



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**INFLUENCIA DE LA SEGREGACION EN EL GRADO  
DE SENSIBILIZACION DEL ACERO INOXIDABLE  
304 A. I. S. I.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

P R E S E N T A :

**OSCAR SERRALDE MEXICANO**



México, D. F.

1994

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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

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

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

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



EXÁMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

**JURADO ASIGNADO:**

<b>PRESIDENTE:</b>	<b>PROF. ANTONIO REYES CHUMACERO</b>
<b>V O C A L :</b>	<b>PROF. ENRIQUE MARTINEZ MARTINEZ</b>
<b>SECRETARIO:</b>	<b>PROF. JOAN GENESCA LLONGUERAS</b>
<b>1er SUPLENTE:</b>	<b>PROF. IGNACIO BELTRAN PIÑA</b>
<b>2do SUPLENTE:</b>	<b>PROF. SERGIO GARCIA GALAN</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**Asesor del tema:**

**DR. ENRIQUE MARTINEZ MARTINEZ**

**Sustentante:**

**OSCAR SERRALDE MEXICANO**

## **A LA MEMORIA DE MI MADRE**

**De nada sirve el arrepentimiento cuando el ser querido se va y nos deja, solo queda su recuerdo y la flor abierta que en ti deja.**

*A Trini*

Por todo lo que vivimos juntos, por tu  
confianza, tu apoyo, por tu amistad tan  
especial.

Gracias por evitar que la espiga doblada por  
el fuerte viento se rompiera.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al asesor el doctor Enrique Martínez Martínez por su guía, confianza y paciencia en el desarrollo de este trabajo.

A Lupita del departamento de análisis químico, por sus consejos no solo para el análisis de este trabajo, A Guille de microscopía electrónica UNAM edificio D gracias.

A la M.C. Margarita del departamento de microscopía electrónica de barrido, Instituto de Geología UNAM. Al físico Jesús del departamento de microscopía electrónica de transmisión, Instituto de Investigación en Materiales, por su disposición y apoyo en el presente trabajo.

Al Ing. Felipe Ruiz por su apoyo con el equipo de cómputo para el proceso de este trabajo.

## INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
<b>CAPITULO 1 ESTADO SOLIDO</b>	
1.1 GENERALIDADES	5
1.2 LIMITE DE GRANO	7
1.2.1 TIPOS DE LIMITE DE GRANO	8
1.2.2 ENERGIA ASOCIADA AL LIMITE DE GRANO	10
1.3 SEGREGACION EN EL LIMITE DE GRANO	12
<b>CAPITULO 2 ACEROS INOXIDABLES</b>	
2.1 GENERALIDADES	17
2.2 SISTEMA Fe-Cr	19
2.2.1 INFLUENCIA DE LOS ALEANTES EN LA ESTRUCTURA	20
2.3 CARACTERISTICAS DE LOS ACEROS INOXIDABLES	22
2.4 ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO 304 A.I.S.I.	26
2.4.1 ADICIONES ESPECIALES	27
2.4.2 PRECIPITACION DE CARBURO RICO EN CROMO	29

### **CAPITULO 3 CORROSION**

3.1	GENERALIDADES	35
3.1.1	CONCEPTO E IMPORTANCIA	35
3.1.2	TIPOS DE CORROSION	39
3.2	ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION	45
3.2.1	REACCIONES ELECTROQUIMICAS	47
3.2.1.1	REACCIONES ANODICAS	49
3.2.1.2	REACCIONES CATODICAS	50
3.2.2	POLARIZACION	50
3.2.3	POTENCIAL DE CORROSION	52

### **CAPITULO 4 CORROSION INTERGRANULAR**

4.1	SENSIBILIZACION	55
4.2	TEORIAS	56
4.2.1	PRECIPITACION Y EMPOBRECIMIENTO DE CROMO EN LIMITE DE GRANO	56
4.2.2	PRECIPITACION DE CARBURO RICO EN CROMO	57
4.3	INFLUENCIA DE LA SEGREGACION EN LA CORROSION INTERGRANULAR	59
4.3.1	INFLUENCIA DEL FOSFORO Y AZUFRE	63
4.4	EFFECTO SINERGETICO	65

## **CAPITULO 5 EXPERIMENTAL**

<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>69</b>
<b>RESULTADOS</b>	<b>75</b>
<b>DISCUSION</b>	<b>81</b>
<b>APENDICES</b>	<b>90</b>
<b>TABLAS, FOTOS Y FIGURAS</b>	<b>97</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>136</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>137</b>

## RESUMEN

El presente trabajo reporta los resultados de un estudio efectuado para determinar la influencia o relación que tiene la segregación en el grado de sensibilización del acero 304 AISI tipo comercial.

Se realizaron tratamientos térmicos en el intervalo  $450^{\circ}\text{C}$  -  $950^{\circ}\text{C}$ , los cuales mostraron que la sensibilización es una función de la temperatura de tratamiento. El grado de sensibilización (G.D.S.) evaluado por la prueba electroquímica EPR (DL), esta en proporción directa con la continuidad del ataque al límite de grano evaluado através de la prueba del ácido oxálico (%LCP). La segregación de impurezas, puede modificar la reactividad del límite de grano a elevada temperatura (mayor a  $700^{\circ}\text{C}$ ) y provocar el distanciamiento entre ambos comportamientos. La presencia de azufre y molibdeno en la aleación inhibe el comportamiento del fósforo debido a una competencia por los sitios de precipitación.

Se propone que a bajas temperaturas de tratamiento ( $450^{\circ}\text{C}$  -  $600^{\circ}\text{C}$ ), el proceso de sensibilización es controlado en su etapa temprana por la velocidad de difusión del cromo, elemento sustitucional, aunque se tiene una alta velocidad de nucleación del carburo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  en su mayoría cromo. A elevadas temperaturas (superiores a  $600^{\circ}\text{C}$ ), el proceso es controlado por una substancial baja en la estabilidad del carburo y por una disminución importante en la velocidad de nucleación, no obstante una alta velocidad de crecimiento.

## INTRODUCCION

De primera importancia para el ser humano es consolidar las bases del desarrollo y de su subsistencia, en primer término, el suministro continuo de energía.

Al paso del tiempo, los conflictos internacionales hacen cada vez más latente el problema de la posesión de los recursos naturales no renovables a costa de subyugar a los países poseedores. Sin embargo las reservas mundiales de hidrocarburos y carbón no son infinitas, es necesario desarrollar en forma paralela a su consumo, fuentes alternas de energía que aseguren el suministro cuando las primeras se agoten. De esta naturaleza, son la energía geotérmica, eólica, potencial, solar, y la nuclear. Seguir quemando hidrocarburos para suministrar gran parte de la energía eléctrica nacional es un enorme desperdicio, más del 50% se pierde como radiación.

México ha incursionado hasta hace poco en la generación de energía por la vía nuclear, Laguna Verde posee un reactor del tipo de agua hirviente (B.W.R.), en el que el comportamiento de los materiales en sistemas de eliminación de calor cobran mucha importancia, el 69% de las fallas en estos sistemas son debidos a causas relacionadas a mecanismos de degradación<sup>1</sup>, entre los cuales figura la corrosión.

Los reactores de fisión que extraen la energía por desintegración a través de la reacción en cadena del uranio o plutonio no son la última opción en generación nuclear de energía, otra a largo plazo es la fusión<sup>2</sup>, usando la energía liberada cuando los núcleos de los isótopos de hidrógeno son fusionados bajo condiciones controladas. En todos estos sistemas, las propiedades de los materiales limitan las condiciones de operación, los factores económicos, seguridad y el comportamiento del material en un medio ambiente específico son los principales. Desarrollar un mejor conocimiento de los materiales encaminado a la selección y adaptación para extender estos límites, es prioridad para la naciente industria nuclear en México.

Materiales empleados en reactores de generación B.W.R. por su buen comportamiento mecánico a elevada temperatura y alta resistencia a la corrosión son los aceros inoxidable austeníticos 304 y 316 A.I.S.I.<sup>3</sup>. Ductos, revestimiento para almacenamiento de combustibles y otros componentes estructurales son su uso común. Estos aceros presentan sin embargo, sensibilización entre los 400°C y 800°C, son por tanto ya sensibilizados susceptibles a la corrosión intergranular en detrimento de las estructuras de las que forman parte

Trabajos anteriores en estos materiales plantean que en la prueba de impacto, el aumento de la energía absorbida en aceros sensibilizados son debidos a una precipitación intragranular de carburos de cromo muy fina que facilita los mecanismos de deslizamiento<sup>4</sup>, pruebas de resistencia evidenciaron un aumento continuo con el incremento de la temperatura de tratamiento, presiblemente debido a alta segregación de impurezas de límite de grano y a precipitación intergranular<sup>5</sup>. La segregación de impurezas en zonas favorables para su acumulación como son los límites de grano y la consecuente susceptibilidad al ataque químico ó electroquímico conforman una teoría alternativa a la que originalmente propuso E. C. Bain y colaboradores<sup>6</sup>, la segregación de impurezas puede sensibilizar al acero sin o con poca precipitación de carburos ricos en cromo.

El presente trabajo tiene como objetivos; aportar mayor información sobre el comportamiento del acero 304 A.I.S.I., evaluar la reactividad alcanzada por el límite de grano debido a sensibilización. Establecer el mecanismo de sensibilización en base a las teorías propuestas. estimar la influencia de la segregación de impurezas en el límite de grano (P y S), y en lo posible, verificar la precipitación intragranular de carburos de cromo en muestras sensibilizadas.

## **CAPITULO 1**

### **ESTADO SOLIDO.**

## 1.1 GENERALIDADES

Todos los materiales que existen en la naturaleza están constituidos en sus partes más íntimas por átomos, el orden, la relación y tipo de interacción entre éstos está gobernado por la naturaleza de los mismos.

Definimos un cristal, como una formación ordenada de átomos en el espacio que posee un orden de largo alcance<sup>7</sup>, es decir, la magnitud de los parámetros de un átomo con respecto a sus vecinos es constante en cualquier punto del cuerpo cristalino. El grupo más pequeño de átomos que posee la simetría del cristal se denomina celda unitaria, es la unidad con la que puede ser generado el cuerpo cristalino por repetición de ésta en las 3 direcciones ortogonales.

El arreglo atómico así como se ha definido, que a cada lugar definido corresponde un átomo, es un cristal perfecto con una sola orientación en su estructura cristalina, un monocristal perfecto. En la realidad los materiales metálicos no son monocristales ni son cristales perfectos, están formados por millares de granos (0.015mm-0.24 mm de diámetro) y estos a su vez por pequeños subgranos o cristales casi perfectos, cada uno con una orientación diferente.

### *CRISTALES REALES*

Los cristales reales pueden ser imaginados como cristales perfectos con pequeñas desviaciones de la idealidad. Un átomo de cada  $10^{10}$  puede encontrarse fuera de su lugar en la estructura cristalina. El término defecto, denota una desviación con respecto a la estructura ideal, las imperfecciones pueden ser clasificadas en dos grandes grupos; las atómico-cristalinas y las estructurales, en el primer grupo: se encuentran los defectos de punto y de línea, más importantes para este estudio, en el segundo, los planares ó interfaciales y los de volumen ó espaciales.

Los defectos de punto son de dimensiones atómicas o de varios átomos, considerados como átomos que son desplazados permanentemente de sus respectivas posiciones en la red cristalina, pueden a su vez, clasificarse en tres tipos:

*Defecto intersticial*; Si la red posee un átomo extra localizado entre sitios ocupados.

*Defecto sustitucional*; Si un átomo extraño está posicionado de un sitio en la red cristalina usualmente ocupado por un átomo anfitrión.

## DISLOCACIONES

Uno de los conceptos más importantes generados para conciliar la amplia diferencia entre los valores de fluencia teóricos y reales fue enunciado por Orowan, Polany, y Taylor en 1934<sup>7</sup>, la dislocación como mecanismo de deslizamiento mostró a los materiales metálicos como sistemas cristalinos no perfectos. Cuando un material se deforma plásticamente decimos que experimenta un deslizamiento, las líneas visibles bajo un microscopio electrónico se denominan líneas de deslizamiento y al plano cristalografico sobre el cual ha ocurrido el deslizamiento se conoce como plano de deslizamiento, generalmente siempre es el más compacto de la estructura cristalina.

La dislocación es una línea que forma un límite sobre un plano de deslizamiento entre una región que se ha corrido y otra que no lo ha hecho. Los átomos que en la red cristalina ocupan lugares "no permitidos", de posición defectuosa, se localizan a lo largo de ésta línea, por la anterior, a la dislocación se le considera un defecto de línea. Existen dos tipos básicos de dislocaciones:

**Dislocación de borde**; puede visualizarse como un medio plano extra, la "línea defectuosa" se encuentra a lo largo de la parte terminal de este medio plano extra figura 1.1.

**Dislocación helicoidal**; Esta es más difícil de visualizar, si para ilustrarlo tomamos un cuerpo cilíndrico con una dislocación de este tipo corriendo sobre su centro, los planos perpendiculares a su eje están espaciados en una distancia "b" y están conectados entre sí para formar una hélice resultado del desplazamiento de la dislocación, como una rosca de tornillo, figura 1.2.

Hay algunas definiciones útiles para entender mejor este concepto:

**Línea de dislocación**: es la línea que corre a lo largo del eje del plano extra de átomos la cual termina dentro del cristal.

**Vector de deslizamiento**: El vector de deslizamiento usualmente llamado vector de Burger, se define formalmente de la siguiente manera:

**A** Se define una dirección positiva a lo largo de la línea de dislocación. Esta dirección se elige arbitrariamente.

**B** Se construye un plano perpendicular a la línea de dislocación como el de la figura 1.3.

**C** Se traza un circuito alrededor de la línea de dislocación en este plano, moviéndose "n" vectores de red en cada una de las cuatro direcciones mutuamente perpendiculares. Se realiza en la dirección del movimiento de las manecillas del reloj cuando se dirige en el sentido positivo de la línea de dislocación. A esto frecuentemente se le llama circuito de Burger.

**D** Una falla en el cierre de este circuito indica la existencia de una dislocación. El vector de Burger,  $b$ , es el necesario para cerrarlo.

**Plano de deslizamiento:** Es el plano definido por la línea de dislocación y el vector de deslizamiento. Si la dislocación se mueve en la dirección del vector de deslizamiento, se dice que ésta se mueve por deslizamiento, y la línea de dislocación se mueve a lo largo del plano de deslizamiento.

**Simbología:** Las dislocaciones de borde se simbolizan de una manera conveniente con un signo perpendicular. Cuando el signo apunta hacia arriba, ( $\perp$ ), el medio plano extra de átomos está por encima del plano de deslizamiento y la dislocación es llamada positiva. Cuando el signo apunta hacia abajo, ( $\nabla$ ), el plano extra está por debajo del plano de deslizamiento y la dislocación es negativa. Una "ese" se usa para denotar a las dislocaciones helicoidales (S).

## 1.2 LIMITE DE GRANO

La zona de transición entre una orientación cristalina y otra, se denomina límite entre granos, ó simplemente límite de grano (L.G.), y delimita el contorno de cada grano como una "estructura envolvente" en el material metálico. Desde este punto de vista, el L.G. consiste de una zona bidimensional con respecto a los granos, que contiene en su región central, material donde la estructura atómica está altamente desorganizada en el sentido en que las interacciones con sus vecinos y las distancias interatómicas están alteradas. En general la posición exacta de los átomos en el corazón de la región no es conocida con certeza, aún hoy.

Los L.G. juegan un papel importante en las propiedades de un metal, por ejemplo, a bajas temperaturas los límites de grano son como regla, bastantes fuertes y no debilitan a los metales, de hecho, los metales puros muy deformados, y la mayoría de las aleaciones, fallan a bajas temperaturas por fisuras que pasan a través de los cristales y no de los límites de grano, es

decir, las fracturas son transcristalinas. Sin embargo a temperaturas elevadas y a cantidades de deformación bajas, los límites de grano pierden su resistencia con mayor rapidez que los cristales, el resultado, las fracturas no atraviesan los cristales, sino que corren a lo largo de los L.G.. Estas fracturas se denominan intercristalinas.

### 1.2.1 Tipos de límite de grano

#### *LIMITE DE GRANO DE BAJO Y ALTO ANGULO*

Los granos ó monocristales en metales policristalinos que poseen la misma estructura difieren únicamente en su orientación relativa, si es pequeña la rotación angular de un cristal con respecto al otro, el ángulo de discrepancia será pequeño. Conforme aumenta la rotación el ángulo aumenta considerablemente.

Un L.G. de bajo ángulo, presentará ángulos de discrepancia pequeños entre ambas estructuras, la transición entre L.G. de bajo a alto ángulo está considerada en 15 grados entre las orientaciones respectivas<sup>8</sup>.

En 1940, tanto Bragg como Burger introdujeron la idea de que el límite de bajo ángulo entre cristales de la misma estructura puede ser considerado como un conjunto de dislocaciones de borde, figura 1.4, una línea imaginaria en posición vertical que una los puntos en los que terminan las dislocaciones, representa el límite. Como se observa, la red de ambos cristales está inclinada una con respecto a otra, el resultado es que ciertos planos reticulares de ambos cristales terminan en la línea imaginaria AB y, se manifiestan en el límite como dislocaciones de borde positivo (el medio plano extra se encuentra por encima del plano de deslizamiento), cuanto mayor sea la rotación entre ambas redes, más corto es el espaciamiento entre las dislocaciones, según la ecuación:

$$\Theta = b/d$$

donde; b es el vector de Burger, d es el espaciamiento entre las dislocaciones y  $\Theta$  es el ángulo de inclinación de una red con respecto a otra.

## LIMITES DE GRANO GENERALES Y ESPECIALES

En el caso general, los límites de grano son más complicados, ángulos de desajuste más grandes involucrarán disposiciones muy complicadas de dislocaciones, conforme el ángulo crece las distancias entre dislocaciones disminuyen aumentando la densidad de las mismas y por tanto en la región de análisis tienden a perder su identidad.

Observaciones directas del L.G. en el microscopio han mostrado que el corazón del L.G. es estrecho, unos pocos diámetros atómicos de ancho para L.G. de alto ángulo. (Una probeta policristalina sumamente pulida de un metal puro que no haya sido atacada, aparecerá "blanca" en su totalidad bajo el microscopio, esto es, no mostrará límites de grano, la anchura de un límite de grano es por tanto muy pequeña). El L.G. es el sitio donde se encuentran dos estructuras cristalinas que en sí mismas son periódicas y que por tanto puede (ó debe) presentar un grado de periodicidad en la región. Tomando en cuenta lo anterior, una clasificación más gruesa - y cómoda - es como sigue: Los límites que exhiben un alto grado de orden periódico como resultado de su coincidencia ó cercana coincidencia entre las redes contiguas son denominados límites especiales, poseen un grado de orden muy significativo. Los límites generales son aquellos sin un grado de orden significativo<sup>8</sup>. El término general, se ha originado de la idea de que muchos límites, en general especímenes policristalinos, deben poseer muy poco orden periódico y por tanto, no exhibir un orden significativo en la estructura - por lo menos al poder de resolución del microscopio electrónico -. Sin embargo, no se conoce con precisión el grado de orden necesario ó hasta que punto un límite puede ser considerado esencialmente como completamente desordenado, mayores dificultades se presentan para evaluar el orden y los defectos estructurales significativos para detectar como el grado de orden decrece, incluso ha sido sugerido que un orden periódico significativo existe en muchos límites, los cuales no han sido detectados por las presentes técnicas microscópicas.

Otra clasificación basada en el grado de orden imperante en el L.G. y la concordancia entre ambas estructuras cristalinas es como sigue:

*Límite completamente coherente;* el grado de orden es muy elevado de manera que existe un "apareamiento" atómico uno a uno entre las estructuras cristalinas de la red a través del límite.

*Límite coherente;* son límites especiales debido al grado de ajuste entre las redes a través del límite.

*Límite semicoherente*; estos presentan un grado de apareamiento regular, no al 100%.

*Límite incoherente*; no hay regularidad de apareamiento de los planos entre ambas redes a través del límite (L.G. de alto ángulo).

El límite de macla es como un plano de simetría, pueden ser coherentes ó parcialmente coherentes. Si el plano que constituye el límite de macla se gira fuera del plano de simetría, se obtiene un límite de macla parcialmente coherente.

### 1.2.2 Energía asociada a límite de grano

Un concepto importante en el campo de la termodinámica es la entropía. En un principio surgió durante la búsqueda de una función termodinámica que sirviera como criterio de espontaneidad en los cambios físicos y químicos.

Cuando un sistema pasa de un estado más ordenado a uno menos ordenado, se incrementa la entropía, por el contrario, cuando el cambio resulta en un aumento del grado de orden, habrá una disminución de ésta.

La entropía (S), se expresa en unidades de energía por grado absoluto de temperatura, la relación entre este concepto y la energía intrínseca de un sistema, esta dado por una de las ecuaciones fundamentales de la termodinámica:

$$dE = TdS - PdV$$

La ecuación relaciona las variaciones de la energía con las variaciones de entropía y volumen manteniendo temperatura y presión constantes. En el estado sólido no existen variaciones de volumen practicos por lo que;  $dV = 0$  y la relación queda:

$$dE = TdS$$

Esta expresión indica que el aumento del desorden en un cuerpo sólido involucra un aumento de la energía en el sólido. De la discusión anterior sobre límites de grano, se deduce

que la energía asociada a los límites es superior que en el resto del grano por poseer este mayor desorden y por tanto mayor entropía en la región.

Hay una relación íntima entre el ángulo de discrepancia entre las redes contiguas que forman el L.G. y la energía. Conforme aumenta el ángulo, mayor es la densidad de dislocaciones, es más desordenado y posee por tanto mayor energía. Shockley y Read<sup>9</sup>, considerando un límite de bajo ángulo con únicamente dislocaciones de borde, sin defectos de apilamiento, expresaron esta relación con la ecuación:

$$E = E_0 \Theta (A - \ln \Theta)$$

Si  $E_m = \Theta_m E_0$  entonces;

$$E/E_m = \Theta/\Theta_m [1 - \ln(\Theta/\Theta_m)]$$

$E_0$  es función de las constantes elásticas y de la orientación del límite,  $A$  es un término que contiene la energía de distorsión almacenada en la proximidad de las dislocaciones y factores dependientes de la orientación del límite, difícil de evaluar teóricamente.  $\Theta_m$  es el ángulo en el que  $E$ , la energía, se hace máxima ( $E_m$ ). La curva que corresponde a la segunda ecuación, se muestra en la figura 1.5 para cristales de simetría cúbica y un grado de libertad. No hay que olvidar que un L.G. general posee 5 grados de libertad; tres grados especifican la orientación de un grano con respecto al otro y dos grados especifican la orientación del límite respecto a uno de los granos.

Un L.G. de alto ángulo es un complejo arreglo intercrystalino por lo que posee una energía superior a uno de bajo ángulo. La energía de un L.G. general debe ser mayor a la de un L.G. especial ya que éste último posee un mayor grado de orden. En base al grado de orden imperante en los L.G. especiales, podemos hacer dos subdivisiones más;

#### *Límite especular: "Twin boundary" (T.B.)*

Son límites completamente coherentes, las posiciones de los átomos en los cristales coinciden perfectamente a lo largo de la interface con las respectivas posiciones de la estructura contigua, por lo que la presencia de las dislocaciones no es necesaria, el grado de desorden es mínimo y no existen energías asociadas a las dislocaciones - las dislocaciones aumentan la

energía alrededor de 0.5J por cada metro cuadrado de superficie en L.G.<sup>10</sup>. La energía asociada a estos límites es apenas un décimo de la energía promedio para L.G. de alto ángulo.

#### *Límites de grano coincidentes*

Estos son semicoherentes, poseen un cierto grado de concordancia entre los átomos en el L.G. y las posiciones comunes a ambas redes cristalinas, por ejemplo, la posición de un átomo de cada siete en el L.G. concuerda con la periodicidad de ambos cristales, posee 1/7 de concordancia. Las densidades de coincidencia o concordancia varían desde 1/3 a 1/19 e incluso más bajas, mientras mayor sea el grado menor es la energía asociada al L.G.. Una expresión gráfica de lo anterior se presenta en la figura 1.6.

Variaciones en el comportamiento esperado indican sin embargo que hay otros factores a considerar. Las energías de tipos similares de T.B. coherentes en metales diferentes pero con la misma estructura cristalina (F.C.C.) varían ampliamente. Para evaluar la energía de los L.G. es necesario considerar incluso la estructura electrónica de los metales.

### 1.3 SEGREGACION EN LIMITE DE GRANO

Los líquidos que han solidificado para formar aleaciones industriales contienen de ordinario, además de los elementos de soluto añadidos intencionalmente por sus efectos benéficos, muchos otros elementos de impurezas que llegan al metal líquido por rutas diferentes.

Cuando solidifica una aleación, una regla más o menos general aplicable, es que los elementos de soluto, presentes como elementos de aleación ó como impurezas, son más solubles en el estado líquido que en el estado sólido, esto conduce a una falta de uniformidad de soluto en el sólido, al fenómeno se le conoce como segregación. Como el líquido se vuelve progresivamente más rico o más pobre en soluto según progresa la solidificación, las concentraciones de soluto en las fundiciones solidificadas tienden a elevarse en aquellas regiones que solidifican al último - centro del lingote - o en la periferia del lingote, es decir, en la primera ó última parte de sólido formado. Fluctuaciones similares de largo alcance se conocen como macrosegregación. Las variaciones en composición no sólo se encuentran sobre distancias grandes sino también sobre distancias más pequeñas que el tamaño de grano (0.05 mm), en este caso se denomina microsegregación.

Los metalurgistas han sido cautos del hecho de que el L.G. de una aleación, puede tener una composición química muy diferente del resto de la matriz. En particular elementos que

normalmente son considerados impurezas con concentraciones de varios cientos de ppm pueden tener una concentración local en L.G. de 5% a 10% at.<sup>11</sup>.

Para que se presente una diferencia en la composición química en el seno de una solución sólida, es necesario que las especies atómicas hayan migrado a lugares favorables para su acumulación. Al movimiento de los átomos dentro de una disolución sólida se le denomina difusión. La fuerza impulsora para la redistribución de las especies atómicas puede ser originada entre otros mecanismos por: gradientes en la composición química, gradientes de temperatura ó por la presencia de campos eléctricos. El movimiento de los átomos bajo la influencia de un gradiente de temperatura se denomina termomigración, cuando el movimiento esta influenciado por la presencia de campos eléctricos, se le conoce como electromigración - éste último se favorece en el L.G. cuando predominan en él altas densidades<sup>8</sup>. La influencia de esta forma de flujo másico es de gran importancia en los materiales empleados en equipos de generación nuclear, entre las condiciones de operación comunes se encuentran: altos gradientes de temperatura y campos eléctricos y magnéticos muy elevados, además de fuerte radiación, todas estas condiciones pueden generar composición química heterogénea por enriquecimiento local en los cuerpos de material utilizado, y falla del material por modificación de las propiedades mecánicas debido a la generación de tensiones internas, aumento de volumen por generación de helio, decaimiento en las propiedades inoxidables etc.<sup>3,12,13</sup>.

La segregación como fenómeno de enriquecimiento ó empobrecimiento local de una especie química soluto ó impureza, implica zonas preferenciales de acumulación como las interfaces sólido-gas y sólido-sólido. Las superficies libres (sólido-gas) han sido comparadas con los líquidos debido a que ambas tienen baja coordinación, baja simetría y baja deformación comparada con el resto del cuerpo, constituyen el primer tipo de interfaces, además como ha sido mostrado estas similitudes pueden ser utilizadas para predecir los acontecimientos de segregación superficial, con la aplicación de coeficientes de interacción atractiva ó repulsiva entre las especies atómicas, por ejemplo; los coeficientes entre N-C, N-P y P-S son de repulsión y la competencia entre ellos se verifica por su orden de aparición al segregar en superficie C-N-P-S<sup>14</sup>.

El segundo tipo de interfaces esta constituido por L.G., límites de fase y apilamiento de fallas, en estas interfaces principalmente en los L.G. la segregación juega un papel importante en procesos como fractura intergranular<sup>15,16</sup> y corrosión intergranular<sup>11,17,20,21</sup>. En aceros de baja aleación es de superior importancia el control de la composición química del L.G., la

segregación de impurezas frecuentemente disminuye la cohesión y causa fractura intergranular.

La inhibición o segregación excesiva de impurezas y solutos, generalmente depende en gran medida de la composición química global, debido a las interacciones entre las especies atómicas<sup>23</sup>, despreciarlas es suponer trabajar con medios muy diluidos - no debe extenderse ó interpretarse que las interacciones entre las especies segregadas en interfaces sólido-sólido tengan el mismo papel que en interfaces sólido-gas, superficies libres.- . Otro factor que parece correlacionar con la segregación es la solubilidad. Elementos sustitucionales como Mo, Mn, Si, Ni, y Co en el sistema Fe-0.4%wt-X dan un buen ejemplo, la solubilidad aumenta del Mo al Co de manera que el mayor factor de enriquecimiento en L.G. lo tiene el Mo, un factor intermedio es mostrado por Mn y Si, finalmente no se observó enriquecimiento en el L.G. de Ni y Co<sup>24</sup>. Menor segregación será mostrada por los elementos que exhiban gran solubilidad y mayor segregación para los elementos que tienen muy bajas solubilidades.

Por las características de las interfaces, el grado de dificultad para la segregación aumenta en el siguiente orden; superficies libres menor grado, L.G., límites de fase, y fallas de apilamiento grado intermedio, definitivamente con el mayor grado de dificultad - aunque no es interface- el seno de la estructura cristalina<sup>7</sup>.

Muchas propiedades entre las que se encuentra la oxidación y corrosión de los materiales, S.C.C., incluso la difusión misma, se ven fuertemente influenciados por los cambios de composición química local como reportan numerosos investigadores. El mismo material presenta diferentes comportamientos frente a medios agresivos diferentes como consecuencia de la segregación en L.G.. Las fuerzas que impulsan la segregación son varias, algunas de ellas son las siguientes:

Puede ser simplemente un tipo de adsorción de Gibbs, donde la reducción de la energía en la interface es la fuerza motriz. La cantidad de soluto segregado es usualmente pequeña, no más que el ancho de la imperfección cristalina figura 1.7, curva A.

Segregación fuera de equilibrio debida a interacciones soluto-vacancias y a insuficiente tiempo para lograr el equilibrio, como podría ser un enfriamiento rápido en el estado sólido, ataque químico, irradiación, procesos mecánicos y termomecánicos, curva B.

En algunos casos, puede darse el empobrecimiento debido a la precipitación de una nueva fase en las interfaces sólido-sólido, como la precipitación del carburo rico en cromo Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>,

en los L.G.<sup>22</sup>, boratos ricos en cromo<sup>21,26</sup>, curva C, el mismo perfil puede ser originado por migración de vacancias a sumideros como; L.G., fallas, límites de fase, etc..

Podemos definir a los L.G. como grandes fuentes de átomos de soluto. En los L.G. generales o de gran ángulo de soluciones muy diluidas, las especies segregadas exhibirán pequeñas interacciones preferenciales hacia los átomos de su misma naturaleza y hacia sus anfitriones, su inserción en el L.G. no afectará en gran medida una región que no posee un elevado grado de orden. En el extremo, en presencia de una alta concentración de soluto, interacciones atómicas preferenciales y bajos grados de orden, es posible que la segregación de una especie química estimule la aparición de nuevas estructuras y nuevas fases se formen en el corazón de la región<sup>19</sup>.

En el caso de los L.G. especiales que poseen un elevado grado de orden, los átomos de soluto e impurezas segregados tenderán a ser distribuidos con la misma periodicidad que poseen los átomos anfitriones, por tanto tenderían a preservar más fuertemente su estructura periódica. Si a esto aunamos que poseen poca energía de distorsión, bajas densidades de dislocaciones, la disminución de energía como fuerza impulsora en la interface no es muy atractiva. Por otro lado, está bien establecido que la velocidad de migración de L.G. está fuertemente influenciada por la segregación de soluto<sup>8</sup>. Este efecto es atribuido generalmente a que en su movimiento debería arrastrar al segregado y éste se convertiría en una limitante para su movimiento.

Varios experimentos indican que los L.G. especiales (L.G.E.) tienen alta movilidad, más que los L.G. generales (L.G.G.), evidencia de que en L.G.E. la segregación es baja y por tanto migran más fácilmente, trabajos adicionales encontraron que la energía de activación ( $E_a$ ) para la migración de los L.G.G. se incrementa con el incremento de soluto, mientras que la  $E_a$  para los L.G.E. permanece constante a un valor relativamente bajo con la variación del contenido de soluto, por tanto se intuye que ocurre menor segregación en los L.G.E. Sin embargo es conveniente tener presente que no hay diferencias apreciables en la movilidad de los L.G.E. y L.G.G. en materiales de alta pureza.

En resumen, la segregación es más viable en los L.G.G., que poseen poco grado de orden y muy difícil en los L.G. especiales.

## **CAPITULO 2**

# **ACEROS INOXIDABLES**

## 2.1 GENERALIDADES

Los metales aleados de manera similar a las soluciones líquidas, presentan un intervalo de solubilidad de soluto, formación de compuestos y precipitación de los mismos, difusión másica y fenómenos adicionales a los cuerpos sólidos metálicos como: endurecimiento por fenómenos de flujo másico en estado sólido, es decir, segregación en zonas preferenciales (de alta energía); defectos puntuales, lineales, interfases sólido - sólido, etc..

