



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERIA**

**CARACTERIZACIÓN DE GRADO DE SENSIBILIZACIÓN DE ACERO  
INOXIDABLE AUSTENÍTICO AISI 316 A DEFORMACIONES PREVIAS.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO MECANICO**

**P R E S E N T A:**

**LUIS ALBERTO NURICUMBO VÁZQUEZ.**



**DIRECTOR DE TESIS:  
Ing. Jorge Luis Romero Hernández.**

**2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **Jurado Asignado:**

Presidente: M.C Ubaldo Eduardo Márquez Amador.

Secretario: Dr. José Javier Cervantes Cabello.

Vocal: Ing. Jorge Luis Romero Hernández.

1er. Suplente: Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos.

2do. Suplente: M.I Carlos Alberto González Rodríguez.

Ciudad Universitaria, México D.F.

## **TUTOR DE TESIS.**

Ing. Jorge Luis Romero Hernández.

---

Firma.



## Contenido.

1.	Estado del arte: .....	1
1.1	Introducción a los Aceros Austeníticos inoxidables. ....	1
1.2	Revelado de Microestructura.....	3
1.2.1	Ataque.....	3
1.3	Sensibilización. ....	4
1.4	Corrosión Intergranular. ....	6
1.5	Corrosión a Bajos Esfuerzos. ....	7
1.6	Métodos de desensibilización. ....	8
1.7	Métodos para determinar el grado de sensibilización en aceros austeníticos inoxidables. 9	
1.8	Ensayo electroquímico. ASTM G108 – Ensayo EPR (reactivación electroquímica potenciocinética). ....	12
1.8.1	Curvas de polarización. ....	13
1.8.2	EPR-DL – Ensayo de reactivación electroquímica de doble curva. ....	15
2.	Caracterización Acero AISI 316. ....	16
2.1	Propiedades mecánicas. ....	16
2.2	Composición Química. ....	17
2.3	Caracterización microscópica.....	20
3.	Objetivo y Método experimental.....	22
3.1	Objetivo.....	22
3.2	Descripción experimental. ....	22
3.3	Metodología para sensibilizar. ....	22
3.4	Material laminado (deformaciones previas) y sensibilizado.....	23
3.5	Ataque Químico de Acido Oxálico. ....	24
3.6	Desarrollo del ensayo electroquímico EPR – G108. ....	26
4.	Resultados y análisis.....	29
4.1	Curvas de polarización.....	29
4.1.1	Curva de polarización de muestra sin sensibilización, ni deformaciones. ....	30
4.1.2	Curvas de polarización para material sin deformaciones previas, sometido a diferentes periodos de sensibilización. ....	30
4.1.3	Curvas de polarización para el lote de muestras con deformaciones previas y sometidas a proceso de sensibilización por una hora.....	32



---

4.1.4	Curvas de polarización para el lote de muestras con deformaciones previas y sometidas a proceso de sensibilización por dos horas.....	34
4.1.5	Curvas de polarización para el lote de muestras con deformaciones previas y sometidas a proceso de sensibilización por cuatro horas. ....	37
4.1.6	Curvas de polarización para el lote de muestras con deformaciones previas y sometidas a proceso de sensibilización por ocho horas. ....	39
4.1.7	Comparativas de curvas de polarización.....	41
4.2	Espectroscopia de energía dispersiva (EDX). ....	48
4.3	Microestructuras observadas por medio de MEB.....	51
4.3.1	Microestructuras previas al tratamiento de sensibilización observadas por medio de MEB. 51	
4.3.2	Microestructuras de muestras con tratamiento de sensibilización observadas por medio de MEB.....	57
4.3.3	Microestructuras de muestras con deformaciones y tratamiento de sensibilización de una hora observadas por medio de MEB. ....	61
4.3.4	Microestructuras de muestras con deformaciones y tratamiento de sensibilización de dos horas observadas por medio de MEB. ....	66
4.3.5	Microestructuras de muestras con deformaciones y tratamiento de sensibilización de cuatro horas observadas por medio de MEB.....	71
4.3.6	Microestructuras de muestras con deformaciones y tratamiento de sensibilización de ocho horas observadas por medio de MEB. ....	76
5.	Conclusiones.....	82
6.	Referencias. ....	84



## **1. Estado del arte:**

### **1.1 Introducción a los Aceros Austeníticos inoxidables.**

Actualmente se le considera acero a una aleación cuyo contenido porcentual en peso de hierro es superior al de cualquier otro componente contenido en la aleación, y con un contenido de carbono que no supere el 2% [1]. El carbono como tal influye en las propiedades mecánicas del acero, como lo es su resistencia. Desafortunadamente esto también reduce la ductilidad del material [1].

Los primeros indicios de acero vienen desde las espadas de Damasco, en el siglo XII, las cuales contenían altísimos contenidos de carbono, descubierto por Jean Robert Breant [1]. Aun así estos primeros vestigios de acero resultaban ser el producto de un proceso empírico, cuyo elevado precio no justificaba una producción masiva.

Fue hasta la época de la revolución industrial que se desarrollaron métodos de manufactura adecuados para cubrir las altas demandas de acero, pues cabe destacar que antes de ese periodo, aunque ya se conocía el acero, era bastante caro, debido a la inexistencia de un método redituable para producirlo. Varias personas trabajaron con procesos de manufactura del acero al mismo tiempo, como lo fue Henry Bessemer, en Inglaterra, William Kelly en Estados Unidos, los hermanos Siemens en Alemania, y los hermanos Martin, en Francia [1]. Esto impulso una carrera sin precedentes de quien podría producir mayores cantidades de Acero.

Debido a las propiedades del acero, y a las técnicas de procesamiento tan variadas, fue que éste se convirtió en un material tan popular y fundamental que es al día de hoy. Sin embargo, como muchos materiales, éste se degrada al exponerlo a condiciones tan cotidianas como las atmosféricas, a esta degradación se le conoce como corrosión.

La corrosión se ha vuelto un problema tan serio, que en el caso del acero, el 25% de la producción anual mundial es víctima de algún mecanismo de corrosión [2]. Esta es inevitable y todo lo que se puede hacer al respecto es entorpecer los mecanismos que la provocan. Los métodos más comunes para proteger a los aceros de este fenómeno electroquímico es mediante los recubrimientos, ya sea químicos, electrolíticos, mecánicos, térmicos, etc. La protección catódica ofrece una alternativa para evitar el daño.

Químicamente, el de añadir algún elemento a la aleación Fe-C que reduzca los efectos de corrosión ha generado toda una gama de aceros denominados *Inoxidables*. Existen cuatro tipos de aceros inoxidables, primero los ferríticos y martensíticos, cuyo material aleante presente es el cromo en una proporción de entre el 11 y el 18%. Otros son los Dúplex, aleaciones de cromo y molibdeno, con estabilizadores de austenita como lo son el níquel y nitrógeno. Finalmente están los austeníticos que contienen entre un 16 a 27% de cromo y un 8 a 22% de níquel [2]. Dentro de estos cuatro, los que se reportan con mayor demanda y de los que existen una extensa gama de productos, son los austeníticos, los cuales se pueden clasificar de acuerdo a sus aplicaciones [3]:



- Industria química.
- Industria nuclear.
- Industria alimentaria.
- Transportes.
- Industria de la construcción.
- Accesorios domésticos y electrodomésticos.

A lo largo de este trabajo se hará referencia a los aceros austeníticos AISI304 y AISI316, donde el 304 es el que reporta mayor demanda de todos los austeníticos, ya que gracias a su bajo contenido de carbono (0.08%) previene la formación de carburos. Sin embargo, al añadirle molibdeno se obtiene el 316. La ventaja del 316 con el molibdeno es una alta resistencia a la corrosión y una marcada resistencia mecánica a altas temperaturas [4].

Elemento	Proporción (%peso)	Elemento	Proporción (% peso)
Carbono (C)	0.08	Carbono (C)	0.05
Manganeso (Mn)	2	Manganeso (Mn)	2
Silicio (si)	1	Silicio (Si)	0.8
Cromo (Cr)	18-20	Cromo (Cr)	18
Níquel (Ni)	8-10.5	Níquel (Ni)	13
		Molibdeno (Mo)	2.5
		Titanio (Ti)	0.05

Tabla 1. A la izquierda composición química del acero AISI 304, a la derecha composición del AISI 316

Los materiales aleantes que se añaden en el acero dan como resultado que el acero quede protegido ante medios oxidantes, ya que al ponerse este en contacto con el ambiente se forma una fina capa de óxido de cromo en la superficie del material, la cual queda adherida a la superficie expuesta. Esto quiere decir que si el material es dañado, por ejemplo debido a un rayado, la película de óxido de cromo se pierde, sin embargo esta se regenera al poco tiempo al estar nuevamente expuesto el cromo del material con el oxígeno de la atmósfera (ver figura 1), aunque cabe aclarar que dicha recuperación no es al 100%. Esto representa una enorme ventaja frente al método de protección más recurrente, que suele ser el emplear algún recubrimiento polimérico para aislar el material del ambiente (pinturas).

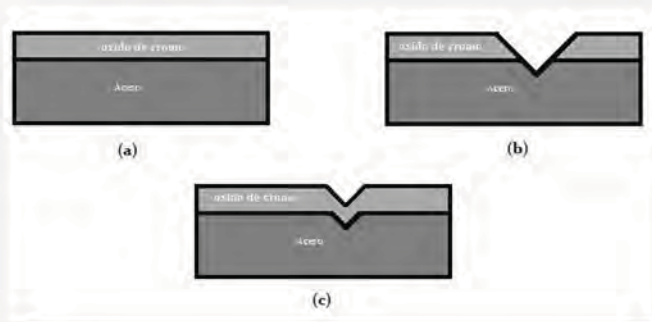


Figura 1. (a) El acero inoxidable austenítico al entrar en contacto con el ambiente empieza a formar una delgada capa de óxido de aluminio. (b) Si se realiza alguna hendidura la capa de óxido de aluminio se pierde. (c) Al poco tiempo, como el acero continua en contacto con el ambiente, se vuelve a formar la capa de óxido de aluminio, aunque no al 100 %.



## **1.2 Revelado de Microestructura.**

Al estudiar los materiales, algo que se vuelve importante, es el poder ver el ordenamiento de la microestructura. Es a través de ésta, que podemos por medio de la observación, estudiar el comportamiento de los materiales asociados a las sollicitaciones que son sometidos. Por ello es que se desarrolló la técnica metalográfica, con la cual se obtiene una porción de la pieza bajo estudio, con el supuesto de que esta representa, ya sea la totalidad del material o la parte de interés.

Como la microestructura está en escalas no perceptibles por el ojo humano, es que se ha vuelto necesarias herramientas como los microscopios, de estos los más importantes son los ópticos y los Microscopios electrónicos de Barrido (MEB). Pero antes de proceder a estos dispositivos, es necesario preparar la muestra. La cual es obtenida de un fragmento de maquinaria, tubería o pieza de interés, y el cual debe de ser sometido a los siguientes pasos.

- Obtención de la pieza representativa.
- Montaje.
- Desbaste y pulido.
- Ataque.
- Microscopía.

Los primeros tres puntos no vale la pena ser mencionados mayormente, puesto que están contenidos en normas o handbooks, como lo es *ASM Metals Handbook 9 - Metallography And Microstructure*. Además de que esta casi estandarizado para todos los materiales. Lo que en este caso interesa más, es el ataque realizado para revelar la microestructura de un acero inoxidable austenítico.

### **1.2.1 Ataque.**

El ataque, es por el cual se logra el revelado de la microestructura. De estos hay dos, los químicos y los electroquímicos. Dependiendo del material, es que existen una gran gama de ataques. Dado que la primicia de este trabajo radica en la de los aceros inoxidables austeníticos, solo se mencionaran los aplicables a estos.

Los ataques químicos consisten en exponer la muestra a una solución por un determinado tiempo. Es necesario saber que material es el que se está trabajando, para así saber cuál puede ser el más apropiado, así como el tiempo de exposición al mismo, pues dependiendo de la composición de este, es que será efectivo o no el ataque. Para el caso de los aceros inoxidables austeníticos, los ataques químicos son:

- **4g CuSO<sub>4</sub>, 20 ml HCl, 20 ml H<sub>2</sub>O**: Reactivo de mármol. Empleado para aceros austeníticos a temperatura ambiente. El tiempo de exposición es de 10 s. Revela la fase sigma.
- **3 partes de HCl, 2 partes de glicerol, 1 parte de HNO<sub>3</sub>**: Glyceregia. Muy usual en aceros inoxidables. Siempre debe ser empleada tras haber sido obtenida, pues si se almacena pierde su utilidad. Se tiene que usar con cuidado y en un lugar techado. El HNO<sub>3</sub> debe de ser añadido hasta el último. Ataca fases sigmas y carburos.





- **45ml de HCl, 15 ml de HNO<sub>3</sub>, 20 ml metanol:** Agua regia metalónica. Revela microestructura, fases sigma y contornos de ferrita. Es sumamente inestable.
- **15 ml de HCl, 5 ml HNO<sub>3</sub>, 100 ml H<sub>2</sub>O:** Agua regia diluida para aceros austeníticos. Revela microestructura austenítica, contornos de ferrita y fase sigma.

En los ataques electroquímicos, la solución química actúa como un electrolito. Por lo general, se emplea un circuito, donde existen un ánodo (+) y cátodo (-), conectados a una fuente de voltaje directo (dc). Ambos electrodos se encuentran sumergidos en el electrolito. Dependiendo de la naturaleza del ataque electroquímico, así como de lo que se desea observar, es que dependerá el voltaje, corriente y tiempo de exposición al que será sometida la muestra.

Entonces para los aceros inoxidable austeníticos, los ataques electroquímicos existentes son:

- **10g de ácido oxálico y 100 ml de H<sub>2</sub>O:** Electrolito más popular. A 6V dc revela carburos, después de 45 a 60 segundos, revela límites de grano. Fase sigma tras otros 6 segundos. A bajos voltajes (1-3V dc) disuelve carburos, ataca fuertemente la fase sigma y moderadamente la austenita. La ferrita no es atacada.
- **10ml de HCl y 90 ml de metanol:** A 1.5V dc, temperatura de 20°C ataca la fase sigma. Con 6V dc por 3 a 5 segundos revela la microestructura.
- **60 ml de HNO<sub>3</sub> y 40 ml de H<sub>2</sub>O:** revela los límites de grano de la austenita, en grados austeníticos. Cátodo de acero inoxidable a 1.1 V dc, 0.075-0.14 A/cm<sup>2</sup>, por 120 segundos. Con cátodo de platino a 0.4V dc, 0.055-0.066 A/cm<sup>2</sup> por 45 segundo. Revela austenita, límites de grano y precipitaciones martensíticas.
- **50g NaOH y 100 ml de H<sub>2</sub>O:** Entre 2-6V dc por 5 a 10 segundos revela la fase sigma y estructura austenítica.

Se debe de entender que para todos los casos donde se refiere a H<sub>2</sub>O (agua), quiere decir que se emplea agua destilada. Una vez ha sido efectuado el ataque al material, se puede observar mediante la técnica de microscopía que se adapte a lo que se desea ver. Todos estos ensayos para el revelado de la microestructura están contenidos en el *ASM Metals Handbook 9 - Metallography And Microstructure*.

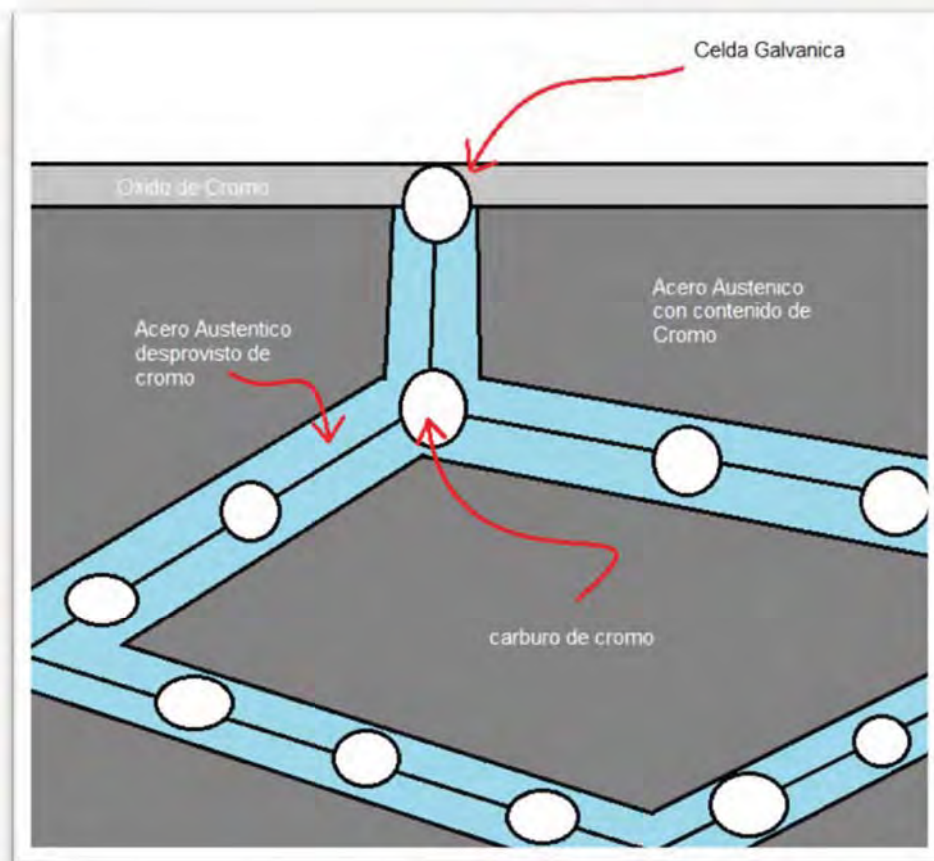
### **1.3 Sensibilización.**

Ahora bien, pese a que el añadir un material aleante, como el cromo, al acero incrementa su resistencia a la corrosión, lo cierto es que se pueden llegar a ver efectos corrosivos como resultado de ciertas condiciones en su aplicación, dando lugar a un fenómeno llamado sensibilización (o sensitización por la palabra en inglés sensitization).

Es importante entender lo que es el efecto de sensibilización para poder explicar el efecto corrosivo que ocurre en los aceros austeníticos, es decir la llamada corrosión intergranular [4].



La sensibilización es un fenómeno que deja al acero susceptible a sufrir corrosión. Se presenta cuando un acero inoxidable austenítico alcanza temperaturas de entre 400 y 850° C [5]. El punto de fusión de un acero depende de la cantidad de carbono contenida en él, así como de los diferentes materiales aleantes que lo componen. Por lo general este punto se haya por encima de los 1200°C, ya que el punto de fusión del hierro, componente principal del acero, es de 1500°C, es por ello que el rango en el cual se presenta la sensibilización, propiamente dicho no afecta al acero tal cual. Pero sí al cromo, ya que este se precipita en carburos de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ) sobre el límite de grano, dejando zonas empobrecidas de éste elemento, los granos, y por ende queda susceptible a efectos corrosivos. Esto por un lado provoca que se generen microceldas galvánicas de corrosión, por el otro, la existencia de zonas donde se da un empobrecimiento de cromo, por lo cual no se genera la capa de óxido de cromo a lo largo de todo el material como se muestra en la figura 2.



**Figura 2.** En esta imagen se muestra cómo es que los carburos de cromo se acumulan en los límites de grano. También se aprecia como un carburo de cromo en contacto con la capa de óxido de cromo forma una celda galvánica. Tanto en la zona desprovista como en la celda galvánica es donde puede existir corrosión intergranular.

Se sabe que en el fenómeno de la sensibilización influyen factores como la composición química, el grado previo de deformación, tamaño de grano, y el envejecimiento del material [6]. Entonces, si un acero austenítico es enfriado lentamente desde un rango de temperatura de 400 y 850°, ya



sea por tratamientos térmicos, soldaduras o ciclos de trabajo, es que ocurre una precipitación de carburos de cromo en los límites de grano, lo cual modifica, tanto la resistencia a la corrosión, como la resistencia mecánica de la aleación [4].

Las precipitaciones de carburos ricos en cromo se llevan a cabo si existe una baja solubilidad de carbono con el enfriamiento del acero. El gradiente de potencial químico Cr-C entre el interior del grano y su frontera, es el responsable de provocar la difusión de los átomos de carbono y cromo hacia el límite de grano, al pasar esto como ya se mencionó, queda el grano desprovisto de cromo.

Por ello se vuelve tan importante el determinar qué tan susceptible es un acero austenítico a este fenómeno, y a esto es a lo que se le denomina como Grado de Sensibilización (DOS por sus siglas en inglés: Degree Of Sensitization) [7]. Una forma de determinar esto es por medio del límite de grano. Siendo esta un método cualitativo, pero para obtener un valor más cuantitativo, es que se usan otros métodos que serán mencionados más adelante.

#### **1.4 Corrosión Intergranular.**

Una vez se dejó claro lo que es el efecto de sensibilización, el cual no debe de entenderse como corrosión en sí, si no como un mecanismo por el cual un acero queda propenso a éste fenómeno de degradación.

Uno de los mecanismos de corrosión aunado a la sensibilización de aceros inoxidable, es la llamada corrosión Intergranular bajo esfuerzo o IGSCC, que viene de las siglas en ingles Inter granular Stress Corrosion Cracking [5].

Este tipo de corrosión empezó a verse en los 60's y 70's en tuberías de reactores nucleares de tipo de ebullición (BWR), que estaban hechas de aceros inoxidable austeníticos del tipo 304 y 316 [8]. Estas fallas se ubicaban en las zonas que previamente habían sido afectadas por un proceso de soldado para unir las piezas, o sea que antes de que se pudiera ver corrosión intergranular el material fue sensibilizado. Otro caso donde se ha encontrado corrosión intergranular debido a que los aceros austeníticos empleados sufren efecto de Sensibilización, es en la industria petroquímica, ya que aquí el material suele estar en condiciones críticas de presión y temperatura, aunado a un contacto con soluciones corrosivas [9].

En cuanto al tamaño de grano se refiere, significa que entre mayor sea su tamaño, se puede llegar a tener mayor densidad de carburos de cromo en el límite de grano, por el otro lado, si se tiene un tamaño de grano pequeño, se pueden disminuir los efectos de la sensibilización [3].

Como la mayoría de los metales de ingeniería, los aceros austeníticos pueden ser sometidos a procesos de deformación plástica, ya sea en frío o en caliente. Sin embargo, al ser deformado en frío un acero austenítico, aumenta su energía potencial haciéndolo inestable y provocando una mayor tendencia a sufrir de corrosión intergranular. Cuando se dan estas deformaciones entonces el material puede llegar a sufrir transformaciones totales o parciales en su estructura, exponiéndolo al mecanismo de corrosión intergranular [3], es decir, cuando hay una deformación plástica que afecta las reacciones cinéticas y termodinámicas del material, la sensibilización del acero inoxidable se acelera como fue probado por Almanza y Murr, cuando el material fue deformado uniaxialmente arriba del 40% [7].



### **1.5 Corrosión a Bajos Esfuerzos.**

La corrosión a bajos esfuerzo es una de las formas más insidiosas de la corrosión, y desafortunadamente una de las más peligrosas, esto es debido a que las estructuras de los aceros inoxidables, u otras aleaciones susceptibles a este tipo de deterioro, fallan catastrófica y súbitamente, aun cuando el esfuerzo mecánico al que se encuentren sometidas sea mucho menor que su límite de fluencia, esto quiere decir que la falla se presenta a esfuerzos mecánicos por debajo del esfuerzo de diseño. Esto sin contar que en muchas ocasiones los componentes y/o estructuras soportan esfuerzos residuales provocados durante el proceso de fabricación, así como en los procesos alternos de manufactura.

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

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

Si se habla de medios agresivos en los cuales se presenta corrosión intergranular, los más frecuentes están en la industria alimenticia, en donde se fomenta el mecanismo de corrosión bajo esfuerzos en ambiente de iones cloro (Chloride Stress Corrosion Cracking) y el mecanismo de corrosión bajo esfuerzos en ambiente caustico (Caustic Stress Corrosion Cracking) [10].

Para la corrosión en ambiente de iones de cloro se requiere la presencia de tres factores:

- Iones de cloro presentes en el ambiente.
- Presencia de oxígeno disuelto en el ambiente.
- El metal debe estar sometido a esfuerzos.

Este tipo de corrosión puede ser prevenido si se logra mantener bajos niveles de oxígeno y cloro en el ambiente, además de usarse un acero de bajo contenido de carbono. Estas condiciones donde están presentes el oxígeno y el cloro disueltos en el ambiente, pueden ser producidas en un sistema auxiliar de agua, asociado a una instalación nuclear.

Del mecanismo de corrosión en un ambiente caustico, su mecanismo por el cual se produce la corrosión intergranular es similar al de la corrosión bajo esfuerzos en iones de cloro. Aquí el acero debe de ser expuesto a un ambiente caustico, o sea con un alto pH, al tiempo que es sometido a esfuerzos. Se sabe que en este caso se requeriría una carga de hasta una quinta parte del esfuerzo de cedencia del material con concentraciones de cloruro menores a las 50 ppm. Los datos disponibles indican que son requeridas concentraciones de sosa cáustica mayores a 10.000 ppm, y probablemente hasta 50.000 ppm, para inducir la falla.

Debido a las particularidades de la fenomenología de corrosión intergranular, el evaluar la susceptibilidad al ataque intercristalino por medio de las técnicas electroquímicas, es equivalente a evaluar el nivel y la extensión de la Sensibilización. Esto es de particular importancia ya que al determinar el grado de sensibilización de un acero, se le puede relacionar con su resistencia a la



corrosión bajo diversas condiciones de composición y ambiente de servicio, así como con su comportamiento mecánico.

### **1.6 Métodos de desensibilización.**

Dada la presencia del fenómeno de sensibilización es que se han realizado esfuerzos para prevenir que un acero austenítico inoxidable se vea afectado por el ya mencionado fenómeno, y para ello se han elaborado varios ensayos y trabajos sobre este tema.

La desensibilización tiene su origen en la cinética de difusión del cromo a altas temperaturas, el cual tiene como objeto el remover los carburos de cromo y hacer que regrese el cromo a las zonas donde se vio empobrecido el material. La sensibilización se lleva a cabo en un rango térmico donde los carburos formados por el cambio en la solubilidad del carbono en la austenita son termodinámicamente estables, temperaturas por abajo de 950°C. La difusión del cromo es lo suficientemente rápida, temperatura por arriba de 500°C, que permite el crecimiento de los precipitados en períodos relativamente cortos. Aun así, a temperaturas mayores de 850°C, la cinética de difusión del cromo se acelera considerablemente, provocando una mayor movilidad de átomos de cromo desde el interior de la matriz austenítica, y no solo desde las zonas adyacentes al límite de grano, por esto las regiones empobrecidas tienen la oportunidad de recuperar rápidamente su contenido en este metal [11-6], en otras palabras, la difusión del cromo es un fenómeno que depende del potencial químico cromo-carbono. Y la difusión también está en función de la temperatura.

Algo que vale la pena mencionar, es la combinación de difusiones:

- Difusión intergranular.
- Difusión desde la intercara del límite de grano hacia la matriz austenítica.

La más rápida es la que se encuentra a lo largo de las fronteras de grano que las del interior de los cristales, ya que la estructura comienza a tener más defectos, ubicados en los bordes de los granos. Esta difusión también resulta estar en función de la temperatura, siendo que cuando se incrementa dicho parámetro, la difusión intergranular también lo hace. Si el factor térmico acelera la difusión intergranular, entonces el soluto precipitado tiende a equilibrar los gradientes de potencial químico de cromo que existan, diseminándolos a través de los límites de grano y así alcanzar las zonas empobrecidas, de donde pasan de los límites hacia el interior de los cristales y así poder recuperar la concentración nominal del acero. Así, la recuperación del cromo en las zonas empobrecidas se deberá a la difusión desde la interfase hacia el grano, llamada retrodifusión o difusión a la inversa. Para 1949 se propuso que el flujo de soluto de la intercara podía describirse como una difusión desde la matriz hacia la intercara, y otra desde la misma intercara, pero hacia la matriz [12-18].

Uno de los métodos más interesantes con respecto a la desensibilización es el Límite de Grano Ingenieril (GBE por sus siglas en inglés: Grain Boundary Engineering) [13]. El GBE está basado en la desorientación entre granos adyacentes o el modelo de Sitios Comunes de Red (CLS- Coincidence Site Lattice), los límites de grano se pueden clasificar como límites de ángulo bajo y límites de ángulo alto, siendo estos últimos clasificados como especiales y al azar.



Muchos estudios del límite de grano han revelado que el fenómeno de límite de grano, como también el fenómeno de difusión, el de deslizamiento, precipitación y de corrosión, depende en gran medida de la estructura y caracterización del límite de grano [x, y]. Generalmente es aceptado que algunos límites de grano de baja energía se encuentran en los CLS, a diferencia de los límites de grano de aleatorios de alta energía, estos son muy resistentes a ser deteriorados. El concepto de diseño y control del límite de grano ha sido desarrollado y refinado como el límite de grano ingenieril.

El método de GBE es uno de los tratamientos termo-mecánicos que mejoran significativamente las propiedades de un material, sin alterar la composición de una aleación o añadir otros elementos. En la literatura se reporta que los límites de grano aleatorios en una red de aceros austeníticos, son completamente ininterrumpidos después de que es aplicado el proceso del GBE, es decir, cuando la proporción de CSL excede más allá del 80%. En estos materiales el método del GBE mejora la resistencia a la ruptura, y las propiedades corrosivas en el límite de grano. Esta técnica ya ha sido aplicada para materiales de alto desempeño en componentes de reactores nucleares [13].

### **1.7 Métodos para determinar el grado de sensibilización en aceros austeníticos inoxidables.**

Algo sin duda importante, cuando se habla de aceros austeníticos inoxidables sensibilizados, es cuantificar que tanto es susceptible a verse corroído este material. Es por esto mismo que se han diseñado diversas pruebas con las cuales se puede evaluar el material de una manera, tanto cuantitativa, como cualitativa.

Existe para estos fines varios experimentos, tanto normalizados como no normalizados. La norma más usual es la ASTM A262 [3], la cual consiste en seis experimentos, de los cuales, cuatro son cuantitativos por medio de gravimetría, y dos son cualitativos por medio de microscopía.

La gravimetría es cuando se determina la velocidad de corrosión de un material, en este caso acero, al someter las muestras a diferentes medios ácidos o neutros. Con esto a través del tiempo es que se va dando una pérdida de masa, la cual puede ser cuantificada.

A continuación se da un esbozo de los ensayos que componen la norma ASTM A262, denotando principalmente si son cualitativos o cuantitativos, donde se localiza el ataque, que se emplea para poder evaluar y donde, las ventajas y desventajas, así como sus limitantes.

- **ASTM A262A – Test Acido Oxálico – Ensayo Electroquímico:** Este primer ensayo es enteramente de índole cualitativo. El ataque localizado se da en los carburos, fosforo y compuestos de fosforo. Por medio de Microscopia se realiza un examen de límite de grano. La ventaja son que es rápido y simple, además de que no presenta susceptibilidad por fase sigma, esta fase será explicada más adelante con su debido detalle ya que es parte fundamental de la caracterización de un acero del tipo AISI 316. Sus limitantes son que solo sirve para aceptar y no para rechazar un material.
- **ASTMA262B – Ensayo Streicher – Ensayo Químico:** Aquí el ensayo es de tipo cuantitativo. El ataque localizado es sobre las zonas empobrecidas en cromo, carburos, fase  $\sigma$ , e impurezas. Por medio de la gravimetría es que se determina su nivel de Sensibilización.



Entre sus ventajas esta que se pueden ensayar muchas muestras en un recipiente. Su limitante es que el control de la cantidad de  $Fe_2(SO_4)_3$  en el electrolito, así como en cada gramo de metal perdido, se añaden 10g de  $Fe_2(SO_4)_3$ .

- **ASTM A262C – Ensayo Huey – Ensayo Químico:** Al igual que el A262B, este ensayo es de tipo cuantitativo. El ataque localizado es sobre las zonas empobrecidas de cromo, carburos, fase  $\sigma$ , fase de transición de Molibdeno, fosforo y sus compuestos, inclusiones. Por medio de la gravimetría se determina su nivel de sensibilización. Es bueno para determinar comportamiento en ácido nítrico, también existen dispositivos para ensayar muchas muestras. Desafortunadamente solo ataca zonas empobrecidas de cromo, así como el hecho de que se trata de un método demasiado severo, requiere demasiado tiempo y tampoco sirve para evaluar materiales estabilizados.
- **ASTM A262D – Ensayo Warren – Ensayo Químico:** Otro ensayo de tipo cuantitativo. El ataque localizado es en las zonas empobrecidas de cromo en aleaciones con molibdeno. Se evalúa el nivel Sensibilización por medio de gravimetría. Entre sus ventajas esta los cortos tiempos de duración del ensayo, su uso para materiales aleados con molibdeno y que no detecta fase  $\sigma$ .
- **ASTM A262E – Ensayo Strauss Modificado – Ensayo Químico:** Ensayo de tipo cualitativo. Ataque localizado en zonas empobrecidas de cromo. Se evalúa mediante la Microscopía. Sus ventajas son el ser un buen indicador para detectar sensibilidad por carburos y que requiere de poco tiempo. Entre sus limitantes está el que justamente al ser un ensayo cualitativo, los datos pueden ser subjetivos.
- **ASTM A262F – Ensayo Químico:** Ensayo de tipo cuantitativo. Ataque localizado en las zonas empobrecidas de cromo. Se evalúa mediante la gravimetría. Su ventaja es que es un buen indicador para detectar sensibilidad por carburos en un material fundido.

Aunque en la actualidad son más aceptados los ensayos contenidos en la norma ASTM A262, existen otros experimentos que han sido normalizados y que de igual forma sirven para determinar el grado de sensibilización de un acero austenítico inoxidable.

- **ASTM A708 – Ensayo Químico:** Ensayo de tipo cualitativo. Ataque localizado en zonas empobrecidas de cromo. Se evalúa mediante microscopia. Su ventaja es que puede emplearse en la industria nuclear, detecta solo casos de severa sensibilización. Entre sus desventajas están que es justamente un ensayo cualitativo, pero además de ello son poco representativos, por ello es que este ensayo quedo descontinuado desde 1989.
- **ASTM G108 – Ensayo EPR (reactivación electroquímica potenciocinética) – Ensayo electroquímico:** Ensayo de tipo cuantitativo. Ataque sobre zonas empobrecidas en cromo. Se evalúa mediante la determinación de potencial de activación, función del tamaño de grano y del área bajo la curva en zona de pico de reactivación bajo ciertos parámetros, pero el ataque debe de ser verificado bajo un microscopio. Sus ventajas son lo corto del tiempo que dura el ensayo, no es un método destructivo, se puede emplear in situ,



funciona bien para soldaduras y es adecuado para niveles bajos de sensibilización. Sus desventajas son la dificultad de cuantificar altos niveles de sensibilización.

