluaciones electroquímicas, las cuales en éste procedimiento se llevan a cabo después de someter los materiales a tratamientos térmicos de sensibilización, en otras palabras, las probetas metálicas son deformadas superficialmente y sensibilizadas, posteriormente son montadas y perforadas para hacer el contacto eléctrico con lo cual se procede a la siguiente etapa.

MONTAJE: Las probetas metálicas se acoplan con baquelita en una prensa para montar con el objeto de manejar con mayor facilidad las probetas así como para proporcionar una sola área de contacto para las determinaciones de los ensayos electroquímicos de corrosión.

PERFORADO: Para las determinaciones de las técnicas empleadas en este estudio se necesita tener un contacto eléctrico con el electrodo de trabajo, por lo cual se taladra en cada una de las probetas ya montadas un orificio de $3/32"$. Esta perforación después es machueleada a $1/8"$ para permitir la entrada de una varilla roscada al mismo diámetro.

SISTEMA DE MEDICION: El equipo que se describe en la metodología de las subsecuentes etapas constituye en conjunto el sistema de medición.

- a) Purga del electrolito de trabajo: La solución de trabajo es deaerada con un flujo constante de gas nitrógeno, burbujeando la solución durante 30 minutos antes del ensayo.
- b) Colocación del electrodo de trabajo: La probeta montada se sujeta con la varilla roscada, se introduce en la solución de trabajo (la cual ha sido previamente deaerada y preparada justo antes del ensayo) con la superficie libre orientada frente a el electrodo auxiliar y con el electrodo de referencia muy cercano, tal como se presenta en la fig 2.1.2. Todos los electrodos son fijados con tapones de goma y un burbujeo tenue de nitrógeno es mantenido durante el transcurso del ensayo.
- c) Colocación de las terminales en el circuito: después de montar todos los electrodos se procede a conectar las terminales X-Y desde el potencióstato a un graficador tipo 3036 -- marca YEWE. Una línea reproduce la señal de potencial direc-

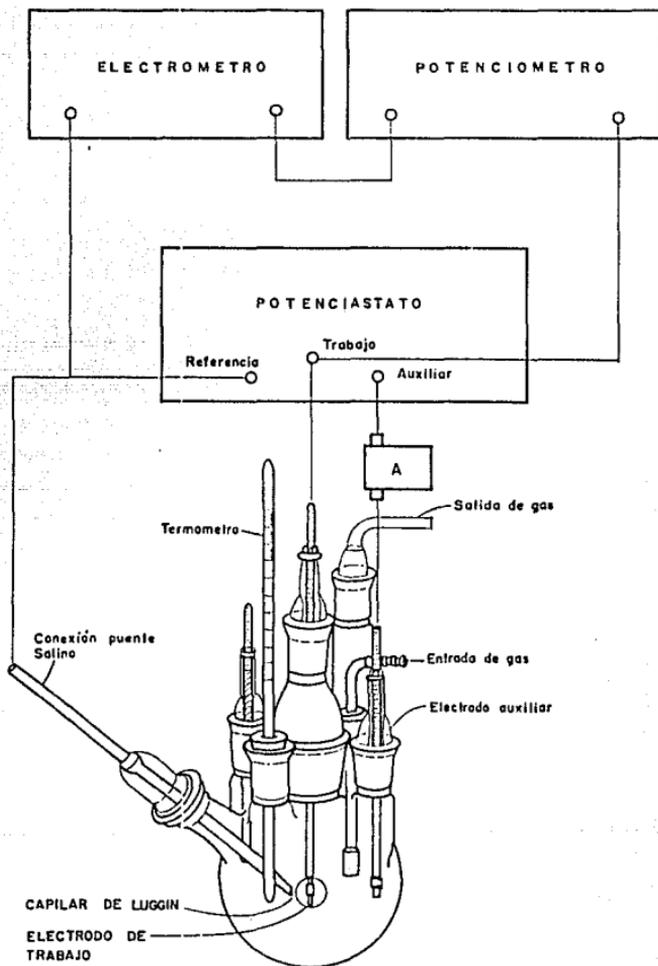


Fig. 2.1.2. Diagrama esquemático de una celda de polarización.

tamente en el graficador y la señal de corriente se grafica con una equivalencia de potencial que después es convertida a fracciones de Ampere dependiendo de las escalas usadas en cada ensayo particular.

- d) Programa de tiempo: En un generador lineal de barrido de - voltaje marca Chemical Electronics tipo linear sweep unit, se establece la velocidad de barrido, seleccionando en la - perilla de reloj el tiempo en el cual se han de generar los milivolts indicados en la técnica de estudio. Una terminal de salida de voltaje es conectada en el potencióstato para tal fin. Una vez efectuado todo lo anterior se ensayan las técnicas potenciodinámicas de estudio en cada una de las - probetas previamente preparadas de acuerdo a las secuencias de ensayo y específicamente en su condición superficial particular.

Los estudios de corrosión son realizados en un Potencióstato/ Galvanostato marca PRINCETON APPLIED RESEARCH modelo 173. El material de estudio se somete a un proceso electrolítico controlado a voluntad, básicamente aplicando un potencial que se hace variar con el tiempo de acuerdo con un programa prefijado (técnica potenciodinámica). La variable que se mide como reacción del sistema es la - intensidad de corriente, a partir de esta magnitud eléctrica es posible sacar conclusiones sobre el comportamiento del material frente a determinado electrolito agresivo.

En esta técnica se trabaja con tres electrodos: electrodo de - trabajo (T), electrodo auxiliar (A) electrodo de referencia (R); el

electr6do sujeto a estudio es el electr6do de trabajo (T) y el proceso electrol6tico tiene lugar entre T y R (ver fig 2.1.3.) no interviene el electr6do de referencia (R). Se controlan las diferencias de potencial entre T y R mediante el potencioestado el cual es un aparato electr6nico que mantiene el potencial constante y adem6s tiene una velocidad de respuesta suficientemente r6pida gracias a un servomecanismo (Sm) que actua sobre la unidad de control de potencial (Uc) para provocar una correcci6n en las condiciones de electr6lisis y obtener la misma diferencia de potencial. En la fig. 2.1.3. se presenta en forma esquem6tica la forma de operar de un -- potencioestado.

El potencial deseado se fija mediante el circuito potenciom6trico (4). El potencial impuesto var6a linealmente con el tiempo dentro de un intervalo prefijado y a una velocidad as6 mismo seleccionada. Esto es logrado al acoplar el potencioestado a un aparato - programador de potenciales (generador lineal de barrido de voltaje).

El potencioestado tiene una entrada E, de alta impedancia, que al detectar una diferencia entre el potencial 1 y 2 y el fijado en el circuito 4, env6a una corriente entre 1 y 3 tal que compense dicha diferencia.

La corriente medida en el instrumento 6 es igual a la que circula por la probeta y se usa en este caso particular para calcular los parametros de susceptibilidad a la corrosi6n intergranular.

Las caracter6sticas t6cnicas de un potencioestado fundamental - mente son:

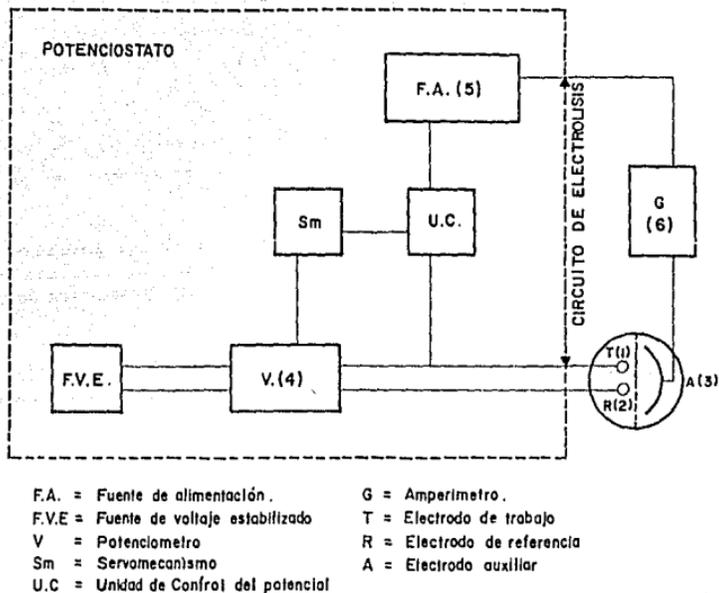


Fig. 2.1.3. Esquema de un potenciostato.

- a) Señal de compensación: Un valor mínimo ΔE necesario para hacer actuar el servomecanismo y la unidad de control. Este valor normalmente es inferior a 1 mv.
- b) Tiempo de respuesta: Es el tiempo necesario para que se restablezcan las condiciones de equilibrio ($\Delta V = 0$), en los potencióstatos de laboratorio este tiempo es del orden de unos microsegundos.
- c) Potencia: Cada aparato tiene especificados los valores máximos de la intensidad utilizables para diferentes tensiones de salida. Por encima de dichos valores el aparato va sobrecargado y deja de controlar el potencial, los potencióstatos de laboratorio pueden soportar cargas del orden de 25 a 100 w.

2.2. TECNICAS DE ESTUDIO.

INTRODUCCION.

Ninguna técnica electroquímica para cuantificar el ataque intergranular ha sido estandarizada aun por la ASTM. No obstante recientemente se han publicado en la literatura técnica algunos ensayos electroquímicos para estudiar la susceptibilidad al ataque intergranular.

En principio, el argumento más convincente en utilizar tales técnicas, es que la corrosión intergranular ocurre bajo un control anódico pues el ataque está determinado por la disponibilidad de si tios anódicos a el limite de grano. Además, se ha observado en estudios de polarización anódica que algunos parámetros son afectados - particularmente por la sensibilización. Entre ellos la corriente de pasivación y principalmente la zona de transición Activo-Pasivo.(3)

Lo anterior ha sido objeto de estudio de muchos investigadores de entre los cuales destacan Clark, Romero y Danko (3). Las principales aportaciones de estos autores se enfocan principalmente a - la posibilidad de usar el Area de la curva de transición Activo-Pasivo para conocer el grado de sensibilización de aceros inoxidables.

Mas tarde, Laconve (13) estudiando el fenómeno potencioestáticamente encontro que no obstante que el potencial de ataque se encuentra en la región activa (determinada por polarización anódica en la dirección activo a pasivo), una histéresis se presenta en la curva de polarización anódica cuando ésta es determinada en la di -

rección noble a activo, tal que los interiores de los granos con -- contenido alto de cromo permanecen pasivos, mientras que los límites de grano bajos en contenido de cromo se corroen activamente. Bajo este principio se fundamentan las técnicas electroquímicas más recientes para medir la susceptibilidad a la corrosión intergranular; tales técnicas serán descritas a continuación:

I. ELECTROQUIMICA DE REACTIVACION POTENCIOCINETICA, METODO SL.

Este método fué desarrollado originalmente por Novak, Prazak y otros autores. El método consiste en desarrollar curvas potenciodinámicas obtenidas de una muestra polarizada, por control del barrido de potencial desde la región pasiva a la activa (reactivación) en un electrolito específico. Así, la superficie ensayada es sumergida en una solución deaerada (con un flujo de gas inerte) de -- $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M KSCN}$ a 25°C , sin agitación y utilizando una solución fresca para cada ensayo. La muestra, 2 contra electrodos y un electrodo de calomel son conectados a un potencióstato. Se determina el potencial de corrosión, después la muestra es pasivada mediante una polarización en la dirección anódica. Luego de permanecer 2 minutos en $+200 \text{ mv}$ vs electrodo estándar de Calomel, el potencial es regresado a una velocidad constante de 6 v/hr (100 mv/min). Durante la reactivación, el flujo de corriente es medido y debido a que el potencial es abatido a una velocidad constante, el Área bajo la curva E vs $\log i$ es proporcional a la cantidad de carga eléctrica Q (ampere x seg) que pasa a través de la superficie expuesta a

la solución.