Es necesario definir primero los conceptos que identifican el comportamiento de los sólidos de su contraparte líquida. De entrada, una aleación es una mezcla homogénea de dos o más elementos de los cuales uno por lo menos es un elemento metálico, estas mezclas también llamadas soluciones sólidas, son equivalentes a las soluciones líquidas, en las que el soluto es el elemento químico que se encuentra en menor cantidad y el disolvente el que se encuentra en mayor cantidad. Ocurren generalmente en dos tipos;

*Solución sólida sustitucional:* En ella los átomos de soluto se distribuyen de manera que ocupan lugares que de ordinario pertenecen a los átomos de disolvente (Cu-Ni), es decir, sustituyen a sus anfitriones en la red cristalina, de manera que tienen similitudes en tamaño e interacciones.

*Solución sólida intersticial:* Los átomos de soluto penetran en los huecos o intersticios de la red cristalina sin desplazar de sus posiciones originales a los átomos de disolvente (Fe-C).

Una fase es un cuerpo de materia macroscópicamente homogéneo, físicamente distinto, de estructura cristalina bien definida. Al mezclarse dos elementos las estructuras resultantes no son siempre iguales a las de los componentes puros que le dieron origen, de manera análoga a las soluciones líquidas, algunas fases son sólo soluciones sólidas, estructuras cristalinas de átomos de disolvente con un intervalo definido de solubilidad de soluto, es decir, son estructuras que se producen sobre una amplia gama de composiciones. Sin embargo, cuando se producen estructuras que guardan una relación de proporción fija entre los átomos que lo conforman se denominan, compuestos intermetálicos<sup>34</sup>, (ejem. 3 átomos de hierro y uno de carbono forman la cementita o carburo de hierro muy característico en los aceros al carbono), ambos son los componentes de todas las estructuras que caracterizan a las aleaciones.

A la serie de aleaciones resultantes de la combinación de dos o más elementos en todas las proporciones posibles, se le conoce como sistema de aleación.

Un sistema representado gráficamente con coordenadas de composición como abscisa y temperatura como ordenada, conforma un diagrama de fases, diagrama constitucional, o diagrama de equilibrio. Si el diagrama representa únicamente la combinación de dos elementos, se le denomina diagrama binario, de tres, ternario, etc. Estos diagramas muestran la relación existente entre las fases, la temperatura y la composición química bajo condiciones de equilibrio, no se aplica directamente, o bien, se hace con reserva a aleaciones fuera de equilibrio. Las líneas que lo constituyen, representan líneas de transformación e indican la transición de una fase a otra causada por la variación de la composición o temperatura en la aleación.

Desde su modesto principio hacia los años de la primera guerra mundial, cuando fue descubierto que concentraciones de cromo mayores o iguales a 12%Cr-13Cr podían impartir resistencia a la corrosión acuosa y a la oxidación del acero<sup>27</sup>, la utilización de los aceros inoxidables se ha diversificado ampliamente respondiendo a las exigencias que demandan las innovaciones de la tecnología. Dentro de este dinamismo, una característica que los distingue de manera singular, es la estabilidad química del material frente a medios altamente agresivos precisamente en las interfases metal-medio agresivo.

El diseño de estos materiales fue motivado entre otras cosas, porque la mayoría de las aleaciones ferrosas utilizadas en ese entonces, no tenían suficiente resistencia a la corrosión, más crítica conforme la temperatura de los procesos industriales aumenta.

Desarrollados primariamente por consideraciones químicas, mecánicas y de estabilidad térmica, en respuesta a las propiedades tradicionalmente importantes (tenacidad, ductilidad, dureza, etc.), en la actualidad su aplicación ha rebasado los mismos límites para los cuales fueron diseñados. En el campo de la generación de energía eléctrica por la vía nuclear, el trabajo se centra en la tecnología de materiales necesarios en los generadores nucleares como en reactores de fisión, y en los prototipos de fusión nuclear<sup>12,13</sup>. En ambos casos aunque más severo en el último, los materiales estarán sujetos a un alto flujo de neutrones, campos magnéticos elevados, fuerte radiación nuclear, y corrosión, factores que han mostrado tener una fuerte influencia en el comportamiento de los materiales<sup>2,3</sup>.

Dentro de la amplia gama de las aleaciones ferrosas, los aceros inoxidables son una rama designada por su alta resistencia a la corrosión. Por definición, un acero inoxidable es una aleación base hierro que posee un 12% Cr é incluso un mínimo de hasta de 11% de cromo como principal aleante<sup>28</sup> y otros elementos como: C, Mn, Si, Ni, Mo, Ti, Nb y N. El término

inoxidable se debe a la formación de una capa de óxido de cromo que protege al material de oxidaciones posteriores como una barrera física, sin esta protección, se corroe a velocidades similares a otras aleaciones de hierro, en cambio frente a un medio oxidante agresivo, el acero no mostrará actividad química con su medio ambiente, sin embargo en medios muy reductores la capa de óxido no es estable, por lo que el comportamiento del material distará mucho del carácter inoxidable. Es necesario que para mantener esta propiedad el contenido mínimo de cromo se mantenga en solución<sup>29</sup>.

## 2.2 SISTEMA Fe - Cr.

Fases inherentes de las aleaciones ferrosas, son las que presenta la característica alotropía del hierro en estado puro figura 2.1, la estructura cristalina estable a baja temperatura es el hierro alfa de estructura reticular, cúbica centrada en el cuerpo (B.C.C.), el hierro gamma estable entre los 910°C y los 1400°C, con estructura cúbica centrada en las caras (F.C.C.) y finalmente el hierro delta, de estructura similar a la del hierro alfa de baja temperatura. Las mismas estructuras aparecen cuando el hierro se mezcla para formar aleaciones, pero ahora forman lo que hemos definido anteriormente como soluciones sólidas e incluso mezcladas con intermetálicos formando microconstituyentes como la perlita, son característicos los nombres que estas soluciones reciben, la solución sólida de baja temperatura originada por el hierro alfa se denomina ferrita, posee la misma estructura, y se le identifica con la letra griega "alfa". La solución sólida que se origina de la variedad gamma, se le identifica lo mismo que ésta con la letra griega gamma, tiene también la misma estructura cristalina, y se le conoce como austenita.

La base de los aceros inoxidable es el diagrama binario Fe-Cr, figura 2.2, como se observa, la región de estabilidad de la fase gamma es muy reducida comparada con el predominio de la fase alfa, la fase austenítica se encuentra entre el 12.5% Cr y 0% Cr con temperaturas de 1400°C y 830°C, la fase alfa en cambio, es estable para valores mayores al 13.5% y temperaturas desde la ambiente hasta temperaturas sólo inferiores a la de fusión. Los intervalos dados se modifican con la temperatura y composición de las diferentes aleaciones.

Gamma y alfa son comunes a las aleaciones ferrosas, sin embargo en el diagrama aparece otra fase no encontrada en los aceros ordinarios. La fase sigma en sí, es un intermetálico de proporciones FeCr y estructura cristalina muy complicada de cuerpo centrado<sup>27</sup>, estable bajo los 815°C e intervalo de composición de cromo no definido con precisión.

La causa de su formación, entre otras, es la presencia de ferrita bajo tratamientos térmicos prolongados en el intervalo de temperatura 600°C a 820°C, la ferrita se transforma en el intermetálico de hierro y cromo perjudicial en la mayoría de los casos por reducir la resistencia de los aceros. Como se verá más adelante, la formación de la fase sigma puede proceder directamente de la fase gamma, no solo de la alfa.

La fase sigma se caracteriza por poseer alta dureza (superior a 900 Vickers aproximadamente), poca ductilidad y resiliencia, paramagnetismo, gran fragilidad y reducción de volumen durante la transformación ferrita-sigma, químicamente no es resistente a medios agresivos muy oxidantes como la prueba del ácido nítrico hirviendo, en tales medios una aleación con sigma intergranular desarrollará corrosión intergranular<sup>29</sup>. La deformación en frío tiende a catalizar favorablemente la formación de esta fase. Dependiendo de la temperatura y la fase de la cual se origina la morfología puede variar, a unos 550°C tiene un aspecto, bastante parecido a lo que se denominó erróneamente troostita fina, cuando se forma a temperaturas más elevadas aparece en forma acicular, suficiente tiempo conduce a la globulización y por tanto disminuye el ataque corrosivo. Cuando proviene directamente de la ferrita, la fase sigma crece en el interior de la misma, suficiente tiempo y temperatura conducen a una transformación cuantitativa de ferrita a sigma sin cambio de forma<sup>31</sup>.

Elementos como Si, Nb, Mo, y Ti que favorecen la formación de la fase alfa favorecen también la formación de la fase sigma.

### 2.2.1 Influencia de los aleantes en la estructura

No todas las adiciones en los aceros inoxidables son en gran cantidad y sólo algunos de ellos poseen por su cantidad y naturaleza fuerte influencia en su estructura, propiedades mecánicas y químicas. Sin embargo, cada adición imparte características específicas que por separado o en conjunto coadyuvan al comportamiento global en beneficio o detrimento de la propiedad que los distingue. Las adiciones en pequeñas cantidades tienen también un efecto característico y serán enfocados por su beneficio o perjuicio en la corrosión intergranular en capítulos posteriores.

### *EFECTO DEL CROMO.*

La adición de cromo (B.C.C.) en el hierro puro, tiende a estabilizar el hierro alfa y en cambio disminuye la estabilidad de la fase gamma hasta reducirla a un bucle cerrado, diagrama Fe-Cr, figura 2.2, extiende el intervalo ferrítico hasta unirlo con la variedad B.C.C. de alta temperatura ferrita delta. Más allá del 16% Cr, no se encontrará austenita (fase gamma) las aleaciones binarias Fe- Cr, serán completamente ferríticas<sup>34</sup>. A estos aceros se les denomina aceros inoxidable ferríticos.

Como el Cr es un estabilizador de la fase ferrítica, se le conoce como elemento alfégeno o ferrizante, elementos de comportamiento similar son: Mo, W, V, Ti, Cb, B, Nb, Ta, Re, y Si.

Conforme se incrementa la cantidad de cromo, ambos Cr y Fe pueden alcanzar un orden cristalino y constituirse en el intermetálico de proporciones FeCr, la fase sigma, por lo que los aceros de alto cromo están sujetos a la aparición de esta fase, debido al cambio de estructura, el material experimentará cambios en su comportamiento mecánico. De manera general con el incremento de cromo se experimenta un mejor comportamiento frente al desgaste, la resistencia tensil como lo muestra la figura 2.3 se incrementa de manera significativa, sin embargo se experimenta una caída en la resiliencia conforme se incrementa el contenido de cromo, figura 2.4.

### *EFECTO DEL NIQUEL*

Como puede verse gráficamente en el diagrama de fases combinado Fe - Cr - Ni (no ternario) figura 2.5, la adición de níquel (F.C.C.) es contrapuesta el efecto del Cr en cuanto a la estructura se refiere, incrementa el intervalo gamma estabilizando la fase austenita a bajas temperaturas a tal grado, que si suficiente Ni es adicionado, el metal permanecerá austenítico. Un 30% ó más, es necesario para que el sistema Fe-Ni permanezca austenítico a todas las temperaturas<sup>32</sup>. Estos aceros son los denominados aceros inoxidable austeníticos. Algunos elementos que tienen similares efectos gammágenos son el Mn, Cu, C y N entre otros.

Balances apropiados de Cr(alfégeno) y Ni(gammágeno) conducirán a aleaciones inoxidable bifásicas (gamma-alfa) como puede observarse en el diagrama ternario figura 2.6. En él encontramos las combinaciones con las cuales pueden estar presentes en equilibrio, las fase alfa y gamma, incluso gamma en equilibrio con la fase sigma.

## *EFECTO DEL CARBONO*

El diagrama de fases Fe - C, es un diagrama típico de un campo de la fase gamma extendido, como podría ocurrir con la adición de nitrógeno al Fe, las regiones de las fases ferríticas delta de alta y alfa de baja temperatura son reducidas. El carbono es por tanto un elemento estabilizador de la fase gamma, un elemento gammágeno.

El estudio del sistema Fe-C constituye el campo de los aceros ordinarios por lo que en la presente discusión es de mayor interés el sistema Fe-Cr-C.

El carbono añadido al sistema Fe-Cr aumenta la región austenítica y ejerce un fuerte efecto en la formación de la martensita por tratamiento térmico de temple, figura 2.7, niveles de carbono inferiores al 0.1% imposibilitan la formación de esta fase y entonces el acero permanece ferrítico<sup>33</sup>, para niveles más altos de carbono, se hace posible el endurecimiento vía formación de la martensita por templeado a velocidades de enfriamiento moderadas, tales aceros son denominados martensíticos.

Cuando la velocidad de enfriamiento no es suficientemente rápida para retener todo el carbono en solución o muy lentas, el enriquecimiento local favorecerá la aparición de carburos, ambos Fe y Cr son formadores de carburo pero este último posee una mayor afinidad por el carbono, de manera que será inevitable la aparición de carburos ricos en cromo en la solución como lo muestra la figura 2.7, a menos que en solución se encuentre otro elemento de mayor afinidad que el cromo.

El carbono en los aceros inoxidable, eleva significativamente las propiedades mecánicas figura 2.3. Moderadas adiciones incrementarán la resistencia de los aceros ferríticos figura 2.8, desafortunadamente existe una consecuente pérdida de ductilidad y resistencia a la corrosión.

### **2.3 CARACTERISTICAS DE LOS ACEROS INOXIDABLES**

La norma de la "American Iron and Steel Institute" (A.I.S.I.), ha clasificado a los aceros inoxidable por una serie de tres números basada en la microestructura que estos materiales presentan, la clasificación estándar es:

## CLASIFICACION A.I.S.I.

SERIE	GRADO INOXIDABLE	PRINCIPALES ALEANTES
400	FERRITICO	ALTO CROMO
400	MARTENCITICO	BAJO Cr, ALTO C
300	AUSTENITICO	Cr - Ni
200	AUSTENITICO	Cr - Ni - Mn y N

Fuera de las normas se tienen aceros especiales como los HP, inoxidable endurecibles por precipitación que aún no han sido designados, son los denominados no estándares.

### *ACEROS INOXIDABLES FERRITICOS*

El grado ferrítico agrupado en la serie 400, consiste de una microestructura alfa-ferrita, con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, poseen contenidos de cromo que varían entre los 11% Cr y 30% Cr aproximadamente.

Se caracterizan porque tienen una estructura ferrítica a cualquier temperatura y por esta razón, no hay posibilidad de regeneración de grano y la recristalización sólo es posible mediante una deformación plástica en frío, previo recocido, o mediante una deformación en caliente.

Aunque poseen buena resistencia a la corrosión y resistencia a la oxidación, son menos efectivos a este respecto que los inoxidables austeníticos. Presentan una serie de carencias como son: baja ductilidad comparados con los austeníticos, susceptibilidad a la fragilidad -"embrittlement"-, sensibilidad a la entalla, a la tratabilidad térmica y una pobre soldabilidad. Como no se utiliza níquel en su manufactura, lo hace económico y ello es responsable de que en la actualidad se siga utilizando ampliamente.

Muchas de las propiedades de los aceros son generalmente modificadas por la cantidad y tipo de aleante, ejemplo de los anterior es la figura 2.9, en estos aceros cuando el contenido

de cromo aumenta, la resiliencia disminuye debido a la baja resistencia al efecto de entalla, bajando aún más el contenido de carbono (0.01%), el efecto del cromo es determinante en la variación de la resiliencia como se muestra en la figura 2.4. La aparición de la fragilidad podría ser asociada a la fase sigma que en estos materiales es favorecida por el contenido de cromo. Al correlacionar la caída de la resiliencia con el %Cr en el diagrama Fe-Cr figura 2.2 el porcentaje en los que se verifica la caída tienen relación con la aparición de la fase sigma, la apreciación debe ser más fiel conforme el %C disminuye puesto que el diagrama de la figura 2.2 (Fe-Cr) esta exento de carbono.

Las deformaciones en frío y la adición de elementos como el níquel, manganeso y silicio aceleran la formación de la fase sigma<sup>30</sup>.

### *ACEROS MARTENSITICOS*

Uno de los aleantes que tiene una gran influencia en la formación de martensita es el carbono, su adición al sistema binario Fe - Cr(12%-18%peso), amplía el bucle de la región austenítica por lo que se clasifica, como se había mencionado, como un elemento gammágeno, hace posible que el acero responda de manera similar a los aceros ordinarios al carbón, a alta temperatura las fases presentes en el material sufren la transformación austenítica y de manera similar durante el enfriamiento repentino, con altas velocidades de enfriamiento ocurre la transformación a martensita por la diferencia en solubilidades entre la fase austenítica de mayor solubilidad a alta temperatura y la ferrita de menor solubilidad de carbono a baja temperatura, el resultado, una solución sobresaturada de ferrita a baja temperatura que da lugar a la conocida martensita en el material. Una expresión gráfica de lo anterior es la figura 2.7.

Estas aleaciones no son tan resistentes a la corrosión como los grados ferríticos o austeníticos, su límite a alta temperatura después del cual comienzan a oxidarse son los 750°C<sup>27</sup>.

La selección entre un acero inoxidable ferrítico y un martensítico esta basado en un balance entre la resistencia a la corrosión, la dureza y resistencia requerida.

### *ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS*

Estos aceros(serie 300), son aleaciones Fe-Cr-Ni y poseen el mejor comportamiento mecánico y de carácter inoxidable a temperaturas que van desde las criogénicas hasta temperaturas tan altas como 1000°C. En algunos aceros, partes de níquel pueden ser sustituidas por manganeso y nitrógeno, dando origen a la serie 200, también austeníticos. El níquel al

mismo tiempo que aumenta la resistencia a la corrosión, estabiliza la estructura austenítica cúbica centrada en las caras (F.C.C.) manteniéndose ésta a temperatura ambiente. Si la cantidad de Ni es incrementada sobre 8%, la cinética de la transformación austenita-ferrita en la aleación Fe-Cr se inhibe y se vuelve más lenta. A este porcentaje la austenita es llamada "metaestable" y es susceptible de transformación, el grado y velocidad de deformación, los tiempos largos y la temperatura de tratamiento pueden provocar aumento en la dureza, en la permeabilidad magnética, en la resistencia a la tracción y del límite de fluencia, lo cual acusa una transformación<sup>27</sup>. Adiciones de 25% o más son necesarias para obtener una aleación completamente estable<sup>33</sup>.

De manera similar a los ferríticos, dado que son monofásicos, no pueden ser templados, revenidos ni recocidos en la forma ordinaria, engrosan el grano a temperaturas elevadas o con grandes tiempos de permanencia, pero la fragilidad que adquieren no es tan peligrosa como en los ferríticos, el crecimiento del grano no afecta grandemente las propiedades mecánicas, pero favorece la aparición de la denominada "piel de naranja" en las piezas embutidas<sup>30</sup>.

Poseen excelentes propiedades mecánicas que generalmente dependen del tipo de aleación: estabilidad a temperaturas criogénicas, resistencia a elevada temperatura, ausencia de ferromagnetismo y excelente soldabilidad. Se consigue mejorar sus propiedades mecánicas como la carga de rotura y límite elástico a través de transformaciones en frío, pero se debe tener cuidado, durante estas transformaciones parte de la austenita puede transformarse a martensita por lo que consigue algo de magnetismo, en la deformación en frío la acritud producida no sólo aumenta la dureza, también modifica la permeabilidad magnética aumentándola.

Existe un problema grave en estos aceros, cuando las velocidades de calentamiento o enfriamiento en el intervalo de 400°C - 800°C son lentas, se promueve la precipitación de un carburo rico en cromo precisamente en los límites de grano, dada la diferencia en la difusión entre el Cr y el C existe una pérdida de cromo en las zonas contiguas al L.G. y esto hace que el material pierda su carácter inoxidable quedando sensible a la corrosión intergranular. Se discutirá más ampliamente este punto en capítulos posteriores.

#### *ACEROS INOXIDABLES NO ESTANDARES*

Son propiamente un grupo de aleaciones que combinan las características inoxidables con la alta resistencia. No tienen aún una designación dada por la A.I.S.I. aunque prácticamente son de uso amplio, los estándares martensíticos proveen elevada resistencia mecánica, pero

su resistencia a la corrosión es pobre, en cambio los ferríticos y austeníticos poseen mejor resistencia a la corrosión pero presentan características mecánicas más débiles.

El grupo más popular los constituyen los endurecibles por precipitación designados como XX-XHP. Los tres grados dados anteriormente, son susceptibles de endurecimiento por precipitación generalmente de elementos como: nitrógeno, aluminio, cobalto, boro, titanio, cobre, etc., que pueden disolverse fácilmente a alta temperatura y precipitarse a bajas temperaturas formando intermetálicos con los elementos de aleación.

En los inoxidable austeníticos se puede disminuir la estabilidad de la fase austenita por la reducción de níquel, se agregan elementos como: aluminio, titanio ó fósforo que conducen a un endurecimiento y resalte de la resistencia vía precipitación coherente debida a saturación en condiciones metaestables<sup>34</sup>. Sin embargo debido al endurecimiento estructural, presentan dificultades en la deformación en caliente y en soldadura. Estos aceros se clasifican a su vez en 3 tipos: martensíticos, austeníticos y austenoferríticos.

#### 2.4 ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO 304 A.I.S.I.

Dentro del grado austenítico, los materiales más empleados son los designados como 304 y 316., sólo el 304 constituye el 50% de la producción de inoxidable en los Estados Unidos.

AISI	% C max.	% Cr	% Ni	% Mn	% Mo
304	0.08	18 - 20	8 - 12	2	0
304L	0.03	"	"	"	"
316	0.08	16 - 14	10 - 14	"	2 - 3
316	0.03	"	"	"	"

Conforme se agrega níquel al sistema Fe-18%Cr se va ampliando la región austenítica restringiendo las variedades B.C.C. de alta y baja temperatura figura 2.10, al alcanzar el 8% Ni ambas variedades han sido suprimidas, incluso la línea Ac<sub>3</sub> ha desaparecido figura 2.11.

Al contenido de Ni y C en el 304 y 316, un enfriamiento muy lento para favorecer condiciones de equilibrio propiciará a temperatura ambiente la coexistencia de ferrita austenita y carburo. Altas velocidades de enfriamiento, no originará cambios de fase, sólo la disminución de Ni permitirá el endurecimiento por formación de martensita. Si el contenido de C fuera superior a 0.6% C en estos sistemas, a temperatura ambiente sólo se tendrá austenita y carburo.

Cuando estos materiales se mantienen a temperaturas comprendidas entre 450°C y 900°C, se promueve la precipitación de carburos ricos en cromo y el acero queda sensible al ataque corrosivo intergranular. El problema reviste mayor importancia en soldadura, la precipitación se presenta en las zonas cercanas al cordón donde la temperatura esta comprendida en el intervalo dado. Por ello su empleo en piezas soldadas se restringe a piezas que posteriormente pueden recibir un tratamiento térmico de disolución de carburos (hipertemple). El temple austenítico entre los 1030°C y 1100°C con enfriamiento en agua disuelve los carburos precipitados de manera que la estructura permanecerá formada basicamente por austenita, aunque pueden aparecer pequeñas cantidades de ferrita. Esto depende de la composición química, de la temperatura de tratamiento y del enfriamiento.

#### 2.4.1 Adiciones especiales

Existen más de una variedad de este tipo de acero, generalmente responden al tipo de aplicación.

*18-8-Bajo contenido de carbono:* La disminución del contenido de carbono inhibe e incluso elimina la precipitación de carburos ricos en cromo, en caso contrario disminuyen las propiedades y dejan sensible al acero al ataque corrosivo en los límites de grano por deficiencia de cromo. El bajo contenido da seguridad en la soldadura para piezas que por su forma no pueden tratarse térmicamente, bien en piezas que durante su proceso de fabricación no pueden recibir un tratamiento térmico de disolución de carburos, o en piezas que por las condiciones de operación se ven sujetas a temperaturas entre 450°C y 800°C, que como se explicará más adelante conducen a la precipitación del carburo en aceros con mayor contenido de carbono, En cantidades controladas actúa como un estabilizador de la fase austenita ó reduce la cantidad de níquel requerido.

*18-8-Estabilizado:* los elementos que regularmente se utilizan para la estabilización del acero son el columbio y titanio. Su aplicación responde a las mismas necesidades que el anterior, incluso para piezas soldadas que deben trabajar en el intervalo de temperaturas mencionado en el que se presenta la corrosión intergranular. A diferencia de éste, inhibe la corrosión intergranular debida a la precipitación de los carburos no por los bajos contenidos de carbono, sino a la presencia de formadores de carburo más fuertes que el cromo, la participación de este último en el carburo se inhibe, incluso puede poseer un contenido de carbono más elevado. Ambos elementos pueden utilizarse para controlar el tamaño de grano, e incluso existe un incremento en la resistencia debido a la precipitación intragranular de los carburos MC.

*18-8-Mn.* Presente en 2% wgt. Como un estabilizador de la austenita puede ser usado para reemplazar algo de Ni por razones económicas sin degradar las propiedades. Útil en términos de maquinabilidad en combinación con el azufre, como una trampa de impurezas o adicionado intencionalmente con ese propósito.

*18-8-X.* Se utilizará esta X para denotar las pequeñas cantidades de otros aleantes que tienen un efecto específico en el comportamiento del 18-8.

*Vanadio:* Se utiliza en los aceros porque estabiliza los carburos precipitados durante el endurecimiento secundario, aumenta la templabilidad y controla el tamaño de grano.

*P, S, y Se:* en cantidades variables entre 0.20 - 0.10, hacen fácil la mecanización de los aceros. Se añade incluso circonio. Se debe tener cuidado en la aleación ya que estos elementos generan problemas durante la soldadura y disminuyen la resistencia a la corrosión de los aceros.

*Wolframio:* Se emplea en piezas de alta resistencia en caliente además de su carácter inoxidable a alta temperatura.

*Silicio:* Para materiales de alta resistencia a la abrasión además de mejoramiento de su resistencia a la oxidación (925°C sin formación de cascarilla).

*Boro:* Se emplea en algunos aceros debido a que disminuye el ataque corrosivo, los precipitados en L.G. tienden a ser más finos, favorece la precipitación del carburo  $M_{23}C_6$  intragranular incluso participa en el carburo substituyendo parte del carbono en el carburo<sup>21</sup>.

**Nitrógeno:** En cantidades controladas como 0.06%-0.09% para remplazar algo de níquel, como un fortalecedor de la resistencia en 304N y 316N entre 0.10% y 0.16% (el Mn en estas aleaciones incrementa la solubilidad del  $N^{34}$ ).

#### 2.4.2 Precipitación del carburo $M_{23}C_6$ rico en cromo.

A pesar de que en un sistema varias especies químicas se encuentran presentes en solución, los elementos que forman un intermetálico no son necesariamente los que se encuentran en mayor cantidad, sino aquellos que al combinarse forman el compuesto más estable basado en consideraciones de energía libre. Si la diferencia entre ésta magnitud y la de compuestos opcionales nos es muy grande, puede verificarse la formación simultánea de ambos por separado ó formando compuestos mixtos. Lo anterior se verifica en los aceros inoxidables austeníticos en los que la precipitación de carburos de la forma  $(Fe,Cr)_x C_y$  es algo común, figura 2.12.

Las proporciones de Cr y C están fuertemente influenciadas por sus respectivas concentraciones y la temperatura de la aleación. El cromo puede reemplazar al hierro hasta en un 15% en la variedad  $Fe_3C$  sin cambiar la estructura, este carburo es designado  $(FeCr)_3C$ , el siguiente carburo conforme se va incrementando el contenido de Cr, puede contener mínimo de 36% Cr,  $(FeCr)_7C_3$ , es propio de los aceros de herramienta. En los aceros de alto Cr es común la variedad  $(CrFe)_4C$  con un contenido de hasta un 70% Cr. En aceros con un 18% Cr la precipitación de este carburo provoca la pérdida de Cr en las zonas adyacentes.

Tomando ahora en cuenta la figura 2.11, de acuerdo a la línea equivalente a  $A_{cm}$ , el aumento de C en el 18-8 incrementa la temperatura de disolución y/o precipitación del carburo. De ambas figuras 2.11 y 2.12 se puede inferir ya que el níquel no es un formador de carburos, que las especies correspondientes al 18% Cr para los contenidos de carbono de la figura 2.12 son las mismas para el 18-8.

Conforme se incrementa el cromo que participa en el carburo mixto, las cantidades requeridas para la nucleación y crecimiento son cada vez mayores y es posible el empobrecimiento de cromo en las zonas adyacentes a la precipitación, mas adelante se discutirá su influencia en la corrosión intergranular.

Hasta aquí, la presencia de estos carburos se verifica sólo si las cantidades de carbono disuelto son tan elevadas como los %C mostrados en la gráfica 18. En los aceros inoxidables

austeníticos, los contenidos de carbono oscilan entre menores a 0.03% (304L y 316L) y máximo 0.25% (310), los de cromo entre 16% (316) a 26% (310). Bajo condiciones de recocido a bajas velocidades de enfriamiento, el carburo predominante sería  $(Cr,Fe)_4C$  en fase austenítica, incluso ferrita podría estar presente si las velocidades de enfriamiento son extremadamente lentas figura 2.11.

De la misma gráfica y de acuerdo a Acm, la precipitación de carburos para los %C contenidos en el acero 304 (0.08% C max.) ocurriría entre los 400°C y 900°C, de manera que un acero 304 bajo condiciones de operación en este intervalo está sujeto a la precipitación de carburos.

Investigaciones experimentales anteriores<sup>6</sup> y algunas teóricas recientes<sup>34</sup> han confirmado que, el carburo formado en los aceros inoxidable tiene la proporción  $M_{23}C_6$ . Para mayor cantidad de carbono disuelto aparece un segundo carburo de estequiometría  $M_7C_6$ , figura 2.13.

3 factores pueden afectar fuertemente la precipitación del carburo; la composición química nominal de la aleación, el estado del material y el sitio de precipitación.

### COMPOSICION QUIMICA.

De manera general, la segregación o no segregación de determinados elementos puede inhibir o estimular a su vez la segregación e influencia de otros que pueden afectar grandemente el proceso de nucleación y crecimiento del carburo. Algunos de ellos ejercen su influencia de manera indirecta, el boro por ejemplo, a concentraciones menores a 100ppm por su interacción con vacancias, dislocaciones y transporte en L.G. ejerce influencia en la etapa de nucleación del carburo, modificando la distribución y tamaño según Thomas<sup>21</sup>, o bien participando en el carburo al desplazar partes de carbono,  $M_{23}(C,B)$  y para alto boro  $M_2(B,C)$ <sup>26</sup>.

En ausencia de fuertes formadores de carburo (W, Ti, V, Nb, etc.) y bajos contenidos de carbono (0.08% C max), la especie de carburo predominante es  $M_{23}C_6$ , la porción M es practicamente cromo en su totalidad por lo que la escritura del carburo como  $Cr_{23}C_6$  es frecuente. Cuando cantidades significativas de otros elementos como Mo, Ni, B, N, etc. que pueden participar en el carburo están presentes en la composición nominal, la porción M del carburo generalmente se modifica por desplazamiento de Cr y Fe<sup>22</sup>, para denotarlo se utilizan otras nomenclaturas como  $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ .

Cuando están presentes fuertes formadores de carburos, pueden competir directamente por el carbono y formar otros carburos de estequiometrías diferentes como MC, sin la participación de cromo. Elementos de esta naturaleza son el Ti y Nb, Ta y Cb.

### SITIO DE PRECIPITACION

Tomando en cuenta la discusión precedente sobre L.G., es de esperarse que la cantidad de segregación este en proporción directa con el grado de orden, menor grado de orden mayor segregación y mayor posibilidad de precipitación, mayor grado de orden menor segregación y menor posibilidad de precipitación, lo anterior se traduce en mayores tiempos de tratamiento para lograr la precipitación en límites con mayor orden y menores tiempos para límites de menor grado de orden como los L.G. generales, la precipitación de  $M_{23}C_6$  en T.B. se verifica sólo después de largos tiempos de tratamiento a  $650^{\circ}C$ <sup>18</sup>. Lo anterior esta mejor esquematizado en la figura 2.14. En los aceros inoxidable de microestructuras duplex, la precipitación se desarrolla primero en las interfases ferrita-austenita<sup>25,36</sup>. Una vez que ha precipitado, su crecimiento se ve fuertemente afectado por las estructuras cristalinas contiguas y por el comportamiento de éstas durante el tratamiento térmico de precipitación, conforme transcurre el tiempo la ferrita se transforma según la reacción:



austenita<sub>2</sub> con menor contenido de cromo. A mayores tiempos:



El crecimiento del carburo se verifica en dirección de la fase ferrita de menor solubilidad de carbono. En materiales completamente austeníticos hay clara evidencia de que la orientación del L.G. puede afectar la nucleación y crecimiento, incluso segmentos con orientación diferente pueden no tener precipitados presentes<sup>22</sup>.

Debe tomarse en cuenta sin embargo, que no todos los precipitados tienden a hacerlo en L.G., lo anterior es aplicable sólo a aquellos que tienden a precipitar en L.G., como el carburo mencionado.