De estos dos el que cabe destacar el ASTM G108, el cual consiste en establecer un potencial de corrosión, llamado  $E_{corr}$ , sobre la muestra a ensayar, inmersa en la solución de prueba. La muestra es polarizada con respecto a un electrodo llamado Calomel saturado. Así es como el material se lleva a un estado potenciodinámico por un tiempo determinado. Esto será explicado con mayor detalle más adelante. Después se procede a una segunda etapa, donde se lleva a cabo la reactivación, siendo la primera etapa la de activación, y es en esa parte donde se obtienen los picos de salida de corriente y con los cuales se genera una curva de polarización, con la cual ya se puede determinar si el material bajo estudio esta sensibilizado.

Con esto quedan establecidos los ensayo que están normalizados, sin embargo, estos no son los únicos que se han empleado para el estudio del grado de sensibilización, pues además hay ensayos no normalizados [3]. Precisamente por no ser normalizados es que no gozan de mucha validez en la mayoría de los casos, pero no deja de ser interesante el mencionarlos. Estos ensayos, al igual que los normalizados serán esbozados a grandes rasgos.

- **Ensayo Coriou – Ensayo Químico:** Ensayo de tipo cualitativo. Ataque localizado en fosforó y sus compuestos, fases de transición de silicio y molibdeno. Se evalúa por medio de Microscopía. Entre sus ventajas está el poder determinar influencia de impurezas.
- **Polarización anódica – Ensayo electroquímico:** Ensayo cualitativo. Se evalúa por medio de la comparación de curva con la del material no sensibilizado, cualquier cambio en la curva indica sensibilización además de evaluarse por medio de microscopía. Como ventajas tiene que es rápido y sencillo. Sus desventajas son el ser poco fiable a la hora de evaluar la corrosión intergranular, y de no existir un criterio de aceptación o rechazo.
- **Ensayo a potencial constante:  $E_{corr}$  - Ensayo electroquímico:** Es de tipo cualitativo y cuantitativo. Se evalúa por medio de la microscopía. Entre sus ventajas esta que se puede aplicar a todos los medios de ensayo y aleaciones, así como el obtener datos cualitativos y cuantitativos. Sus desventajas son que los resultados obtenidos no son necesariamente extrapolables a otros potenciales, no es del todo conocido por lo cual no está establecido como criterio de sensibilización, además de que es de larga duración.
- **Polarización constante de ataque, a potencial de 60 mV SCE – Ensayo electroquímico:** Ensayo de tipo cualitativo y cuantitativo. Se evalúa a través de microscopía. Sus ventajas son las mismas que las del ensayo a potencial constante. Desafortunadamente no es muy conocido y por ello es que no está establecido como criterio de sensibilización.
- **Ensayo de barrido electroquímico SRET – Ensayo electroquímico:** Es de tipo cuantitativo. Se evalúa mediante la detección de los cambios en su potencia sobre su superficie. Es un método rápido, localiza cuantifica y determina el grado de sensibilización de un material.

Con esto quedan de manifiesto varios de los ensayos, así como el observar los esfuerzos que se han dedicado para determinar el grado de sensibilización de un acero y así prevenir que un acero





inoxidable austenítico se vea afectado por la corrosión intergranular. Sin embargo de todos estos existe uno que vale la pena revisar con mayor profundidad, pese a que ya se explicó un poco.

### **1.8 Ensayo electroquímico. ASTM G108 – Ensayo EPR (reactivación electroquímica potenciocinética).**

El ensayo electroquímico de reactivación electroquímica potenciocinética, está contenido dentro de la norma ASTM G108, y se trata de un procedimiento de laboratorio normalizado, que tiene como objeto el determinar con bastante exactitud el grado de sensibilización de un material. Por medio de la reactivación electroquímica es que nos dan como resultado las curvas de polarización. Una de las principales bondades de este ensayo es que no es destructivo.

La normalización y por ende la reproducibilidad del ensayo EPR, es lo que lo hace uno de los experimentos más fidedignos a la hora de determinar el grado de sensibilización de un acero inoxidable austenítico. Por ello es que existe un proceso al cual deben de ser sometidas las muestras, además del montaje del dispositivo por el cual se obtienen las curvas de polarización.

El EPR mide la cantidad de carga asociada a la corrosión que está dispuesta en las zonas desprovistas de cromo, rodeadas de precipitaciones de carburos de cromo, y que se localizan en los límites de grano. Por lo tanto es conveniente revisar la microestructura de la aleación tras haber aplicado el ensayo EPR.

Otra de las ventajas del ensayo EPR es que se puede reproducir cuantas veces sea necesario sobre una misma muestra. Para que esto sea posible el acabado superficial, la temperatura y la cantidad de carga "Q" deben de ser controladas [5].

En cuanto al acabado superficial, se tiene registrado que los resultados son independientes de estos [5]. Ya que durante el barrido anódico, toda la superficie de la muestra se activa y disuelve a velocidad elevada. De esta forma se remueven las capas superficiales, logrando que la reactivación se efectúe en una superficie limpia.

Para cuando un material esta sensibilizado, la temperatura no es un factor importante. Pero si el material lo está, entonces empieza a presentarse un incremento entre los 25 y 40°C en lo que parece una relación lineal con una pendiente de 0.004/°C para cuando un material está fuertemente sensibilizado y de 0.001/°C para materiales medianamente sensibilizados [5].

Al electrolito de prueba se le puede añadir Tiocianato de Potasio (KSCN), como activador o despasivador selectivo del límite de grano. Su finalidad es la de aumentar la corriente de reactivación [5] (La composición y condiciones de uso del electrolito serán vistas en el capítulo 3)

Con este respecto al acabado superficial, se debe de tener cuidado de que no estén presentes inclusiones metálicas, las cuales si afectan los resultados. Por ello la norma insiste en la aplicación de pasta de diamante para el pulido final. Si el equipo esta adecuadamente calibrado no influye en los resultados [5].



### 1.8.1 Curvas de polarización.

Al ser este el ensayo de reactivación electroquímica de tipo cuantitativo, es posible entonces mediante las curvas de polarización, que se obtienen al finalizar el experimento, obtener un valor del grado de sensibilización de la muestra bajo estudio. Con esto es que se puede determinar si un material ha sido sensibilizado, y si el grado que alcanzo es crítico o no.

Estas curvas se trazan sobre un plano coordenado de  $E - \log(i)$  (Potencia - densidad de corriente). Para que esto quede de más claro, es que se tiene la siguiente imagen (figura 3), que muestra de manera general el cómo determinar si un acero fue sensibilizado o no.

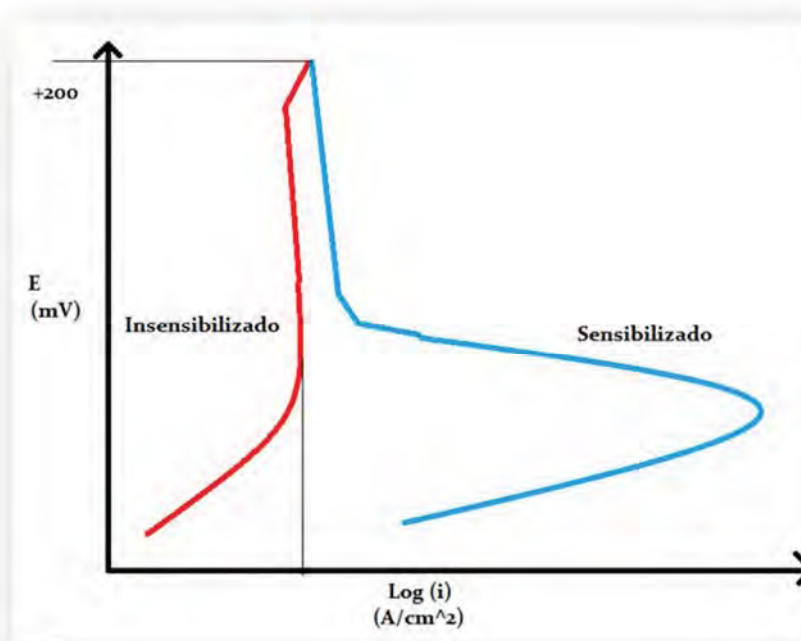
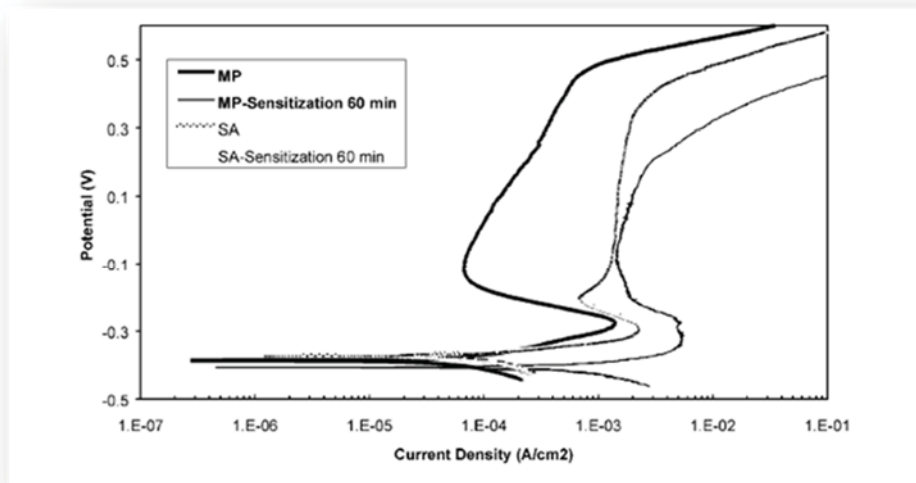


Figura 3. Grafica de polarización, que ejemplifica como luce una curva de un acero no sensibilizado y sensibilizado.

La forma de darse cuenta si el material esta sensibilizado o no, es si esta produce una curva con mayor densidad de corriente al momento de ser reactivado, y en el caso de que no esté, la curva obtenida será una curva con menor densidad de corriente. Estas curvas van desde una región pasiva, hasta la  $E_{corr}$ , o también llamado resto potencial.

A continuación, se muestran algunas graficas obtenidas en el estudio de los efectos de la corrosión previos a una deformación en frio, y los efectos de la Sensibilización debido a tratamiento térmico en ambiente de cloro [14].



**Figura 4.** Pruebas efectuadas a diferentes aceros tratados por un periodo de 60 minutos y una temperatura de 670 °C [14]. En estas el grado de sensibilización se denota en que las curvas de densidad de corriente tienen un pico hacia la derecha como se muestra en la figura 3.

Comparando la figura 4 con la figura 3, se puede observar que la figura 4 corresponde a lo que se espera para un acero sensibilizado. Aunque el estudio del cual se obtuvo esta imagen corresponde a la de un acero del tipo AISI 304. De todos modos, esto nos da una muy buena idea de cómo luce una curva de polarización obtenida tras la aplicación del ensayo EPR. Y que como ya se mencionó antes, es aplicable para todos los aceros derivados del AISI 304.

Como el ensayo involucra barrido potenciodinámicos, es con el generador de barrido que se logra estimular el sistema electrodo-electrolítico con una señal de tipo rampa de potencial.

El generador de barrido es conectado al potencióstato para que el mismo generador controle la señal potencial-corriente, conectado un a la computadora y su software especializado registrando los valores de potencial y corriente.

En términos simples lo que realiza el ensayo EPR es el establecer un potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , de la muestra a ensayar inmersa en la solución de prueba. La aleación es entonces polarizada potenciodinámicamente hasta un potencial de +300 mV con respecto al electrodo de Calomel saturado a una velocidad de 100 mV /min y se mantiene en este potencial durante 2 minutos.

Después de esto el material se lleva potenciodinámicamente, también a su potencial de circuito abierto,  $E_{corr}$ , a la misma velocidad constante de 100 mV/min. Esta segunda etapa: la reactivación propiamente dicha, junto con la primera etapa: la activación, en donde se registran picos de salida de corriente las cuales se pueden visualizar en la curva de polarización generada.

Lo contenido hasta este momento es lo que se le llama la técnica de EPR-SL o de una sola curva, sin embargo, existe una leve modificación de esta, llamada EPR-DL o de doble curva. Básicamente trabaja a las mismas condiciones que de lo que se ha venido exponiendo hasta ahora, solo que en lugar de solo tener una curva de reactivación, también tiene una curva de reactivación.



### 1.8.2 EPR-DL – Ensayo de reactivación electroquímica de doble curva.

Básicamente el ensayo EPR-DL consiste en una polarización cíclica, donde el escaneo principal es seguido con un escaneo en reversa, o sea, primeramente el material es activado y posteriormente reactivado.

Por lo tanto, en lugar de tener solo un valor de densidad de corriente, se tienen dos, ya que en esta técnica se obtienen dos picos uno al que se le llama la ( $i_a$ ) (densidad de corriente de activación) y la otra es la  $i_r$  (densidad de corriente de reactivación). El cociente de estos dos ( $i_a/i_r$ ), es el valor que se toma para determinar el grado de sensibilización de un acero inoxidable austenítico. La siguiente figura ilustra un poco lo que es un ensayo EPR-DL [20].

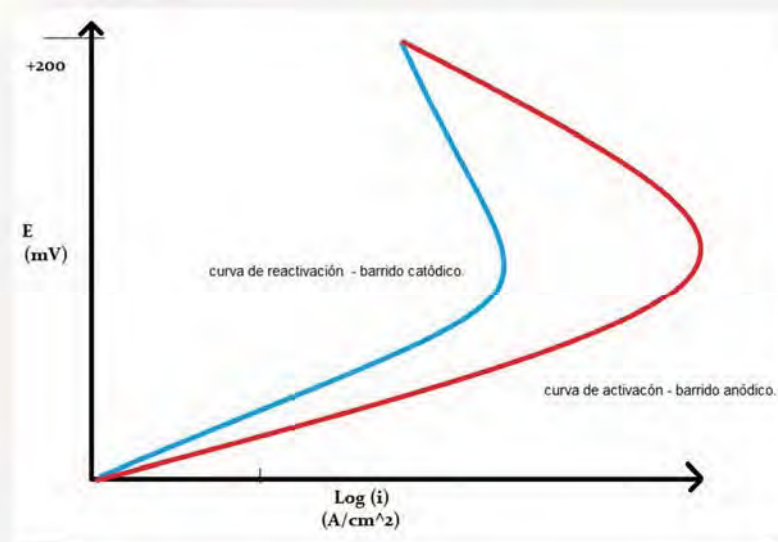


Figura 5: Gráfica de EPR-DL donde se indican las curvas de activación y reactivación.

Algo que cabe mencionar es que la magnitud de  $i_a$  es virtualmente independiente del grado de sensibilización, puesto que la polarización anódica toda la superficie de la muestra se activa y disuelve a una misma velocidad. Mientras que la  $i_r$  varía significativamente con la sensibilización del material. Ya que la disolución es preferente en las zonas empobrecidas de cromo.

En la actualidad se ha vuelto más común el uso del EPR-DL que el EPR-SL. Y la metodología empleada será abordada en el capítulo 3.



## 2. Caracterización Acero AISI 316.

Antes de proceder a describir la metodología experimental y el objetivo pretendido por este trabajo, conviene primero conocer el material que será sometido a estudio.

El acero AISI 316, corresponde a la familia de los aceros inoxidable austeníticos, el cual proviene del acero AISI 304. Este último es el más empleado de los aceros inoxidable austeníticos, y por ende el que mayor estudio ha tenido, es por ello que se seleccionó el acero AISI 316 como objeto de estudio, ya que se puede usar en las mismas aplicaciones que el AISI 304 [4].

Precisamente porque este será el material con el cual se estará trabajando, es necesario dar un repaso de las características y propiedades asociadas a este material con respecto al fenómeno de sensibilización que se quiere analizar.

### 2.1 Propiedades mecánicas.

Los aceros inoxidable austeníticos presentan una estructura cristalina llamada austenita, que corresponde a la de cubica centrada en las caras FCC (Figura 6)[15].

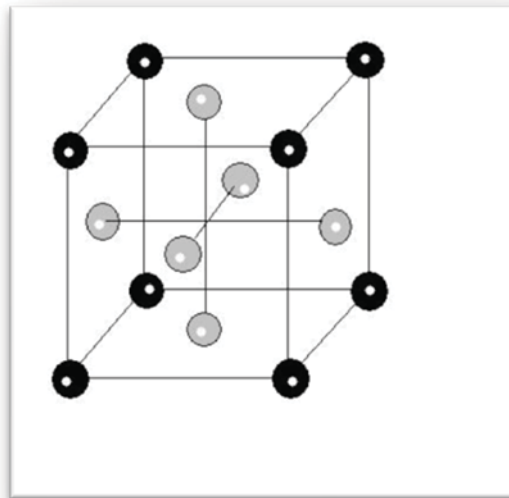


Figura 6. (FCC) Estructura cristalina del acero austenítico inoxidable

El acero AISI 316, como ya se mencionó, deriva del AISI 304 cuyo bajo contenido de carbono (0.08%) previene la formación de carburos. La diferencia principal entre estos materiales, es la presencia del molibdeno. El cual modifica las propiedades mecánicas del material, como el de dar una alta resistencia a la corrosión y una marcada resistencia mecánica a altas temperaturas [4].



A continuación para dar mejor idea de las propiedades mecánicas del acero AISI 316, es que se muestra la siguiente tabla.

Propiedad (A 20°C)	Valor	Unidades
Densidad	7.95	$\frac{Kg}{dm^3}$
Módulo de Elasticidad	193,000	$\frac{N}{mm^2}$
Calor Especifico a 20°C	500	$\frac{J}{Kg^{\circ}K}$
Conductividad Térmica. A 100°C A 500°C	16 21	$\frac{W}{m^{\circ}K}$
Coeficiente Medio de Expansión Térmica. 0/100°C 0/300°C 0/500°C 0/700°C	16.05 16.20 17.46 18.54	$\frac{\times 10^6}{^{\circ}C}$
Intervalo de fusión.	1371/1398	°C
Dureza Brinell	Recocido 130/185	HB
Dureza Rockwell	Recocido 70/85	HRB
Resistencia a la tracción	540/690	$\frac{N}{mm^2}$
Límite elástico	205/410	$\frac{N}{mm^2}$
Resistencia al impacto	160	$\frac{J}{cm^2}$

Tabla 2. Propiedades mecánicas del acero AISI 316 [15].

## 2.2 Composición Química.

Un acero inoxidable austenítico, tiene como principal material aleante el cromo, este es el principal responsable de proteger al material de la oxidación. Sin embargo, dentro de este existen varios otros materiales aleantes, como lo son el Manganeso, Silicio, Cromo, Níquel, Titanio, Molibdeno y algunas otras impurezas que normalmente se presentan en el proceso de manufactura de un acero.

La tabla 3 muestra las proporciones presentes de los elementos aleantes en un acero AISI316.



Elemento	Proporción (% peso)
Carbono (C)	0.05
Manganeso (Mn)	2.00
Silicio (Si)	0.8
Cromo (Cr)	18
Níquel (Ni)	13
Molibdeno (Mo)	2.5
Titanio (Ti)	0.05
Nitrógeno (N)	0.05

Tabla 3. Tabla de los elementos aleantes contenidos en un acero AISI 316. Datos tomados de ASM Metals Handbook.

El carbono al estar presente en la estructura de manera intersticial, es que le provee una mayor dureza con respecto al Hierro puro. En este tipo de aceros, los materiales aleantes más importantes son el cromo, el níquel y el molibdeno [15].

El cromo como principal aleante, es responsable de la formación de Ferrita y carburos, así como de la resistencia contra la corrosión, por medio de la película de óxido de cromo que ya fue explicada. Este elemento no presenta un aporte significativo en la resistencia a altas temperaturas y a al creep [15]. El efecto creep o de fluencia, es cuando un metal o aleación está bajo una carga o esfuerzo constante, por lo cual puede sufrir una deformación plástica progresiva después de un tiempo [16].

El Níquel es el formador de la austenita. Mejora la resistencia a la corrosión, principalmente contra líquidos no oxidantes. La tenacidad y ductilidad son mejoradas. Ayuda a reducir la conductividad térmica, y aumenta la resistencia eléctrica. Aumenta su soldabilidad. Mejora las propiedades mecánicas [15].

El Molibdeno, así como el cromo, es un formador de Ferrita y carburos. Ayuda a mejorar la resistencia a altas temperaturas y al creep. Mejora la resistencia general a la corrosión por medio de picaduras en cualquier medio [15].

El Carbono presente en esta aleación es considerado de bajo contenido. Esto tiene el propósito de prevenir la aparición de carburos [17].

Dada la existencia de Hierro y Cromo en un acero del tipo AISI 316, es importante referirse a lo descubierto en las aleaciones Hierro-Cromo, en el año 1907. Tal descubrimiento fue la presencia de la fase sigma ( $\sigma$ ) que ya se venía mencionando, la cual es común en este tipo de aleaciones, y pudo ser determinada al observar un paro térmico a la hora de enfriarse el material. Esto solo se pudo asociar a una fase intermetálica presente en el acero, o sea la fase sigma ( $\sigma$ ). Pero no fue sino hasta los años 1927 y 1931 que por medio de la difracción de rayos X se pudo comprobar su existencia. [17]

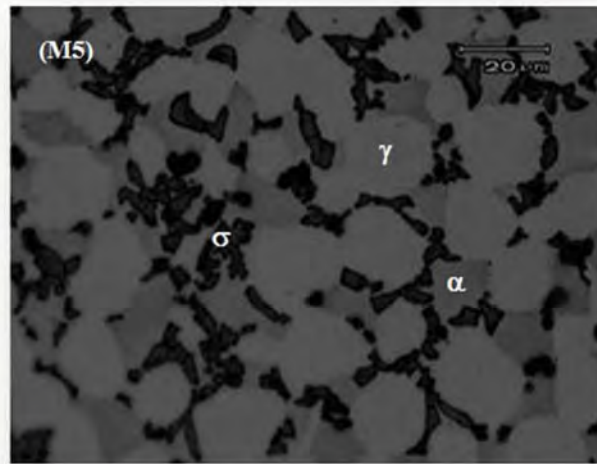


Figura 7. Microestructura de una muestra sobre un estudio de la caracterización de acero dúplex 2205 durante una disolución de fase sigma. La relevancia de esta imagen está en el poder visualizar la fase sigma en una microestructura [18]

Por lo general una fase Sigma, se presenta cuando existe cromo con contenidos de 25 a 42 % y de 48 a 65 % de Hierro, en un rango de temperaturas de entre 600 y 900 °C [14]. Aunque esto es más en estructuras ferríticas, entonces por decir, si se tiene una proporción de cromo entre 42 a 48 %, toda la estructura ferrítica puede convertirse en fase sigma. [19]

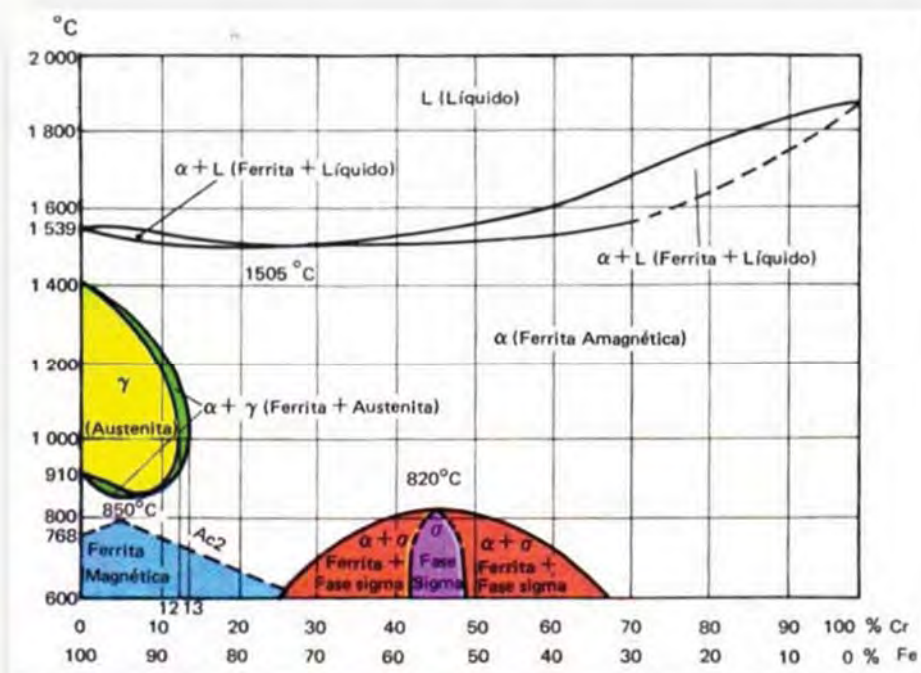


Figura 8. Diagrama Hierro – Cromo [19]





Ahora bien, la fase sigma ( $\sigma$ ), tiene una estructura cristalina tetragonal con 30 átomos por celda. Por otro lado entonces en una aleación Hierro-Cromo (figura 8), la dureza es de entre 35 a 45 HRC. A temperatura ambiente es no magnético, y los efectos que vuelven frágil al material son más evidentes, de hecho ante indentaciones es que la fase sigma tiende a fracturarse. El molibdeno, aparte de ayudar a prevenir la corrosión en el material, como ya se mencionó antes, igualmente ayuda a la formación de la fase sigma ( $\sigma$ ).

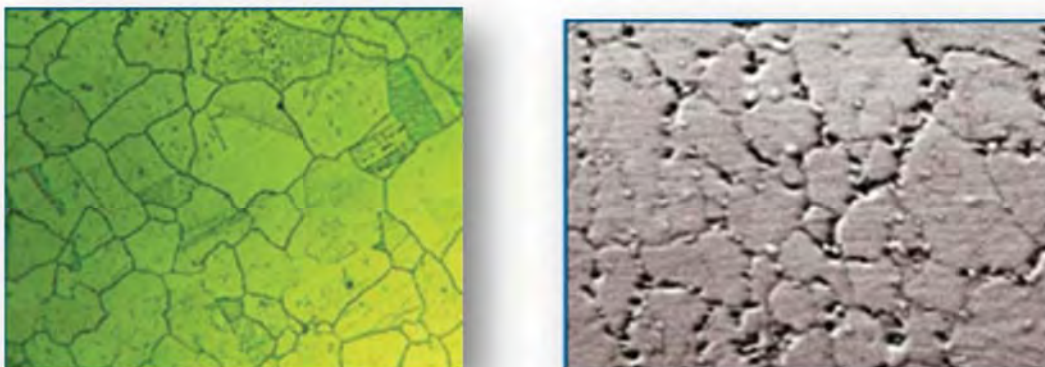
Al incrementarse la cantidad de Cromo, poner cantidades de Níquel y Manganeso, tienen una influencia en la formación de la ya mencionada fase. Pero si son grandes cantidades de estos dos materiales ya mencionados, entonces dado que hablamos de un acero austenítico, estabiliza la austenita y retarda la formación de la fase sigma ( $\sigma$ ), a los elementos que favorecen la formación de Austenita, se les llama gammagenos, y resulta entonces obvio que el Níquel y Manganeso pueden actuar como tales [15]. El carbono también ayuda a evitar la formación de la fase sigma [17], ya que en su lugar se forman carburos de cromo, cosa que no es tan bueno dado que beneficia el efecto de la Sensibilización.

El titanio ayuda para estabilizar la estructura del acero AISI 316 [17].

### **2.3 Caracterización microscópica.**

Existen algunos estudios ya hechos para cada uno de estos casos, pero en general han sido aplicados a aceros AISI 304, o la información es dispersa. Sin embargo a continuación se ilustrara algunos casos obtenidos de estos estudios, que podrán servir como base para nuestra comparativa final.

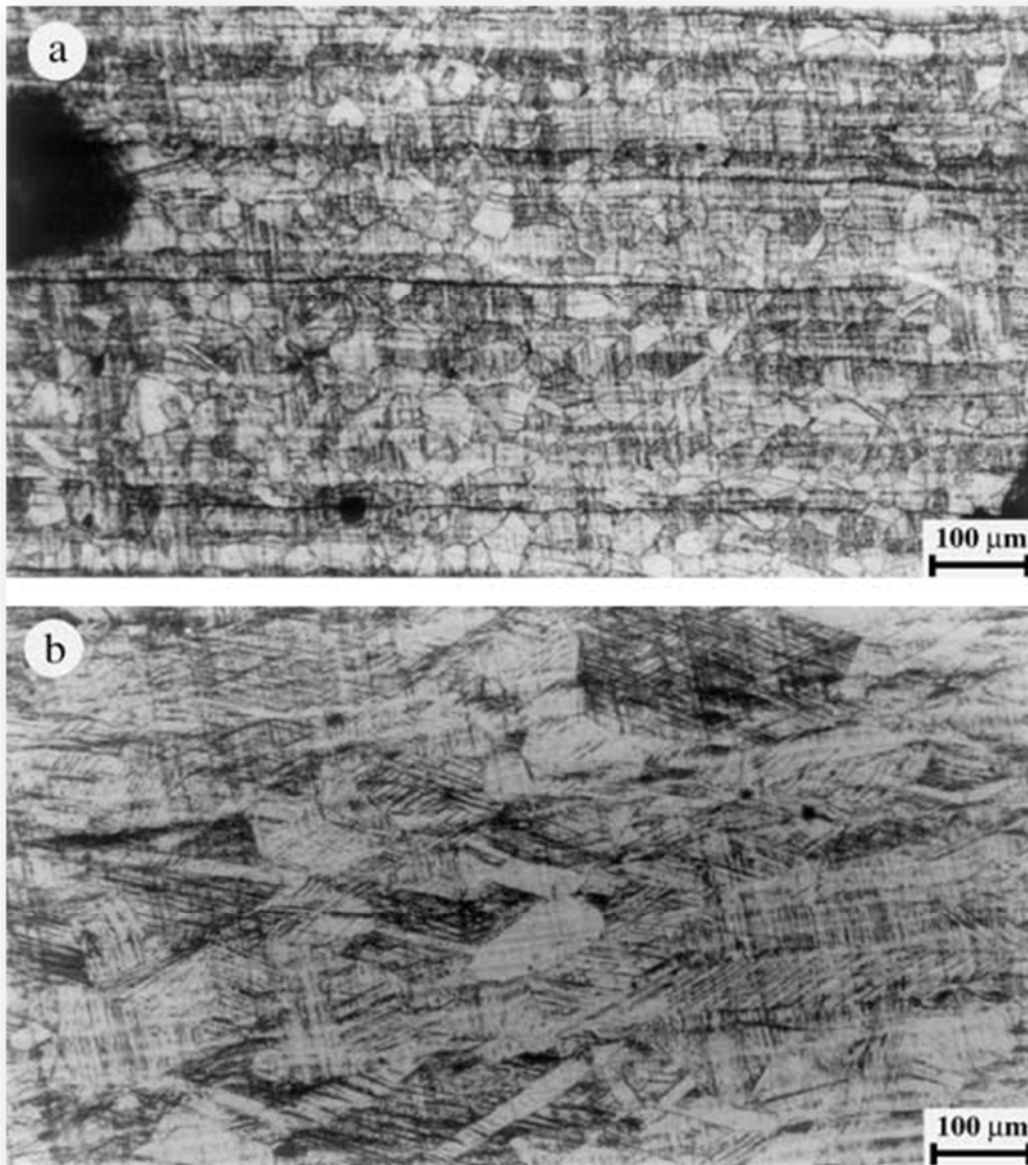
En la siguiente imagen (figura 9) se muestra como luce un acero inoxidable austenítico, antes y después de ser sensibilizado. Cabe destacar que la imagen donde el acero fue sensibilizado ya existe la presencia de corrosión intergranular.



**Figura 9.** A la derecha un acero que ha sufrido sensibilización, de hecho ya está corroído, y a la izquierda imagen de como luce un acero austenítico inoxidable sin ser sensitizado. Imágenes obtenidas del Handbook de aceros inoxidables de Indura.



Como se trabajó con deformaciones previas, lo cual ha sido largamente estudiado en aceros AISI 304, entonces es que se pudo tener acceso a algunas imágenes obtenidas de artículos, los cuales nos dan una idea de cómo el efecto de sensibilización afecta al material (figura 10)[15]. En este caso lo que se estudió fueron los efectos de la corrosión previos a una deformación en frío y los efectos de la Sensibilización debido a tratamiento térmico con corrosión en ambiente de cloro.



**Figura 10.** En estas imágenes se observa como luce un acero de tipo 304 después de una polarización pontencio dinamica (a) deformado 10%, y que sufrió sensibilización tras 60 minutos a una temperatura de 675°C y (b) el material con deformación del 50% y sensibilizado tras 60 minutos a 675°C.



### **3. Objetivo y Método experimental.**

#### **3.1 Objetivo.**

El objetivo de este trabajo es el caracterizar electroquímicamente, y analizar en qué medida el material de estudio puede llegar a ser corroído, acorde a diferentes deformaciones y exposiciones a efecto de sensibilización. Dicho material será un acero inoxidable austenítico AISI 316, ya que es uno de los más usados.

#### **3.2 Descripción experimental.**

Para poder alcanzar el objetivo planteado es que se armó el siguiente método experimental, basado en normas ya existentes.

El material trabajado es el de una barra de media pulgada de diámetro y un metro de longitud. De esta se obtuvieron las muestras necesarias para este trabajo.

Las muestras obtenidas fueron cortes principalmente transversales:

- Material obtenido de proveedor.
- Material obtenido de proveedor, que posteriormente fue sensibilizado.
- Material laminado (Deformaciones previas) y sensibilizado.

Todas las muestras obtenidas, fueran tratadas o no, se les sometió a lo siguiente para determinar su grado de sensibilización.

- Ataque electroquímico con ácido Oxálico, para revelado de la microestructura.
- Ensayo de reactivación electroquímica potenciocinética de doble curva(EPR-DL).
- Espectroscopia de energía dispersiva (EDX) y microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Algunas de las muestras, como ya se indicó fueron sensibilizadas, y para ello se propuso una metodología que provocara este fenómeno en el material de manera intencional. El MEB fue empleado para observar los cambios en la microestructura antes y después del proceso de sensibilizado, donde a partir de lo sugerido, en algunas muestras se apreciaran los carburos que se está buscando, y dependiendo de la severidad del tratamiento al cual sean sometidas las piezas, es que podrían llegar a notarse algo de corrosión intergranular.

#### **3.3 Metodología para sensibilizar.**

Primeramente se obtuvieron 4 muestras del material, de las cuales se obtuvieron cortes transversales. Los cortes fueron realizados por medio de una sierra de disco aplicando refrigerante. Pese a que estaba activo el refrigerante, se usó una velocidad moderada para el corte.



Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico con el fin de sensibilizar el material. La temperatura elegida fue la del promedio del rango donde se conoce que se da el efecto de la sensibilización (rango mencionado en el apartado 1.3), o sea 625°C. La tabla 4 muestra con detalle el tratamiento al cual fueron sometidas las muestras.

Nombre de La muestra.	Tiempo. [hr]	Temple.	Temperatura de sensibilizado. [°C]
316-cs1	1	Agua.	625
316-cs2	2	Agua.	625
316-cs4	4	Agua.	625
316-cs8	8	Agua.	625

Tabla 4: Descripción del tratamiento térmico de sensibilización.