En la figura 2.1.4. se presenta esquemáticamente una curva típica de este ensayo.

Durante el proceso de reactivación la capa pasiva sobre las -- áreas empobrecidas en cromo se disuelven más rápidamente que las no sensibilizadas. Como resultado, una gran corriente de corrosión es generada en el acero inoxidable sensibilizado y entonces un gran bucle o " loop " es observado en la curva E vs log i.

En materiales no sensibilizados la capa pasiva permanece intacta y el tamaño del " loop " y además Q son pequeños. Pa, es el parámetro que nos permite evaluar la magnitud de sensibilización y se obtiene de la siguiente ecuación, la cual ajusta los valores al tamaño de grano del material (materiales de grano pequeño poseerán - mayor superficie de límite de grano).

$$Pa = Q / GBA$$

donde Q = Carga eléctrica generada durante la corriente de reactivación.

Pa = Índice de susceptibilidad a la corrosión intergranular

GBA = Área del borde de grano.

GBA = $As [5.09544 E-03 \exp (0.34696 X)]$.

As = Área de la muestra expuesta al electrolito.

X = Es el tamaño de grano ASTM visto a 100 x..

En la derivación de la ecuación acerca del Área del límite de grano se asume que el ancho del ataque sobre materiales sensibiliza

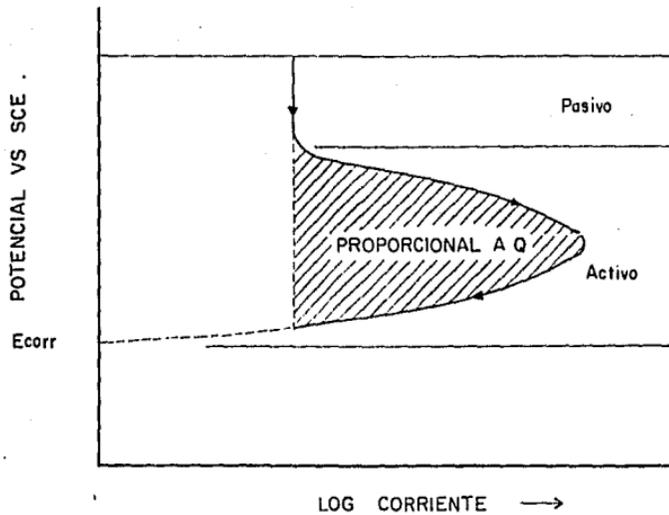


Fig. 2.1.4. Diagrama esquemático del método electroquímico de Reactivación potenciocinética. (EPR SL).

dos es siempre $2 (5 E-08)$ cm (17) y que el ataque es distribuido uniformemente sobre el Área entera del límite de grano.

El valor de $2 (5 E-08)$ cm está basado en medidas del ancho del ataque intergranular en aleaciones base níquel.

Este tratamiento de los datos nos permite comparaciones directas normalizadas de diferentes materiales tratados térmicamente, -- los cuales exhiben diferentes valores de Q (carga eléctrica).

El límite superior del ensayo EPR SL es la corriente asociada con la activación completa del límite de grano. Cuando esta condición es alcanzada el ensayo no será sensible a altos grados de empobrecimiento de cromo. El límite inferior es establecido por la sensibilidad del circuito electrónico para detectar el flujo de corriente a través de la muestra.

El método EPR SL provee una medida adecuada de sensibilización en el intervalo en el cual los ensayos con Ácidos hirviendo (ASTM A-262-B y ASTM A-262-C) no tienen capacidad de detección. Este es el intervalo de estructuras STEP y DUAL de acuerdo al ataque del -- Ácido oxálico lo cual es de verdadero interés primario para la industria. Sin embargo, el ensayo se ve afectado considerablemente por la presencia de inclusiones no metálicas en los materiales lo que incrementa el valor de Pa y obliga necesariamente a corroborar con metalografía (ASTM A-262-A) si un valor alto de Pa es debido a -- una estructura DUAL o bien es causado por la presencia de precipitados e inclusiones no metálicas.

II. ELECTROQUIMICA DE REACTIVACION POTENCIOCINETICA, METODO DL.

Akashi (18) desarrolló una nueva forma de evaluar la magnitud de sensibilización con el mismo procedimiento utilizado para el método de reactivación SL. El barrido de reactivación desde un potencial en el intervalo pasivo es precedido por una polarización anódica desde el potencial de corrosión hasta un valor prefijado dentro del intervalo pasivo. Como resultado, 2 " loops " son generados, un " loop " anódico y un " loop " de reactivación. La magnitud de sensibilización se cuantifica a través de una relación de la máxima corriente generada en los dos " loops " y es expresada de la siguiente forma: $I_r:I_a$. La principal ventaja de EPR DL es que no necesariamente hay que pulir la superficie que va a ser ensayada a un acabado con abrasivo de micras, tal como en EPR SL; pulir con lija del No. 100 es todo lo que se necesita para obtener buenos resultados.

Otra ventaja sobre EPR SL es que las inclusiones no metálicas no afectan significativamente los valores de $I_r:I_a$, y es menos sensible a variaciones en la velocidad de barrido y a la concentración del activador KSCN.

El electrodo de trabajo es sumergido en el mismo electrolito - utilizado en EPR SL (0.01 M KSCN + 0.5 M H_2SO_4) por dos minutos - para determinar el potencial de corrosión. La muestra es entonces - polarizada anódicamente a +300 mv vs SCE a una velocidad de 6V/hr. Tan pronto como este potencial es alcanzado la dirección de barrido es invertida y el potencial es abatido a la misma velocidad hasta -

el potencial de corrosión. La máxima corriente de cada " loop " es medida: Ia para el gran " loop " e Ir para el pequeño " loop " generados durante la reactivación. Al parecer la magnitud de la corriente anódica es independiente del grado de sensibilización. El tamaño del pico de corriente de reactivación varía significativamente con el grado de sensibilización y usualmente es muy pequeño.

Cabe esperar que los valores de Ir obtenidos en EPR DL y EPR - SL sean similares porque el tiempo de pasivación de dos minutos a - el potencial inicial de +200mv vs SCE en el EPR SL es equivalente a el tiempo durante el barrido a la velocidad de 6v/hr desde +200 mv hasta +300 mv vs SCE.

El diagrama esquemático de EPR DL (fig. 2.1.5.) muestra que Ia e Ir ocurren al mismo potencial. Esto es solo verdadero en la -- práctica cuando el potencial es ajustado para la caída de voltaje - causado por la resistencia ohmica de la celda (10). Sin la compensación de caída ohmica las curvas mostrarán una diferencia aproximada de 100 mv entre los potenciales de los tipos de corriente. No -- obstante, dicha caída ohmica solo afecta el potencial más no la relación de corrientes.

Como la corriente de límites de grano sensibilizado es generada solamente durante la reactivación, la normalización para el tamaño de grano para EPR DL se realiza al dividir Ir por GBA.

La ecuación general es la siguiente:

$$\frac{I_r}{GBA} = \frac{I_r}{As [5.09544 E-03 \exp (0.34696 X)]}$$

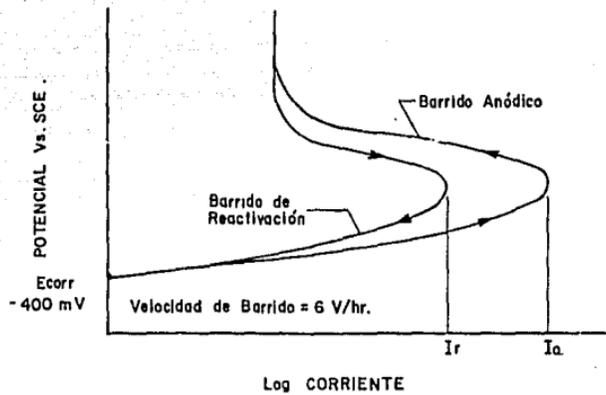


Fig. 2.1.5. Diagrama esquemático del ensayo EPR DL.

Donde A_s es el Área de la superficie de la muestra expuesta a la solución y X es el tamaño de grano ASTM visto a magnificación de 100 aumentos.

La normalización completa de la relación de corrientes es:

$$\frac{I_r \times A_s}{I_a \times GBA} = \frac{I_r}{I_a [5.09544 E-03 \exp (0.34696 X)]}$$

Sin embargo, la relación de corrientes debe ser ajustada para el tamaño de grano solamente para comparaciones precisas de materiales los cuales tienen medios o severos grados de sensibilización. - Para mediciones de relativamente pequeños grados de sensibilización tal como es requerido en el campo, la normalización de corrientes - no es esencial. La reproducibilidad de EPR DL es excelente cuando - las condiciones son mantenidas a una velocidad de barrido de 100 mv por minuto, si el control de la temperatura es constante en ± 1 °C en el intervalo de 25 a 40 °C, y la composición de la solución no - cambia de 0.5 M H_2SO_4 + 0.01 M KSCN.

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos y se ilustra además el efecto de cada una de las variables involucradas. Dentro de este marco se discutirán los mecanismos y efectos de cada una de ellas en la cinética de corrosión de los materiales ensayados.

CARACTERIZACION DE LA ALEACION

Se utiliza un acero inoxidable austenítico AISI tipo 304, el cual fué analizado cuantitativamente (análisis químico) por medio de la técnica de espectrometría de emisión óptica, con la colaboración del equipo móvil de la división de sustitución de importaciones de I.M.P.

En la tabla 3.1.1 se presenta el análisis químico obtenido así como el valor de dureza del material.

La metalografía de este material revela granos equiaxiales de austenita y el tamaño de grano fue visto a magnificación de 100X de acuerdo a la práctica ASTM E-112.

TABLA 3.1.1.
CARACTERIZACION DE AI AISI 304.

MATERIAL AISI	DUREZA Rb	TAMANO DE GRANO ASTM
304	84	7

TABLA 3.1.1.
ANALIS QUIMICO

ELEMENTO	PORCENTAJE EN PESO
	AISI 304
C	0.04
Mn	1.44
Si	0.64
S	0.006
Cr	19.00
Ni	8.64
Mo	0.11
V	0.02

El azufre fué analizado al infrarojo, usando un analizador LE CD modelo CS144.

La composición química del material se encuentra dentro del intervalo establecido por las normas SAE-AISI, aunque cabe mencionar que el contenido de carbón es muy bajo. La dureza se midió con un probador de campo (durímetro) marca Equotip y el resultado promedio es presentado en la misma tabla. Este número de dureza es compatible con el reportado en la literatura (normas ASME) para este acero en la condición de recocido.

El tamaño de grano austenítico se evaluó comparativamente en un microscopio óptico utilizando un ocular graduado con los tamaños de grano ASTM.

Con todo lo anterior se certificó que el material utilizado es el adecuado y además se cuenta con una caracterización completa de el mismo.

TRATAMIENTOS TERMICOS

En la secuencia No.1 después de caracterizar el acero se aplican los tratamientos térmicos de sensibilización. Estos se resumen en la tabla 3.1.2., se incluyen los tamaños de grano ASTM determinados antes y después de los tratamientos térmicos y además se presenta la clasificación ASTM A262-A de las microestructuras resultantes

De estos resultados pueden hacerse algunas observaciones, por ejemplo: el material con microestructura DUAL presenta cadenas interrumpidas de carburos al límite de grano y aunque no se hizo un estudio preciso sobre la morfología de los carburos puede establecerse que estos presentan una morfología irregular, lo cual fué observado cualitativamente con el microscopio óptico.