## ESTADO DEL MATERIAL

El último factor, el estado del material, generalmente está relacionado con el procedimiento de manufactura. Soldadura, tratamientos térmicos, conformado mecánico, etc. pueden ejercer cierta influencia y facilitar o inhibir completamente la precipitación.

Si recordamos que al 8% Ni la austenita generada es metaestable, la introducción de deformación en el material puede promover la transformación de esta en martensita intergranular y facilitar los mecanismos de nucleación y crecimiento del carburo. La acción conjunta de deformación y temperatura como en un tratamiento termomecánico favorece aún más la cinética de precipitación acortando los tiempos requeridos para el inicio. Esto puede ser comprendido si tomamos en cuenta que la deformación eleva la difusibilidad del cromo<sup>37</sup>.

Algunas notas adicionales son interesantes acerca del comportamiento del carburo con grandes tiempos de tratamiento y presencia de algunos aleantes:

A temperatura constante de 650°C conforme se incrementa el tiempo de permanencia el tamaño del carburo se incrementa dramáticamente.

La densidad y morfología de los carburos de L.G. a L.G. puede cambiar pero en un solo límite los carburos son aproximadamente iguales en forma y espaciamiento.

Un movimiento significativo del límite a 700°C y muy pequeño movimiento a 650°C, puede ser debido a que a 650°C la velocidades de nucleación del carburo es alta pero la velocidad de crecimiento es lento, esto conduce a un gran número de precipitados pequeños a esta temperatura. A 700°C menos partículas nuclean pero crecen a alta velocidad, esta combinación de condiciones conducirá a un movimiento significativo a 700°C.

A mayores tiempos de tratamiento el crecimiento del carburo se manifiesta de manera preferencial hacia el interior de uno de los granos, presumiblemente de alta energía con objeto de maximizar la cantidad de interfase de menor energía que rodea la partícula.

La segregación de varios elementos tienden a afectar la precipitación del carburo, bien sea por interacción con los elementos de los cuales se forma o por inhibir su nucleación y crecimiento temprano, ejemplo de lo anterior son: el nitrógeno que retarda la nucleación y crecimiento<sup>19</sup>, el boro<sup>21,26</sup>, el molibdeno que entra a formar parte del carburo, fósforo en presencia de Mo ó Ni, más dañino en medios altamente oxidantes<sup>18</sup>, azufre, etc., se intuye que la presencia de carbono es decisiva para la precipitación del carburo, concentraciones infe-

riores a 0.02% no causarán precipitación en los materiales. Puesto que existe una relación casi directa entre la precipitación de este carburo con la caída de la corrosión intergranular, el efecto del P y S en el carburo y la corrosión intergranular, serán discutidos más tarde.

## **CAPITULO 3**

## **CORROSION**

### 3.1 GENERALIDADES

Es una experiencia cotidiana el observar el óxido de hierro cubrir los materiales y estructuras hechos de este material, de manera que al pensar en la corrosión, el hombre común lo relaciona con el clásico herrumbre color café rojizo de sus materiales de trabajo. Sin embargo la corrosión es mas que eso, e involucra fenómenos que a primera vista no tienen relación, ¿porque se forma el herrumbre en los materiales al estar expuestos a la atmósfera?, ¿porque otros en iguales condiciones no muestran daño alguno?, ¿porque cuando dos metales disímiles totalmente al estar en contacto frente a un medio agresivo, uno muestra un daño extremo mientras que el otro parece indiferente al medio?. En todos estos casos en el metal que se daña siempre se observa una reacción química y se verifica la remoción de material en su superficie, de alguna manera, el metal interacciona con el medio que lo rodea y parte de él se pierde en este proceso.

#### 3.1.1 Concepto e importancia

La corrosión puede ser definida de varias maneras, sin embargo en un sentido amplio, la corrosión es el deterioro que sufre un material metálico, debido a la interacción química o electroquímica con su medio ambiente, los productos formados por las reacciones pueden ser volátiles, sólidos o líquidos. Los medios corrosivos son fluidos o sólidos que pueden ser o no ser conductores de la electricidad y además poseer una variedad de productos secundarios.

Prácticamente todos los medios son corrosivos en algún grado; el aire húmedo, sales fundidas o en solución, aguas urbanas, rurales o industriales, gases como: el cloro, el amonio, sulfuro de hidrógeno, anhídrido sulfuroso y combustibles. Ácidos minerales como el clorhídrico, el sulfúrico, el nítrico, orgánicos como el acético, fórmico etc.. En general los materiales inorgánicos son más corrosivos que los orgánicos.

La naturaleza química o física de los productos de la corrosión frecuentemente influye en la cinética del proceso, los productos insolubles que producen un capa sólida de recubrimiento, generalmente actúan como una barrera física entre el sustrato metálico y el medio corrosivo, en algunos casos evita que el material continúe degradándose. Los productos de corrosión solubles en algún grado no producen capa sobre el sustrato metálico y pasan a la solución.

La gran mayoría si no es que todos los materiales estructurales utilizados en la industria, son metálicos y son susceptibles de deterioro por corrosión, dado el ambiente en que se encuentran, este es un problema grave si consideramos que de los 105 elementos conocidos por el hombre 80 son metales, cada uno con propiedades químicas y físicas diferentes, y que todos pueden corroerse en una situación dada con diferente grado y probablemente de diferente manera, mas aún, si tomamos en cuenta que cerca de la mitad de estos elementos han sido aleados para hacer más de 40 000 diferentes aleaciones el problema toma enormes dimensiones. Desafortunadamente en la industria y fuera de ella, mucha gente acepta el fenómeno corrosivo como un proceso inevitable, sin tomar en cuenta que en la actualidad existen procedimientos que pueden y deberían ser implementados para prolongar la vida de los metales expuestos a medios degradantes.

Conforme nuestros productos y procesos de manufactura se vuelven más y más complejos, es más reconocida la atención que debe ser mantenida sobre el control y prevención de la corrosión. El manejo de materiales peligrosos tales como gases tóxicos, ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico. Materiales explosivos e inflamables, sustancias radioactivas y químicos a elevada presión y temperatura etc., demandan el uso de materiales de construcción que minimizen los efectos de corrosión y fractura por corrosión bajo la acción de esfuerzos.

Por otro lado, el valor de muchos productos en el mercado esta directamente relacionado con la pureza y cualidades, ejemplos de lo anterior son la comida, drogas y pigmentos. En algunos casos una pequeña cantidad de corrosión introduce algunos elementos metálicos en solución y causa la descomposición catalítica de un producto.

En el aspecto económico, el costo de la corrosión engloba los relacionados con el desplazamiento y reparación de los componentes dañados, aquellos debidos a la carencia de producción durante el paro de la planta, los originados por las medidas preventivas como; pintura, electrodeósitos, procedimientos de protección -catódica por ejemplo- , uso de aleaciones especiales, inhibidores, disminución de eficacia debido a sobre diseño, etc..

Otro factor importante si no critico, es la seguridad. En algunas plantas como las nucleares, una falla en los materiales estructurales puede ocasionar efectos desastrosos para la integridad física del equipo humano y del medio que circunda la planta. En algunos tipos de corrosión el

daño es imperceptible, de manera que no puede ser evaluado con un reconocimiento visual y la falla ocurre de manera sorpresiva, imprevista y por tanto mucho más peligrosa.

En la tubería de los reactores nucleares tipo agua hirviente (B.W.R.), el procedimiento de soldadura ha originado problemas desde 1974, las zonas contiguas al cordón quedan muy propensas a la fractura intergranular<sup>39</sup>. El problema se observa nuevamente en otras estructuras como supercalentadores y recalentadores, en los que el análisis de la zona afectada, mostró un material altamente sensible al ataque en los L.G..

El costo de la corrosión puede ser considerablemente reducido con una adecuada selección de materiales, diseño y un programa de mantenimiento que por sí mismo paga varias veces su costo. Economizar utilizando materiales sin la calidad requerida no es deseable, ni siquiera es realista. Muchos procedimientos hoy en la industria no serían posibles ni rentables sin el uso de aleaciones resistentes a la corrosión ó procedimientos para inhibirla.

### *ESPONTANEIDAD*

Al final del proceso corrosivo, el resultado es siempre el daño del material, para que un proceso se lleve a cabo generalmente se motivan los cambios necesarios con aportación de algún tipo de energía, en la corrosión sin embargo, la energía intrínseca del sistema es suficiente para desencadenar el proceso, ¿De donde proviene esta energía?

Si tomamos en cuenta que la obtención de los materiales metálicos útiles al hombre a partir de sus menas, se lleva a cabo suministrando grandes cantidades de energía y motivando las reacciones necesarias en el afino para conducir al material por una ruta no natural, el fenómeno corrosión no debería causar asombro alguno, puesto que la corrosión de los materiales metálicos involucra el paso del elemento formador del sustrato desde el estado metálico a la forma combinada más estable y natural (óxidos y sulfuros), es por esta razón que el fenómeno es completamente espontáneo, de hecho una de las definiciones presentada por Fontana y Greene<sup>38</sup> afirma que la corrosión es "como lo inverso de la metalurgia extractiva", parte de la energía suministrada para extraer los materiales metálicos a partir de sus minerales, es absorbida por el metal mismo para permanecer, valga la redundancia, en estado metálico, de manera que su nivel energético respecto de su estado natural es más elevado (el metal es más estable en su forma combinada, posee un estado de energía mínimo).

energías de el estado inicial a el estado final, esta energía involucra además otros parámetros que en conjunto han sido denominados energía libre de Gibbs (G), y a la diferencia entre los niveles energéticos del estado uno al estado dos " DELTA G ", es decir,

$$G_1 - G_2 = \Delta G$$

si entre los estados uno y dos existe una diferencia de energía de manera que,  $G_1$  mayor que  $G_2$ ; el sistema en el estado uno tendrá la tendencia a pasar al nivel dos de más baja energía y la transición a dos será espontánea. El sistema en un estado de más baja energía es entonces más estable y no existirá la tendencia en él de pasar a otro de energía más elevada espontáneamente, lo hará de manera no espontánea, sólo si se suministra la energía suficiente de manera externa para soportar el cambio, y parte de esa energía será retenida por el sistema para permanecer a un nivel energético superior.

Para evaluar si un metal posee la energía en potencia para pasar a un nivel energético inferior (generalmente la forma combinada), se estima la diferencia en la energía libre de Gibbs entre los estados inicial y final, y si ésta diferencia es menor a cero;  $\Delta G$  menor a cero, el cambio del sistema al estado dos puede realizarse de manera espontánea. El valor de  $\Delta G$  es un parámetro muy utilizado para predecir el estado de un sistema;

Si el  $\Delta G$  es igual a cero, el sistema está en equilibrio y no existe tendencia favorable a un estado diferente, sin embargo cualquier modificación de este equilibrio favorecerá la tendencia hacia uno u otro estado.

Si el  $\Delta G$  es mayor a cero, es más estable el estado actual del sistema con referencia al posible estado dos.

Al desarrollarse una reacción química de manera espontánea, libera energía susceptible de ser utilizada parcialmente para producir trabajo (energía libre), por otro lado, el trabajo eléctrico ( $W_e$ ) por definición, es la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial existente entre ambos estados final e inicial ( $\Delta E$ ). En el proceso de corrosión, la diferencia en los niveles de energía entre el metal y los productos de la corrosión desencadenan el proceso al convertirse  $\Delta G$  en el trabajo necesario para catalizar el proceso de corrosión:

$$\Delta G = - nF \Delta E$$

diferencia en los niveles de energía entre el metal y los productos de la corrosión desencadenan el proceso al convertirse  $\Delta G$  en el trabajo necesario para catalizar el proceso de corrosión:

$$\Delta G = - nF \Delta E$$

en donde la  $F$  itálica es la constante de Faraday (96,500 C/eq.). Esta relación es de mucha importancia, como se observará más adelante, la corrosión esta muy relacionada con el establecimiento de una diferencia de potencial y transporte de cargas. El diagrama figura 3.1, muestra la posibilidad de corrosión utilizando como criterio la ecuación:

$$\Delta E = - \Delta G / nF$$

### 3.1.2 Tipos de corrosión

La clasificación de la corrosión, como sucede con otros procesos, ha sido hecha tomando como base sus características. Se reconoce frecuentemente su clasificación de acuerdo a; el mecanismo de reacción, a la naturaleza del medio corrosivo y a la apariencia del metal dañado, esta última es la más empleada por su simplicidad y fácil manejo, tomando a ésta como base, se clasifican como sigue:

*C. UNIFORME:* Se reconoce por un ataque homogéneo en toda la superficie expuesta, es decir, presenta el mismo grado de severidad. Esta es la forma de más fácil detección, siendo posible evaluar el daño con una inspección visual mucho antes de que se presente el momento crítico de la falla de materiales y equipos en operación.

*C. LOCALIZADA:* Los materiales metálicos presentan por su naturaleza misma y procesos de manufactura, zonas de alto grado de discrepancia con la uniformidad. Las causas que originan zonas muy heterogéneas son las impurezas que llegan al metal fundido por varias rutas, distintos tipos de aleantes agregados por sus efectos benéficos, tensiones residuales originadas por el proceso de producción utilizado (colada, conformado mecánico, tratamientos térmicos, etc.). A menores escalas, zonas heterogéneas debidas a segregación, aleaciones bifásicas, precipitación de intermetálicos etc.. Estas zonas con diferente condición química o/y física, favorecen los mecanismos que originan la corrosión preferencial de zonas bien definidas y no de toda la superficie metálica, este tipo de corrosión es la denominada localizada. En función de la magnitud del daño se distingue una subdivisión mas;

*C. LOCALIZADA MACROSCOPICA:* Si el daño puede ser localizado a simple vista sin la necesidad de un instrumento de amplificación. En este grupo podemos reconocer las siguientes formas de corrosión:

#### *C. galvánica*

Cuando dos metales diferentes en naturaleza A y B son puestos en contacto o conectados por un conductor electrónico, se manifiesta entre ellos una diferencia de potencial. Si ambos son colocados en un medio agresivo, la diferencia de potencial es la fuerza electromotriz que causa el flujo de corriente a través del medio y las reacciones electroquímicas que originan el daño. El comportamiento de ambos metales es más pronunciado bajo estas condiciones, el metal que se corroe A (metal activo o menos noble), lo hace de manera más pronunciada que cuando se encontraba aislado o sin contacto con B, en cambio éste se vuelve más resistente al ataque en comparación con A que solo. La magnitud de la corrosión desarrollada esta en proporción directa con la cantidad de corriente desarrollada que circula por la solución o medio agresivo.

La estimación de las diferencias de potencial bajo condiciones reversibles (de no corrosión), son la base para predecir las tendencias corrosivas de los materiales. Los potenciales normales de la serie electromotriz han sido medidos en electrodos libres de películas protectoras y en una solución con concentración normal (mas estrictamente actividad) de iones<sup>43</sup>. Bajo condiciones normales, prácticas, la superficie de los metales no esta libre de los productos de la corrosión y en solución las concentraciones o actividades no son las condiciones de laboratorio.

#### *C. por picadura*

La picadura es un ataque estremadamente localizado que procede por la acción de una actividad local de corrosión, produce pequeñas cavidades en superficie como agujeros con diámetros internos iguales ó mayores que el mostrado en superficie. Debido a su pequeño tamaño y a que los productos de la corrosión con frecuencia cubren la cavidad, es difícil de detectar y de evaluar. El material en derredor o fuera de la cavidad no sufre daño considerable.

Ocurre usualmente en metales que son cubiertos con una delgada capa protectora como en: Mg, Al, Ti y aceros inoxidable. Se desarrolla en los puntos débiles de la capa protectora, en sitios donde se daña mecánicamente y la autoreparación (oxidación) no se verifica inme-

diatamente, ocurre también cuando la capa protectora no es completamente resistente a la corrosión.

Dado que el daño potencial de la picadura esta en función de la longitud misma de penetración, su importancia práctica depende de el espesor de la pieza o estructura y de la velocidad de ataque, esta última usualmente decrece con el tiempo y disminuye al aumentar el número de picaduras debido a que disminuye el área catódica (superficie libre efectiva por picadura)<sup>42</sup>. En metales o estructuras de espesor delgado, el problema puede ser muy serio, no así en aquellos de espesores gruesos en los que carecería de importancia.

### *C. por erosión*

La acción conjunta de la corrosión y la abrasión hace más pronunciado el daño de los materiales. Los productos de corrosión sólidos y iones, generalmente juegan un papel importante en la protección posterior de los materiales, al depositarse o concentrarse en la superficie metálica, pueden formar una barrera mecánica entre el metal y la solución, o bien, pueden inhibir los mecanismos que favorecen la disolución del material. Sin embargo si estos iones o sólidos son removidos mecánicamente de la superficie, esta queda nuevamente expuesta al medio agresivo, y si la remoción es continua, la velocidad de corrosión aumenta dramáticamente. La erosión frecuentemente es desarrollada por fluidos turbulentos corrosivos que remueven las delgadas capas protectoras o arrastran los iones formados avitando así su posterior precipitación.

Evidentemente si el líquido en movimiento posee también partículas sólidas en suspensión o burbujas en el líquido, puede aumentar de manera drástica el daño. La apariencia de esta combinación corrosión-erosión es de picaduras poco profundas, valles, depresiones redondeadas, direcciones de ataque que siguen el del fluido corrosivo. El ataque prospera por condiciones de alta velocidad, turbulencia, choque, cambio de dirección, agitadores y codos.

### *C. por agrietamiento*

Es un tipo de ataque corrosivo muy intenso que ocurre en zonas muy localizadas que promueben el estancamiento de pequeños volúmenes de solución; grietas, juntas, pequeños orificios, depósitos superficiales, etc.. En el inicio, toda la superficie metálica posee las mismas condiciones y si la corrosión se verifica, las reacciones que ocurren en la hendidura ocurren también en toda la superficie libre, después de un periodo de tiempo y dado el aislamiento de

la hendidura, las condiciones en el electrolito estancado pueden variar, generalmente se atribuye que en la hendidura pueden cambiar los siguientes factores;

- Cambio de la acidez de la grieta ó hendidura.
- Agotamiento del oxígeno en la grieta.
- Desarrollo de iones diferentes en la abertura.
- Agotamiento de inhibidores en la grieta

La característica autocatalítica del fenómeno hace suponer que un factor predominante es el agotamiento del oxígeno en la hendidura, al agotarse, la reacción de reducción se traslada fuera de la hendidura donde se tiene mayor cantidad de oxígeno, las reacciones de oxidación continúan en la grieta favoreciendo la concentración de cargas (+) que a su vez motivan la migración de iones de carga opuesta (-) que pueden interaccionar y provocar la precipitación del catión. De esta manera la hendidura protege la superficie de las reacciones de oxidación, como las reacciones de reducción se verifican en la superficie libre la hendidura protege catódicamente la superficie.

Al igual que todas las formas de corrosión localizada, la corrosión por agrietamiento no ocurre en todas las combinaciones metal-agente corrosivo, algunos metales son más susceptibles que otros, por ejemplo, aquellos que dependen de las películas protectoras de óxido formadas por la interacción del metal y el aire para adquirir resistencia a la corrosión.

### *C. por disolución selectiva*

Es la denominación que recibe el ataque corrosivo que remueve un elemento de la aleación. Dependiendo del tipo de aleación puede ser identificado con distintos tipos de adjetivos: Decinsificación en latones amarillos, desaluminización por remoción de aluminio en bronce al aluminio (medios con HF y otros ácidos), en fundiciones grises la remoción del Fe hace aparente la acumulación de grafito, el fenómeno se conoce como grafitización, (no ocurre en hierros nodulares o maleables, al parecer se debe a que no existe continuidad en la fase de grafito). Remoción de cobalto en aleaciones Co-W-Cr, etc.

### *C. por exfoliación*

Es una corrosión que se desarrolla bajo la superficie metálica, comienza sobre una superficie limpia y continua esparciéndose por debajo de ella. Difiere de la corrosión por picadura en que el ataque tiene la apariencia laminar, capas completas de material son corroídas y el ataque es generalmente conocido por su aspecto escamoso y en ocasiones ampollado en superficie. Se combate utilizando aleaciones resistentes y tratamientos térmicos adecuados.

*C. LOCALIZADA MICROSCOPICA:* Se caracteriza por que el daño es de dimensiones de los granos constitutivos de las aleaciones, a pesar de que las cantidades de material removido son insignificantes, las pérdidas por materiales dañados pueden ser muy elevadas. Se reconocen dos formas de este tipo de corrosión:

#### *C. bajo tensión (S.C.C.)*

Uno de los mayores daños causados por la corrosión, ocurre cuando junto a la acción de ésta se suma la influencia de otro factor dañino como los esfuerzos de tensión. Al nuclearse una fractura por la acción de una tensión aplicada, la punta de avance es una zona que posee un campo de esfuerzos muy elevado y es por tanto, una región de ataque preferencial a tal grado que favorecerá en casos específicos la fractura de una aleación, afortunadamente el número de combinaciones aleación-medio corrosivo que desarrolla este fenómeno es reducido.

Las tensiones que causan la fractura pueden ser residuales como las provenientes de los procesos de manufactura; tratamientos térmicos, conformado mecánico en frío, soldadura, etc., ó bien los aplicados durante el servicio que presta el material, pero siempre son de naturaleza tensil. El medio con frecuencia es relativamente severo, el ataque regularmente es pequeño o no existe sobre el material.

El término corrosión bajo tensión ha sido muy utilizado para referirse a la fractura causada por la acción conjunta de esfuerzos de tensión y de un medio corrosivo específico. Sin embargo, se puede caer en un error al asumir que la falla de un espécimen sujeto una prueba de corrosión bajo tensión es condición suficiente para demostrar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, es recomendable realizar la prueba con un testigo para distinguirla de la fractura mecánica. Además para evaluarla, es necesario tomar en cuenta las características del fenómeno y las variables que pueden afectarla:

### Características de la corrosión bajo tensión.

- 1.- Requiere la presencia de un esfuerzo de tensión
- 2.-La fractura aparece frágil (macroscópicamente), mientras que la fractura mecánica de la misma aleación en ausencia del medio agresivo específico aparece dúctil.
- 3.-La corrosión bajo tensión depende del estado metalúrgico de la aleación.
- 4.-El binomio material-medio es específico, medios que usualmente causan fractura en una aleación dada no la causan en otras aleaciones.
- 5.-Puede ocurrir en medios que de otra manera serían considerados poco rigurosos, es decir, la velocidad de la corrosión uniforme es baja cuando la fractura ocurre.
- 6.-Largos periodos (frecuentemente años) pueden pasar antes que la fisura se vuelva visible. La fractura puede entonces propagarse rápidamente y resultar en una falla inesperada, sorpresiva.
- 7.- Este fenómeno no es realmente entendido en muchos casos.

### Variables que afectan la corrosión bajo tensión.

- 1.- La concentración de los constituyentes importantes
- 2.- Impurezas
- 3.- Temperatura
- 4.- pH
- 5.- Grado de aereación
- 6.- Velocidad
- 7.- Inhibidores
- 8.- Procedimientos de arranque y paro.

Para evitar la fractura por corrosión bajo tensión puede utilizarse otra aleación más resistente, cambiar el medio o bien reducir el nivel de esfuerzo aplicado en el proceso o relevación de espuerzos a través de un tratamiento térmico.

### *C. intergranular*

Los L.G. son por naturaleza más reactivos que el resto del grano, pero tal diferencia no es lo suficientemente grande para causar un problema práctico. Sin embargo a través de ciertos procesos y bajo ciertas condiciones el L.G. se muestra de manera significativa mucho más reactivo que el resto de la matriz, a tal grado que es reconocida como un tipo de corrosión particular, la corrosión intergranular.

A modo de definición, la corrosión intergranular (C.I.) es un ataque localizado en los límites de grano ó zonas adyacentes con relativamente poco ataque de los granos. La gran actividad que muestra el L.G. es atribuido a la segregación de impurezas en L.G., enriquecimiento de uno de los elementos aleantes, disminución de los niveles de uno de los aleantes en las áreas de L.G. ó bien a la transformación o aparición de nuevas fases en L.G.. De una manera u otra, el medio que reacciona con el L.G. o zonas adyacentes juega también un papel importante aumentando o disminuyendo en medida apreciable el daño.

El mecanismo es sensible al calor por lo que este tipo de corrosión es un subproducto de un tratamiento térmico como la soldadura, el relevado de esfuerzos y puede por tanto ser corregido por otro tratamiento o por el uso de aleaciones especiales. La corrosión intergranular y la influencia de la segregación será discutida en el siguiente capítulo.

## **3.2 ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION**

La electroquímica es una rama de la química física en la que se estudian las leyes de interacción y correlación entre los fenómenos químicos y los eléctricos, el objetivo básico es el estudio de los procesos que tienen lugar en los electrodos durante el paso de una corriente eléctrica por una solución conductora.

En una solución, las especies químicas se encuentran en estado sólido como un precipitado o bien disueltas, dispersas uniformemente en la fase líquida como partículas cargadas (iones). La forma en que estos átomos o moléculas adquieren su carga es a través de ceder ó captar electrones en o de la capa de valencia.

Si en un proceso una especie química "cede" o "pierde" electrones, sufre un aumento de su número de oxidación o valencia, es decir, el elemento se oxida, se detecta un desbalance entre sus cargas positivas - protones - y sus cargas negativas - electrones -. Existe una disminución

de cargas negativas por lo que el elemento en cuestión muestra una densidad de carga positiva (catión). El proceso contrario es la reducción, la especie química capta electrones y disminuye su número de oxidación manifestando una densidad de carga negativa (anión) o bien un balance entre sus cargas positivas y negativas. Ambos oxidación y reducción son simultáneos puesto que a una liberación de electrones debe corresponder una captación.

La manera en que una especie química cede o capta electrones puede variar; por enlace químico, por suministro de energía como radiación o bien por interacción de una sustancia de estructura iónica o casi iónica con un medio disolvente polar, NaCl en agua por ejemplo, la red cristalina constituida por iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  es destruida por la atracción de las moléculas de agua, una vez libres, los iones son estabilizados al ser rodeados por las moléculas del disolvente formando una capa de solvatación que evita la atracción de los iones sodio y cloro de cargas opuestas.

En la industria y en la vida cotidiana, el grueso de los problemas originados por la corrosión son de naturaleza electroquímica, por lo que comenzaremos por los elementos que integran un sistema electroquímico de corrosión (celda de corrosión):

*Electrolito*; se define como electrolito, a una sustancia que en solución o en estado puro es capaz de conducir la electricidad, el paso de la corriente a través de el electrolito origina un flujo iónico (conducción iónica) y transformaciones químicas en los sitios de entrada y salida de la corriente (reacciones electroquímicas). Debido a que la corriente es transportada por iones en movimiento, a estos conductores se les conoce como de segunda clase. De esta naturaleza son las soluciones salinas, bases disueltas en agua u otros disolventes polares, soluciones ácidas, sales fundidas y algunas sólidas, la humedad de la atmósfera o de los suelos etc.

*Electrodos*; son conductores metálicos inmersos en el electrolito, en los que el flujo de la corriente eléctrica se lleva a cabo por un flujo de electrones (conductor de primera clase). En función del tipo de reacción que ocurre en su superficie a la entrada o salida de corriente se les conoce como:

*Anodo*; al electrodo en cuya superficie se verifica la producción de electrones debido a reacciones en las que uno o más elementos se oxidan, este electrodo es el elemento metálico que muestra los efectos de la corrosión de manera muy pronunciada.

**Cátodo;** electrodo en el que los electrones producidos en el ánodo debido a la oxidación, son captados por determinados iones presentes en el electrolito, por tanto en él se reducen. Se les identifica también como el electrodo al que se dirigen los cationes, al no verificarse oxidación este electrodo no muestra daño, muy poco o ninguno en su integridad.

Algunas veces los productos de reacciones alcalinas en el cátodo, pueden causar corrosión secundaria en metales anfóteros como; Al, Zn, Pb o Sn. Estos metales se corroen rápidamente al estar expuestos a los ácidos ó a álcalis<sup>44</sup>.

Es necesario que ambos ánodo y cátodo se mantengan unidos por un conductor electrónico para que se cierre el circuito y la corrosión tenga lugar, si el contacto tiene lugar fuera del electrolito es un contacto externo y los electrones fluyen fuera de la celda de corrosión, sistema figura 3.2, si el contacto es realizado por la misma pieza metálica inmersa en el electrolito, el contacto es interno y tanto ánodo como cátodo se localizan en la misma pieza, esto ocurre cuando un metal es atacado por un medio agresivo, una multitud de zonas anódicas y catódicas se forman instantáneamente en la superficie del metal, verificandose en las zonas anódicas la disolución del metal, figura 3.3. Si el medio lo constituye la atmósfera, es necesaria una humedad relativa del 70% o mayor para que la condensación sea importante<sup>40</sup>. Debe tomarse en cuenta que en la corrosión es el contacto interno el más común, una sola pieza u estructura muestra los efectos de la corrosión sin estar conectada externamente a otra pieza metálica, aunque no se excluye su importancia, cuando dos metales diferentes se ponen en contacto generalmente uno muestra los efectos de la corrosión de una forma muy pronunciada - una combinación de 2 conductores eléctricos inmersos en un electrolito es llamado con frecuencia celda galvánica, convierte la energía química en energía eléctrica -.

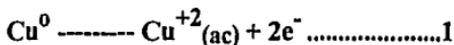
### 3.2.1 Reacciones electroquímicas

Una reacción electroquímica se define como una reacción química con una transferencia de electrones, es decir, es una reacción química que comprende el fenómeno de oxidación y reducción, estos términos se refieren directamente a el equilibrio eléctrico en los átomos, ya sea en los elementos puros o en el seno de una molécula independientemente de su estructura<sup>41</sup>. Las reacciones, son originadas por la imposibilidad de los electrones portadores de la corriente en los electrodos, de moverse libremente en los electrolitos. Consisten en el intercambio de

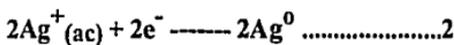
electrones entre los electrodos y los iones en la solución, en el cátodo, los electrones pasan del electrodo al ión, mientras que en el ánodo, pasan del ion al electrodo, en ambos procesos los iones cambian su carga eléctrica lo que constituye una reacción química primaria.

Si como ejemplo tomamos lo que ocurre cuando se introduce un alambre de cobre en una solución de nitrato de plata, observaremos lo siguiente:

Al introducirse el alambre, la solución comienza a colorearse de azul, el color característico de la presencia de iones  $\text{Cu}^{+2}$ . En la superficie del alambre, el cobre cede electrones al electrodo (alambre de cobre), al oxidarse pasa a la solución según la reacción:



Sigamos ahora la trayectoria del flujo de electrones. En la superficie, en una zona anódica, al oxidarse el cobre a  $\text{Cu}^{+2}$ , cede dos electrones al alambre de cobre (electrodo). Dentro del mismo alambre, los electrones fluyen a una zona catódica figura 3.3. Mientras tanto, en esta misma zona catódica, los iones plata  $\text{Ag}^+$  presentes en la solución, se dirigen al cátodo, captan los electrones en la misma cantidad cedidos por el cobre, cada catión  $\text{Ag}^+$  toma un electrón y pasa a su estado elemental  $\text{Ag}^0$ , la reducción de estos cationes se produce en la superficie del alambre, en el mismo sitio donde captan los  $\text{e}^-$ , podemos entonces escribir;



Si ahora tenemos un sistema en el que el contacto entre el cátodo y ánodo sea externo figura 3.2, las mismas reacciones descritas anteriormente se verifican nuevamente, pero ahora la oxidación se verifica en el electrodo de cobre (reacción 1) y la reducción (reacción 2) en el de plata. Los electrones producidos en el ánodo durante la oxidación, siguen ahora una trayectoria diferente hacia el cátodo a través del conductor que une de manera externa a ambos electrodos, ambas reacciones son simultáneas. Si sumamos las dos reacciones, éstas conforman una reacción electroquímica completa, de manera que en nuestro sistema:



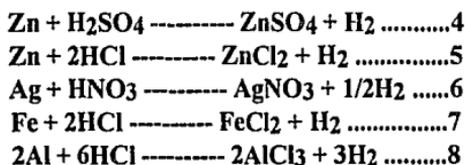
Dado que las reacciones como 1 y 2, pueden ser tratadas por separado al analizar un sistema y finalmente sumarse para obtener la reacción completa, a menudo con conocidas como medias reacciones o semiceldas.

No siempre las reacciones son tan sencillas como el sistema descrito, a menudo involucran varios iones nomoatómicos diferentes o moléculas e incluso reacciones con el medio disolvente.

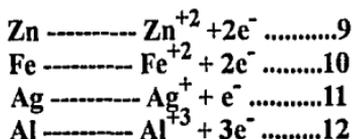
### 3.2.1.1 Reacciones anódicas

Todas las reacciones de la corrosión electroquímica son reacciones anódicas y catódicas, sea un sistema de contacto externo o interno, las zonas de producción y captación de electrones ( $e^-$ ) definen la aparición de los procesos anódico o catódico.