Los tratamientos térmicos fueron efectuados en un horno eléctrico. Las muestras fueron encapsuladas con una capa de cemento refractario, con la finalidad de mantener las muestras en una atmósfera inerte, y así evitar que las muestras sufrieran corrosión química [4].

Las muestras laminadas fueron sometidas a la misma metodología, con la variante de que se trataba de 4 diferentes lotes que fueron sometidos a los periodos propuestos. En total se contó con un total de 24 muestras sensibilizadas.

### 3.4 Material laminado (deformaciones previas) y sensibilizado.

Las muestras fueron cortadas con sierra disco, empleando el refrigerante y a velocidad moderada. Posteriormente las muestras se laminaron en diferentes porcentajes, desde el 10%, hasta el 50%. Esto con la finalidad de tener las deformaciones previas solicitadas. Debido a la naturaleza del material y de la misma laminadora es que las deformaciones fueron efectuándose de 5% en cada paso, hasta que se alcanzaba la deformación deseada. Por lo tanto las deformaciones fueron efectuadas acorde con las siguientes tablas.

Muestra	Dimensión original Pulgadas/milímetros	Dimensión tras deformación Pulgadas/milímetros	% Deformación
316LyS1h-10	0.232/5.893	0.208/5.283	10
316LyS1h-20	0.23/5.842	0.182/4.623	20
316LyS1h-30	0.29/7.366	0.200/5.080	30
316LyS1h-40	0.262/6.655	0.157/3.988	40
316LyS1h-50	0.228/5.791	0.114/2.896	50

Tabla 5: Tabla donde se muestran las dimensiones iniciales y finales de las muestras deformadas, que fueron sometidas a tratamiento térmico de una hora.



Muestra	Dimensión original Pulgadas/milímetros	Dimensión tras deformación Pulgadas/milímetros	% Deformación
<b>316LyS2h-10</b>	0.212/5.385	0.191/4.851	10
<b>316LyS2h-20</b>	0.207/5.258	0.167/4.241	20
<b>316LyS2h-30</b>	0.27/6.858	0.186/4.724	30
<b>316LyS2h-40</b>	0.225/5.715	0.137/3.48	40
<b>316LyS2h-50</b>	0.210/5.334	0.105/2.667	50

Tabla 6: Tabla donde se muestran las dimensiones iniciales y finales de las muestras deformadas, que fueron sometidas a tratamiento térmico de dos horas.

Muestra	Dimensión original Pulgadas/milímetros	Dimensión tras deformación Pulgadas/milímetros	% Deformación
<b>316LyS4h-10</b>	0.220/5.588	0.198/5.029	10
<b>316LyS4h-20</b>	0.215/5.461	0.171/4.343	20
<b>316LyS4h-30</b>	0.263/6.68	0.185/4.699	30
<b>316LyS4h-40</b>	0.225/5.715	0.137/3.48	40
<b>316LyS4h-50</b>	0.236/5.994	0.116/2.946	50

Tabla 7: Tabla donde se muestran las dimensiones iniciales y finales de las muestras deformadas, que fueron sometidas a tratamiento térmico de cuatro horas.

Muestra	Dimensión original Pulgadas/milímetros	Dimensión tras deformación Pulgadas/milímetros	% Deformación
<b>316LyS8h-10</b>	0.186/4.724	0.166/4.216	10
<b>316LyS8h-20</b>	0.235/5.969	0.187/4.75	20
<b>316LyS8h-30</b>	0.25/6.35	0.172/4.369	30
<b>316LyS8h-40</b>	0.275/6.985	0.163/4.14	40
<b>316LyS8h-50</b>	0.275/6.985	0.138/3.505	50

Tabla 8: Tabla donde se muestran las dimensiones iniciales y finales de las muestras deformadas, que fueron sometidas a tratamiento térmico de ocho horas.

Posteriormente todas estas muestras fueron sometidas a al tratamiento térmico de sensibilizado. Poniendo cada lote por periodos de 1, 2, 4 y 8 horas.

### 3.5 Ataque Químico de Acido Oxálico.

Todas las muestras, en diferentes etapas de la experimentación fueron expuestas a este ataque químico para el revelado de la microestructura. De hecho el mismo ataque de ácido Oxálico para revelar la microestructura está contenido en la norma ASTM A262A.

El electrolito empleado fue preparado con 200 ml de agua destilada y 20g de ácido oxálico. El cátodo empleado fue un tubo de acero inoxidable. Dentro del ensayo las muestras actuaron como ánodos, los cuales estaban sumergidos en el electrolito en interior del cátodo. Tanto el ánodo como el cátodo estaban conectados a una fuente de voltaje directo, siendo el (+) para el primero y el (-) para el segundo (Figura 11). El voltaje manejado para revelar la microestructura fue de 3.5V dc y 0.6A por un periodo de un minuto.

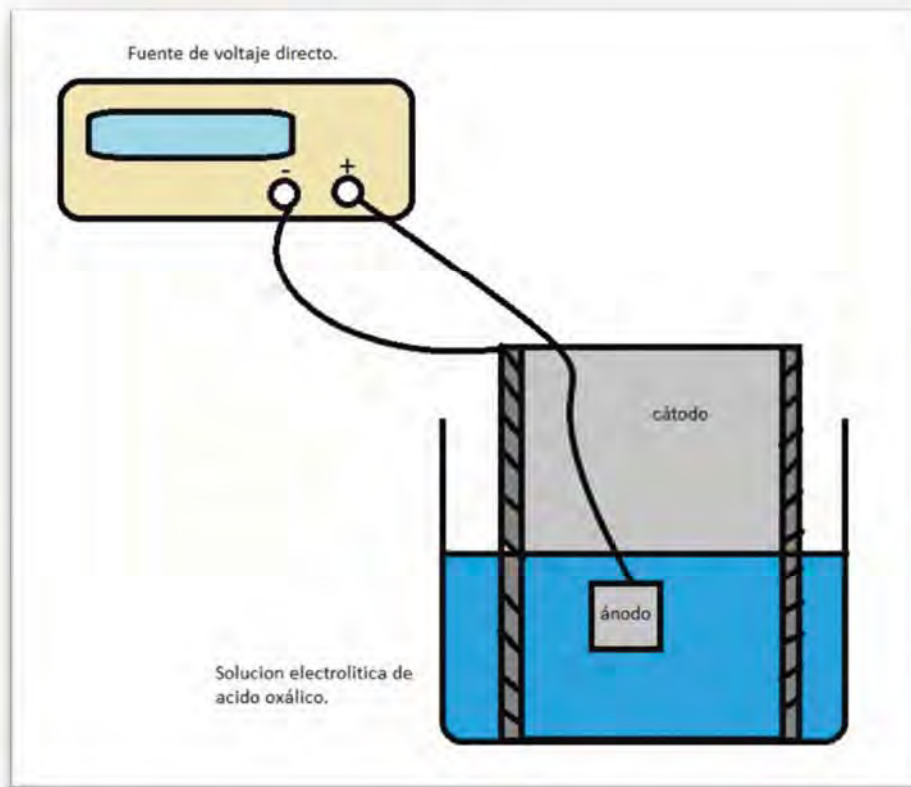


Figura 11: Esquema del circuito empleado en el ataque electroquímico.



Figura 12: Fotografía de dispositivo ensamblado.



En algunos casos se improvisó un caimán que pudiera sujetar la muestra sumergida en el electrolito.

Como la primicia de este ensayo es la de revelar la microestructura, y que permita de esa forma ver como ésta cambia en las diferentes muestras. Por ello es que el ensayo es aplicado antes y después de haber sido sensibilizadas las muestras, con lo cual se podrá apreciar mejor la acumulación de carburos en el límite de grano usando Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

### 3.6 Desarrollo del ensayo electroquímico EPR – G108.

El ensayo de EPR con el cual se determinó el grado de sensibilización de las muestras, se trabajó bajo los siguientes parámetros.

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

Tabla 9. Parámetros para la aplicación de ensayo EPR.

La proporción de elementos en el material fue acorde al mostrado en la tabla 3.

Eso es lo que respecta a las muestras. Ahora el montaje del sistema empleado en el ensayo requiere de los siguientes elementos.

- Generador de barrido.
- Electrodo de referencia (Calomel Saturado).
- Electrodo auxiliar (grafito).
- Celda de acrílico con 3 orificios, dos para los electrodos y uno para la muestra.

El aparato de pruebas EPR, consiste de un instrumento electrónico y una celda de pruebas. Estos pueden venir por separado, pero el aparato ya mencionado en este caso, ambos quedan integrados y los resultados son graficados por medio de una computadora y su software especializado. Por lo tanto el ensamble del equipo queda como se muestra en la figura 13.



## Objetivo y Método experimental.

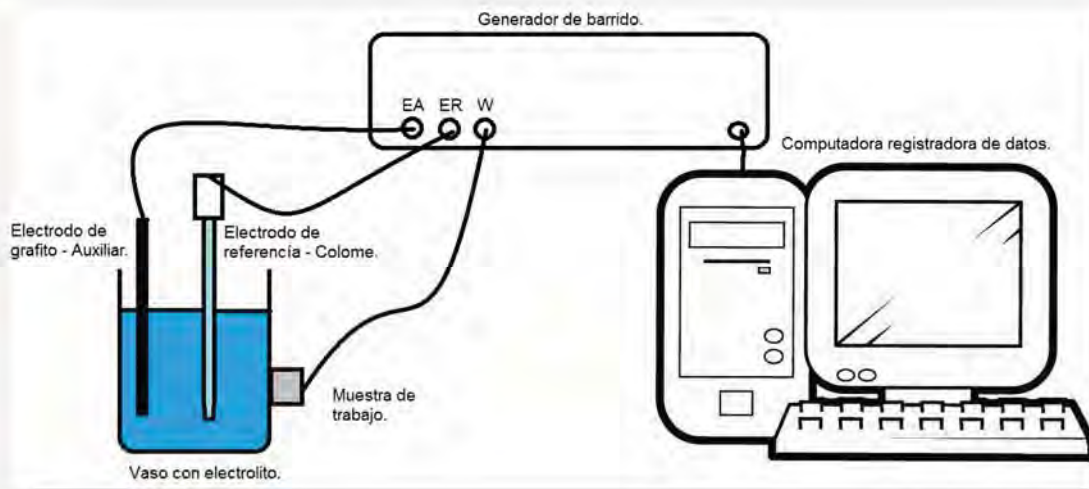


Figura 13. Imagen del montaje del generador de barrido como se muestra en la norma G108.

El electrolito preparado, como se mostró en la tabla 9, se recomienda se use en las primeras 24 horas posteriores a su preparación antes de que se degrade y pierda su utilidad. O en su defecto, deberá de estar dentro de un recipiente perfectamente sellado, esto para prevenir que se degrade el electrolito. Aun así se hace hincapié en que no se abuse en el periodo de tiempo de almacenaje, y que de preferencia sea usada recién preparada.

En la computadora, con el software es programado el ensayo bajo los parámetros observados en la siguiente figura.

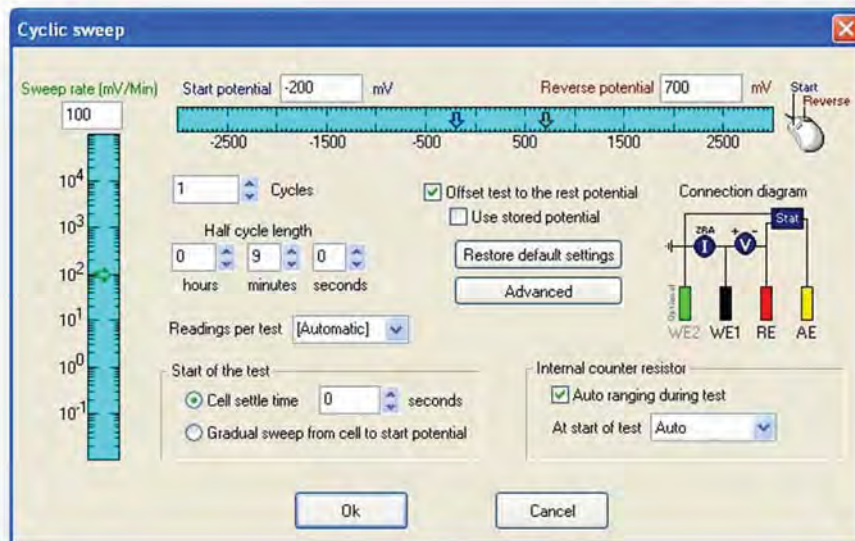


Figura 14. Parámetros del ensayo EPR en el software del generador de barrido.





### **Objetivo y Método experimental.**



Lo que se interpreta de la figura, es que el potencial de inicio es de +200 mV, y el potencial de reversa es de 700mV, que es donde se inicia propiamente la reactivación del material. La velocidad de barrido es de 100 mV/min. Cada prueba, entre la activación y reactivación del material tiene una duración de 7 minutos.

Con este propósito en mente, es que el ensayo se puede realizarse con los siguientes pasos.

- Montar la celda llenando la solución electrolítica dejando en contacto la probeta durante 2 min para determinar el potencial de corrosión, el cual se espera que sea cercano a los -400 mV con respecto ESC (Electrodo Saturado de Colome). Esto se logra al conectar un multímetro al sistema, como quedo indicado en la figura 12.
- Polarizar el sistema anódicamente hasta un potencial de +200 mV con respecto ESC, a una velocidad de barrido 100 mV/min.
- Se reactiva el sistema hasta llevarlo nuevamente al potencial de corrosión (como ya se estableció previamente, el potencial debe estar cercano a -700 mV con respecto ECS).



## **4. Resultados y análisis.**

### **4.1 Curvas de polarización.**

En las siguientes secciones se muestran las curvas de polarización obtenidas por medio del ensayo electroquímico de EPR-DL, que fue detallado en los capítulos anteriores, para determinar el grado de sensibilización de las muestras trabajadas, las cuales fueron.

- Muestra sin tratamiento de sensibilización, ni deformaciones (como se obtuvo de proveedor).
- 4 Muestras sin deformaciones sometidas a tratamiento de sensibilización, cada una por periodos de 1, 2, 4 y 8 horas.
- 4 muestras con deformación de 10% sometidas a tratamiento de sensibilización, cada una por periodos de 1, 2, 4 y 8 horas.
- 4 muestras con deformación de 20% sometidas a tratamiento de sensibilización, cada una por periodos de 1, 2, 4 y 8 horas.
- 4 muestras con deformación de 30% sometidas a tratamiento de sensibilización, cada una por periodos de 1, 2, 4 y 8 horas.
- 4 muestras con deformación de 40% sometidas a tratamiento de sensibilización, cada una por periodos de 1, 2, 4 y 8 horas.
- 4 muestras con deformación de 50% sometidas a tratamiento de sensibilización, cada una por periodos de 1, 2, 4 y 8 horas.

En total los resultados obtenidos son correspondientes al de 25 muestras. La manera adecuada de identificar las muestras es como sigue.

Todas las muestras fueron nombradas primeramente como 316, esto para indicar que son de un acero austenítico AISI 316. La siguiente designación puede ser un CSX o un LySXh. La etiqueta CSX fue empleada únicamente para las muestras que fueron sensibilizadas, pero no deformadas, por lo cual CSX significa "Con Sensibilización" y X es el número que indica el periodo, en horas, que fueron sometidas al tratamiento térmico de sensibilización. LySXh fue la etiqueta designada para indicar que la muestra está "Laminada y Sensibilizada", Xh entonces indica el periodo, en horas, al cual fue expuesta la muestra al tratamiento térmico de sensibilización, por último estas muestras que fueron sensibilizadas y laminadas llevan un número que indica el porcentaje de deformación que posee.

Así entonces si uno encuentra la muestra 316-cs2, con lo explicado se puede saber que se trata de una muestra sin deformación, pero que fue sometida a dos horas del tratamiento de sensibilización. Por el otro lado si encontramos una muestra que se lea: 316-LyS4h-30, significa que la muestra fue laminada un 30%, y que su tratamiento de sensibilización fue de 4 horas. Se explica esto para que se pueda tener una mejor comprensión de las tablas y graficas que se mostraran en los apartados que continúan.



#### 4.1.1 Curva de polarización de muestra sin sensibilización, ni deformaciones.

La primera curva de polarización es la correspondiente al material sin tratamiento de sensibilización, o sea como se obtuvo del proveedor.

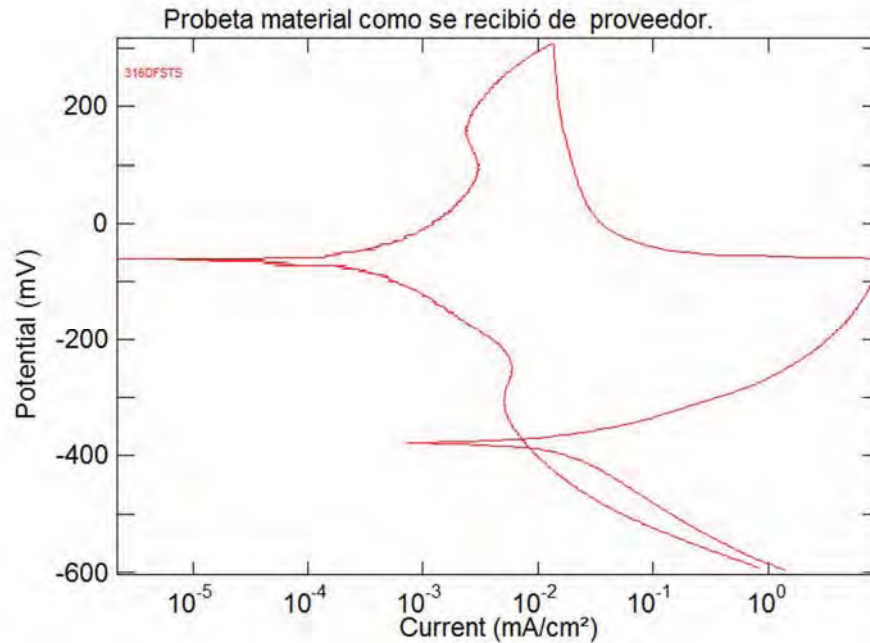


Figura 15. Curva de polarización correspondiente a muestra sin tratamiento de sensibilización, ni deformaciones previas.

En la figura anterior, es que podemos apreciar como la curva de polarización para el material sin deformaciones previas o tratamiento térmico de sensibilización, en esta se puede apreciar que la curva de reactivación es muy pequeña, por lo cual se considera que el material no está sensibilizado. Estas curvas son graficadas a partir de dos conjuntos de valores, el voltaje en el lugar de las ordenadas y la densidad de corriente en el de las abscisas.

#### 4.1.2 Curvas de polarización para material sin deformaciones previas, sometido a diferentes periodos de sensibilización.

Las primeras imágenes (Figuras 16-19) muestran las curvas de polarización, correspondientes a las muestras que fueron sometidas a una sensibilización, por periodos de 1,2, 4 y 8 horas.

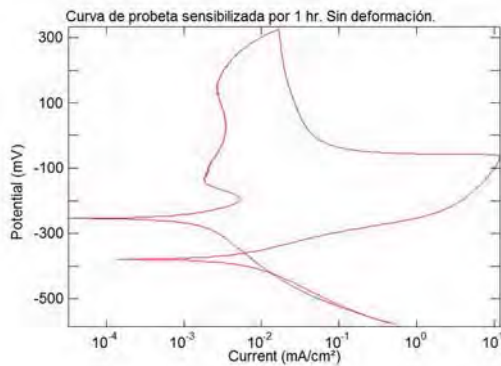


Figura 16: Curva de polarización para muestra sin deformación que estuvo por un periodo de una hora a tratamiento de sensibilización.

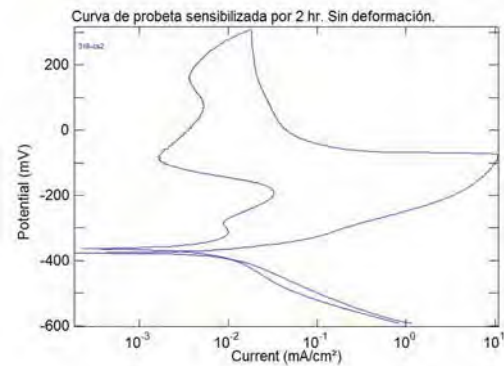


Figura 17: Curva de polarización para muestra sin deformación que estuvo por un periodo de dos horas a tratamiento de sensibilización.

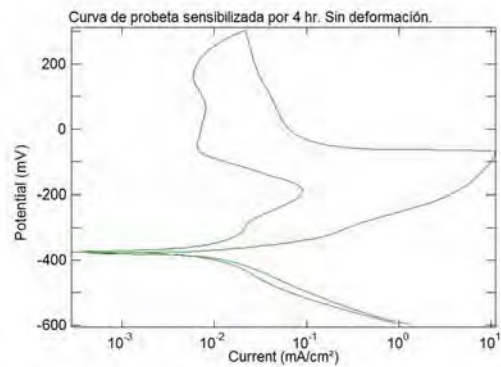


Figura 18: Curva de polarización para muestra sin deformación que estuvo por un periodo de cuatro horas a tratamiento de sensibilización.

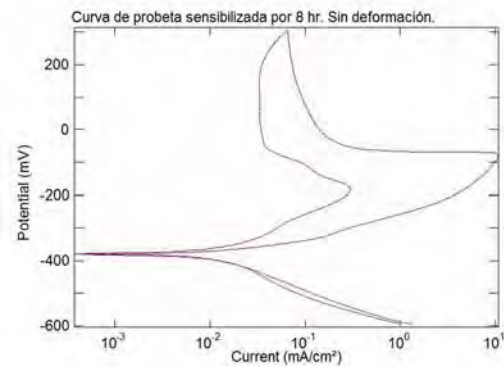


Figura 19: Curva de polarización para muestra sin deformación que estuvo por un periodo de ocho horas a tratamiento de sensibilización.

Como ya se mencionaba anteriormente, la graficación de estas curvas de polarización está dada por dos conjuntos de datos (Voltaje, Densidad de corriente). Por la misma naturaleza del ensayo es que tenemos podemos obtener dos valores, que corresponden al máximo valor de las curvas de activación y reactivación. Estos valores son los de la (densidad de corriente de activación) e  $I_r$  (densidad de corriente de reactivación) Para este efecto lo que se considera el valor con el cual se puede cuantificar el grado de sensibilización (DOS) es el cociente de estos dos ( $I_r/I_a$ ). Así pues los valores correspondientes para las curvas anteriores son los que se enmarcan en la siguiente tabla.

Muestra	$I_a$ [mA / cm <sup>2</sup> ]	$I_r$ [mA / cm <sup>2</sup> ]	$I_r/I_a$ [-]
316-cs1	11.882	0.005334	0.00044891
316-cs2	10.917	0.0326648	0.0029921
326-cs4	11.077	0.0900166	0.00812644
316-cs8	10.801	0.3009047	0.02785897

Tabla 10. Tabla donde se muestra los grados de sensibilización correspondientes a las muestras sin deformaciones previas. la corresponde a la densidad de corriente de activación e  $I_r$  corresponde a la densidad de corriente de reactivación.

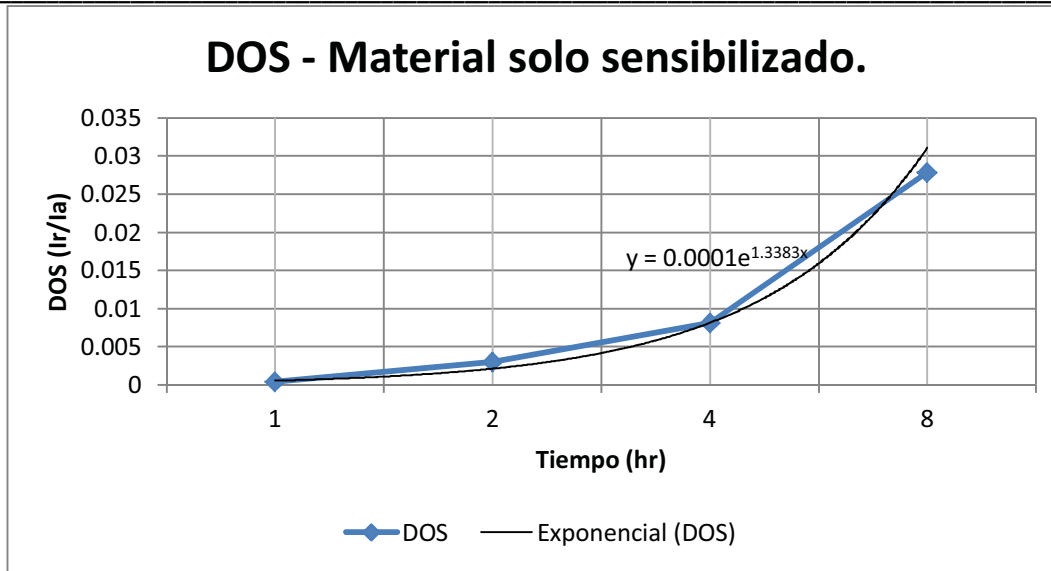


Figura 20. Grafica de DOS vs tiempo, para muestras de material únicamente sensibilizado.

En la figura 20, se muestra la gráfica donde se tienen del lado de las ordenadas el valor de grado de sensibilización (DOS) y en las abscisas el tiempo al cual la muestra fue sometida al tratamiento de sensibilización que se detalló en el apartado 3.3. Estas muestras no fueron sometidas a ninguna clase de deformación.

En esta grafica se puede apreciar que el material cada vez está más sensibilizado entre mayor fue el periodo al cual se le expuso. De hecho la tendencia seguida es semejante a un comportamiento exponencial, como nos lo deja de manifiesto la línea de tendencia graficada.

#### 4.1.3 Curvas de polarización para el lote de muestras con deformaciones previas y sometidas a proceso de sensibilización por una hora.

Las curvas de polarización que se muestran a continuación (figuras 21-25) son las correspondientes al lote de muestras que fueron deformadas por medio de laminación, desde el 10% hasta el 50%, cuyo proceso térmico de sensibilización fue de un periodo de una hora.

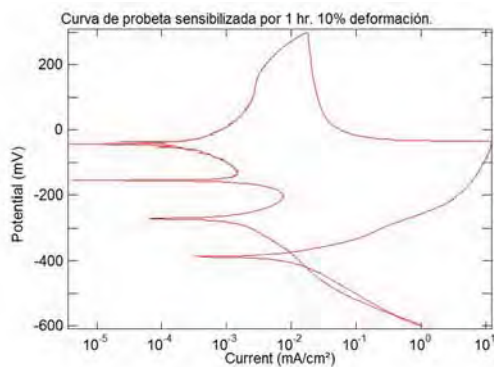


Figura 21. Curva de polarización para muestra con 10% deformación, que estuvo por un periodo de una hora a tratamiento de sensibilización.

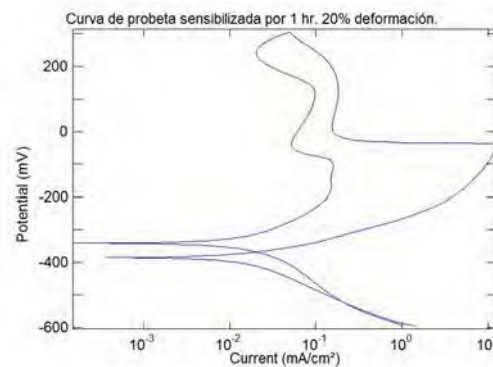
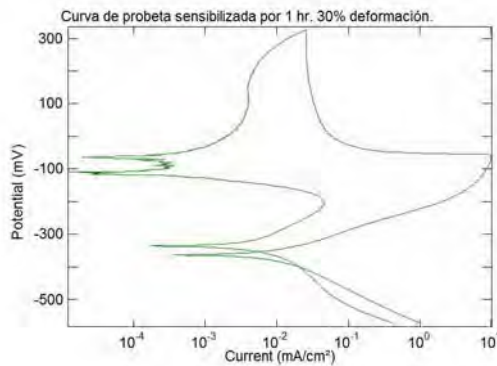


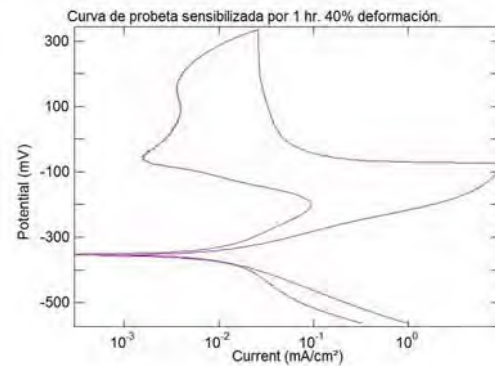
Figura 22. Curva de polarización para muestra con 20% deformación, que estuvo por un periodo de una hora a tratamiento de sensibilización.



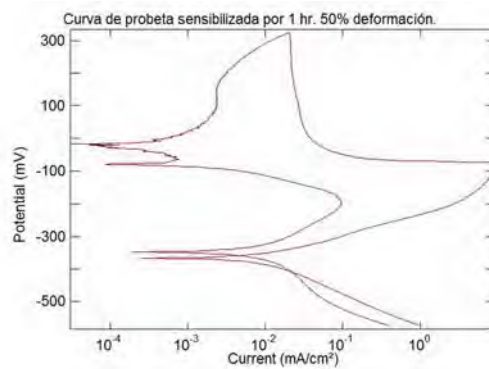
## Resultados y análisis.



**Figura 23.** Curva de polarización para muestra con 30% deformación, que estuvo por un periodo de una hora a tratamiento de sensibilización.



**Figura 24.** Curva de polarización para muestra con 40% deformación, que estuvo por un periodo de una hora a tratamiento de sensibilización.



**Figura 25.** Curva de polarización para muestra con 50% deformación, que estuvo por un periodo de una hora a tratamiento de sensibilización.

Tal y como se explicó en el apartado 4.1.1, de estas curvas de polarización es que se puede obtener un valor cuantitativo, con el cual se puede estimar su grado de sensibilización del material (DOS). Estos valores se dejan enmarcados en la siguiente tabla.

Muestra	$i_a$ [mA / cm <sup>2</sup> ]	$i_r$ [mA / cm <sup>2</sup> ]	$i_r/i_a$ [-]
<b>316LyS1h-10</b>	12.203	0.007444	0.00061001
<b>316LyS1h-20</b>	12.348	0.1577298	0.01277371
<b>316LyS1h-30</b>	10.035	0.0451831	0.00450255
<b>316LyS1h-40</b>	9.525	0.0946337	0.0099353
<b>316LyS1h-50</b>	9.3597	0.0957175	0.01022656

**Tabla 11.** Tabla donde se muestra los grados de sensibilización correspondientes a las muestras con deformaciones de 10, 20, 30, 40 y 50%, sensibilizadas por una hora.  $i_a$  corresponde a la densidad de corriente de activación e  $i_r$  corresponde a la densidad de corriente de reactivación.

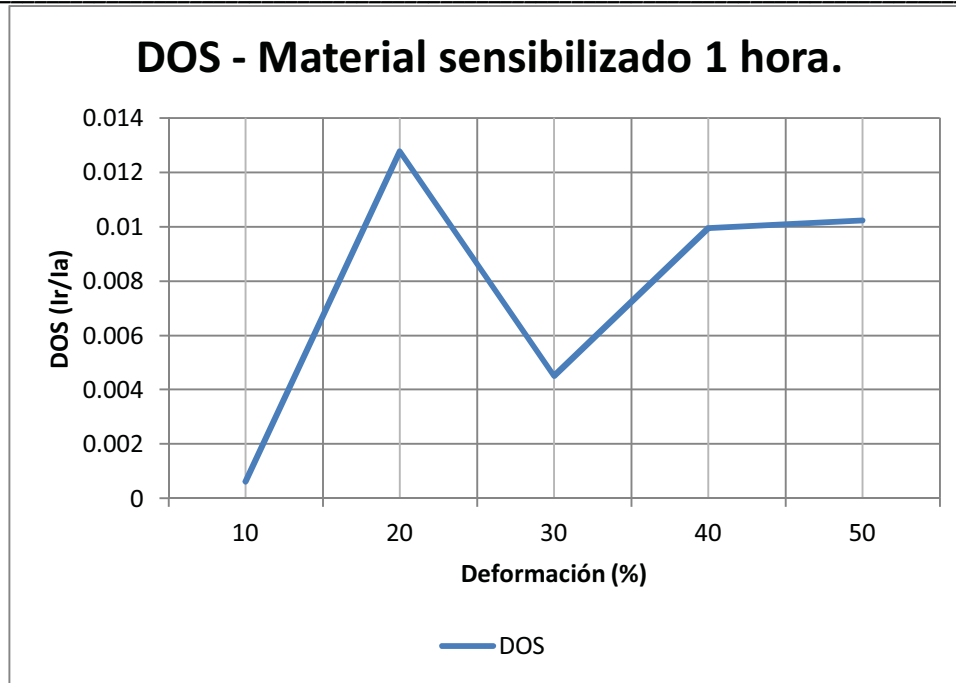


Figura 26. Gráfica de DOS vs deformaciones para las muestras que fueron sensibilizadas por una hora.

Para la figura 26, cabe aclarar algo importante. El valor de la muestra con un 20% de deformación pareciera que es muchas veces mayor que incluso el de la muestra con 50% de deformación. Este detalle se llevó a cabo debido a que a la hora de realizar el ensayo electroquímico existió una fuga de electrolito, y es por esa fuga que parece estar más sensibilizado un material con un 20% de deformación para una exposición de una hora de tratamiento de sensibilización. En realidad esta fuga de electrolito se debió a una falla en el sellado de la muestra con la celda donde se realizó el ensayo, ya que la cavidad donde se colocaba la muestra era demasiado grande para las muestras manejadas, es que se les encapsulo a estas en resina, con lo cual se logró en la mayor parte de los casos el sellado deseado, sin embargo por lo mismo de la antigüedad de la ya mencionada resina es que justamente en tres de las cuatro muestras de 20% de deformación estas , que la resina se fracturo, y dejó escapar parcialmente el electrolito. Por ende el valor que se observa aquí para la muestra del 20% de deformación se puede decir es falso.

La razón y motivo por lo cual esto es falso, así como el hecho de que esto no afecte en el análisis y conclusiones de este trabajo serán dadas más adelante. Aun así, exceptuando este fenómeno en el cual el valor del 20% de deformación no debe de ser tomado del todo en cuenta, uno se puede percatar que la variación de DOS entre la muestra del 10% y 30% de deformación es bastante apreciable, sin embargo en las muestras de 40% y 50%, parecieran estar muy cercanas una de la otra.

#### 4.1.4 Curvas de polarización para el lote de muestras con deformaciones previas y sometidas a proceso de sensibilización por dos horas.

Las curvas de polarización que se muestran a continuación (figuras 27-31) son las correspondientes al lote de muestras que fueron deformadas por medio de laminación de 10, 20, 30, 40 y 50%, cuyo proceso térmico de sensibilización fue de dos horas.

