

1

201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO RESISTOMETRICO DE LA PRECIPITACION DE CARBURO DE CROMO EN ACERO INOXIDABLE 304

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A :

JUAN ANDRES AGUILAR TORRES



MEXICO, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1991



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

	Pág.
RESUMEN .....	1
INTRODUCCION .....	3
CAPITULO I. SENSIBILIZACION .....	5
1.1 Variables metalúrgicas en la sensibilización .....	6
1.1.1 Composición química .....	6
1.1.2 Tamaño de grano .....	7
1.1.3 Deformación de la estructura .....	8
1.1.4 Soldadura .....	9
1.2 Teorías de la sensibilización .....	10
1.2.1 Teoría de la segregación de soluto .....	10
1.2.2 Teoría del empobrecimiento de cromo .....	13
1.3 Precipitación de carburos .....	17
1.3.1 Precipitación continua .....	17
1.3.2 Precipitación discontinua .....	21
1.3.3 Modelos matemáticos .....	29
CAPITULO II. METODOS DE ANALISIS .....	33
2.1 Metalografía .....	34
2.2 Norma ASTM A- 262 .....	36

2.2.1 Práctica A: Ensayo del ácido oxálico .....	36
2.2.2 Práctica B: Ensayo de sulfato férrico- ácido sulfúrico .....	37
2.2.3 Práctica C: Ensayo del ácido nítrico .....	38
2.2.4 Práctica D: Ensayo de ácido nítrico- ácido fluorhídrico .....	38
2.2.5 Práctica E: Ensayo de cobre- sulfato de cobre- ácido sulfúrico .....	39
2.3 Métodos electroquímicos .....	40
2.3.1 Técnica EPR .....	40
2.3.2 Técnica PRP .....	42
CAPITULO III. CONTROL DE LA CORROSION INTERGRANULAR .....	44
3.1 Tratamiento térmico .....	45
3.2 Disminución del contenido de carbono .....	46
3.3 Elementos estabilizadores de carburos .....	47
3.4 Presencia de fase $\delta$ - ferrita .....	48
CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	50
4.1 Material, equipo y reactivos .....	51
4.1.1 Material .....	51
4.1.2 Equipo .....	51
4.1.3 Reactivos .....	52
4.2 Preparación de muestras .....	53

4.3 Desarrollo de la técnica .....	54
4.3.1 Resistencia .....	54
4.3.2 Prueba de reactivación potenciodinámica de doble curva .....	55
4.3.3 Metalografía .....	56
4.3.4 Determinación del tamaño de grano .....	56
CAPITULO V. RESULTADOS .....	57
5.1 Pruebas de resistencia .....	58
5.2 Prueba PRP .....	58
5.3 Microestructuras .....	59
5.4 Tamaño de grano .....	60
CAPITULO VI. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS .....	62
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	70
BIBLIOGRAFIA .....	74
TABLAS, FIGURAS y FOTOGRAFIAS .....	83

## RESUMEN

Este trabajo es el resultado de una serie de pruebas electroquímicas y resistométricas aplicadas al estudio del fenómeno de sensibilización que presenta el acero inoxidable 304; también, se establece un posible mecanismo para dicho fenómeno.

El fenómeno de sensibilización está asociado a la precipitación de carburos de cromo en el límite de grano, y se manifiesta en el acero inoxidable por corrosión intergranular.

El incremento en el grado de sensibilización se asocia a un incremento en la resistencia eléctrica. A medida que aumenta la temperatura el grado de sensibilización aumenta presentándose un máximo a temperatura de 800 - 850°C. Esto es corroborado por el aumento de la corriente de reactivación,  $I_r$ , en las pruebas de reactivación electroquímica.

Un hecho importante de observar es que la precipitación de carburos de cromo en el rango de temperaturas de 450 a 800°C, provocó que la resistencia se conservará casi constante, después de 6 horas de permanencia; presentando un ligero abatimiento en la resistencia a medida que aumentaba la cantidad de precipitados en límite de grano y un ligero incremento cuando ocurría la redisolución de carburos.

También el tamaño de grano sufre un incremento por el

tratamiento de precipitación, razón por la cual, la resistencia a la corrosión disminuye.

Los valores bajos en la energía de activación para las pruebas de resistencia y reactivación electroquímica, hacen establecer que el fenómeno de precipitación ocurre por un mecanismo de descomposición espínodal.

## INTRODUCCION

En los aceros inoxidable el cromo es el elemento en mayor cantidad. La adición a estas aleaciones de una cantidad suficiente de níquel nos lleva a un tipo de aceros, conocidos como "austeníticos", porque conservan a la temperatura ordinaria la estructura gamma.

Las características mecánicas de estos aceros son favorables para el trabajado en frío, ya que poseen una gran ductilidad y no son sensibles a la fragilidad en condiciones normales de presión y temperatura. Además, estos aceros son amagnéticos.

Sin embargo, presentan desde el punto de vista de resistencia a la corrosión, un inconveniente muy importante: ya que son susceptibles a la corrosión intergranular, después de permanencias, incluso cortas, en ciertos rangos de temperatura.

El aspecto exterior del acero que sufre la corrosión intergranular es en los primeros momentos normal, pero en el interior los granos van perdiendo cohesión; llegando, cuando el ataque es pronunciado a agrietarse completamente y a perder incluso su carácter metálico característico.

Una de las causas por las cuales se ha estudiado la corrosión intergranular, se debe a que en los reactores nucleares, las tuberías o partes del mismo, están fabricadas de acero inoxidable:

principalmente acero inoxidable 304.

Estos reactores que trabajan a alta presión y temperatura, producen hoy en día gran cantidad de la energía eléctrica en el mundo; razón suficiente, para mantener un control de todas las partes del mismo; y así, en el último de los casos, realizar el cambio de la componente afectada.

Por lo anterior, el objetivo del presente trabajo es correlacionar las técnicas de Reactivación Electroquímica empleadas para la determinación de la sensibilización con pruebas Resistométricas, en acero inoxidable 304, y a su vez establecer la cinética de precipitación u otro fenómeno que ocurra en el intervalo de temperaturas de 450 y 650°C.

## **CAPITULO I**

### **SENSIBILIZACION**

## CAPITULO I

### SENSIBILIZACION

Los aceros inoxidable austeníticos como el 304 y el 316 AISI son susceptibles a la corrosión intergranular y a la corrosión intergranular bajo esfuerzo, cuando son tratados térmicamente ó cuando la temperatura de servicio se localiza en el rango entre los 450 y 850°C. En este intervalo de temperaturas se provoca la precipitación de carburos ricos en cromo en límite de grano y genera regiones empobrecidas en cromo adyacentes al carburo -condiciones que promueven la susceptibilidad a un ataque corrosivo de el metal-. Este fenómeno, es conocido como "sensibilización".

#### 1.1 VARIABLES METALURGICAS EN LA SENSIBILIZACION.

Entre las variables metalúrgicas de mayor influencia en la sensibilización se tienen la composición química, tamaño de grano, deformación de la estructura y soldadura.

##### 1.1.1 Composición Química.

Los elementos aleantes crean cambios en estos aceros, como pueden incrementar el tiempo para que haya sensibilización o lo pueden inhibir completamente.

Los elementos aleantes de mayor proporción en los aceros

austeníticos normalmente son: el cromo en un 13-25 % en peso, níquel en un 7-25 %, manganeso en 1-10 % y silicio en 0.5-3 %; mientras que de elementos en menor proporción, tenemos al carbono en 0.03-0.25 %, nitrógeno abajo de 0.25 %, molibdeno abajo de 3 % y pequeñas cantidades de titanio y niobio.

Sin embargo, las aleaciones austeníticas también contienen impurezas, como los demás aceros, y son el fósforo en 0.01-0.2 % y azufre en 0.003-0.15 % (Hanninen, 1979).

Hanninen (1979) resume los efectos de los elementos aleantes en la susceptibilidad a la corrosión intergranular, como sigue:

- a). El cromo la disminuye por abajo del 18 % en peso.
- b). El níquel es favorable en un rango de 10-65 %.
- c). Adiciones menores al 4 % de silicio y 2 % de titanio son favorables.
- d). Cantidades pequeñas de aluminio y berilio serían recomendables, aunque comúnmente no se utilizan.

La composición química (teórica) de un acero inoxidable austenítico 304 AISI se muestra en la tabla I.

### 1.1.2 Tamaño de Grano.

Estos aceros tienen una estructura de grano equiaxial, siendo el tamaño de grano una variable importante en la resistencia a la sensibilización, se ha demostrado que la resistencia a la sensibilización es función directa del diámetro de grano de acuerdo a la siguiente relación (Hanninen, 1979):

Resistencia a sensibilización =  $\text{diámetro}^{-1/2}$  (01)

Con lo que se puede observar, que en los aceros de grano pequeño se incrementa la resistencia a la sensibilización. Aunque, Apraiz (1982), menciona que el tamaño de grano no tiene influencia en la sensibilización a tiempos prolongados de permanencia.

La falta de punto de transformación hace que estos aceros sean sensibles al crecimiento de grano a temperaturas elevadas, el cual no se puede regenerar por tratamiento térmico; este crecimiento influye en la disminución de la ductilidad que experimenta el metal cuando permanece entre los 550 y 800°C (Colombier y Hochmann, 1968).

### 1.1.3 Deformación de la Estructura.

El trabajado en frío, de aceros inoxidables, genera la formación de dislocaciones en algunos granos; estas dislocaciones inician un deslizamiento a través del grano y posteriormente se mueven sobre el límite de este grano y sus vecinos (Shen et al., 1989); este movimiento produce deformación plástica en la estructura del metal.

El bajo control de la deformación plástica en estos aceros adicionada a la deformación normal de la estructura, hace que el metal presente una estructura martensítica.

La transformación martensítica, a partir de la austenita, da origen a las fases  $\epsilon$  y  $\alpha'$  de la martensita, la cual se estabiliza al final en martensita  $\alpha'$  únicamente. Esta fase que es inducida

por el trabajado en frío también se forma por temple a partir de la temperatura de austenización (Mangonon y Thomas, 1970).

El contenido de la fase  $\alpha'$ -martensita, se ve incrementada por una deformación continua; arriba del 20 % de deformación en estos aceros, aparece una alta resistencia al agrietamiento. Esta estructura provoca cambios en el potencial de corrosión y en la cinética de corrosión, generando un aumento de potencial de 100 mV, lo cual genera una disminución en la disolución de las partes activas (Hanninen, 1979).

Es decir, la presencia de martensita  $\alpha'$  en el metal disminuye la sensibilización a la corrosión intergranular, pero hay generación de dislocaciones sobre el límite de grano creando así sitios propicios para la segregación de impurezas.

#### 1.1.4 Soldadura.

Además, de la permanencia de los aceros austeníticos a temperaturas en las cuales es sensibilizado, la corrosión intergranular también se presenta en estructuras soldadas; donde el acero es atacado intergranularmente en la zona paralela y cercana a los cordones de soldadura, por ambos lados.

En la zona que es soldada ocurre un movimiento de bandas, lo que indica que existe un perfil de temperaturas perpendicular al cordón de soldadura; quedando así, la zona afectada propensa a la corrosión intergranular por la deficiencia de cromo. Esto se presenta con más frecuencia cuando se utiliza soldadura de arco eléctrico, generando la elevación de la temperatura en el metal.

Otro tipo de corrosión intergranular, debido a la soldadura, la presentan los aceros estabilizados con niobio y titanio, cuando su contenido de carbono es mayor al 0.05 % y se mantiene el acero en medios de ácido nítrico hirviendo (Colombier y Hochmann, 1968).

Este tipo de corrosión se conoce como "hoja de cuchilla", ya que se presenta en una zona paralela y cercana al cordón de soldadura.

## 1.2 TEORIAS DE LA SENSIBILIZACION.

El ataque intergranular es causado por las diferencias físicas y químicas entre los límites de grano y partes adyacentes al mismo. Estas diferencias son el resultado de fenómenos simultáneos de precipitación de carburos, empobrecimiento de elementos aleantes y segregación de impurezas en el límite de grano.

Para poder explicar este fenómeno, han surgido distintas teorías de las cuales dos son las más aceptadas, y se conocen como la teoría de la segregación de soluto y la teoría del empobrecimiento de cromo.

### 1.2.1 Teorías de la Segregación de Solutos.

La teoría de la segregación de soluto, conocida también como la teoría de la segregación de impurezas, asocia la corrosión intergranular a la presencia de impurezas como: azufre, fósforo, silicio y nitrógeno; las cuales segregan como soluto o formando segundas fases en límite de grano, alterando así las propiedades

químicas y mecánicas en el metal.

La segregación de impurezas ocurre durante las altas temperaturas de austenización. Estas impurezas se ven enriquecidas cuando se aplica un tratamiento térmico en el metal y la segregación se ve incrementada por el fenómeno de difusión.

La segregación endurece el límite de grano y provoca un movimiento de vacancias sobre el mismo; también, aumenta el potencial debido a la diferencia en composición entre la matriz y el límite de grano (Hanninen, 1979).

El papel de las impurezas, segregadas en límite de grano, mantienen efectos synergeticos, aún no claros, por lo que se tratan por separado.

#### A) Azufre.

El azufre en estos aceros segrega en forma de sulfuros ricos en cromo, siendo mínima la segregación de azufre elemental. Estos sulfuros se ven disminuidos si existen pequeñas cantidades de manganeso, el cual forma con el azufre un sulfuro de manganeso que es más estable (Briant, 1987 y Brooks, 1978).

La concentración de azufre es alrededor de 100 veces más en límite de grano, que en la matriz misma. Este elemento promueve las condiciones para el agrietamiento por corrosión intergranular (Danyluk et al, 1984).

#### B) Fósforo.

El fósforo, al difundir hacia el límite de grano, segrega en

forma de compuestos complejos de cromo, los cuales endurecen el límite de grano (Briant, 1980).

Este elemento es adicionado para mejorar la maquinabilidad, pero disminuye la resistencia a la corrosión intergranular (Colombier y Hochmann, 1968).

La cantidad de segregado es función de la temperatura de permanencia, presentándose un máximo entre los 600 y 650°C, esta se ve disminuida por la presencia de azufre y nitrógeno (Briant, 1987); además, mantiene una competencia por los sitios en límite de grano con los precipitados de molibdeno.

#### C) Nitrógeno.

El efecto del nitrógeno es similar al del carbono, porque forma nitruros sobre el límite de grano.

Briant y Andresen (1988) indicaron que en un rango de temperaturas entre los 600 y 700°C, los nitruros se mantienen en equilibrio durante 24 horas; aunque, la cantidad de segregado no tiene influencia en la corrosión intergranular, pero sí disminuye la segregación de fósforo.

#### D) Silicio.

En cuanto al silicio, se dice que este elemento estabiliza la fase  $\delta$ -ferrita, pero que puede ser promotor del agrietamiento, debido al endurecimiento de la matriz (Hanninen y Minni, 1982).

Si se consideran en conjunto las impurezas, efectos synergeticos, éstas se ven afectadas entre sí, debido a que

mantiene una competencia por los sitios para segregarse en límite de grano.

Se dice, que las impurezas no son iniciadoras de la corrosión intergranular, pero afectan la nucleación y crecimiento de los carburos (Hanninen y Minni, 1982); además, estos elementos incrementan la corrosión, ya que ésta se ha presentado.

### 1.2.2 Teoría del Empobrecimiento de Cromo.

Bain y colaboradores, desarrollaron un modelo para explicar el fenómeno de sensibilización en aceros inoxidables, el cual es aceptado hoy en día.

La teoría de estos autores está basada en un mínimo contenido de cromo necesario, disuelto en el acero inoxidable, para mantener la resistencia a la corrosión. Dicen, los autores, que si el contenido de cromo es menor al 13 %, el acero está propenso a la sensibilización y por ende a la corrosión intergranular (Tedmon et al, 1971).

Hall y Briant en 1984, plantearon una ecuación que consideraba el efecto del cromo sumado al molibdeno -aleante en algunos aceros inoxidables-, para explicar cuando el metal está propenso al ataque corrosivo. La ecuación planteada es la siguiente:

$$Cr^{eff} = \% Cr + 1.42 \% Mo \quad (02)$$

donde:  $Cr^{eff}$ , es el contenido de cromo efectivo.

Esta ecuación, plantea que es necesario un 13 % de  $Cr^{eff}$  para mantener inmune al metal del ataque corrosivo. Con lo que, se corrobora lo expuesto por Bain en 1933. Además, Strawström y Hillert (1969) propusieron que la inmunidad se mantenía si la zona empobrecida en cromo era menor a  $200 A^\circ$  a partir del límite de grano.

#### A) Formación de carburos.

Después de un tratamiento de recocido a alta temperatura ( $1050-1150^\circ C$ ), la estructura austenita obtenida es inestable a temperaturas inferiores al límite de solubilidad de el carbono, el equilibrio se establece a temperaturas entre los  $400$  y  $450^\circ C$ , donde aumenta la movilidad de los átomos de carbono, para la formación del carburo (Colombier y Hochmann, 1968).

La formación del carburo  $M_{23}C_6$  ( $Cr_{23}C_6$ ) precisa que la zona que suministra el carbono debe ser mucho más ancha que la zona de suministro de cromo (Colombier y Hochmann, 1968). Esta condición se presenta por la gran diferencia de movilidad entre los átomos pequeños de carbono y los átomos relativamente grandes de cromo.

El crecimiento de  $M_{23}C_6$  envuelve dos procesos paralelos; uno, el enriquecimiento en los carburos de cromo (comparado con la matriz) que ocurre a una velocidad controlada por la velocidad de difusión del cromo, en la matriz de la aleación. Y el otro proceso, es la precipitación de carburos de cromo y hierro (Schmidt et al, 1987).

La energía asociada a límite de grano, hace que estos sitios

sean favorables para la segregación de soluto y reacciones de precipitación. La energía de límite de grano es una función de la estructura, en este caso, la austenita contiene una gran cantidad de límites de grano a través de la muestra. La alta energía en el límite corresponde a estructuras que exhiben una baja coincidencia entre los sitios atómicos (Bennet y Pickering, 1987).

Esta baja coincidencia, es función directa de la deformación de la estructura; la cual, crea dislocaciones a través del límite de grano, que son situaciones propicias para la precipitación de carburos.

La precipitación de carburos agota la matriz en contenido de carbono y subsecuentemente en contenido de cromo. Este cromo que se difunde, elemento esencial de la resistencia a la corrosión, hace que el metal tenga la tendencia al ataque corrosivo.

Las formas posibles de los carburos en límite de grano (Hanninen, 1979), se muestran en la figura 1.

Algunas de estas situaciones, son las que presentan los aceros inoxidable austeníticos, tal es el caso del acero comercial 304 AISI.

#### **BD Características de los Carburos.**

La microscopía electrónica aplicada, ha permitido conocer la forma y el emplazamiento de los carburos. El examen de los carburos extraídos sobre una réplica de carbono ha permitido encontrar dos tipos de carburos; los unos, dendríticos, son el resultado de la formación y crecimiento que ocurre en los límites

de grano a partir de un pequeño número de núcleos en los aceros perfectamente recocidos; los otros, de forma geométrica y de simetría triangular, se desarrollan en los límites de macia a partir de una multitud de núcleos, sobre todo cuando el metal a experimentado una deformación plástica antes del tratamiento de precipitación (Colombier y Hochmann, 1968).

Las composiciones y características de cada uno de los carburos y fases (Weiss y Stickler, 1972), se mencionan en la tabla II.

De acuerdo a la tabla II, se puede decir que cualquiera de los carburos mencionados puede estar precipitado en límite de grano, en el acero inoxidable 304.

Aún en este tiempo, no existe una teoría que explique todos los fenómenos que se presentan, durante la sensibilización. Ya que, los carburos precipitados tienen incorporadas cantidades pequeñas de soluto (impurezas), que están esparcidos a través de la región del límite de grano, argumento en contra de la teoría del empobrecimiento de cromo. Aunque en aceros austeníticos de alta pureza, bajas velocidades de corrosión intergranular, pueden ser explicadas por la teoría del empobrecimiento de cromo.