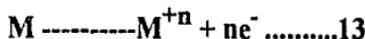
Las reacciones anódicas implican siempre la disolución-remoción del material metálico con la aportación de  $e^-$  al electrodo, es decir, son reacciones de oxidación. Tomemos en cuenta el ataque a algunos metales por los ácidos:



El proceso de oxidación, reacción anódica, esta representada en todos los casos por la oxidación de los metales a sus iones, las reacciones 4 y 5, indican la oxidación del zinc a sus iones, 6, 7, y 8, indican la oxidación de la plata, fierro y aluminio a sus iones, tal como lo indican las siguientes reacciones anódicas:

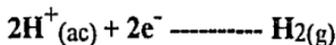


De acuerdo con estas reacciones, si representamos como  $M^{+n}$  al catión producido, podemos escribir de manera general para una reacción anódica:

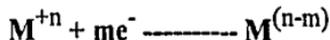


### 3.2.1.2 Reacciones catódicas

Las reacciones catódicas o de reducción, son reacciones por captación de electrones, volviendo a las reacciones de 4 a 8, una común a todas ellas es la reducción de hidrógeno y su desprendimiento:



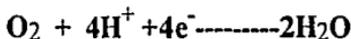
la reducción de iones metálicos incluyendo depósitos (galvanoplastia) puede escribirse de manera general;



en soluciones acuosas, la reducción del oxígeno en soluciones neutras o alcalinas;



en soluciones ácidas:



Estas últimas reacciones, son reacciones catódicas comunes ya que el oxígeno está disuelto en el agua y se encuentra en la atmósfera en contacto directo con varios metales.

### 3.2.2 Polarización

Partamos del equilibrio de un electrodo con sus iones, en este punto, la velocidad con que son producidos los electrones por las reacciones anódicas es igual a la velocidad con que son captados en las zonas de reducción, la densidad de corriente anódica y catódica ( $i_a$  e  $i_c$  respectivamente) poseen la misma magnitud, ésta es denominada corriente de intercambio:

$$i_a = -i_c = i_0$$

$i_0$  es característica de la interfase metal-medio corrosivo. Si por alguna razón, el equilibrio es afectado, la magnitud del potencial de electrodo y por tanto las de  $i_a$  e  $i_c$  también se modifican produciéndose una densidad de corriente neta ( $i_n$ ). La magnitud del cambio en el potencial causado por la entrada o salida de una  $i_n$  en el electrodo es llamado polarización, es decir, es una desviación del potencial de equilibrio, otros términos con equivalente significado son: sobrevoltaje y sobrepotencial.

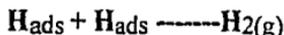
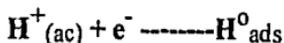
Las causas que pueden originar la modificación del equilibrio y por tanto alterar la velocidad a la que se llevan a cabo las reacciones electroquímicas responden a factores físicos, químicos y/o ambientales, ha saber, se tienen tres tipos de polarización: por concentración, por activación y el equivalente a una caída óhmica.

*Polarización por resistencia:* Este es el mas simple. Alrededor de los electrodos se aglutinan los productos de la corrosión, si éstos son solubles poco a poco migrarán al seno de la solución, no así los que son sólidos y permanecen en la superficie del electrodo formando una capa de productos adherentes que protegen al electrodo. El origen de este tipo de polarización es el incremento en la resistencia eléctrica de la superficie del electrodo, esta puede ser causada por estos productos o por la adsorción de gas sobre la superficie metálica, la caída óhmica en esta zona se suma a la resistencia finita involucrada en el circuito eléctrico y a la solución entre cátodo y ánodo. Su aportación a la polarización es de la forma  $iR$ .

*Polarización por concentración:* Es característica de los medios diluidos, supongamos un electrodo de cobre en presencia de sus iones que funciona como cátodo, en un principio, los cationes  $Cu^{+2}$  se depositan en el electrodo, conforme progresa la deposición, disminuye la concentración disponible de cationes en la solución para la reacción de reducción, como consecuencia, el potencial de electrodo se modifica volviéndose éste menos noble (más activo), la reacción depende de la velocidad con que llegan los cationes a la superficie del electrodo. La modificación del potencial es debido a la diferencia en la concentración de cationes entre la solución inicial y la final, después que una gran cantidad se ha depositado. En otras palabras, este tipo de polarización se refiere a reacciones electroquímicas que son controladas por la difusión en el electrolito, generalmente predomina cuando la concentración de las especies reducibles es pequeña.

*Polarización por activación:* En este caso, el proceso electroquímico es controlado por la secuencia de la reacción en la interface metal-electrolito, la polarización es debida a la reacción

en el electrodo más lenta. Un ejemplo característico es el desprendimiento de hidrógeno que sigue la secuencia:



Los iones  $\text{H}^+$ , una vez reducidos, son adsorbidos en la superficie del electrodo (de Pt por ejemplo), a la adsorción sigue la combinación de 2 hidrógenos adsorbidos para formar una molécula  $\text{H}_2$  y producir el desprendimiento, La velocidad de reducción del ion hidrógeno sera controlada por el paso mas lento del proceso electroquímico.

### 3.2.3 Potencial de corrosión

Consideremos un par galvánico en el que cada electrodo esta sumergido en un electrolito, en equilibrio con sus iones y sin contacto externo. Si en esta situación se mide el potencial de celda a circuito abierto, este presenta un valor máximo. Si ahora de alguna manera se permite el paso de una pequeña cantidad de corriente (a través de una resistencia variable por ejemplo), ambos electrodos son afectados de manera que el electrodo menos noble sufre los efectos de la corrosión, el potencial de la celda cae por debajo de su valor a circuito abierto debido a la polarización en ambos electrodos, conforme se incrementa la cantidad de corriente que se deja pasar en el sistema, el voltaje continua cayendo hasta que en los electrodos en circuito corto la corriente alcanza su valor máximo y el voltaje su magnitud mínima sin llegar a cero, lo mismo que el voltaje, la resistencia tiene en este momento su expresión mínima en  $R_e$  (resistencia electrolytica interna) y tampoco es cero. En este instante, la magnitud del potencial de celda es conocido como potencial de corrosión y el valor de la corriente máxima como corriente de corrosión. Desde este punto de vista, el potencial de corrosión es un compromiso entre los potenciales polarizados de cada electrodo, ánodo y cátodo. El potencial mixto.

La  $I_{\text{max}}$  o  $I_{\text{corr}}$  puede identificarse como la velocidad de corrosión a través de las leyes de Faraday para obtener gramos corroidos o disueltos por segundo:

$$I_{\text{corr}} = [(M/N^0 \text{ eq}) I_{\text{corr}}] / F = g_{\text{corr}} / s$$

**M** es el peso atómico del elemento en cuestión. Es decir, al medir el potencial de una superficie metálica que se corroe relativo a un electrodo estándar apropiado a circuito abierto, se está determinando el potencial de corrosión. El potencial de corrosión, su magnitud y signo, son una función del metal, composición del electrolito, temperatura y agitación.

## **CAPITULO 4**

### **CORROSION INTERGRANULAR**

## 4.1 SENSIBILIZACION

Los aceros inoxidables austeníticos inestabilizados (sin Ti y Nb), son susceptibles a la corrosión intergranular y a la corrosión intergranular bajo esfuerzo (S.C.C.) cuando son tratados a temperaturas comprendidas entre los 450 °C y 850 °C, en este intervalo, los procesos de difusión y segregación son significativos y conducen a la modificación química y física del L.G., activándolo de sobremanera más allá de sus niveles normalmente sobresalientes con respecto al resto del grano. Los límites de un intervalo crítico, serían mejor señalados tomando como base una medida significativa del valor de sensibilidad al ataque intergranular alcanzado por el material en estado sensibilizado (por tratamiento térmico). Sin embargo, la variabilidad de este valor incluso para el mismo material, obliga a utilizar un intervalo de temperatura cuyos límites no están definidos con precisión.

El término sensibilización, se refiere al colapso de la resistencia a la corrosión en aceros austeníticos inoxidables si éstos son enfriados lentamente desde su temperatura de recocido (1000°C - 1200°C)<sup>45</sup> ó si son sometidos a temperaturas comprendidas en el intervalo crítico mencionado<sup>19</sup>. Este comportamiento es contrastante con la excelente resistencia a la corrosión que exhibirá el material, si éste es rápidamente templado desde su temperatura de recocido (hipertemple). Tiempo, temperatura y velocidad de enfriamiento, son factores con un importante papel en la caracterización de este comportamiento, según muestran los diagramas tiempo-temperatura-sensibilización (T.T.S.)<sup>47</sup>. Estos diagramas representan el tiempo mínimo necesario para el inicio de la sensibilización a varias temperaturas constantes, figura 4.1. Puede ser usado para evaluar el tiempo mínimo de sensibilización para algún tratamiento isotérmico, sin embargo, en las situaciones prácticas, las más de ellas, la sensibilización ocurre durante el enfriamiento continuo a través del intervalo crítico, el comportamiento es diferente que bajo condiciones isotérmicas, el diagrama no puede ser usado para evaluar directamente el grado de sensibilización que puede ocurrir por enfriamiento continuo. Incluso la intersección de una curva de enfriamiento sobrepuesta en el diagrama T.T.S. isotérmico, no indicará de manera directa si el acero es sensibilizado o no. Un método alternativo para verificar si existe o no sensibilización, utilizando un diagrama T.T.S. y una curva de enfriamiento sobrepuestas, puede ser consultado en la referencia 47.

Al observar la figura 4.1, es obvio que existe una temperatura crítica en la que el material es sensibilizado más rápidamente, temperaturas mayores o menores requerirán más tiempo para sensibilizar el material. Se espera entonces que a un tiempo de permanencia fijo, no muy

grande, piezas sujetas por separado, a temperaturas en orden creciente, mostrarán distintos grados de sensibilización con un máximo intermedio.

Uno de los mayores problemas de sensibilización en inoxidables austeníticos, es el llamado decaimiento por soldadura. En ambos lados del cordón, existe una franja de material fuertemente afectada por el calor generado en la junta, la temperatura y velocidad de enfriamiento alcanzados en esta zona, es suficiente para producir sensibilización y por tanto, decaimiento de las propiedades inoxidables. Este comportamiento puede ser mejor entendido por estudios de sensibilización por enfriamiento continuo (C.C.S.), como los suministrados por una prueba Jominy<sup>20</sup>. Distintos grados de sensitización son alcanzados a lo largo de la probeta y su posterior evaluación proporcionará un espectro en función de la distancia, muy útil para prevenir daños por soldadura en tubos soldados y secciones gruesas.

## 4.2 TEORIAS DE SENSIBILIZACION

Tradicionalmente la sensibilización se adjudica a la precipitación intergranular de un carburo rico en cromo y empobrecimiento de cromo en las regiones adyacentes al límite de grano (L.G.). En la actualidad, la teoría de Bain y colaboradores<sup>6</sup> es generalmente aceptada como explicación del fenómeno, apoyada por varios experimentos que han correlacionado la sensibilización con la presencia de carburos en L.G..

### 4.2.1 Precipitación de carburo rico en cromo y empobrecimiento en límite de grano.

*TEORIA DE BAIN:* empobrecimiento de cromo en límite de grano y zonas adyacentes debido a la precipitación de un carburo rico en cromo.

Este es el modelo originalmente propuesto. Postula que durante el tratamiento térmico perjudicial (enfriamiento lento en el intervalo crítico ó tratamiento isotérmico), un precipitado  $M_{23}C_6$  rico en cromo (M= cromo en su mayor parte), nuclea y crece en los L.G., ya que el carbono intersticial difunde más rápidamente que el cromo sustitucional, cantidades substanciales de éste último son atraídas desde un volumen de material muy cercano al carburo en crecimiento a lo largo del L.G. y zonas cercanas a él. Debido a que la difusión es mayor en el L.G., el contenido de cromo en la partícula ha sido aportado por los límites de grano y zonas adyacentes a él, consecuentemente, la región de L.G. y zonas contiguas a la matriz que circunda

el carburo, serán empobrecidas en cromo. Un 13% Cr mínimo contenido en solución es necesario en estos aceros para preservar las características inoxidable, debido al crecimiento del carburo, los niveles de cromo en las zonas antes mencionadas, caen por debajo de la concentración necesaria para la formación de la capa de óxido de cromo protectora y el material en estas zonas queda sensible a la corrosión intergranular.

Las zonas empobrecidas en cromo adyacentes a los carburos ricos en cromo en L.G. han sido descritas por Tedmon<sup>48</sup>, como zonas esencialmente continuas en las cuales la concentración local de Cr es más baja que 12%. Es importante señalar, que el grado de sensibilización, no esta directamente relacionado con la cantidad de carburo precipitado, sino a su distribución y sobre todo, al empobrecimiento de cromo continuo a lo largo de los L.G.. El incremento en el tiempo y/o temperatura, causa un aumento en el tamaño del carburo, número de L.G. con carburos presentes y en el ancho de la zona empobrecida. Ernest y Briant<sup>22</sup> encontraron también que con el incremento del tiempo uno de los granos experimenta un empobrecimiento desigual, las concentraciones de cromo a distancias iguales a ambos lados del L.G. no son de la misma magnitud, esta asimetría es atribuida al movimiento del L.G. asociada a la precipitación discontinua del carburo.

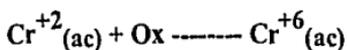
#### 4.2.2 Precipitación de carburo rico en cromo.

Precipitación de carburo rico en cromo sin decaimiento de los niveles de cromo en el límite de grano.

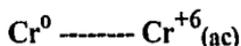
Si tomamos ahora en cuenta aleaciones con contenidos de cromo mayores, es de esperarse que a pesar de la precipitación del carburo rico en cromo, dados los altos niveles de cromo en la matriz, no exista un decremento en cromo inferior al 13% necesario y por tanto no exista corrosión intergranular o sensibilización. En aleaciones base níquel se ha encontrado que un 20% Cr o mas y un %C de alrededor de 0.02 o menor, es necesario para lograr la inmunidad en la prueba del ácido nítrico hirviendo<sup>52</sup>(25%). También el trabajo ha verificado una precipitación muy densa de  $M_{23}C_6$  rico en cromo a lo largo de los L.G. cuando son tratados en el intervalo 600°C - 700°C, la influencia del carbono en la formación del precipitado se manifiesta de mejor manera en la figura 4.2. Sin embargo en medios como la prueba del ácido oxálico (consultar el apéndice C), la fase rica en cromo es la primera en ser atacada hasta disolverse por completo<sup>18</sup>. A pesar de que las zonas adyacentes al carburo y L.G. poseen

suficiente cromo para mantener su pasividad, la naturaleza autocatalítica del hueco dejado por el carburo al disolverse promueve la corrosión intergranular, moviéndose ésta por la disolución del material en dirección al centro del grano e incluso hacia el interior haciendo más profundo el hueco, avanzando debido a que la superficie recién expuesta no presenta la protección eficiente de una capa protectora de óxido de cromo y posteriormente por deficiencia de oxígeno en la cavidad, -semejante al mecanismo de la corrosión por picadura -. Si debido al tratamiento la precipitación ha sido extensa en el L.G., se tendrá corrosión intergranular en la aleación.

Es interesante hacer notar la presencia de otro fenómeno relacionado con la sensibilización. Cuando una muestra es sujeta a una temperatura que causa sensibilización por prolongados periodos de tiempo, regresa la resistencia a la corrosión, de manera que la muestra sujeta a una prueba de evaluación presenta una mayor resistencia a la corrosión comparada con la misma muestra a la misma temperatura pero por periodos de tiempo cortos. Presumiblemente porque los niveles de cromo inicialmente bajos en las inmediaciones del L.G. e interfases carburo-matriz, son repoblados o reenriquecidos debido a que el cromo, de lenta difusión, -comparada con el carbono - tiene mayor tiempo para migrar desde la matriz a las zonas de bajas concentraciones, elevandolas sobre el 13% requerido<sup>22</sup>. En contraste, según esta teoría, la muestra sería atacada debido a la presencia de carburos. Por lo anterior, un requisito importante, es que el medio que causa la corrosión disuelva primero el carburo rico en cromo. Durante el ataque, el catión exavalente (medio muy oxidante) esta pasando al interior de la solución ( $\text{Cr}_2\text{O}_7$  ó  $\text{HCrO}_4^-$ )<sup>25</sup>, aumentando aún más su poder oxidante:



o bien directamente ;



Al elevarse el potencial por aumento en la concentración de  $\text{Cr}^{+6}$ , la zona empobrecida en cromo no es necesaria para la corrosión lo que causa una extensión del ataque hacia el interior del grano y la formación de pequeños canales.

### 4.3 INFLUENCIA DE LA SEGREGACION DE IMPUREZAS EN LA CORROSION INTERGRANULAR.

Es claro que el modelo de precipitación y empobrecimiento no explica completamente la variabilidad de resultados, y que la velocidad de la sensibilización no es únicamente una función del contenido de cromo y carbono en la aleación.

La inconstancia en la magnitud de la sensibilización de aleaciones comerciales con concentraciones nominales de Cr y C semejantes, podría ser explicada por la segregación de impurezas, bajas concentraciones nominales de éstas no garantizan bajas concentraciones en los L.G. y una alta concentración local podría afectar a la corrosión intergranular. Diferentes calentamientos del acero 304 A.I.S.I. pueden tener variaciones drásticas en su resistencia a la corrosión, incluso cuando la composición en cromo nominal es uniforme. Aunque la causa primaria de la sensibilización sea la segregación de cromo en L.G. e interfaces matriz-carburo, el mecanismo es afectado por otras variables. Por su efecto son divididas en dos tipos:

1 Incluyen variables que cambian la termodinámica y/o cinética de la formación de carburos en el L.G. como; el trabajo en frío, la presencia de martensita, tamaño de grano y la adición de elementos que o alteran las actividades del cromo o del carbono en la aleación, o segregan en el L.G. y retardan la nucleación y crecimiento del carburo.

2 Variables que cambian el comportamiento frente a la corrosión de manera independiente - sin mecanismos microestructurales -, tales como el aumento de la corrosión de los inoxidables en medios muy oxidantes debido a la presencia de fósforo<sup>16</sup>.

Para que por si sola la segregación cause C.I., es necesario que sea apreciable, de esta manera puede modificar la composición química del L.G. por la alta cantidad segregada, formación de precipitados o formación de nuevas fases que sean poco resistentes a la corrosión, sólo así puede constituirse como iniciadora de un proceso autocatalítico ó bien que facilite de

sobremana los mecanismos de corrosión. En este proceso, la naturaleza del agente corrosivo y condiciones de operación juegan un papel importante.

Si comparamos la resistencia a la corrosión de aleaciones comerciales 304 AISI contra la mostrada por la misma aleación de alta pureza<sup>45,19</sup>, el comportamiento de la primera es muy inferior, presumiblemente porque otros elementos los cuales no pueden ser controlados cuidadosamente en la manufactura del acero, pueden segregarse durante el recocido y enriquecer los L.G. antes que la sensibilización comience, por tanto, es posible que estos elementos afecten la nucleación y crecimiento temprano del carburo rico en cromo y que las posibles interacciones entre impurezas, impurezas y aleantes del acero, puedan causar grandes diferencias en los resultados experimentales. La influencia de la composición química en la corrosión intergranular queda de manifiesto de mejor manera a través de la ecuación desarrollada por Binder<sup>20</sup>:

$$t(\text{seg}) = 63.5(\text{Cr}) - [50.5(\text{Ni}) + 68.0(\text{C}) + 1037(\text{N})] - 178$$

La ecuación expresa los respectivos efectos que 4 elementos tienen sobre la determinación del tiempo mínimo para la aparición de sensibilización en un acero inoxidable austenítico con C+N mayor a 0.02% (la nariz de la curva T.T.S.).

#### *EFEECTO DEL MOLIBDENO*

La adición de molibdeno tiene un efecto benéfico sin estar relacionado a cambios en la microestructura, a través de los niveles de cromo en el L.G., cambia las características de pasivación del acero<sup>19</sup>.

Estudios desarrollados en 316LN suministran evidencia de que el Mo segrega entre los 650°C y 700°C empobreciendo el L.G. a un valor promedio de 1.6. Se ha reconocido en la prueba Strauss modificada (ASTM-A262E, ver apéndice C), que en aleaciones Fe-Cr, el nivel crítico de cromo necesario para impartir resistencia a la corrosión es superior o igual a 13%<sup>22</sup>, sin embargo, las aleaciones Fe-Cr-Ni-Mo tienen un nivel crítico de cromo inferior, presumiblemente parte del Mo pasa a formar parte del carburo en la porción  $M^{22}$ ,  $(\text{Cr},\text{Mo})_{23}\text{C}_6$ , de manera que la cantidad de cromo nominal necesaria para impartir a la aleación resistencia a la corrosión es inferior a 13%, el mecanismo es independiente de la temperatura<sup>45</sup>. Dado que tanto el Cr como el Mo participan en la formación de carburo, los niveles de cromo en la zona segregada-empobrecida son mayores que en ligas sin Mo, de aquí su mayor resistencia a la corrosión.

Para cuantificar este efecto sobre el nivel de cromo, ha sido sugerida la utilización de una concentración efectiva de cromo ( $Cr^{eff}$ ) basada en el cambio de actividad del cromo, Fullman<sup>46</sup> propone la siguiente relación empírica:

$$Cr^{eff} = \% \text{pesoCr} + 1.42(\% \text{pesoMo})$$

La ecuación cuantifica con precisión los cambios en el comportamiento frente a la sensibilización debidos a la adición de Cr ó Mo. De manera general, la cantidad de  $Cr^{eff}$  necesaria para dar inmunidad en la prueba Strauss es de 13 a 13.8% o mayor. La amplitud de la zona empobrecida necesaria para el ataque es desconocida, sin embargo, un valor de 20nm ha sido sugerido.

#### *EFFECTO DEL NITROGENO*

El nitrógeno es un elemento benéfico, mejora el comportamiento frente a la corrosión conforme se incrementa la temperatura de sensibilización en el intervalo de 600°C a 700°C (304L-316L) debido a su tendencia a segregarse en el L.G.. En aleaciones de alta pureza, el N actúa retardando la nucleación y crecimiento de los carburos<sup>19</sup>, sin embargo, en aleaciones comerciales, el efecto sutil del N puede ser oscurecido por la segregación de impurezas y la ocurrencia de fases diferentes en el L.G..

La adición de N promueve una multiplicidad de fases en el L.G.: fases tipo hojuelas, fase Z, fase X y  $Cr_2N$ . La presencia de estas fases adicionales afectan poco el nivel de cromo en el L.G. y su vecindad, pero no parece alterar significativamente la resistencia a la sensibilización. Las partículas tipo hojuelas y Z, ambas no causan sensibilización pero intervienen en el proceso al incrementar la distancia entre precipitados  $M_{23}C_6$ , además, pueden ocupar sitios en el L.G. los cuales de otra manera serían útiles para la nucleación del carburo.

$Cr_2N$  tiene un pequeño papel en la sensibilización, la fase es muy rara a pesar de una razón Cr/N alta, parece no provocar empobrecimiento al compararla con  $M_{23}C_6$ , esto es debido quizá a su pequeño tamaño resultado de su tardía nucleación o más lento crecimiento en relación con el carburo<sup>19</sup>.

El efecto benéfico del nitrógeno es observable a temperaturas superiores a los 600°C, variaciones del contenido global de nitrógeno a esta temperatura no tienen influencia alguna sobre la resistencia a la corrosión en aleaciones puras (304L)<sup>(19)</sup>.

La combinación de Mo y N es particularmente efectiva en retardar la nucleación y crecimiento de los carburos, el Mo sólo no posee este efecto.

### *INFLUENCIA DEL BORO*

El tamaño del boro hace incierto el tipo de solución sólida que formará éste con la austenita; podría ser intersticial, sustitucional o ambas, la expansión del Fe-gamma entre los 900°C y 1200°C indican un posible cambio en la posición del boro en la red cristalina, de sustitucional a intersticial con el incremento de la temperatura<sup>21</sup>, el mayor efecto del boro es probablemente debido a su contribución al contenido intersticial total (C+B).

La solubilidad del boro disminuye con la temperatura hasta hacerse insignificante bajo los 900°C, por lo que la formación de partículas se lleva a cabo a altas temperaturas (1150°C a 1225°C), es decir el boro es prácticamente insoluble en aceros inoxidable, de 50 ppm a 150 ppm<sup>49</sup>, aunque otros autores señalan una solubilidad en aleaciones de bajo carbono inferior al 100 ppm<sup>21</sup>, por lo que todo el boro presente en la aleación estará precipitado.

El boro reacciona fuertemente con el oxígeno, nitrógeno y carbono, asumiendo que el acero ha sido bien desoxidado, el boro se combina primero con el N para formar nitruros de boro BN y después se combinará con el C para formar carburos y/o boruros.

A bajas razones B/C, el boro se disuelve en los carburos, acelera su nucleación y crecimiento, pero retarda su coalecencia, a razones intermedias, se forman precipitados mixtos carburos-boruros de estequiometrías  $M_{23}(B,C)_6$  estable a razones entre 0.5 y 1.5 - los parámetros de la red se incrementan con el %C en el intervalo comercial usual - ó  $M_2(B,C)$ . En cambio a razones altas el precipitado predominante es  $M_2B$ , un poco de carbono disuelto en esta partícula acelera la nucleación de este boruro, la parte metálica M generalmente esta constituida por Fe y Cr aunque no se descarta la participación de aleantes como el Ni y Mn<sup>21</sup>.

El 304 inoxidable con 1-2% boro ha sido por muchos años utilizado como blindaje térmico de reactores nucleares y en el almacenamiento del combustible nuclear, el boro proporciona una mayor absorción de neutrones a altas temperaturas, incrementa la dureza, resistencia a la tracción y fluencia, pero disminuye la ductilidad y resistencia al impacto.

En aceros inoxidables austeníticos estabilizados con Ti y Nb, los carburos MX, nitruros o carbonitruros precipitan sumándose al carburo  $M_{23}C_6$ , esta última fase confinada generalmente en los L.G. mientras la variedad MX es observada en el interior de los granos. El boro en este tipo de aceros, no parece participar con la formación de boruros de Ti y Nb, sin embargo se sabe que el boro puede sustituir parte del carbono o nitrógeno en los compuestos  $MX^{21}$ . El número de carburos  $M_{23}C_6$  y MC por unidad de área es marcadamente más grande con la presencia de boro.

La precipitación de  $M_{23}(B,C)_6$ , la densidad espacial, morfología, tamaño y distribución en L.G. varía marcadamente de un L.G. a otro debido a cambios en la estructura del L.G., como una función de la desorientación entre los granos adyacentes. En el caso de aceros dopados con boro, la precipitación intergranular tiende a ser más fina que en los libres de B y tiende a incrementar el número de precipitados intracrystalinos. En el 316, el efecto refinador es más marcado en materiales con un trabajado en frío previo.

A mayores razones B/C (0.5%B), la precipitación de la partícula  $(Fe,Cr)_2B$  no excluye el empobrecimiento de cromo por lo que puede presentarse un tipo de sensibilización no común, sin la presencia de carburos en el L.G., el acero dopado tendrá una baja tendencia a permanecer pasivo, será susceptible de ser atacado por la prueba del ácido oxálico disolviendo las partículas ricas en cromo y por tanto desarrollar corrosión intergranular<sup>49</sup>.

#### 4.3.1 Influencia del fósforo y del azufre

Varias investigaciones han mostrado que cantidades significativas de fósforo y azufre segregan en los L.G. de los aceros inoxidables austeníticos durante los tratamientos de recocido y se incrementan durante los tratamientos de sensibilización. La magnitud de la segregación es frecuentemente una función de la temperatura y de la interacción con otras impurezas presentes que también segregan en el L.G..

Los efectos de éstos elementos pueden ser fácilmente ocultados por la presencia de otros elementos con influencia decisiva en la C.I., como el carbono en la aleación, la pendiente de la velocidad de corrosión vs. tiempo de sensibilización es una función del %C y no de las concentraciones de P y/o S<sup>26</sup>.

Los niveles de azufre segregado pueden ser afectados por la presencia de formadores de sulfuros como el manganeso, las cantidades presentes serán mayores si únicamente el formador potencial de sulfuros es el cromo<sup>16</sup>.

Estudios realizados por Brian<sup>17</sup>, muestran un comportamiento interesante de los niveles de fósforo segregados, la cantidad es una función del tiempo de tratamiento, se incrementa conforme el tiempo aumenta, se estabiliza después de 24 hrs. para caer después con tiempos de tratamiento prolongados (500 hrs.), la baja en los niveles de fósforo es más rápida conforme se eleva la temperatura de tratamiento<sup>27</sup>, figura 4.3. Si consideráramos que esto es debido a la relación inversa que existe entre la solubilidad y segregación, tomando en cuenta que la adición de cromo causa una disminución en la solubilidad de P, con largos tiempos de tratamiento una mayor disminución de los niveles de cromo en el L.G. correlaciona perfectamente con un aumento en la solubilidad de P y por tanto una disminución de la segregación. Sin embargo existe otro fenómeno designado en la literatura como curado o en inglés como "healing", es la recuperación de la resistencia a la corrosión debida a largos tiempos de tratamiento a temperaturas que con cortos tiempos causan sensibilización<sup>22</sup>, presumiblemente es debido a que el cromo de más lenta difusión, tiene mayor tiempo para migrar desde el interior del grano y reenriquecer las zonas inicialmente empobrecidas, tal enriquecimiento disminuirá la solubilidad y aumentaría la segregación, por lo que el decaimiento del fósforo segregado debe ser causado por otro mecanismo.

El proceso de sensibilización y empobrecimiento de cromo no se altera de manera significativa por la presencia de fósforo o azufre, aunque en función del medio agresivo, el proceso corrosivo si puede verse afectado de manera significativa, por ejemplo; fósforo y azufre no alteran la pérdida de peso<sup>26</sup> ni inician la C.I. en la prueba Srauss modificada<sup>16</sup> (ver apéndice C), aunque si la corrosión es iniciada por el empobrecimiento de cromo, éstos elementos podrían elevar el proceso corrosivo. Bajo condiciones más oxidantes como la prueba Huey, el comportamiento del material dopado con fósforo es diferente, la presencia de P eleva el ataque corrosivo siendo éste más pronunciado cuando esta acompañado de sensibilización, el P promueve el ataque incluso en muestras no sensibilizadas<sup>16</sup>.

La prueba en sí muy oxidante, ataca las zonas empobrecidas en cromo, mayores cantidades de  $Cr^{+2}$  son introducidas a la solución, el nitrato las oxida a  $Cr^{+6}$ , de manera que el mayor poder oxidante de éste estimula aún mas la acción perjudicial del fósforo, es decir, la magnitud de la corrosión debida a sensibilización es superada si se encuentra presente el fósforo, como

el medio se vuelve más oxidante el efecto dañino del fósforo se vuelve mas serio. Algunos experimentos confirman lo anterior, al suministrar una mayor concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  como cromatos en la solución se observa un mayor ataque en muestras con fósforo segregado<sup>18</sup>, incluso, la adición de 4 g/l de dicromato de sodio causan un incremento de la velocidad de corrosión en la prueba A262C (ver apéndice C) por un factor de 675<sup>25</sup>.

El azufre tiene un pequeño efecto en la C.I., excepto a potenciales altos como la prueba Huey y la del ácido oxálico, a estos potenciales los sulfuros de cromo precipitados en el L.G. y la matriz son preferentemente atacados, sin embargo no existe una pérdida de peso significativa<sup>18</sup>. Briant y Andresen<sup>16</sup> reportan una mayor influencia de éste elemento en SCC intergranular en medios acuosos a 288°C y pH ácidos, cuando el material esta siendo deformado a bajas velocidades.

#### 4.4 EFECTO SINERGETICO

Ya en un principio se vislumbra que las distintas impurezas al segregarse en el L.G. pueden interactuar entre sí, incluso con los elementos aleantes, por lo que el medio, impurezas y aleantes, pueden modificar de manera independiente el comportamiento anticorrosivo del material siendo este el reflejo global de un conjunto de parámetros interrelacionados entre sí. Por ejemplo: fósforo, azufre y nitrógeno compiten por los sitios de segregación, en particular la segregación de fósforo puede ser disminuida por la presencia de nitrógeno y azufre en el acero<sup>16</sup>, incluso si el manganeso esta presente en el acero, la segregación del azufre será fuertemente disminuida por la formación de sulfuro de manganeso. La disminución o no segregación del fósforo es más probable que se deba a la presencia del azufre no tanto por la presencia del nitrógeno, de hecho, algunos resultados experimentales muestran una clara competencia entre el fósforo y el nitrógeno segregados en superficies intergranulares recién fracturadas<sup>19</sup> (fragilización inducida por la carga de hidrógeno), este último disminuye su concentración conforme el tiempo de tratamiento térmico se incrementa mientras que la cantidad de fósforo se eleva, por esto la presencia de N no disminuye la presencia de fósforo, por lo contrario, es la presencia de P lo que inhibe la presencia de nitrógeno, figura 4.4. Erhart y Grabke indican que esta competencia ocurre en los límites de grano en muestras base  $\text{Fe}^{56}$ . Sin embargo por lo discutido en capítulos anteriores, dado que es más fácil la segregación en superficies libres, se espera que en los límites ésta competencia sea menos pronunciada. Por

otro lado, Lumsden y Stocker al realizar estudios en 304 con estructuras duales ("duplex"), encontraron que en límites de grano con azufre segregado, no se observa el empobrecimiento de cromo ni la presencia de fósforo en los límites, de hecho las concentraciones de Cr y Ni fueron mas altas que las concentraciones nominales<sup>36</sup>.