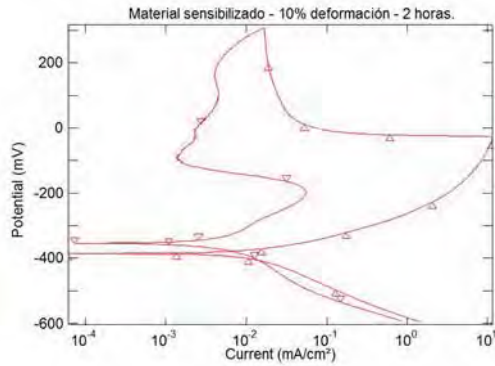


Figura 27. Curva de polarización para muestra con 10% deformación, que estuvo por un periodo de dos horas a tratamiento de sensibilización.

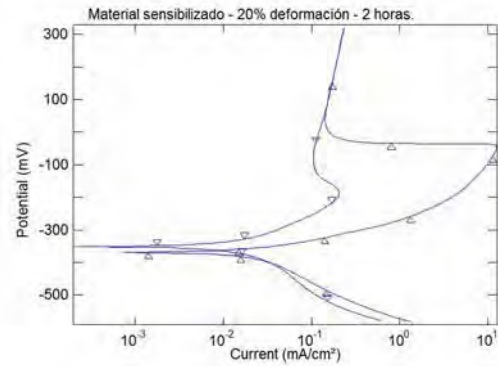


Figura 28. Curva de polarización para muestra con 20% deformación, que estuvo por un periodo de dos horas a tratamiento de sensibilización.

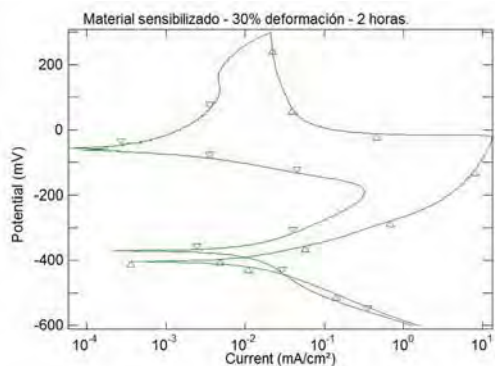


Figura 29. Curva de polarización para muestra con 30% deformación, que estuvo por un periodo de dos horas a tratamiento de sensibilización.

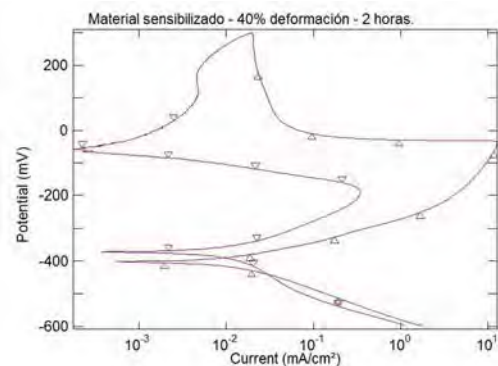


Figura 30. Curva de polarización para muestra con 40% deformación, que estuvo por un periodo de dos horas a tratamiento de sensibilización.

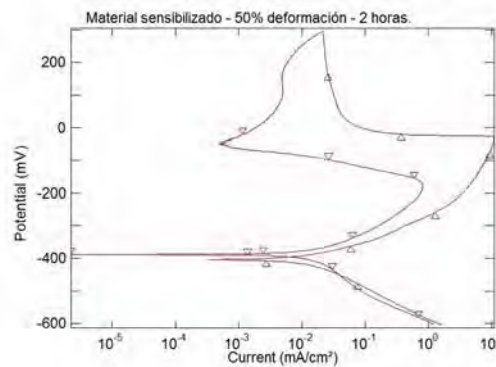


Figura 31. Curva de polarización para muestra con 10% deformación, que estuvo por un periodo de dos horas a tratamiento de sensibilización.

De estas curvas el valor correspondiente al grado de sensibilización (DOS) para cada caso, y que fueron obtenidas de la misma forma en la que se detalló en el apartado 4.1.1, son los que se muestran en la siguiente tabla.





Muestra	$i_a$ [mA / cm <sup>2</sup> ]	$i_r$ [mA / cm <sup>2</sup> ]	$i_r/i_a$ [-]
316LyS2h-10	11.429	0.0551965	0.00482951
316LyS2h-20	12.734	0.2052205	0.01611595
316LyS2h-30	13.134	0.3213373	0.02446607
316LyS2h-40	12.727	0.3441215	0.0270387
316LyS2h-50	10.814	0.8082386	0.07474002

Tabla 12. Tabla donde se muestra los grados de sensibilización correspondientes a las muestras con deformaciones de 10, 20, 30, 40 y 50%, sensibilizadas por dos horas.  $i_a$  corresponde a la densidad de corriente de activación e  $i_r$  corresponde a la densidad de corriente de reactivación.

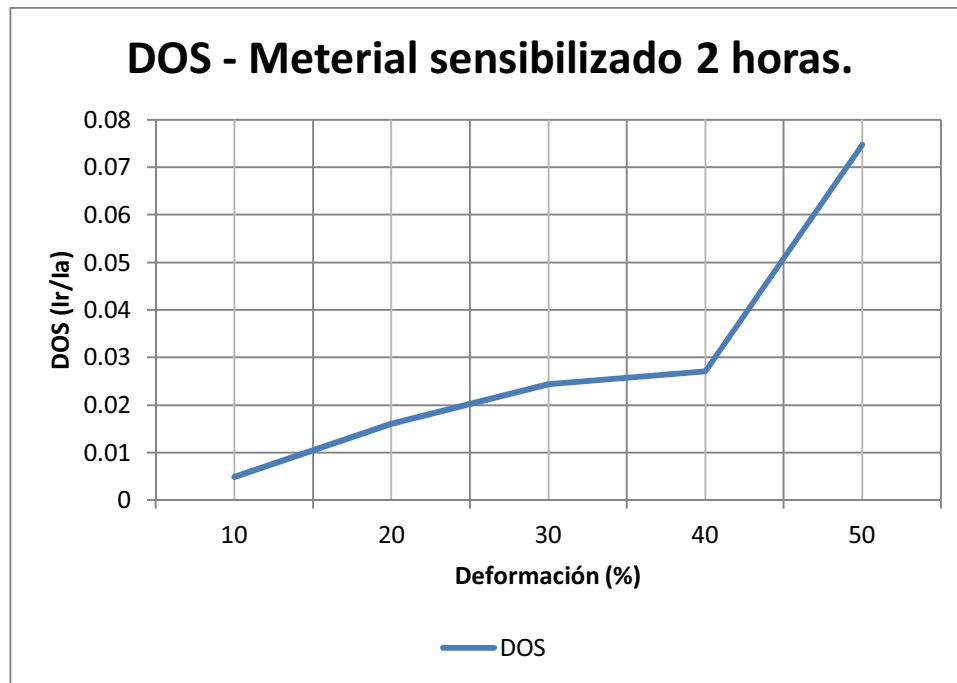


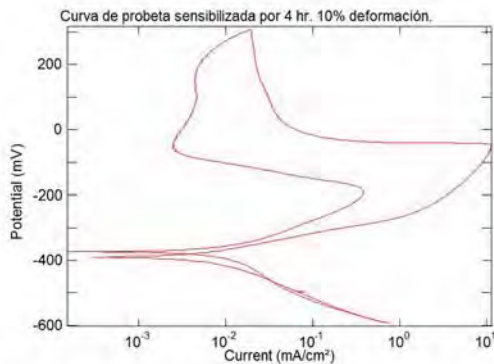
Figura 32. Gráfica de DOS vs deformaciones para las muestras que fueron sensibilizadas por dos horas.

En la figura 32 se tiene la gráfica donde se contraponen los datos del DOS, contra las deformaciones de las muestras que fueron expuestas a dos horas del tratamiento de sensibilización. En este caso, aunque pareciera que los DOS llevan un incremento acorde a la deformación sufrida, esto no es del todo cierto, pues existió una fuga de electrolito, por razones que ya fueron explicadas, que provocaron que el punto donde se da el cambio de curva de activación a reactivación, no fuera tan coincidente con el de las otras muestras, aun así se puede decir que dicha fuga fue pequeña en comparación con las muestras anteriores, pues se sigue apreciando el hecho de que a mayor deformación, mayor sensibilizado del material. Lo que si vale la pena hacer notar, es que para el caso de las muestras de 40 y 50% de deformación con un tratamiento de sensibilización de dos horas, el DOS es más que evidente que se incrementa, cosa que no se ve tan evidente en el caso de la muestras homologas del tratamiento de sensibilización de una hora.

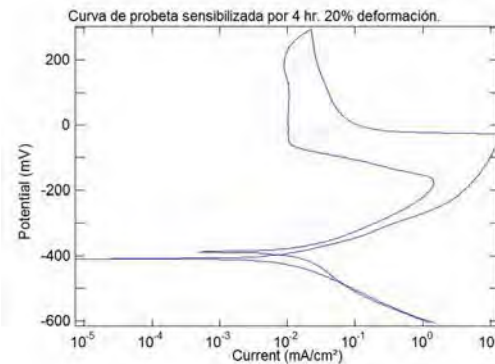


#### 4.1.5 Curvas de polarización para el lote de muestras con deformaciones previas y sometidas a proceso de sensibilización por cuatro horas.

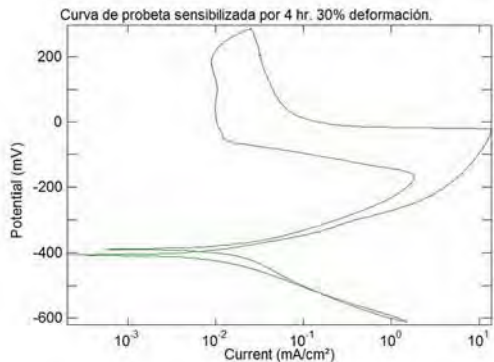
Las curvas de polarización que se muestran a continuación (figuras 33-37) son las correspondientes al lote de muestras que fueron deformadas por medio de laminación de 10, 20, 30, 40 y 50%, cuyo proceso térmico de sensibilización fue de cuatro horas.



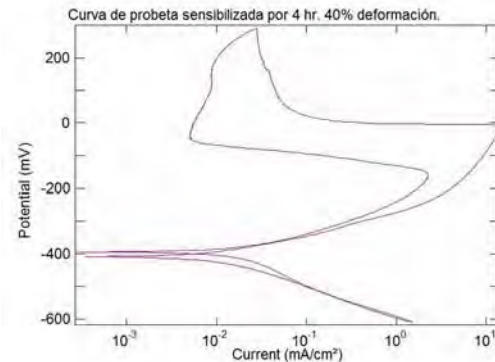
**Figura 33.** Curva de polarización para muestra con 10% deformación, que estuvo por un periodo de cuatro horas a tratamiento de sensibilización.



**Figura 34.** Curva de polarización para muestra con 20% deformación, que estuvo por un periodo de cuatro horas a tratamiento de sensibilización.



**Figura 35.** Curva de polarización para muestra con 30% deformación, que estuvo por un periodo de cuatro horas a tratamiento de sensibilización.



**Figura 36.** Curva de polarización para muestra con 40% deformación, que estuvo por un periodo de cuatro horas a tratamiento de sensibilización.



### Resultados y análisis.

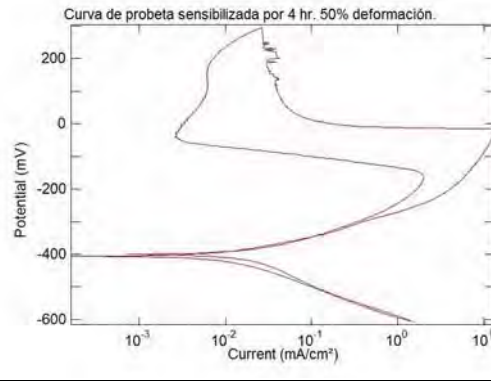


Figura 37. Curva de polarización para muestra con 50% deformación, que estuvo por un periodo de cuatro horas a tratamiento de sensibilización.

De estas curvas el valor correspondiente al grado de sensibilización (DOS) para cada caso, se enmarcan en la siguiente tabla. Se recuerda que la forma en la cual estos datos fueron obtenidos ya fueron detallados en el apartado 4.1.1.

Muestra	$i_a$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_r$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_r/i_a$ [-]
316LyS4h-10	11.305	0.383686	0.0339395
316LyS4h-20	13.411	1.464	0.10916412
316LyS4h-30	13.754	1.8274	0.13286317
316LyS4h-40	13.965	2.2638	0.16210526
316LyS4h-50	13.351	2.0019	0.14994382

Tabla 13. Tabla donde se muestra los grados de sensibilización correspondientes a las muestras con deformaciones de 10, 20, 30, 40 y 50%, sensibilizadas por cuatro horas. La corresponde a la densidad de corriente de activación e  $i_r$  corresponde a la densidad de corriente de reactivación.

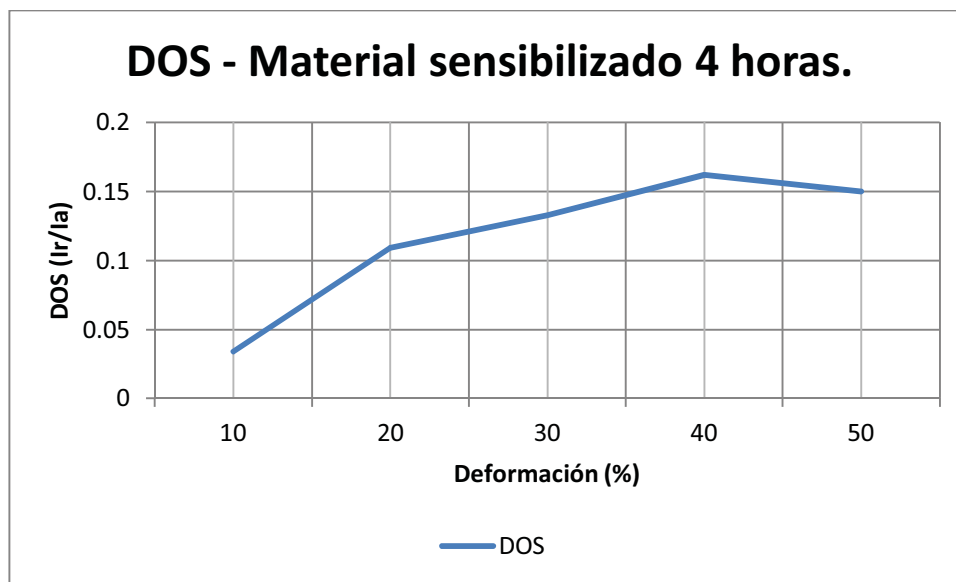


Figura 38. Gráfica de DOS vs deformaciones para las muestras que fueron sensibilizadas por dos horas.



En la figura 38 se muestran los datos de DOS contra los de deformación. Estos datos de hecho son la base del porque no era necesario el repetir los ensayos de 20% anteriores que sufrieron perdida de electrolito, pues todas las gráficas son coincidentes en el punto de cambio de curva de activación y reactivación, además de que no existió fuga de electrolito. Aquí se ve claramente el incremento de sensibilización de las muestras que fueron expuestas a un tratamiento de sensibilización de cuatro horas. Solamente en el caso de la muestra del 50% pareciera que disminuye un poco su DOS en comparación con la muestra que le precede.

#### 4.1.6 Curvas de polarización para el lote de muestras con deformaciones previas y sometidas a proceso de sensibilización por ocho horas.

Las curvas de polarización que se muestran a continuación (figuras 39-43) son las correspondientes al lote de muestras que fueron deformadas por medio de laminación desde el 10%, hasta el 50%, cuyo proceso térmico de sensibilización fue de ocho horas.

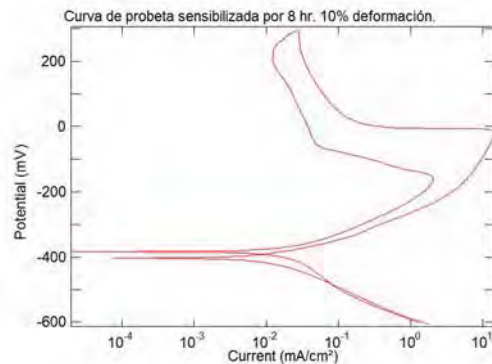


Figura 39. Curva de polarización para muestra con 10% deformación, que estuvo por un periodo de ocho horas a tratamiento de sensibilización.

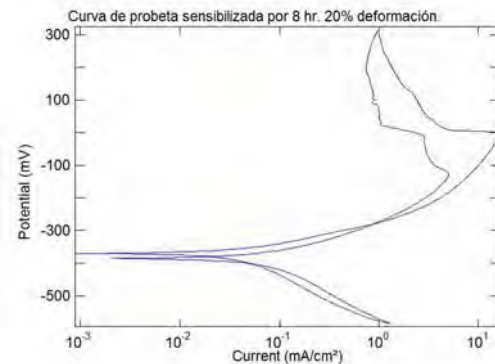


Figura 40. Curva de polarización para muestra con 20% deformación, que estuvo por un periodo de cuatro ocho a tratamiento de sensibilización.

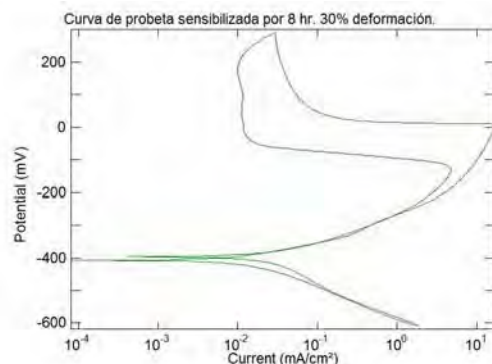


Figura 41. Curva de polarización para muestra con 30% deformación, que estuvo por un periodo de ocho horas a tratamiento de sensibilización.

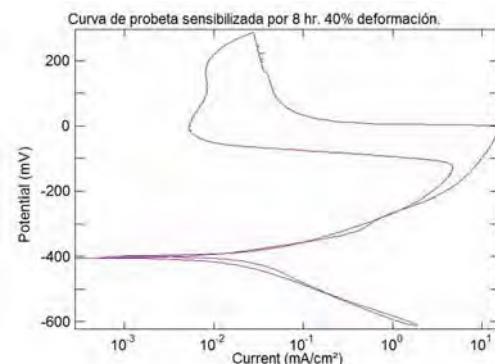


Figura 42. Curva de polarización para muestra con 40% deformación, que estuvo por un periodo de ocho horas a tratamiento de sensibilización.



### Resultados y análisis.

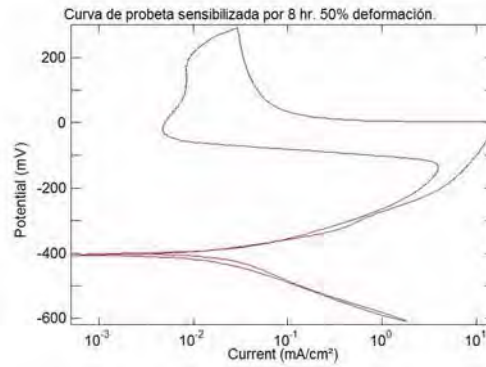


Figura 43. Curva de polarización para muestra con 50% deformación, que estuvo por un periodo de ocho horas a tratamiento de sensibilización.

De estas curvas el valor correspondiente al grado de sensibilización (DOS) para cada caso, están enmarcado en la siguiente tabla.

Muestra	$i_a$ [mA / cm <sup>2</sup> ]	$i_r$ [mA / cm <sup>2</sup> ]	$i_r/i_a$ [-]
316LyS8h-10	14.412	2.0553	0.14261032
316LyS8h-20	16.263	5.017	0.30849167
316LyS8h-30	16.693	4.7201	0.28275924
316LyS8h-40	15.65	4.6932	0.29988498
316LyS8h-50	15.583	3.95	0.25348136

Tabla 13. Tabla donde se muestra los grados de sensibilización correspondientes a las muestras con deformaciones de 10, 20, 30, 40 y 50%, sensibilizadas por ocho horas.  $i_a$  corresponde a la densidad de corriente de activación e  $i_r$  corresponde a la densidad de corriente de reactivación.

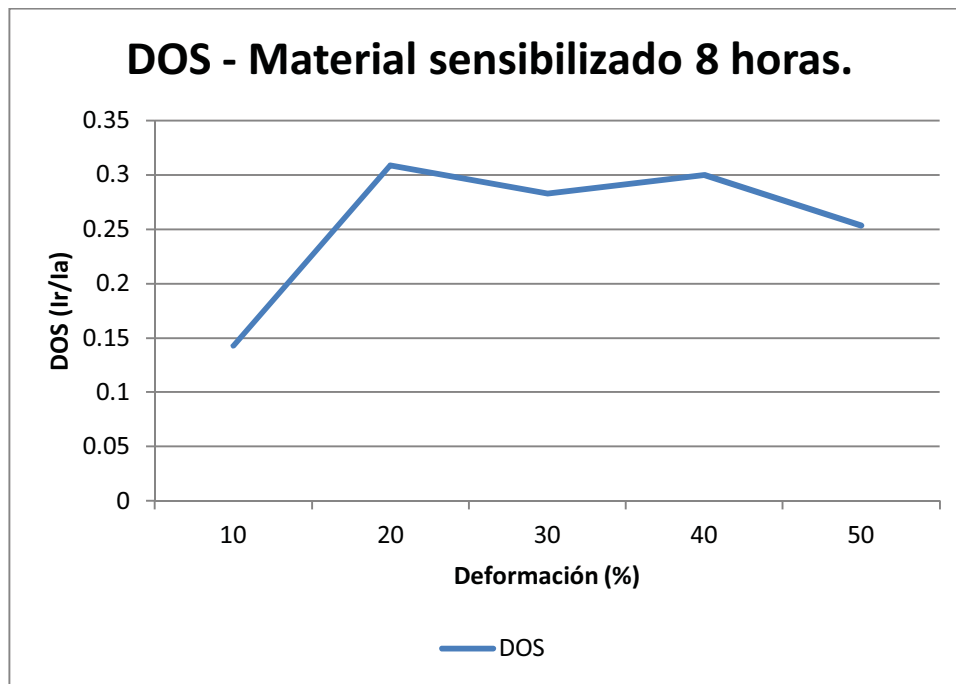


Figura 44. Gráfica de DOS vs deformaciones para las muestras que fueron sensibilizadas por dos horas.



En la figura 44 se muestra la gráfica de los datos DOS contra los de las deformaciones para las muestras que fueron sometidas a un proceso de sensibilización de ocho horas. En este caso de nueva cuenta se sufrió de una fuga de electrolito, lo cual hace que el DOS de la muestra con una deformación del 20% se vea por encima de todas las demás. Fuera de eso, el comportamiento de incrementarse el DOS, al irse incrementando la deformación es consistente con las previas observaciones, donde a mayor deformación, mayor grado de sensibilización. Aunque de igual forma para el caso de la muestra que tiene un 50% de deformación está ligeramente por debajo de la muestra con un 40% de deformación.

#### 4.1.7 Comparativas de curvas de polarización.

En la comparativa que se presenta a continuación (figura 45), se observan las muestras de material que fueron sensibilizados por periodos de 1, 2, 4, y 8 horas, sin deformaciones previas, contra la muestra de material sin tratamiento de sensibilización, ni deformaciones previas, o sea la que se obtuvo del proveedor tal cual.

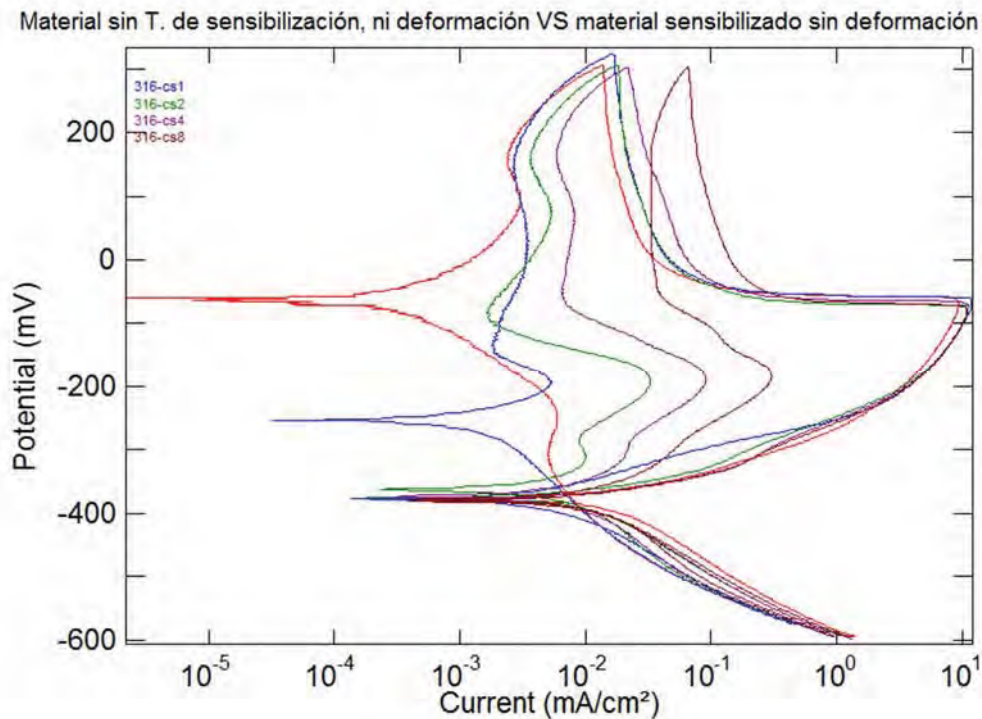


Figura 45. Curvas de polarización combinadas, de las muestras sometidas a sensibilización a diferentes tiempos y la de la muestra sin ningún tratamiento.

En esta lo que se debe de apreciar con importancia es que la curva de reactivación de la muestra sin sensibilizado, ni deformaciones (curva de color rojo) es muy inferior comparada con la de las otras muestras, teniendo prácticamente una tendencia muy diferente. En cuanto a las otras muestras que si fueron sensibilizadas, pero sin deformación podemos apreciar como los picos correspondientes a las curvas de reactivación se incrementan acorde al mayor tiempo que fueron



sometidas al tratamiento de sensibilización. Esta grafica de hecho refuerza lo ya expuesto en la tabla 10 y figura 20.

La siguiente figura es una comparativa donde están únicamente las curvas de polarización correspondientes a las muestras que no fueron deformadas, pero si sensibilizadas, en los periodos de tiempos ya citados. Y donde se puede apreciar mejor el cómo se incrementa el DOS con el solo observar los picos de correspondientes a las curvas de reactivación de cada muestra. Junto con estas dos figuras (45 y 46), la tabla 10 y figura 20, es que se puede decir que el tratamiento térmico aplicado con el objeto de sensibilizar a las muestras es válido para las demás.

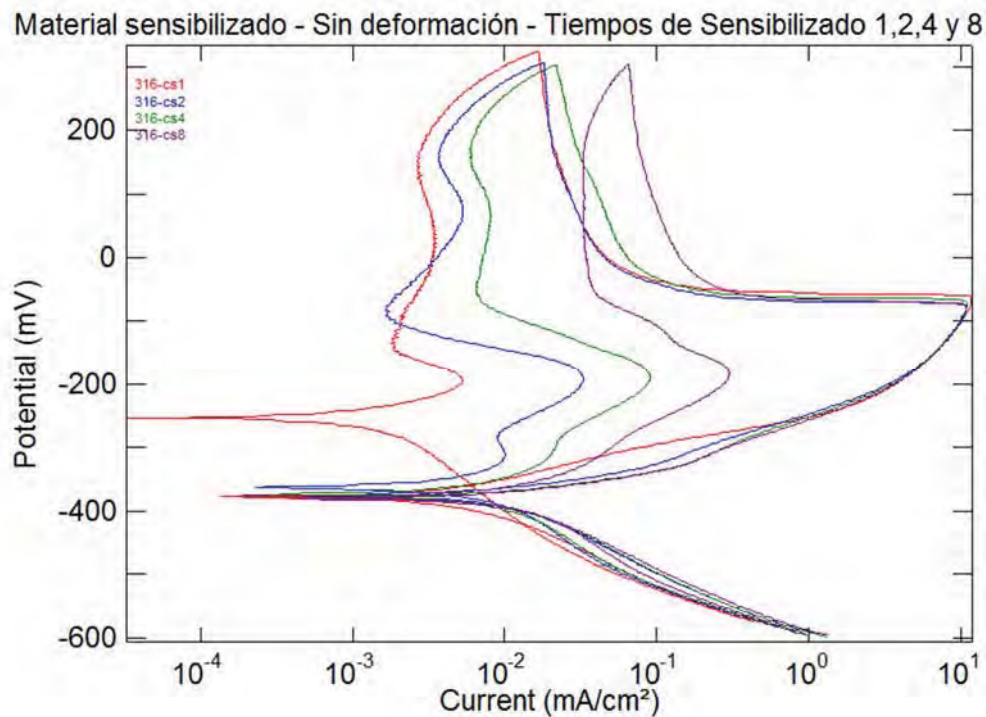


Figura 46. Curvas de polarización combinadas, de las muestras sometidas a sensibilización a diferentes tiempos. La leyenda cs1, cs2, cs4, cs8; corresponden al número de horas que estuvieron a tratamiento de sensibilización, siendo cs1 la de una hora.

Las siguientes comparativas (figuras 47-50), corresponden a las de las curvas de polarización de las muestras que fueron deformadas 10, 20, 30, 40 y 50%. Cada comparativa relaciona todas estas deformaciones para un solo periodo de tiempo (1, 2, 4 y 8 horas).

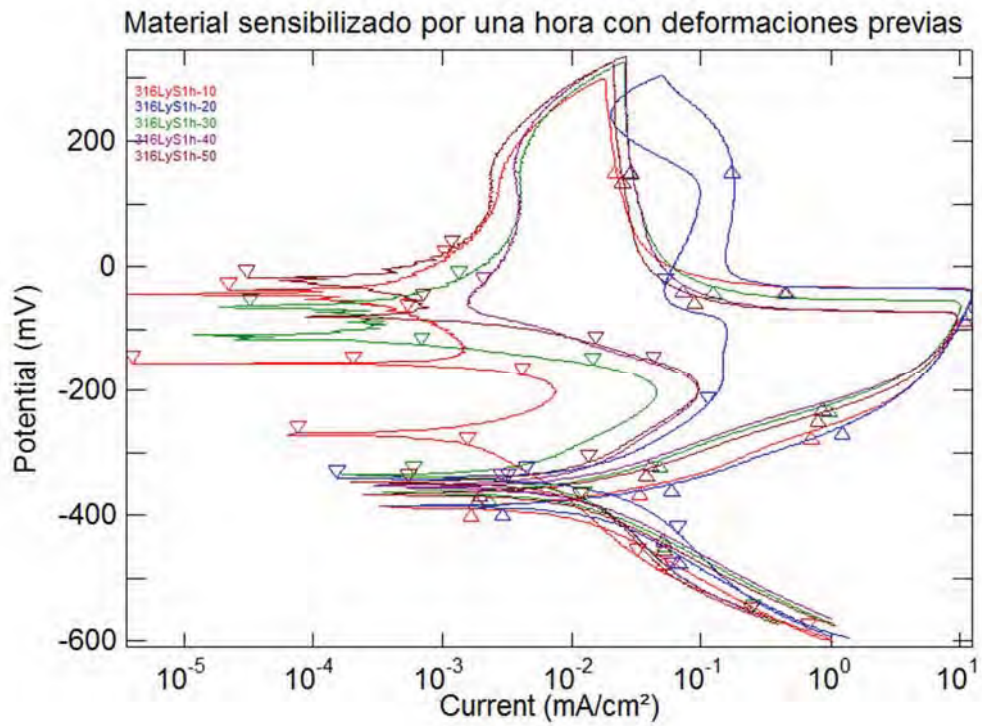


Figura 47. Curvas de polarización combinadas de las muestras sometidas a sensibilización de una hora a deformaciones de la última cifra 10, 20, 30, 40 y 50, corresponden a la deformación a la cual fueron sometidas.

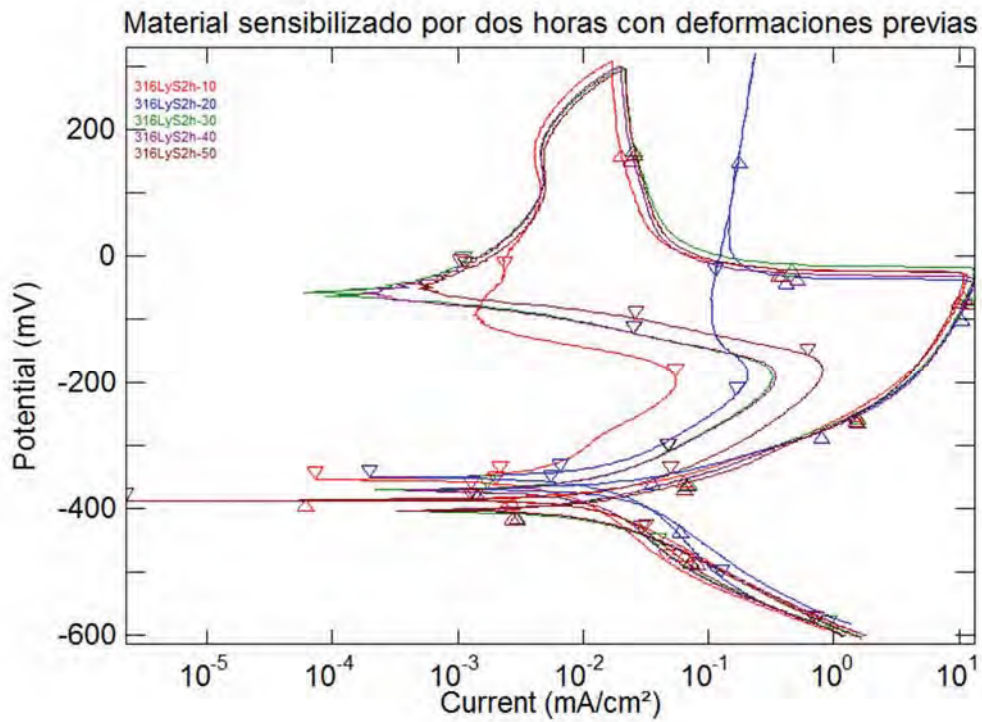


Figura 48. Curvas de polarización combinadas de las muestras sometidas a sensibilización de dos horas a deformaciones de la última cifra 10, 20, 30, 40 y 50, corresponden a la deformación a la cual fueron sometidas.