A medida que se incrementa el tiempo de permanencia a la temperatura de sensibilización, el resultado del tratamiento térmico es una precipitación más intensa, lo que origina a su vez un engrosamiento en el ancho del ataque. En esta tabla se muestra el efecto del crecimiento de grano para el material AISI 304 que permanece a la temperatura de sensibilización por un tiempo de 5 horas o más, así como para el material tratado a altas temperaturas (tratamiento de solución).

TABLA 3.1.2 RESULTADOS DE LOS T. TERMICOS APLICADOS
EN LAS SECUENCIAS DE ENSAYO I y II

* EN LA SECUENCIA II LA METALOGRAFIA SE REALIZO RETIRANDO LA SUPERFICIE DEFORMADA DESPUES DE EFECTUAR LOS ENSAYOS ELECTROQUIMICOS DE CORROSION.

MATERIAL		TRATAMIENTO TERMICO			ATAQUE ELECTROLITICO			CARACTERISTICAS MICROESTRUCTURALES DEL MATERIAL SENSIBILIZADO *			
ACERO AISI	TAMANO DE GRANO ASTM	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (Hr.)	MEDIU DE ENFRIAMIENTO	TIEMPO DE EXPOSICION (MIN.)	VOLIJE DE (V)	AMPERAJE DE (A)	CLASIFICACION ASTM A262 - A	TAMANO DE GRANO ASTM	ZONAS DONDE PRECIPITAN LOS CARBUROS	OBSERVACIONES
304	7	LLEGADA	—	—	1.5	3.0	0.32	STEP	7	—	NO HAY CARBUROS PRECIPITADOS. (500 X)
304	7	1100'	1.0	TEMPLE EN AGUA	1.5	3.0	0.32	STEP	4	—	CRECIMIENTO DE GRANO
304	7	760	0.5	HORNO	1.5	3.0	0.32	DUAL	7	LIMITE DE GRANO	CADENAS INTERRUMPIDAS
304	7	760	1.0	HORNO	1.5	3.0	0.32	DUAL	7	LIMITE DE GRANO	CADENAS INTERRUMPIDAS
304	7	760	1.5	HORNO	1.5	3.0	0.32	DUAL-DITCH	7	LIMITE DE GRANO	UNA RED CASI CONTINUA DE CARBUROS
304	7	760	2.0	HORNO	1.5	3.0	0.32	DUAL-DITCH	7	LIMITE DE GRANO	UNA RED CASI CONTINUA DE CARBUROS
304	7	760	5.0	HORNO	1.5	3.0	0.32	DITCH	6	LIMITE DE GRANO	ENGROSAMIENTO DEL ATAQUE Y CRECIMIENTO DE GRANO

El material de partida con estructura STEP presenta pequeñas impurezas y algunas partículas insolubles en la matriz. Sin embargo, aunque la cantidad presente no es significativamente apreciable, es muy probable que tales partículas si tengan algún efecto en los ensayos de corrosión puesto que son sitios activos dentro de la matriz metálica. En todos las probetas sensibilizadas, los carburos precipitan al límite de grano. Esto es corroborado unicamente con ayuda del microscopio óptico.

En las siguientes fotomicrografías se presentan las microestructuras típicas de un material AISI 304 STEP, DUAL y DITCH.

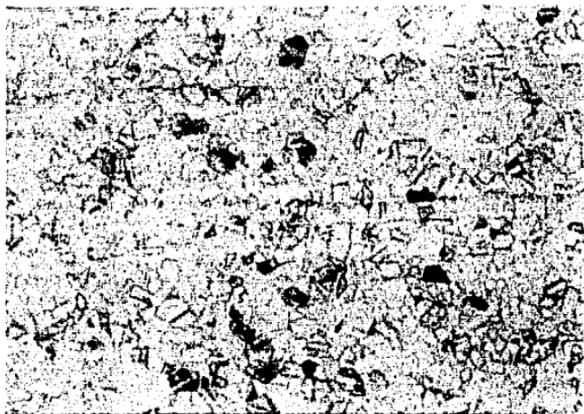


Fig. 3.1.1. Microestructura STEP del acero AISI 304 de llegada. Ataque electrolítico con $H_2C_2O_4$. (100X).

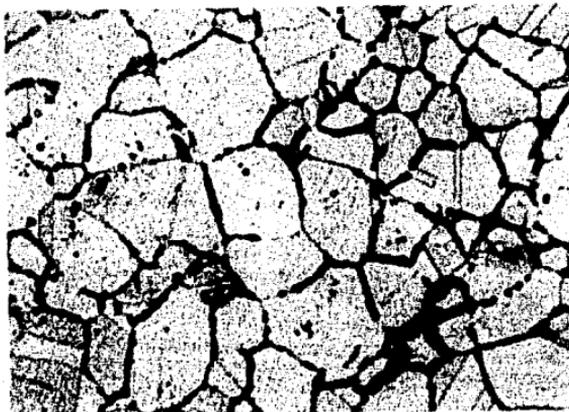


Fig. 3.1.2. Microestructura DUAL del AI AISI 304 calentado a 760 °C durante 0.5 hrs. Ataque electrolítico con $H_2C_2O_4$. (200X).

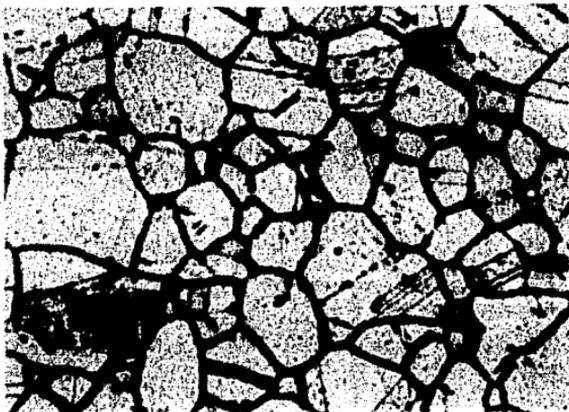


Fig. 3.1.3. Microestructura DITCH del AI AISI 304 calentado a 760 °C durante 5 hrs. Ataque electrolítico con $H_2C_2O_4$. (200X).

Puesto que la metodología de la secuencia No.II es la misma -- que la secuencia No.I a excepción de la condición superficial, el cuadro de resultados de la tabla 3.1.2. puede ser empleado para cualquier análisis en ambos casos.

Por otra parte los resultados de los tratamientos térmicos aplicados a el material en el procedimiento de ensayo establecido en la secuencia No.II se presenta en la tabla 3.1.3.

TABLA 3.1.3 RESULTADOS DE LOS T. TERMICOS APLICADOS EN LA SECUENCIA DE ENSAYO III

LA METALOGRAFIA SE REALIZO RETRANDO LA SUPERFICIE DEFORMADA DESPUES DE EFECTUAR LOS ENSAYOS ELECTROQUIMICOS DE CORROSION.

MATERIAL		TRATAMIENTO TERMICO			ATAQUE ELECTROLITICO			CARACTERISTICAS MICROESTRUCTURALES DEL MATERIAL SENSIBILIZADO [®]			
ACERO AISI	TAMAÑO DE GRANO ASTM	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (Hr.)	TIPO DE EQUIPAMIENTO	TIEMPO DE EXPOSICION (MIN.)	VOLTAJE DE (V)	AMPERAJE DE (A)	CLASIFICACION ASTM A262 - A	TAMAÑO DE GRANO ASTM	ZONAS BONDAS PRECIPITADAS	OBSERVACIONES
304	7	760	0.5	HORNO	1.5	3.3	0.31	DITCH	7	LIMITE DE GRANO	CADENAS SIN INTERRUPTOR
304	7	760	2.0	HORNO	1.5	3.3	0.31	DITCH	7	LIMITE DE GRANO	CADENAS SIN INTERRUPTOR
304	7	760	0.5	HORNO	1.5	3.3	0.31	DITCH	7	LIMITE DE GRANO	TAMBIEN ALCANZA CADENAS PRECIPITADAS EN LAS ZONAS DE DEFORMACION
304	7	760	2.0	HORNO	1.5	3.3	0.31	DITCH	7	LIMITE DE GRANO	CADENAS SIN INTERRUPTOR

DEFORMACION MECANICA SUPERFICIAL.

Con el tratamiento de deformación mecánica superficial, el material ha fluido plásticamente en algunas fracciones de milímetro, esto es, solo capas atómicas superficiales han sido penetradas. La estructura microscópica de este modo particular de deformación mecánica superficial se presenta en la fig. 3.1.4.

Se debe aclarar que en las probetas con deformación mecánica - las microestructuras fueron reveladas una vez realizados los ensayos electroquímicos de corrosión y después de retirar la superficie deformada, esto es, realizando la preparación metalográfica convencional. No obstante haber desbastado las probetas para eliminar la capa de material fluido, la presencia de líneas de deslizamiento y en algunos casos de bandas de deformación hace evidente la magnitud del tratamiento de deformación mecánica. En la siguiente serie de fotomicrografías se muestra la apariencia de la matriz metálica de

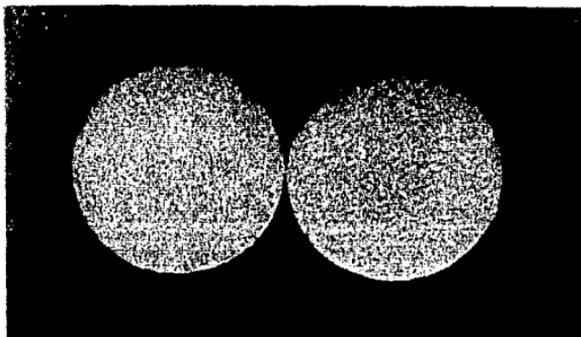


Fig. 3.1.4. Aspecto de la de formación mecánica superficial con microesfera de vidrio en AISI 304. A la izquierda (grado 2) 5X

La aleación. Solo se presentan en aquellas microestructuras en las que es posible observar las características y diferencias más importantes.

Todas las microestructuras que se presentan, corresponden a aleaciones ensayadas mediante la secuencia No II. (sensibilización previa al tratamiento de deformación).

Así de acuerdo a la fig. 3.1.4. la deformación más severa (grado No. 2) crea una superficie más burda, de tal manera que pequeñas cavidades son formadas en el material. Por el contrario, con la deformación correspondiente al grado 1 la superficie presenta una apariencia " azucarada " similar a la de papel abrasivo de carburo de silicio del No. 600. Aquí muy poco material ha fluído debido al corto tiempo de exposición al flujo de microesfera de vidrio.

Conforme aumenta la severidad de la deformación superficial, - las fronteras de grano de las capas más externas son interrumpidas y aparecen bandas de material fluído lo que podría significar tener una mayor superficie activa.



Fig. 3.1.5. Aspecto de la microestructura del AI AISI 304 sensibilizado 0.5 hrs a 760 °C y deformado superficialmente (grado 1) Ataque electrolitico con $H_2C_2O_4$. 500X. (*)



Fig. 3.1.6. Aspecto de la microestructura del AI AISI 304 sensibilizado 5 hrs. a 760 °C y deformado superficialmente (grado 1). Ataque electrolitico con $H_2C_2O_4$. 500X (*)

(*) Las microestructuras se observaron una vez realizados los ensayos electroquímicos de corrosión y después de retirar la superficie deformada.

Las microestructuras resultantes de Los tratamientos térmicos utilizados en la secuencia de ensayo No. III son estructuras que -- presentan una incrementada Área deformada debido principalmente a -- líneas de deslizamiento.

A continuación se presentan algunas fotomicrografías de estas estructuras.