La naturaleza del medio corrosivo puede originar un mayor daño en función de los elementos aleantes y/o enriquecimiento en límites de grano de aleantes e impurezas, el proceso inverso también es factible, el daño generado por el fósforo segregado es más elevado en la prueba Huey que en la prueba Strauss modificada. La forma en que se interrelacionan los elementos aleantes, los segregados y el medio corrosivo es algunas veces muy sutil. Por muchos años se sabe que el acero inoxidable austenítico 316 bajo carbono, es especialmente susceptible a la corrosión en la prueba Huey a diferencia del 304 también austenítico. La adición del níquel y molibdeno incrementan la habilidad del fósforo para elevar la corrosión, sin ser esta un resultado de diferencias en la magnitud de fósforo segregado. Recientemente Devine, Briant y Drummond<sup>51</sup>, sugieren que la debilidad del 316 en esta prueba, podría ser debida a la segregación de fósforo en los límites de grano, aunque ambos aceros comerciales contienen fósforo como impureza, sólo el 316 contiene molibdeno y éste podría ser el causante de este comportamiento frente a la corrosión. Bajo otras condiciones el molibdeno combinado con nitrógeno y manganeso o bien solo con N, es benéfico para controlar la corrosión intergranular al retardar la nucleación y crecimiento de los carburos.

Factores como las velocidades de flujo y velocidades de calentamiento o enfriamiento pueden modificar también el comportamiento del material. La resistencia a SCC del acero inoxidable 304 sensibilizado en una solución 0.01M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> operando a 250 °C se incrementa substancialmente con el incremento de la velocidad de flujo en soluciones aereadas-saturadas y deaireadas (0 - 60 cm/s).<sup>57</sup>

La influencia del contenido de carbono y la máxima temperatura alcanzada desde la cual se enfria el material, tienden a modificar el comportamiento de la sensibilización<sup>58</sup>, las velocidades denominadas críticas bajo las cuales se puede conseguir la sensibilización, se ven modificadas debido a la presencia de elevadas concentraciones de elementos e impurezas que modifican la química del límite de grano y por tanto pueden sensibilizarlo en mayor o menor grado al ataque químico. Incluso la segregación tiene influencia también en la variación de algunas propiedades mecánicas como la prueba al impacto, al segregar fósforo o azufre en muestras preparadas de antemano, las muestras que presentan fósforo segregado tienen una

disminución importante en la energía absorbida por impacto, mayor que la disminución presentada por las muestras que presentan azufre segregado<sup>59</sup>.

La segregación de impurezas afecta a la corrosión intergranular y SCC de los materiales por la acción global de los parámetros discutidos. Al evaluar un comportamiento de un material frente a la corrosión se deben considerar todas las posibles interacciones entre las impurezas presentes, impurezas y elementos aleantes en el sólido, e incluso otros parámetros que puedan afectar los enriquecimientos locales de éstas, tales interacciones pueden causar grandes diferencias en los resultados experimentales, volviendo al material más resistente a la corrosión en el límite de grano y SCC ó disminuyendo la resistencia, haciendo al material más susceptible al ataque intergranular.

## **CAPITULO 5**

### **EXPERIMENTAL**

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras para el presente análisis fueron tomadas de una varilla de acero inoxidable austenítico tipo 304 A.I.S.I. comercial de composición química mostrada en la tabla 1.

TABLA 1: Análisis Químico del Acero Inoxidable 304

Elemento	C	Cr	Ni	Mn	Mo	P	S
% Peso	0.05	18.50	8.50	1.45	0.30	0.10	0.004

Las probetas recibieron un tratamiento de disolución de carburos a 1050 °C con 15 min. de permanencia. Posterior a éste, cada una se sometió a un tratamiento térmico de sensibilización con duración constante de 24 hrs., el intervalo de temperaturas cubierto es de 450°C a 950°C, en intervalos de 50°C.

El grado de sensibilización (GDS), se ha evaluado utilizando la prueba de reactivación electroquímica E.P.R.(DL)<sup>53</sup>. Para ello las muestras fueron desbastadas hasta lija 600. El medio electrolítico es una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M mezclada con otra solución de 0.01M KSCN, esta última funciona como un despolarizador. El método consiste en establecer primero el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , del espécimen en la solución de prueba para considerarlo como punto de partida. Un vez determinado, es polarizado anódicamente hasta un potencial de +200 mV con respecto a un electrodo saturado de calomel, a una velocidad de 1.67 mV/s para posteriormente y con la misma velocidad, regresar nuevamente a su potencial de corrosión, de esta manera se reactiva la superficie del espécimen precisamente en las zonas donde el empobrecimiento de cromo ha generado una capa pasiva débil.

Para evaluar la magnitud de sensibilización alcanzada por cada muestra, se toma como un parámetro de ésta, la razón  $I_r/I_a$  (GDS), donde  $I_a$  es la corriente máxima alcanzada durante la polarización anódica (primera curva de barrido hacia los +200 mV), e  $I_r$  es la corriente de reactivación también máxima, (segunda curva de vuelta).

## CORRELACION ENTRE GDS Y REACTIVIDAD DEL LIMITE DE GRANO

Con objeto de correlacionar el grado de reactividad ocasionado por la sensibilización, en el límite de grano con GDS, se ha utilizado el siguiente procedimiento:

*METALOGRAFIA* Las muestras montadas en resina, fueron desbastadas con papel abrasivo de granulometrías: 240, 320, 400, y 600, siguiendo la misma secuencia en la aplicación. Como lubricante y fluido de arrastre durante la remoción del material, se empleó agua, incluyendo el pulido a espejo. Para éste último, el abrasivo utilizado fue alúmina tipo alfa con granulometrías en secuencia de aplicación de 1, 0.3, y 0.05 micras, el soporte, un paño con pelo tipo microplot. Las velocidades durante el pulido se mantuvieron siempre constantes a 300 RPM. Concluido el pulido, la limpieza de las muestras se llevó a cabo con agua. Finalmente se empleo ultrasonido para la limpieza final secándose las muestras con aire a presión. En todos los casos se empleó agua común, no destilada.

Siguiendo la recomendación de la norma A.S.T.M. en su práctica A-262A<sup>54</sup>, se empleó un ataque tipo electroquímico con solución de ácido oxálico al 10% bajo las siguientes condiciones de operación: 5V, tiempo de ataque 35 seg., temperatura ambiente, cátodo de acero inoxidable y como ánodo la muestra. Concluido el ataque enjuague con agua común y secado con aire a presión.

El análisis en las probetas con tratamiento de sensibilización, se llevó a cabo de dos maneras:

- 1.- Total de área atacada con respecto al área total de la muestra
- 2.- Longitud de límite de grano atacado con respecto a la longitud total de límite de grano.

### ***CANTIDAD DE AREA ATACADA***

Para estas evaluaciones, las probetas fueron preparadas por el método común de desbastado (metalografía) y atacadas con ácido oxálico bajo las condiciones y composición mencionadas anteriormente.

El conteo del área atacada fue auxiliado por un analizador de imágenes BUHELER LTD OMNIMET, calibrado para trabajar a 200X como se resume en el apéndice A. Los niveles de detección se mantuvieron constantes a 507 para características oscuras. El muestreo fue llevado a cabo sembrando un tablero de ajedrez, sobre un 10% del área total de cada muestra. Los porcentajes fueron determinados como se indica en el apéndice B.

### ***LONGITUD DE LIMITE DE GRANO ATACADO***

Las muestras preparadas para metalografía siguiendo los pasos anteriores, se sometieron a análisis de límite de grano como sigue:

Para determinar la longitud de L.G. atacado, se tomaron tres fotografías a 400X y 200X de cada muestra, sobre las fotos se midió directamente la longitud de L.G. que no presenta ataque intergranular y la longitud de L.G. que presenta el ataque característico debido a sensibilización. Las mediciones se llevaron a cabo con un VERNIER MITUTOYO de carátula. Dado que el límite de grano no presenta por la morfología misma del grano una línea recta, la medición se hizo a tramos pequeños, la suma de éstos da el total de L.G. atacado ó sin atacar. El porcentaje de límite de grano con precipitación, (%LCP), fue determinado dividiendo la longitud de L.G. con ataque entre la longitud de L.G. total (L.G. atacado + L.G. sin atacar). Los resultados fueron obtenidos como un porcentaje de L.G. con precipitación.

## MICROANÁLISIS Y SEGREGACION EN LIMITE DE GRANO.

El equipo utilizado para el análisis puntual es un microscopio electrónico de transmisión-barrido(STEM) JEOL 1200 y un sistema de microanálisis ORTEC sistema 5000, los análisis fueron corroborados en otro microscopio electrónico de barrido JSM 35c y sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos X TRACOR (espectrómetro), la EDS ("energy dispersive spectroscopy"), se basa en el análisis de la energía de los rayos X emitidos por la muestra al incidir sobre ella el haz electrónico (primario) procedente de un filamento previamente excitado (cañon de electrones), en este caso, se utilizó un voltaje de aceleración de 20 Kv, el diámetro estimado del haz fue de  $1\mu$  (dato proporcionado por el técnico).

La preparación de las muestras consiste en una metalografía normal con la pieza de metal a analizar anclada a tierra con aluminio o con pintura de grafito, la forma de las probetas esta sujeta al portamuestras del microscopio. En este caso, el portamuestras del STEM requirió un espesor aproximado de 0.2mm, para lograrlo, fue necesario seccionar las muestras tratadas, fijarlas a una base de baquelita (no montarlas) a través de un pegamento y desbastarlas con lija hasta el espesor adecuado (aproximadamente), realizar el pulido a espejo con alúmina y granulometría mencionados con anterioridad. El análisis puntual para buscar carburos se llevo a cabo en las muestras atacadas con ácido oxálico y reactivo de ataque metalográfico, glicerregia diluida.

GLICERREGIA <sup>55</sup>	DILUCION
50%GLICEROL	10% GLICERREGIA
30% HC	90% AGUA DESTILADA
20% HNO3	

Al preparar el reactivo, el glicerol dificulta la mezcla. Esta solución debe usarse fresca, después de un almacenamiento los resultados y tiempos de exposición al reactivo pueden variar.

Preparada la solución, el ataque se llevó a cabo colocando una o dos gotas de reactivo sobre la muestra exponiéndola durante 2 minutos. Para remover el reactivo se enjuago la muestra con agua común y se seco con aire a presión. Todo a temperatura ambiente.

Concluida la metalografía, se despego la muestra ya preparada para trasladarle a un desecador al alto vacío por 24hrs, residuos de agua u otro líquido causan una pérdida del vacío necesario para el microscopio de transmisión ( $10^{-8}$  torr) y la imposibilidad de trabajar, el microscopio de barrido es mas noble al respecto( $10^{-5}$  torr). Finalmente se colocan en el microscopio.

Para identificar las variaciones de Cr, P y S, principalmente en zonas adyacentes al L.G., se realizaron tres análisis de punto en dirección normal al mismo, sólo en caso de que se evidenciaran niveles inferiores a las concentraciones nominales, mas alla de la distancia cubierta por los tres puntos, se tomarían mas puntos para identificar la posición a la que alcanza su valor normal. Como mínimo se analizaron tres L.G. por muestra en distintas regiones de su superficie. Para evitar variaciones de precisión en los análisis registrados, se mantuvo constante el tiempo de adquisición de la señal por el detector (rayos X) a 250 segundos, el margen de error es del 1%.

El reactivo glicerregia diluida, aplicado bajo las condiciones antes mencionadas, revela los L.G. lo suficiente para realizar los análisis puntuales, excepto después de los  $650^{\circ}\text{C}$  de tratamiento. Para estas muestras fue necesario aumentar el tiempo de ataque entre 5 y 10 minutos, para tratamientos a temperaturas superiores a  $800^{\circ}\text{C}$ , el aumento de tiempo no da resultados por lo que fue necesario utilizar una menor dilución (80% glicerregia), incluso para la muestra recocida se uso glicerregia sin dilución.

#### *REACTIVO DE BELL Y SONON.*

Para verificar la variación del tamaño de grano con los tratamientos térmicos aplicados, se utilizó el reactivo tipo electroquímico de Bell y Sonon,(solución 60% ácido nítrico y el resto agua destilada). El reactivo esta dirigido a delinear los límites de grano (L.G.) en acero inoxidable austenítico 304 AISI, sin interferencia de límites de macla ("twin boundary"-T.B.), modificando las recomendaciones de Vander Voort<sup>28</sup>, las condiciones de operación fueron: 0.7V, tiempo de exposición de dos minutos, temperatura ambiente, cátodo de acero inoxidable, densidad de corriente  $0.12\text{mA/mm}^2$ , y como ánodo, la muestra. La evaluación se realizó por el método de comparación con un ocular calibrado bajo norma ASTM para grano austenítico

## **RESULTADOS**

## RESULTADOS

### DAÑO EN LIMITE DE GRANO

El daño que la sensibilización confiere a la materiales se refleja siempre en la disminución de la resistencia a la corrosión intergranular seguido de la caída de las propiedades mecánicas. En concordancia con lo esperado, los tratamientos térmicos logran distintos grados de sensibilización (GDS) en las muestras, los datos obtenidos por la EPR (DL) muestran que la magnitud se incrementa con la temperatura hasta alcanzar un máximo a 600°C, posterior a ésta, comienza el descenso al aumentar aún mas la temperatura de tratamiento, tabla 2, figura 5.1, el comportamiento de las muestras: recocida, 600°C y 800°C en esta prueba, puede apreciarse en las figuras: 5.2, 5.3 y 5.4. De la figura 5.1 puede observarse un repunte secundario después de alcanzar su valor mínimo a 700°C. A través de la prueba del ácido oxálico (ver apéndice C), los límites de grano son dañados en distintos grados conforme la temperatura se eleva, corroborando los datos obtenidos por la EPR, hasta alcanzar un máximo a 600°C, para caer conforme la temperatura de tratamiento continua incrementandose, fotografías 1 a 12. Se considera que un material esta en condición no sensibilizada (completamente) cuando presenta una estructura escalonada en los L.G. y está sensibilizada cuando sus límites dada su actividad al disolverse, son como zanjas, incluso si su estructura es mixta en sus límites, escalonada y zanjas, está sensibilizada pero ahora con menor grado. Comparando ambas muestras, el valor crítico de la razón  $I_T/I_n$  (G.D.S.) para identificar un material sensibilizado o no sensibilizado es 0.001, valores superiores indican un material sensible a la corrosión intergranular<sup>53</sup>. Del grupo experimental utilizado, sólo 2 muestras presentan un G.D.S. menor o igual, la muestra recocida y la muestra tratada a 700°C y sólo la recocida presenta una estructura completamente escalonada, sin daño alguno en sus L.G., fotografías 1 y 7. A 700°C los límites presentan acanaladuras bastante incipientes y verdaderas "fosas" alineadas en los L.G. que serían a grados de sensibilización más elevados las zanjas originadas por la actividad del L.G., sin embargo son muy discretas. Conforme la temperatura se eleva se vuelven mas y mas discretas hasta desaparecer a 850°C, 900°C y 950°C con estructura completamente escalonada, fotos 10, 11 y 12. En un sentido práctico, dado que en la estructura mixta o dual, se encuentran zanjas en L.G. pero los granos no son completamente circundados y en la escalonada aparecen escalones en la interfase grano-grano, diríamos que a partir de 750°C, la estructura es escalonada, foto 8. En este punto existe una discordancia, después de

los 700°C, el G.D.S. se incrementa sobre 0.001 indicando sensibilidad al ataque, tabla 2, la divergencia se acentúa conforme la temperatura de tratamiento se incrementa, lo mismo sucede con el G.D.S. (850 °C), mientras que la estructura se vuelve completamene escalonada. De las muestras evaluadas por el ácido oxálico, la muestra a 450°C es de estructura mixta, 500 °C a 600°C son esencialmente de estructura acanalada (límites-zanja), 650°C es nuevamente mixta.

#### *EVALUACION DEL DAÑO EN EL L.G.*

El grosor de la zona afectada lo mismo que la longitud total del L.G. afectado, es una medida del daño ocasionado por la sensibilización, al evaluar el área afectada para cada muestra, se observa por los datos obtenidos en la tabla # 3 y representados gráficamente en la figura 5.5, que existe en el material estudiado una temperatura en la que el daño es máximo y que al comparar con las medidas del grado de sensibilización alcanzado, concuerda perfectamente con el mayor valor registrado de GDS, figura 5.1. Al observar ambas gráficas resalta un comportamiento imprevisto, la muestra tratada a 550°C acusa una disminución del área dañada acorde con el valor de GDS registrado para esta muestra, tabla # 2, es posible que en este punto converga otro factor que interviene en el mecanismo de sensibilización: la segregación de alguna impureza específica, azufre por ejemplo, o bien otro elemento como el molibdeno. La temperatura de uno de los extremos, 450°C, incluso puede dañar el material, la muestra tratada a esta temperatura tiene evidencia de una actividad apreciable en sus límites de grano comparada con la muestra recocida, más del 50% de sus límites son dañados, tabla 5, figura 5.6, ambas evaluadas por la prueba del ácido oxálico. Trabajos anteriores en este material<sup>4</sup>, señalaron que con tiempos de permanencia cortos, 2, 4 y 6 hrs. en esta temperatura no ocurría daño apreciable sobre los límites de grano. En general, dos factores de fuerte importancia en todo proceso difusivo y por ende en la sensibilización, son el tiempo y la temperatura, para una temperatura baja o alejada de la temperatura crítica, los tiempos requeridos para causar sensibilización son largos, por el contrario, a temperaturas críticas o cercanas a las críticas, los tiempos necesarios para causar daño apreciable son cortos. En el presente caso, 24 hrs. de tratamiento son suficientes para lograr daño apreciable, aun a temperaturas como 450°C, la zona afectada observable en el límite es significativo, fotos 1 y 2.

Las magnitudes del área dañadas alcanzadas son muy pequeñas para el daño real, esto se debe a que se esta comparando la magnitud del área de limite de grano afectado con respecto al total de área del grano, ya que el cuerpo del grano como tal no es susceptible de ataque por sensibilización sólo el L.G., los valores obtenidos de la razón, con el denominador igual al área total son muy pequeños.

Tomando en cuenta que el área dañada en el L.G. puede variar si se extiende el tiempo de ataque aun con el mismo grado de sensibilización, se sobreatacaron las probetas, sin embargo, la dirección del ataque es en mayor grado preferencial hacia el interior de la "zanja", siguiendo el límite de grano hasta provocar la pérdida de los granos, el ancho del límite dañado sí se incrementa aunque no en una magnitud considerable, el daño observable en superficie no es comparable al daño real alcanzado en el interior (cercano a la superficie).

Al evaluar el daño tomando en cuenta no el área sino la longitud del límite afectado con respecto al total del límite de grano en las muestras tratadas, se procura evitar este punto. En términos generales, ambas evaluaciones son acordes, la probeta a 550°C nuevamente muestra un comportamiento descendente y a altas temperaturas de tratamiento la disminución de la longitud afectada es sostenido en desacuerdo con los valores de GDS, figuras 5.1 y 5.6, de nueva cuenta el máximo daño evaluado corresponde a 600°C. En la tabla 6 se encuentran tabuladas las magnitudes: GDS, %LCP y %ADP contra la temperatura. Es curioso que para el menor valor registrado de GDS, ambas evaluaciones concuerdan al no registrar la menor magnitud de daño. Las magnitudes determinadas tienen en sí mismas una relación lineal, con un coeficiente de correlación de 0.97, figura 5.7, según la ecuación:

$$\%LCP = 49.126 + 25.320 \ln(\% ADP)$$

### *PRESENCIA DE CARBUROS*

El sondeo en el límite de grano buscando el carburo de cromo precipitado en un principio arrojó resultados negativos, en el límite no se localizaron concentraciones altas de cromo. sólo algunos precipitados intragranulares con contenidos de cromo, como se muestran en la tabla 7, estos puntos pueden corresponder a la precipitación y posterior ataque en los límites de maclas, según las fotografías 3, 4 y 5.

Al disminuir la agresividad del reactivo de ataque (glicerregia diluida), fue posible localizar en las muestras gran cantidad de pequeños precipitados a lo largo de los L.G., fotos 13 a 17, los niveles de cromo en estos precipitados son bajos de acuerdo a la estequiometría, (menores al 30%), su tamaño se va incrementando al aumentar la temperatura de tratamiento y a 650°C el nivel detectado alcanza 26.08 %Cr. A 700°C y 750°C, los precipitados son de gran tamaño. Un microanálisis de punto en una de estas partículas se muestra en la tabla 8, foto 18.

El nivel de sensibilización que provoca la precipitación del carburo de cromo según las fotos obtenidas, están más relacionadas con la distribución de los precipitados ya que conforme se reduce el espacio entre los mismos, los requerimientos de cromo hacia las zonas contiguas deben ser mayores, lo anterior se traduce en un mayor daño en el límite de grano, más del 50% (evaluando la longitud dañada) es afectado en el intervalo 450°C - 600°C, figura 5.6, después de los 600°C el grado de sensibilización comienza a disminuir, aumenta la distancia entre los precipitados, los pequeños desaparecen para incrementar el tamaño de los más grandes, la necesidad de cromo en este periodo no es tan apremiante, sólo la muestra a 650°C mantiene una actividad en el L.G. superior al 50%. A 700°C y 750°C ya la coalescencia es apreciable, foto 18. Esta relación entre el GDS y la distribución de precipitación en el LDG puede observarse mejor por la correlación lineal que existe entre el GDS y el grado de reactividad del límite de grano cuantificada por las magnitudes: %ADP y %LCP, figura 8. La relación entre estas magnitudes obtenida por el método de mínimos cuadrados es:

$$\%LCP = 43.87 + 242.70 (\text{GDS}) \quad r = 0.94$$

$$\%ADP = 1.06 = 13.95 (\text{GDS}) \quad r = 0.83$$

## SEGREGACION

### CROMO

El microanálisis normal al L.G. revela que los niveles de cromo no varían de manera sustancial en dirección normal al límite de grano, según las gráficas obtenidas, figuras 5.9 a 5.16, la composición es prácticamente constante e igual a su concentración nominal, salvo precisamente en los límites, en partículas identificadas gracias al poder de resolución del microscopio, sin embargo tampoco los niveles de cromo en estos puntos, tuvieron los niveles

esperados de acuerdo a la estequiometría del carburo,  $Cr_{23}C_6$ , (94.316 %peso cromo y 5.684 %peso de carbono), de las gráficas observamos que las distancias más cercanas al límite de grano no son superiores a 0.2 micras, ni aún a estas distancias, fue posible determinar variación apreciable de los niveles de cromo, en ningún momento cae por debajo del 13%, al graficar los niveles de cromo y Mo a 0.2 micras del límite de grano contra la temperatura, figura 5.17, el nivel de cromo se mantiene sin variaciones apreciables. Lo anterior nos lleva a intuir, ya que se ha detectado la precipitación del carburo de cromo, que la magnitud de empobrecimiento es inferior a 0.2 micras para 24 hrs, de tratamiento.

### *FOSFORO Y AZUFRE*

Después de obtener varios análisis en distintos L.G. y zonas adyacentes, simultáneos con los de cromo, es evidente la segregación de ambas impurezas. Los niveles se encuentran graficados en las figuras de la 5.18 a la 5.25, la figura 5.26 muestra el perfil de P y S contra la temperatura a una distancia aproximada de 0.2. De los resultados obtenidos se observa que las magnitudes obtenidas oscilan entre 0 y 0.3 %peso para azufre y 0 a 0.18 para fósforo, (% peso), siendo en la mayoría de los casos superior el nivel de azufre. Los datos se encuentran tabulados en las tablas 9 y 10.

A pesar de su aparente incoherencia, pueden ser extraídos algunos comportamientos generales. Los niveles mas bajos de ambas impurezas se localizan en las regiones mas cercanas a los L.G.. Existe una clara competencia entre ambas impurezas, en la mayoría de las temperaturas estudiadas, los valores de P y S tienen magnitudes poco semejantes en los análisis puntuales realizados. Las magnitudes de azufre son mayores que las de fósforo excepto a 550°C, en la que parece predominar el P. Las mayores cantidades segregadas de ambas impurezas se presentan a temperaturas superiores a 650°C.

Por último, la estimación del tamaño de grano austenítico obtenido por el método de comparación a 100X se da en la tabla 11. Los valores corresponden al intervalo 450°C - 700°C.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

## **DISCUSION DE RESULTADOS**

## DISCUSION DE RESULTADOS

El presente trabajo confirma lo señalado por varios autores, la permanencia de este material dentro del intervalo de temperaturas, 450°C-850°C, ocasiona la sensibilización del material por la alteración química de sus L.G., tales alteraciones son la base de las teorías propuestas en la actualidad, de ellas la inicialmente propuesta por Bain y colaboradores<sup>6</sup>, (teoría de empobrecimiento), es aceptada de manera general como la causa principal de la sensibilización. Los resultados experimentales apoyan parcialmente la teoría de Bain al encontrar en los L.G. partículas ricas en cromo, presumiblemente carburos de cromo. El incremento de la corriente de reactivación en la prueba EPR (DL), apoya también la presencia de zonas de ataque preferencial, zonas con una capa pasiva débil y por tanto más fácil de reactivar<sup>35</sup>, El análisis cuantitativo de la actividad en el L.G. utilizando la prueba electroquímica con ácido oxálico, fotografías de la 1 a la 12, corrobora los GDS alcanzados coincidiendo al detectar un máximo de sensibilización a 600°C, otros autores reportan para este material máximos de respuesta a la sensibilización entre 600°C y 650°C<sup>18,26,60</sup>.

La discrepancia entre la evaluación cuantitativa del daño en el límite de grano y los valores obtenidos del GDS, confirman las aseveraciones de Majidi y Streicher<sup>53</sup> en cuanto a que la prueba electroquímica de reactivación de carácter potenciocinético, no es muy precisa al evaluar bajos grados de sensibilización, según las figuras 5.1, 5.5 y 5.6, existe una discrepancia entre los comportamientos, mientras los valores de GDS alcanzados por las probetas frente a la temperatura acusan un aumento después de llegar a su valor mínimo en el ensayo, 0.0010, a 700°C, los valores de las áreas dañadas y longitudes afectadas en límite de grano, obtenidas sobre las muestras a las temperaturas, 750°C y 800°C, probadas por el ensayo del ácido oxálico, muestran una disminución sostenida, además que a 700°C las magnitudes del L.G. dañados no corresponden a los mínimos. Sin embargo, la correlación entre el GDS y las magnitudes %LCP y %ADP, tomando sólo en cuenta los valores hasta 700°C, es buena. El valor del coeficiente de correlación (r) para el binomio GDS - %LCP es 0.937, muy superior al binomio: %gds - ADP cuyo valor es 0.831. Esto se debe a que la magnitud %LCP es una medida directa de la reactividad del límite de grano exclusivamente, tomando solo la longitud. En tanto %ADP, por la forma en que fueron evaluadas estas magnitudes, incluye además de la variación en el ancho de L.G. a L.G., el ataque en el interior del grano sobre inclusiones y picaduras adicionales, ya que el analizador de imágenes solo evalúa el contraste.

## SENSIBILIZACION

Como puede observarse de la figura 5.6, la reactividad de los L.G. a temperaturas inferiores ó iguales a 600°C es mayor que sus similares de alta temperatura, mas del 50% muestran reactividad apreciable.

Tomando en cuenta que la velocidad de difusión depende directamente de la difusividad y que esta constante, es una función exponencial de la temperatura, el suministro de cromo y carbono al L.G. debe incrementarse con la temperatura de tratamiento. Por otro lado, dadas sus características intersticiales, el suministro de carbono se considera constante, sin embargo, si se tomara un cuenta de acuerdo a la estequiometría que basta precipitar solo una pequeña cantidad de carburo para disminuir considerablemente el carbono disponible en la aleación, el tiempo y temperatura de tratamiento son dos parámetros que pueden modificar la actividad de este elemento y afectar el mecanismo conforme el proceso se lleva a cabo.

Fullman considero este punto y estimo que en las etapas iniciales de la sensibilización el empobrecimiento en carbono debido a la precipitación del carburo podía ser ignorado<sup>46</sup>. Asumiendo este hecho de la misma manera que Fullman et al, chung y Szkalarska<sup>60</sup>, Hall y Briant<sup>22</sup>, la discrepancia entre ambos intervalos puede ser explicada considerando que el empobrecimiento de cromo en las áreas del L.G. es más severo debido a los elevados requerimientos de cromo correspondientes a una alta velocidad de nucleación a temperaturas menores a 600°C<sup>22</sup>, considerando en suministro constante de carbono. La velocidad de crecimiento en este intervalo es limitada por la baja movilidad del cromo, elemento sustitucional, limitante que puede ser superada aumentando el tiempo de tratamiento, tiempos cortos no provocarán una amplia región empobrecida y no habrá sensibilización apreciable en el L.G.<sup>4</sup>. El contraste a temperaturas superiores no podría ser explicado por el agotamiento de carbono, aunque calentamientos prolongados causan que las partículas continúen creciendo, disminuyendo el contenido de carbono en la matriz y por tanto su actividad, en el momento del agotamiento se establecería el equilibrio:



sin cambios con el aumento del tiempo, se verificaría entonces el reenriquecimiento de las zonas inicialmente empobrecidas por la difusión de cromo desde la matriz. Sin embargo, otros trabajos publicados en materiales austeníticos con contenidos de carbono iguales e incluso menores que los de este trabajo, han reportado la precipitación de carburos y empobrecimientos

de cromo apreciables a temperaturas de 650°C y 700°C con tiempos de tratamiento de 72 hrs<sup>20</sup>, 100 hrs<sup>19,22</sup>, e incluso 300hrs<sup>22</sup>, en desacuerdo con esta explicación, el empobrecimiento de carbono debe requerir tiempos muy prolongados para interferir en la sensibilización.

Si se considera por otro lado que después de los 600°C la estabilidad del carburo disminuye hasta alcanzar su temperatura de franca disolución al rebasar los 850°C, (fotografías de la 10 a la 12), la disolución permitiría que aumenten las cantidades de cromo en la interfase matriz-carburo debido al desplazamiento del equilibrio antes descrito hacia la izquierda, ocasionando una difusión inversa reenriqueciendo las zonas antes empobrecidas, esto explica la menor actividad observada a temperaturas superiores a 600°C. La disolución de los carburos mas pequeños y el incremento de tamaño de los mas grandes (coalecencia), fotografías 13 y 18.

Aunque siguiendo el proceso de sensibilización aplicado, esta explicación no es del todo correcta, cada punto de las gráficas 5.5 y 5.6, corresponden a un tratamiento isotérmico a una sola temperatura, los puntos en conjunto no corresponden a un tratamiento térmico escalonado ascendente, con el que podría observarse la precipitación y posterior disolución con el incremento de la temperatura (cada 50°C). Esto implica, sin la precipitación a temperaturas inferiores, que el contenido de carbono y por tanto la actividad de éste,  $a_c$ , debe ser superior para cada probeta. Tomando en cuenta la disponibilidad del Cr dado el aumento de temperatura, las características de la actividad del L.G. y precipitación observadas a temperaturas mayores a 600°C puede ser explicada por una substancial baja en la estabilidad del carburo y en la velocidad de nucleación, a juzgar por el tamaño de los carburos a estas temperaturas, fotografía 18, la difusión de cromo no es una barrera para la velocidad de crecimiento, siendo esta mas elevada que a bajas temperaturas. Otro factor que contribuye, a la menor reactividad del L.G., es el incremento del tamaño de grano según se observa en la tabla 11, la reducción de la longitud y área del L.G. disponible para la precipitación puede retrasar el comienzo de la sensibilización, sin embargo este factor es importante solo a bajas temperaturas<sup>39</sup>, en este intervalo son de mayor importancia los procesos de difusión, sin tomar en cuenta que el incremento del tamaño de grano no es drástico.

Todo lo anterior explica la menor cantidad en la longitud total con actividad en el L.G., lo mismo que la disminución del área dañada, la discreción del ataque y el tamaño de los carburos

encontrados. El máximo a 600°C se debe a la apreciable movilidad del cromo, alta velocidad de nucleación y a la todavía estabilidad del carburo.

### *PRECIPITACION DEL CARBURO RICO EN CROMO*

En cuanto a la detección del carburo rico en cromo, la ausencia de zonas ricas en cromo y ninguna partícula en el L.G. al utilizar el ataque electrolítico con ácido oxálico, es una consecuencia de la naturaleza de la prueba. C. L. Briant<sup>18</sup> menciona que las fases ricas en cromo son las primeras en ser disueltas en esta prueba, Devine y Drumond explican que en el proceso de disolución, el cromo hexavalente  $Cr_2O_7^{2-}$  esta pasando a la solución, en la superficie libre estos iones son reducidos por la solución de ácido oxálico -en si fuertemente reductora- a  $CrOH^{++}$ . El proceso es diferente en los huecos-zanjas dejados por los carburos al disolverse, en estas "picaduras", la solución pierde rápidamente su capacidad reductora, la concentración de cromo hexavalente se incrementa causando un aumento en el poder oxidante local<sup>25</sup>, esto resulta en una extensión del ataque en el interior del L.G. de carburo a carburo y la formación del ancho de las zanjas observados en el L.G. debidos también al empobrecimiento de cromo.

Los resultados experimentales apoyan esta aseveración, no solo por la ausencia de carburos ; si no también por la continuidad del ataque observada a temperaturas iguales o cercanas a 600°C, esta es una consecuencia de la extensión del ataque dada la alta densidad de precipitación detectada por el microscopio electrónico al utilizar glicerregia, fotografías 13 y 17. Esta explicación esta acorde con Edward A Loria<sup>20</sup> al señalar este que el grado de sensibilización no esta directamente relacionado con la cantidad de carburos, mas bien con su distribución.