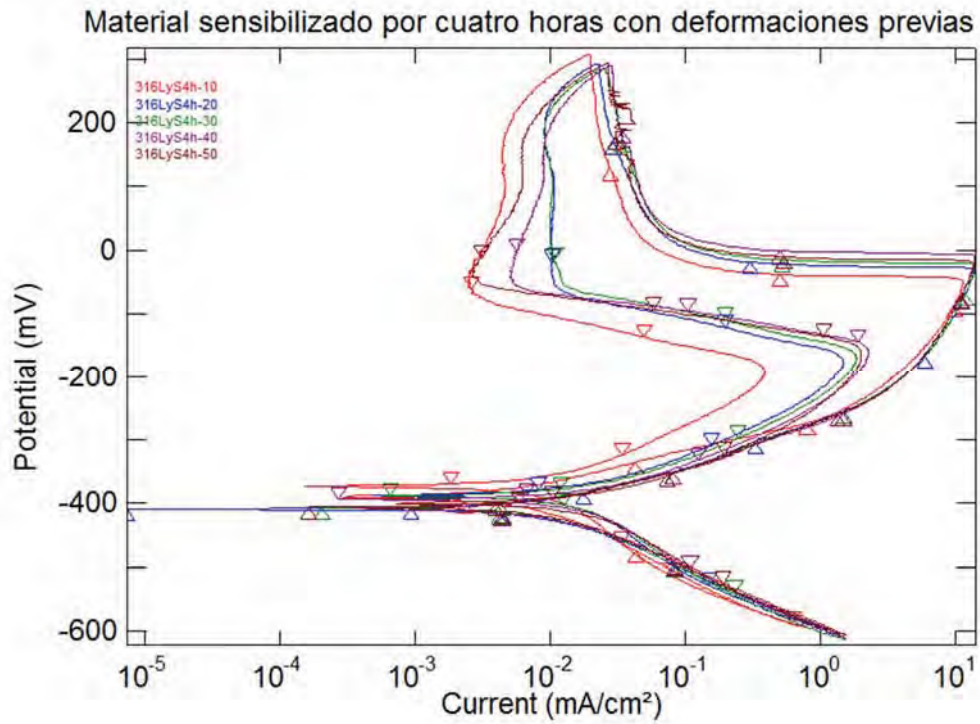


Figura 49. Curvas de polarización combinadas de las muestras sometidas a sensibilización de cuatro horas a deformaciones de la última cifra 10, 20, 30, 40 y 50, corresponden a la deformación a la cual fueron sometidas.

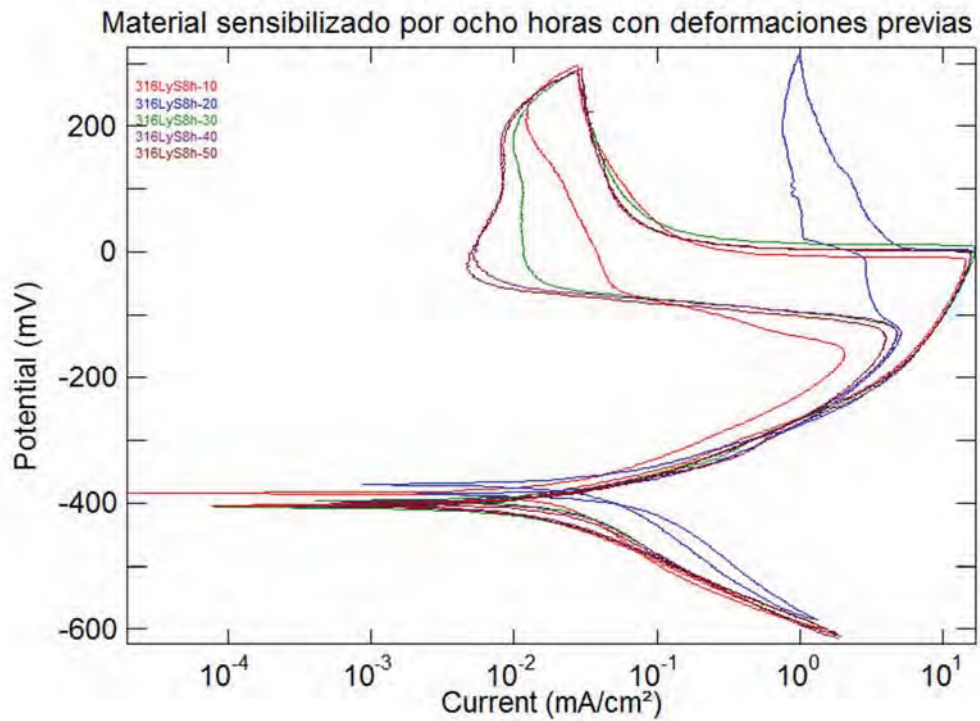


Figura 50. Curvas de polarización combinadas de las muestras sometidas a sensibilización de ocho horas a deformaciones de la última cifra 10, 20, 30, 40 y 50, corresponden a la deformación a la cual fueron sometidas.



De las figuras anteriores (47 a 50), se observa como a pesar de que las muestras fueron sometidas al mismo periodo de sensibilización, la severidad de la deformación previa, también es un factor que tomar en cuenta del grado de sensibilización, donde, como ya se había mencionado anteriormente, a mayor deformación, es mayor su grado de sensibilización. Cabe destacar que en las figuras 47, 48 y 50, en el caso de las deformaciones del 20%, no se cumplió esta secuencialidad, la cual se debió a que no se logró mantener del todo el sellado, por causas que ya fueron explicadas en el apartado 4.1.3, lo cual afecto a la hora de determinar su grado de sensibilización, pero al observar el resto de las curvas indican que de no haberse dado esta fuga, y el resto de la información obtenida, se intuye que la curva hubiera quedado justo en medio de las de 10 y 30% de deformación.

A continuación se presentan las comparativas (figuras 51-55), en las que se muestran en cada una la misma deformación, pero a diferentes periodos de tiempo de sensibilización. Estos son de 1, 2, 4 y 8 horas.

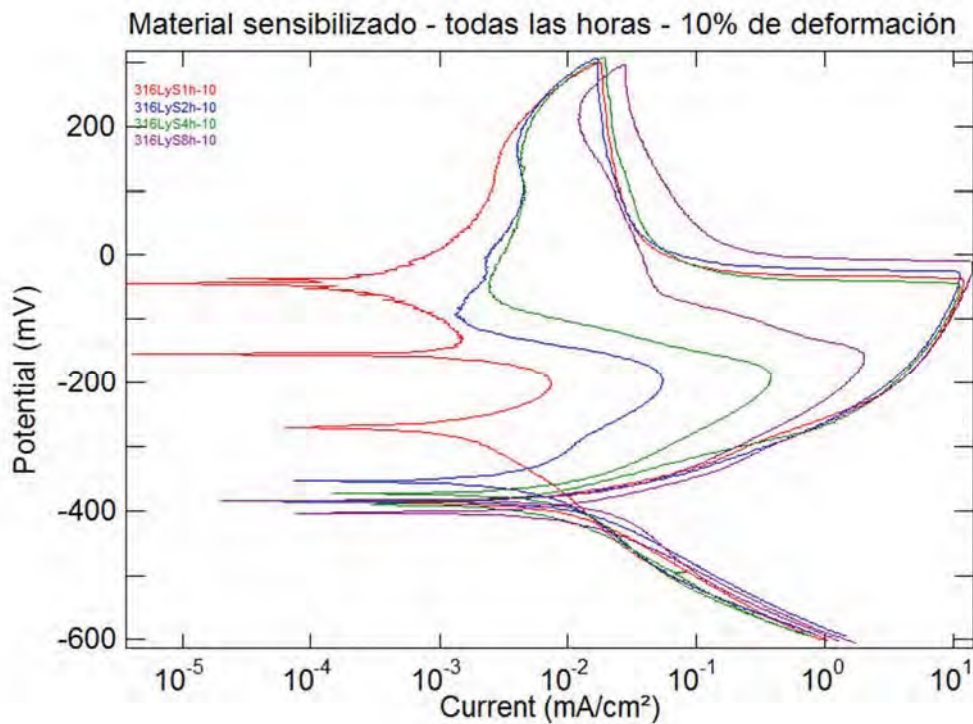


Figura 51. Comparativa de las muestras con 10% de deformación que estuvieron expuestas a tratamiento de sensibilización de 1, 2, 4 y 8 horas. Estas se pueden identificar por medio de la leyenda, en el cual el dígito xh, determina el periodo de tiempo al cual fueron sometidas al tratamiento de sensibilización.

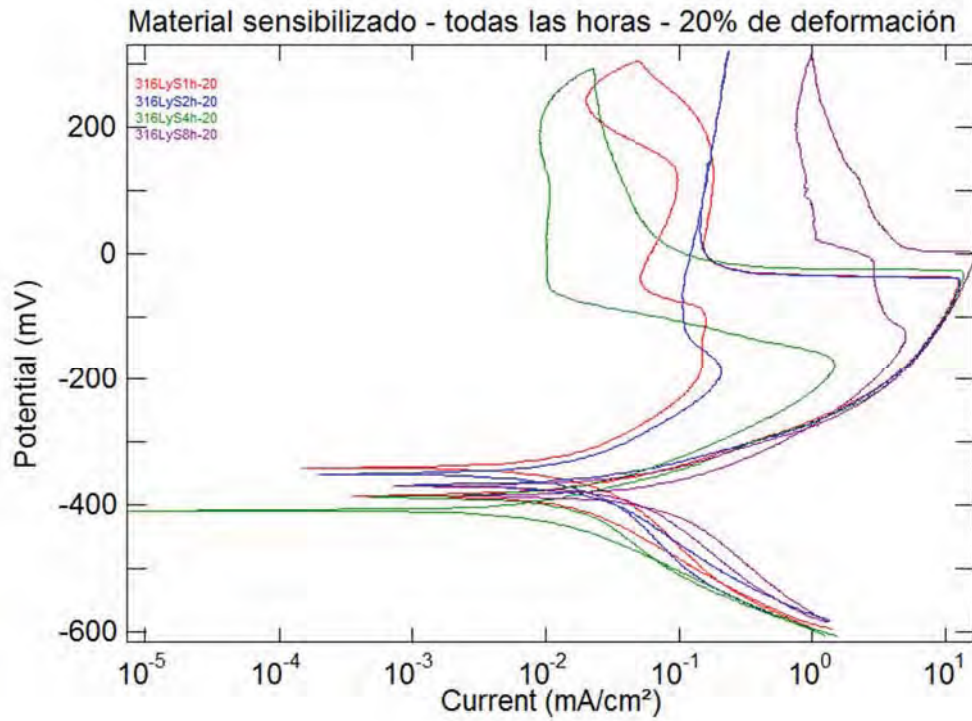


Figura 52. Comparativa de las muestras con 20% de deformación que estuvieron expuestas a tratamiento de sensibilización de 1, 2, 4 y 8 horas. Estas se pueden identificar por medio de la leyenda, en el cual el dígito xh, determina el periodo de tiempo al cual fueron sometidas al tratamiento de sensibilización.

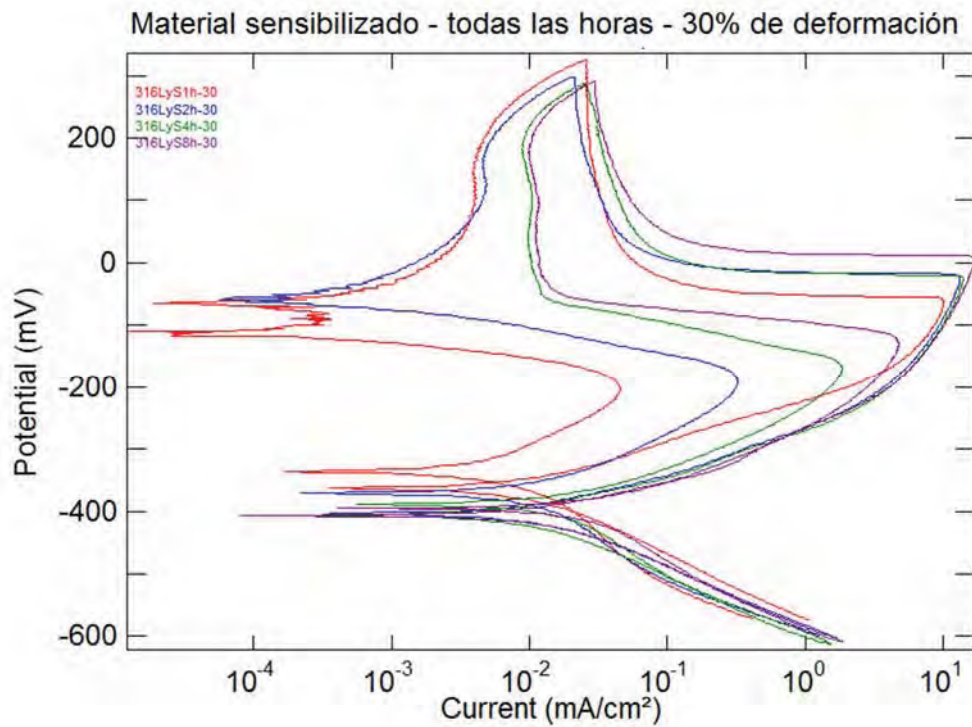


Figura 53. Comparativa de las muestras con 30% de deformación que estuvieron expuestas a tratamiento de sensibilización de 1, 2, 4 y 8 horas. Estas se pueden identificar por medio de la leyenda, en el cual el dígito xh, determina el periodo de tiempo al cual fueron sometidas al tratamiento de sensibilización.

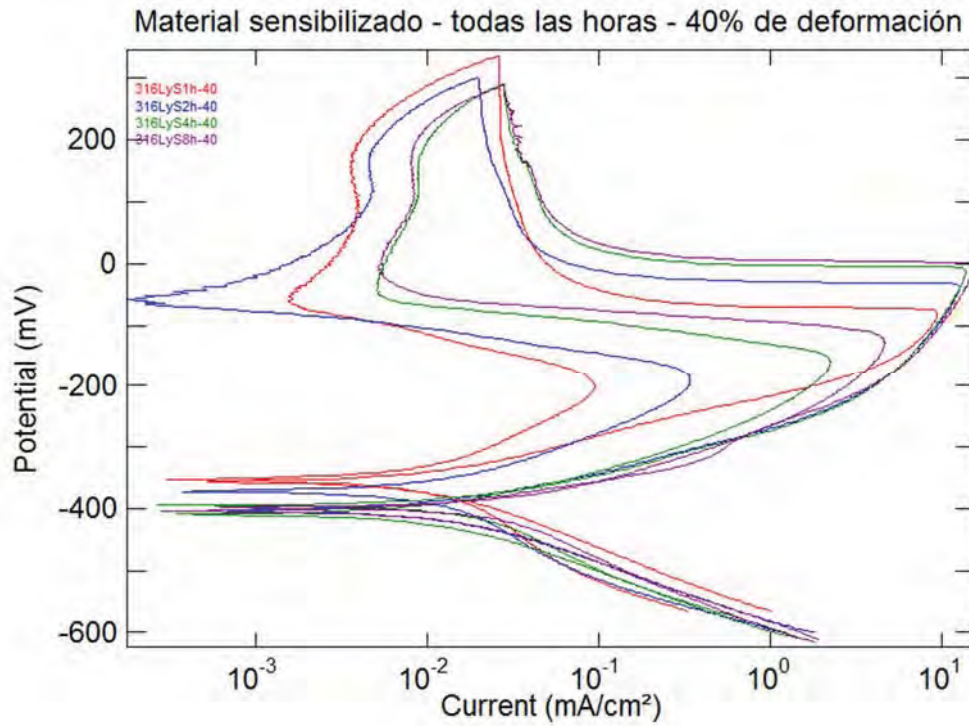


Figura 54. Comparativa de las muestras con 40% de deformación que estuvieron expuestas a tratamiento de sensibilización de 1, 2, 4 y 8 horas. Estas se pueden identificar por medio de la leyenda, en el cual el dígito xh, determina el periodo de tiempo al cual fueron sometidas al tratamiento de sensibilización.

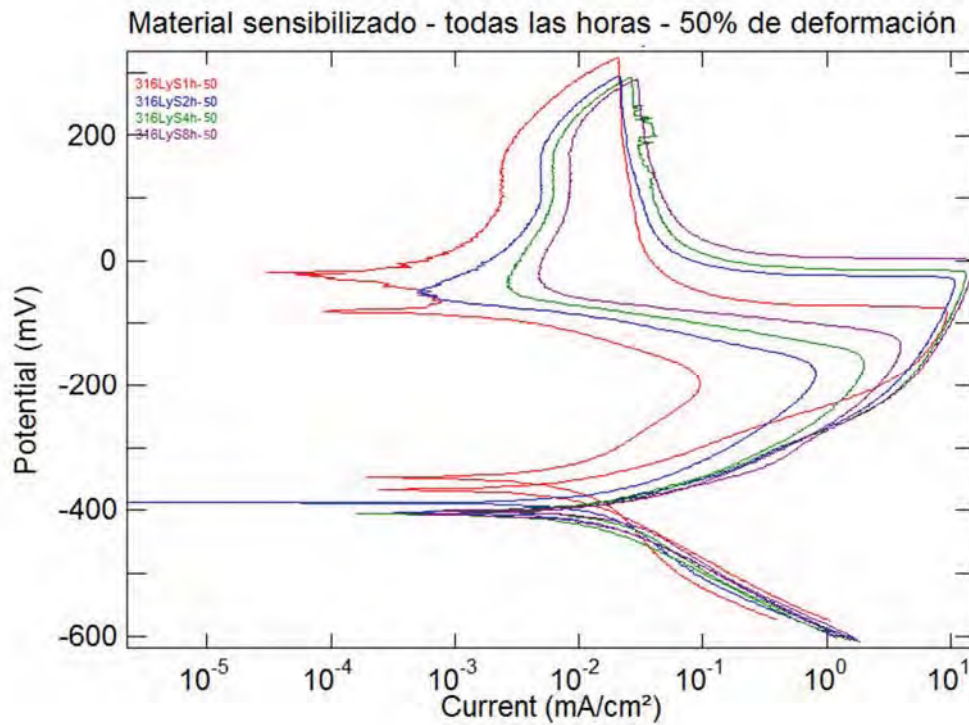


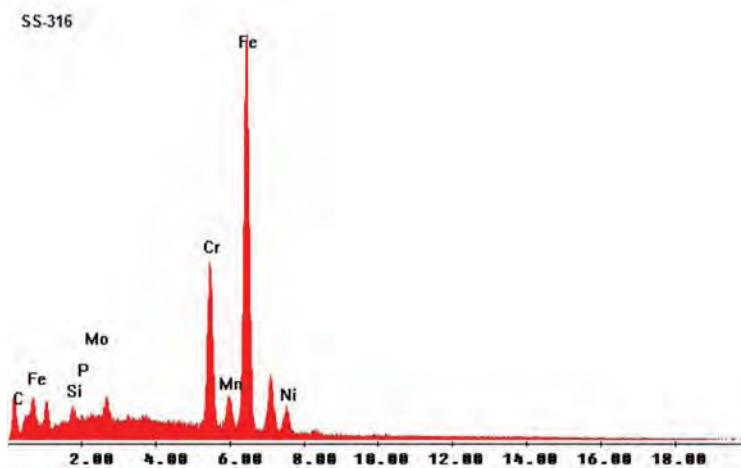
Figura 55. Comparativa de las muestras con 50% de deformación que estuvieron expuestas a tratamiento de sensibilización de 1, 2, 4 y 8 horas. Estas se pueden identificar por medio de la leyenda, en el cual el dígito xh, determina el periodo de tiempo al cual fueron sometidas al tratamiento de sensibilización.



En las figuras anteriores (51 a 55), se mostraron las comparativas de curvas de polarización de las muestras con mismas deformaciones, pero diferentes tiempos de exposición al tratamiento de sensibilización, y al igual que en las figuras anteriores se aprecia cómo se incrementa el grado de sensibilización a mayores deformaciones. La figura 52, correspondiente a las muestras con deformación del 20% es la única que no puede confiarse mucho, por la razón que fue citada en el apartado 4.1.3.

#### 4.2 Espectroscopia de energía dispersiva (EDX).

La espectroscopia de energía dispersiva o EDX, por sus siglas en inglés, se empleó para poder obtener un análisis químico de los compuestos en ciertas áreas, o puntos del material, con el fin de poder establecer su naturaleza. Lo primero que se realizó fue un EDX sobre la totalidad de la superficie del material y corroborar que efectivamente se estaba trabajando con un acero inoxidable austenítico AISI 316.



Elemento	Proporción (% peso)
Carbono (C)	0.05
Manganeso (Mn)	2.00
Silicio (Si)	0.8
Cromo (Cr)	18
Níquel (Ni)	13
Molibdeno (Mo)	2.5
Titanio (Ti)	0.05
Nitrógeno (N)	0.05

Figura 56. EDX del material sin tratamientos, y tabla de composición química en porcentajes.

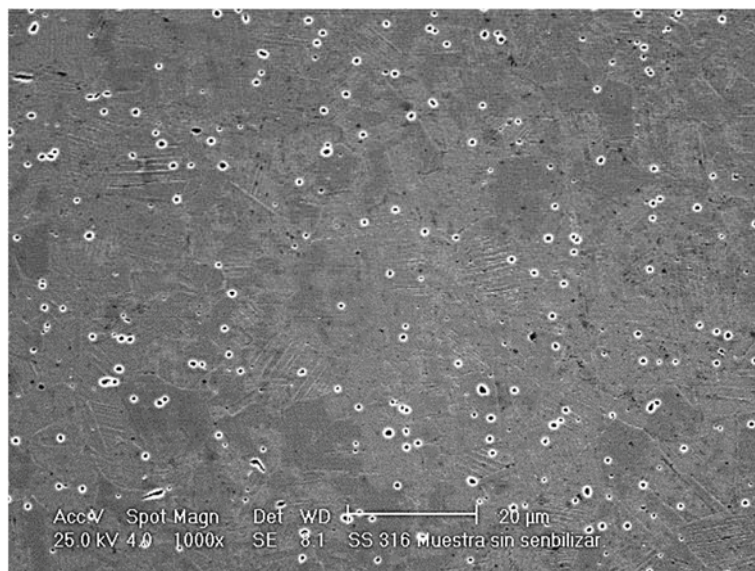
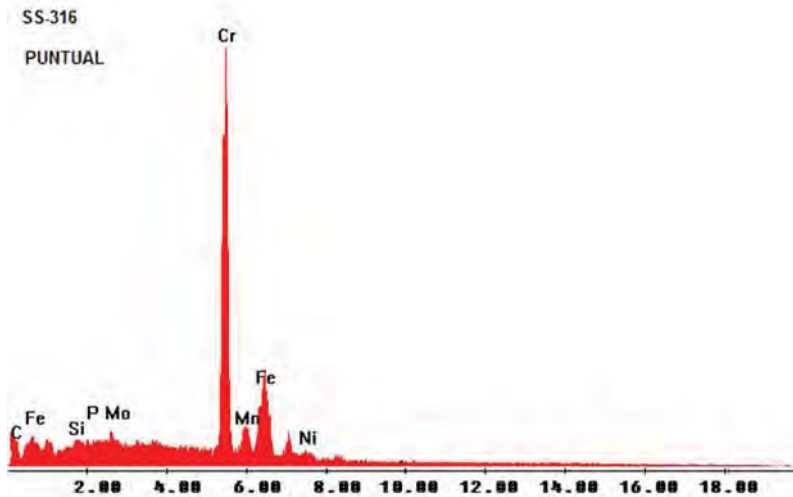


Figura 57. Microestructura de material sin ningún tratamiento de sensibilizado o deformaciones sobre el cual se aplicó el EDX.



Con los resultados anteriores podemos ver que corresponden a los citados en la tabla 3 del apartado 2.2. Ahora se realiza el análisis puntual, para corroborar que lo que se cree es un carburo de cromo es tal.



Elemento	Proporción (% peso)
Carbono (C)	0.01
Manganeso (Mn)	1.3
Silicio (Si)	0.05
Cromo (Cr)	85
Níquel (Ni)	2.5
Molibdeno (Mo)	0.02
Titanio (Ti)	0.00
Nitrógeno (N)	0.00

Figura 58. EDX efectuado sobre un punto que se identificó como un carburo de cromo y tabla de composición química correspondiente.

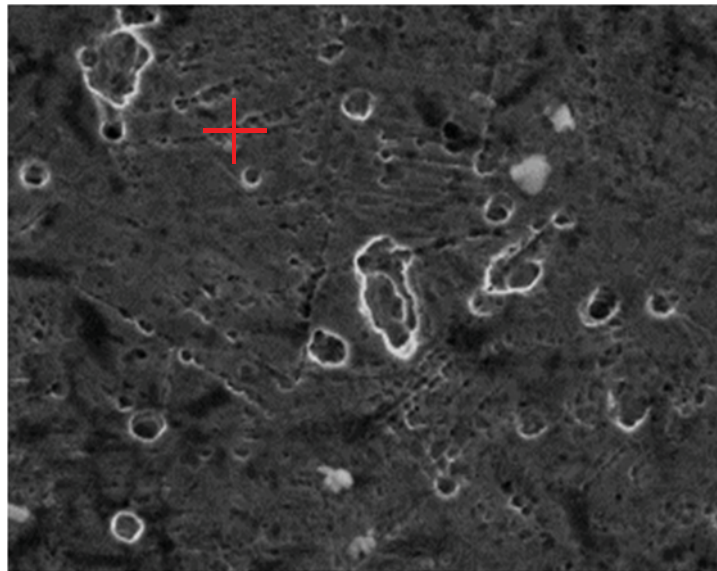


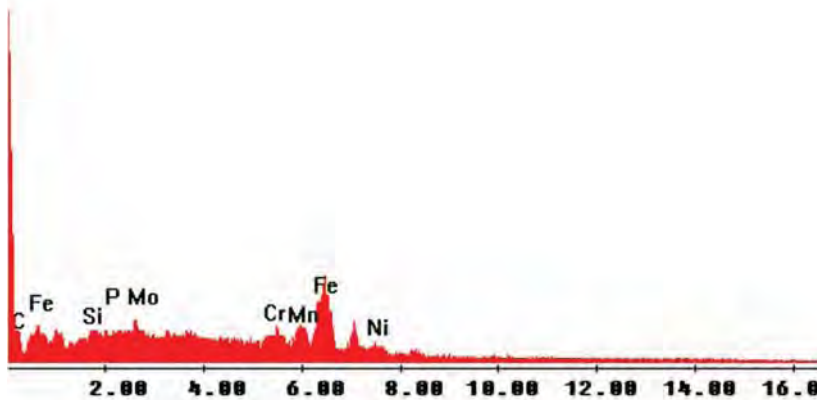
Figura 59. Microestructura de muestra sensibilizada y deformada que presenta carburos de cromo en las maclas y límites de grano.

De lo anterior podemos ver que la composición química varía con respecto al primer EDX, y de hecho el elemento que se incrementa es el cromo, el cual como se venía viendo en la teoría es el que se desplaza hacia los límites de grano, y con esto podemos aseverar que lo que estamos observando es un carburo de cromo. Sin embargo existen varios “depresiones” que podrían ser confundidas como un carburo de cromo. En orden de dejar claro que son, se realizó un tercer EDX.



SS-316

PUNTUAL



Elemento	Proporción (% peso)
Carbono (C)	12
Manganeso (Mn)	0.04
Silicio (Si)	0.006
Cromo (Cr)	1.5
Níquel (Ni)	0.9
Molibdeno (Mo)	1.1
Titanio (Ti)	0
Nitrógeno (N)	0

Figura 60. EDX correspondiente a una de las picaduras y su tabla de composición química.

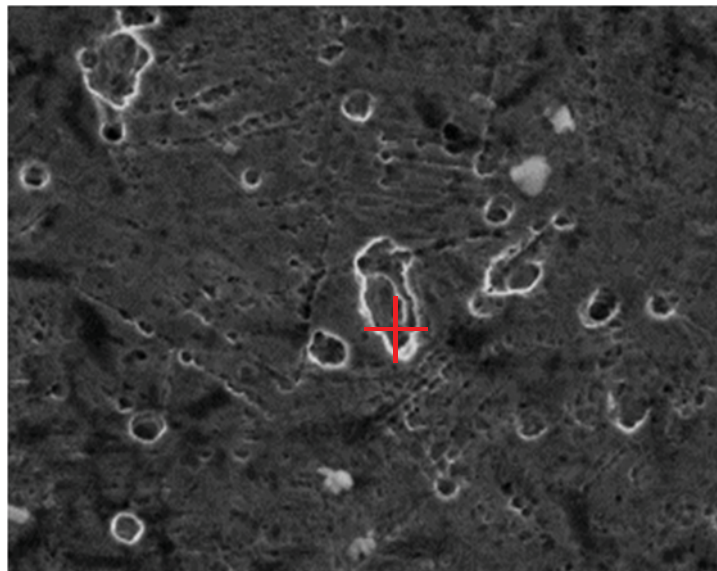


Figura 61. Microestructura de muestra sensibilizada y deformada que presenta carburos de cromo en las maclas y límites de grano.

En esta ocasión, el objetivo del EDX fue una de las picaduras, y de la cual, basado en su tabla de composición química, es que se puede observar que se trata de una hendidura. Esto debido a que si no lo fuera, la señal de electrones hubiera sido perfectamente leída por el detector, y en el caso de tratarse del acero sin ningún tipo de alteración se hubiera obtenido una tabla de composición química similar a la de la figura 56, si se hubiera tratado de un carburo de cromo, entonces se hubiera notado una alza en la cantidad de cromo, como lo fue en la tabla de composición química de la figura 58. Es por ello que queda establecido que el objetivo del EDX es una picadura, producto del ensayo de ácido oxálico. Estos EDX tienen relevancia, a la hora de revisar las siguientes fotografías, ya que nos facilitara el saber cuáles son los carburos de cromo.



### 4.3 Microestructuras observadas por medio de MEB.

#### 4.3.1 Microestructuras previas al tratamiento de sensibilización observadas por medio de MEB.

Las siguientes imágenes corresponden a la microestructura del acero AISI 316 tal y como fue recibido del proveedor.

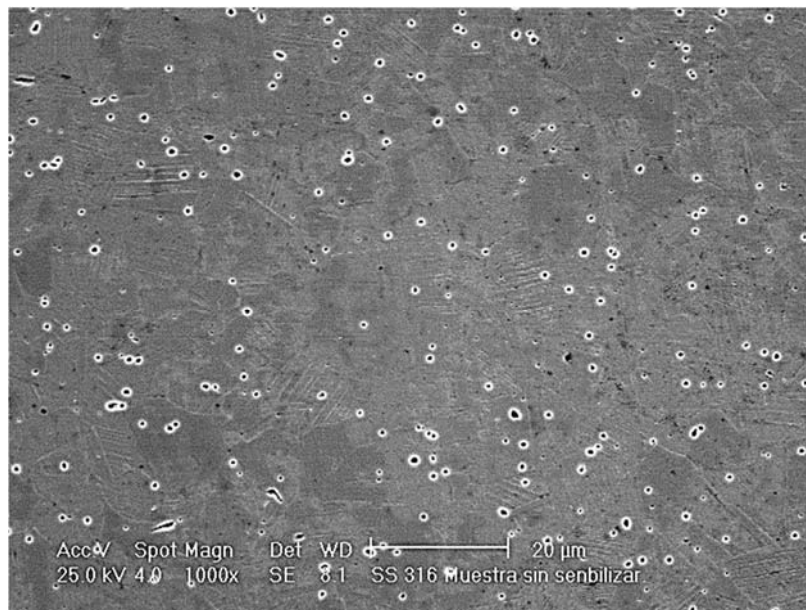


Figura 62. Microestructura de la muestra de AISI 316 sin deformaciones previas, ni tratamiento de sensibilización a 1000X.

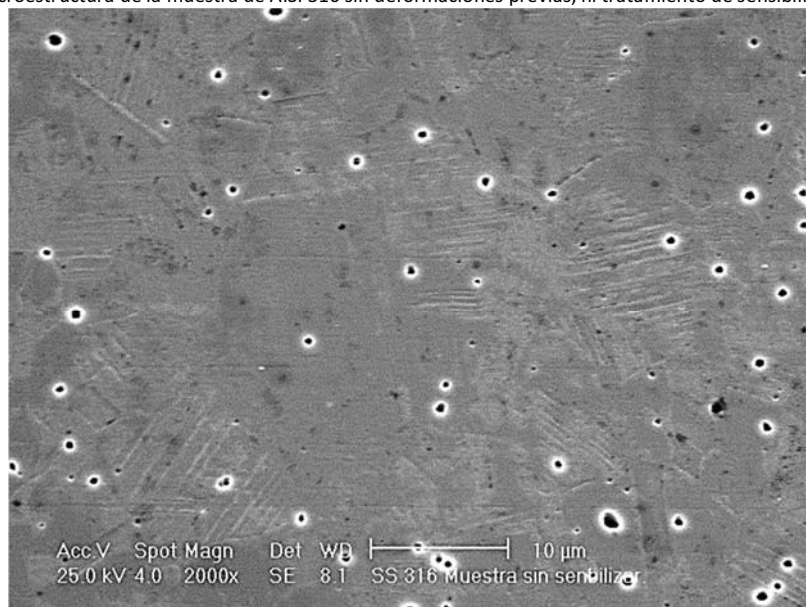


Figura 63. Microestructura de la muestra de AISI 316 sin deformaciones previas, ni tratamiento de sensibilización a 2000X.

De estas se puede decir que el ataque en si resulto bastante agresivo para el acero en cuestión. Debido a que se generaron muchas picaduras, que fueron confirmadas por medio del EDX como tales. Estas pueden ser explicadas como lugares de alta energía debidas a dislocaciones en el material, las cuales se encuentran principalmente localizadas en los límites de grano, y que se





manifestaron a la hora de realizar el ataque electroquímico de ácido oxálico. Como característica es que se puede apreciar la microestructura propia de un acero inoxidable austenítico, con límites de granos que dan la impresión de estar escalonados, así como de maclas a lo largo del material.

Las siguientes fotografías (figuras 64-73) corresponden a las Microestructuras de las muestras que sufrieron deformaciones, previas al tratamiento de sensibilización, la cuales fueron obtenidas por medio de MEB.

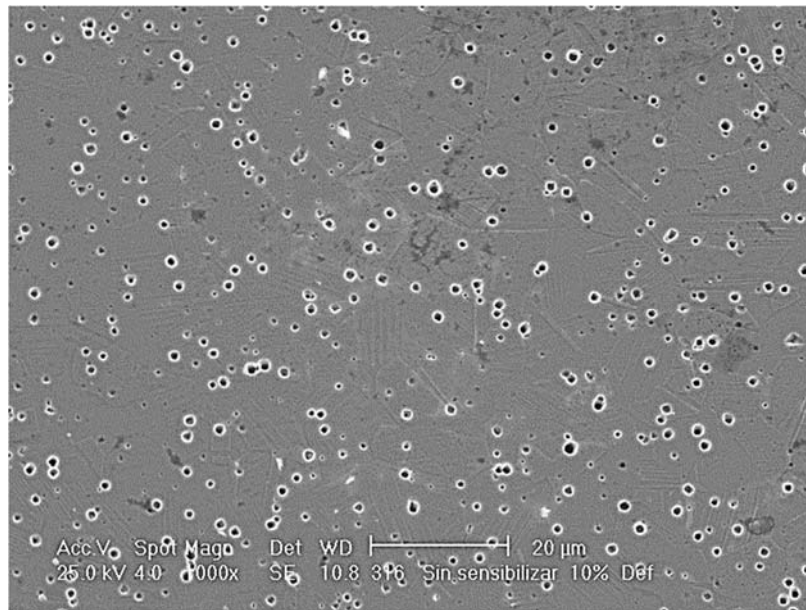


Figura 64. Microestructura de la muestra de AISI316 con una deformación del 10% sin tratamiento de sensibilización a 1000X.