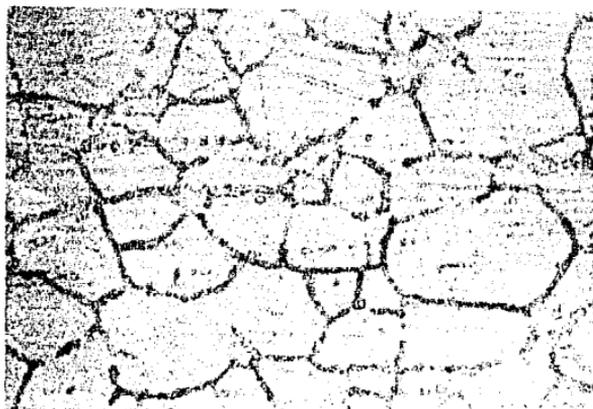


Fig 3.1.7 Microestructura DITCH del Al RISI 304 sensibilizado 0.5 - hrs. a 760 °C después de deformar mecánicamente y superficialmente al material (grado 2).

Ataque electrolítico con $H_2C_2O_4$. 500X (*)

(*) Las microestructuras se observaron una vez realizados los ensayos electroquímicos de corrosión y después de retirar la superficie deformada.

Se puede apreciar en esta última serie de fotografías que la precipitación de carburos ocurre además del límite de grano en las líneas de maclado (fig. 3.1.6 .) y deslizamiento e incluso en las bandas de deformación (fig. 3.1.7 .) que permanecen en el material aún después de la preparación metalográfica.

EVALUACIONES ELECTROQUIMICAS.

Se efectuarón corridas potenciodinámicas EPR SL y EPR DL para cada una de las probetas en los siguientes tres acabados superficiales:

- 1.- Condición superficial pulido a espejo, para cotejar la reproducibilidad de las técnicas.
- 2.- Condición superficial ligeramente deformada grado 1 (espesor de la capa deformada = 3.0 E-03 in.).
- 3.- Condición superficial con deformación más severa grado 2 (espesor de la capa def. = 6.0 E-03 in.).

Para cuantificar la susceptibilidad al ataque intergranular, - esto es, evaluar los parámetros P_a e I_r ; I_a , es necesario en primer término graficar en papel semilogarítmico las curvas potenciodinámicas de activación y reactivación obtenidas primeramente en escala aritmética en el graficador X-Y en cada ensayo particular. Una vez obtenidas las curvas en papel semilogarítmico se evalúa el área bajo la curva de reactivación utilizando una relación área/peso en -- gramos de papel. Este es un factor que se utiliza para conocer la carga Q asociada con la activación del límite de grano sensibilizado. Se debe mencionar que estos cálculos no se realizarían si se hubiese contado en el laboratorio con un instrumento integrador de corriente (coulumbímetro), el cual nos cuantificaría instantáneamente la corriente que pasa a través del electrodo de trabajo.

A continuación se ejemplificará el procedimiento empleado en -

La evaluación de los parámetros indicadores de susceptibilidad a la corrosión intergranular.

Para evaluar " Pa " en primer termino se calcula el área bajo la curva recortando cuidadosamente el " loop " de reactivación previamente trazado en papel albanene compacto. Este recorte es pesado en una balanza analítica de alta resolución con capacidad para detectar diezmilésimas de gramo. El valor en gramos es traducido a cm^2 utilizando como factor de conversión el peso en gramos de 1 cm^2 .

Este número es directamente proporcional a la carga Q que pasa a través de la superficie de la probeta en turno. El valor es ajustado de acuerdo con la escala empleada en la señal de corriente del potencióstato. Este dato no puede ser empleado directamente pues de acuerdo a la técnica se propone normalizar al tamaño de grano del material; por lo que adicionalmente se evalua el factor " GBA ", el cual es función del área del electrodo además del tamaño de grano.

$$\text{GBA} = \text{As} [5.09544 \text{ E-}03 \exp (0.34696 \text{ X })]$$

Una vez conocidos tanto " Q " como " GBA " se calcula " Pa " de la siguiente ecuación:

$$\text{Pa} = \text{Q} / \text{GBA}$$

Por ejemplo para el caso de AI AISI 304 sensibilizado 0.5 hrs. a 760°C (fig 3.1.10) ensayado para investigar la reproducibilidad de las técnicas y para conocer el valor de referencia de Pa e Ir; Ia, antes de cuantificar el efecto de la deformación mecánica superficial se tienen los siguientes resultados:

Peso en gramos del Área bajo la curva de reactivación = 0.07 gr.
Factor de conversión = $1 \text{ cm}^2 / 0.008 \text{ gr.}$
Área en $\text{cm}^2 = 8.750 \text{ cm}^2$.
Factor de ajuste de la escala de corriente = 7.5 mC/cm^2 .
Carga Q en Coulombs = 65.625 mC

Por otra parte

Tamaño de grano ASTM = 7
Área del electrodo de trabajo = 0.897 cm^2 .

Así se tiene

$\text{GBA} = 0.897 \text{ cm}^2 [5.0954 \text{ E-03 exp } (0.34696 \times 7)]$
 $\text{GBA} = 0.05185 \text{ cm}^2$.

Lo que finalmente nos permite conocer el valor de " Pa ".

$\text{Pa} = Q / \text{GBA} = 0.085625 \text{ C} / 0.05185 \text{ cm}^2$.
 $\text{Pa} = 1.265 \text{ C} / \text{cm}^2$.

El segundo parametro de evaluación es el de la relación de corrientes y consiste en realizar un cociente: el valor de la corriente máxima de reactivación entre el valor de la corriente máxima de activación. Algunas veces es conveniente normalizar también esta relación al tamaño de grano, pero realmente no es indispensable a menos que se realicen estudios comparativos demasiados precisos entre una misma aleación.

En la siguiente tabla se presentan los valores estandar para - los parametros de susceptibilidad al ataque intergranular en aceros

inoxidables austeníticos con estructuras STEP, DUAL, y DITCH. Estos valores comúnmente tienen ligeras variaciones de un autor a otro pero los presentados aquí son los más aceptados. (18)

TABLA 3.1.4

ESTRUCTURA	INTERVALO (Pa)	INTERVALO (Ir/Ia)
STEP	< 0.1	0.0001 a 0.001
DUAL	0.1 a 5.0	0.001 a 0.05
DITCH	5.0 a 20	0.05 a 0.3
DITCH		
SATURADO	> 20.0	> 0.3

Para el mismo acero con el que se ejemplificó la obtención de Pa, se tiene que la relación de corrientes es:

$$I_{Act.} = 34 \text{ mA}$$

$$I_{React.} = 1.15 \text{ mA}$$

por lo tanto I_r/I_a es = 0.0338, este valor, de acuerdo a la tabla - corresponde a una estructura DUAL lo mismo que su equivalente en Pa. Efectivamente este material presenta una microestructura DUAL la -- cual fué corroborada por examinación al microscopio.

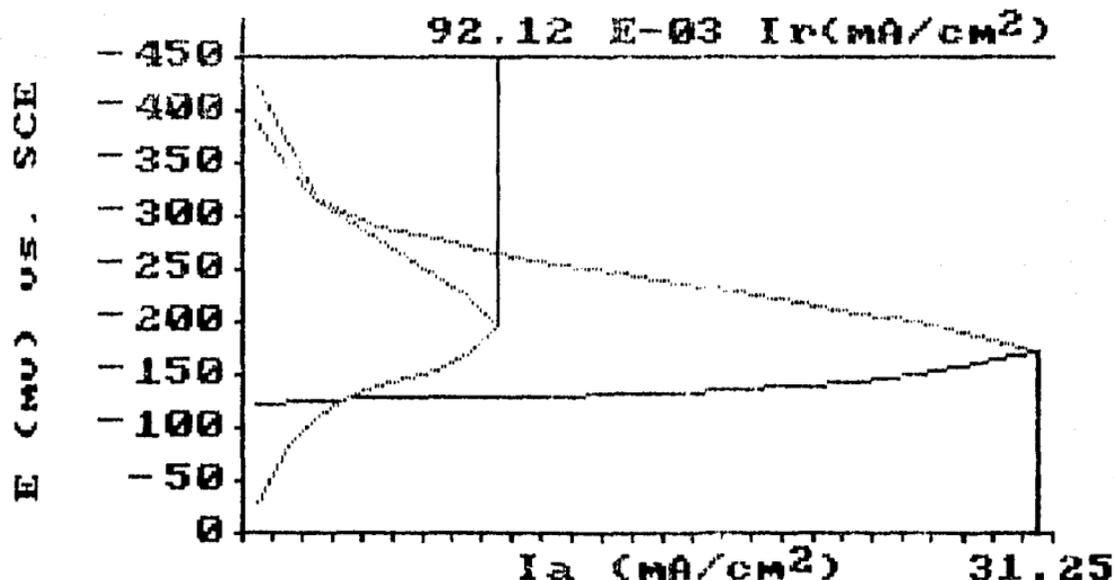
Empleando el mismo seguimiento para todos los cálculos, finalmente en la tabla 3.1.5. y 3.1.6. se presentan los valores obtenidos únicamente del parámetro I_r/I_a , para las secuencias de ensayo -

I, II y III en los acabados superficiales ya mencionados.

Los valores de la condición superficial pulido a espejo corresponden a la secuencia No. I, mientras que los valores de los grados 1 y 2 de deformación mecánica pertenecen a su vez a las secuencias No. II y III.

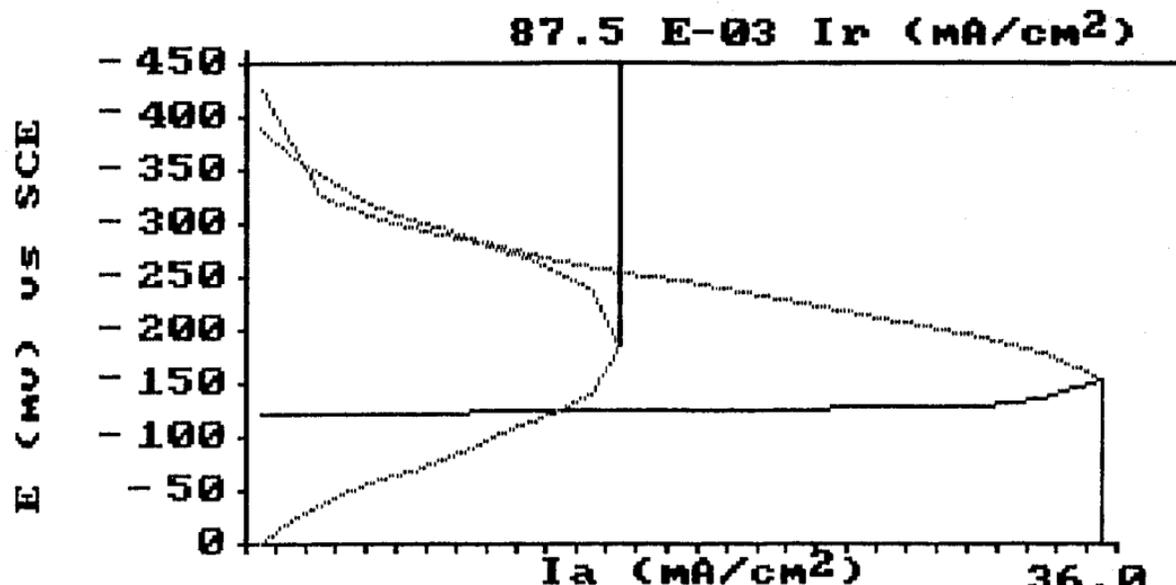
Antes de realizar los comentarios sobre los resultados presentados en las tablas 3.1.5 y 3.1.6. es conveniente identificar las gráficas de las corridas potenciodinámicas más representativas para referir las variaciones en el índice de susceptibilidad a la corrosión intergranular I_r/I_a . Dentro de estas gráficas se incluye la -- utilizada para ejemplificar la secuencia de la obtención de ambos -- parámetros.