Los niveles de cromo en las precipitados observados varían ampliamente, menores a 30% para los pequeños carburos observados a T menores ó iguales 600°C, los mayores niveles corresponden a partículas de mayor tamaño, tabla # 8, fotografía 18. El comportamiento del contenido de cromo en función del tamaño del carburo puede ser explicado, si tomamos en cuenta que el diámetro del haz electrónico empleado durante el análisis con el microscopio electrónico, fue de 1 $\mu$ , los niveles detectados para las partículas pequeñas fueron un valor promedio entre los carburos y la matriz de los alrededores. Resultados similares fueron obtenidos por Chung y Szakalarska et al, con un radio del haz emitido de 1 $\mu$ . Si las partículas fueran tan grandes como para captar el total del haz incidente entonces los valores registrados serían más representativos de la composición de los carburos, aún así los niveles estarían mucho de la estequiometría  $Cr_{23}C_6$  (94.3%), esto se debe como apuntan varios autores,

Mulford, Hall y Briant<sup>19,22</sup> entre otros, a que la parte metálica del carburo,  $M_{23}C_6$ , no es exclusivamente cromo, según la composición por ellos reportada en % peso:

	Fe	Cr	Ni	Mo	C
Ref 19	23.82±2.5	68.2 ± 2.9	2.7±0.3	--	5.3
Ref 22	19	65	3	13	--

Estos resultados están mas acorde con lo aquí encontrado, aunque todavía el nivel de cromo es mas bajo, sin embargo esto se debe si observamos la fotografía 18, a que también es afectado por el radio de acción del haz incidente, parte de la fase madre promedia los valores de la tabla 8,

## SEGREGACION

### PERFILES DE CROMO

Los niveles casi constantes normales al L.G., están en contra del empobrecimiento de cromo. La actividad indicada por el incremento de la corriente de reactivación en la prueba EPR (DL), se debe al rompimiento de la capa pasiva, en el L.G., este rompimiento puede ser debido al empobrecimiento de cromo en las zonas adyacentes al L.G., a la disolución de los carburos o bien a zonas de capa pasiva débil originadas no por empobrecimiento de cromo sino segregación de impurezas y aleantes en el L.G.. Analizando la posibilidad de una zona empobrecida de cromo, se tendría:

El ancho de la zona empobrecida W, con niveles de cromo inferiores al critico (13%), como proporcional a la raiz cuadrada del producto entre el tiempo y el coeficiente de difusión (de cromo), puede ser evaluado por el análisis desarrollado por Ståwstrom y Hillert y la ecuación por ellos obtenida<sup>26,60</sup>:

$$W^2 = 4[(X_{crit} - X_{eq}) + (X_o - X_{eq})] 2 Dt$$

donde:  $X_{crit}$ , es el contenido de cromo en solución mínimo para impartir resistencia a la corrosión (13%),  $X_0$  es la concentración de cromo en la aleación, (18.5%), y  $X_{eq}$  es la concentración de cromo en equilibrio con el carburo,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $t$  es el tiempo sensibilización.

Considerando que a  $600^{\circ}\text{C}$  se presenta el máximo grado de sensibilización, que en su etapa a  $T$  menores o iguales a ésta, el proceso es controlado por la velocidad de difusión de cromo y que a  $T$  mayores el proceso es controlado por la disminución en la estabilidad del carburo y la baja velocidad de nucleación, tomaremos esta temperatura para determinar  $W$ , asumiendo que a temperaturas menores y mayores la magnitud de  $W$  no será superior que la estimada a  $600^{\circ}\text{C}$ .

El coeficiente de difusión puede ser calculado de la ecuación de Arrhenius:  $D = D_0 e^{-Q/kT}$ , los valores del factor de frecuencia y de la energía de activación, para la difusión del Cr en 304, fueron reportados por Perkins y colaboradores<sup>61</sup>,  $D_0 = 0.08 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Q = 58.5 \text{ Kcal/mol}$ ,  $X_{eq} = 6.6\%$  para  $600^{\circ}\text{C}$  (tomado de la referencia 22). Substituyendo los valores en las ecuaciones variando el valor para  $X_{crit}$  en 13%, 15% y 17% obtenemos las distancias al L.G. en función del tiempo para alcanzar estos niveles, figura 5.27. Los datos obtenidos indican que para 24 hrs de tratamiento, la amplitud de la zona empobrecida es del orden de  $0.04\mu$  al L.G., la amplitud empobrecida inferior al 15% es del orden de  $0.06\mu$ , la amplitud bajo 17% es del orden de  $0.07\mu$ , o sea demasiado pequeñas para ser detectada por las magnitudes rastreadas. Algunos datos publicados por Loria<sup>20</sup> a  $675^{\circ}\text{C}$  indican una región segregada inferior a  $0.15\mu$ , aunque no se tuviera el inconveniente del diámetro del haz electrónico empleado, no se hubiera detectado variación apreciable a  $0.2\mu$ , menos a distancias superiores. Como muestran Loria et al, Mulford<sup>19</sup>, Hall y Loria<sup>22</sup>, son necesarios tiempos de tratamiento superiores a 50 hrs para detectar empobrecimientos apreciables a distancias superiores a  $0.2\mu$  del L.G..

### *PERFILES DE FOSFORO Y AZUFRE*

Antes de iniciar esta discusión hay que tener presente que el método seguido en este trabajo difiere grandemente del procedimiento seguido por los reportes en las revistas consultadas. A saber, la técnica empleada consiste en la fragilización de las muestras por adsorción de hidrógeno, se induce la fractura de las muestras al alto vacío, se observa la superficie fracturada y se identifican las que han fallado intergranularmente, el análisis se realiza por espectroscopia

"Auger" una vez que ambas impurezas han alcanzado su equilibrio de segregación, para 600°C y 650°C el tiempo requerido varía de 5 a 24 hrs, de esta manera se identifica la segregación en la interfase grano-grano que forma el L.G. sin interferencia de otros elementos que puedan alterar estas concentraciones (el hidrógeno no es detectado por ésta técnica).

Algunos estudios siguiendo la técnica descrita, plantean ya en sus resultados la competencia entre P y S al segregar, en particular Lumsden y Stocker muestran evidencia de que en los límites donde se detecto la presencia de S no fue posible encontrar evidencia de la segregación de P, llegando incluso a limitar el empobrecimiento de cromo<sup>36</sup>, sus resultados son coherentes con los obtenidos por Briant y Andresen quienes reportan que la segregación de fósforo puede ser disminuida por la presencia de azufre en el acero<sup>16</sup>. Los resultados expuestos por estos autores explican la predominancia del azufre en las muestras analizadas, mas aún, la presencia de estas impurezas en la interfase estudiada, sólido-sólido (L.G.), hace posible esperar la segregación de estas impurezas en las superficies libres, interfases sólido-gas, en mayor magnitud que en el L.G., debido a que la segregación en superficie es mucho mayor que la que se verifica en el L.G..

Briant en un anexo sobre segregación en superficies libres<sup>18</sup> y en otro trabajo conjunto con Mulford<sup>14</sup>, en acero 304, establece que abajo de 700°C el fósforo es el elemento de mayor segregación, sobre esta temperatura el azufre comienza a segregar y se vuelve dominante sobre los 800°C, a esta temperatura, son necesarios poco menos de 10 hrs para que el P sea suprimido de la superficie, a 900°C menos de 1 hora, a 1000°C unos 6 minutos. La predominancia del S a bajas temperaturas y la presencia de P, aunque no de manera dominante a elevada temperatura (850°C), esta en desacuerdo con estos autores.

Esta discrepancia puede explicarse si consideramos la composición global del material empleado en este estudio, además de sus constituyentes normales y el exceso de fósforo (0.1% peso), posee 0.3% Mo fuera de norma, se sabe que este elemento interactúa con el fósforo disminuyendo la fragilización ocasionada por el P en aceros de baja aleación<sup>11</sup>. Existe evidencia para creer que la segregación de P puede ser reducida especialmente a bajas temperaturas por la presencia de Mo en la aleación<sup>16</sup>. Algunos resultados en 316, indican una mayor segregación de azufre en superficie que fósforo, lo inverso se observa en el L.G.<sup>19</sup>. Por otro lado, las muestras en este trabajo fueron recocidas a 1050°C por espacio de 15 minutos, como mostro Briant y Mulford, a estas temperaturas unos pocos minutos son necesarios para que el S desplace al P completamente de la superficie por lo que es posible que este elemento

este presente en la superficie antes que se inicie el proceso de sensibilización, mientras que el P es suprimido. Lo anterior explica las magnitudes obtenidas en las tablas 9 y 10. La presencia de Mn tiende a reducir la segregación de azufre debido a la formación de sulfuros, se esperaría una influencia menos decisiva por parte del azufre, sin embargo, el factor de enriquecimiento definido como la razón entre la composición superficial y la nominal para el azufre es del orden de 1466<sup>14</sup>, por lo que la concentración del S en superficie es 1466 su concentración nominal, muy elevada a diferencia del P que es de 494. Lo anterior y la presencia de Mo en la aleación tienden a modificar el comportamiento del P y su segregación en la aleación, según se observa en los resultados obtenidos.

Las altas concentraciones de las impurezas P y S registradas a elevada temperatura son un resultado de la elevada movilidad atómica y la mayor facilidad de segregación en superficies libres que en el L.G., esta concentración puede ser la causa del repunte en el GDS detectado por la EPR a elevadas temperaturas.

Finalmente, al hacer una evaluación de corrosión intergranular en estos materiales, se debe tomar en cuenta la naturaleza del agente corrosivo, las condiciones bajo las cuales actúa, las consecuencias del empobrecimiento de cromo y por último la segregación de impurezas, ya que el fenómeno de sensibilización, es debido en toda su magnitud no sólo a uno de los parámetros aislados, sino a un todo en el que los principales causantes son: la precipitación del carburo rico en cromo, empobrecimiento de cromo en las zonas del límite de grano y segregación de impurezas, aunque en este trabajo no fue posible determinar con precisión la influencia de cada una de éstas debido a restricciones experimentales.

## **APENDICES**

## APENDICE A

### *CALIBRACION DEL ANALIZADOR DE IMAGENES*

El método consiste en comparar el área detectada por el equipo y el área real de una figura geométrica, un círculo de diámetro conocido. Cada vez que se cambie el poder de resolución durante la utilización del analizador de imágenes, será necesario volver a calibrar el aparato. Para un poder de resolución de 200X se tiene:

#### DATOS REALES

Diámetro real = 0.09mm

área real =  $6.3617 \text{ EXP} - 3 \text{ mm}^2$

Area detectada por el equipo en la misma figura en puntos de pantalla al cuadrado( $\text{PP}^2$ ):  
110974.6  $\text{PP}^2$

A la razón entre el área real y la detectada se le denomina factor de calibración ( $F_c$ ):

$F_c = \text{Area real mm}^2 / \text{Area detectada por el equipo PP}^2$

$F_c = 5.732596 \text{ EXP} - 8 \text{ mm}^2/\text{PP}^2$

Expresado en micras:

$F_c = 0.05732556 \mu^2/\text{PP}^2$

El área real detectada por campo de observación (una pantalla en el analizador):

$A = 666683 \text{ PP}^2$

O bien utilizando el factor de calibración:

$A = 666683 \text{ PP}^2 \times F_c^2/\text{PP}^2 = 38218.24 \mu^2$

O bien:

$A = 666683 \text{ PP}^2 \times F_c \text{ mm}^2/\text{PP}^2 = 0.038218 \text{ mm}^2$

NOTA: Area total de una de las muestras analizadas  $25.62 \text{ mm}^2$

## APENDICE B

### DETERMINACION DEL %A CON PRECIPITACION

Sea:

N número de observaciones.

A<sub>0</sub> área total de un campo de observación.

A<sub>i</sub> área medida con precipitación en las sucesivas observaciones.

F<sub>c</sub> factor de calibración.

El área total examinada (A.T.E.) por muestra de trabajo está dada por:

$$A.T.E. = (N)(A_0)(F_c)$$

El porcentaje de área con precipitación en límite de grano (%A.D.P.) para cada muestra es entonces:

$$\%A.D.P. = [ F_c \sum(A_i)/A.T.E. ] 100$$

## APENDICE C

### ENSAYOS PARA DETECTAR CORROSION INTERGRANULAR

a) ASTM A-262 practica A: Ataque electrolítico por ácido oxálico.

Solución al 10% de ácido oxálico, densidad de corriente  $1A/cm^2$ , ataque anódico por espacio de 1.5 minutos, con cátodo de acero inoxidable. Una vez atacada, se lava la muestra con agua caliente y después con alcohol o acetona. El análisis se lleva a cabo a 250X o 500X. El estado del material se evalúa en base a las siguientes estructuras:

*Estructura tipo "foso"*: los L.G. estan formados por zanjas, uno o varios granos estan rodeados por estas estructuras.

*Estructura mixta* : los L.G. estan constituidos por zanjas o fosos y estructuras tipo escalón, pero no rodean completamente al grano.

*Estructura tipo escalón*: los L.G. no contienen fosos o zanjas, están constituidos por estructuras tipo escalón.

Cuando los L.G. presentan el primer tipo de estructura, son altamente sensibles al ataque intergranular, las demas estructuras resisten mejor el ataque. Esta prueba es cualitativa y no es determinante para aceptar o rechazar un material.

b) ASTM A-262 Práctica B: Prueba del ácido sulfúrico-sulfato férrico.

El procedimiento es como sigue; las muestras son colocadas durante 120 horas en 600 ml de ácido sulfúrico hirviendo, añadiendo sulfato férrico en proporción al número de muestras a probar. Nuevamente es la pérdida de peso el parámetro de comparación para determinar el grado de ataque intergranular debido a la precipitación de carburo rico en cromo.

c) ASTM A-262 Práctica C: Prueba del ácido nítrico hirviendo.

Consiste en sumergir las muestras a analizar en por lo menos 20 ml/cm<sup>2</sup> de ácido nítrico al 65% en ebullición, durante cinco periodos de 48 hrs. Se determina la pérdida de peso y se toma un promedio de cinco mediciones como valor final. La prueba conocida como ensayo Huey es muy sensible a la condición sensibilizada de los aceros.

d) ASTM A-262 Práctica D: Prueba del ácido nítrico-ácido fluorhídrico.

La solución de prueba esta conformada por 10% HNO<sub>3</sub> (65%) y 3% HF (50%). El proceso se divide en cuatro periodos de 1/2 hora cada uno y 3 de cuatro horas con ácido fresco para cada etapa y un control de temperatura a 70 °C. El parámetro a determinar es la pérdida de peso.

e) ASTM A-262 Práctica E.

"La prueba Strauss", consiste en la introducción de la muestra en una solución de sulfato cúprico-ácido sulfúrico, durante la prueba la solución debe estar en ebullición durante un periodo de tiempo de 72 a 750 horas, la muestra debe ser conectada de preferencia a cobre metálico o bien se añade cobre metálico a la solución en ebullición. El parámetro de comparación sugerido es el aumento de la resistencia eléctrica.

f) EPR (SL) : Reactivación electroquímica tipo potenciocinética (curva simple)

El método determina el grado de susceptibilidad a la corrosión intergranular. Consiste en el trazado de curvas de polarización anódicas a través de la variación de el potencial de la celda electrolítica, desde la zona pasiva hasta el potencial de corrosión, valorándose al mismo tiempo la corriente. Al trazar el gráfico E vs log I, el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de carga Q que circula por la superficie expuesta en el medio agresivo. Sin embargo como Q depende del área y tamaño de grano, para utilizarla como indicador del grado de sensibilización, es necesario normalizarla con un parámetro que valore el área real de activación considerando el área total del límite de grano (LGA):

$$Pa = Q/(LGA) \text{ (coulomb/cm}^2\text{)}$$

$$LGA = As [5.09544 \cdot 10^{-3} e^{0.34696X}]$$

Donde  $A_s$  es el área expuesta del espécimen y  $X$  el número ASTM de tamaño de grano<sup>53</sup>. La celda para la prueba esta constituida por dos electrodos de grafito, la muestra a analizar y un electrodo saturado de calomel como referencia, todo conectado a un potencióstato y sumergido en una solución de 0.50M de  $H_2SO_4$  + 0.01M KSCN (despolarizador).

Primero se determina el potencial de corrosión  $E_{CORR}$  del espécimen en la solución, entonces es polarizada a un potencial de +200 mV contra el electrodo calomelano por un periodo de 2 min.. En seguida el potencial es decrecido a su valor a circuito abierto  $E_{CORR}$  a una velocidad constante de 6 V/h (1.67 mV/s). Esta reactivación conduce al rompimiento de la película pasiva menos resistente con deficiencia en cromo, es decir, donde se ha verificado el empobrecimiento en cromo y la concentración no alcanza el 13% mínimo necesario. Mientras mayor sea el valor de  $P_a$ , mayor es el grado de sensibilización.

La prueba es muy sensible pero pierde precisión a altos grados de sensibilización. Es necesario desarrollar la prueba a temperatura controlada ( $30 \pm 1^\circ C$ ), variaciones en la concentración de KSCN afectan los resultados (corrosion vol 40, No 11, November 1984), finalmente, es necesario un pulido a espejo en las muestras a analizar (1 micrón).

#### g) EPR (DL): Reactivación electroquímica tipo potenciocinética (doble curva)

Esta prueba es similar a la EPR (SL) y se lleva a cabo bajo las mismas condiciones de operación, excepto que al barrido de reactivación desde un potencial en el intervalo pasivo, le precede otro barrido desde el potencial de corrosión hacia el intervalo pasivo (polarización anódica), el resultado son 2 curvas, una anódica y otra de reactivación. La razón entre las máximas intensidades de corriente alcanzadas,  $I_a$  la intensidad de corriente anódica alcanzado en la curva de polarización anódica, e  $I_r$ , la corriente de reactivación máxima en la curva de reactivación:  $I_r / I_a$ , es usada como parámetro en la evaluación de el grado de sensibilización en la muestra.

Durante la polarización anódica, toda la superficie expuesta se disuelve a una misma velocidad, por lo que  $I_a$  es casi independiente del grado de sensibilización. Por el contrario,

durante la reactivación, la disolución es preferente sobre las zonas empobrecidas en cromo, donde se manifiesta el rompimiento de la capa pasiva por no ser esta resistente, por lo que  $I_r$  varía significativamente con la sensibilidad del material al ataque intergranular debido a empobrecimiento de cromo vía precipitación de carburo rico en cromo.

La técnica, es independiente del acabado superficial, poco sensible a la velocidad de barrido y a la concentración de la solución. La EPR (SL) es sensible a la presencia de inclusiones no metálicas (picaduras) mientras que la EPR (DL) es independiente. De manera similar a la SL la prueba no es muy buena para diferenciar entre altos niveles de sensibilización. Dado que no es necesario normalizar los valores de  $I_a$  e  $I_r$  a menos que sea con propósitos de comparación con la SL y por las características mencionadas, es de amplio uso en la actualidad.

Valores normalizados:

$$I_r = I_r / GBA$$

$$I_a = I_a / A$$

Donde: GBA es el área del límite de grano y A es el área de la muestra.

**TABLAS**  
**FOTOS**  
**Y**  
**FIGURAS**

## GRADO DE SENSITIZACION

Tabla 2: Razón  $I_r/I_a$  de la prueba EPR(DL)

Tratamiento	$I_r$	$I_a$	$I_r/I_a$
Muestra recocida	0.001	0.0452	0.0009
24 horas, 450 °C	0.0061	0.0721	0.0847
24 horas, 500 °C	0.0085	0.0721	0.1175
24 horas, 550 °C	0.0105	0.0623	0.1682
24 horas, 600 °C	0.0154	0.0692	0.2233
24 horas, 650 °C	0.0079	0.0636	0.1241
24 horas, 700 °C	0.0001	0.0723	0.0010
24 horas, 750 °C	0.0004	0.0686	0.0062
24 horas, 800 °C	—	0.0693	—
24 horas, 850 °C	0.0007	0.0563	0.0142
24 horas, 900 °C	—	0.0717	—
24 horas, 950 °C	—	0.0766	—

**Tabla # 3: Análisis estadístico del área detectada con precipitación.**

muestra	No de observaciones	Area total examinada	Análisis del área detectada (mm <sup>2</sup> ) con precipitación			
			°C	# OBS	A.T.E. mm <sup>2</sup>	PROMEDIO mm <sup>2</sup>
Edo recocido	86	3.2868	0.1029E-3	0.0089	0.6510E-4	0.2693
450	81	3.0957	0.4855E-3	0.0393	1.9847E-4	1.2704
500	82	3.1339	1.3880E-3	0.1138	3.8740E-4	3.6220
550	81	3.0956	1.1280E-3	0.0914	3.2279E-4	2.9515
600	81	3.0956	1.7539E-3	0.1421	5.7078E-4	4.5893
650	97	3.7070	0.9403E-3	0.0912	3.6270E-4	2.4604
700	86	3.2868	0.5760E-3	0.0495	1.6238E-4	1.5071
750	91	3.4779	0.3112E-3	0.0283	1.1802E-4	0.8142
800	90	3.4396	0.1244E-3	0.0112	0.6093E-4	0.3255
850	90	3.4396	0.0601E-3	0.0054	0.3403E-4	0.1573
900	86	3.2868	0.0516E-3	0.0044	0.2544E-4	0.1351
950	40	1.5287	0.0430E-3	0.0017	0.1518E-4	0.1124

$\Sigma x_i$ : Area total detectada con ataque intergranular por muestra.

%A.D.P.: % de área con precipitación detectada.

A.T.E.: Area total examinada

S: Desviación estandar

**Tabla # 4: Análisis del número de partículas (F) detectadas, en la determinación del área con precipitación.**

Temperatura °C	No de Observaciones	P.T.D.	F promedio por cada observación	Desviación estandar
Edo. recocido	86	1529	29.407	18.055
450	81	2043	25.222	08.023
500	82	3230	39.390	12.034
550	81	3392	41.877	11.186
600	81	3923	48.432	14.448
650	96	4724	49.208	09.666
700	86	3614	42.023	08.481
750	91	3058	33.604	09.434
800	90	2118	23.533	08.794
850	90	1417	15.744	06.805
900	86	1325	15.407	07.278
950	40	530	13.250	02.950

P.T.D.: Partículas totales detectadas

**Tabla # 5, % de límite de L.G. con precipitación (longitud)**

T °C	Longitud de L.G. s/p	Longitud de L.G. c/p	%L.C.P.
Estado recocido	—	00.00	00.00
450	32.57	45.87	58.48
500	15.55	68.76	81.56
550	18.42	90.00	83.01
600	06.16	137.45	95.71
650	24.73	62.22	71.79
700	30.73	23.38	43.21
750	59.48	22.87	27.77
800	35.21	22.38	24.56
850	25.49	00.81	03.18
900	20.50	00.17	00.83
950	—	00.00	00.00

%L.C.P. : % de longitud de L.G. con precipitación

s/p : sin precipitación

c/p : con precipitación

**Tabla # 6: Relación; G.D.S.,%A.D.P.,%L.C.P., con la temperatura.**

Temperatura °C	G.D.S.	%L.C.P.	%A.D.P.
Edo. recocido	0.0009	00.00	0.269
450	0.0847	57.90	1.270
500	0.1175	85.69	3.622
550	0.1682	83.35	2.952
600	0.2233	95.51	4.589
650	0.1241	72.30	2.460
700	0.0010	42.95	1.507
750	0.0062	27.29	0.814
800	---	25.06	0.326
850	0.0142	01.92	0.157
900	---	00.27	0.135
950	---	00.00	0.112

G.D.S.: Grado de sensibilización

%L.C.P.: % de longitud de límite de grano con precipitación

%A.D.P.: % de área de límite de grano de precipitación

Se ha tomado a la razón  $I_T/I_a$ , como la magnitud representativa de el grado de sensibilización al ataque intergranular manifestado por cada probeta por el tratamiento térmico, según la referencia 53.

**Tabla # 7: Microanálisis de punto, carburo intragranular.**

Elemento	% en peso	% atómico normalizado
Fe	74.06	73.01
Cr	21.22	22.47
Ni	03.05	03.05
Mn	01.47	01.47
Mo	00.00	00.00

Muestra a 650 °C y 24 horas de tratamiento.

**Tabla # 8: Análisis en carburo intergranular.**

Elemento	% peso	% atómico normalizado
Fe	43.68	41.93
Cr	51.43	53.03
Ni	04.19	03.83
Mn	00.00	00.00
Mo	00.00	00.00
P	00.34	00.59
S	00.37	00.62

Muestra a 750 °C y 24 horas de tratamiento.

**Tabla 9: % peso de P y S (análisis realizados por el Instituto de Geología)**

D	450°C		500°C		550°C		600°C		650°C		850°C	
	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
0.2	0.07	0	0	0.09	0	0	0	0	0	0.040	0.50	0.01
1.2	0.1	0.26	0.07	0.21	0.06	0	0	0.07	0.03	0	0.18	0.18
2.2	0	0.17	-	-	0	0	0	0.06	-	-	0	0.1

D: Distancia al L.G.

**Tabla 10: % peso de P y S (análisis realizados por el Instituto de Investigación en Materiales)**

D	450°C		500°C		550°C		650°C		750°C	
	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
0.5	0.02	0.19	0.0	0.04	0.08	0.0	--	--	--	--
1	0.0	0.14	--	--	0.13	0.0	0.13	0.23	0.28	0.36
1.5	0.0	0.20	0.0	0.60	0.01	0.0	--	--	--	--
2	0.03	0.16	--	--	0.17	0.0	0.15	0.18	0.27	0.40
2.5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
3	--	--	0.0	0.01	--	--	--	--	--	--
3.5	--	--	--	--	--	--	0.0	0.01	--	--

D: Distancia al L.G.

**Tabla # 11, Estimación del tamaño de grano austenítico por el método de comparación.**

<b>Estado de la muestra</b>	<b>Tamaño de grano</b>
<b>Recocida</b>	<b>5</b>
<b>450°C</b>	<b>3</b>
<b>500°C</b>	<b>3</b>
<b>600°C</b>	<b>3</b>
<b>650°C</b>	<b>3-2</b>
<b>700°C</b>	<b>2</b>

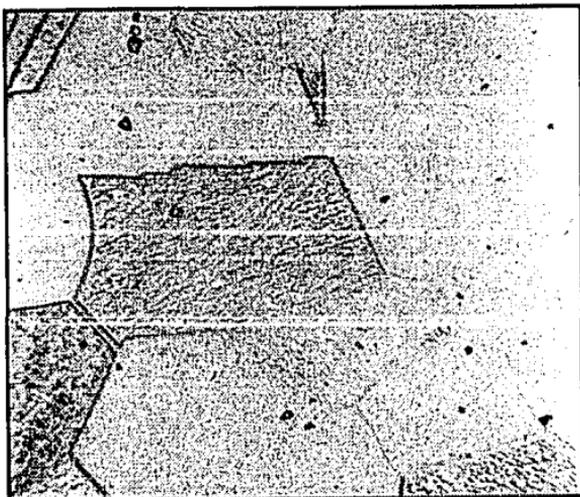


foto # 1, Sin tratamiento térmico, 400X.

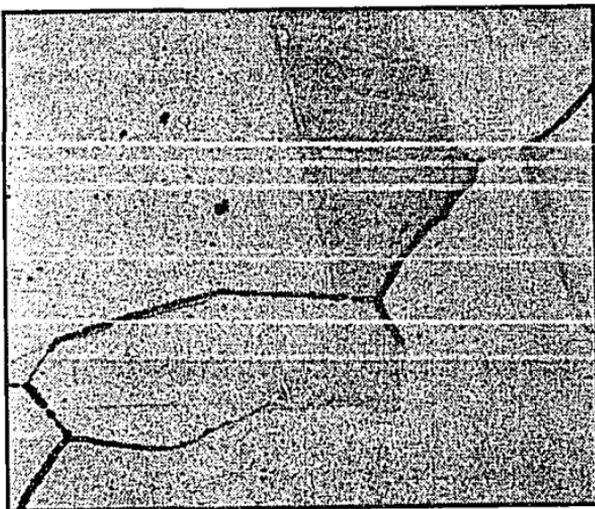


Foto # 2, tratamiento a 450°C, 200X.



Foto # 3, tratamiento a 500°C, 200X.

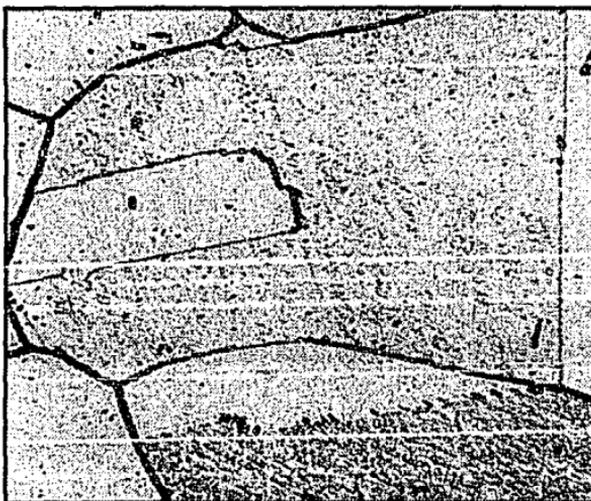


Foto # 4, tratamiento a 550°C, 200X.

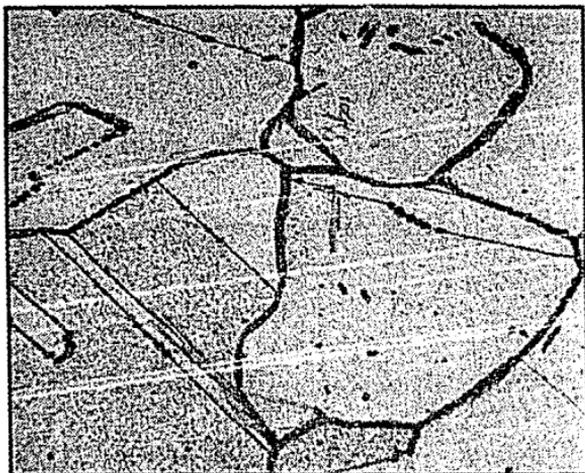


Foto # 5, tratamiento a 600°C, 200X.

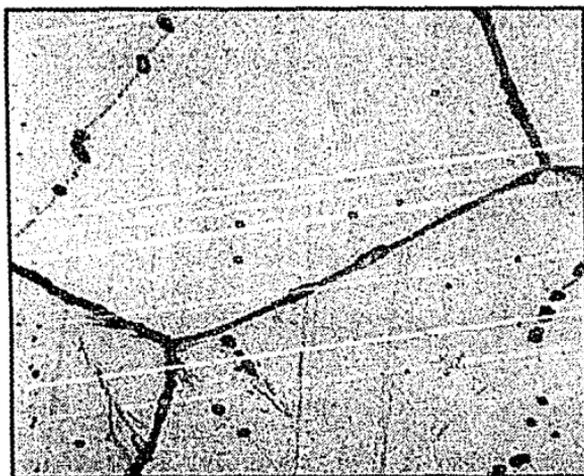


Foto # 6, tratamiento a 650°C, 400X.

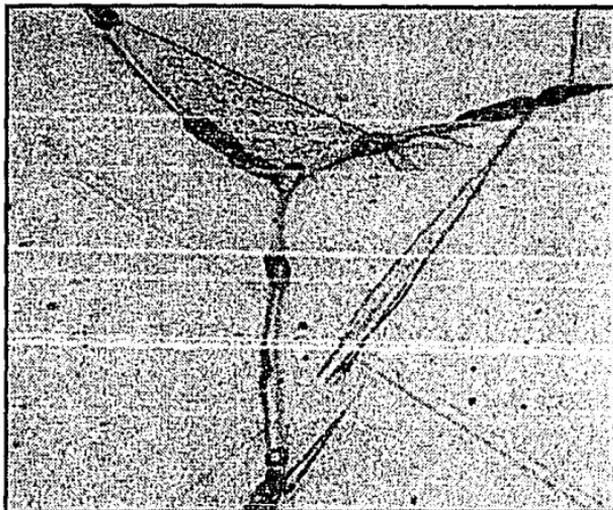


Foto # 7, tratamiento a 700°C, 400X.

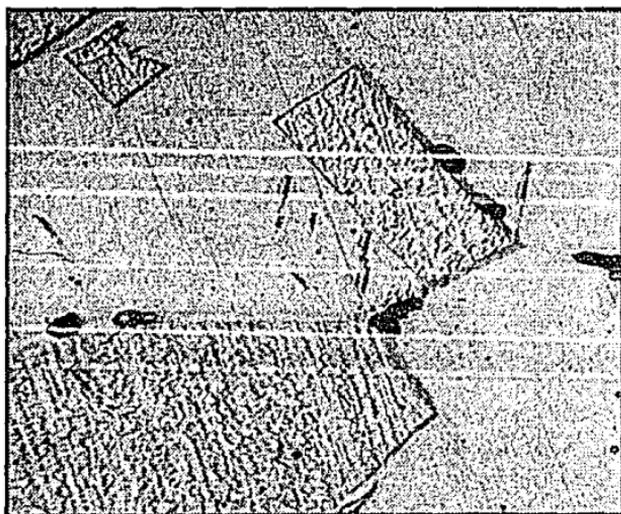


Foto # 8, tratamiento a 750°C, 400X.