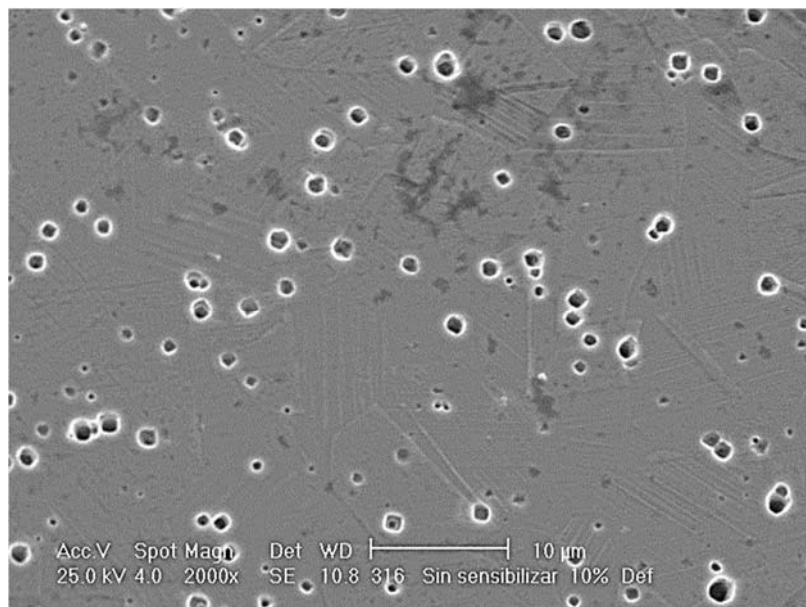


Figura 65. Microestructura de la muestra de AISI316 con deformación al 10% y sin tratamiento de sensibilización a 2000X.

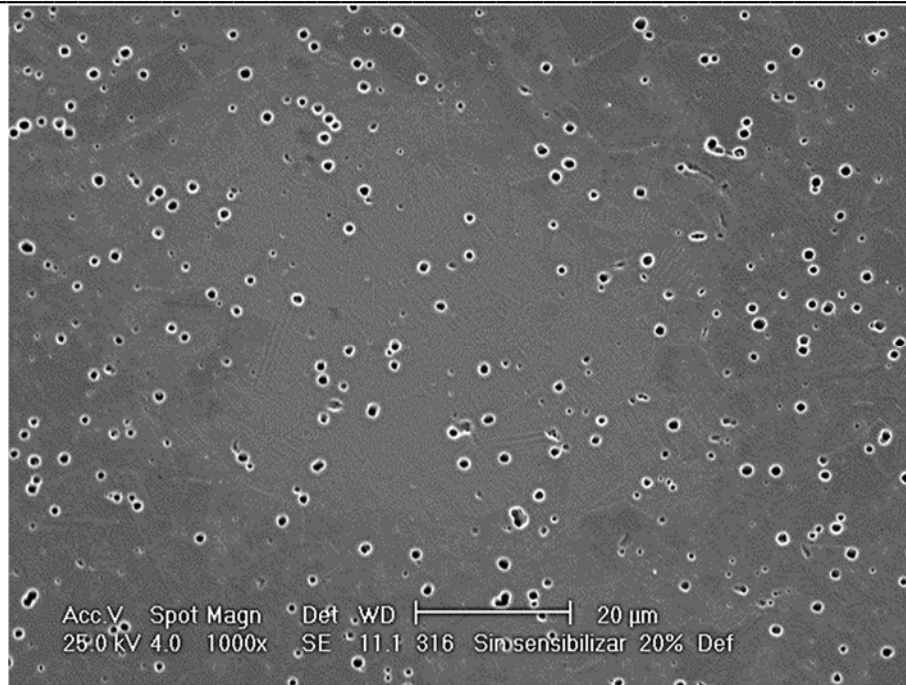


Figura 66. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 20%, sin tratamiento de sensibilización a 1000X.

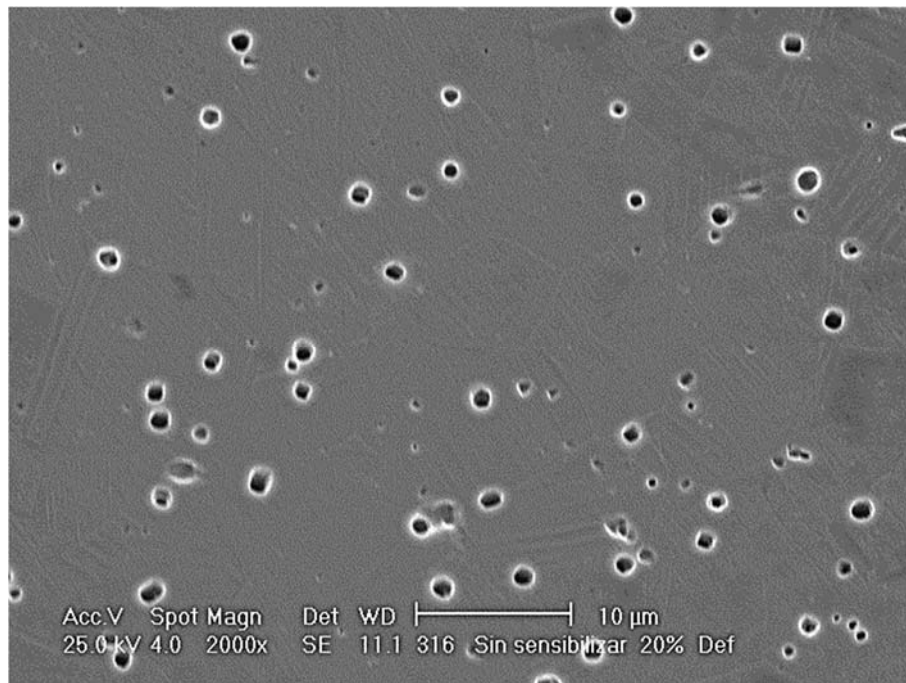


Figura 67. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 20% y sin tratamiento de sensibilización a 2000X.

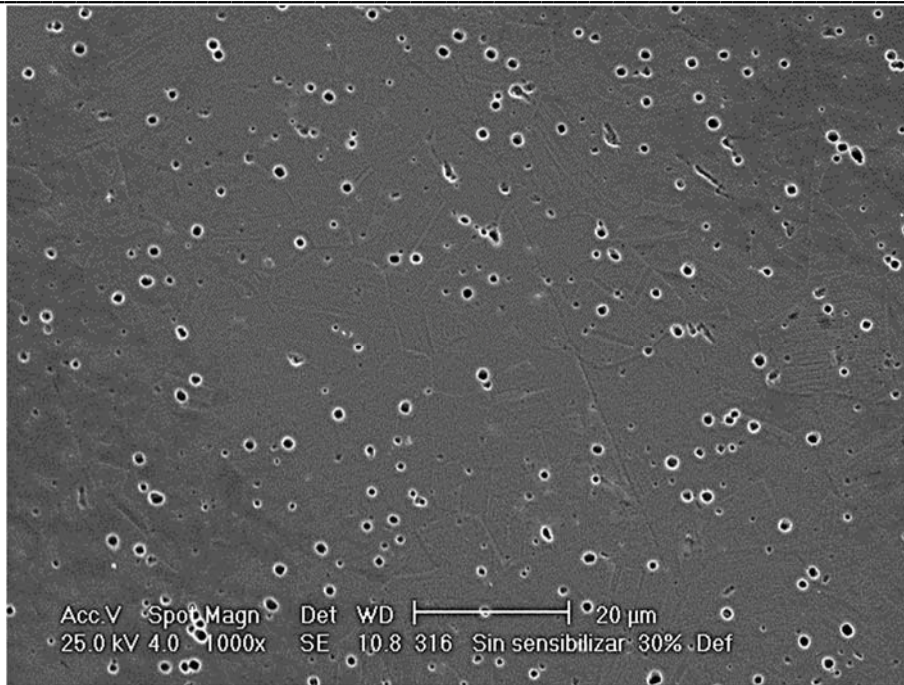


Figura 68. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 30%, y sin tratamiento de sensibilización a 1000X.

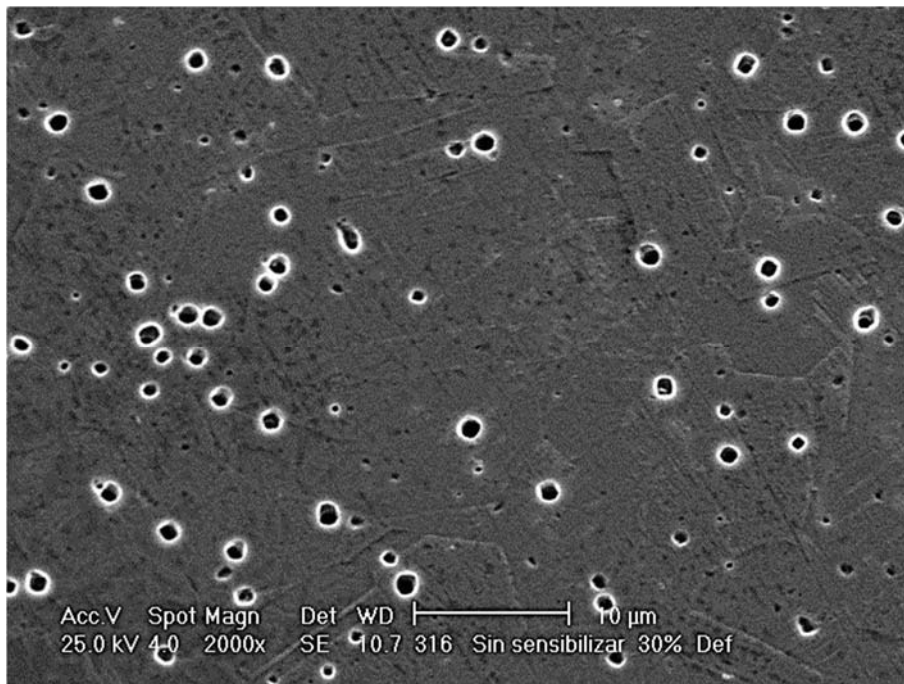


Figura 69. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 30% y sin tratamiento de sensibilización a 2000X.

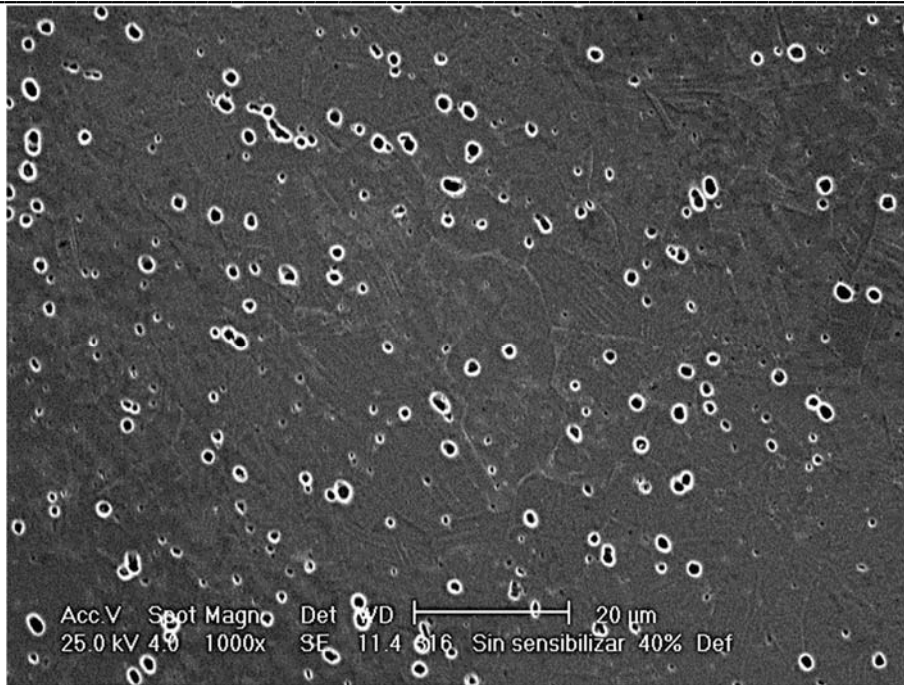


Figura 70. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 40% y sin tratamiento de sensibilización a 1000X.

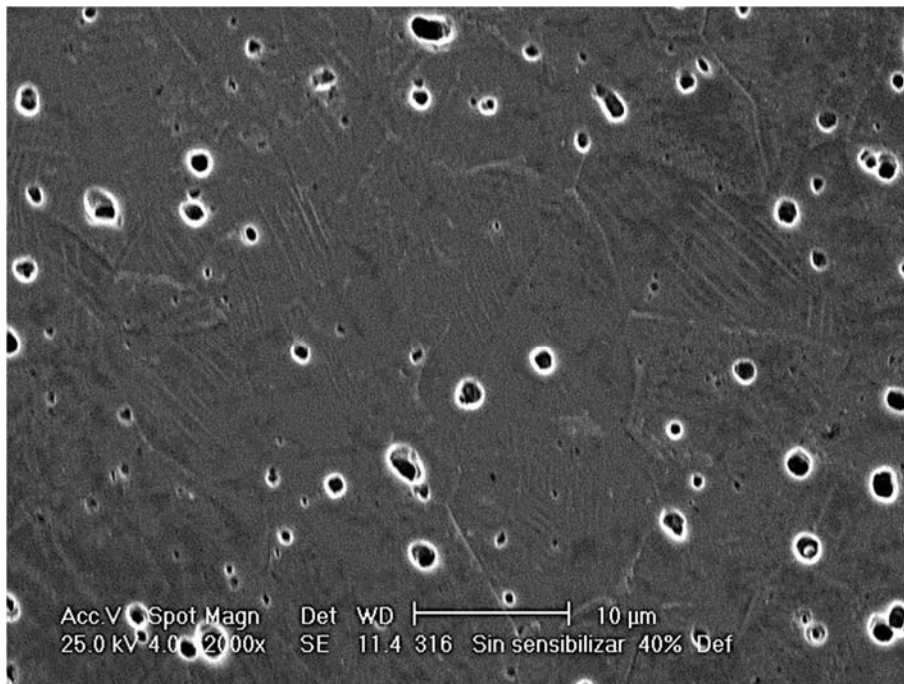


Figura 71. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 40% y sin tratamiento de sensibilización a 2000X.

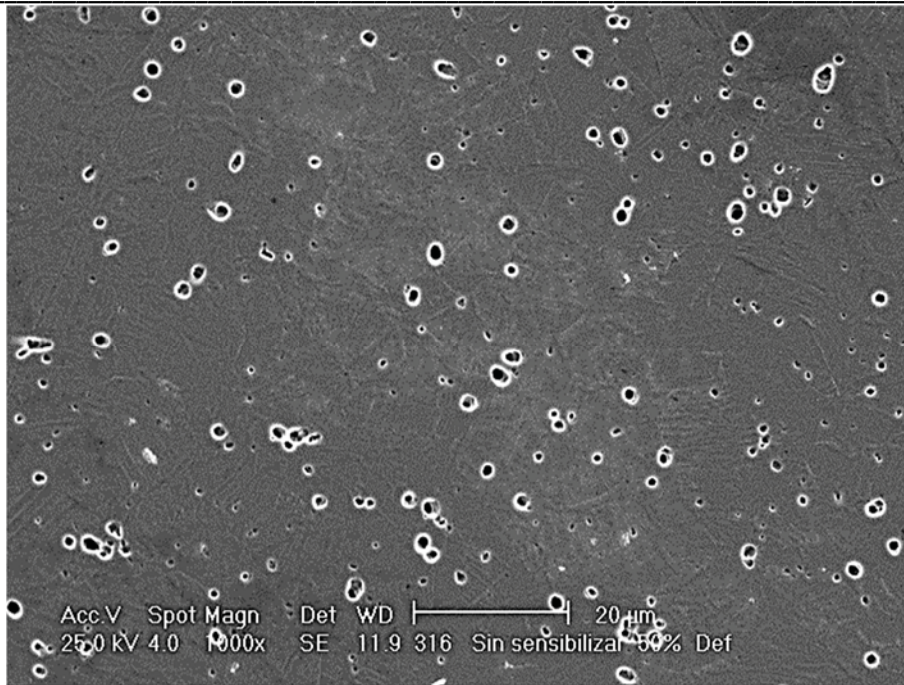


Figura 72. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 50% y sin tratamiento de sensibilización a 1000X.

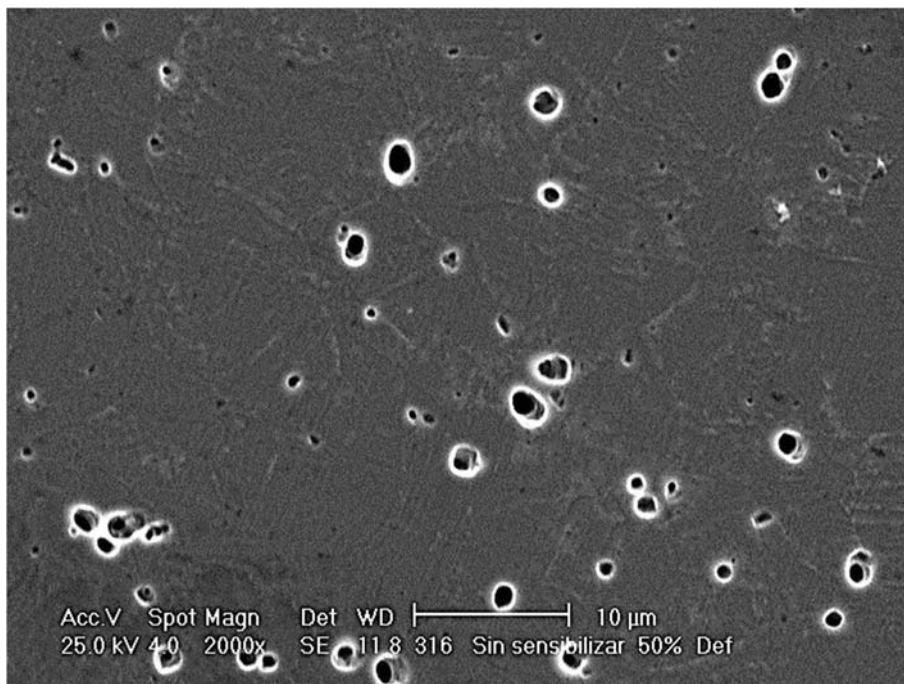


Figura 73. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 50% y sin tratamiento de sensibilización a 2000X.

A lo largo de estas figuras, donde el material no fue sensibilizado aun, se puede apreciar cómo se va acentuando el efecto de deformación dado por la laminación, entendiéndose como un alargamiento en los granos. Igualmente las picaduras observadas se incrementaron entre mayor era la deformación, debido a que se generaban más dislocaciones, que al hacerse el ataque electroquímico generaron dichas picaduras. Estas picaduras, son interpretadas dentro de la norma ASTM 262, como algo normal, y son conocidas como "borderpits", y que vale la pena mencionar



de nuevo, fueron identificadas como tales gracias al EDX. Aun así se puede observar que la estructura austenítica se mantiene y que pese a las deformaciones no alcanzó a formarse una estructura martensítica, la cual puede llegar a darse, mas este no fue el caso.

#### 4.3.2 Microestructuras de muestras con tratamiento de sensibilización observadas por medio de MEB.

A continuación se muestran las fotografías (figuras 74-81) que fueron obtenidas, por medio de MEB, y que fueron sometidas al proceso de sensibilización, sin deformaciones previas.

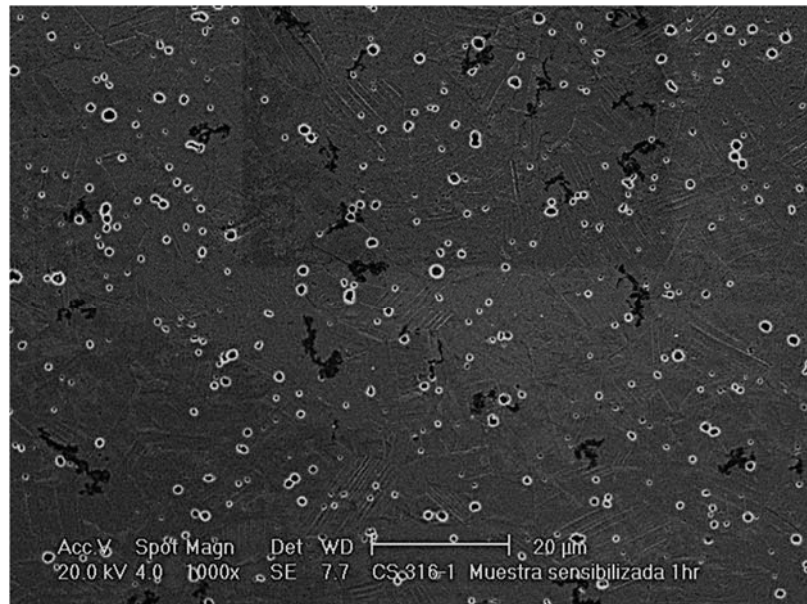


Figura 74. Microestructura de la muestra de AISI 316 sin deformación y tratamiento de sensibilización de una hora a 1000X.

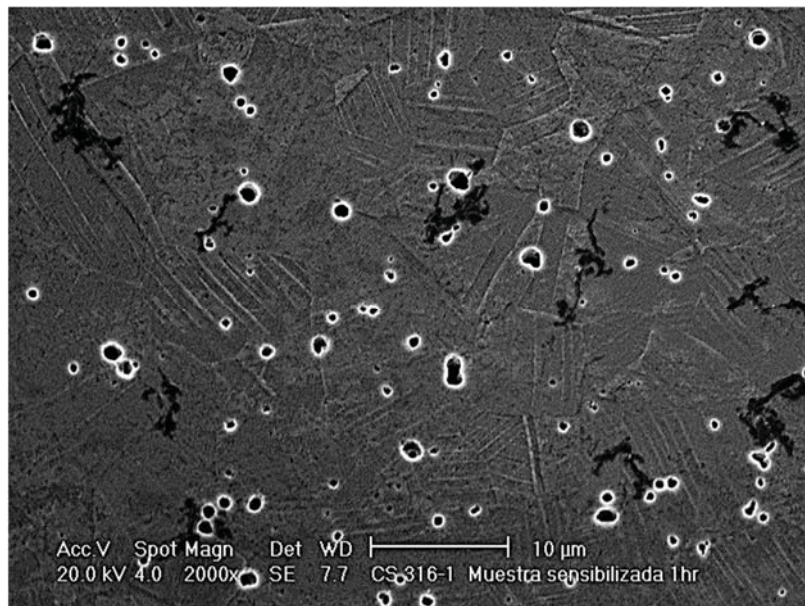


Figura 75. Microestructura de la muestra de AISI 316 sin deformación y tratamiento de sensibilización de una hora a 2000X.



Figura 76. Microestructura de la muestra de AISI 316 sin deformación y tratamiento de sensibilización de dos horas a 1000X.

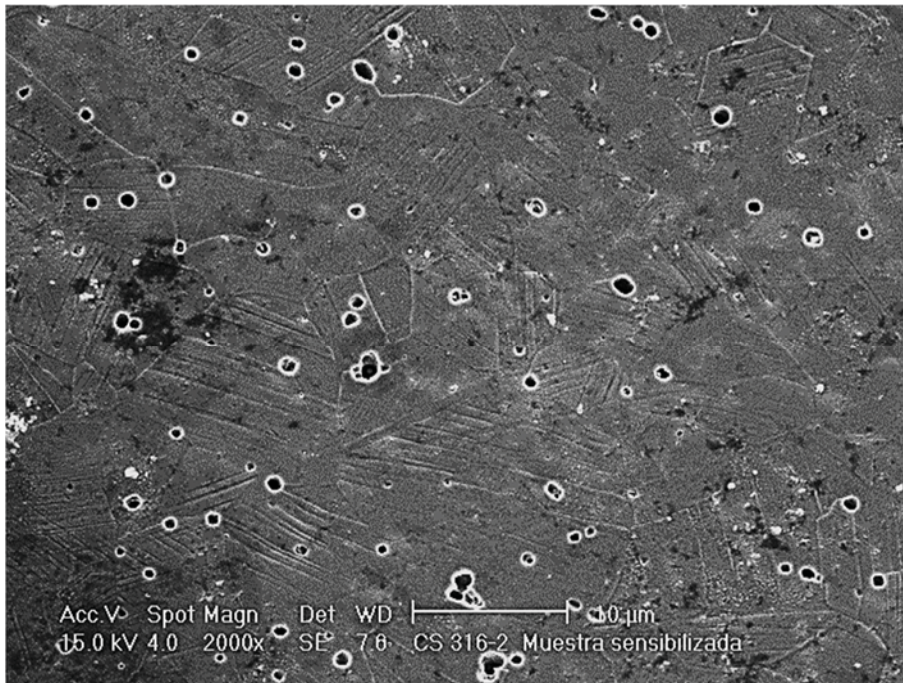


Figura 77. Microestructura de la muestra de AISI 316 sin deformación y tratamiento de sensibilización de dos horas a 2000X.

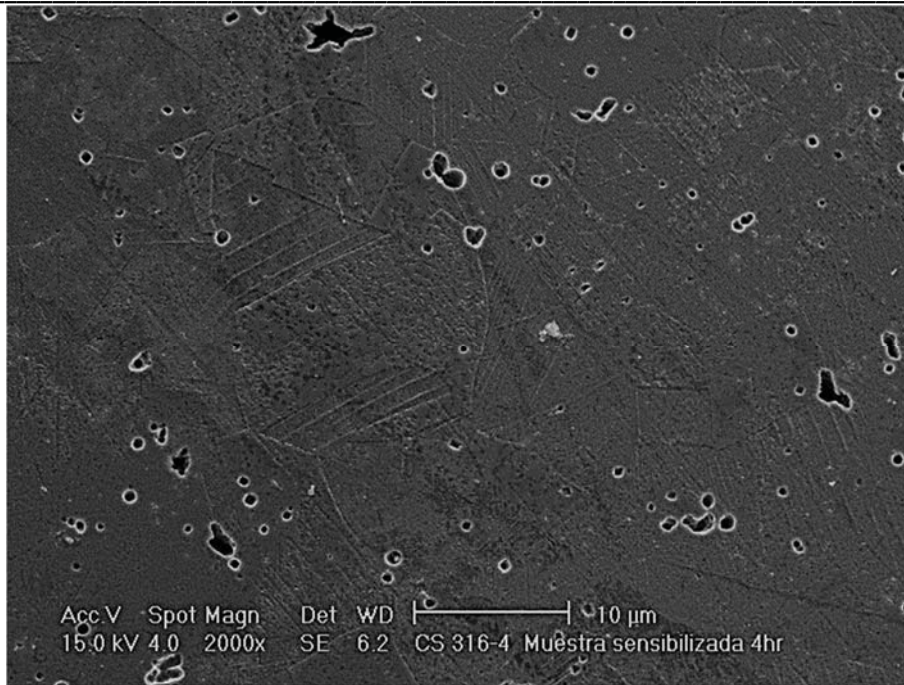


Figura 78. Microestructura de la muestra de AISI 316 sin deformación y tratamiento de sensibilización de cuatro horas a 2000X.

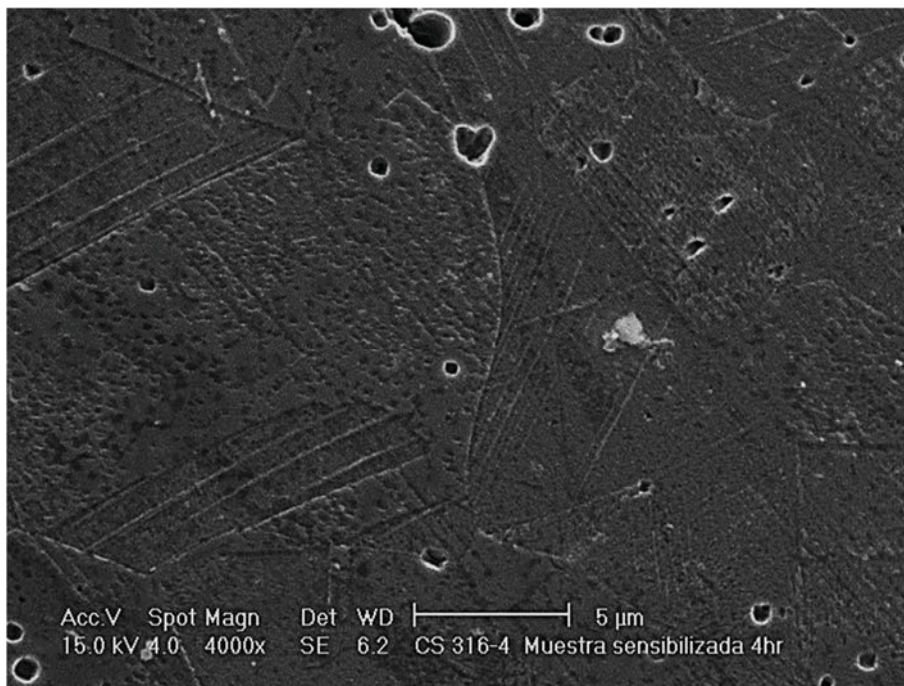


Figura 79. Microestructura de la muestra de AISI 316 sin deformación y tratamiento de sensibilización de cuatro horas a 4000X.



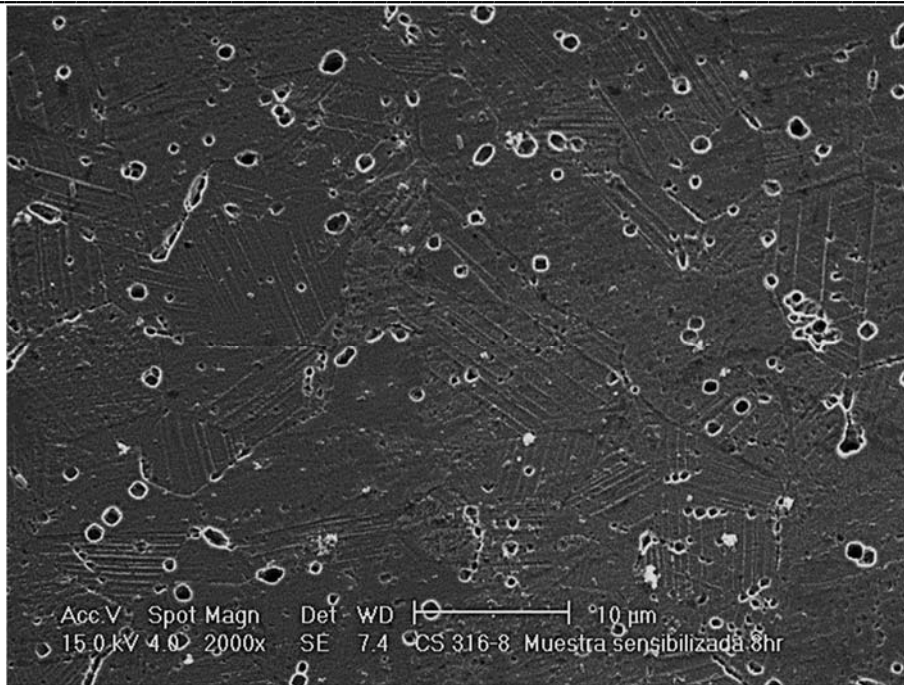


Figura 80. Microestructura de la muestra de AISI 316 sin deformación y tratamiento de sensibilización de ocho horas a 2000X.

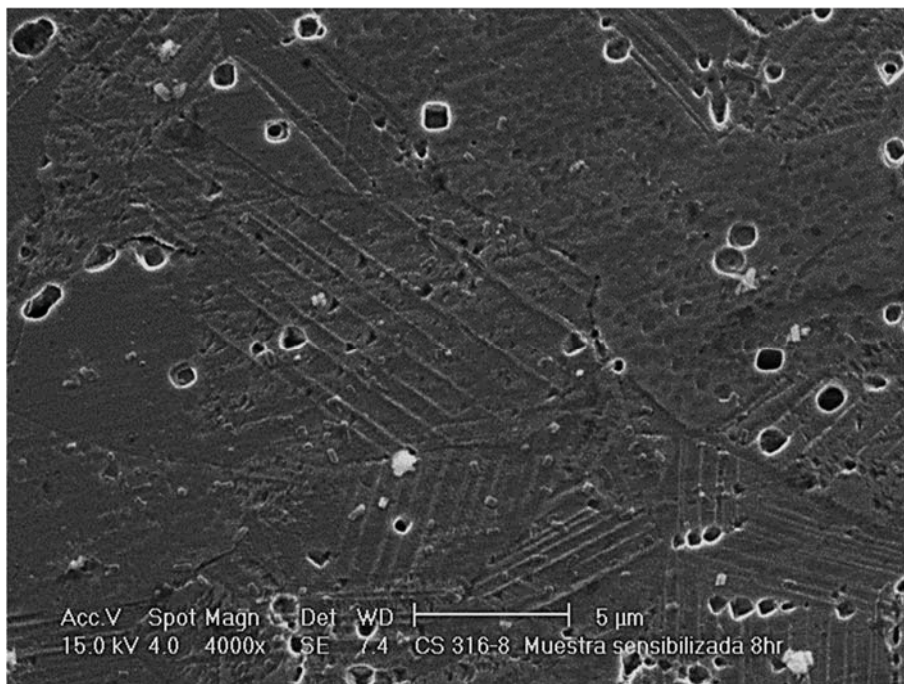


Figura 81. Microestructura de la muestra de AISI 316 sin deformación y tratamiento de sensibilización de ocho horas a 4000X.

En estas imágenes donde las muestras, aún no han sido deformadas, fueron sometidas a un tratamiento de sensibilización de 1, 2, 4, y 8 horas, y en estas no se logran apreciar ninguna clase de ensanchamiento de límite de grano o de acumulación de carburos de cromo. Es de hasta las figuras 80 y 81, correspondientes a la muestra que fue sensibilizada por 8 horas, que se empieza a notar algunos puntos sobre los límites de grano, que no son picaduras del mismo ensayo de ácido



oxálico. Sin embargo basado en los datos cuantitativos del ensayo EPR-DL, de los valores de DOS y de las curvas de polarización, se sabe que todas las muestras están sensibilizadas.

#### 4.3.3 Microestructuras de muestras con deformaciones y tratamiento de sensibilización de una hora observadas por medio de MEB.

Las siguientes imágenes (figuras 82-91) corresponden a las muestras que fueron deformadas, 10, 20, 30, 40 y 50%, y posteriormente sensibilizadas por un periodo de una hora, las cuales fueron obtenidas por medio de MEB.