Sin embargo, teoría del empobrecimiento de cromo y teoría de la segregación de soluto que son mecanismos distintos, son operables. La teoría del empobrecimiento de cromo explica resultados con soluciones poco oxidantes, ensayo de Strauss, pero en ensayos con soluciones altamente oxidantes, la teoría de la segregación de soluto domina.

### 1.3 PRECIPITACION DE CARBUROS.

El requisito básico para la reacción de precipitación es el de una menor solubilidad a temperaturas bajas.

Al templar una aleación a temperaturas suficientemente bajas, la precipitación de cualquier tipo de segunda fase puede suprimirse, a menudo por completo, de modo que se obtiene una solución sólida metaestable.

Si a esta aleación templada se le somete a un tratamiento térmico a temperatura menor a la de austenización, la aleación presenta la precipitación de segundas fases; esta precipitación puede presentarse de alguno de los dos modos conocidos: precipitación continua o precipitación discontinua.

#### 1.3.1 Precipitación Continua.

##### A) Definición.

La precipitación continua consiste en la nucleación de una nueva fase en forma de partículas discretas, las cuales crecen dentro de la fase matriz.

##### B) Secuencia de Precipitación.

Una vez que el metal templado muestra la fase metaestable y se realiza un tratamiento térmico a menor temperatura de la de austenización, en la matriz del metal se formará un precipitado de equilibrio.

Sin embargo, este precipitado de equilibrio, no se forma

inmediatamente, sino que se presenta en una secuencia de precipitados del tipo:



en donde se forman dos ó tres precipitados distintos e identificables que se disuelven antes de la formación del precipitado de equilibrio  $\theta$  (Verhoeven, 1987).

Los precipitados mencionados a continuación se han observado en aleaciones Cu-Al.

#### B.1) Zonas GP.

Estudios con microscopio electrónico han demostrado que estas zonas tienen la forma de discos con un diámetro de alrededor de 80  $\text{\AA}$  y un espesor de únicamente 3-6  $\text{\AA}$ . Estas zonas parecen formarse uniformemente a través de la matriz (Verhoeven, 1987).

Este tipo de pequeñas zonas se detectó primero por medio de técnicas de rayos X, en estudios independientes de Gunier y Preston en la década de los años 30. En consecuencia, se les llama zonas de Gunier-Preston o simplemente zonas GP.

Se observa que estas zonas se forman rápidamente al templar una aleación.

#### B.2) Precipitado $\theta''$ .

Con el calentamiento se disuelven las zonas GP y se forma una segunda fase, la cual consiste en un precipitado, llamado precipitado  $\theta''$ .

Este precipitado es tetragonal con  $a=b=4.0 \text{ \AA}$  y  $c=7.8 \text{ \AA}$ .

presentándose en forma de placa con un espesor de alrededor de 20 Å y un diámetro de 300 Å (Verhoeven, 1987).

Parece que este precipitado nuclea uniformemente en la matriz formando una intercara coherente entre el precipitado y la fase matriz. Una intercara coherente, produce una deformación elevada de red en la región de la intercara para generar un acoplamiento átomo a átomo.

### B.3) Precipitado $\theta'$ .

El precipitado  $\theta'$  es el primer precipitado que puede ser observado con un microscopio óptico y, por consiguiente, debe tener tamaños del orden de 1000 Å. Es tetragonal con  $a = 4.04 \text{ Å}$  y  $c = 5.8 \text{ Å}$  (Verhoeven, 1987).

El precipitado  $\theta'$  se forma heterogéneamente sobre dislocaciones helicoidales y paredes celulares. Su intercara es semicoherente con la matriz.

### B.4) Precipitado $\theta$ .

El precipitado  $\theta$  ó precipitado de equilibrio tiene una estructura tetragonal con  $a = 8.06 \text{ Å}$  y  $c = 4.87 \text{ Å}$  (Verhoeven, 1987).

Este precipitado nuclea heterogéneamente en los límites de grano y forma una intercara incoherente con la matriz.

Las zonas GP y precipitados intermedios ( $\theta''$  y  $\theta'$ ), no siempre se forman; éstas fases solo se observan cuando la diferencia en tamaño entre los átomos de soluto y de solvente es menor del 12 %

y cuando la estructura cristalina del precipitado de equilibrio es relativamente simple.

En las aleaciones Fe-Cr se forman únicamente las zonas GP y estas zonas tienden a aglomerarse dando origen a la precipitación de carburos en límite de grano.

### C) Teoría de la descomposición espinodal.

La teoría de la nucleación requiere un cambio en la composición en una región de una solución sólida y que esta nueva composición sea estable. Esta teoría supone que las regiones formadas (núcleos) tienen dimensiones de alrededor de  $10 \text{ \AA}$ . Esta discontinuidad estructural causa una energía libre positiva, lo que inhibe la nucleación. Ahora, supongase que el cambio de composición se presenta en una región mucho mayor que la generada por nucleación, entonces, la nueva composición cambia la estructura totalmente.

El cambio en la estructura produce una zona de mínima energía, la cual es encontrada en el límite de la metaestabilidad (espinodal). Los puntos que limitan la metaestabilidad se conocen como "puntos espinodales".

Por lo tanto, a este tipo de cambio en composición de largo alcance que conduce a la formación de una nueva fase se llama "descomposición espinodal" (Cahn, 1968).

Esta teoría se limita solo a sólidos con características cristalográficas similares que solo difieren en composición. De aquí la probabilidad de que las zonas GP en muchas aleaciones se

formen por este mecanismo. Esto implica que la nueva fase se forma por un proceso continuo (precipitación continua).

Un aspecto interesante de este mecanismo, es que el soluto debe moverse hacia el precipitado por difusión en contra del gradiente de concentración. Es decir, la preferencia de soluto para acumularse es tan fuerte, que la difusión ocurre desde una concentración menor a una mayor concentración. Este hecho se presenta para composiciones dentro de los puntos espinodales.

Los puntos espinodales vienen a ser los puntos de inflexión en un diagrama de energía libre-composición, para dos especies con igual estructura cristalina. Estos diagramas se muestran en las figuras 2 y 3.

En los puntos de inflexión, la  $G'' = \delta^2 G / \delta X^2 = 0$ , y para la zona entre estos dos puntos la  $G''$  es negativa.

Existe una relación obtenida por Cahn (1968), entre el coeficiente de difusión mutua (D) y la movilidad mutua (MD), que es

$$D = M G'' \quad (09)$$

Y como  $G''$  es negativa dentro de los puntos espinodales, significa que para composiciones dentro de los puntos espinodales, el coeficiente de difusión es negativo; por lo que, la difusión es en contra del gradiente de concentración.

### 1.3.2 Precipitación Discontinua.

La precipitación discontinua esta definida por la cooperación

de dos procesos: precipitación simultánea de una nueva fase y migración (difusión) desde la matriz a límite de grano. La formación de la nueva fase es de estructura laminar (William y Butler, 1981), este tipo de precipitación es menudo conocida como precipitación celular.

La precipitación de carburos se ha asociado a la precipitación discontinua, por la forma de los carburos, en límite de grano. Esta precipitación se fundamenta en la termodinámica para su formación, así como, en la cinética en base a dos teorías: Nucleación- crecimiento y Recristalización.

#### A) Termodinámica.

El problema básico es calcular el mínimo contenido de cromo en el límite de grano, para la reacción siguiente



Donde la constante de equilibrio de la reacción anterior, es

$$K = \frac{1}{(\gamma_{\text{Cr}} X_{\text{Cr}})^{23} (\gamma_{\text{C}} X_{\text{C}})^6} \quad (05)$$

Asumiendo, que la actividad del carburo es igual a la unidad;

y las composiciones  $X_{Cr}$  y  $X_C$  se expresan en fracción mol. La solubilidad de hierro en el carburo es insignificante.

La energía de formación del carburo  $Cr_{23}C_6$  esta en función de la temperatura:  $16380 + 1.54 T$  [Cal] (Kruger et al, 1988). Por lo que la constante de equilibrio  $K$ , puede ser calculada a cualquier temperatura.

Strawström y Hillert (1969), consideraron que el incremento de cromo desde la matriz a la intercara matriz- carburo, es causado por cambios en la actividad del carbono. El cromo baja fuertemente el coeficiente de actividad del carbono (Kruger et al, 1988), con lo cual existe una tendencia pronunciada del cromo y el carbono para la formación de compuestos.

Para una aleación con 17.5 % de cromo, el coeficiente de actividad del carbono es igual a 1 y es independiente de la temperatura. El níquel incrementa el coeficiente de actividad del carbono, este efecto manifiesta la casi nula solubilidad del carbono en níquel y por ende no forma carburos estables de níquel (Tedmon et al, 1971).

En cuanto al coeficiente de actividad del cromo disuelto en el acero inoxidable, se observa que es función del porcentaje en peso de cromo, este varía entre 2 y 3 dependiendo de la temperatura (Tedmon et al, 1971).

Una vez obtenido los valores de los coeficientes de actividad de cromo y carbono, la composición de cromo en el límite de grano en equilibrio con el carburo puede ser calculada por la ecuación (65).

Esta aseveración es razonable, porque en condiciones de sensibilización, los átomos de carbono son mucho más móviles que los átomos de cromo.

#### B) Cinética.

Cuando da inicio la precipitación de carburo de cromo en límite de grano, se establece un "paraequilibrio" entre el cromo del carburo y el cromo de la matriz (Wax, 1990). Este paraequilibrio determina el nivel de cromo en el límite de grano o la extensión de la zona empobrecida de cromo.

La presencia de dislocaciones en la red de la matriz incrementa la cinética de precipitación (Powell et al, 1988); sin embargo, parece no tener influencia en el tipo de precipitado formado.

#### B.1) Nucleación y crecimiento.

La teoría de nucleación y crecimiento que es función de la precipitación discontinua, depende de dos factores (Williams y Butler, 1981):

- a) Nucleación heterogénea en límite de grano, y
- b) habilidad del precipitado para moverse a través del límite de grano.

#### a) Nucleación Heterogénea.

La teoría de la nucleación homogénea argumenta que un núcleo de  $n^*$  átomos es un núcleo de tamaño crítico debido a que su

energía libre disminuye con la adición de más átomos. El cambio de energía libre,  $\Delta G^M$ , para formar el núcleo de tamaño crítico, se relaciona por medio de la ecuación siguiente:

$$\Delta G^M = \frac{4 \eta^3 \gamma^3}{27(\Delta G_v + E_d)} \quad (06)$$

en donde  $\eta$  es el área superficial,  $\gamma$  es la energía libre superficial,  $\Delta G_v$  es el cambio de energía libre entre el núcleo y la matriz y  $E_d$  es la energía de deformación por átomo en el núcleo.

Para el caso del acero tratado, contiene una energía de deformación grande, por lo que reduce el denominador de la ecuación (06); lo que significa que la nucleación homogénea no se presenta. Sin embargo, la teoría de la nucleación heterogénea si considera este efecto (Verhoeven, 1987) y la ecuación (06) viene a ser:

$$\Delta G^M = \frac{4 \eta^3 \gamma^3}{27(\Delta G_v + E_d)} \left[ \frac{2-3S+S^2}{4} \right] \quad (07)$$

en donde, el factor entre corchetes es función del ángulo entre el carburo y el límite de grano, y su valor varía desde cero a uno; para un valor igual o cercano a cero, la nucleación se produce sin ningún problema, es decir, el tamaño del núcleo crítico se puede formar con una mínima cantidad de átomos y a partir de entonces,

comienza el crecimiento por un mecanismo de migración a límite de grano.

#### b) Mecanismo de migración a límite de grano.

La habilidad del precipitado para moverse a través del límite de grano, se pretende explicar por medio de cuatro mecanismos (Hillert y Lagneborg, 1971); estos mecanismos consideran que la nucleación sea llevado a cabo.

- (i) La deformación plástica causa migración a límite de grano si la temperatura es suficientemente alta, por el fenómeno de recristalización. Esta teoría será tratada posteriormente.
- (ii) Una partícula que nuclea en límite de grano guarda cierta orientación con la matriz de ambos granos que la rodean, la energía de superficie puede estar en favor del crecimiento de uno de los granos en contacto con la partícula; este mecanismo se puede presentar, y la razón es puramente geométrica.
- (iii) Hay migración si existe un gradiente de concentración en la zona empobrecida aunado a la deformación de la estructura y si el parámetro de red varía con el contenido de aleantes; esto genera la fuerza impulsora para la migración hacia límite de grano.
- (iv) La fuerza impulsora puede ser suplida termodinámicamente si la migración a límite de grano es muy rápida y si los perfiles de concentración entre el límite de grano y la matriz, tienden a equilibrarse.

Otra posibilidad para explicar la sensibilización, puede ser resultado de la precipitación de carburos, después de prolongados calentamientos, en límite de maclas y en inclusiones (Chung et al, 1981).

Esto puede ser parte, de una segunda etapa de precipitación de carburos.

### B.2) Recristalización.

La recristalización, es la nucleación de granos nuevos sin deformación y el consumo gradual de la matriz trabajada en frío debido al crecimiento de estos granos.

La fuerza que impulsa el crecimiento de los granos nuevos sin deformación es la energía almacenada durante el trabajado en frío. Cuando una aleación se deforma plásticamente se producen muchos defectos en la red cristalina, estos defectos, junto con la deformación elástica sirven como mecanismo para almacenamiento de energía.

La cinética de recristalización, pretende ser explicada por la ecuación de Johnson- Mehl;

$$X_p = 1 - \exp \left( - \frac{n}{3} N G^3 t^4 \right) \quad (08)$$

en donde,  $X_p$  es la fracción de volumen no transformado,  $N$  es la velocidad de nucleación,  $G$  es la velocidad de crecimiento y  $t$  es el tiempo. Esta ecuación (Verhoeven, 1987), se aplica a cualquier

transformación de fase que este sujeta a cuatro restricciones: nucleación aleatoria, N constante, G constante y un tiempo cercano a cero para la nucleación del primer grano nuevo, a partir de la matriz trabajada.

Muchas transformaciones de fase en estado sólido nuclean en los límites de grano, de modo que no hay distribución aleatoria de la nucleación.

A menudo la velocidad de crecimiento G es una constante, pero la velocidad de nucleación, N no es común que sea constante en transformaciones de fase en estado sólido, por lo que la ecuación de Johnson-Mehl no se puede aplicar en este caso.

Avrami (Verhoeven, 1987) consideró el caso en que la velocidad de nucleación variaba exponencialmente con el tiempo. En este caso, lo anterior nos conduce a la ecuación:

$$X_p = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (10)$$

donde  $X_p$  es la fracción de volumen transformado, t es el tiempo y K y n son constantes que dependen de la velocidad de nucleación y crecimiento.

Esta ecuación a menudo se conoce como la ecuación de Avrami. La mayor parte de los datos de transformación de fase en estado sólido se pueden correlacionar con esta ecuación, la transformación de fase se explica por el valor que "n" adopte.

### 1.3.3 Modelos Matemáticos.

Los modelos matemáticos establecidos para explicar la cinética de precipitación de carburos, en aceros inoxidables, surgen de la explicación de las teorías tratadas anteriormente.

Estos modelos son: La ecuación de Arrhenius para la teoría de nucleación y crecimiento, la ecuación de Avrami para el fenómeno de recristalización y la ecuación de Butler y Thomas para explicar la teoría de la descomposición espinodal.

#### A) Ecuación de Arrhenius.

Experimentalmente se ha encontrado que la temperatura tiene gran influencia en la velocidad de reacción, un aumento en la temperatura hace incrementar siempre la velocidad de reacción. En 1889, Arrhenius (Ander y Sonnessa, 1981) observó que muchas reacciones obedecían a la ecuación:

$$\log K = A - \frac{B}{T} \quad (10)$$

en donde K es la constante de velocidad específica, T la temperatura absoluta y A y B son constantes empíricas positivas. Al expresar la ecuación anterior en forma exponencial, obtenemos:

$$K = A e^{-B/T} \quad (11)$$

Arrhenius interpretó la ecuación (11) como:

$$K = A e^{-Q/RT} \quad (12)$$

en donde Q es la energía de activación para la reacción, A se denomina factor pre-exponencial de Arrhenius y R es la constante de los gases. Esta ecuación se conoce como de Arrhenius.

Si construimos un diagrama lineal del  $\ln K$  en función del inverso de la temperatura,  $1/T$ , los valores de A y Q se obtienen de la intercepción y la pendiente, respectivamente.

Los parámetros obtenidos por la ecuación de Arrhenius para difusión de cromo y hierro en fase austenita, en acero 304 AISI, son mostrados en la tabla III.

#### B) Ecuación de Avrami.

La ecuación de Avrami (Price, 1990) ha sido usada para explicar extensamente el fenómeno de recristalización en metales. Sin embargo, este modelo no muestra un comportamiento lineal completo en materiales con trabajado en frío; pero, puede ser usado para explicar la precipitación de carburos.

La ecuación obtenida por Avrami es

$$R_t = 1 - \exp(-\beta t^n) \quad (13)$$

donde  $R_t$  es la resistencia eléctrica que presenta el acero,  $\beta$  es una constante y "n" es el exponente dependiente del tiempo para

nucleación y crecimiento. Esta ecuación es idéntica a la ecuación (09).

Una gráfica de  $\log [\log(1/1-RD)]$  en función de  $\log t$ , determina el valor de "n", que es la pendiente de la curva. A la fecha se han obtenido diferentes valores para "n", de acuerdo al sitio en que se presente la nucleación, según la tabla IV (Verhoeven, 1987).

Estos valores, han sido obtenidos para la nucleación de la perlita. Price en 1990, obtuvo valores de "n" igual a 1.2 y 1.3 para acero inoxidable 304 deformado, a una temperatura de 1323 K.

#### C) Ecuación de Butler y Thomas.

El mecanismo propuesto por Cahn (1968) sobre la descomposición espinodal, fue tratado posteriormente por Butler y Thomas (1970) trabajando con aleaciones de Cu-Fe-Ni, y observaron que la formación de las zonas GP ocurrían por precipitación por el mecanismo de descomposición espinodal.

Estos autores, establecieron una ley que se ajustaba muy bien a sus resultados; dicha ley es la siguiente:

$$f = K t^n \quad (14)$$

donde  $f$  es la propiedad medida en el experimento (resistividad eléctrica, longitud de onda, etc.),  $K$  es una constante característica del proceso,  $t$  es el tiempo y  $n$  toma un valor de 0.33 cuando la precipitación es regida por el mecanismo de la

descomposición espinodal. Con una gráfica de  $\log f$  en función del  $\log t$  obtenemos el valor de " n " que es la pendiente.

Cornie et al (1973) encontró un valor de " n " igual al obtenido por Butler y Thomas, para la cinética de precipitación en aleaciones Ti-Cu.

Una variante en la ley cinética establecida por Butler y Thomas aparece en 1979. Dutkiewicz, en aleaciones Cu-Ti, encuentra que el aumento en la longitud de onda responde a la relación lineal de  $\lambda = Kt^{0.10}$  para material sin deformar y  $\lambda = Kt^{0.09}$  para material deformado.

## **CAPITULO I I**

### **METODOS DE ANALISIS**

## CAPITULO II

### METODOS DE ANALISIS

La susceptibilidad al ataque intergranular asociada con precipitación de carburo de cromo, puede ser detectada por dos métodos: uno, ensayos por la norma ASTM A-262 y otro por técnicas electroquímicas; en ambos métodos, se tiene como prerequisite la técnica de la metalografía.

#### 2.1 METALOGRAFIA.

La técnica de la metalografía tiene por objeto, preparar la superficie de un metal para poder ser observado microscópicamente y analizar la microestructura.

La técnica consiste en montaje, desbaste y pulido, para subsecuentemente realizar el ataque de la superficie y así observar la microestructura.

#### Secuencia de Preparación de Muestras Metalográficas.

Corte: Para seccionar la muestra de origen se utilizan cortadoras abrasivas, para corte burdo, adicionando como lubricante agua. Si es necesario un corte más preciso, es necesario utilizar discos de diamante; los cuales, descubren detalles ocultos en muestras pequeñas con pérdida mínima de material, se utiliza aceite como

lubricante.