FIG. 3.1.8



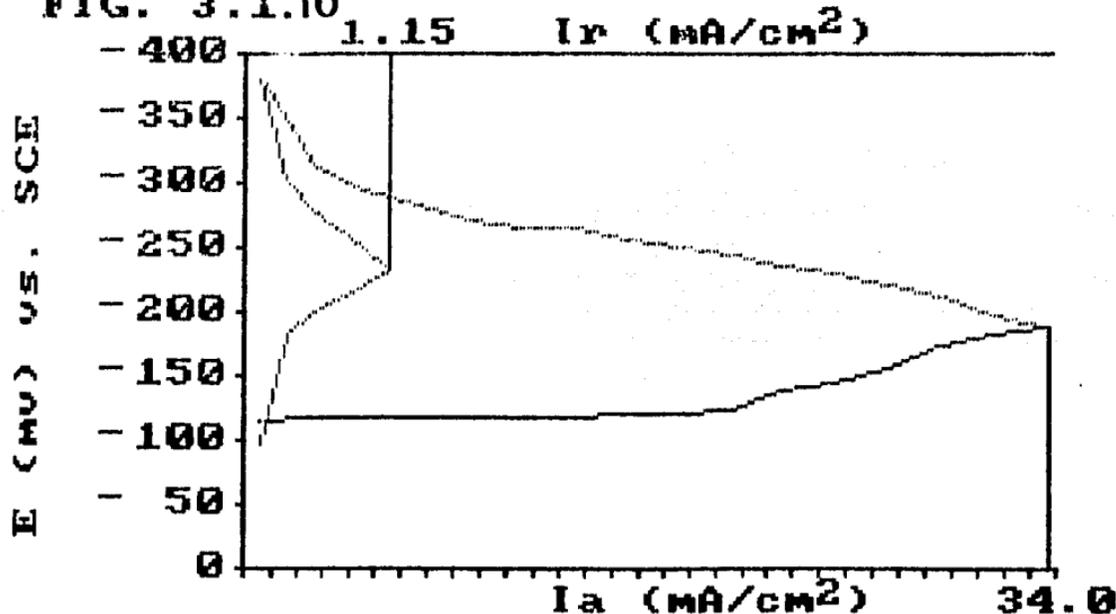
CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304
 SOLUBILIZADO 1 Hr A 1100 C
 (REPRODUCIBILIDAD)

FIG. 3.1.9



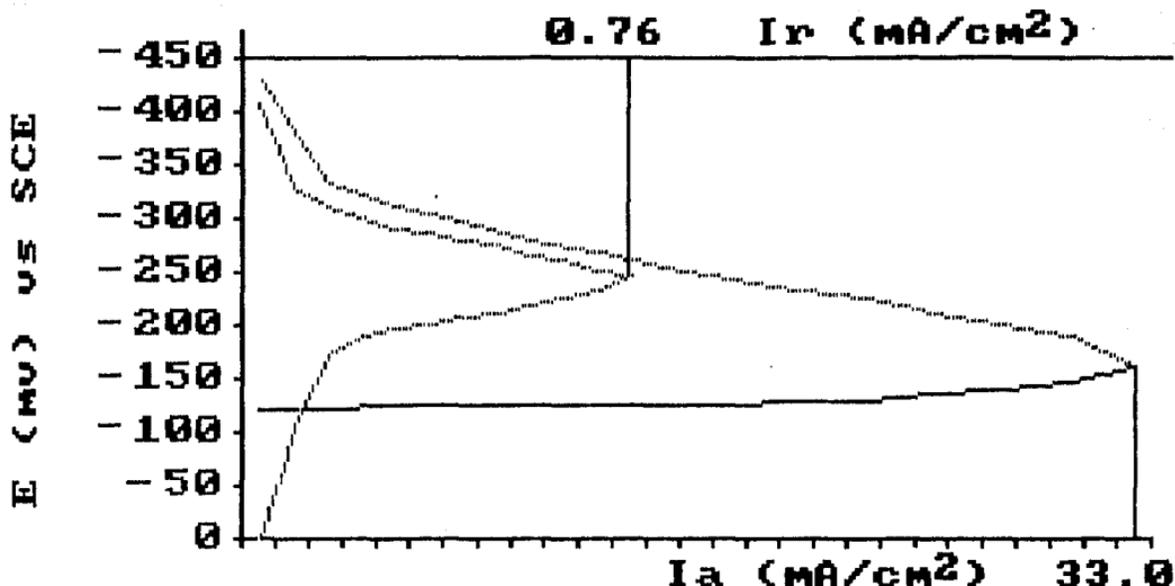
CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304 SOLU-
BILIZADO 1 Hr. A 1100 C Y DEFORMADO
SUPERFICIALMENTE (GRADO 1).

FIG. 3.1.10



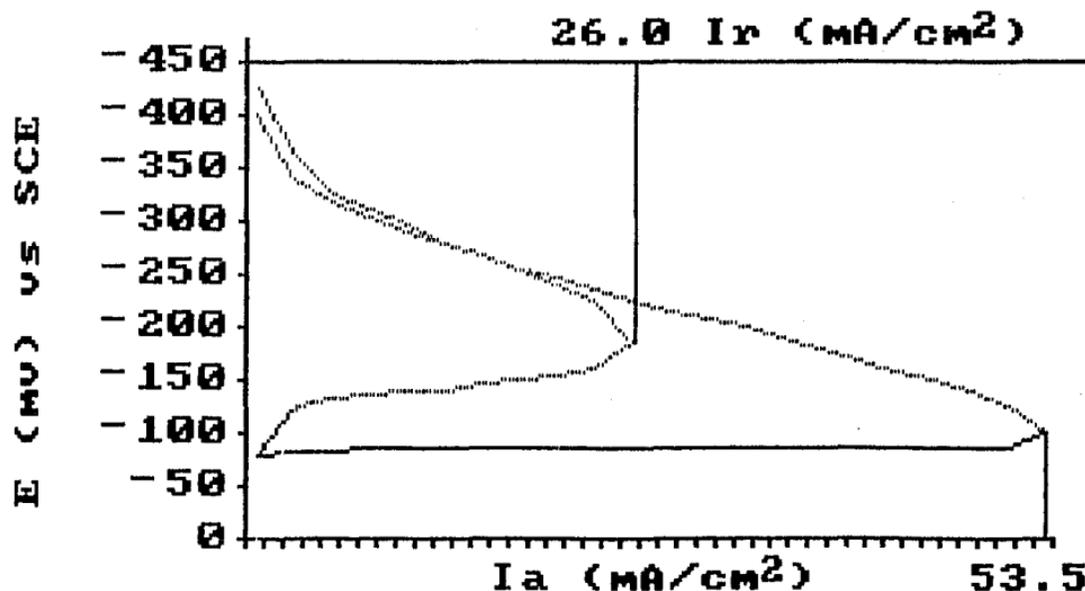
CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304
 SENSIBILIZADO 0.5 Hr. A 760 C
 (REPRODUCIBILIDAD)

FIG. 3.1.11



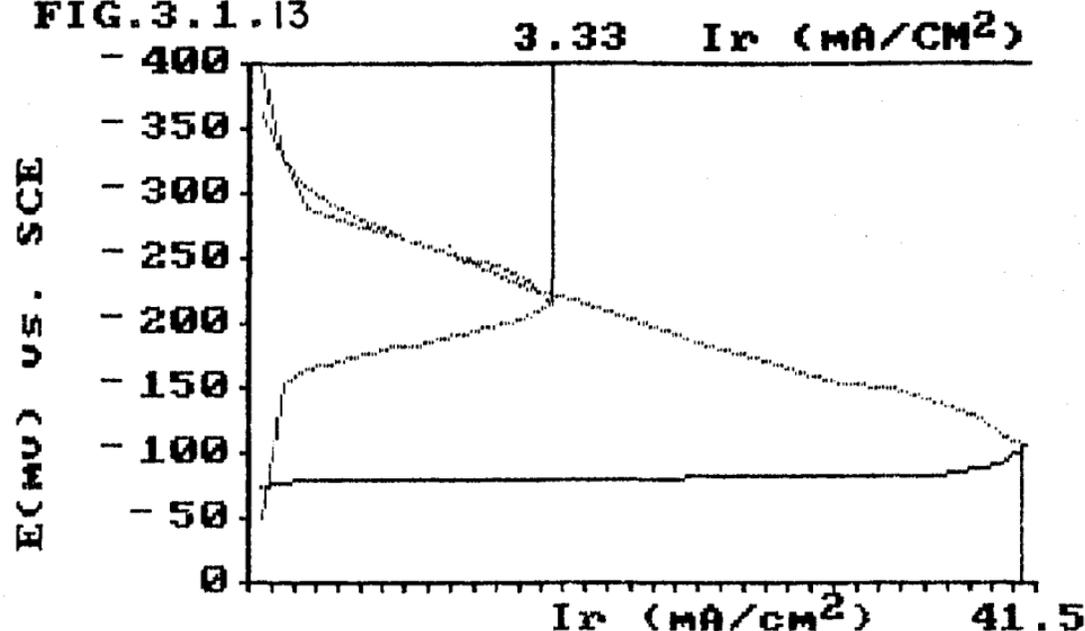
CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304 SENSI-
BILIZADO 0.5 Hr. A 760 C Y DEFORMADO
SUPERFICIALMENTE (GRADO 1).

FIG. 3.1.12



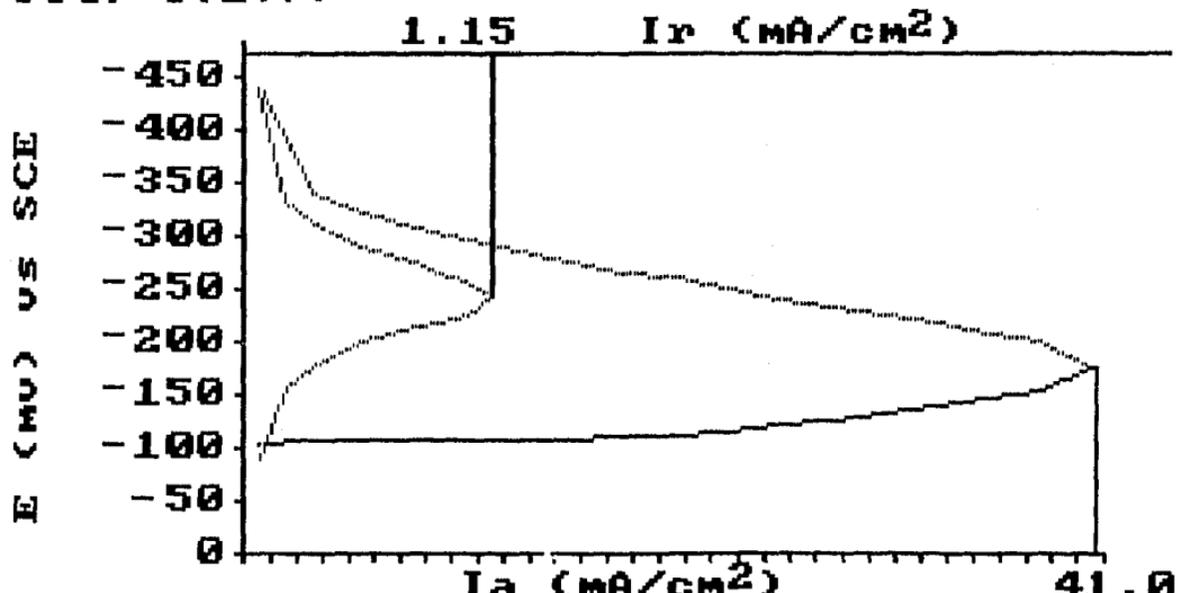
CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304 DEFORMADO SUPERFICIALMENTE (GRADO 1) Y SENSIBILIZADO 0.5 Hr. A 760 C.