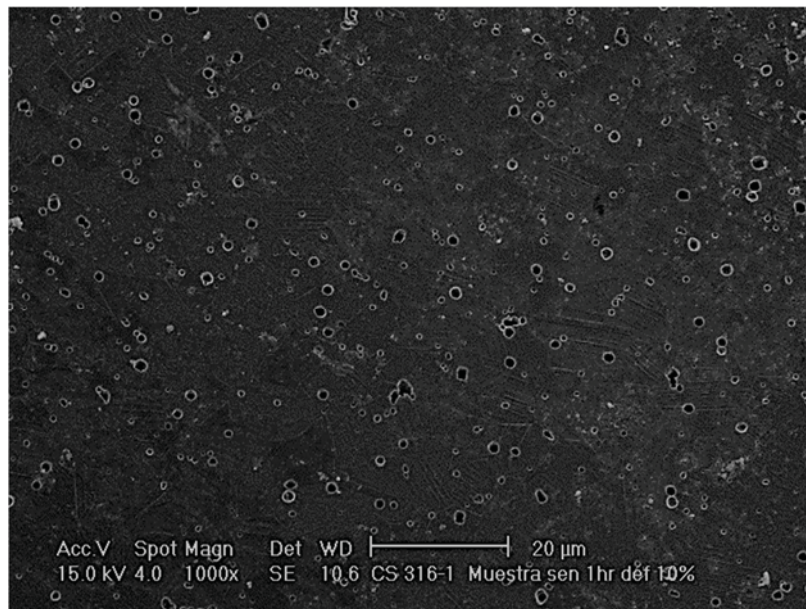


Figura 82. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 10% y tratamiento de sensibilización de una hora a 1000X.

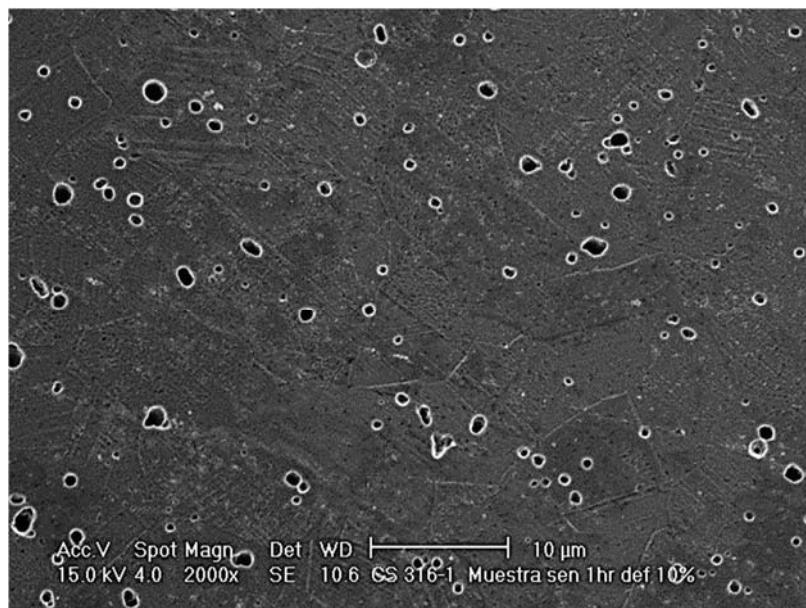


Figura 83. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 10% y tratamiento de sensibilización de una hora a 2000X.

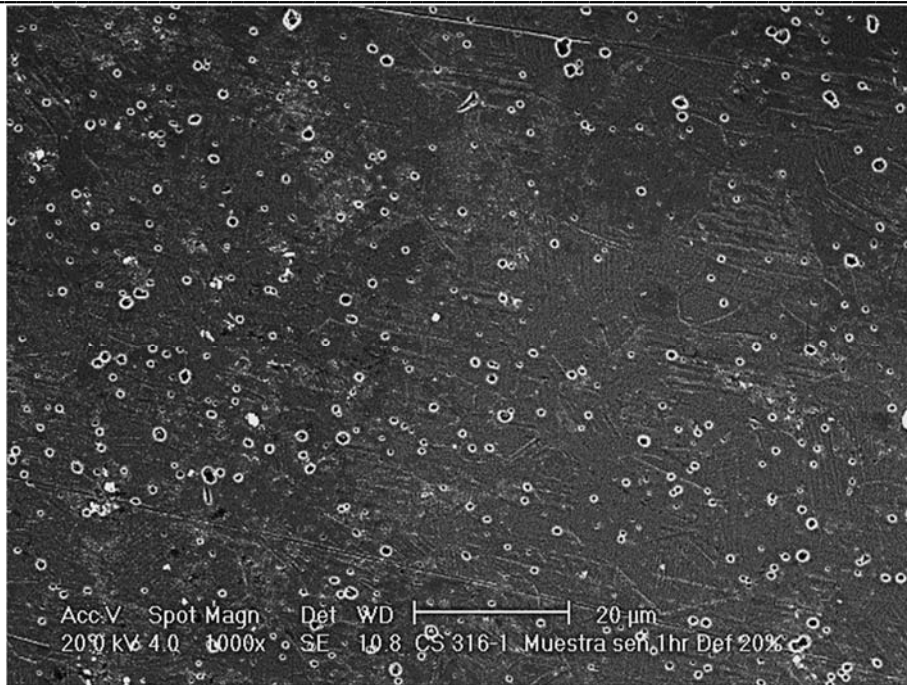


Figura 84. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 20% y tratamiento de sensibilización de una hora a 1000X.

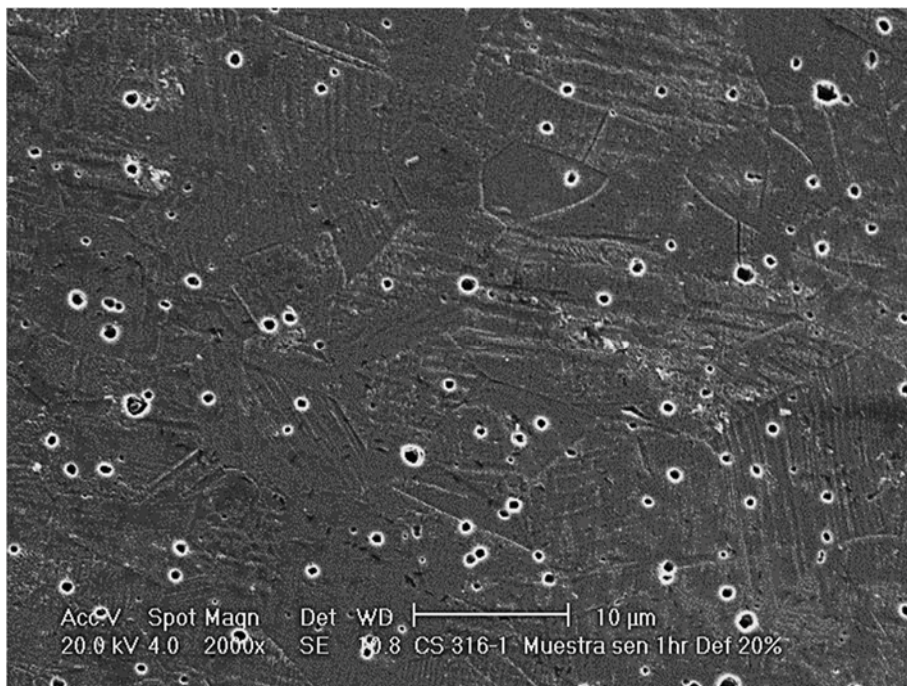


Figura 85. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 20% y tratamiento de sensibilización de una hora a 2000X.

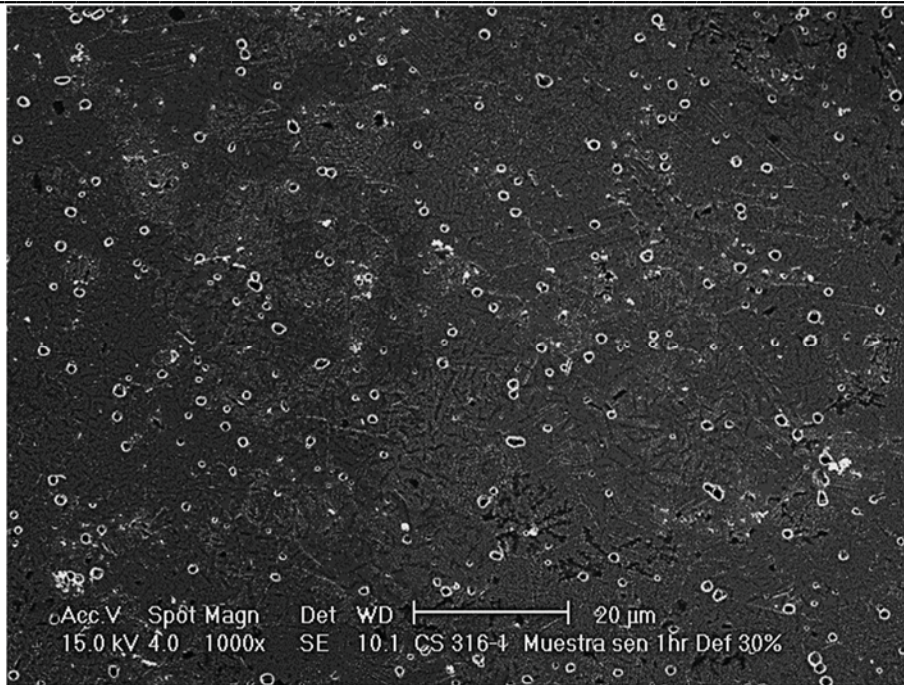


Figura 86. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 30% y tratamiento de sensibilización de una hora a 1000X.

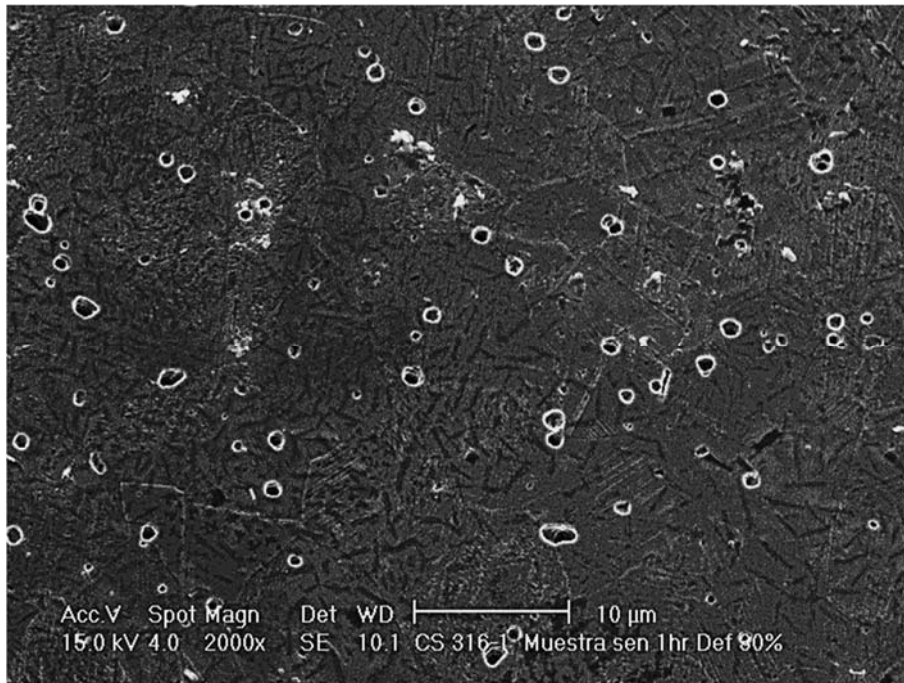


Figura 87. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 30% y tratamiento de sensibilización de una hora a 2000X.

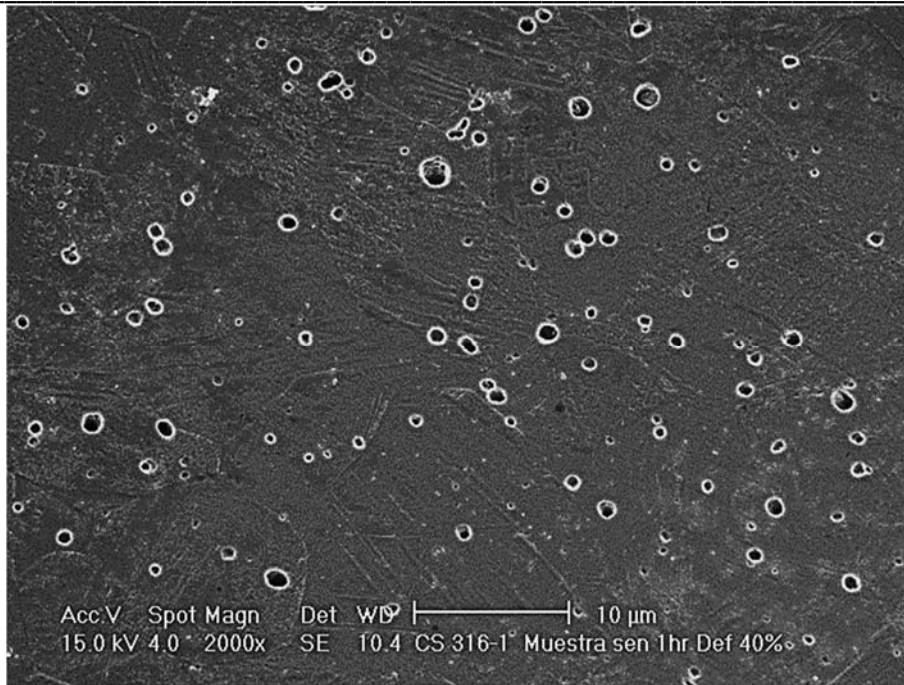


Figura 88. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 40% y tratamiento de sensibilización de una hora a 2000X.

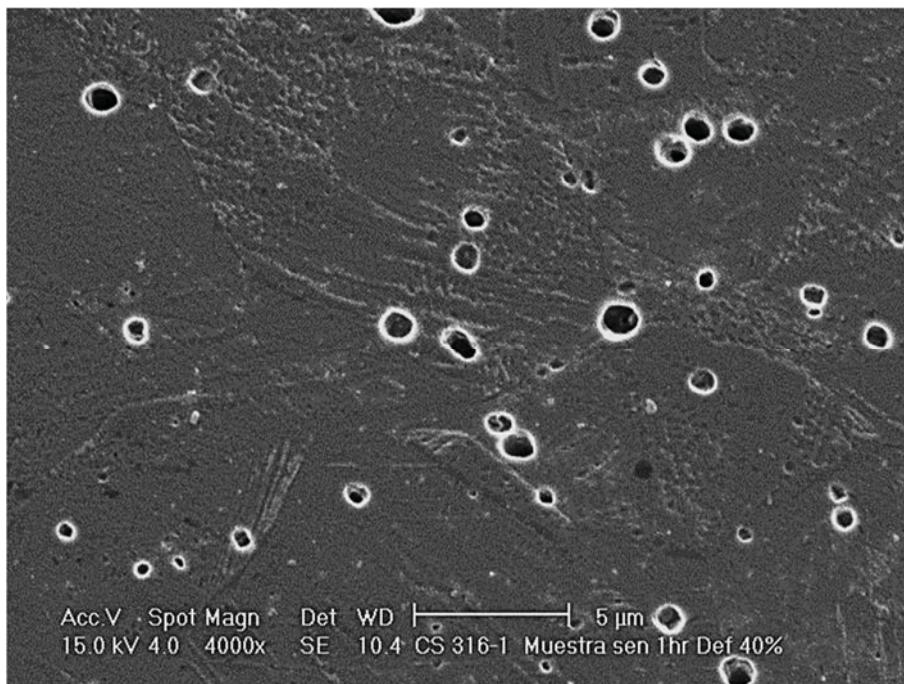


Figura 89. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 40% y tratamiento de sensibilización de una hora a 4000X.

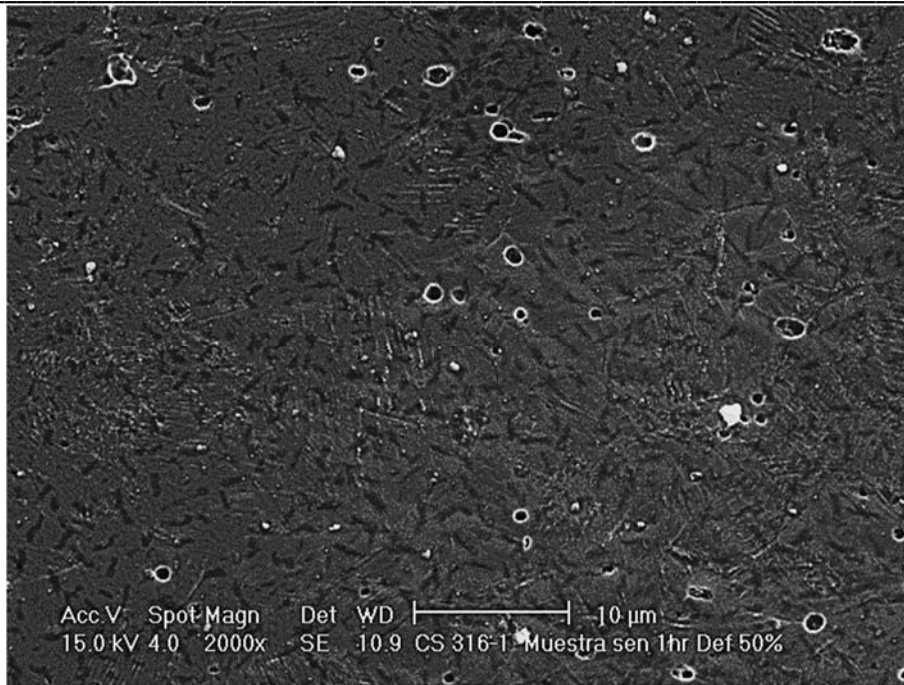


Figura 90. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 50% y tratamiento de sensibilización de una hora a 2000X.

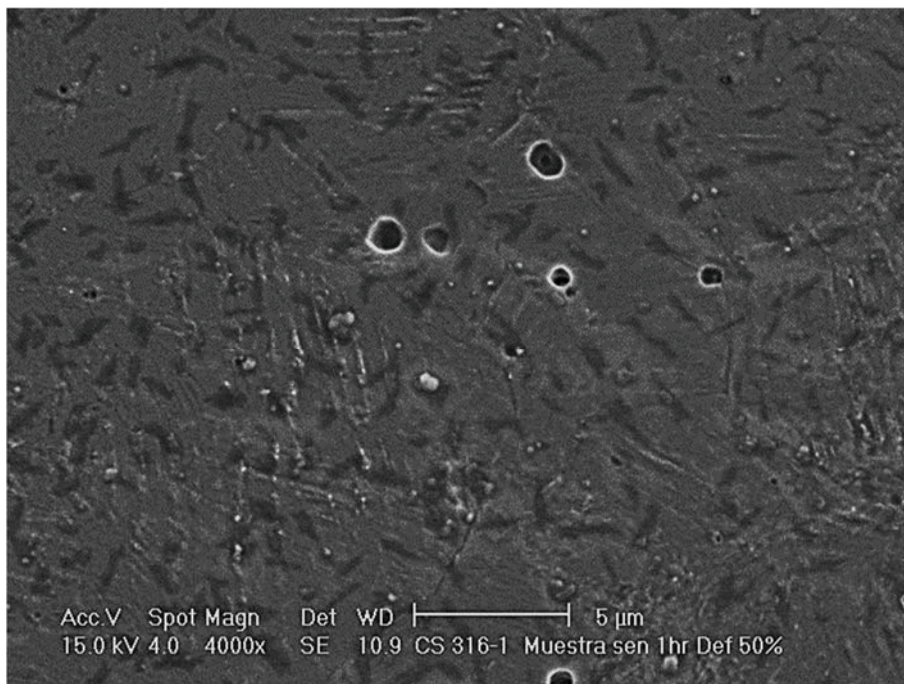


Figura 91. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 50% y tratamiento de sensibilización de una hora a 4000X.

En estas fotografías, correspondientes a las muestras que fueron deformadas, 10, 20, 30, 40 y 50%, lo que serían las 3 primeras deformaciones no se alcanza a ver una variación en la microestructura, es hasta llegado el 40 y 50% de deformación que se alcanzan a ver algunos precipitados en zonas cercanas a los límites de grano, que se identifican como carburos de cromo, gracias al EDX. De hecho en las figuras 90 y 91, deformación del 50%, se alcanza a notar un ligero ensanchamiento en el límite de grano.



#### 4.3.4 Microestructuras de muestras con deformaciones y tratamiento de sensibilización de dos horas observadas por medio de MEB.

Las siguientes imágenes (figuras 92-101) corresponden a las muestras que fueron deformadas, 10, 20, 30, 40 y 50%, y posteriormente sensibilizadas por un periodo de dos horas, las cuales fueron obtenidas por medio de MEB.

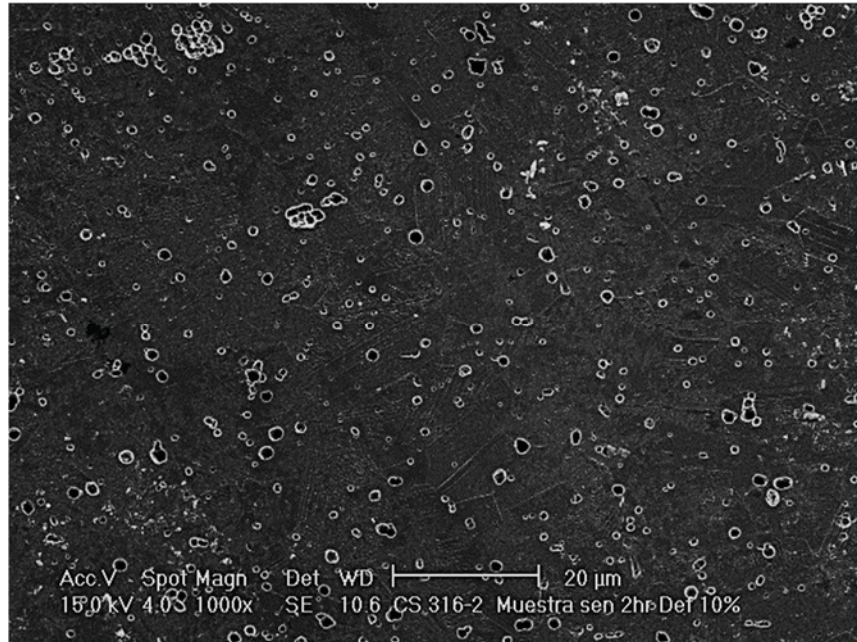


Figura 92. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 10% y tratamiento de sensibilización de dos horas a 1000X.

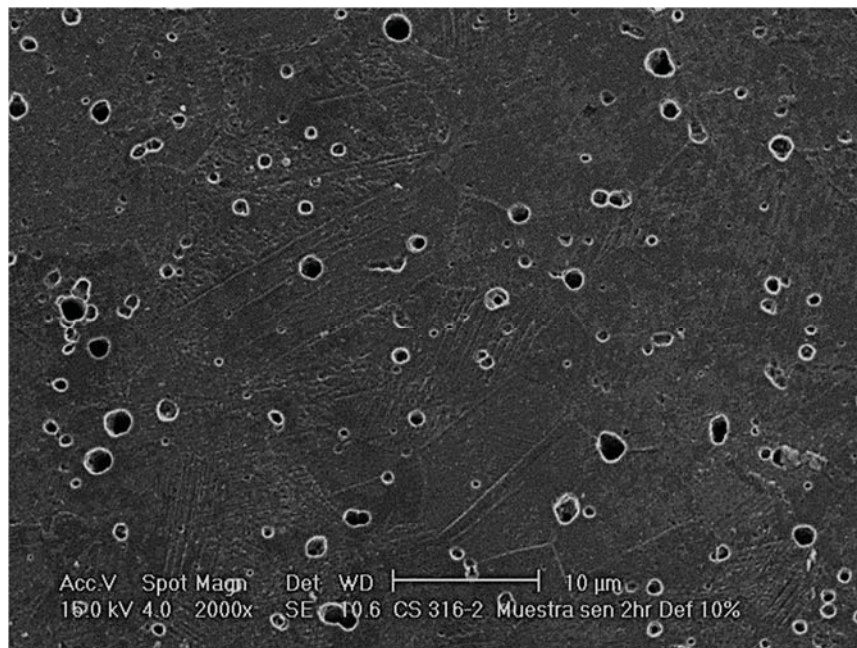


Figura 93. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 10% y tratamiento de sensibilización de dos horas a 2000X.

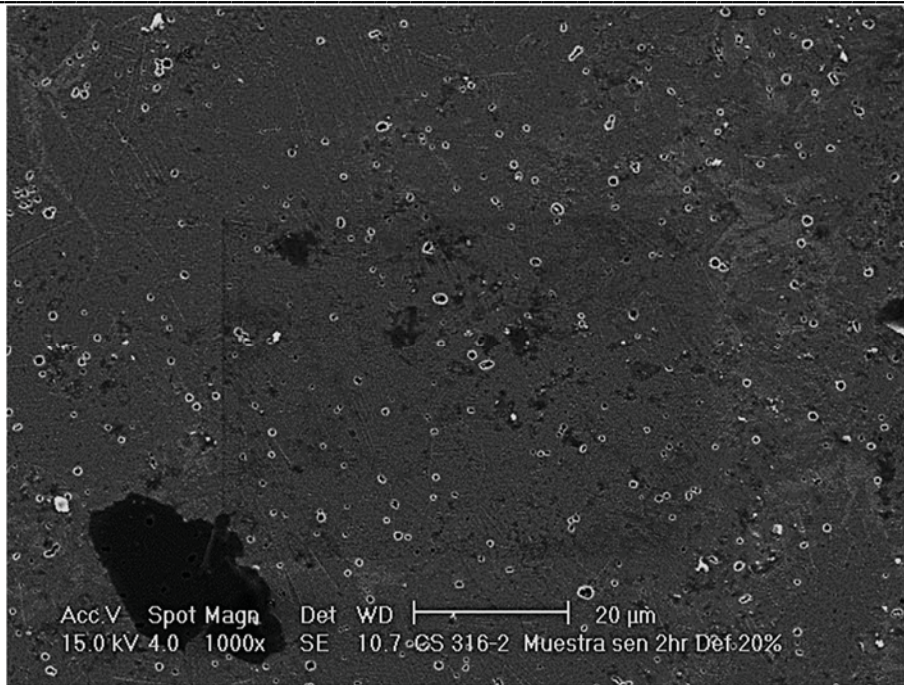


Figura 94. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 20% y tratamiento de sensibilización de dos horas a 1000X.

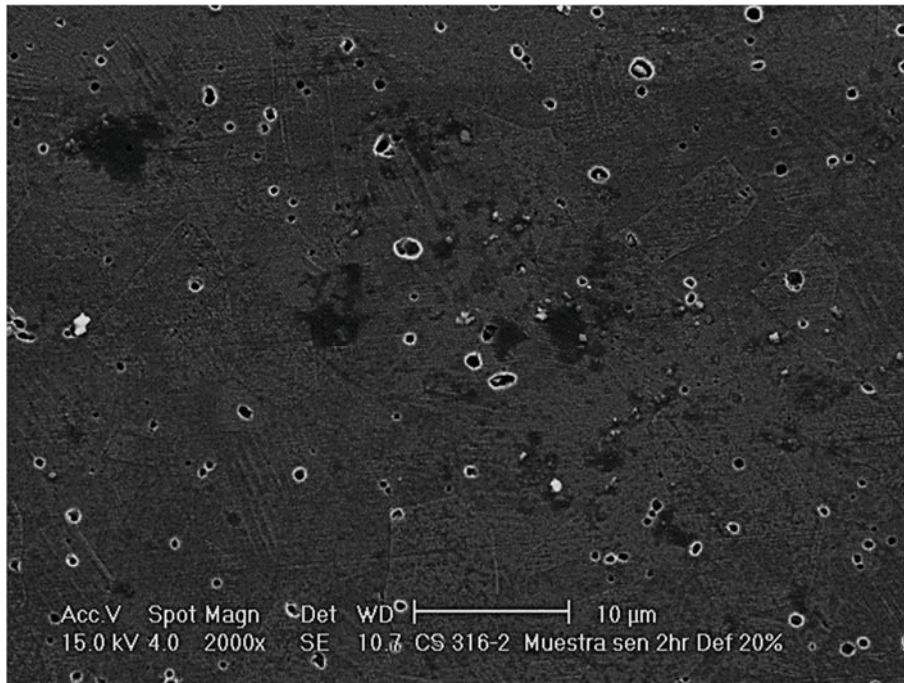


Figura 95. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 20% y tratamiento de sensibilización de dos horas a 2000X.



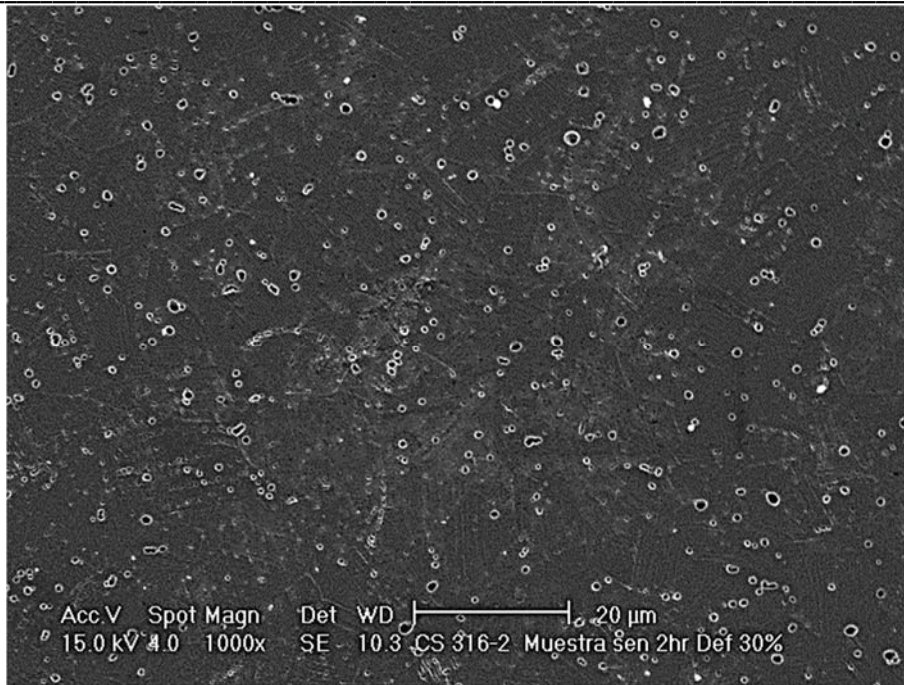


Figura 96. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 30% y tratamiento de sensibilización de dos horas a 1000X.

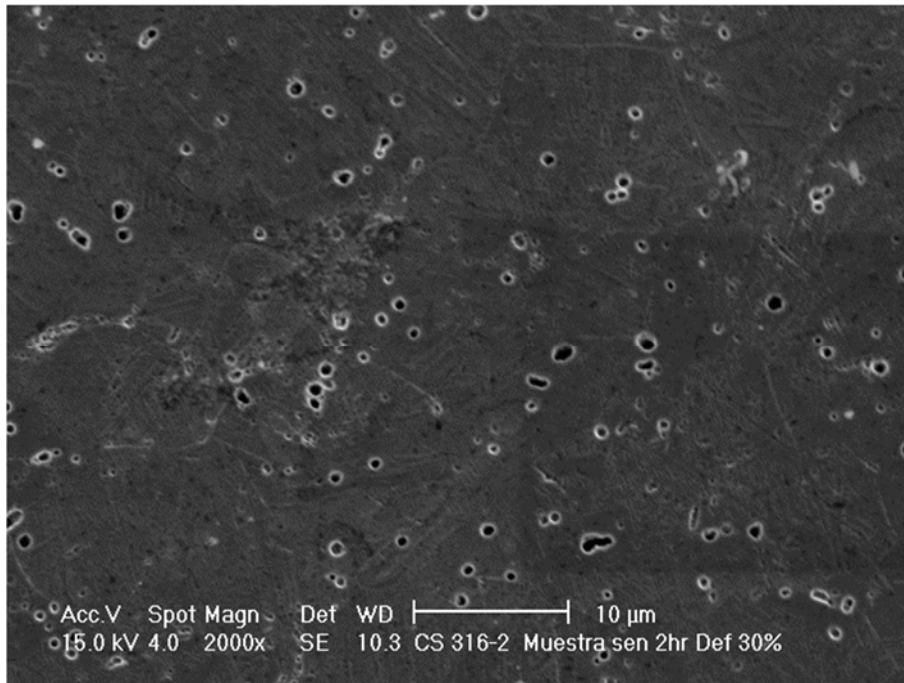


Figura 97. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 30% y tratamiento de sensibilización de dos horas a 2000X.



Figura 98. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 40% y tratamiento de sensibilización de dos horas a 2000X.

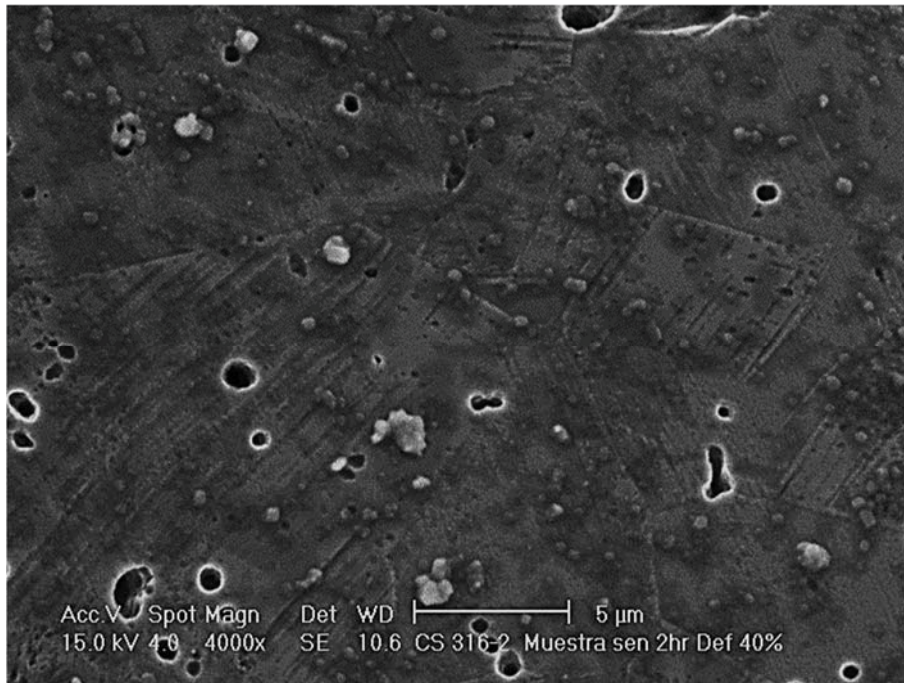


Figura 99. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 40% y tratamiento de sensibilización de dos horas a 4000X.