**Desbaste grueso:** En este desbaste, cintas abrasivas o discos de grano 60 - 180 emparejan superficies irregulares o eliminan capas gruesas de deformación. Se utiliza como lubricante agua.

**Montajes:** Resinas sensibles a presión y temperatura se utilizan para máxima rapidez y economía en el montaje. Resinas de acción lenta y curado a temperatura ambiental, se usan para encapsular materiales delicados. Ambas técnicas facilitan manejo y protegen los bordes de las muestra.

**Esmerilado fino:** Para este paso, se utilizan papeles abrasivos en secuencia descendiente de tamaño de grano, de 240 a 600, colocados en esmeriladoras manuales y platos giratorios. El lubricante adicionado es agua.

**Pulido grueso:** Para pulido grueso se utiliza compuesto de diamante en el rango de 45 a 6 micras, el cual se aplica a un paño sin pelo sobre un plato giratorio. Este paso se puede efectuar en incrementos de uno o más. El lubricante utilizado es dispersante de diamante.

**Pulido final:** Se aplica polvo de alúmina o suspensión de 0.05 micras a un paño con pelo corto. Platos giratorios con o sin aditamentos automáticos, pulidoras vibratorias o electrolíticas pueden ser utilizadas para obtener una superficie bien pulida y sin distorsión. El lubricante adicionado para alúmina es agua y para diamante, dispersante.

**Microataque:** La acción de sumergir o untar con una combinación apropiada de reactivos químicos, expondran el detalle

microestructural. Medios alternativos incluyen disolución anódica por microataque electrolítico o microataque de cátodo al vacío.

Análisis: La examinación óptica podría revelar la necesidad de repetir el pulido final y microataque para obtener una superficie microestructural satisfactoria. Pruebas suplementarias de microdureza, medición lineal y de áreas, evaluación microestructural y fotografías podrían ser requeridas.

## 2.2 NORMA ASTM A- 262.

La norma ASTM A- 262, ha establecido una serie de prácticas para detectar la susceptibilidad al ataque intergranular en los aceros inoxidables austeníticos. Estas prácticas son las siguientes:

- 1) Ensayo del ácido oxálico.
- 2) Ensayo de sulfato férrico- ácido sulfúrico.
- 3) Ensayo del ácido nítrico.
- 4) Ensayo de los ácidos nítrico y fluorhídrico.
- 5) Ensayo de cobre- sulfato de cobre- ácido sulfúrico.

### 2.2.1 Práctica A. - Ensayo del Acido Oxálico.

Este ensayo se utiliza para la clasificación de estructuras sensibilizadas y no sensibilizadas, sirve para la aceptación de un material, pero no es suficiente para realizar un rechazo. Este ensayo es muy rápido en comparación con los otros ensayos, que necesitan de 4 hasta 240 horas de exposición en las soluciones.

La técnica consiste en un ataque electrolítico, en una celda

en la cual el cátodo es de acero inoxidable de alta pureza y el ánodo es la muestra que será atacada. El electrolito utilizado es una solución de ácido oxálico al 10 % en peso y se aplica una densidad de corriente de  $1 \text{ A/cm}^2$ , durante 1.5 minutos. Este ensayo se utiliza para aceros 304 y 304L AISI.

El ensayo debe ser realizado en una campana de aire o en una zona bien ventilada, porque durante la operación se producen gases, que provocan la irritación de ojos y fosas nasales.

Las estructuras gravadas obtenidas al ser atacadas las muestras con ácido oxálico, microscópicamente, son las siguientes:

Estructura " Step " (escalón): presenta escalones entre granos, no existe sensibilización.

Estructura " Dual " (mixta): aparecen huecos en algunos límites de grano, pero no alrededor de todo el grano.

Estructura " Ditch " (hueco, foso): uno o más granos están completamente rodeados por huecos o hendiduras.

En la última estructura, se dice que tiene un mediano o severo grado de sensibilización. Entre la primera y la segunda estructura, no existe una diferencia significativa, para poder decir el grado de sensibilización.

### 2.2.2 Práctica B.- Ensayo de Sulfato Férrico- Acido Sulfúrico.

Este ensayo se realiza en una solución de sulfato férrico y 50 % de ácido sulfúrico, durante 120 horas en ebullición.

La técnica revela la susceptibilidad asociada con fase sigma, constituyente estabilizado en los aceros 321 y 347 AISI. Para su

operación es necesario montar un equipo, que consiste: en una parrilla, un matraz, un condensador y tubos de vidrio para la salida de vapores. Es mucho más rápido que el ensayo del ácido nítrico.

### 2.2.3 Práctica C.- Ensayo del Acido Nítrico.

Esta práctica utiliza una solución de ácido nítrico al 65 % en peso, durante 240 horas en ebullición; detecta la susceptibilidad al ataque intergranular asociado con precipitación de carburos y presencia de fase sigma.

La técnica se utiliza para aceros que contienen molibdeno, aunque el efecto en la microestructura puede no ser visible. Comúnmente este ensayo se utiliza en todos los aceros inoxidables austeníticos.

### 2.2.4 Práctica D.- Ensayo de los Acidos Nítrico- Fluorhídrico.

Este ensayo se realiza durante 4 horas, en una solución de 10 % de ácido nítrico y 3 % de ácido fluorhídrico a una temperatura de 70°C. Este es aplicable únicamente para aceros inoxidables con pequeñas cantidades de molibdeno ( 316, 316L, 317, 317L AISI ), y detecta únicamente la susceptibilidad al ataque intergranular asociado con precipitados de carburo de cromo.

Es un ataque más rápido que el ensayo del ácido nítrico.

### 2.2.5 Práctica E.- Ensayo de Cobre- Sulfato de Cobre- Acido Sulfúrico.

Este ensayo se realiza durante 24 horas, con una solución en ebullición que contiene 18 % de ácido sulfúrico y 8 % de sulfato de cobre; la cual detecta el ataque intergranular por la precipitación de carburos ricos en cromo únicamente.

Este ensayo se utiliza para muestras que han estado sometidas a una tensión, por lo que la muestra tiene forma de " U ", ésta es cubierta durante el ensayo con cobre metálico (municiones ó polvo).

La técnica se ha utilizado para evaluar el tratamiento térmico de recocido en el material y para efectos de los elementos estabilizadores de carburos (niobio y titanio), y para reducciones en el contenido de carbono; los cuales, hacen que aumente la resistencia a la corrosión. Productos soldados también pueden ser evaluados por este ensayo.

Estas prácticas tienen tres deficiencias (Clarke *et al.*, 1978):

- (1) Ellas no cuantifican el grado de sensibilización,
- (2) no son rápidas (con excepción de la práctica A),
- (3) son destructivas (con excepción de la práctica A).

Además, estas prácticas aceptadas fueron desarrolladas para materiales con severos grados de sensibilización. Por lo que ha sido necesario desarrollar otros métodos, para pequeños grados de sensibilización.

## 2.3 METODOS ELECTROQUIMICOS.

Los métodos electroquímicos son medios para cuantificar y determinar el grado de sensibilización, asociado a precipitación de carburos de cromo. El uso del método Electroquímico de Reactivación Potenciodinámica (EPR), fue investigado en los aceros 304 y 304L por Majidi y Streicher, en agosto de 1984. A la fecha han sido desarrollados dos métodos: uno, EPR que es una técnica de reactivación de una curva; y otro, PRP conocido como la técnica de reactivación de doble curva.

### 2.3.1 Técnica EPR. (Majidi y Streicher, agosto de 1984).

Esta técnica fue desarrollada en 1978, aplicada a aceros inoxidables en 1984, se utiliza para determinar la sensibilización en tuberías de acero 304 y 304L, usadas en los reactores nucleares de agua en ebullición (BWR).

La técnica EPR es sensitiva, puede ser no destructiva y cuantifica preferentemente pequeños grados de sensibilización.

La técnica consiste en establecer primero el potencial de corrosión,  $E_c$ , de la muestra; en una solución de 0.50 M de  $H_2SO_4$  y 0.01 M de KSCN. La muestra es polarizada a un potencial de + 200 mV contra un electrodo de calomel saturado, por un periodo de 2 minutos. Después, el potencial es disminuido en circuito abierto hasta el potencial de corrosión, a una velocidad constante de barrido de 6 V/h (1.67 mV/s). Este ensayo se realiza a una temperatura de 30°C.

Esta reactivación conduce a una falla preferencial de la

película pasiva en el material sensibilizado, donde existe empobrecimiento de cromo. En materiales no sensibilizados la película pasiva permanece intacta.

Como resultado se genera una curva de potencial contra densidad de corriente. El área bajo la curva es proporcional a la carga eléctrica, Q, donde Q depende del área superficial y el tamaño de grano. La curva obtenida por esta técnica se muestra en la figura 4.

La carga eléctrica es función de la sensibilización del material, en materiales sensibilizados el valor de la carga es grande en comparación con materiales no sensibilizados, donde la carga es pequeña. Se considera que un material está sensibilizado cuando el valor de la carga es igual ó mayor a 0.02.

Clarke *et al* en 1978, normalizaron la carga con el área total del límite de grano (GBA), por medio de la siguiente ecuación:

$$Pa = Q/GBA \quad (15)$$

donde:

Pa: Es el parámetro de ajuste para tamaño de grano (Coulombs/cm<sup>2</sup>).

Q: Carga (Proporcional al área bajo la curva, Coulombs).

GBA: Área total del límite de grano (cm<sup>2</sup>), siendo:

$$GBA = A_s [5.06544 \times 10^{-8} \exp (0.34566 X)] \quad (16)$$

donde:

A<sub>s</sub>: Área de la superficie de la muestra (cm<sup>2</sup>).

X: El número de tamaño de grano por ASTM.

En base a la ecuación anterior se asume: (a) Que el ancho de ataque del material sensibilizado es siempre  $2 (5 \times 10^{-5})$  cm (Teórico); y (b) que el ataque está distribuido uniformemente sobre el área total del límite de grano, esto se presenta en aleaciones de níquel; pero, en aceros inoxidables el ataque es preferencial, solo en ciertas zonas del límite de grano.

### 2.3.2 Técnica PRP. (Najidí y Streicher, noviembre de 1984).

Por el año de 1980, fue desarrollado un nuevo procedimiento para la técnica de reactivación; en esta técnica, el barrido de reactivación desde el potencial en el rango pasivo, es precedido por un barrido desde el potencial de corrosión a el rango pasivo (polarización anódica). Como resultado se obtiene una gráfica con dos curvas una anódica y otra de reactivación, ver figura 5.

En esta técnica no se mide el área bajo la curva, se obtiene el cociente de  $I_r/I_a$ , que son los valores máximos de corriente en ambas curvas. EL ensayo se realiza a una temperatura de 30°C.

La principal ventaja de la técnica de doble curva, es que no es necesario pulir la superficie a ensayar a  $1 \mu\text{m}$  con pasta de diamante, como lo requiere la técnica de curva simple; sino, se

puede pulir con lija 100 (140  $\mu\text{m}$ ) y se logran obtener resultados satisfactorios. Y además, no es necesario normalizar el cociente de máximos con el factor tamaño de grano.

Es de notarse, que la magnitud de la corriente anódica es casi independiente del grado de sensibilización (alrededor de 0.1 A). Sin embargo, el valor de la corriente máxima de reactivación varía con el grado de sensibilización; siendo pequeño el valor para muestras recocidas (entre  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$ ), pero se incrementa en materiales severamente sensibilizados ( $10^{-2}$ ). Es decir, se considera que un acero inoxidable está sensibilizado cuando el valor del cociente  $I_r/I_a$  es mayor a 0.01.

De las técnicas electroquímicas mencionadas, existe una comparación entre ambas: (1) La técnica PRP es independiente de la superficie, aún con la presencia ocasional de picaduras; (2) la técnica PRP es más reproducible que la técnica EPR; (3) la PRP es menos sensible a los cambios de la velocidad de barrido y composición de la solución; (4) ambas son técnicas cuantitativas; (5) detectan grados pequeños de sensibilidad, que coinciden con las pruebas metalográficas realizadas con el ensayo del ácido oxálico.

## CAPITULO III

### CONTROL DE LA CORROSION INTERGRAMULAR

## CAPITULO III

### CONTROL DE LA CORROSION INTERGRAMULAR

La corrosión intergranular solo puede ser controlada antes de que se manifieste, existen varios métodos para su control, entre los cuales están: tratamiento térmico, disminución del contenido de carbono, adición de elementos estabilizadores de carburos y generar la presencia de la fase  $\delta$ -ferrita.

#### 3.1 TRATAMIENTO TERMICO.

Las propiedades físicas y mecánicas dependen del tratamiento térmico efectuado, el tratamiento que se realiza es de solubilización de carburos que consiste: en un calentamiento a temperaturas próximas a  $1100^{\circ}\text{C}$  seguido de un enfriamiento rápido, comúnmente realizado en agua.

El calentamiento a alta temperatura es necesario para eliminar todos los vestigios de acritud, disolver la totalidad de los carburos y obtener una solución sólida homogénea. El enfriamiento rápido es para mantener los carburos en solución (Colombier y Hochmann, 1968).

El tiempo de calentamiento varía entre 5 y 60 minutos en función de las dimensiones de la pieza. Los tiempos recomendables se mencionan en la tabla V.

El acero inoxidable 304 calentado entre los  $950^{\circ}\text{C}$  y  $1150^{\circ}\text{C}$  y

enfriado rápidamente se vuelve insensible a la corrosión intergranular. Basta aplicar este tratamiento después de la soldadura o conformado en caliente para regenerar el metal y disolver cualquier carburo presente.

Devine (1988) menciona que un tratamiento térmico a temperaturas de sensibilización con tiempos de permanencia largos -5000 horas- el metal se regenera, y se vuelve insensible a la corrosión intergranular.

Sin embargo, el tratamiento térmico no siempre es aplicable para piezas de grandes dimensiones, por lo que se han buscado otras soluciones para tal problema.

### 3.2 DISMINUCION DEL CONTENIDO DE CARBONO.

La corrosión intergranular depende de la precipitación de carburos, el remedio sería disminuir el contenido de carbono por abajo de su límite de solubilidad entre los 400 y 800°C. La susceptibilidad desaparece cuando el contenido de carbono es inferior al 0.02 % aproximadamente.

Los elementos de aleación tienen efecto en el porcentaje de carbono, para evitar la corrosión. La ecuación que relaciona el contenido máximo de carbono en función del contenido de cromo, es la siguiente (Colombier y Hochmann, 1968):

$$\% \text{ Cr} - 80 (\% \text{ C}) > 16.8 \quad (17)$$

Es decir, si el contenido de cromo aumenta el acero puede

aceptar mayor cantidad de carbono, sin ser susceptible éste de la corrosión intergranular.

El níquel en un contenido de 9 a 13 % hace descender de 0.025 a 0.015 % el contenido de carbono, provocando inmunidad completa. El molibdeno permite al igual que el cromo, que el contenido de carbono sea mayor (Colombier y Hochmann, 1968).

### 3.3 ELEMENTOS ESTABILIZADORES DE CARBUROS.

Un medio para combatir la sensibilización, consiste en la adición de titanio y/o niobio. Estos dos elementos se combinan fácilmente con el carbono, de manera que estos precipitan en forma de carburos de titanio y niobio, evitando por ende la "descromización".

La cantidad necesaria para la estabilización completa es superior a la relaciones deducidas, que se muestran a continuación:

$$\text{Ti/C} = 4 \quad \text{y} \quad \text{Nb/C} = 8 \quad (18) \text{ y } (19)$$

pero estos valores, deben ser corregidos si existe nitrógeno en el metal (Colombier y Hochmann, 1968). El carburo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  generalmente no se forma, porque es inestable en presencia de niobio; esto ocurre, porque el niobio retiene en solución la cantidad suficiente de carbono para combinarse y formar el carburo de niobio (NbC). Si apareciera el carburo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , tiempos prolongados de recocido causan la disolución de este precipitado (Powell et

al., 1988).

El tantalio puede reemplazar al niobio, en parte o completamente, pero es preciso tener en cuenta que su peso atómico es el doble del niobio (Colombier y Hochmann, 1968); por lo tanto, la cantidad de tantalio a añadir deberá ser el doble de la adición de niobio.

### 3.4 PRESENCIA DE LA FASE $\delta$ -FERRITA.

La presencia de la fase  $\delta$ -ferrita en los aceros inoxidable austeníticos tiene un papel muy importante en la prevención de la corrosión intergranular.

La fase  $\delta$ -ferrita se ve estabilizada con adiciones de silicio en un rango entre 1 y 4.45 %, lo cual produce de ésta fase un contenido residual entre 0 y 17 % (Wilde, 1988).

Cuando el acero austenítico contiene en su estructura la fase  $\delta$ -ferrita y se somete por corto tiempo a temperaturas de sensibilización, se presenta un fenómeno de "carburiación" en el límite ferrita-austenita (Foulds y Moteff, 1982). Si hay suficiente cantidad y distribución de carbono en el límite ferrita-austenita, el cromo que es necesario para formar el carburo es contribuido por la fase ferrita rica en cromo. Aunque, la austenita también contribuye, pero la cantidad es mínima, con lo que el ancho de la zona empobrecida de cromo en la austenita se ve disminuida.

La difusividad de cromo en la ferrita es 1000 veces mayor que en la fase austenita (Devine, 1988), razón por la cual la ferrita

es la que cede el cromo, necesario para formar el carburo.

Una vez, formado el carburo en el límite de grano, el crecimiento se mantiene con el cromo cedido por la fase  $\delta$ -ferrita y con el carbono que esta presente en la austenita.

Sin embargo, Brooks y Lambert (1978) indican que en algunos casos el contenido de ferrita debe ser mínimo o ser eliminado completamente, para prevenir la transformación de la fase  $\delta$ -ferrita a fase sigma y excluir la presencia de fases magnéticas.

Todos los procedimientos mencionados anteriormente, para prevenir la corrosión intergranular, pueden ser aplicados; sin embargo, una vez que se ha iniciado el fenómeno de corrosión, esta no puede detenerse; por lo que es necesario cambiar la componente estructural que presente el fenómeno.

## CAPITULO IV

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

## CAPITULO IV

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 4.1 MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS.

##### 4.1.1 Material.

Las pruebas se realizaron con una varilla de acero inoxidable 304 AISI (comercial) de 3.125 milímetros (1/8 pulgada) de diámetro.

El análisis químico del material fue realizado por vía húmeda, en los laboratorios de análisis químico del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y se muestra en la tabla VI.

##### 4.1.2 Equipo.

A continuación se hace una descripción del equipo utilizado.  
Cortadora: Marca Buehler Ltd., 3450 RPM, utiliza agua como refrigerante.

Desbastadora: Base para juego de lijas. Marca Buehler Ltd., modelo Duomet.

Montadora: Marca Buehler Ltd., capacidad 7000 Psi.

Lavadero: Adicionado con cintas abrasivas de los números 240, 320, 400 y 600 sucesivamente, marca Buehler Ltd., modelo grinder Handimet.

Pulidoras: Adicionadas con paños grueso y fino, utilizan como

pulidor alúmina y como lubricante agua. Marca Buehler Ltd., modelo Reliance.

Limpiador ultrasonido: Marca Buehler Ltd., modelo Ultramet II, frecuencia 50/60 hertz.

Horno (Mufia): Marca Thermolyne 1500 Furnace, modelo Sybron. Rango de temperaturas 0 a 1000°C.

Ohmetro: Marca Electro Scientific Industries, modelo 1701 B. Contiene cuatro escalas para la medida de resistencia en submúltiplos de 2 ohm.

Convertidor D/A: Diseñado y construido en el Laboratorio de Electrónica ( ININ ).

Potencióstato/Galvanóstato: Marca EG y G. Princeton Applied Research, modelo 273.

Fuente de poder: Manual y automática, Marca Buehler Ltd., modelo Electromet.

Celda de electropulido: Marca Buehler Ltd., modelo AB.

Microscopio Metalúrgico: Marca Union, modelo Versamet. Con sistema automático de fotografía modelo AEI y cámara fotográfica marca Nikon, modelo FX 35. Cuenta con luz polarizada y contraste de interferencia.