FIG. 3.1.13



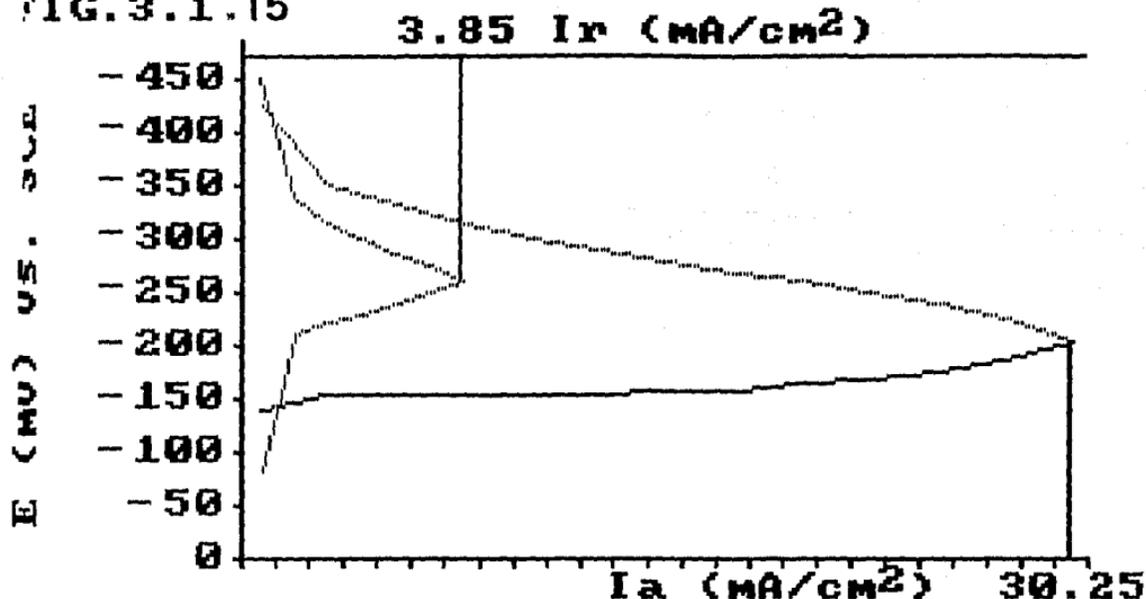
CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304 SENSI-
BILIZADO 1Hr. A 760 C (REPRODUCIBILIDAD)

FIG. 3.1.14



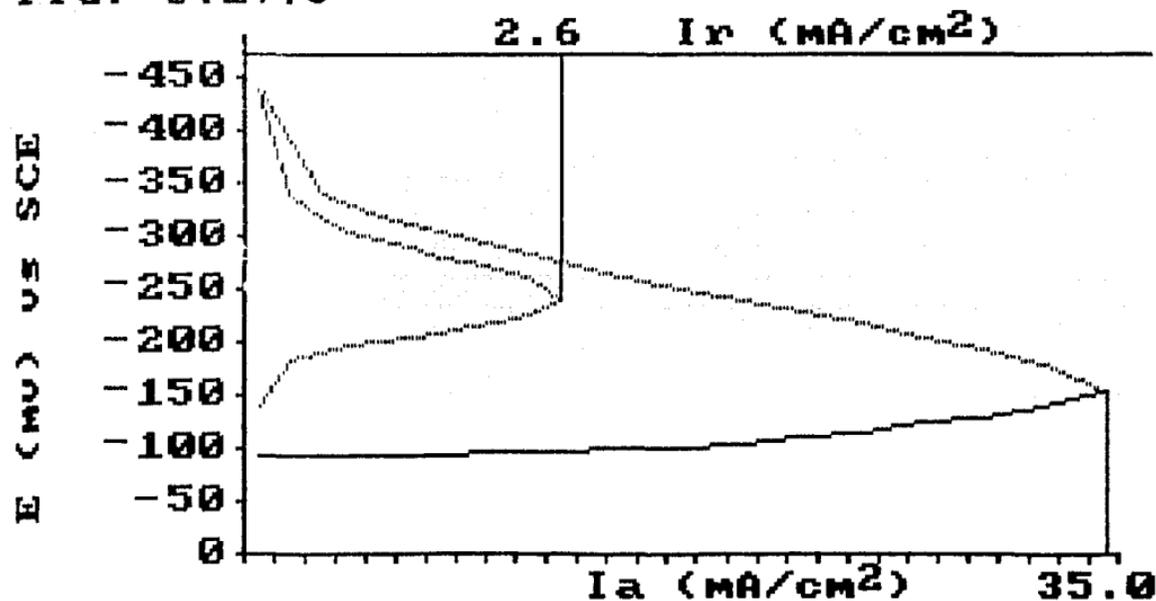
CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304 SENSIBILIZADO 1 Hr. A 760 C Y DEFORMADO SUPERFICIALMENTE (GRADO 1).

FIG. 3.1.15



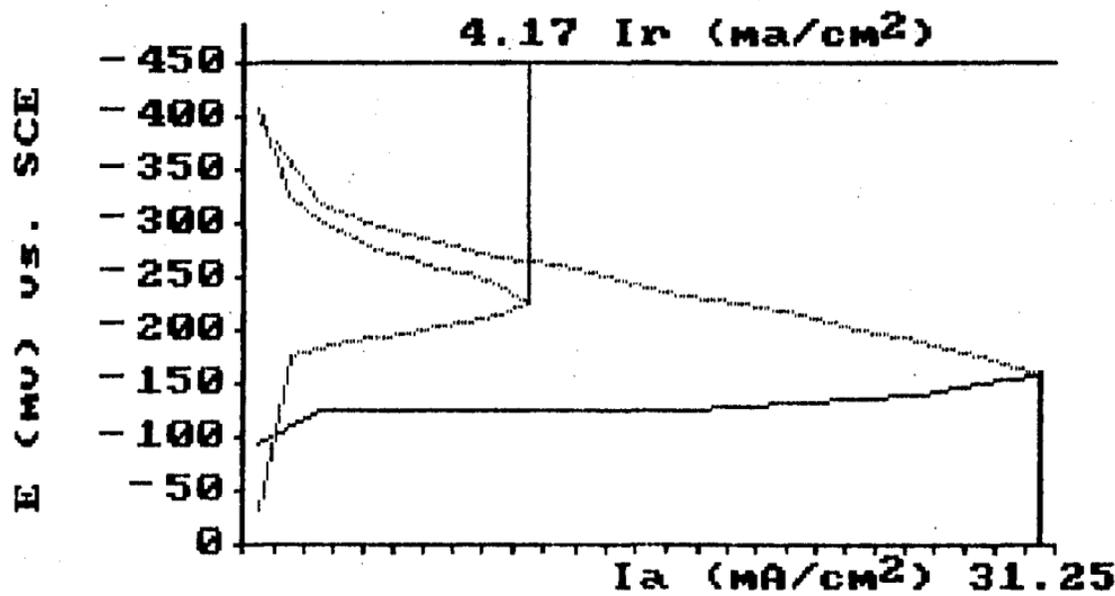
**CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304
SENSIBILIZADO 1.5 Hr A 760 C
(REPRODUCIBILIDAD)**

FIG. 3.1.16



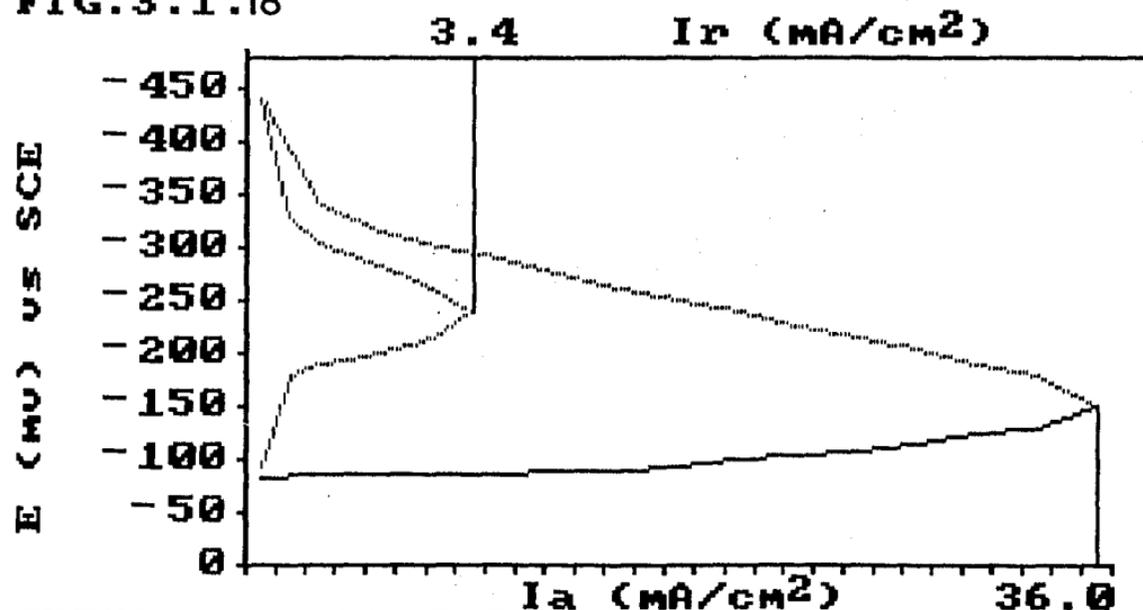
CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304 SENSIBILIZADO 1.5 Hr. A 760 C Y DEFORMADO SUPERFICIALMENTE (GRADO 1).

FIG. 3.1.17



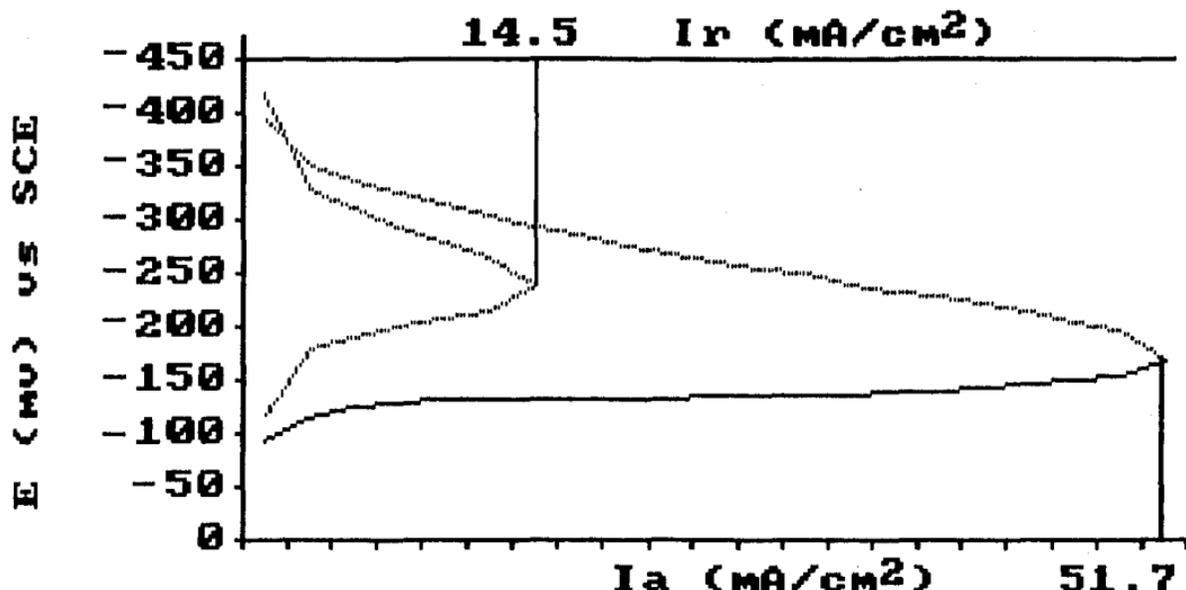
CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304 SENSI-
BILIZADO 2hr A 760 C (REPRODUCIBILIDAD)