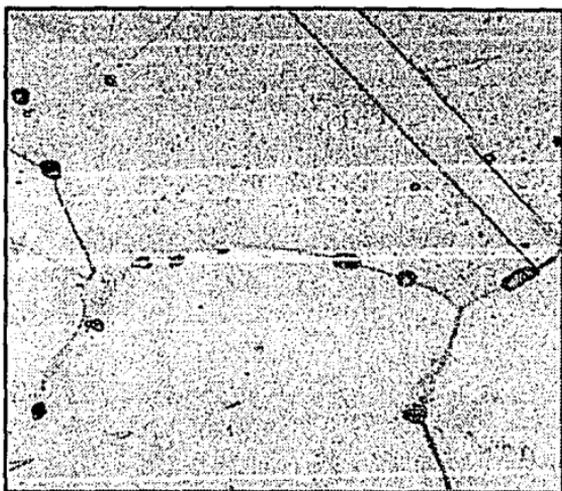


foto # 9, tratamiento a 800°C, 400X.

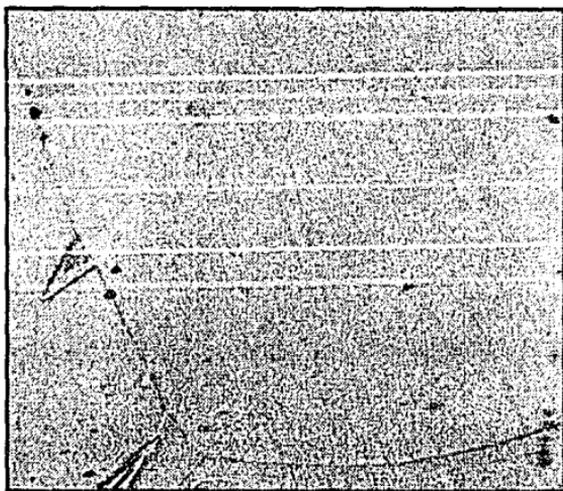


Foto # 10, tratamiento a 850°C, 400X.

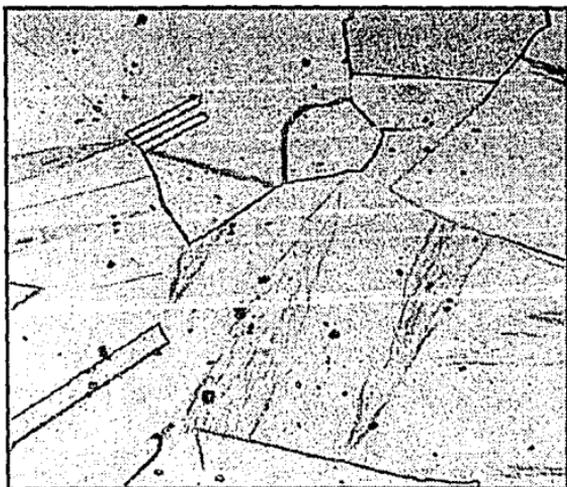


Foto # 11, tratamiento a 900°C, 200X.

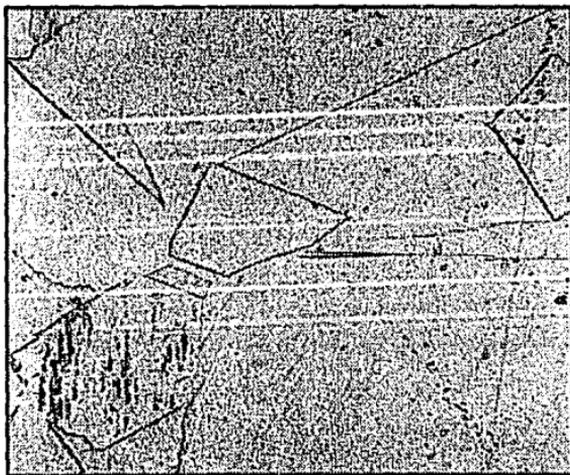


Foto # 12, tratamiento a 950°C, 200X.

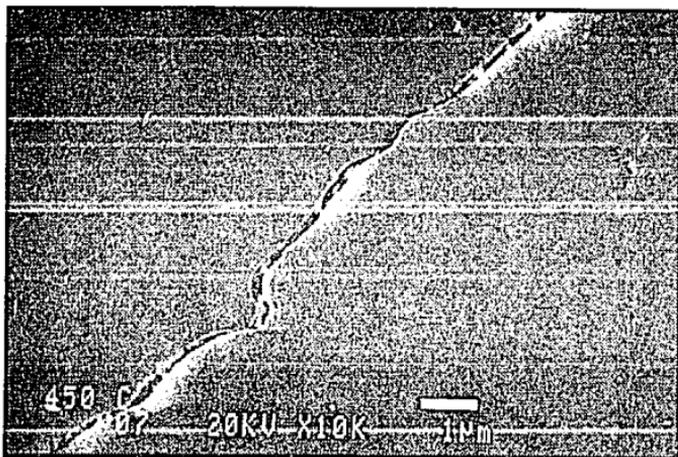


Foto # 13, 450°C, 10 000X

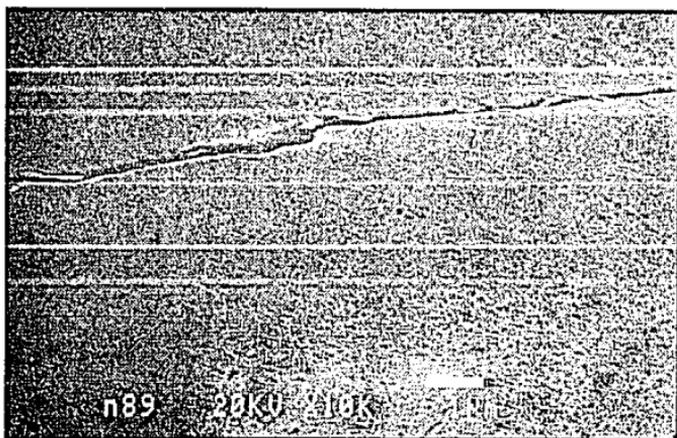


Foto # 14, 500°C, 10 000X.

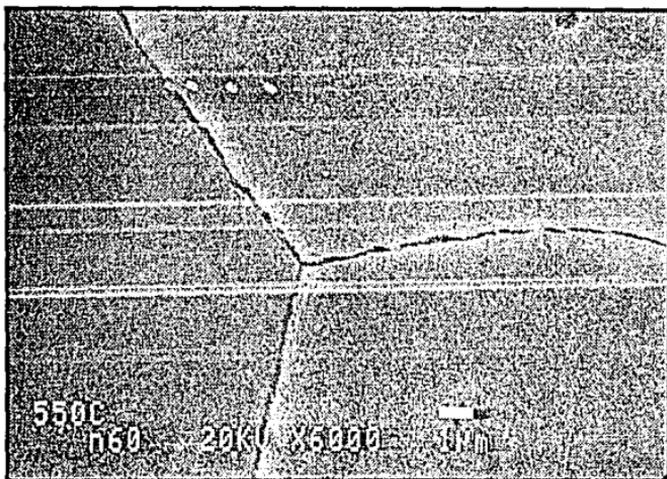
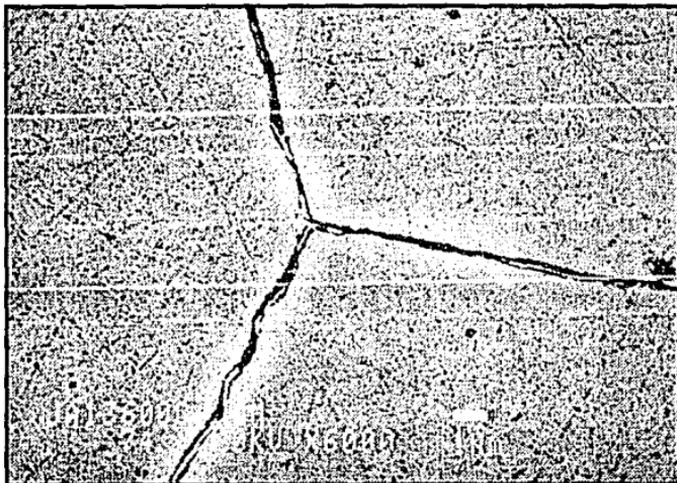


Foto # 15, 550oC, 6000X.



Fotos # 16, 600°C, 6000X.

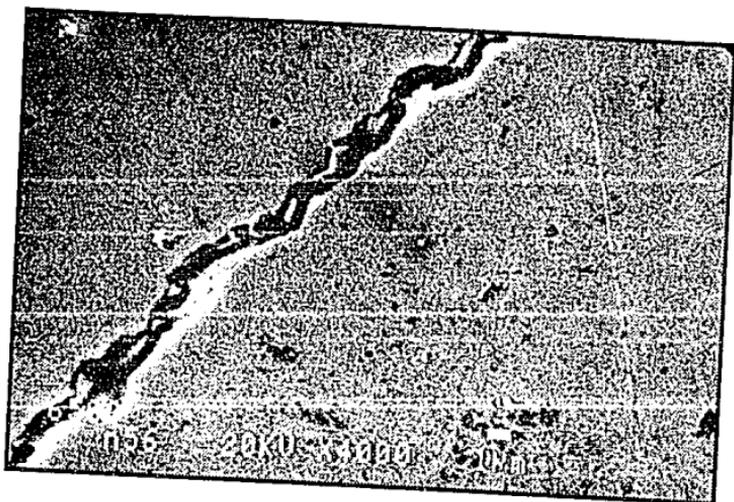


Foto # 17, 650°C, 4000X.

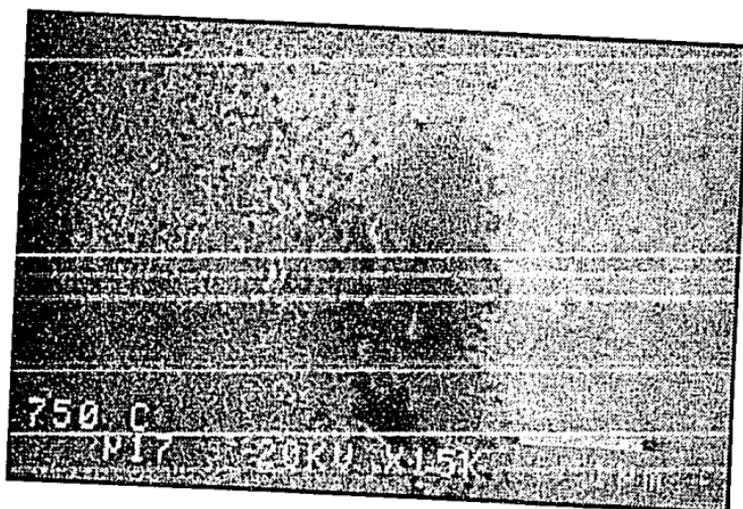


Foto # 18, 750°C, 15 000X.

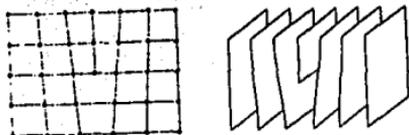


FIGURA 1.1 Dislocación de borde

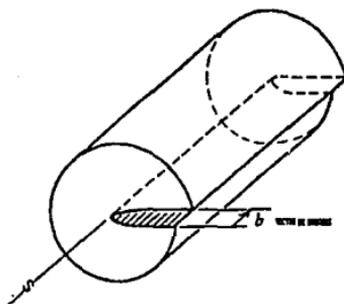


FIGURA 1.2 Dislocación helicoidal

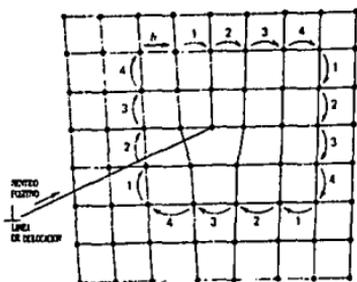
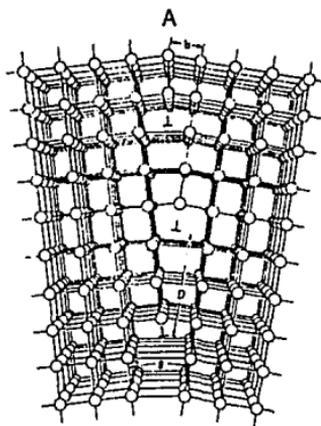


FIGURA 1.3 Circuito de Burgers para la dislocación de borde



B

FIGURA 1.4 Límite de bajo ángulo visto como un conjunto de dislocaciones de borde con el medio plano "extra" terminando en la interface grano-grano

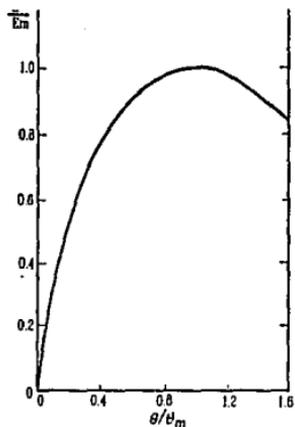


FIGURA 1.5 Dependencia teórica entre la energía intergranular y la orientación cristalina

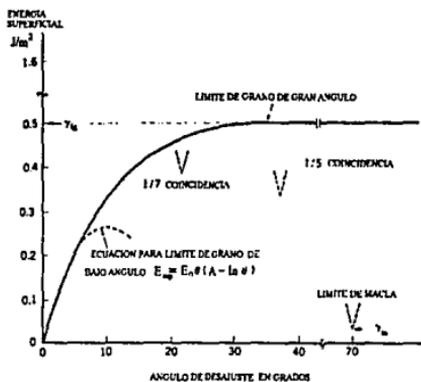


FIGURA 1.6 Variación de la energía en función del grado de orden imperante en el límite de grano

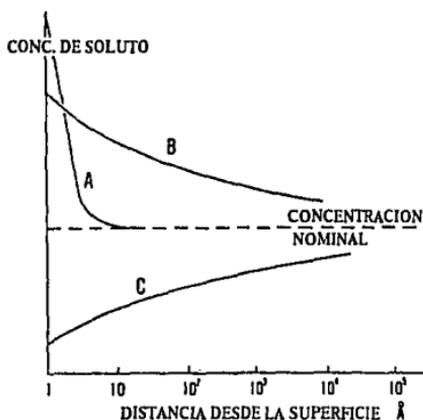


FIGURA 1.7 Distribución esquemática de soluto cerca a una interface. A: Adsorción tipo gibbsiana. B: Segregación de no equilibrio. C: Empobrecimiento de soluto por precipitación de una segunda fase.

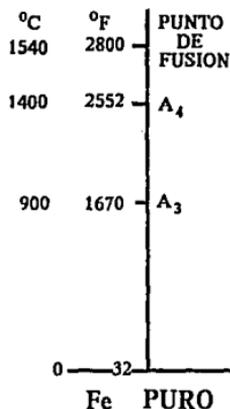


FIGURA 2.1 Transformaciones alotrópicas del Fe puro.

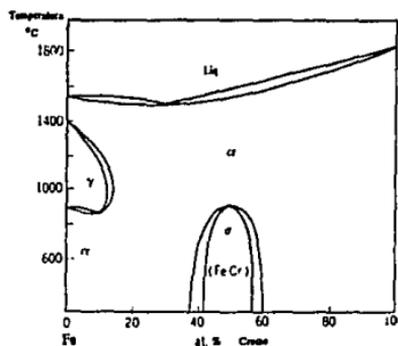


FIGURA 2.2 Diagrama binario Fe-Cr

### RESISTENCIA A LA TRACCION

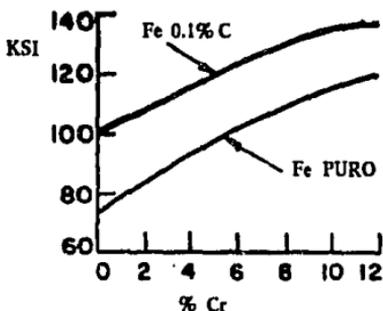


FIGURA 2.3 Incremento de la resistencia a la tracción en función del contenido de cromo.

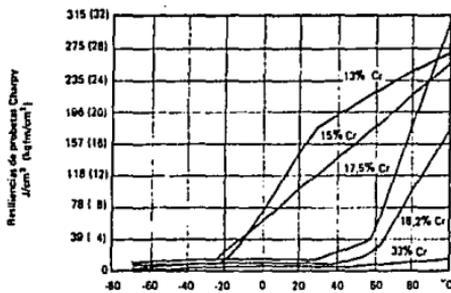


FIGURA 2.4 Variación de la resiliencia de los aceros al cromo en función del contenido de cromo y de la temperatura (0.01% C).

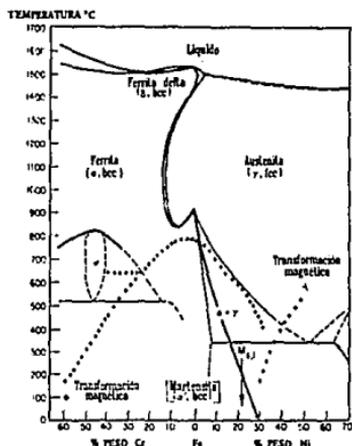


FIGURA 2.5 Diagramas binarios Fe-Cr y Fe-Ni



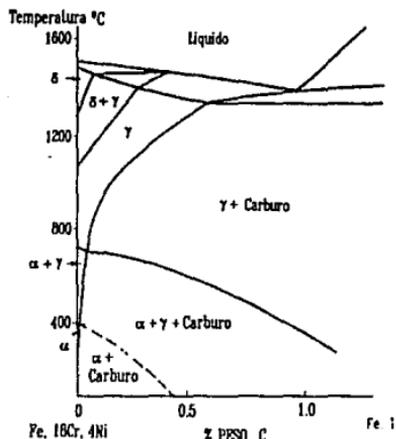


FIGURA 2.10 Diagrama de fases cuasibinario Fe + 18% Cr + 4%Ni

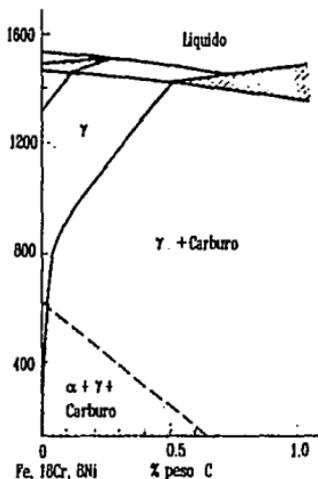


FIGURA 2.11 Diagrama de fases cuasibinario Fe + 18% Cr + 8% Ni.

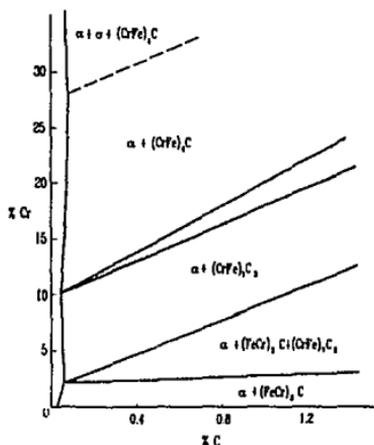


FIGURA 2.12 El diagrama muestra las fases presentes en una aleación Fe-Cr-C enfriada lentamente como una función del contenido de cromo y carbono.

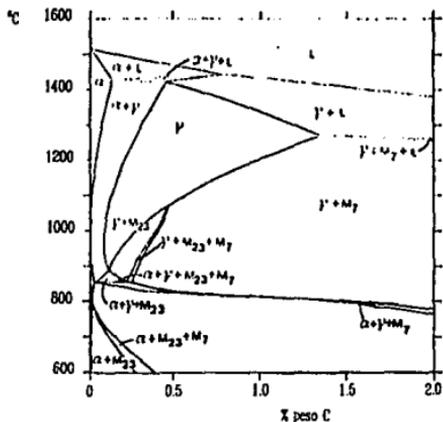


FIGURA 2.13 Sección vertical del sistema Fe - Cr - C a 13% peso de cromo

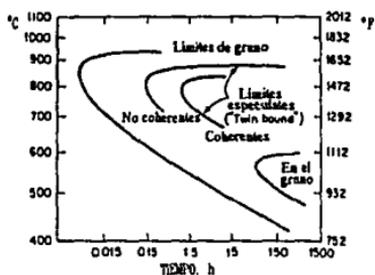


FIGURA 2.14 Cinética de precipitación del carburo de cromo en acero inoxidable 304 18%Cr - 9%Ni, 0.05%C, originalmente templada desde 1250°C.

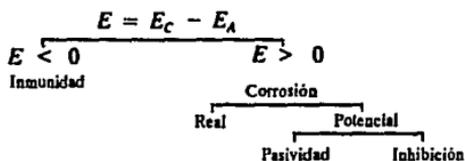


FIGURA 3.1 Esquema de las posibilidades para la corrosión

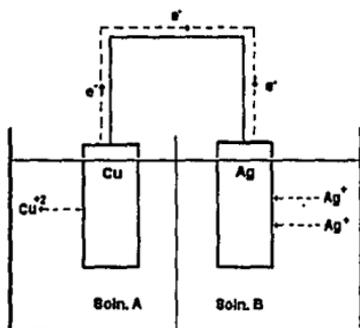


FIGURA 3.2 Contacto externo

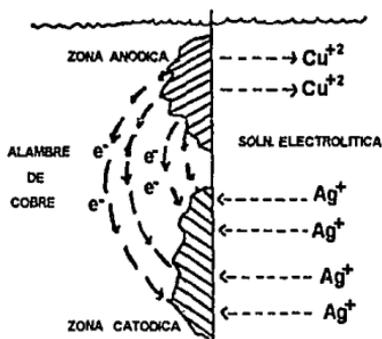


FIGURA 3.3 Contacto interno

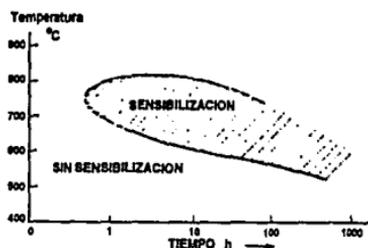


FIGURA 4.1 Diagrama tiempo - temperatura - sensibilización para acero inoxidable tipo 319 AISI

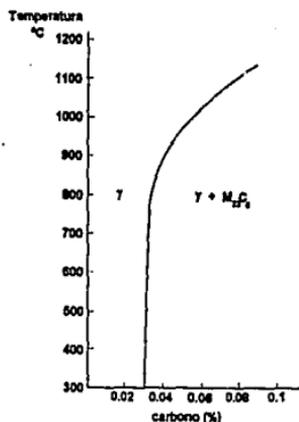


FIGURA 4.2 Diagrama simplificado de la solubilidad del carbono en estado sólido. acero 204 AISI.

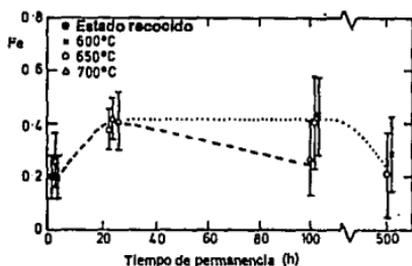


FIGURA 4.3 Razón de valores máximos de fósforo y Fe como una función del tiempo y temperatura de transformación.

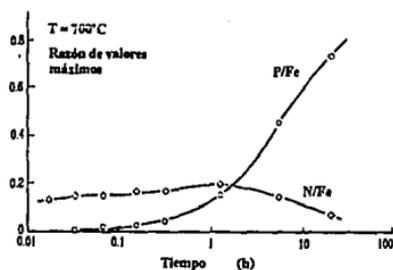
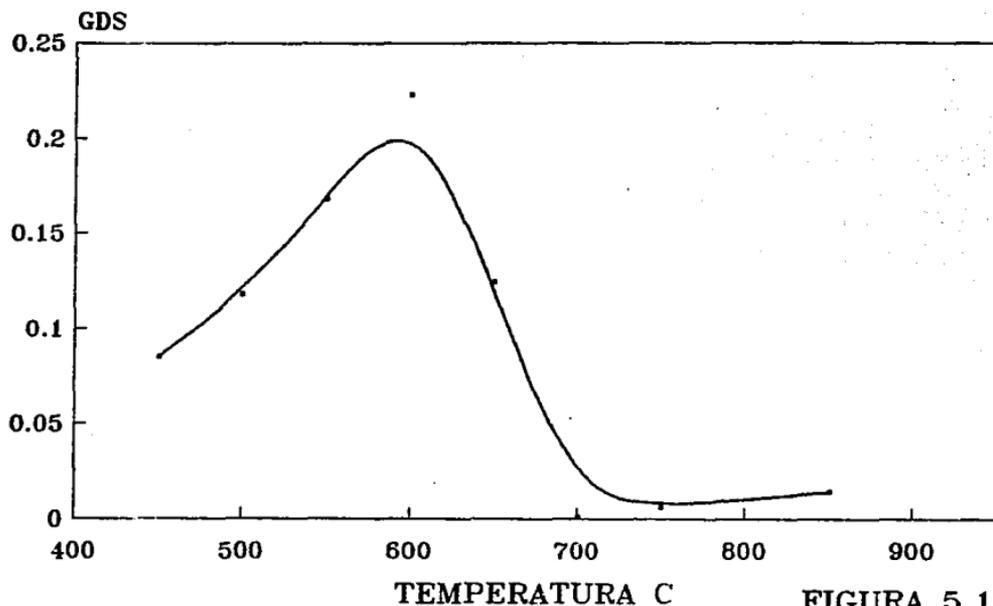


FIGURA 4.4 Comportamiento de las cantidades presentes de P y N referidas a la cantidad de hierro expresadas como una razón. Acero 316L-N, (0.161 %N peso)

# GRADO DE SENSIBILIZACION GDS



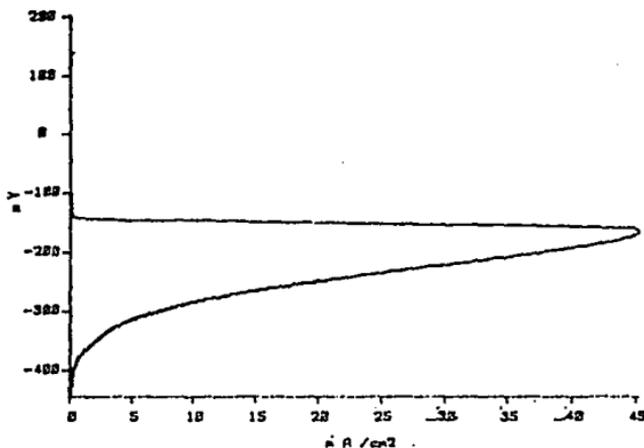
Sensibilizacion Ir/Ia.

FIGURA 5.1

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

A0  
29 JUL 1991

COMMENT:  
MUESTRA DE LLEGADA.



### CYCLIC POLARIZATION

DATE CREATED 12 JUN 1991

RUN DATE 12 JUN 1991

IR COMP = DISABLED  
 VERTEX DELAY = 0 SEC  
 VERTEX I = PASS  
 VERTEX E = 0.2 V  
 FINAL E = 0 mV - Ec  
 INITIAL E = 0 mV - Ec  
 INITIAL DELAY = 30 SEC  
 SCAN RATE = 1.667 mV/SEC

Ecorr = -0.447 V  
 E11=01 = 0 V  
 CORR RATE = 0 KPY

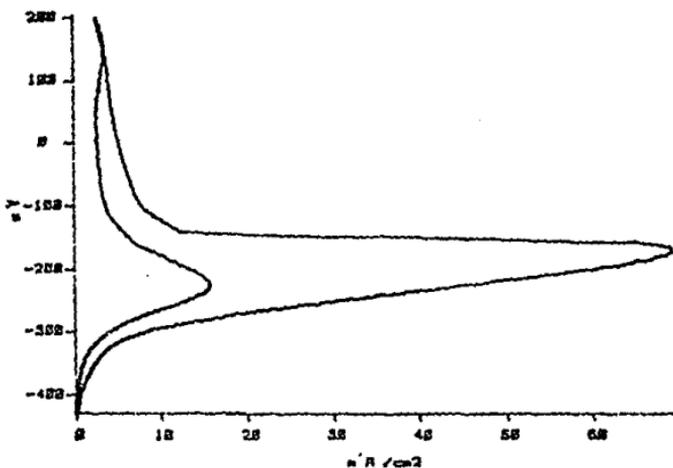
EQUIV WEIGHT = 27.93 g/EQUIV  
 DENSITY = 7.9 g/cm³  
 AREA = 0.2 cm²

FIGURA 5.2

MODEL 351  
CORROSION MEASUREMENT SYSTEM

T13  
29 JUL 1991

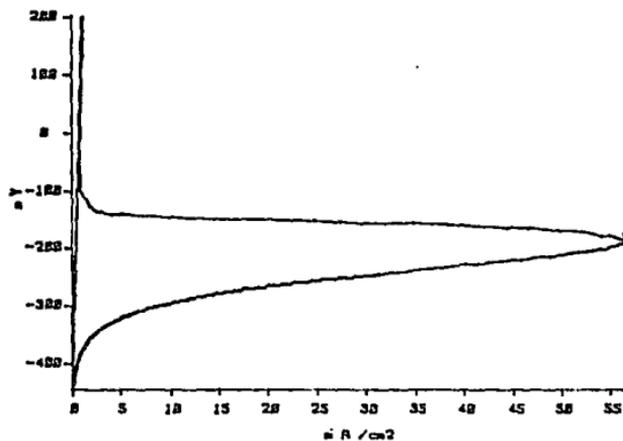
COMMENT:  
TEMPERATURE 600 C.



CYCLIC POLARIZATION			
DATE CREATED	7 JUN 1991	RUN DATE	7 JUN 1991
IR COMP	= DISABLED	Ecorr	= -0.432 V
VERTEX DELAY	= 0 SEC	E11=01	= 0 V
VERTEX I	= PASS	CORR RATE	= 0 MPY
VERTEX E	= 0.2 V		
FINAL E	= 0 mV - Ec		
INITIAL E	= 0 mV - Ec		
INITIAL DELAY	= 30 SEC		
SCAN RATE	= 1.667 mV/SEC		
EQUIV WEIGHT	= 27.93 g/EQUIV		
DENSITY	= 7.9 g/cm3		
AREA	= 0.191 cm2		

FIGURA 5.3

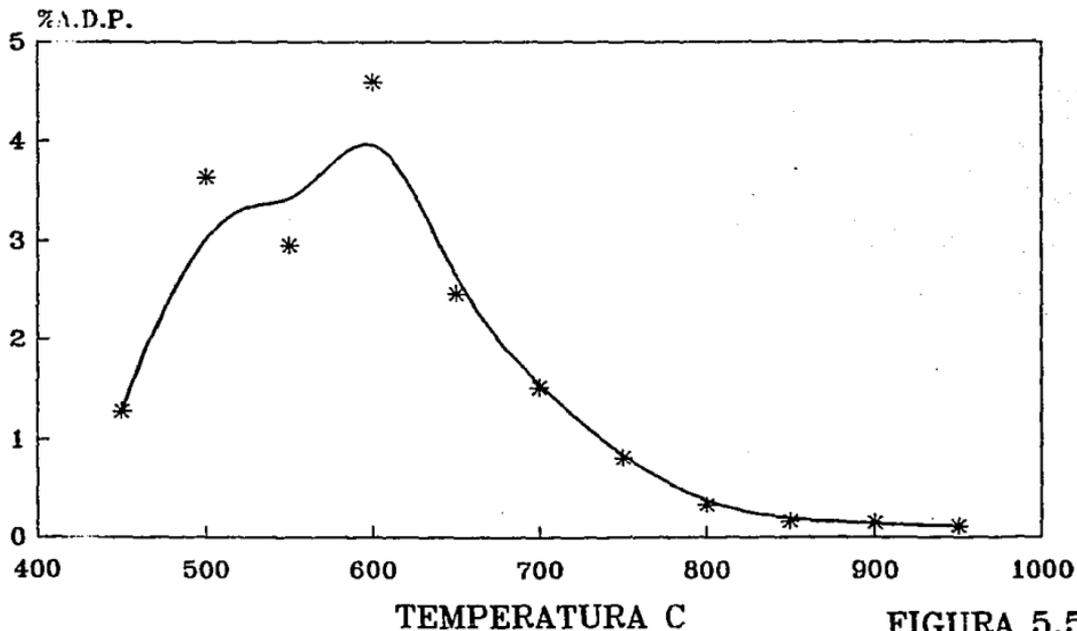
MODEL 351 CORROSION MEASUREMENT SYSTEM	T19A 29 JUL 1991
COMMENT: TEMPERATURA 600 C.	