#### 4.1.3 Reactivos.

Las soluciones utilizadas en el presente trabajo fueron las siguientes:

Solución A: Acido sulfurico al 0.5 Molar y Tioocianato de potasio al 0.01 Molar.

Solución B: Acido oxálico al 10 % en peso.

La solución A utilizada para la técnica de reactivación electroquímica se prepara diluyendo 26.7 ml de ácido sulfúrico concentrado (pureza: 98.4 %,  $\rho$ : 1.84 g/cm<sup>3</sup>) en 300 ml de agua destilada; por otro lado, se pesan 0.972 g de tiocianato de potasio (pureza: 99.8 %) y se disuelven en 300 ml de agua destilada; después, ambas disoluciones se adicionan en un matraz aforado de 1 litro y se completa el aforo con agua destilada.

La solución B, utilizada como electrólito, en el ataque electrolítico, se prepara disolviendo en 500 ml de agua destilada a 40°C, 100.2 gramos de ácido oxálico sólido; y posteriormente, la solución obtenida es aforada a un litro con agua destilada fría.

#### 4.2 PREPARACION DE MUESTRAS.

Primeramente, la varilla de acero inoxidable fue seccionada en tramos de 8 cm de longitud. Posteriormente, se les realizó un tratamiento térmico de disolución de carburos a una temperatura de 1050°C, por un lapso de tiempo de 15 minutos - en base a la tabla V -, y fueron enfriadas rápidamente en agua (temple).

El tratamiento térmico de las muestras generó una capa superficial de óxido, lo que hizo necesario pasar las muestras por una cinta abrasiva (lija) del número 600 (140µm) para desprender la capa, esta operación fue realizada utilizando como lubricante agua. Después de esto, las muestras estaban preparadas para las posteriores pruebas.

#### 4.3 DESARROLLO DE LA TECNICA.

Las muestras utilizadas fueron acondicionadas de acuerdo al equipo utilizado. Las pruebas realizadas fueron de resistencia eléctrica, reactivación potenciódinámica de doble curva (PRP) y, para relacionar ambas técnicas, metalografía. Aparte se realizaron mediciones del tamaño de grano.

##### 4.3.1 Prueba de Resistencia Eléctrica.

La prueba de resistencia eléctrica consistió en mantener cada una de las muestras, obtenidas en el inciso 4.2, a una temperatura dentro del rango de 450 a 950°C durante 24 horas; determinando el cambio en la resistencia eléctrica a través del tiempo.

Una vez terminado el tratamiento las muestras fueron enfriadas rápidamente en agua.

Para esta prueba las muestras se acondicionaron, para mantenerlas dentro del horno, por medio de dos alambres de níquel puro (resistencia eléctrica  $\approx$  cero) de 23 cm de longitud; dichos alambres fueron soldados en los extremos de cada muestra, con una punteadora.

Por otro lado, el horno (mufla) también se adecuó a las necesidades, por lo que fue necesario construir una puerta de refractario de 12.5 X 12.0 cm, que son las dimensiones de entrada del horno; a esta placa de refractario se le hicieron dos horadaciones en el centro, con una separación de 5 cm de una con respecto a la otra. Estas horadaciones funcionarían como soporte para las muestras del párrafo anterior, y así, el material se

mantendría dentro del horno por el tiempo que fuera necesario.

La prueba se realizó en gradientes de  $50^{\circ}\text{C}$  en el intervalo de  $450$  a  $650^{\circ}\text{C}$ , para así obtener un barrido completo de todo el rango de sensibilización.

La figura 8 muestra el montaje del equipo de la prueba de resistencia eléctrica. Este diagrama indica que el material se mantiene suspendido en el interior del horno, a una temperatura preestablecida; éste está conectado a un puente resistivo - el cual muestra el valor de la resistencia eléctrica a cierto tiempo-; este puente resistivo manda la señal a un convertidor de CD/CA, y este a la vez, envía la señal a una gráficasora, la cual ofrece una curva con los valores de resistencia eléctrica en función del tiempo.

Cabe mencionar, que los valores de resistencia eléctrica obtenidos en cada una de las pruebas fueron "normalizados", mediante la evaluación del cociente de estos valores a través del tiempo ( $R_t$ ) y la resistencia eléctrica debida al efecto de temperatura ( $R_0$ ) mostrada en la figura 8.

#### 4.3.2 Prueba PRP.

Esta prueba se corrió en las mismas muestras usadas en la prueba de resistencia eléctrica, utilizando las siguientes condiciones:

- A) El barrido anódico y el barrido de reactivación fue realizado a una velocidad constante de  $1.67$  mV/s.
- B) El electrolito utilizado fue una solución de  $0.50$  M de

ácido sulfúrico más 0.01 M de tiocianato de potasio.

○ Se utilizó como cátodo un electrodo de grafito puro, siendo la muestra el ánodo.

La figura 7 muestra el montaje del equipo utilizado.

#### 4.3.3 Metalografía.

A las muestras obtenidas de la prueba de reactivación sumadas a la muestra de llegada y de tratamiento de recocido, se les realizó la técnica de metalografía como se describe en el inciso 2.1.

A la probeta pulida a espejo, se le realizó el ataque en una cuba electrolítica, con agitación; el ataque se realizó a 6 volts y por un tiempo de 35 segundos, utilizando como electrolito una solución al 10 % de ácido oxálico. La cuba electrolítica, de acero inoxidable, fue utilizada como cátodo y la probeta como ánodo.

Posteriormente, después del ataque, la probeta fue lavada en chorro de agua corriente; y luego, fue sumergida en alcohol y secada con aire a presión.

#### 4.3.4 Determinación del Tamaño de Grano.

Para determinar el tamaño de grano las muestras, atacadas electrolíticamente, fueron colocadas en un microscopio metalúrgico y observadas a 100 aumentos, la imagen obtenida fue puesta en contraste con una rejilla estándar con diversos tamaños de grano, para así establecer el número del tamaño de grano por la norma ASTM E-112.

## **CAPITULO V**

## **RESULTADOS**

## CAPITULO V

### RESULTADOS

#### 5.1 PRUEBAS DE RESISTENCIA ELECTRICA.

Los resultados obtenidos de las pruebas de resistencia eléctrica se muestran en las figuras 9 a 19; de donde se observa, que la resistencia eléctrica "normalizada" se incrementa a medida que la temperatura de tratamiento de precipitación aumenta; situación corroborada en la figura 20, la cual, contiene el comportamiento de la resistencia eléctrica para diversas temperaturas.

Otro punto importante de observar, es que la resistencia eléctrica "normalizada" después de dos horas de permanencia se mantiene constante en el intervalo de temperatura de 450 a 800°C (figuras 9-16); y presenta, ligeros incrementos a temperaturas mayores a 850°C (figuras 17-19).

#### 5.2 PRUEBA PRP.

Las curvas de polarización obtenidas de las pruebas de reactivación electroquímica, con sus correspondientes valores máximos de intensidad de corriente de reactivación ( $I_r$ ) y anódica ( $I_a$ ), se muestran en las figuras 21 a 32.

En esta prueba se determina el grado de sensibilización, obteniendo el radio  $I_r/I_a$ , los valores se muestran en las

correspondientes figuras 21 a 32 y se encuentran tabulados en la tabla VII.

De la tabla VII, se puede señalar que el radio de menor valor corresponde a la muestra de llegada, sin ningún tratamiento, (figura 21); siendo máximo el radio para la muestra tratada a 800°C (figura 28).

En la misma tabla, se observa una secuencia en los valores de los radios, siendo menor a la temperatura de 450°C y máximo a 800°C; después de esta temperatura, el radio comienza a disminuir considerablemente. Sin embargo, se puede observar, que las muestras de 800, 900 y 950°C no tienen sus radios correspondientes evaluados debido a que en sus correspondientes curvas de polarización (figuras 29, 31 y 32) la intensidad de corriente de reactivación no fue determinada por la prueba PRP, lo que indica que las muestras a estas temperaturas no están sensibilizadas.

### 5.3 MICROESTRUCTURAS.

Las microestructuras obtenidas se muestran en las fotografías 1 a 15.

En la fotografía 1 tenemos una estructura típica de un acero inoxidable 304, donde podemos observar la matriz con un tipo de grano equiaxial con contornos poligonales. Además, es posible ver, que algunos granos en su interior presentan una faceta rugosa, posiblemente creada durante el trabajado en frío aplicado al acero.

Las fotografías 2, 3, 4 y 5 a temperaturas de 450, 500, 550 y

600°C respectivamente, muestran la secuencia del grado de sensibilización ; siendo máximo para la muestra de tratamiento de precipitación a 600°C (fotografía 5D). Esto se infiere por el grosor y cantidad de los "huecos" que rodean a los granos. Estos "huecos" son prueba de la presencia de carburos precipitados, antes del ataque electrolítico.

La secuencia mostrada en las fotografías 6, 7, 8 y 9, hacen suponer una redisolución de carburos; la cual, es máxima para la muestra a 800°C (fotografía 9) donde los "huecos" dejados por los carburos, son todavía perceptibles.

Arriba de los 800°C (fotografías 10, 11 y 12 a temperaturas de 850, 900 y 950°C respectivamente), la microestructura revela una "redisolución total" de carburos; ya que, no se observan "huecos" alrededor del grano. Situación que indica que las muestras no están sensibilizadas.

Las fotografías 13, 14 y 15 a temperaturas de 500, 600 y 700°C respectivamente, muestran la secuencia de precipitación a mayores aumentos (200x). Donde se puede observar, como se incrementa la sensibilización a partir de la microestructura a 500°C y como disminuye en la muestra de 700°C; siendo máxima la sensibilización a 600°C.

#### 5.4 TAMAÑO DE GRANO.

Los valores del tamaño de grano se muestran en la tabla VIII.

En esta tabla, se observa que el tamaño de grano muestra una variación considerable, entre el material de llegada y el material

con tratamiento de recocido; donde se incrementa el tamaño de grano en dos unidades de ASTM, de 5 a 3, cabe aclarar que el número más grande corresponde a un tamaño de grano más pequeño. En los tratamientos de precipitación se observa una disminución en el tamaño de grano a medida que aumenta la temperatura, teniendo para las temperaturas mayores números de 4 y para las temperaturas más bajas números de 2, ambos por la norma ASTM.

## **C A P I T U L O   V I**

### **A N A L I S I S   Y   D I S C U S I O N   D E   R E S U L T A D O S**

## CAPITULO VI

### ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

En el análisis de resultados se confrontaran los resultados experimentales, obtenidos en cada una de las pruebas, con los fundamentos teóricos ya establecidos; intentando dar una explicación coherente del fenómeno de sensibilización, por un lado; y la cinética de precipitación, por otro; ambos, en acero inoxidable 304.

#### SENSIBILIZACION.

Comparando el análisis químico realizado del acero inoxidable 304 que es mostrado en la tabla VI con los parámetros teóricos mencionados en la tabla I; notamos, que la composición química del acero utilizado esta dentro de los límites teóricos, salvo excepción de dos elementos: molibdeno y fósforo. El molibdeno se adiciona para mejorar las propiedades mecánicas y el fósforo se agrega para mejorar la maquinabilidad (Colombier y Hochmann, 1968).

Sin embargo, la cantidad de fósforo, en el acero utilizado, excede el máximo permitido en 10 veces; por lo que, su presencia promueve la segregación de este elemento en forma libre ó formando compuestos complejos con el cromo, causando una disminución en la resistencia a la corrosión intergranular (Briant, 1967; Danyluk et

et al., 1984; Hanninen y Minni, 1982).

Apraiz (1982), Colombier y Hochmann (1988) mencionan que la resistencia eléctrica aumenta considerablemente, cuando el acero inoxidable está sensibilizado; lo que está en acorde con los resultados obtenidos, que se muestran en las figuras 9-19. Este aumento se explica por la presencia de una segunda fase, que se opone al flujo de electrones (resistencia eléctrica); esta segunda fase corresponde a los carburos precipitados en límite de grano, que provocan una discontinuidad en la fase madre del acero (fotografías 2-6).

Otra explicación a este aumento en la resistencia eléctrica, es la presencia de dislocaciones creadas por la deformación durante el trabajado en frío (Shah et al., 1980); esto se observa en la fotografía 1, donde se puede ver que algunos granos presentan una faceta rugosa en su interior; esta faceta se puede relacionar con la deformación generada en el metal, que ha tenido como antecedente un trabajado.

La situación anterior, es apoyada por los trabajos de Kajimura y Yamanaka (1989); sin embargo, estos autores también asocian el aumento de la resistencia eléctrica a la segregación de impurezas; lo cual, es corroborado por el excedente de fósforo en la muestra (tabla VI). Esta aseveración se muestra en las fotografías 7-9, las cuales, muestran carburos asociados con segregados, comparados con la figura 1.

Guyot (1970) sugiere que el incremento en la resistencia eléctrica, utilizando aleaciones de Cu, es debido a la formación

de zonas GP que son producto de un proceso de descomposición espinodal. Teoría establecida por Cahn en 1968.

Las zonas GP se forman después de ser enfriadas las muestras rápidamente, desde la temperatura de solubilización ( $1080^{\circ}\text{C}$ ); una vez formadas, las zonas GP, estas tienden a aglomerarse cuando se les somete a un tratamiento de precipitación entre los  $480$  y  $600^{\circ}\text{C}$ , dando origen a los carburos precipitados que se observan en las fotografías 2-5.

A temperaturas desde los  $650$  hasta  $800^{\circ}\text{C}$ , la "redisolución de carburos", se presenta por los largos tiempos de permanencia a estas temperaturas (24 horas); es decir, los carburos se precipitan en las primeras horas de permanencia, después, estos carburos comienzan a disolverse por el fenómeno de difusión, pasando a formar parte una vez más de la matriz del grano.

En la misma prueba de resistencia eléctrica (figuras 9-10) se observa que después de dos horas de permanencia dentro del horno, la resistencia se mantiene constante, fenómeno que ocurre por el establecimiento de un "paraequilibrio" entre la fase matriz y los carburos ó segregados en el límite de grano.

En los resultados obtenidos de la prueba PRP (figuras 21 a 28 y tabla VII) muestran que el grado de sensibilización presenta una secuencia, siendo máximo el grado de sensibilización a  $600^{\circ}\text{C}$  (figura 28). Esta secuencia también se observa en las fotografías 2-9, en las cuales, la máxima cantidad de carburos precipitados (estructura "ditch") la tiene la muestra de  $600^{\circ}\text{C}$ . Esta secuencia se ve más marcada en las fotografías 13-15, donde las

microestructuras están a 200 aumentos.

Esta misma prueba, PRP, indica que no hay sensibilización arriba de los 800°C (figuras 29-32); observación que se nota en las fotografías 10-12, las cuales, presentan una estructura "step" (Norma ASTM A-262, Práctica A).

Además, la secuencia anterior, se corrobora con los valores teóricos de resistencia a la sensibilización, calculados por la ecuación 01 (capítulo I), la cual hace uso del tamaño de grano. Los valores calculados se muestran en la tabla VIII, de donde observamos que la máxima resistencia a la sensibilización corresponde a la muestra de llegada (12.5 %), disminuyendo hasta un valor mínimo en las muestras tratadas a 450 y 500°C (7.9 %); las cuales, como se puede observar en las fotografías 2 y 3, contienen carburos bien definidos en el límite de grano.

De la misma tabla, se puede ver que el máximo valor de resistencia a la sensibilización que corresponde a la muestra de llegada, se corrobora con el valor del radio  $r_r/r_a$  de la prueba PRP (figura 21).

El comentario anterior, muestra que la ecuación (01) obtenida por Hanninen (1979), es una buena aproximación para evaluar la resistencia a la sensibilización.

Correlacionando, la prueba de resistencia eléctrica, la prueba PRP y tamaño de grano, todas, en función de la temperatura (figura 38), observamos: que el comportamiento de la resistencia eléctrica (a 8 horas) no muestra algún cambio significativo a medida que aumenta la temperatura; no ocurre así, en las otras dos

pruebas, las cuales muestran cambios en el rango de temperaturas; lo último, es corroborado por las fotografías 2-12.

La explicación, a lo anterior, es que la resistencia eléctrica es función tanto de la matriz como del límite de grano; mientras, que las demás pruebas (PRP, tamaño de grano y metalografía) son más específicas, ya que detectan los cambios ocurridos en el límite de grano y partes adyacentes únicamente.

#### CINETICA DE PRECIPITACION.

Los comentarios anteriores, establecen que la sensibilización del acero inoxidable 304, es debido a la precipitación de carburos de cromo asociada con segregación de impurezas. Sin embargo, falta establecer el mecanismo que rige la precipitación y segregación, las posibles opciones son: precipitación continua ó precipitación discontinua.

Estos mecanismos, mencionados en el capítulo I, son tratados en base a las teorías ya establecidas, como son: nucleación y crecimiento, recristalización y descomposición espínodal.

La teoría de la nucleación y crecimiento establece que la precipitación de carburos en límite de grano, esta gobernada por la velocidad de difusión del cromo hacia hacia límite de grano.

Strawström y Hillert (1968), Tedmon et al (1971) y Perkins et al (1973) obtienen que la energía de activación para la precipitación de carburos por el mecanismo de nucleación y crecimiento, es de 58300 cal/mol (Tabla III). Sin embargo, utilizando la ecuación de Arrhenius (ecuación 12), se encontró que

la energía de activación para los valores de resistencia máxima es de 11,515 cal/mol; además, utilizando la misma ecuación para los radios  $r_r/r_a$  de la prueba PRP, se calculó una energía de activación de 10,594 cal/mol; ambos resultados se muestran en las figuras 33 y 34, respectivamente.

Los valores bajos de energía de activación, calculados, están fuera de los establecidos por el mecanismo de nucleación y crecimiento para la precipitación de carburos; aunque, Strawström y Hillert para calcular la energía de activación consideraron que los carburos en límite de grano eran continuos y además que el espesor de los mismos era constante; condiciones que no se observan en las fotografías 2 a 12; las cuales, presentan carburos discontinuos y además tienen asociado segregación de impurezas.

Ahora bien, la teoría de la recristalización establece que si el fenómeno de precipitación llevada por este mecanismo, ocurre por la liberación de la energía almacenada durante el trabajado en frío, el comportamiento de las pruebas realizadas (resistencia eléctrica) en función del tiempo, deben mostrar pendientes de 1 y 1.2, valores encontrados por Verhoeven (1987) y Price (1990), respectivamente.

Sin embargo, haciendo uso de la ecuación de Avrami (ecuación 13), misma que Verhoeven y Price utilizaron, se obtienen valores de pendiente del orden de  $10^{-1}$  y  $10^{-2}$  (tabla IX); por lo que, el mecanismo de recristalización, no explica el fenómeno de precipitación de carburos asociada con segregados de fósforo.

Regresando a los valores bajos de energía de activación obtenidos de la teoría de nucleación y crecimiento, encontramos valores del mismo orden, obtenidos por Martínez en 1979 para aleaciones de Fe-Ni-C. Este autor asocia la precipitación a un mecanismo de descomposición espinodal.

La teoría de la descomposición espinodal menciona que el fenómeno de la precipitación es debida a un cambio de la concentración a largo alcance; es decir, a travez de toda la muestra, disminuyendo la energía libre; y se presenta, una secuencia de precipitados, en algunos casos, antes de que se forme el precipitado de equilibrio. En este estudio, se presenta primero la formación de zonas GP, las cuales, dan origen a los carburos y segregados presentes en el límite de grano.

La teoría de la descomposición espinodal hace uso de la ecuación de Butler y Thomas, (ecuación 14); utilizando esta ecuación, para las pruebas de resistencia eléctrica, se encuentran valores para la pendiente cercanos a 0.33; estos valores están tabulados en la tabla X y sus correspondientes gráficas en la figura 36 y 37.

Analizando los valores de la tabla X con el establecido por Butler y Thomas, que es de 0.33, inferimos que el mecanismo de la descomposición espinodal para el fenómeno de la precipitación de carburos en límite de grano asociado con segregación de impurezas, es el más coherente.