FIG. 3.1.18



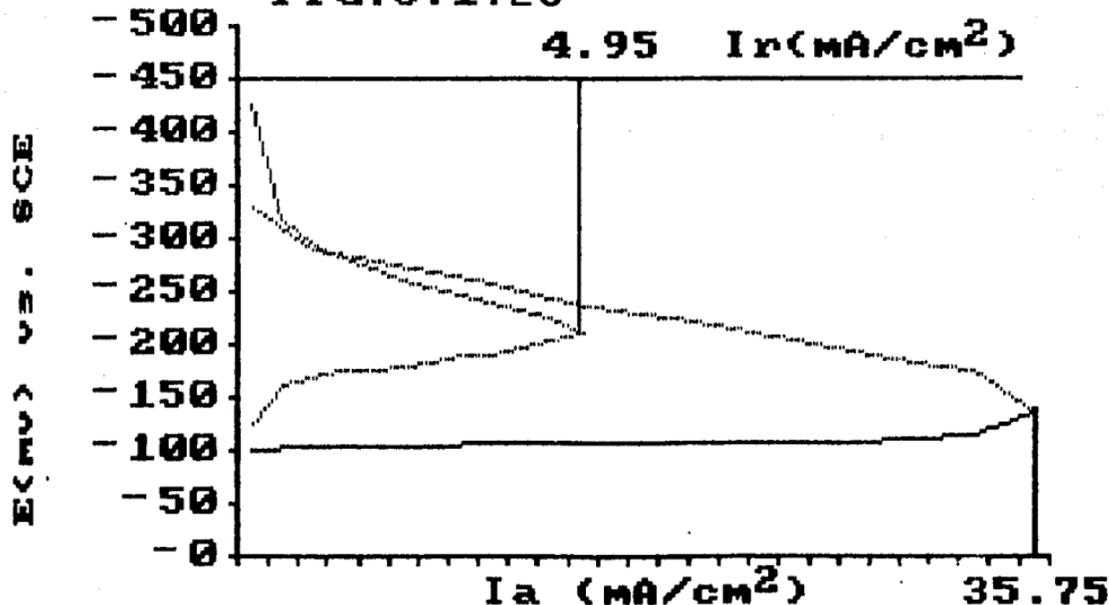
CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304 SENSIBILIZADO 2 Hr. A 760 C Y DEFORMADO SUPERFICIALMENTE (GRADO 1).

FIG. 3.1.19



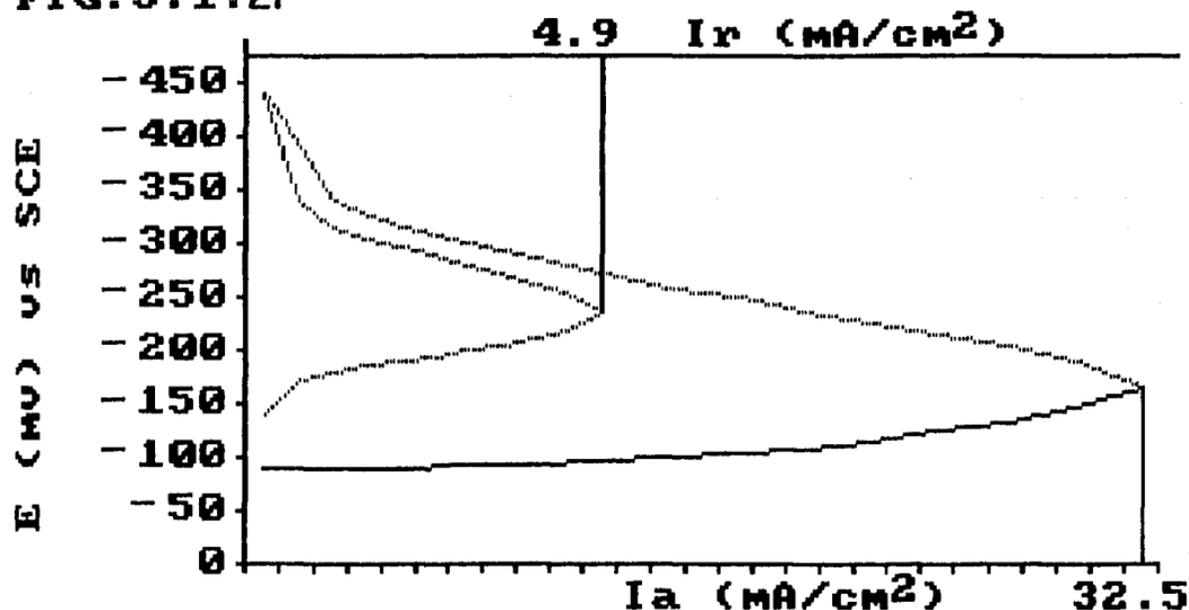
CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304 DEFORMADO SUPERFICIALMENTE (GRADO 1) Y SENSIBILIZADO 2 Hr. A 760 C.

FIG.3.1.20



CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304 SENSI-BILIZADO 5hr A 760 C (REPRODUCIBILIDAD)

FIG. 3.1.21



CURVAS EPR DL DEL ACERO AISI 304 SENSI-
BILIZADO 5 Hr. A 760 C Y DEFORMADO
SUPERFICIALMENTE (GRADO 1).

Las siguientes observaciones son típicas de las gráficas obtenidas en este estudio.

Tal como lo menciona la técnica, se observa una diferencia de aproximadamente 100 mV entre los potenciales para los valores máximos de corriente (I_r vs. I_a) sin compensación de caída ohmica.

Para la aleación con diferente acabado superficial los picos de activación tiene casi la misma densidad de corriente, no así el pico de reactivación pues tal como se esperaba, el tamaño de este depende del grado de empobrecimiento de cromo en las áreas vecinas al carburo precipitado.

En la mayoría de los casos el potencial de Flade* está claramente definido.

Otro rasgo importante es que el potencial de corrosión es más o menos constante independientemente del acabado superficial y aunque no se indica en las gráficas se puede leer fácilmente.

En relación a las curvas de polarización anódica, cabe mencionar que se utilizan dos escalas diferentes: la escala superior para la curva de reactivación y la escala inferior para la curva de activación.

* Este potencial se define como el potencial en el cual la velocidad de disolución del material se abate hasta niveles cercanos a cero, debido a la formación de una película de óxido protectora y pasiva, por lo que este potencial también es conocido como potencial de pasivación

Tabla 3.1.5. Resultados de EPR DL de Las secuencias de ensayo I y II

Figura	Material AISI	T.Térmico	Cond. Superficial	Estructura	Ir/Ia	Ir mA	Ia mA
.	304	Llegada	Espejo	STEP	3.26 E-04	11.2 E-03	34.5
Def. grado 1			4.44 E-04		16.1 E-03	36.0	
Def. grado 2			3.28 E-04		115 E-03	35.0	
3.1.8.	304	Solub. 1 hr 1100 °C	Espejo	STEP	2.91 E-03	92.1 E-03	31.2
Def. grado 1			2.43 E-03		87.5 E-03	30.0	
Def. grado 2			2.13 E-05		0.77 E-03	35.5	
3.1.10.	304	Sensib. 0.5 hr 760 °C	Espejo	DUAL	3.38 E-02	1.15	34.0
Def. grado 1			2.33 E-02		0.76	33.0	
Def. grado 2			2.62 E-02		0.817	30.75	
3.1.13	304	Sensib. 1 hr 760 °C	Espejo	DUAL	7.9 E-02	3.33	41.5
Def. grado 1			2.81 E-02		1.15	41.0	
Def. grado 2			3.0 E-02		1.05	35.0	
3.1.15 .	304	Sensib. 1.5 hr 760 °C	Espejo	DUAL-DITC	1.29 E-01	3.85	30.25
Def. grado 1			7.42 E-02		2.60	35.0	
Def. grado 2			8.79 E-02		2.50	30.5	
3.1.17	304	Sensib. 2 hr 760 °C	Espejo	DUAL-DITCH	1.32 E-01	4.17	31.25
Def. grado 1			9.44 E-02		3.40	36.00	
Def. grado 2			9.53 E-02		3.10	32.75	
3.1.20 .	304	Sensib. 5 hr 760 °C	Espejo	DITCH	1.37 E-01	4.95	35.75
Def. grado 1			1.47 E-01		4.90	32.50	
Def. grado 2			1.12 E-01		3.65	32.5	

Tabla 3.1.6. Resultados de EPR DL de las secuencias de ensayo III

Figura	Material AISI	T.Térmico	Cond. Superficial	Estructura	Ir/Ia	Ir mA	Ia mA
3.1.12	304	sensib.	Def. grado 1	DITCH	0.48	26.0	53.5
		0.5 hr 760°C	Def. grado 2		0.16	8.35	50.0
3.1.19	304	Sensib.	Def. grado 1	DITCH	0.27	14.5	51.7
		2 hr 760°C	Def. grado 2		0.3	16.0	52.0

Tabla 3.1.7. Efecto de una deformación mecánica superficial sobre Ir/Ia en AISI 304

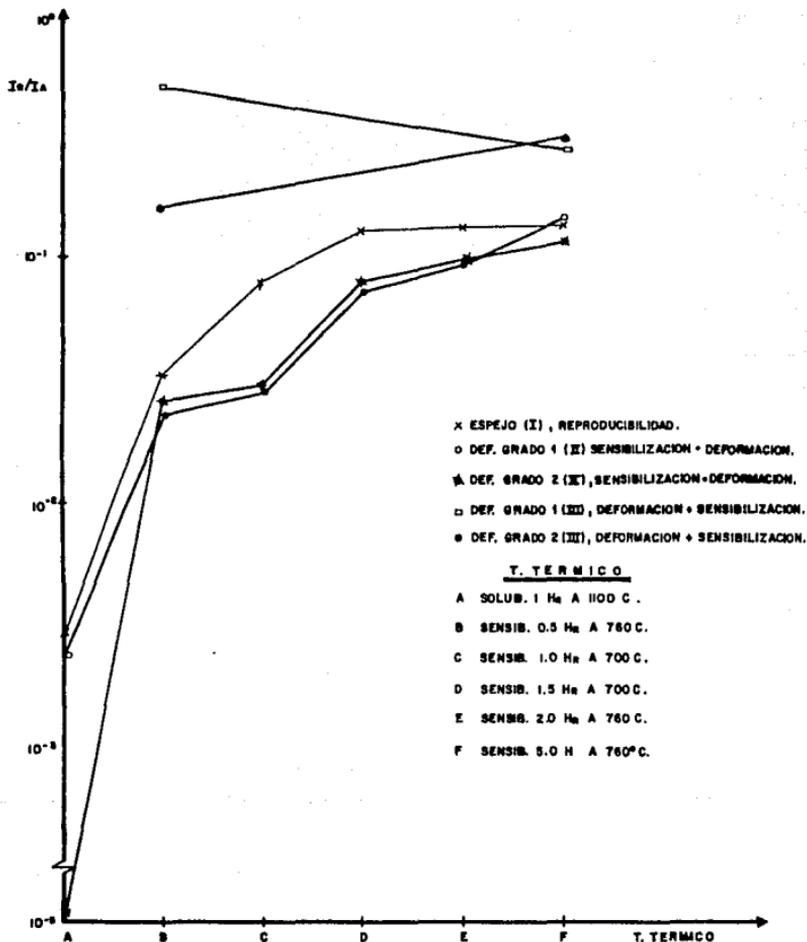
Condición del material	Espejo (I)	Grado 1 (II)	Grado 2 (II)	Grado 1 (III)	Grado 2 (III)
	Ir/Ia	Ir/Ia	Ir/Ia	Ir/IA	Ir/Ia
Tratamiento térmico					
Solubilización 1 hr a 1100 °C	2.91 E-03	2.43 E-03	2.13 E-05		
Sensibilización 0.5 hr a 760 °C	3.38 E-02	2.33 E-02	2.62 E-02	0.48	0.16
Sensibilización 1 hr a 760 °C	7.9 E-02	2.81 E-02	3.0 E-02		
Sensibilización 1.5 hr a 760 °C	1.29 E-01	7.42 E-02	8.79 E-02		
Sensibilización 2 hr a 760 °C	1.32 E-01	9.44 E-02	9.53 E-02	0.27	0.30
Sensibilización 5 hr a 760 °C	1.37 E-01	1.47 E-01	1.12 E-01		

(I) = REPRODUCIBILIDAD

(II) = SENSIBILIZACION + DEFORMACION

(III) = DEFORMACION + SENSIBILIZACION

FIG. 3.122 EFECTO DE UNA DEFORMACION MECANICA SUPERFICIAL SOBRE I_e/I_a EN AISI 304.