CYCLIC POLARIZATION	
DATE CREATED 12 JUN 1991	RUN DATE 12 JUN 1991
IR COMP = DISABLED	
VERTEX DELAY = 0 SEC	
VERTEX I = PASS	Ecorr = -0.445 V
VERTEX E = 0.2 V	EI1=01 = 0 V
FINAL E = 0 mV ~ Ec	
INITIAL E = 0 mV ~ Ec	CORR RATE = 0 MPY
INITIAL DELAY = 30 SEC	
SCAN RATE = 1.667 mV/SEC	
EQUIV WEIGHT = 27.93 g/EQUIV	
DENSITY = 7.9 g/cm3	
AREA = 0.255 cm2	

FIGURA 5.4

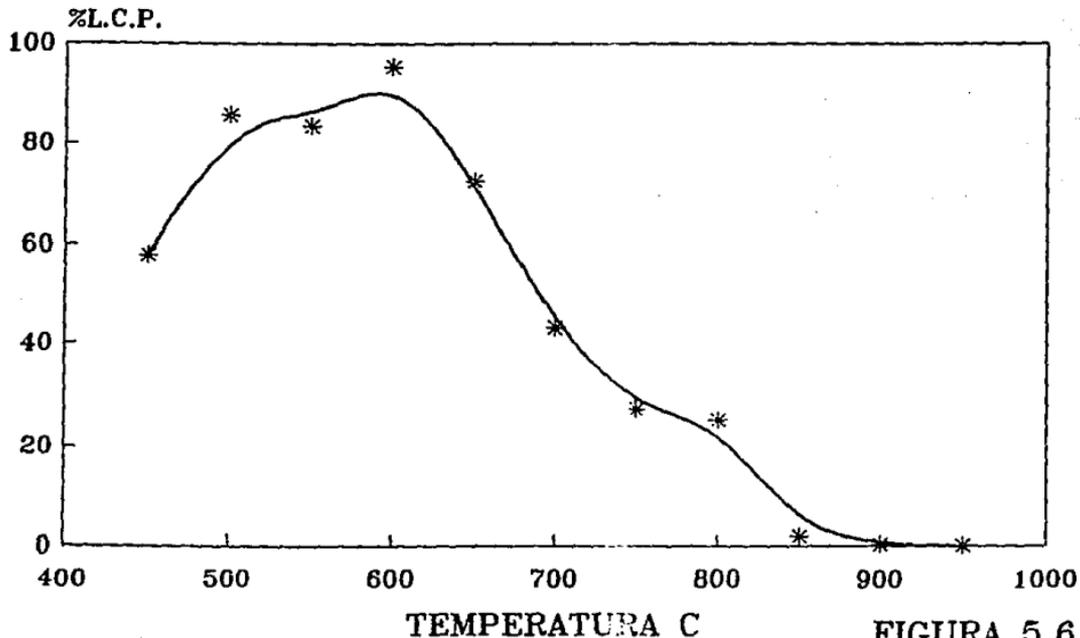
# CORRELACION TEMPERATURA vs %A.D.P.



Analisis de area con precipitacion.

FIGURA 5.5

# CORRELACION TEMPERATURA vs %L.C.P.

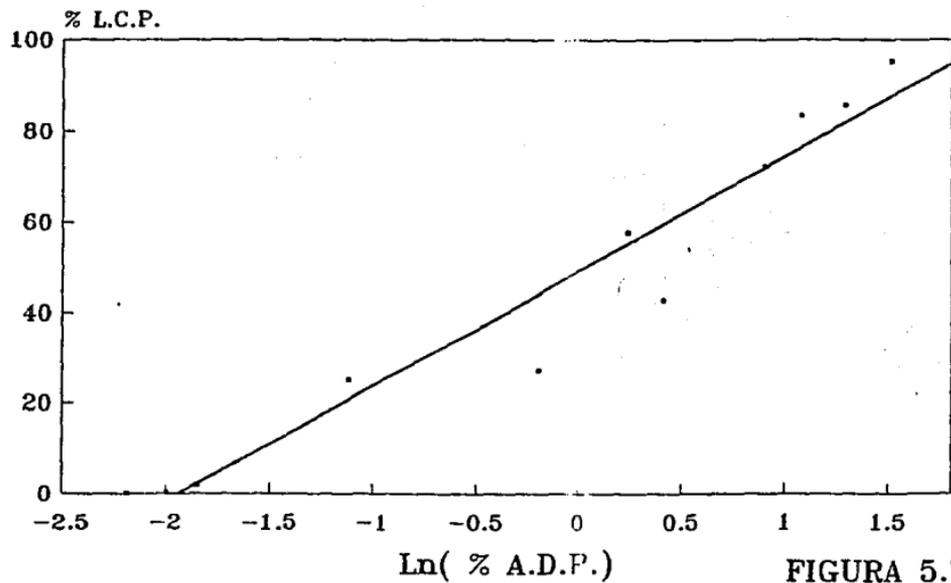


Analisis de %L de G.B. con precipitacion

FIGURA 5.6

# CORRELACION

## %A.D.P. vs %L.C.P.



Regresion lineal.

FIGURA 5.7

# RELACION GDS - %LCP - %ADP

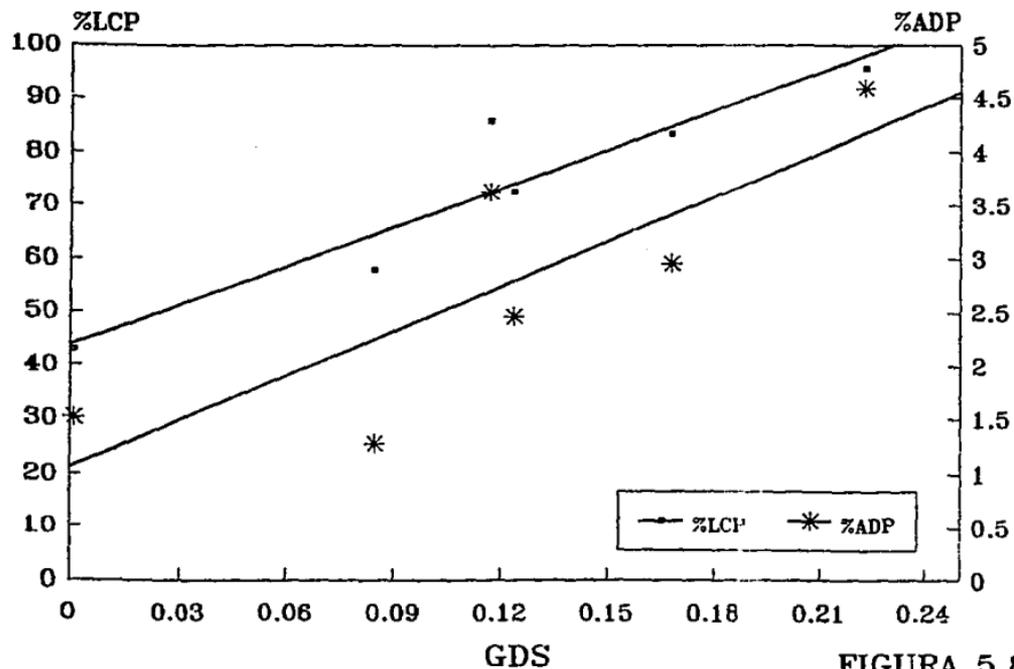
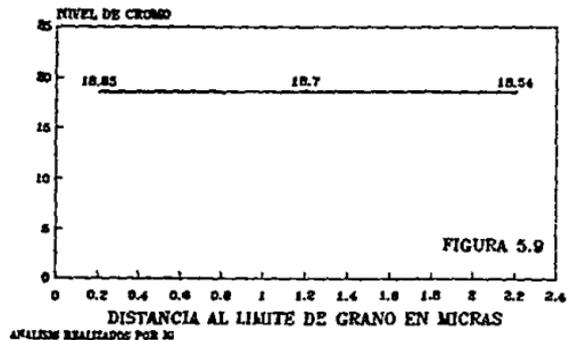
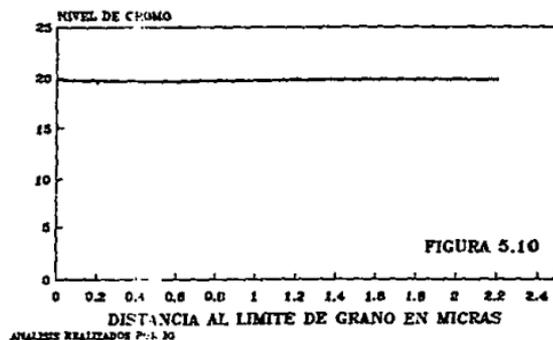


FIGURA 5.8

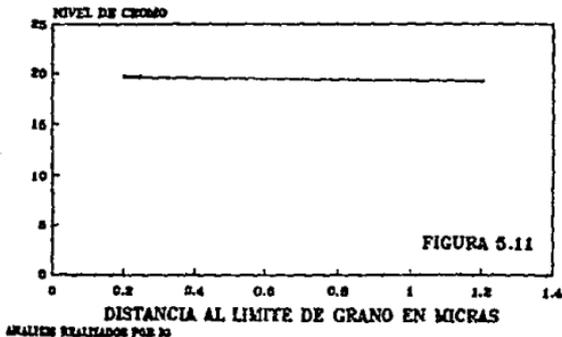
### PERFIL DE CROMO ESTADO RECOCIDO



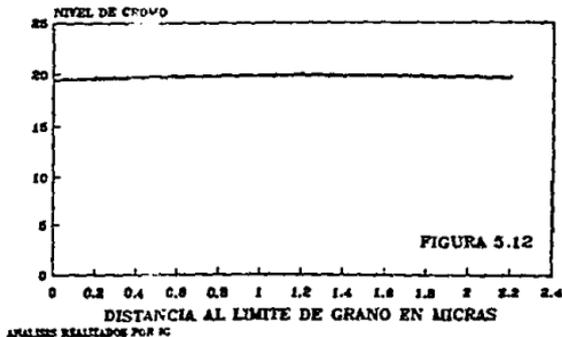
### PERFIL DE CROMO 450 C



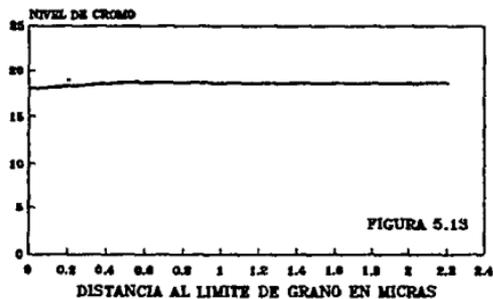
### PERFIL DE CROMO 500 C



### PERFIL DE CROMO 550 C

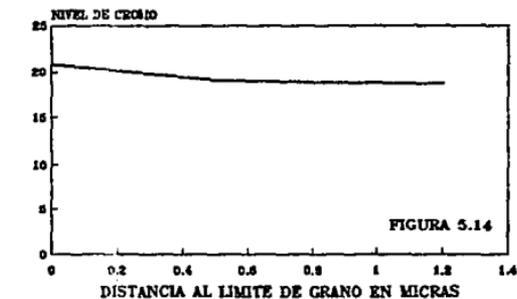


### PERFIL DE CROMO 600 C



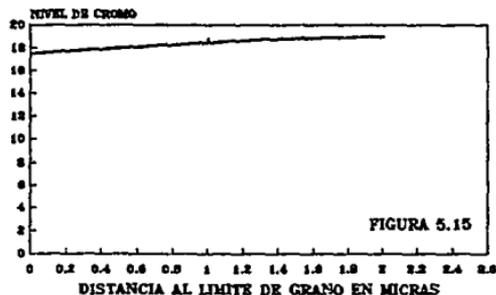
ANÁLISIS REALIZADOS POR 30

### PERFIL DE CROMO 650 C



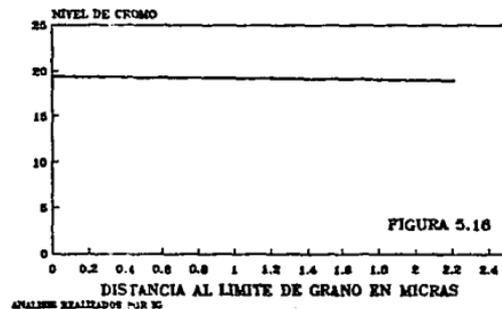
ANÁLISIS REALIZADOS POR 30

### PERFIL DE CROMO 750 C



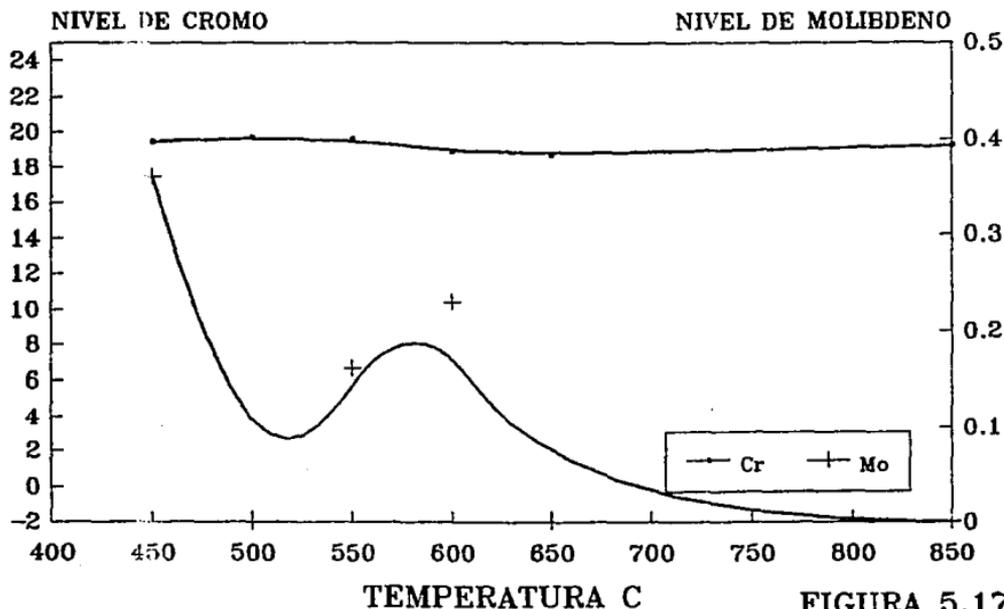
ANÁLISIS REALIZADO POR 30

### PERFIL DE CROMO 850 C



ANÁLISIS REALIZADOS POR 30

# NIVEL Cr, Mo vs TEMPERATURA A 0.2 MICRAS DEL L.G.

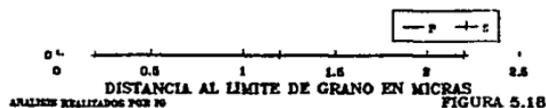


ANALISIS REALIZADOS POR IG

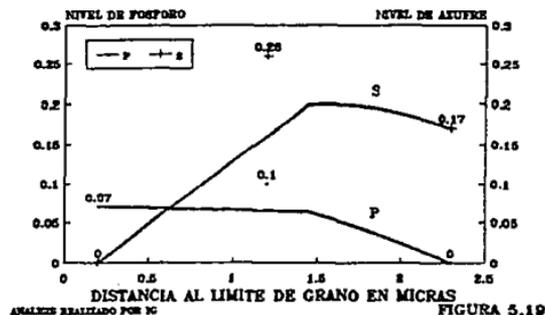
FIGURA 5.17

## PERFILES FOSFORO Y AZUFRE MUESTRA RECOCIDA

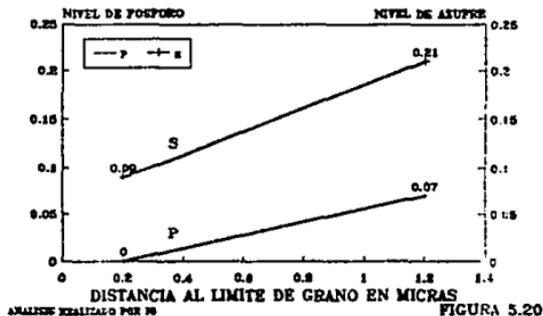
NIVEL D FOSFORO Y AZUFRE



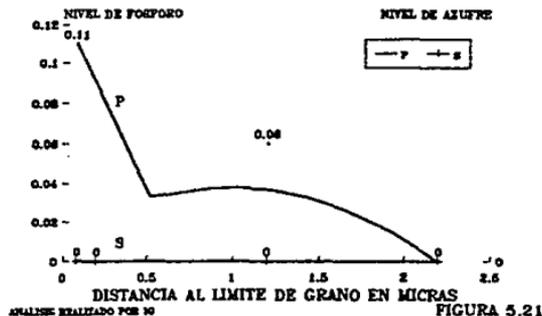
## PERFILES FOSFORO Y AZUFRE 450 C



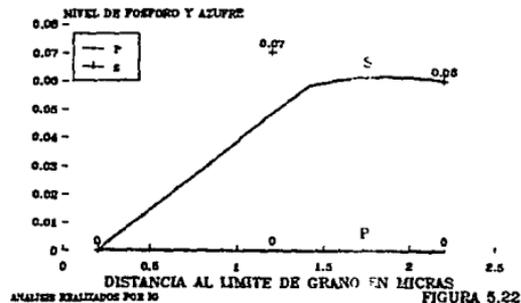
## PERFILES FOSFORO Y AZUFRE 500 C



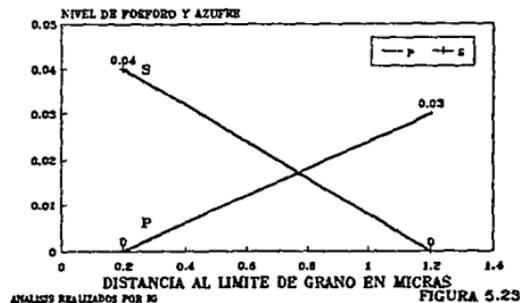
## PERFILES FOSFORO Y AZUFRE 550 C



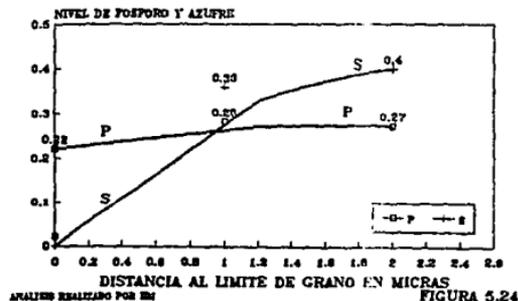
### PERFILES FOSFORO Y AZUFRE 600 C



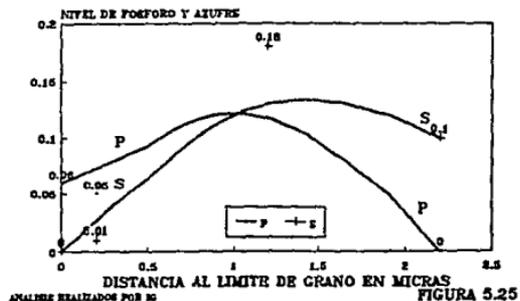
### PERFILES FOSFORO Y AZUFRE 650 C



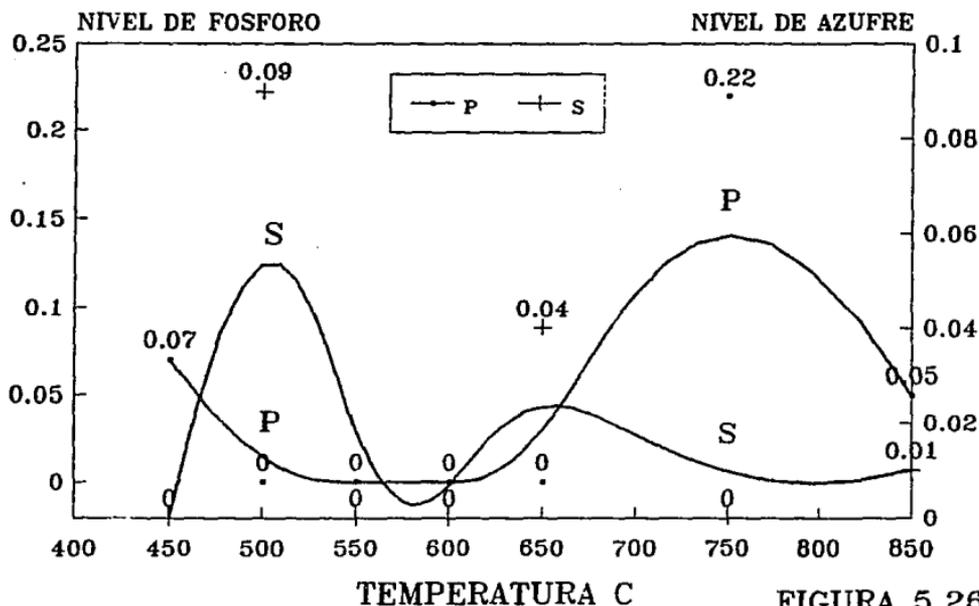
### PERFILES FOSFORO Y AZUFRE 750 C



### PERFILES FOSFORO Y AZUFRE 850 C

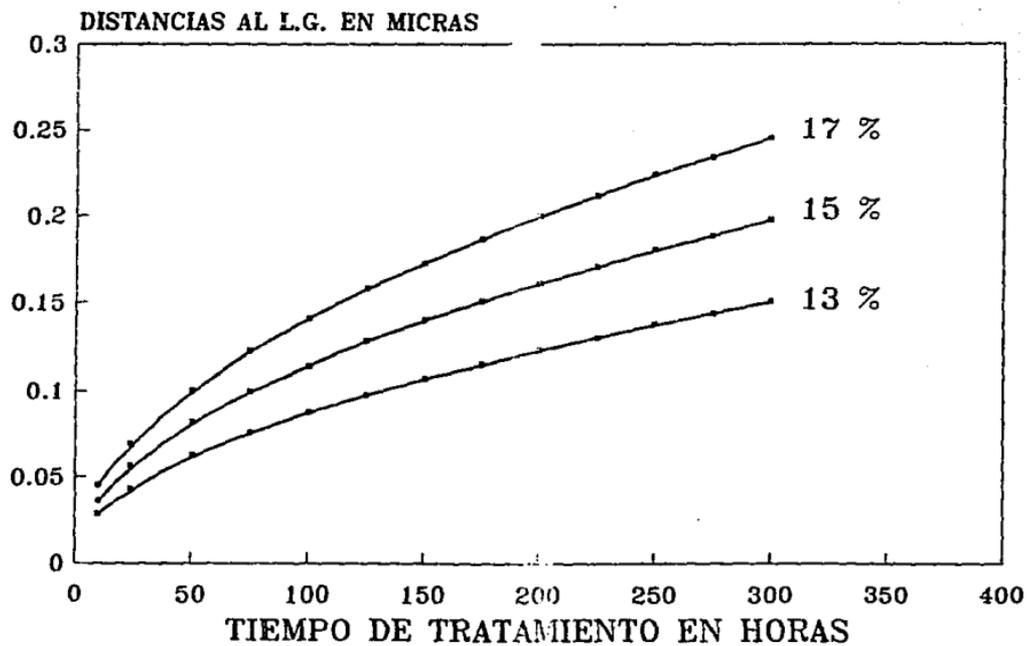


# PERFIL P,S vs TEMPERATURA A 0.2 MICRAS DEL L.G.



ANALISIS REALIZADOS POR IG

FIGURA 5.26



Distancias críticas en función del  
tiempo de tratamiento a 600 C

FIGURA 5.27

## CONCLUSIONES

- 1 La sensibilización es un proceso dependiente de la temperatura, el grado máximo de sensibilización en este estudio corresponde a  $600^{\circ}\text{C}$ .
- 2 Existe una correspondencia o relación entre GDS y el porcentaje y distribución de carburo en el límite de grano.
- 3 Se propone que el proceso de sensibilización es controlado a temperaturas menores o iguales a  $600^{\circ}\text{C}$ , por la velocidad de difusión del cromo. A temperaturas superiores, es controlado por una importante disminución en estabilidad del carburo y baja velocidad de nucleación.
- 4 El corto tiempo de tratamiento utilizado, propicia la ausencia de zonas empobrecidas en cromo adyacentes al límite de grano.
- 5 Cantidades apreciables de las impurezas fósforo y azufre, segregan y están presentes en las superficies cercanas al límite de grano. Sin embargo no fue posible establecer la cantidad en el límite de grano.
- 6 Existe una fuerte interacción entre impurezas y aleantes marcada por el predominio del azufre en la mayoría de los análisis obtenidos y la supresión del fósforo debido a la presencia de Mo en la aleación.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 R. LOFARO, W. GUNTHER, M. SUBUDHI and J. TAYLOR.  
NUCLEAR ENGINEERING AND DESIGN. 118, NORTH-HOLLAND, 1990 , p. 375-380
- 2 F. W. WIFFEN  
JOURNAL OF METALLURGY (J.O.M.), OCTOBER 1985 p. 15
- 3 R. L. KLUEN and M. P. TANAKA  
J.O.M. OCTOBER 1985, p 16-23
- 4 ANGELES DEL CONSUELO DIAZ SANCHEZ  
INFLUENCIA DE LA SENSIBILIZACION EN LA RESISTENCIA AL IMPACTO  
DEL ACERO INOXIDABLE 304.  
TESIS; UNAM, FACULTAD DE QUIMICA. MEXICO 1990
- 5 JUAN ANDRES AGUILAR TORRES  
TESIS: ESTUDIO RESISTOMETRICO DE LA PRECIPITACION DEL CARBURO  
DE CROMO EN EL ACERO INOXIDABLE 304  
TESIS; UNAM, FACULTAD DE QUIMICA. MEXICO 1991
- 6 E. C. BRAN, R. H. ABOR and J. RUTHERFORD  
TRANS. AMER. SOC. STEEL TREATING VOL. 2, 1933, p 481-509
- 7 ROBERT REED-HILL  
PRINCIPIOS DE METALURGIA FISICA  
EDIT. C.E.C.S.A., 2º EDICION, p. 137-153
- 8 W. C. JOHNSON and J. M. BLAKELY  
INTERFACIAL SEGREGATION  
A.S.M., 1979, p 39-233
- 9 CHARLES S. BARRET  
ESTRUCTURA DE LOS METALES  
NEW YORK, 3º EDICION, Mc. GRAW-HILL, 1966, p. 520-525
- 10 A. G. GUY  
ESSENTIALS OF MATERIALS SCIENCE  
Mc. GRAW-HILL, 1976, 163-161

- 11 C. L. BRIANT  
CORROSION-NACE, VOL. 38, No 4, APRIL 1982, p. 230-232
- 12 L.K. MANSU and E.E. BLOOM  
J.O.M. OCTOBER 1980 p. 2 - 31
- 13 K. LINGA MURTY  
J.O.M. OCTOBER 1985, p. 34-39
- 14 C.L. BRIANT AND R.A. MULFORD  
METALLURGICAL TRANSACTION A, VOL 13A, MAY 1982, p 745-752.
- 15 N. BANDYOPADHYAY and C. L. BRIANT  
CORROSION-NACE, VOL 38, No 3, MARCH 1982, p 125-129
- 16 C. L. BRIANT AND P. L. ANDRESEN  
METALLURGICAL TRANSACTIONS A, VOL 19A, MARCH 1988, p. 495-504
- 17 C. L. BRIANT  
METALLURGICAL TRANSACTIONS A, VOL 16A, NOVEMBER 1985, p. 2061 - 2062
- 18 C.L. BRIANT  
CORROSION, VOL 36, No 9, SEPTEMBER 1980, p. 497-509
- 19 R. A. MULFORD, E. L. HALL and C. L. BRIANT  
CORROSION-NACE, VOL 39, No 4, APRIL 1983, p. 132-143
- 20 EDWARD A. LORIA  
J.O.M., OCTOBER 1982, p. 16-22
- 21 S. K. BANERJI AND J. E. MORRAL  
BORON IN AUSTENITIC STAINLESS STEELS, A.I.M.E. 1980, p. 80-105
- 22 ERNEST L. HALL and CLYDE L. BRIANT  
METALLURGICAL TRANSACTIONS A, VOL 15A, MAY 1984, p. 793-811
- 23 C. L. BRIANT AND A. M. RITTER  
ACTA METALL. VOL 32, No 11, GREAT BRITAIN. 1984, p. 2031-2042,
- 24 M. ENOMOTO, C. L. WHITE AND H. I. AARONSON  
METALLURGICAL TRANSACTIONS A, VOL 19A, JULY 1988. p. 1807-1817

- 25 T. M. DEVINE and B. J. DRUMMOND  
CORROSION-NACE, VOL 37, No 2, FEB., 1981, p. 111.
- 26 S. DANYLUK, J. H. HONG and I WOLKE  
CORROSION, VOL 40, No 11, NOVEMBER 1984, p. 598 - 603
- 27 JOSE APRAIZ BARREIRO  
ACERO ESPECIALES  
EDIT. DOSSAT, 5ª EDICION, MADRID ESPAÑA, 1975, p 420-467
- 28 GEORGE F. VANDER VOORT  
THE METALLOGRAPHY OF STAINLESS STEEL  
J.O.M. MARCH, 1989, p. 6 - 8
- 29 PEKNER and BERNSTEIN  
HAND BOOK OF STAINLESS STEELS, Mc. GRAW-HILL, 1977, p. 4-15 - 4 -65
- 30 ING. ADRIAN INCHAURZA ZABALA  
ACEROS INOXIDABLES Y RESISTENTES AL CALOR  
EDIT. LIMUSA, 1981, p. 23-216
- 31 A. ZINGALES, G. QUARTARONE, AND G. MORETTI  
CORROSION-NACE, VOL. 41, No 3, MARCH 1985, p. 136-141
- 32 ALAN W. PENSE and ROBERT B. GORDON  
STRUCTURE AND PROPERTIES OF ENGINEERING MATERIALS, 1977, p. 337-355
- 33 J. T. N. ATKINSON and H. VAN DROFFELAR  
CORROSION AND ITS CONTROL  
AN OFFICIAL NACE PUBLICATION, 2da EDITION MARCH 1985, p. 173-190
- 34 E. W. COLLING and H. W. KING  
THE METAL SCIENCE OF STAINLESS STEEL  
THE METALLURGICAL SOCIETY OF A.I.M.E., 1979, p. iv-vii
- 35 JAN OLOF ANDERSON  
METALLURGICAL TRANSACTIONS A. VOL 19A, MARCH 1988, p. 627-632
- 36 J. B. LUMSDEN and P. J. STOCKER  
CORROSION-NACE, VOL 37, No 1, ENERO 1981, p. 60 - 62
- 37 A. H. ADVANI, D. G. ATTERDGE, L. E. MURR  
SCRIPTA METALLURGIA et MATERIALA, VOL 25, 1991, p. 461-465

- 38 MARS G. FONTANA AND NORBERT D. GREENE  
CORROSION ENGINEERING, Mc. GRAW-HILL, 1967, p. 14-115
- 39 R. PASCALI, A. BENVENUTI AND D. WENGER  
CORROSION-NACE, VOL 40, No 1, JANUARY 1984.
- 40 JOAN GENESCA Y JAVIER AVILA M.  
MAS ALLA DE LA HERRUMBRE.  
EDIT. FONDO DE CULTURA ECONOMICA, 1986, p. 9-85
- 41 ENRIQUE VILLAREAL DOMINGUEZ. Y SILVIA BELLO  
ELECTROQUIMICA PARTE I.  
EDIT. ANUIES, 1975
- 42 NACE  
CORROSION BASIC. An introduction.  
1984, p. 28-31
- 43 ULICK R. EVANS  
AN INTRODUCTION TO METALLIC CORROSION  
A.S.M., 1982
- 44 HERBERT H. UHLIG, R. WINSTON REVIE  
CORROSION AN CORROSION CONTROL  
3o ADICION, 1985, p. 1-44
- 45 BRIANT C. L., MULFORD R. A. and HALL E. L.  
CORROSION, VOL 38, 1982, p 468.
- 46 R.L. FULLMAN  
ACTA METALLURGICA, VOL 30, 1982, p 1407-1415
- 47 R. K. DAYAL and J. B. GNANAMOORTHY  
CORROSION, VOL 36, No 2, FEBRUARY 1980, p. 104 - 105
- 48 TEDMON C. S.  
J. ELECTROCHEMICAL SOC. VOL 118, 1979. p. 192
- 49 EDWUARD A. LORIA and HUGH S. ISAACS  
J.O.M. DECEMBER 1980. p 10-17.

- 50 S. DANYLUK, J. Y. PARCK  
SCRIPTA MET, VOL 16, 1982, p 769.
- 51 DEVINE T. M., BRIANT C. L. and DRUMMOND B. J.  
SCRIPTA MET. VOL 14, 1989, p 1175,
- 52 C. L. BRIANT and E. L. HALL  
CORROSION VOL 43, No 7, JULY 1987. p. 437 - 439
- 53 AZAR P. MAJIDI and MICHAEL A. STREICHER  
CORROSION, VOL 40, No 11, NOVEMBER 1984, p. 584 - 594
- 54 ANUAL BOOK OF A.S.T.M. STANDARDS  
SECCION 3, VOL. 03.02, 1989, p. 1-18
- 55 GEORGE VANDER VOORT  
METALLOGRAPHY PRINCIPLES AND PRACTICE  
Mc. GRAW-HILL, 1984
- 56 ERHART H. and GRABCKE H. J .  
SCRIPTA MET., VOL 15, 1981, p. 531
- 57 S. H. SHIM and Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA  
CORROSION VOL. 43, No 5, MAY 1987, p. 280 - 286
- 58 H. D. SOLOMON  
CORROSION VOL. 40, No 2, FEBRUARY, 1984, p. 51 - 59
- 59 E. A. LORIA  
CORROSION, VOL.40, No 12, DECEMBER, 1984, p 669-672
- 60 PCHUNG and S. SZKLARSKA-SMIALOWSKA  
CORROSION, VOL. 37, No 1, JANUARY 1981, p. 39-49
- 61 R. A. PERKINS, R. A. PADGERR Jr. and N. K. TUNALI  
METALLURGICAL TRANSACTIONS, VOL 4, NOVEMBER, 1973, p. 2535-2540