Argumento similar, al obtenido por Martínez para aleaciones Fe-Ni-C.

**CONCLUSIONES**

**Y**

**RECOMENDACIONES**

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### CONCLUSIONES:

1. La medición de la resistencia eléctrica, es una técnica, que no determina el grado de sensibilización en el acero inoxidable 304, porque no es específica.

2. La precipitación de carburos, deformación de la estructura, segregación de impurezas y la formación de zonas Gunier-Preston contribuyen por efectos sinérgicos al incremento en la resistencia eléctrica.

3. Los valores de la prueba PRP y fotografías, demuestran que el grado más severo de sensibilización, se presenta a los 600°C.

4. La ecuación de Hanninen es una buena aproximación para determinar la resistencia a la sensibilización en función del tamaño de grano.

5. Las microestructuras corroboran que el fenómeno de sensibilización, es debido a la presencia de carburos de cromo y/o segregados de fósforo en el límite de grano.

6. En cuanto a la cinética, el mecanismo de la descomposición espinodal asocia la precipitación de carburos de cromo y segregación de impurezas en límite de grano a partir de las zonas GP; formadas en el acero inoxidable, después del enfriamiento rápido, desde la temperatura de solubilización de carburos.

## RECOMENDACIONES:

1. La prueba PRP es una técnica, que determina el grado de sensibilización con gran rapidez; pero, no diferencia a que tipo de precipitado o segregado se debe la sensibilización. Por lo que, es necesario establecer un factor de contribución en la sensibilización, entre los precipitados de cromo y los segregados de azufre y fósforo.

2. Sería recomendable, realizar una inspección con un microscopio electrónico de transmisión, para ver si efectivamente las zonas de Gunier-Preston están presentes en todo el material, después del enfriamiento rápido, desde la temperatura de solubilización de carburos.

3. También recomendamos, realizar una identificación y cuantificación de los precipitados y/o segregados que están presentes en límite de grano; a fin, de establecer si las segundas fases son: el carburo  $Cr_{23}C_6$  y/o segregados de fósforo, mencionados por otros investigadores.

## BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

AMERICAN SOCIETY OF METALS. "Metallographic technique for wrought stainless steels". En: Metals Handbook. 8a. Ed., Ohio. American Society of Metals, 1973. Vol. 8.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "Detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels". En: Annual Book of ASTM Standards. Easton, ASTM, 1980. Norma A-282.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "Estimating the average grain size of metals". En: Annual Book of ASTM Standards. Easton, ASTM, 1980. Norma E-112.

ANDER, Paul y SONNESA J. Principios de química. Tr. Hortensia Corona Rodriguez, Ca. Reimp. México, Limusa, 1981, 845 pp.

APRAIZ BARREIRO, Jose. Aceros especiales y otras aleaciones. 5a. Ed. Madrid, Ed. Dossat, 1982, 832 pp.

BENNET, B. W. y PICKERING, H. W. "Effect of grain boundary structure on sensitization and corrosion of stainless steel". En: Metall. Trans. A, Vol. 18A, Ohio, Junio de 1987, pp. 1117- 1124.

BRIANT, C. L. "Grain boundary segregation of phosphorus and sulfur in types 304L and 316L stainless steel and its effect on intergranular corrosion in the Huey test". En: Metall. Trans. A, Vol. 18A, Ohio, 1987, pp. 691- 699.

BRIANT, C. L. "The effects of sulfur and phosphorus on the intergranular corrosion of 304 stainless steel". En: Corrosion, Vol. 36 (9), Houston, septiembre de 1980, pp. 497- 500.

BRIANT, C. L. y ANDRESEN, P. L. "Grain boundary segregation in austenitic stainless steel and its effect on intergranular corrosion and stress corrosion cracking". En: Metall. Trans. A, Vol. 19A, Ohio, 1988, pp. 493- 504.

BROOKS, J. A. y LAMBERT, F. J. Jr. "The effects of phosphorus, sulfur and ferrite content on weld cracking of type 309 stainless steel". En: Welding J., Vol. 57 (5), Miami, 1978, pp. 139- 143 (suplemento).

BUTLER, E. P. y THOMAS, G. "Structure and properties of spinodally decomposed copper- nickel- iron alloys". En: Acta Met., Vol. 18 (3), N. Y., 1970, pp. 347- 368.

CAHN, J. W. "Spinodal decomposition". En: Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 242, N. Y., Febrero de 1968, pp. 166- 180.

CHUNG, P. y SZKLARSKA-SNIALOWSKA, S. " The effect of heat treatment on the degree of sensitization of type 304 stainless steel". En: Corrosion, Vol. 37 (1), Houston, 1981, pp. 39- 50.

CLARKE, W. L.; COWAN, R. L. y WALKER, W. L. "Comparative methods for measuring degree of sensitization in stainless steel". En: Intergranular Corrosion of Stainless Alloys, ASTM STP 656, R. F. Steigerwald, ASTM, 1978, pp. 99- 132.

COLOMBIER, R. y HOCHMANN, J. Aceros inoxidables. Aceros refractarios. Tr. Jose Na. Demestre Guasch, España, Ed. URNO, 1968, 623 pp.

CORNIE, J. A.; DATTA, A. y SOFFA, W. A. "Electron microscopy study of precipitation in copper- titanium sideband alloys". En: Metall. Trans., Vol. 4 (3), Ohio, pp. 727- 733.

DANILUK, S.; HONG, J. H. y WOLKE, I. "Grain boundary corrosion of sulfur and phosphorus doped and sensitized AISI 304 stainless steel". En: Corrosion, Vol. 40 (11), Houston, 1984, pp. 588- 604.

DEVINE, T. M. "Kinetics of sensitization and desensitization of duplex 308 stainless steels". En: Acta Metall., Vol. 36 (6), Gran Bretaña, pp. 1491- 1501.

DUTKIEWICZ, J. "Spinodal decomposition, ordering, and

discontinuous precipitation in deformed and aged copper-titanium alloys". En: Met. Technol., Vol. 5 (10), Londres, 1978, pp. 333-340.

FONTANA, M. y GREENE, N. D. Corrosion engineering. 2a. Ed., 5a. Reimp., Singapore, Mc. Graw Hill, 1979, pp. 58- 67.

FOULDS, J. y MOTEFF, J. "Carbide formation in a low- ferrite austenitic stainless steel weld metal at 840°C". En: Metall. Trans. A, Vol. 13A, Ohio, pp. 173- 174.

GUYOT, P. "Theory of the electrical resistivity of metallic grain boundaries". En: Phys. Status Solidi, Vol. 38 (1), Francia, pp. 409- 414.

HALL, E. L. y BRIANT, C. L. "Chromium depletion in the vicinity of carbides in sensitized austenitic stainless steels". En: Metall. Trans. A, Vol. 15A, Ohio, 1984, pp. 793- 811.

HANNINEN, H. E. "Influence of metallurgical variables on environment- sensitive cracking of austenitic alloys". En: International Metals Reviews, Vol. 24 (3), Londres, 1979, pp. 85- 135.

HANNINEN, M. y MINNI, E. "On grain boundary segregation in

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

austenitic stainless steel. (Communications)". En: Metall. Trans. A. Vol. 13A, Ohio, 1982, pp. 2281- 2285.

HILLERT, M. y LAGNEBORG, R. "Discontinuous precipitation of  $M_{23}C_6$  in austenitic steels". En: J. Materials Science, Vol. 6, Londres, 1971, pp. 208- 212.

INCHAURZA ZABALA, A. Aceros inoxidables y aceros resistentes al calor. México. Limusa, 1981, pp. 227- 240.

KAJIMURA, H. y YAMANAKA, K. "Effect of chromium carbides on electrical resistivity of nickel based alloys by low temperature aging". En: Materials Science and Technology, Vol. 5, Bombay, 1980, pp. 1129- 1134.

KRUGER, R. M. et al. " A quantitative model for the intergranular precipitation of  $M_7X_3$  and  $M_{23}X_6$  in Ni- 10Cr- 9Fe- C- B". En: Acta metall., Vol. 36 (12), Gran Bretaña, 1988, pp. 3163- 3176.

MAJIDI, A. P. y STREICHER, M. A. "Potentiodynamic reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 and 304L stainless steels". En: Corrosion, Vol. 40 (8), Houston, Agosto de 1984, pp. 393- 408.

MAJIDI, A. P. y STREICHER, M. A. "The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steels".

En: Corrosion, Vol. 40 (11), Houston, Noviembre de 1984, pp. 584-593.

MANGONON, P. I. y GARETH THOMAS. "The martensite phases in 304 stainless steel". En: Metall. Trans., Vol. 1, Ohio, 1970, pp. 1577-1586.

MARTINEZ, M. E. "Low temperature tempering of Fe-Ni-C martensite". Inglaterra, 1979. Tesis doctoral. Facultad de Materiales. Universidad de Sheffield.

PECKNER, D. y BERNSTEIN, I. M. Handbook of stainless steels. N. Y., Mc. Graw Hill, 1977. Cap. 4.

PERKINS, R. A.; PADGETT, R. A. y TUNALI, N. K. "Tracer diffusion of  $^{59}\text{Fe}$  y  $^{51}\text{Cr}$  in Fe-17 wt Pct Cr-12 wt Pct Ni austenitic alloy". En: Metall. Trans., Vol. 4, Ohio, Noviembre de 1973, pp. 2535-2540.

POWELL, D. J.; PILKINGTON, R. y MILLER, D. A. "The precipitation characteristics of 20% Cr/25% Ni-Nb stabilized stainless steel". En: Acta Metall., Vol. 36 (3), Gran Bretaña, 1988, pp. 713-724.

PRICE, C. W. "Use of Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami kinetics in recrystallization of metals and crystallization of metallic glasses". En: Acta Metall. mater., Vol. 36 (5), Gran Bretaña.

1990, pp. 727- 738.

SCHMIDT, CH. G. et al. "Low temperature sensitization of type 304 stainless steel pipe weld heat affected zone". En: Metall. Trans. A, Vol. 18A, Ohio, 1987, pp. 1483- 1493.

SHAH, B. K. et al. " Effect of prior cold work on low temperature sensitization susceptibility of austenitic stainless steel AISI 304". En: Materials Science and technology, Vol. 6, Bombay, Febrero de 1990, pp. 157- 160.

SHEN, Z.; WAGONER, R. H. y CLARK, W. A. T. "Dislocation and grain boundary interactions in metals". En: Acta metall., Vol. 36 (12), Gran Bretaña, 1988, pp. 3231- 3242.

STRAWSTON, C. y HILLERT, M. "An improved depleted- zone theory of intergranular corrosion of 18- 8 stainless steel". En: Journal of Iron and Steel Institute, Vol. 207, Londres, Enero de 1969, pp. 77- 85.

TEDMON, C. S. Jr.; VERMILYEA, D. A. y ROSOLOWSKY, J. H. "Intergranular corrosion of austenitic stainless steel". En: J. Electrochem. Soc., Vol. 118 (2), N. Y., 1971, pp. 192- 202.

VERHOEVEN, John D. Fundamentos de metalurgia física. Tr. Silva Luna Ovaldo. México, Limusa, 1987, 593 pp.

WAS, G. S. "Grain-boundary chemistry and intergranular fracture in austenitic nickel-base alloys- A review". En: Corrosion, Vol. 46 (4), Houston, abril de 1990, pp. 319- 330.

WEISS, B. y STICKER, R. "Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel". En: Metall. Trans., Vol. 3, Ohio, 1972, pp. 851- 868.

WILDE, B. E. "Influence of silicon on the intergranular corrosion behavior of 18Cr- 8Ni stainless steels". En: Corrosion, VOL. 40 (10), Houston, 1988, pp. 699- 704.

WILLIAMS, D. B. y BUTLER, E. P. "Grain boundary discontinuous precipitation reactions". En: International Metals Reviews, Vol. 26 (30), Londres, 1981, pp. 183- 183.

**TABLAS FIGURAS Y FOTOGRAFÍAS**

T A B L A S

TABLA I: Composición Química de un Acero Inoxidable 304 (Teórica).

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
% en peso	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	18.5	8.5
	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.		

TABLA II: Características de los Carburos.

Fase	Estructura Cristalina	Parámetro de red (Å)	Composición
$M_{23}C_6$	fcc	$a_0 = 10.569$ (650°C) $a_0 = 10.679$ (900°C)	$(Cr_{10}Fe_9Mo_2)C_6$
$M_6C$ Sigma ( $\sigma$ )	fcc Tetragonal	$a_0 = 10.95$ $a_0 = 8.828$ $c = 4.597$	$(Fe_8Mo_9)C$ $(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$
Austenita	fcc	$a_0 = 3.568$	Cr(17.3), Ni(13.1), Mo(2.66), Fe(bal.), en % en peso.

TABLA III: Energías de Activación.

Especie que difunde en austenita	Energía de activación	Referencia
Cromo	58500 cal/mol	Strawström y Hillert, 1969.
Hierro	67100 cal/mol	Perkins et al., 1973.

TABLA IV. Valores de "n".

Sitio de Nucleación	Valor de "n"
Límite de grano	1
Borde de grano	2
Esquina de grano	3

TABLA V: Tiempo de Tratamiento.

Esesor o diámetro milímetros	duración en minutos
1	5
2 a 3	15
4 a 12	30
12 a 25	60

TABLA VI: Análisis Químico del Acero Inoxidable 304.

Elemento	C	Cr	Ni	Mn	Mo	P	S	Fe
% en peso	0.05	18.50	8.50	1.45	0.30	0.10	0.004	balance

TABLA VII: Radios Ir/Ia de la Prueba PRP.

Tratamiento	Radio Ir/Ia
Llegada (sin tratamiento)	0.0009
24 horas, 450°C	0.0847
24 horas, 500°C	0.1175
24 horas, 550°C	0.1682
24 horas, 600°C	0.2233
24 horas, 650°C	0.1241
24 horas, 700°C	0.0010
24 horas, 750°C	0.0062
24 horas, 800°C	-----
24 horas, 850°C	0.0142
24 horas, 900°C	-----
24 horas, 950°C	-----

TABLA VIII: Tamaño de Grano.

Temperatura de Tratamiento	Número de CASTMO	Diámetro en micrómetros	Resistencia a la corrosión
Ninguno	5	62.5	12.6 %
Pretratada (1050°C)	3	125.0	8.9 %
450°C	2	177.0	7.5 %
500°C	2	177.0	7.5 %
550°C	3	125.0	8.9 %
600°C	3	125.0	8.9 %
650°C	3	125.0	8.9 %
700°C	3	125.0	8.9 %
750°C	3	125.0	8.9 %
800°C	3	125.0	8.9 %
850°C	4	88.4	10.6 %
900°C	4	88.4	10.6 %
950°C	4	88.4	10.6 %

TABLA IX: Valores de " n " (Ecuación de Avrami).

Temperatura de tratamiento	Valor de " n "
450°C	0.124
550°C	0.111
650°C	0.094
750°C	0.072
850°C	0.076
950°C	0.084

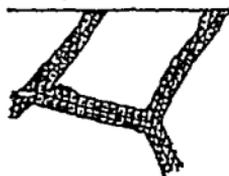
TABLA X: Parámetros de la Ecuación de Butler - Thomas.

Temperatura de tratamiento (°C)	K	" n "	Coefficiente de correlación
450	1.352	0.329	0.897
500	1.376	0.330	0.874
550	1.476	0.296	0.867
600	1.533	0.301	0.859
650	1.519	0.275	0.866
700	1.315	0.267	0.879
750	1.360	0.297	0.861
800	1.551	0.253	0.866
850	1.369	0.311	0.890
900	1.366	0.323	0.892
950	1.237	0.386	0.933

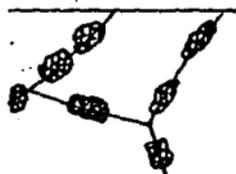
## FIGURAS



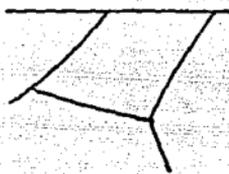
(a)



(b)



(c)



(d)

- a) Muestra tratada asociada con segregación de soluto.
- b) Segunda fase continua de carburos, sensibilizado entre 773 y 673 K.
- c) Tratamiento térmico en el rango 1073- 1173 K, se observan carburos discontinuos con incorporación de segregados.
- d) Limite de grano de una aleación de alta pureza.

FIGURA 1: Posibles situaciones en límite de grano del acero inoxidable 304.

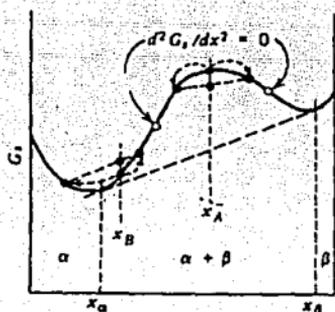


FIGURA 2: Diagrama Energía libre- Composición.

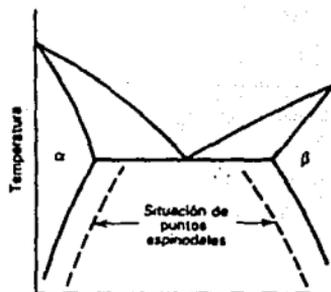


FIGURA 3: Diagrama de fases (situación de los puntos espinodales).

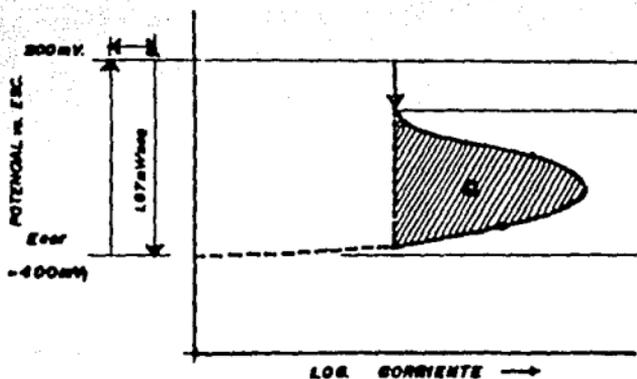


FIGURA 4: Diagrama de polarización de la técnica EPR.

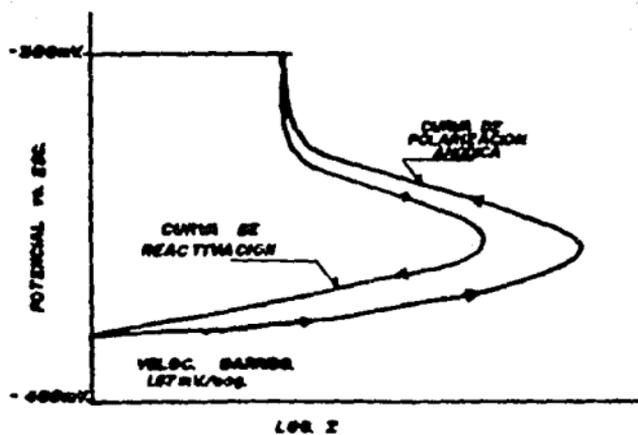
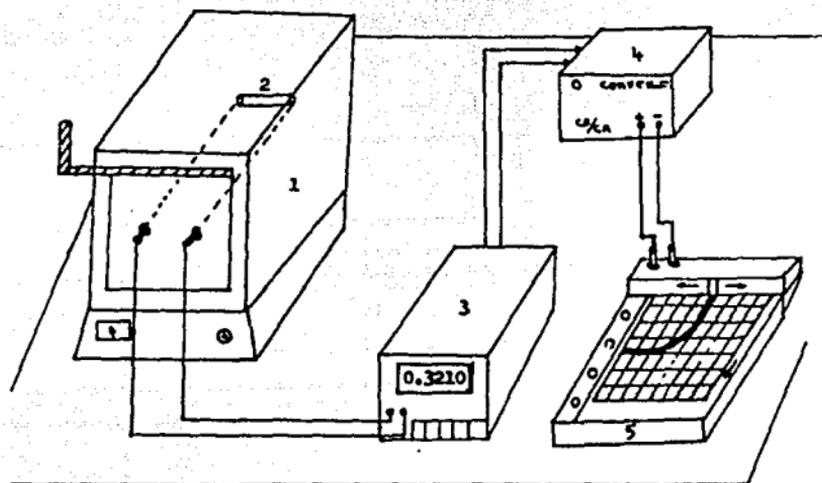


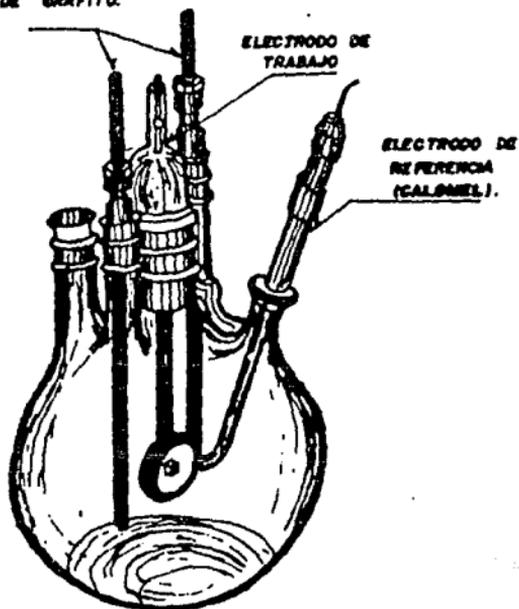
FIGURA 5: Diagrama de polarización de la técnica PRP.