3.1. ANALISIS DE RESULTADOS.

De acuerdo a lo presentado en las figura 3.1.22 se pueden hacer algunas observaciones:

En AISI 304, a excepción de la curva " Def. grado 1 ", todas las curvas I_r/I_a vs. tratamiento térmico, tienen una tendencia ascendente, pues a medida que se incrementa el grado de sensibilización se incrementa el valor de la relación de picos máximos de corriente, presentando cierta saturación a partir del tratamiento térmico de 2.0 hrs. a 760 °C.

En este material se observa que las curvas de la secuencia II " Def. grado 1 y Def. grado 2 ", se encuentran por abajo de la curva de referencia (" Reproducibilidad ") a través de todo el intervalo de tratamientos térmicos y principalmente en las zonas donde estos son cortos en tiempos de permanencia y en donde el material presenta estructuras ASTM A262-R Dual. Ahora bien con el tratamiento térmico de 5.0 hrs. a 760 °C se obtienen valores I_r/I_a saturados, siendo estos casi del mismo orden de magnitud en todos los casos.

El abatimiento observado se relaciona con la deformación parcial o total del límite de grano sensibilizado, resultante del tratamiento de deformación mecánica superficial. Esto es, en el material bajo estudio, zonas vecinas al límite de grano sensibilizado fluyen plásticamente borrando prácticamente cualquier secuencia de áreas sensibilizadas. Este proceso, hace que estas áreas se fraccionen y que simultáneamente exista un arreglo cristalino debido a la

deformación, que restituya parcialmente sectores empobrecidos de -- cromo. Hace falta un estudio más profundo y enfocado exclusivamente a relacionar la disminución de actividad electroquímica de Áreas -- sensibilizadas con el grado de deformación.

No queda muy claro si el Área de las zonas empobrecidas en cromo permanece constante, fragmentadas aquellas o no y el por qué su conducta electroquímica disminuida a través de las relaciones I_r/I_a .

De lo anterior, también puede decirse que a pesar de que la actividad electroquímica es disminuida con una deformación superficial posterior al sensibilizado, es evidente que el problema de un -- agrietamiento intergranular causado por el fenómeno de sensibilización queda inhibido, ya que la propia deformación plástica sufrida borra los caminos intergranulares susceptibles haciendo difícil la propagación sostenida de cualquier grieta.

Se puede indicar también que no hay una diferencia significativa entre los grados 1 y 2 de deformación superficial de la secuencia II (sensibilización + deformación), en cuanto al efecto producido sobre I_r/I_a , es decir, ambas curvas son muy similares y producen un abatimiento en I_r/I_a casi de la misma magnitud.

Por otra parte, cuando el tratamiento térmico de sensibilización se aplica después de la deformación mecánica superficial (secuencia III), se producen valores I_r/I_a en las curvas " Def. grado 1 y Def. grado 2 " por encima de la curva de referencia (" Reproducibilidad "). Lo anterior nos muestra que una deformación previa al tratamiento de sensibilización induce una mayor susceptibilidad a -

La corrosión aparentemente general, porque se proveen sitios propicios para la nucleación y crecimiento de los carburos ricos en cromo, estos sitios son las líneas de deslizamiento presentes en el material trabajado superficialmente en frío.

CAPITULO IV

4.1. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES.

Una vez analizados con detalle los resultados obtenidos, se cuenta con un panorama claro del efecto de la deformación mecánica superficial sobre la sensibilización del acero AISI 304, de esta manera se pueden hacer conclusiones de los mecanismos y tendencias que se presentan en este tipo de corrosión localizada.

En las conclusiones se presentan de manera global los aspectos más importantes, asimismo se citan algunas recomendaciones.

1.- Las técnicas electroquímicas tanto EPR SL como EPR DL han sido aplicadas al estudio de sensibilización de aceros inoxidables del tipo AISI 304. Los resultados muestran que dichas técnicas son excelentes en este estudio, sobre todo para grados bajos de sensibilización.

2.- La técnica electroquímica EPR DL es la más adecuada para evaluar los efectos de un trabajado mecánico sobre la susceptibilidad a la corrosión intergranular, ya que nos permite una evaluación más precisa y sencilla sin verse afectada por otras variables tales como temperatura, presencia de inclusiones, concentración del electrolito etc. como sucede con el EPR SL.

3.- De los resultados obtenidos en el acero inoxidable 304, se concluye que para tratamientos térmicos de sensibilización equivalentes o mayores de dos horas a 760 °C la técnica electroquímica muestra una saturación en su sensibilidad (fig. 3.1.22.)

4.- Existe una disminución en la susceptibilidad de las Áreas empobrecidas en cromo a atacarse en presencia de medios agresivos, cuando la superficie previamente sensibilizada ha sido deformada mecánicamente.

5.- Un efecto contrario ocurre cuando la superficie metálica es deformada antes de someter la pieza a un proceso de sensibilización. En este caso, la susceptibilidad electroquímica de las Áreas sensibilizadas a ser atacadas se incrementa.

6.- Se propone que para sistemas sensibilizados, el peligro de una falla súbita por corrosión intergranular, puede inhibirse si se someten dichos sistemas a deformaciones superficiales como las estudiadas aquí, ya que además de fragmentar las Áreas sensibilizadas y disminuir su susceptibilidad al ataque, los caminos activos que conducen a la propagación de una grieta quedan aniquilados al "borrarlos" por una deformación superficial.

Los efectos estudiados en el presente trabajo sólo son el punto de partida para estudios subsecuentes, pero queda aún mucho por investigar acerca de éste fenómeno que afecta la industria de los aceros inoxidables austeníticos, lo cual implica enormes gastos en sustituir equipos o reparar líneas de proceso. Esto generalmente representa grandes pérdidas económicas. En relación a lo anterior y teniendo como base el objetivo principal de la ingeniería de corrosión en cuanto a preservar los recursos naturales, se sugieren las siguientes recomendaciones que en trabajos posteriores de investigación y mediante el uso de técnicas electroquímicas EPR SL y EPR DL,

redundan en abatir y combatir la corrosión intergranular.

1.- Se recomienda corroborar los resultados obtenidos "in situ" con potencióstato portátil, sobre línea de tubería y equipos de proceso que tengan superficies deformadas y sin deformar.

2.- Ensayar distintos tamaños de granalla, fabricada ésta última en materiales diferentes tales como acero, cementita, arena, etc para estudiar como influye la rugosidad de la superficie en la sensibilización.

3.- Experimentar con varios espesores de capa deformada.

4.- Emplear un equipo integrador de corriente (Coulumbímetro) para facilitar las evaluaciones electroquímicas en EPR SL.

Se espera que las investigaciones posteriores corroboren los mecanismos propuestos o den origen al planteamiento de nuevas variables que influyan favorablemente en el comportamiento de los aceros inoxidables austeníticos frente al fenómeno de la sensibilización.

CAPITULO V.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- INCHAURZA ZAVALA, Adrián. Aceros inoxidables y aceros resistentes al calor, 1a. ed. México: Limusa, 1981.
- 2.- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. "Materials & processing data book" METAL PROGRESS, U.S.A.: ASM Metals Park Ohio. Vol 124 (L), 1983
- 3.- SEDRIKS A. John. Corrosion of stainless steels, Wiley & Sons. Cap. 1, 2 y 3.
- 4.- JOSE R. GALVELE. CORROSION. Washington D.C. : Sria. general de la DEA, monografía No. 21, (1979). caps. 3, 4 y 8.
- 5.- MARS. G. FONTANA, D. GREENE Norbert. Corrosion Engineering. 2da. ed. Singapore: Mc Graw Hill, 1978. caps. 1, 2, 3, 4, 9 y 10
- 6.- ULIGH H. Herbert. Corrosion and corrosion control. New York: Jhon Wiley, 1963. caps. 1, 2, 3, 4, 5.
- 7.- KRAUSS George. Principles of heat tretment of steel, Metals Park Ohio: American Society for Metals, 1980. pp 176 a 183.
- 8.- BROOKS R. Charlie. Heat treatment of ferrous alloys, U.S.A. : Mc Graw Hill Book Co. 1979. pp. 67 a 71.

- 9.- KHEL , George L. The principles of metallographic laboratory-practice. 3th ed. New York: Mc Graw Hill Book Co. 1949.
- 10.- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. "Atlas of microstructure of industrial alloys". Metals Handbook. 8th ed. American Society of Metals, 1972.
- 11.- NOVAK J. Charles. " Structure and Constitution of wrought austenitic stainless steel ". En: Handbook of Stainless Steel. U.S.A. Mc Graw Hill, 1977, cap. 4.
- 12.- C. S. TEDMON Jr., D. A. Vermilyea, J. H. Rosolowski. " Intergranular corrosion of austenitic stainless steel ". En: Electrochemical Science. Vol. 118 (2), 1971, pp. 192-202.
- 13.- COWAN II, R. L., C. S. TEDMON Jr. " Intergranular corrosion - of iron-nickel-chromium alloys ". En: Advances in corrosion science and technology. Vol. 3, cap. 3, New York: Plenum Press 1973.
- 14.- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, Part 5. Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steel. (A262). Easton Md, U.S.A.: Staff, 1983.

- 15.- L. RIGGS OLEN Jr., E LOCKE Carl. Anodic protection. Theory and practice in the prevention of corrosion. New York: Plenum Press, 1981. Caps. 6, 7 y 8.
- 16.- CLARK W. L., COWAN R. L., W. L. WALKER. " Comparative methods for measuring degree of sensitization in stainless steel ". En: Intergranular corrosion of stainless alloys. ASTM STP 656, 1978. pp 99-132.
- 17.- P. MAJIDI AZAR, A. STREICHER Michael. " Potentidynamic reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steel ". En: Corrosion NACE. Vol. 40 (8), 1984, pp. 394-408.
- 18.- P. MAJIDI AZAR, A. STREICHER Michael. " The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steel ". En: Corrosion NACE. Vol. 40 (11), 1984, pp. 585-593.
- 19.- POTENCIOSTATO-GALVANOSTATO PG-2EV. Manual de operación. Electrónica Vimar. México.
- 20.- L. VITORI. Técnicas potencioestáticas: su aplicación en el laboratorio. Barcelona: Depto. de química analítica del instituto químico de Sarriá.
- 21.- GONZALEZ J. A., C. CABANAS. " Solubilización de los carburos de cromo en los aceros inoxidables en tiempos inferiores a 5 minutos ". En: Rev. Metal Cenim. Vol. 19 (6), 1983.