- Equipo: 1) Horno.  
 2) Muestra de acero inoxidable 304,  
 (interior del horno).  
 3) Puente resistivo.  
 4) Convertidor CD/CA.  
 5) Gráficaora.

FIGURA 6: Montaje de equipo en la Prueba de resistencia.

ELECTRODOS AUXILIARES  
DE GRAFITO.



ELECTRODO DE  
TRABAJO

ELECTRODO DE  
REFERENCIA  
(CALOMEL).

FIGURA 7: Celda de corrosión de 5 bocas para la técnica PRP.

ACERO INOXIDABLE 304.

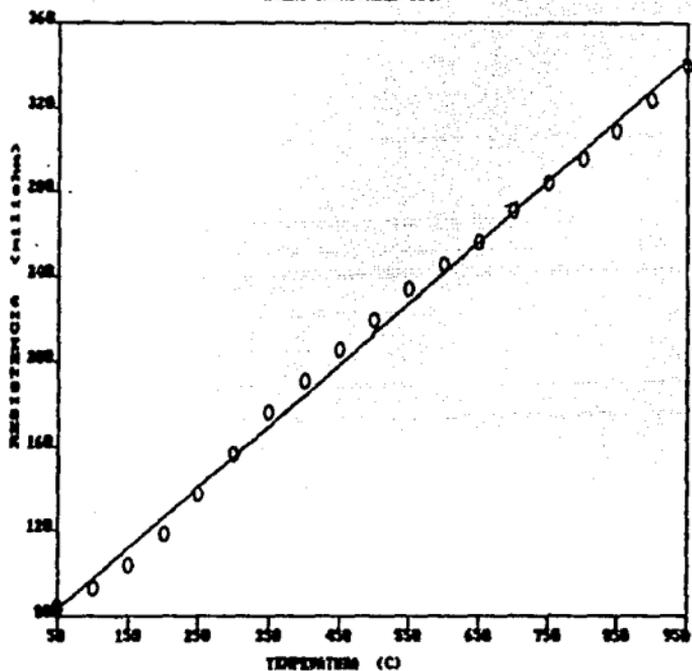


FIGURA 8: Efecto de la temperatura en la resistencia eléctrica.

FRENDA DE RESISTENCIA. SS 304.

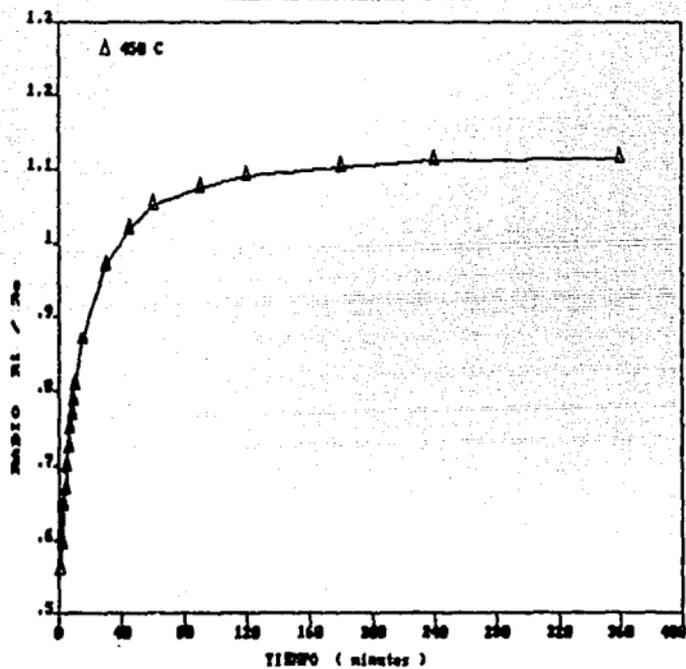


FIGURA 0

PRUEBA DE RESISTENCIA. CS 304.

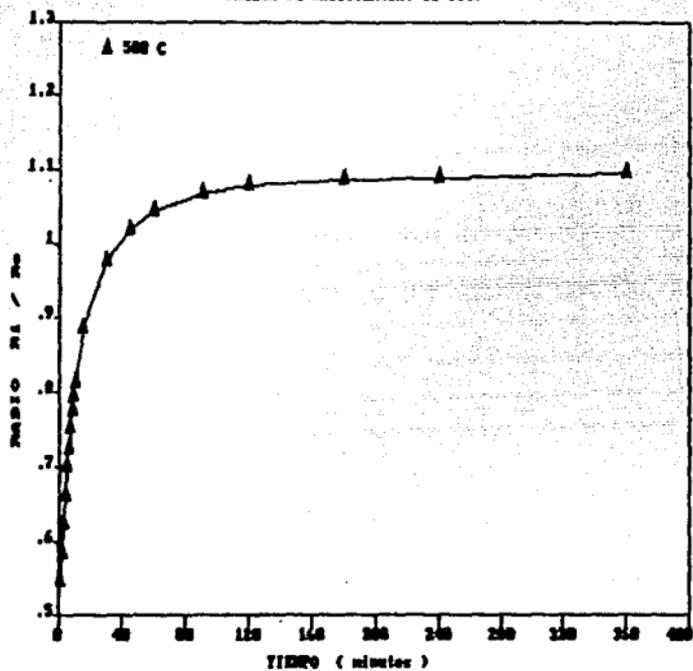


FIGURA 10

PRUEBA DE RESISTENCIA. SS 304.

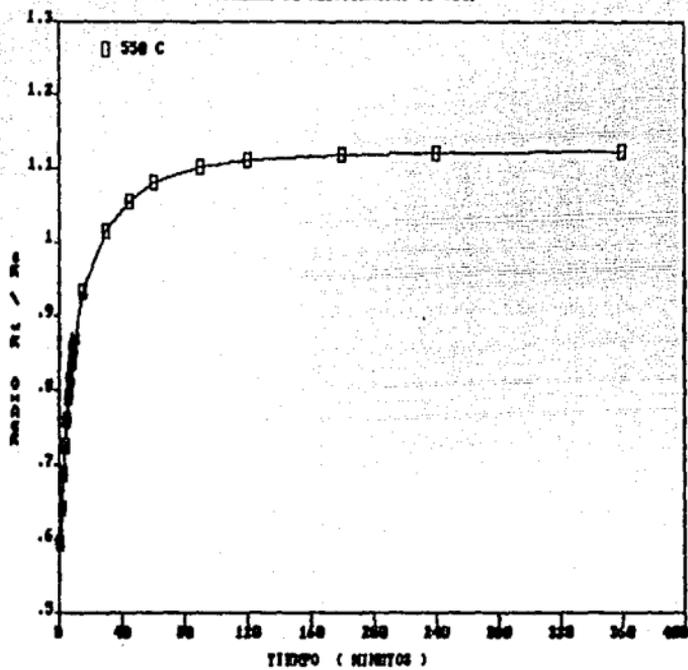


FIGURA 11

PROCESO DE RESISTENCIA. SS 304.

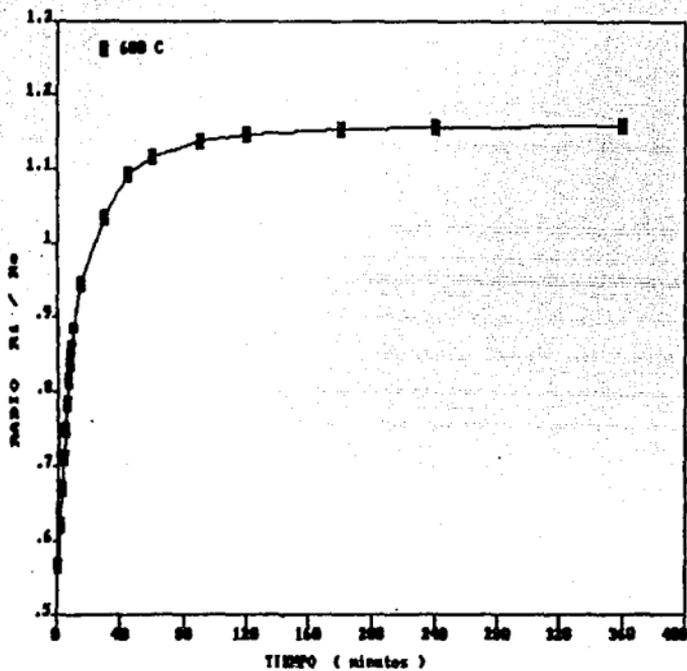


FIGURA 12

PRUEBA DE RESISTENCIA. SS 304.

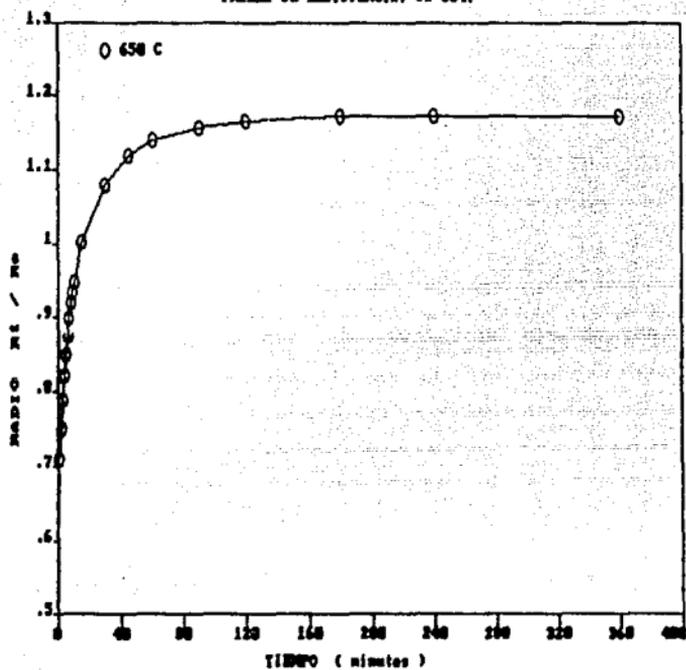


FIGURA 13

PRUEBA DE RESISTENCIA, SS 304.

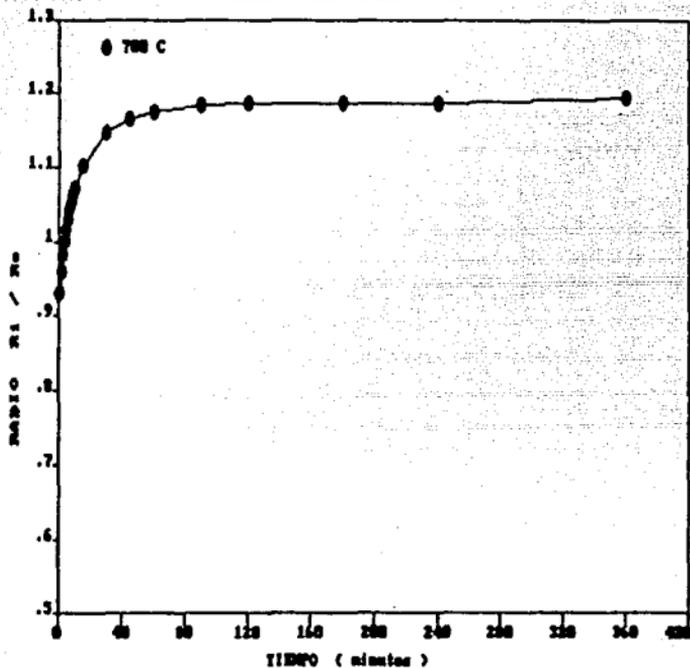


FIGURA 14

PRUEBA DE RESISTENCIA. S5 304.

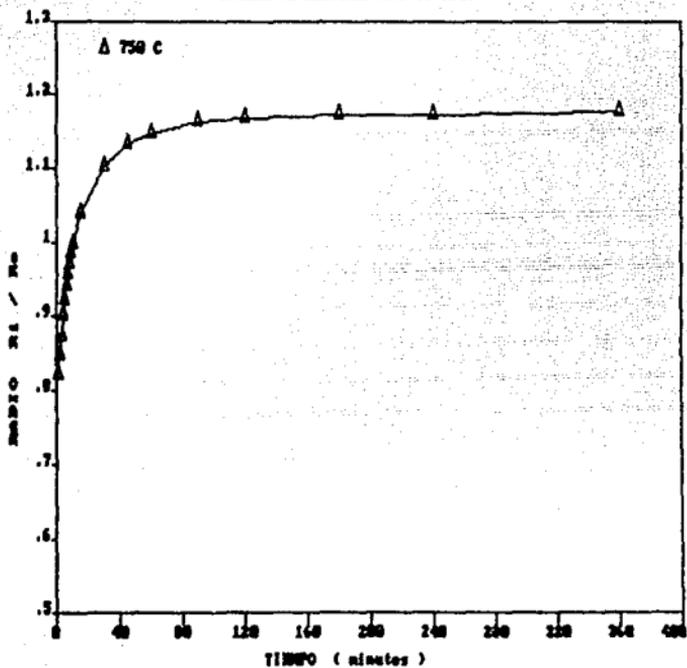


FIGURA 15

PRUEBA DE RESISTENCIA. SS 304.

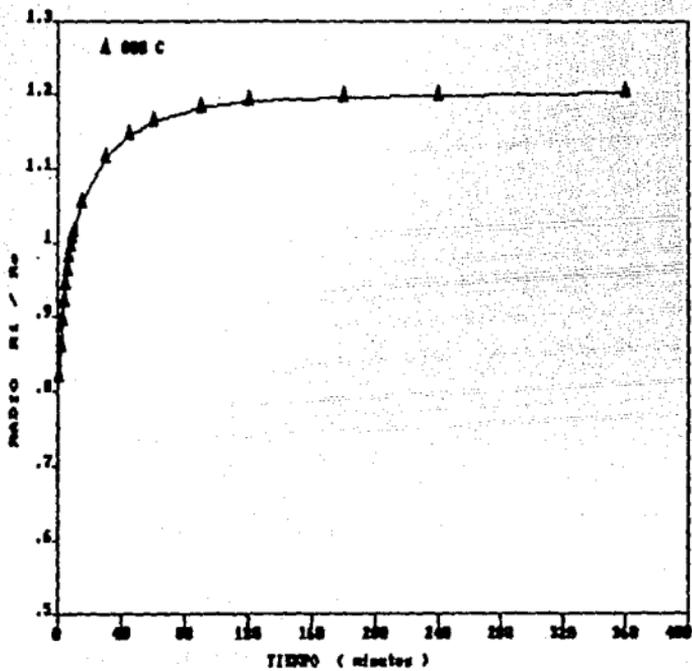


FIGURA 16

PRUEBA DE RESISTENCIA. CS 304.

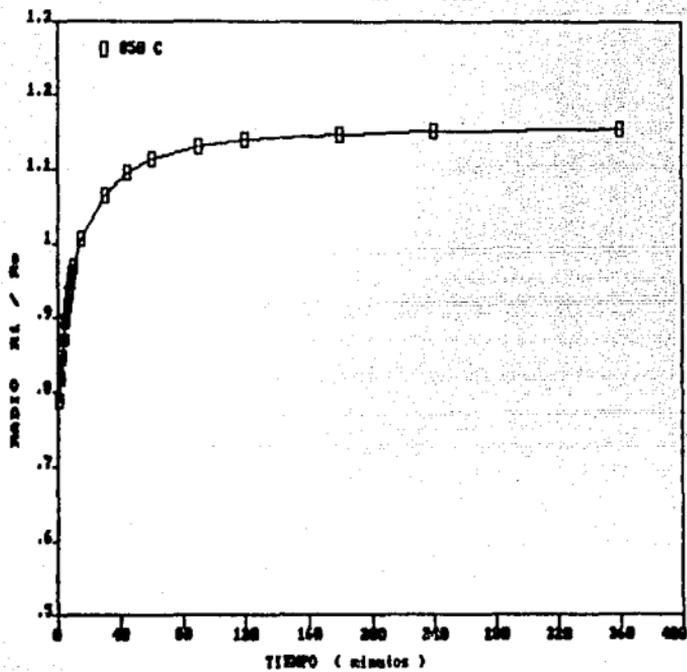


FIGURA 17

PROBETA DE RESISTENCIA, SS 304.

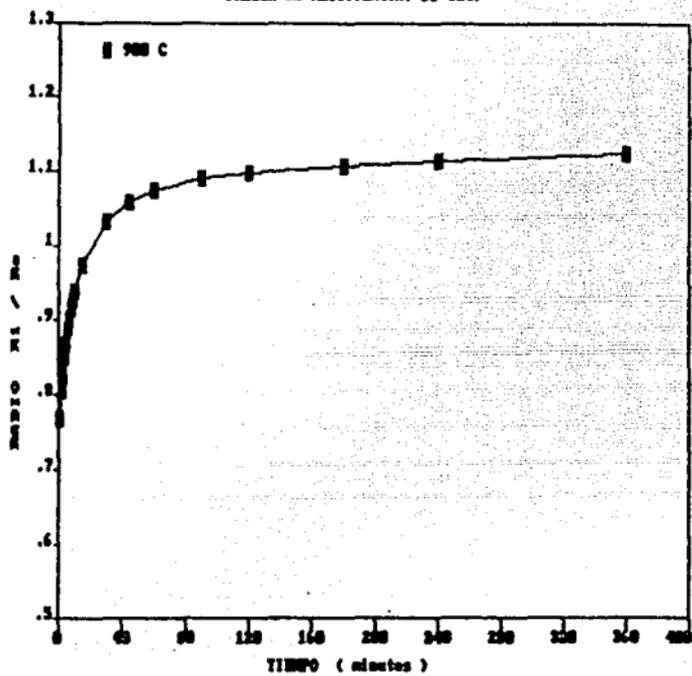


FIGURA 18

PRUEBA DE RESISTENCIA. SS 304.

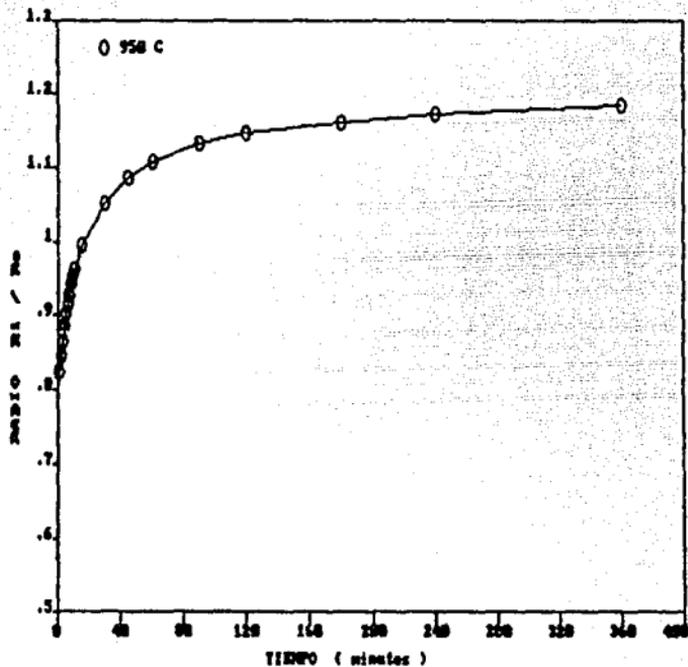


FIGURA 19

PRUEBA DE RESISTENCIA.

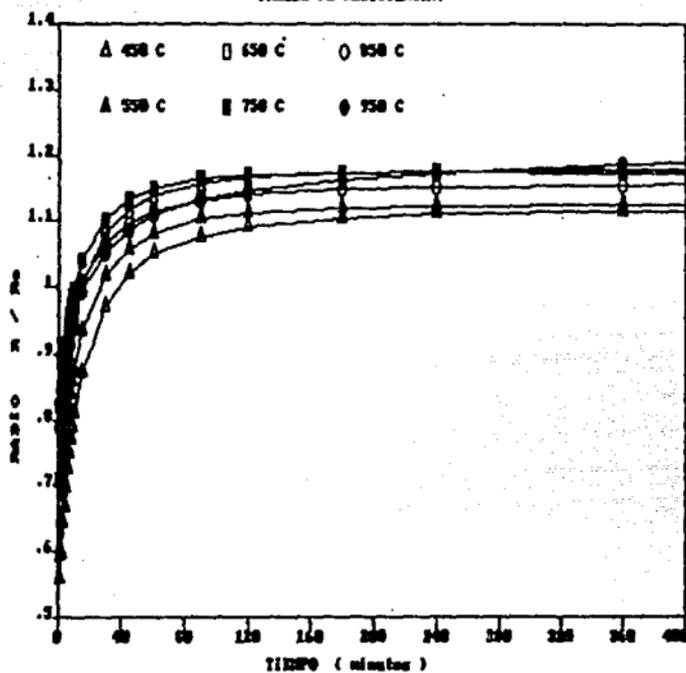
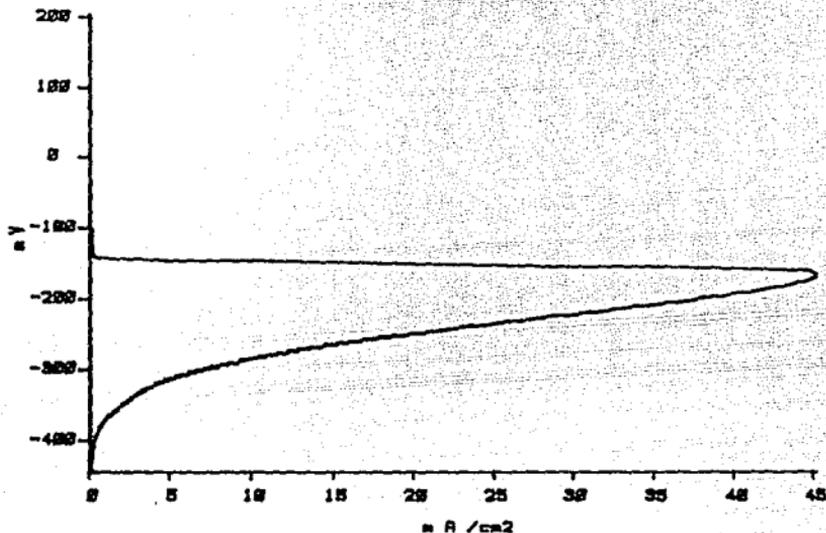


FIGURA 20: Prueba de resistencia a diferentes temperaturas.

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

A0  
17 OCT 1991

COMMENT:  
MUESTRA DE LLEGADA.



### CYCLIC POLARIZATION

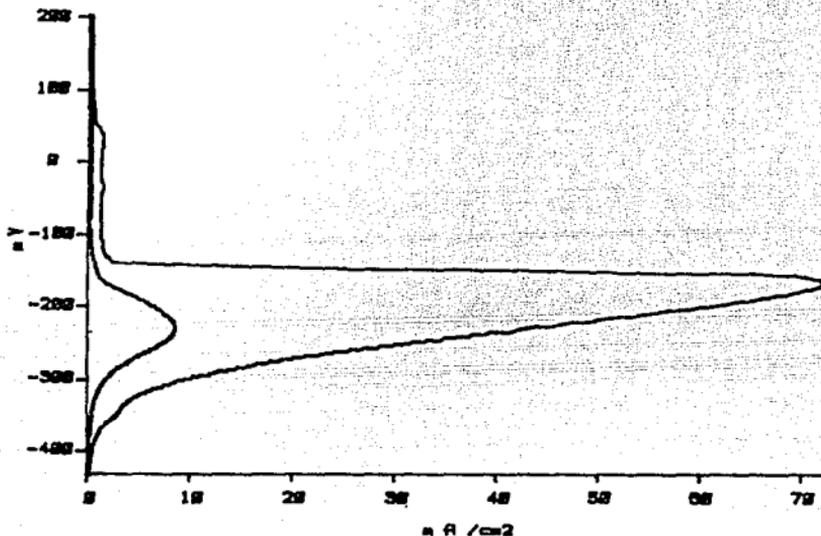
DATE CREATED 12 JUN 1991		RUN DATE 12 JUN 1991	
IR COMP	= DISABLED	E <sub>corr</sub>	= -0.447 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	E(I=0)	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V	I <sub>r</sub>	= 41.33 × 10 <sup>-6</sup> A.
FINAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>a</sub>	= 0.04510 A.
INITIAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>r</sub> /I <sub>a</sub>	= 0.0000
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.667 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.93 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm <sup>3</sup>		
AREA	= 0.2 cm <sup>2</sup>		

FIGURA 21

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

T6  
17 OCT 1991

COMMENT:  
TEMPERATURA 450 C.



### CYCLIC POLARIZATION

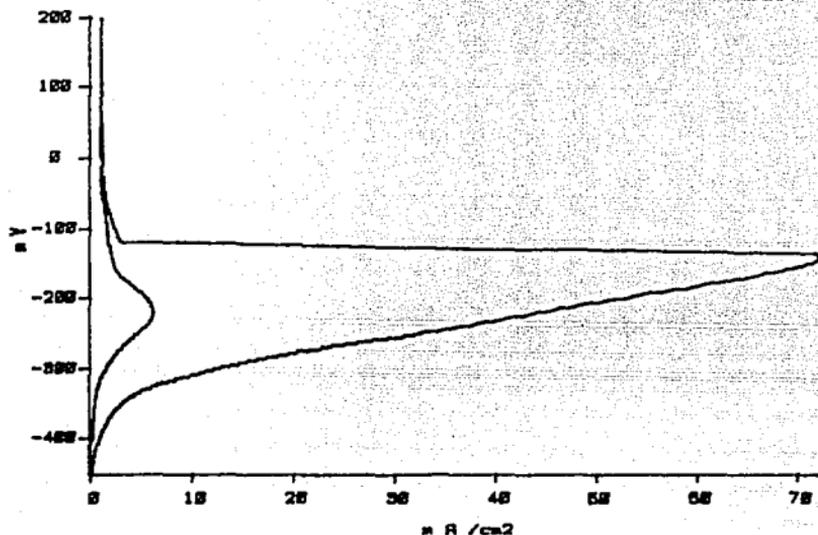
DATE CREATED	7 JUN 1991	RUN DATE	7 JUN 1991
IR COMP	= DISABLED	E <sub>corr</sub>	= -0.434 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	E(I=0)	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V	I <sub>r</sub>	= 0.00610 A.
FINAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>a</sub>	= 0.07207 A.
INITIAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>r</sub> /I <sub>a</sub>	= 0.0847
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.667 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.93 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm <sup>3</sup>		
AREA	= 0.191 cm <sup>2</sup>		

FIGURA 22

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

T7  
18 OCT 1991

COMMENT:  
TEMPERATURA 500 C.



### CYCLIC POLARIZATION

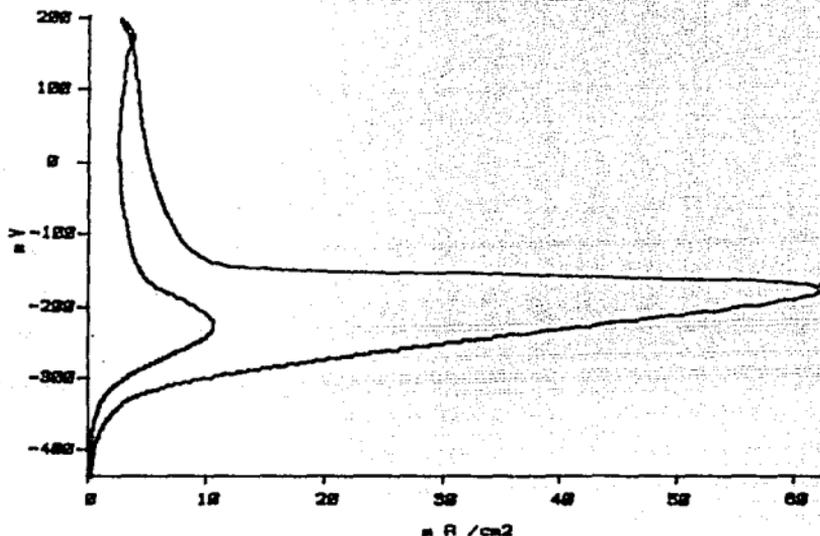
DATE CREATED	7 JUN 1991	RUN DATE	7 JUN 1991
IR COMP	= DISABLED	Ecorr	= -0.451 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	E(I)=01	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V	Ir	= 0.00847 A.
FINAL E	= 0 mV ~ Ec	Ia	= 0.07208 A.
INITIAL E	= 0 mV ~ Ec	Ir/Ia	= 0.1175
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.667 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.93 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm3		
AREA	= 0.246 cm2		

FIGURA 23

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

T10  
17 OCT 1991

COMMENT:  
TEMPERATURA 558 C.



### CYCLIC POLARIZATION

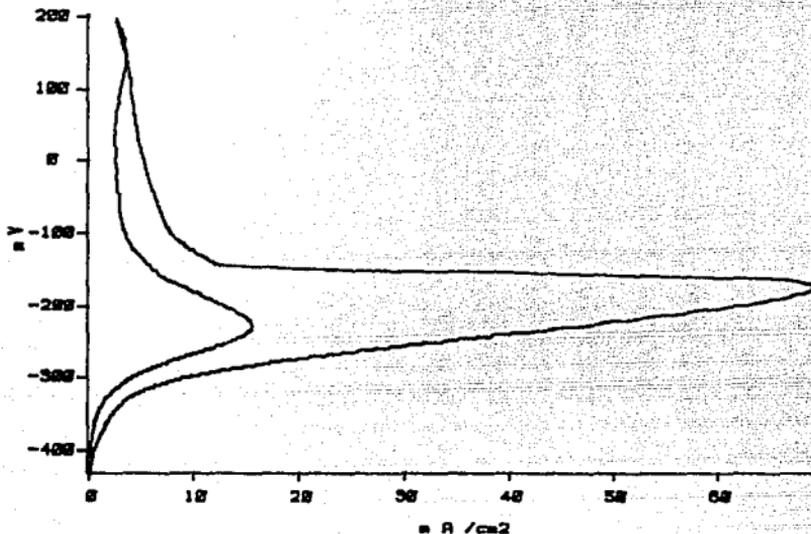
DATE CREATED	7 JUN 1991	RUN DATE	7 JUN 1991
IR COMP	= DISABLED	E <sub>corr</sub>	= -0.436 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	E(I=0)	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V	I <sub>r</sub>	= 0.01048 A.
FINAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>a</sub>	= 0.06231 A.
INITIAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>r</sub> /I <sub>a</sub>	= 0.1662
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.667 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.93 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm <sup>3</sup>		
AREA	= 0.192 cm <sup>2</sup>		

FIGURA 24

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

T13  
18 OCT 1991

COMMENT:  
TEMPERATURA 600 C.



### CYCLIC POLARIZATION

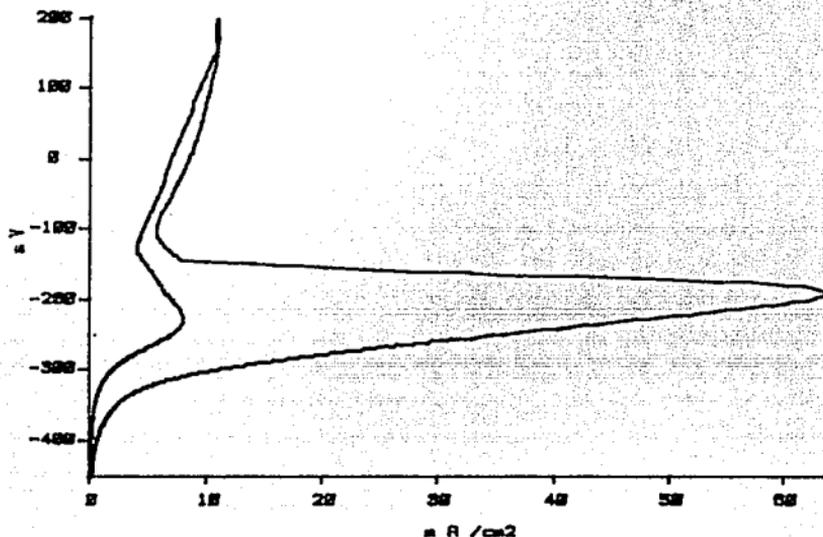
DATE CREATED	7 JUN 1991	RUN DATE	7 JUN 1991
IR COMP	= DISABLED	Ecorr	= -0.432 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	E(I=0)	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V	Ir	= 0.01544 A.
FINAL E	= 0 mV ~ Ec	Ia	= 0.00015 A.
INITIAL E	= 0 mV ~ Ec	Ir/Ia	= 0.2233
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.687 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.93 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm <sup>3</sup>		
AREA	= 0.191 cm <sup>2</sup>		

FIGURA 25

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

T14  
17 OCT 1991

COMMENT:  
TEMPERATURA 650 C.



### CYCLIC POLARIZATION

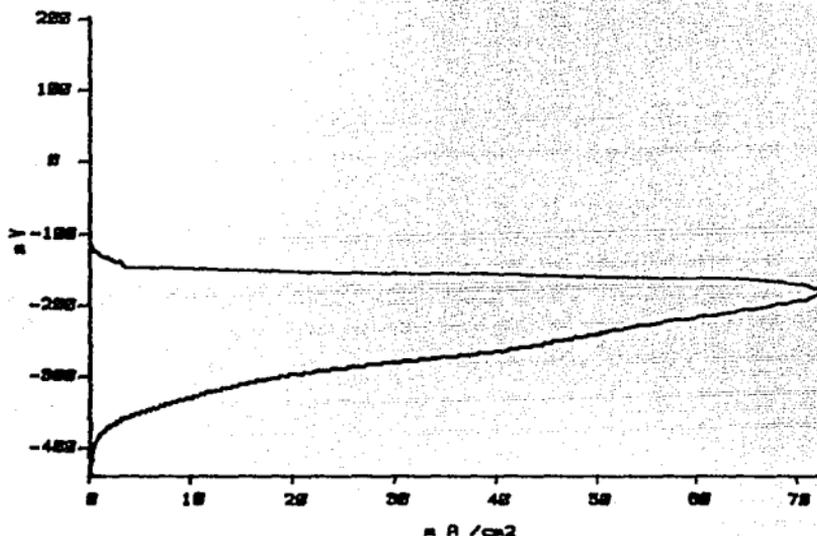
DATE CREATED	11 JUN 1991	RUN DATE	11 JUN 1991
IR COMP	= DISABLED	E <sub>corr</sub>	= -0.453 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	E(I=0)	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V	I <sub>r</sub>	= 0.00789 A.
FINAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>a</sub>	= 0.06361 A.
INITIAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>r</sub> /I <sub>a</sub>	= 0.1241
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.667 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.93 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm³		
AREA	= 0.221 cm²		

FIGURA 20

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

T16A  
17 OCT 1991

COMMENT:  
TEMPERATURA 700 C.



### CYCLIC POLARIZATION

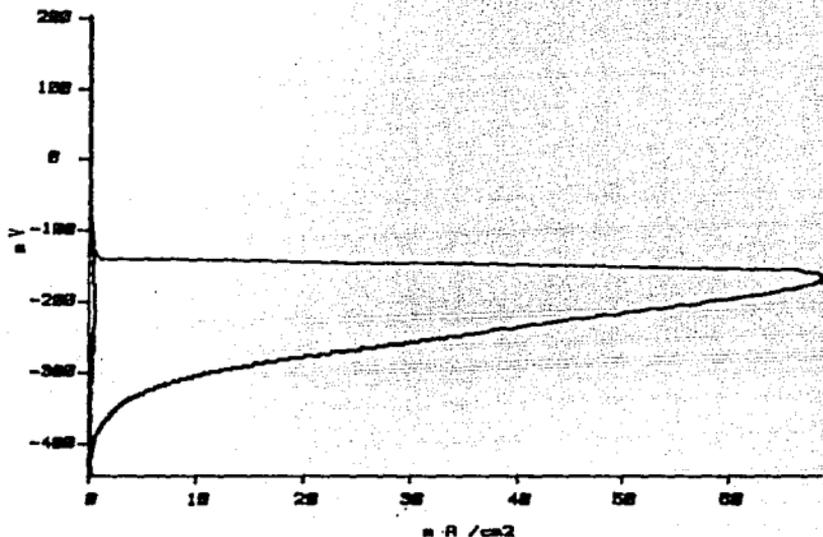
DATE CREATED 14 JUN 1991		RUN DATE 14 JUN 1991	
IR COMP	= DISABLED	E <sub>corr</sub>	= -0.44 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	E(I=0)	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V	I <sub>r</sub>	= 75.54 × 10 <sup>-6</sup> A.
FINAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>a</sub>	= 0.07230 A.
INITIAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>r</sub> /I <sub>a</sub>	= 0.0010
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.687 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.99 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm <sup>3</sup>		
AREA	= 0.133 cm <sup>2</sup>		

FIGURA 27

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

T17  
17 OCT 1991

COMMENT:  
TEMPERATURA 750 C.



### CYCLIC POLARIZATION

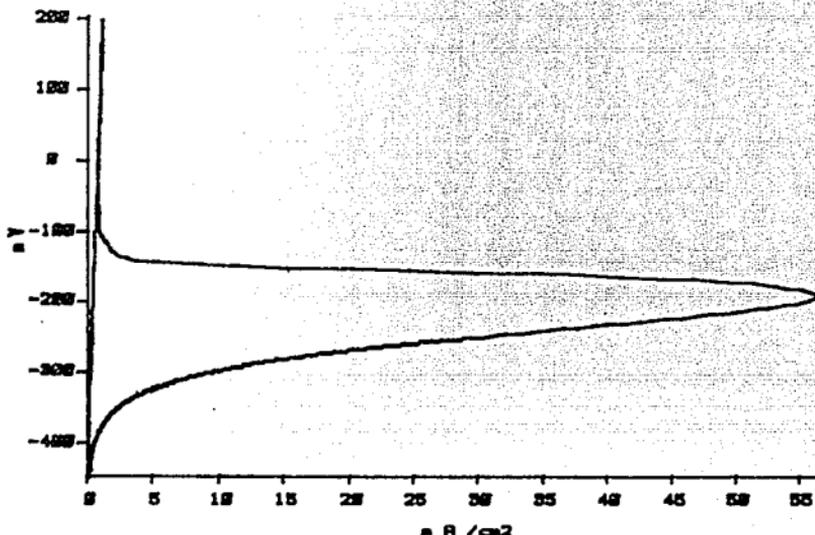
DATE CREATED	11 JUN 1991	RUN DATE	11 JUN 1991
IR COMP	= DISABLED	$E_{corr}$	= -0.447 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	$E(I=0)$	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V	$I_r$	= $427.1 \times 10^{-6}$ A.
FINAL E	= 0 mV ~ $E_c$	$I_a$	= 0.00005 A.
INITIAL E	= 0 mV ~ $E_c$	$I_r/I_a$	= 0.0002
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.667 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.93 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm³		
AREA	= 0.221 cm²		

FIGURA 20

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

T19A  
17 OCT 1991

COMMENT:  
TEMPERATURA 800 C.



### CYCLIC POLARIZATION

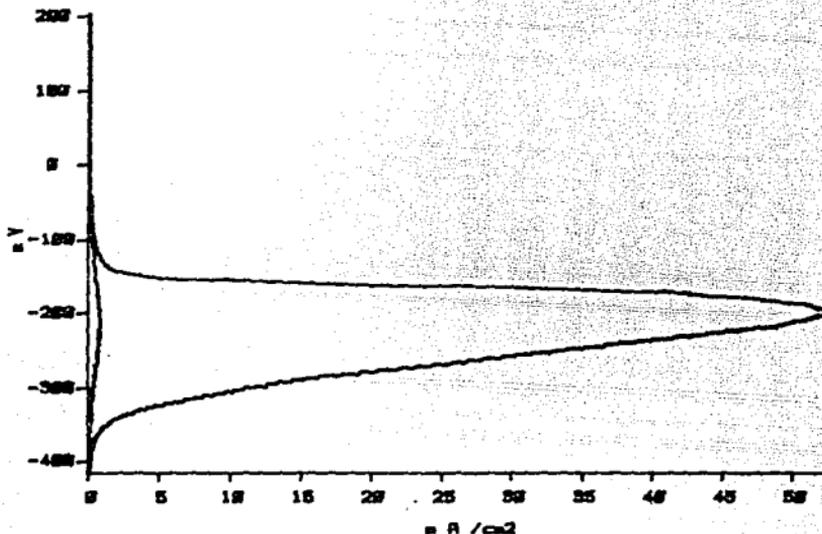
DATE CREATED	12 JUN 1991	RUN DATE	12 JUN 1991
IR COMP	= DISABLED	E <sub>corr</sub>	= -0.445 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	E(I=0)	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V	I <sub>r</sub>	= 0 A.
FINAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>a</sub>	= 0.00033 A.
INITIAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>r</sub> /I <sub>a</sub>	= 0.0
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.007 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.93 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm <sup>3</sup>		
AREA	= 0.255 cm <sup>2</sup>		

FIGURA 20

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

T21B  
17 OCT 1991

COMMENT:  
TEMPERATURA 85.8 C.



### CYCLIC POLARIZATION

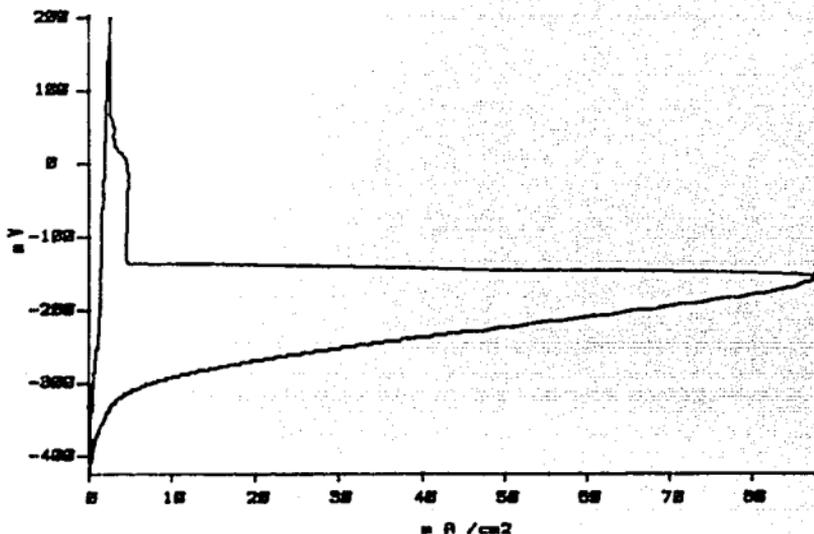
DATE CREATED	14 JUN 1991	RUN DATE	14 JUN 1991
IR COMP	= DISABLED	Ecorr	= -0.416 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	E(I=0)	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V	Ir	= 742.9 × 10 <sup>-6</sup> A
FINAL E	= 0 mV - Ec	Ia	= 0.05227 A.
INITIAL E	= 0 mV - Ec	Ir/Ia	= 0.0142
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.667 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.93 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm <sup>3</sup>		
AREA	= 0.185 cm <sup>2</sup>		

FIGURA 30

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

T22  
18 OCT 1991

COMMENT:  
TEMPERATURA 900 C.



### CYCLIC POLARIZATION

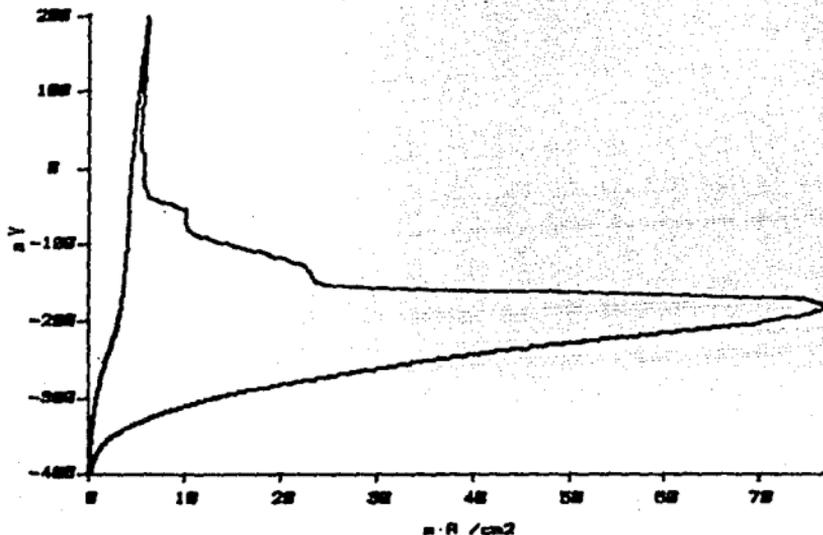
DATE CREATED 11 JUN 1991		RUN DATE 11 JUN 1991	
IR COMP	= DISABLED	E <sub>corr</sub>	= -8.426 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	E(I=0)	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V	I <sub>r</sub>	= 0 A.
FINAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>a</sub>	= 0.08757 A.
INITIAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>r</sub> /I <sub>a</sub>	= 0.0
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.687 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.93 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm <sup>3</sup>		
AREA	= 0.215 cm <sup>2</sup>		

FIGURA 31

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

T23  
17 OCT 1991

COMMENT:  
TEMPERATURA 958 C.



### CYCLIC POLARIZATION

DATE CREATED	12 JUN 1991	RUN DATE	12 JUN 1991
IR COMP	= DISABLED	E <sub>corr</sub>	= -0.481 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	E(I=0)	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V	I <sub>r</sub>	= 0 A.
FINAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>a</sub>	= 0.07663 A.
INITIAL E	= 0 mV ~ E <sub>c</sub>	I <sub>r</sub> /I <sub>a</sub>	= 0.0
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.667 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.99 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm <sup>3</sup>		
AREA	= 0.184 cm <sup>2</sup>		

FIGURA 32

DC. ARRANQUE DE PUNTA DE RESISTENCIA.

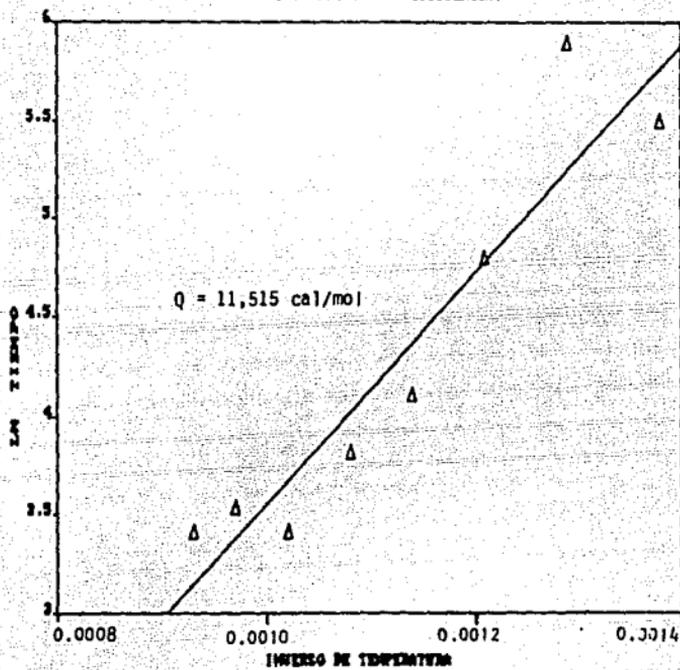


FIGURA 33

PRUEBA PEP. EC. ARBUENOS.

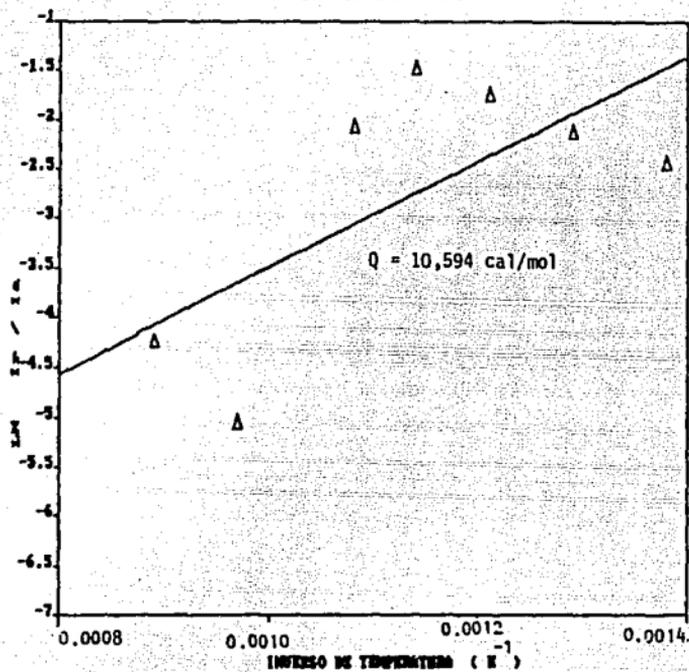


FIGURA 34

ESTIMACION DE AFRANIC. ACIDO INOXIDABLE 304.

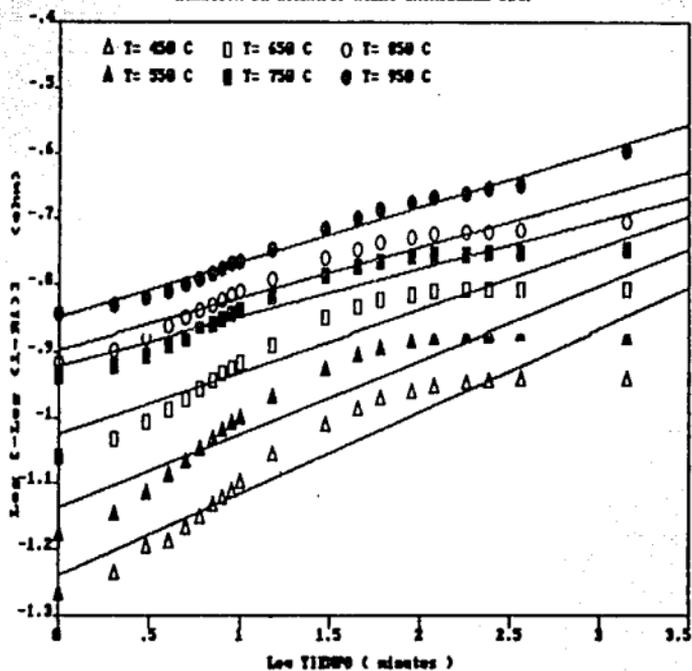


FIGURA 35

ACIDO INOXIDABLE 304 (C. BUILEN- THOMAS)

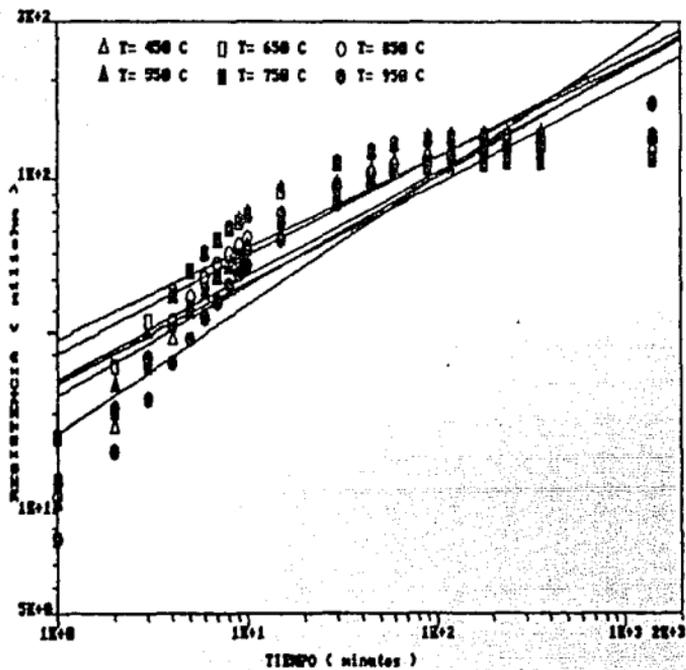


FIGURA 30

ACERO INOXIDABLE 304 (C. SUTLER- THOMAS)

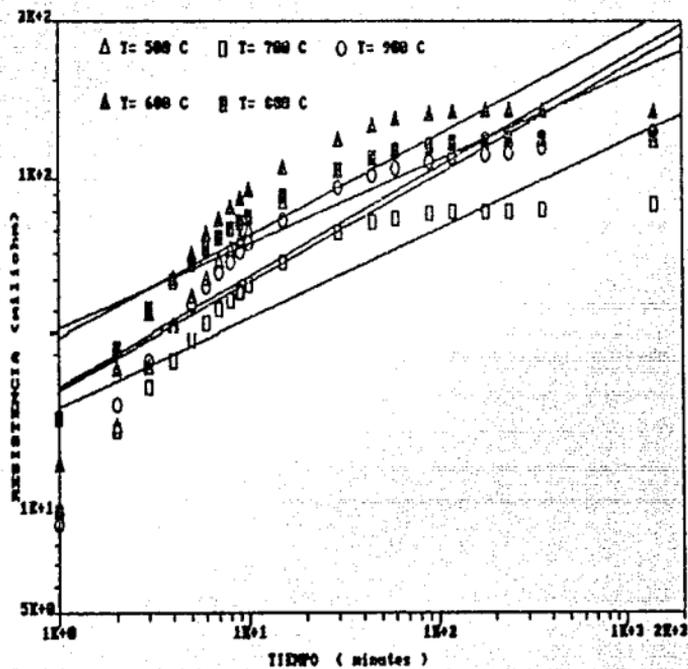


FIGURA 37

CORRELACION DE FENOMENOS.

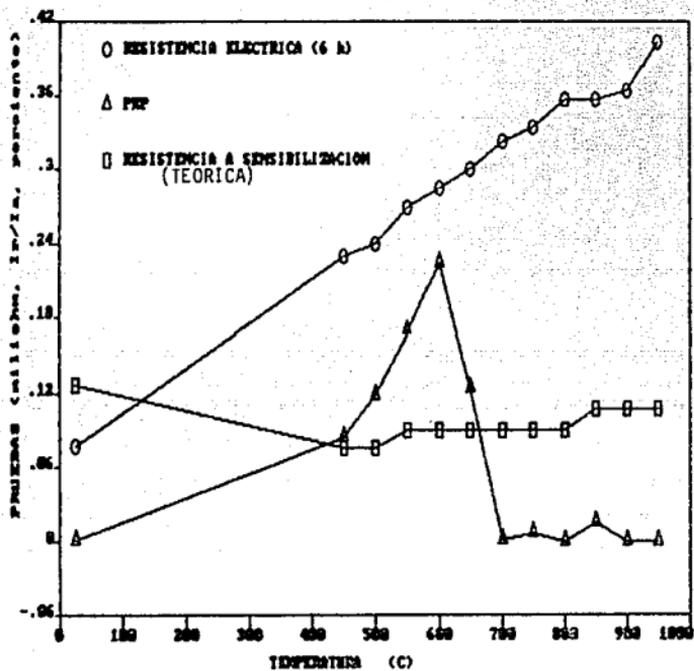


FIGURA 38

FOTOGRAFÍAS

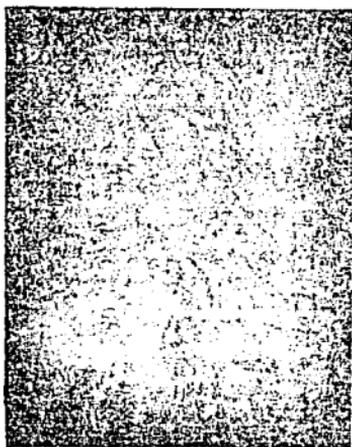


FOTO 1: Acero inoxidable 304.  
Material de llegada. (50X).



FOTO 2: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 450°C,  
por 24 horas. (100X).



FOTO 3: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 500°C,  
por 24 horas. (100X).



FOTO 4: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 550°C,  
por 24 horas. (100X).



FOTO 5: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 800°C,  
por 24 horas. (100X).



FOTO 6: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 650°C,  
por 24 horas. (100X).

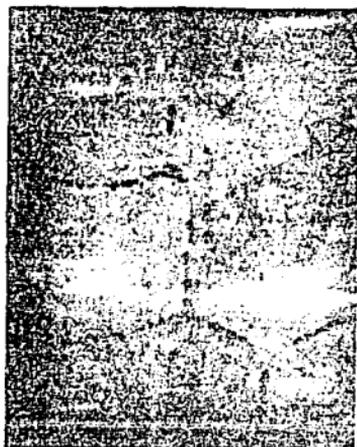


FOTO 7: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 700°C,  
por 24 horas. (100X).



FOTO 8: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 750°C,  
por 24 horas. (100X).

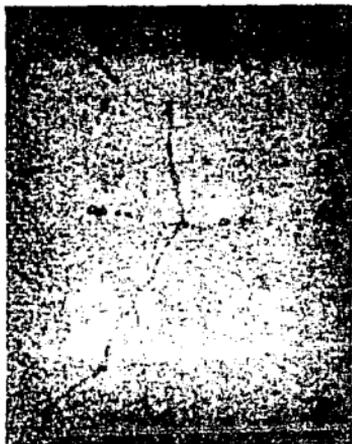


FOTO 9: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 800°C,  
por 24 horas. (100X).

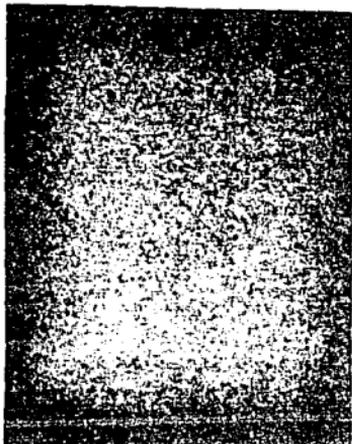


FOTO 10: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 850°C,  
por 24 horas. (100X).

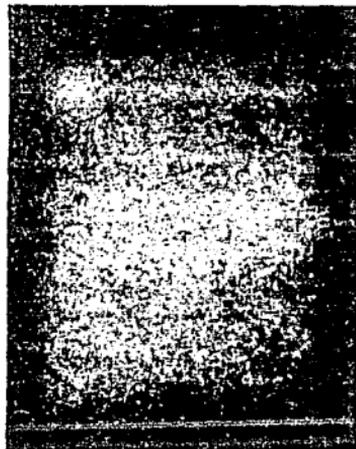


FOTO 11: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 900°C,  
por 24 horas. (100X).



FOTO 12: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 950°C,  
por 24 horas. (100X).

FOTO 13: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 500°C,  
por 24 horas. (200X).



FOTO 14: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 500°C,  
por 24 horas. (200X).



FOTO 15: Acero inoxidable 304.  
Tratado térmicamente a 700°C,  
por 24 horas. (200X).