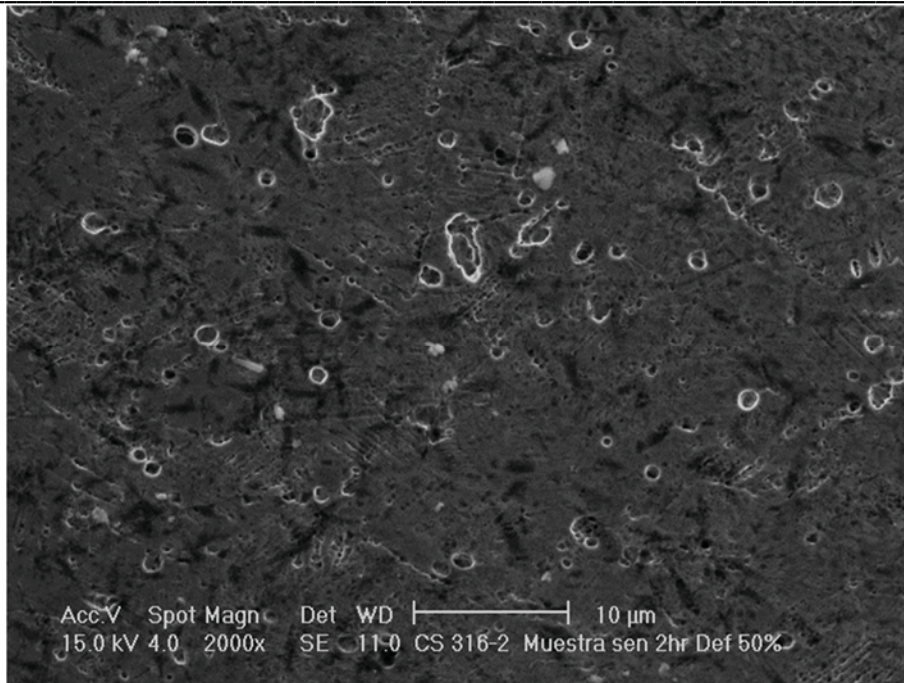


Figura 100. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 50% y tratamiento de sensibilización de dos horas a 2000X.

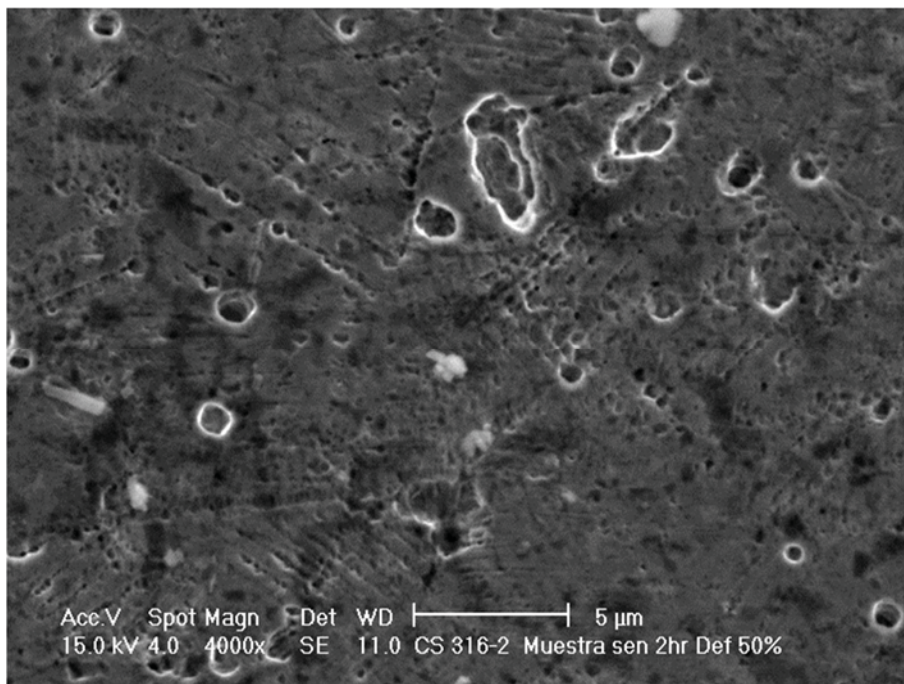


Figura 101. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 50% y tratamiento de sensibilización de dos horas a 4000X.

En las anteriores imágenes se presentan las muestras que fueron deformadas acorde a lo propuesto, pero la exposición de estas al tratamiento de sensibilización fue de dos horas. En las imágenes de 10 al 30% de deformación (figuras 92-97) Se alcanzan a apreciar algunas marcas similares a las observadas en las muestras con 40 y 50% de deformación pero con una hora de tratamiento de sensibilización. Y estas se van volviendo más severas conforme se llega a las de 40



y 50%, al punto que en las figuras 100 y 101, es más que obvio el observar un ensanchamiento en el límite de grano.

#### 4.3.5 Microestructuras de muestras con deformaciones y tratamiento de sensibilización de cuatro horas observadas por medio de MEB.

Las siguientes imágenes (figuras 102-111) corresponden a las muestras que fueron deformadas, 10, 20, 30, 40 y 50%, y posteriormente sensibilizadas por un periodo de cuatro horas.

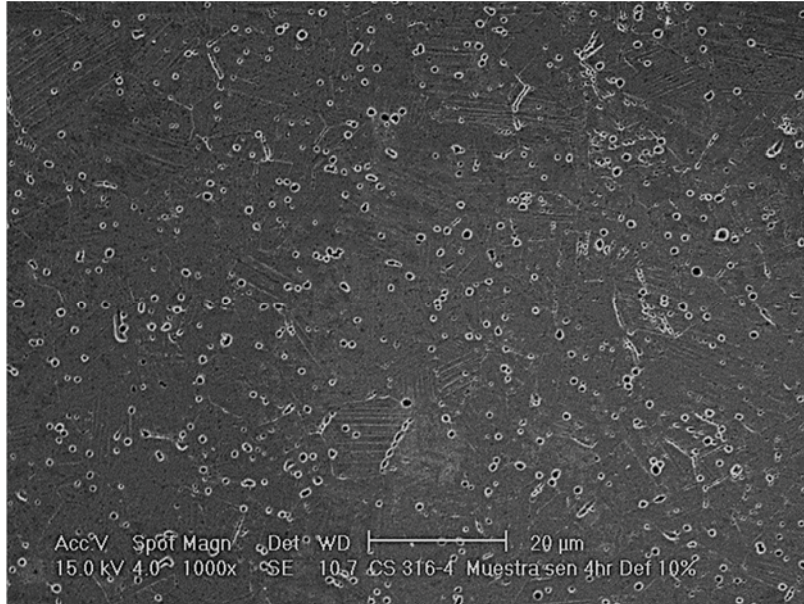


Figura 102. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 10% y tratamiento de sensibilización de cuatro horas a 1000X.

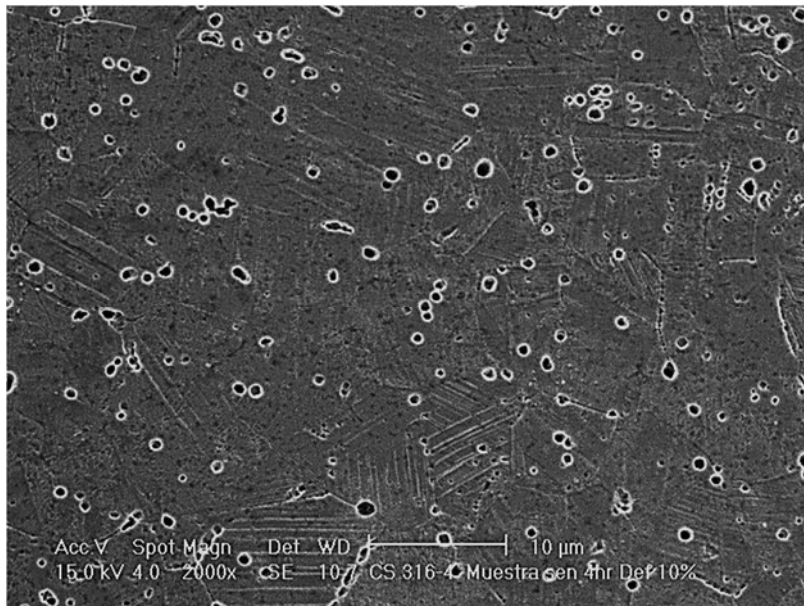


Figura 103. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 10% y tratamiento de sensibilización de cuatro horas a 2000X.

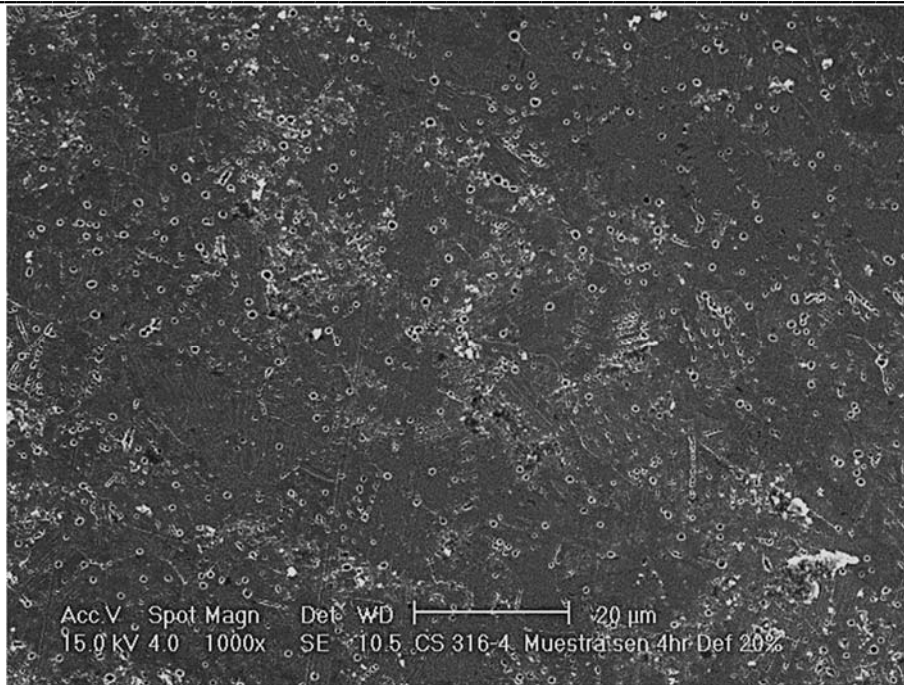


Figura 104. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 20% y tratamiento de sensibilización de cuatro horas a 1000X.

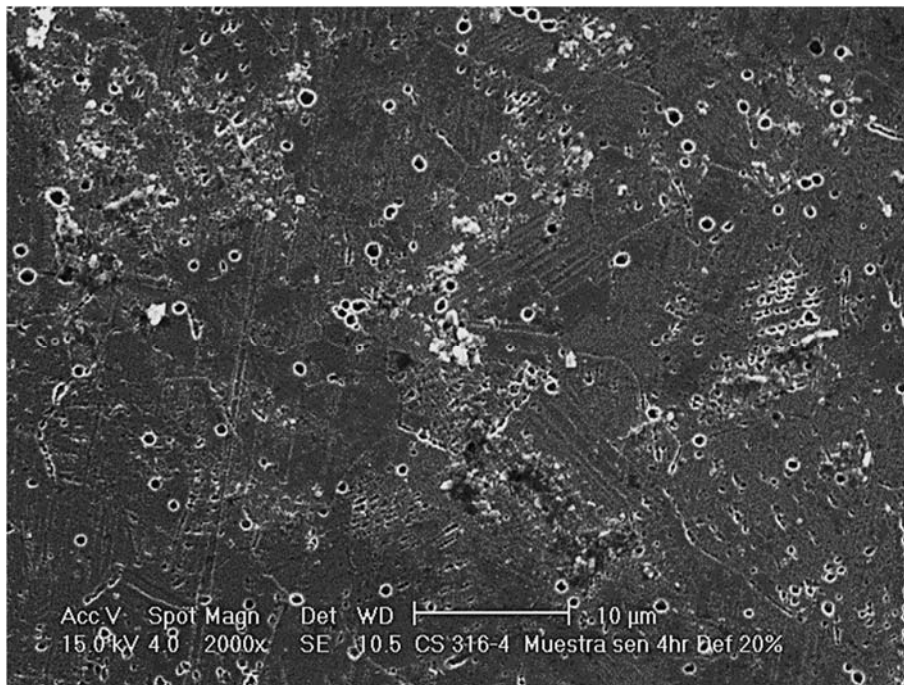


Figura 105. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 20% y tratamiento de sensibilización de cuatro horas a 2000X.

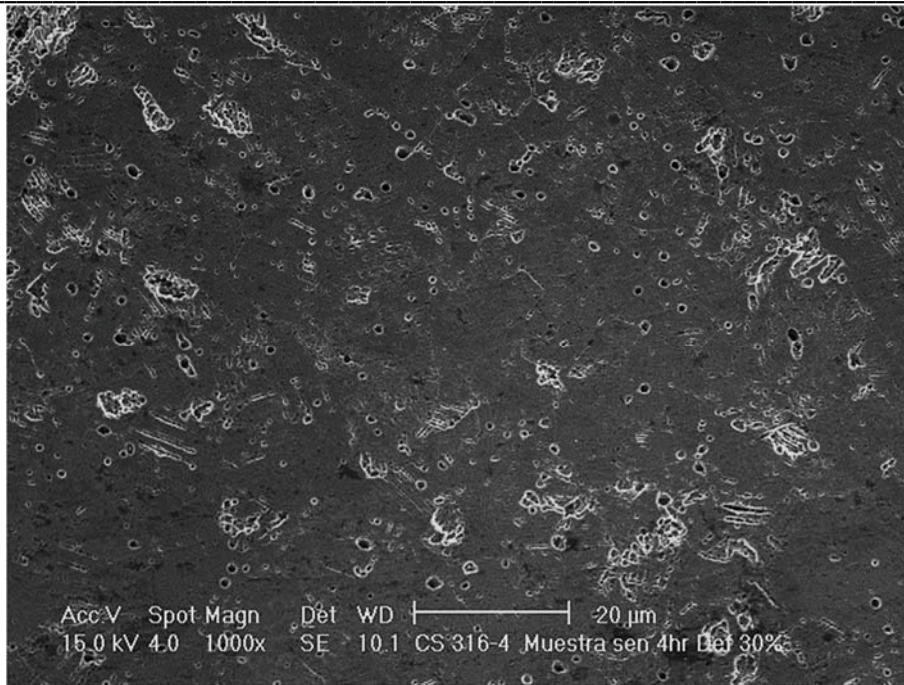


Figura 106. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 30% y tratamiento de sensibilización de cuatro horas a 1000X.

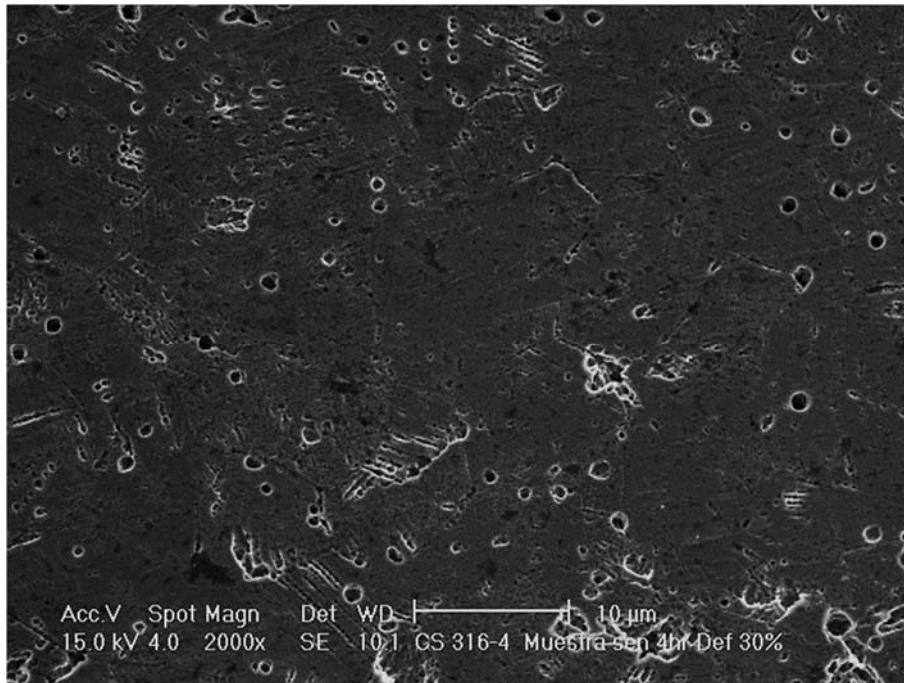


Figura 107. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 30% y tratamiento de sensibilización de cuatro horas a 2000X.

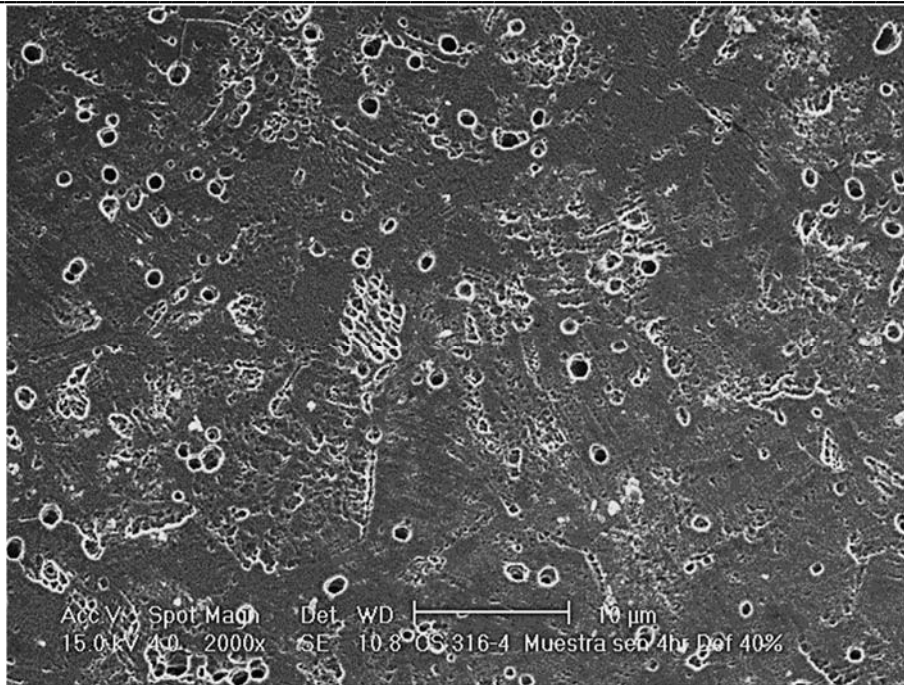


Figura 108. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 40% y tratamiento de sensibilización de cuatro horas a 2000X.

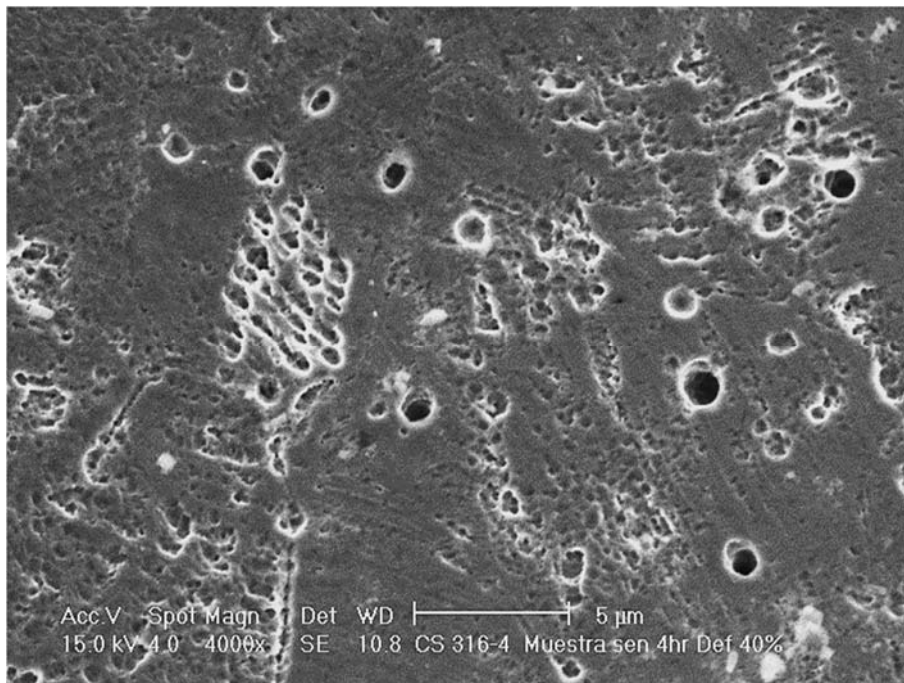


Figura 109. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 40% y tratamiento de sensibilización de cuatro horas a 4000X.

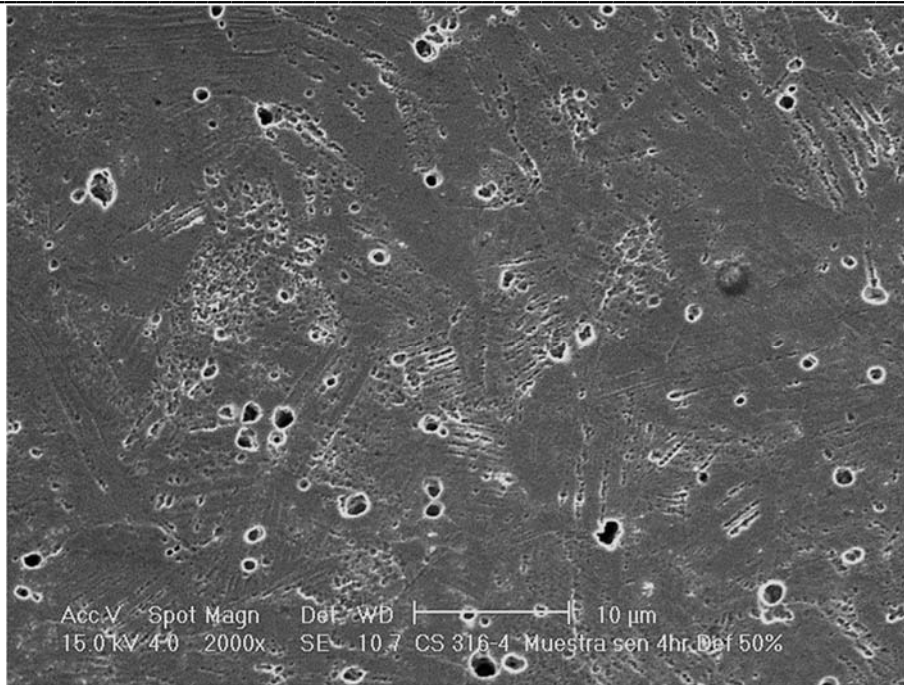


Figura 110. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 50% y tratamiento de sensibilización de cuatro horas a 2000X.

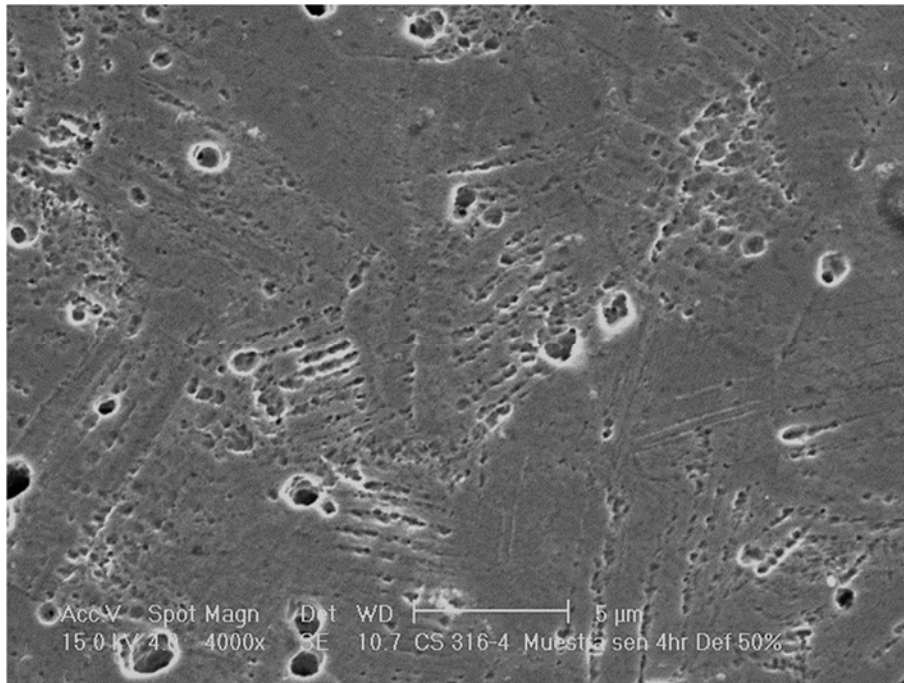


Figura 111. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 50% y tratamiento de sensibilización de cuatro horas a 4000X.

De las fotografías anteriores, se exhiben las muestras que fueron deformadas, de acuerdo a lo acordado, y cuyo tratamiento de sensibilización tuvo un periodo de cuatro horas. Aquí ya desde las figuras 102 y 103, correspondientes al 10% de deformación, se alcanza a ver una cierta acumulación de precipitados sobre los límites de grano. Y estas se van haciendo más, notables, en cuanto mayor es la deformación, de hecho, ya a partir de la figura 104, que corresponde a una





deformación del 20%, se alcanza a apreciar un ligero ensanchamiento del límite de grano por estos precipitados, los cual se vuelve bastante visibles a partir de la figura 108, correspondiente a un 40% de deformación. Incluso donde se alcanza a ver mejor esta acumulación de precipitados, es en las maclas de la microestructura austenítica. Para las figuras donde se ve el 50% de deformación (figuras 110 y 11) esto es todavía más evidente.

#### 4.3.6 Microestructuras de muestras con deformaciones y tratamiento de sensibilización de ocho horas observadas por medio de MEB.

Las siguientes imágenes (figuras 112-121) corresponden a las muestras que fueron deformadas, 10, 20, 30, 40 y 50%, y posteriormente sensibilizadas por un periodo de ocho horas, las cuales fueron obtenidas por medio de MEB.

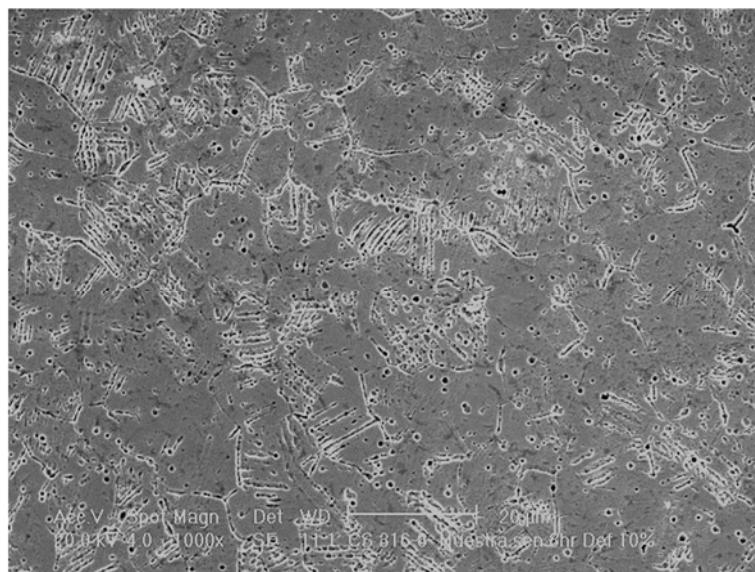


Figura 112. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 10% y tratamiento de sensibilización de ocho horas a 1000X.

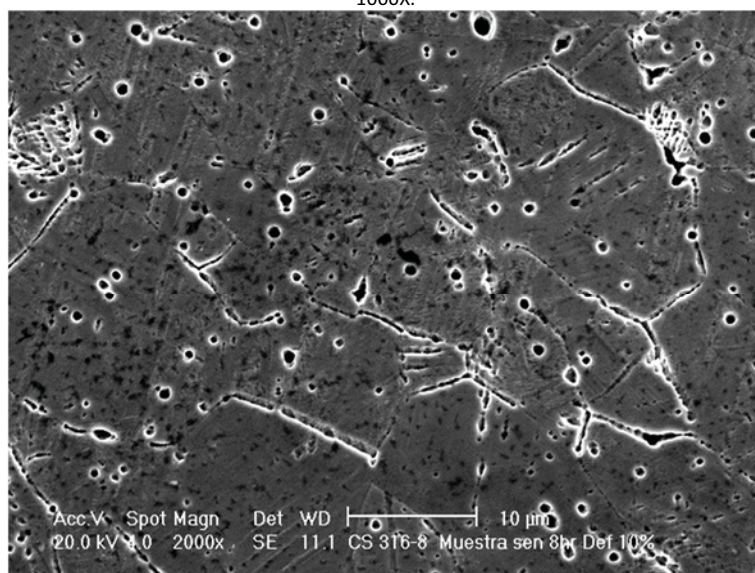


Figura 113. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 10% y tratamiento de sensibilización de ocho horas a 2000X.

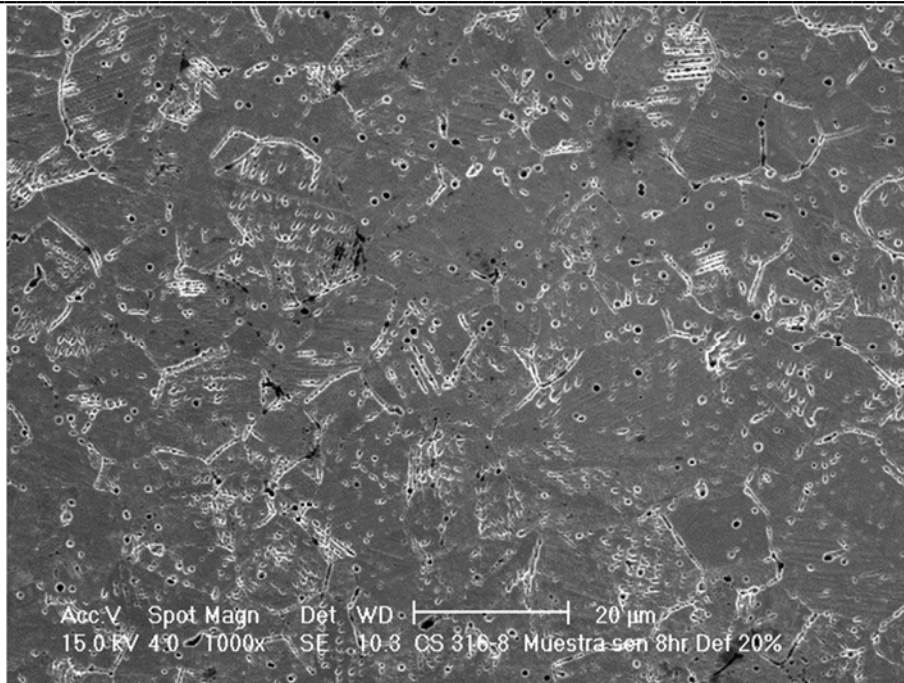


Figura 114. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 20% y tratamiento de sensibilización de ocho horas a 1000X.

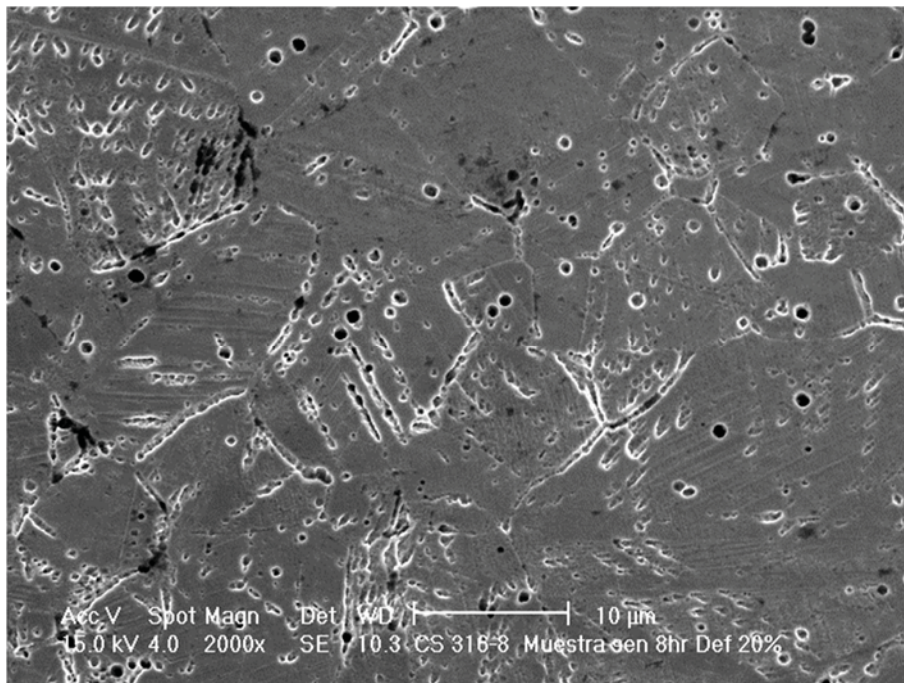


Figura 115. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 20% y tratamiento de sensibilización de ocho horas a 2000X.

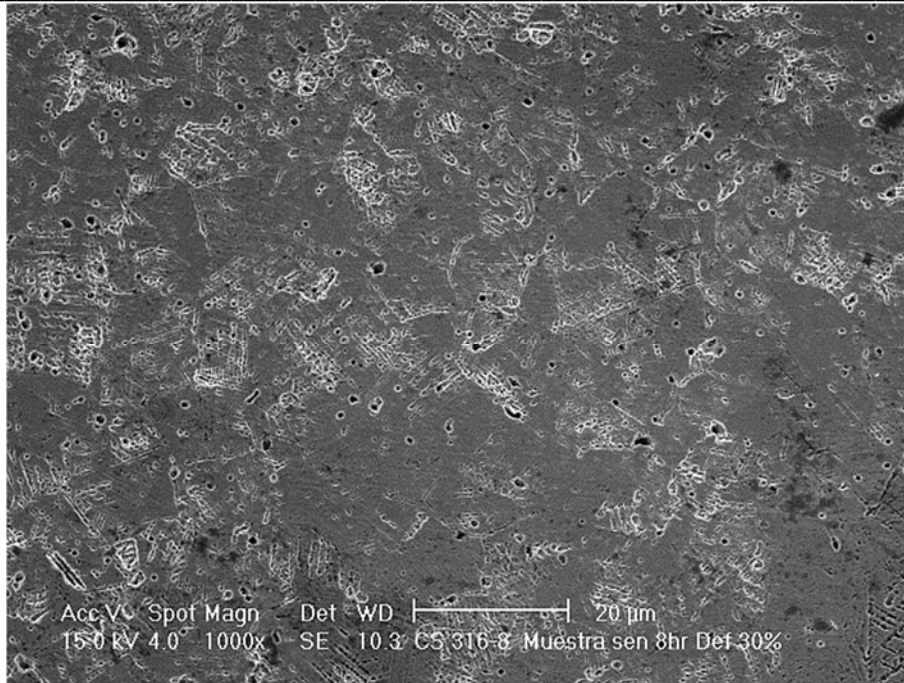


Figura 116. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 30% y tratamiento de sensibilización de ocho horas a 1000X.

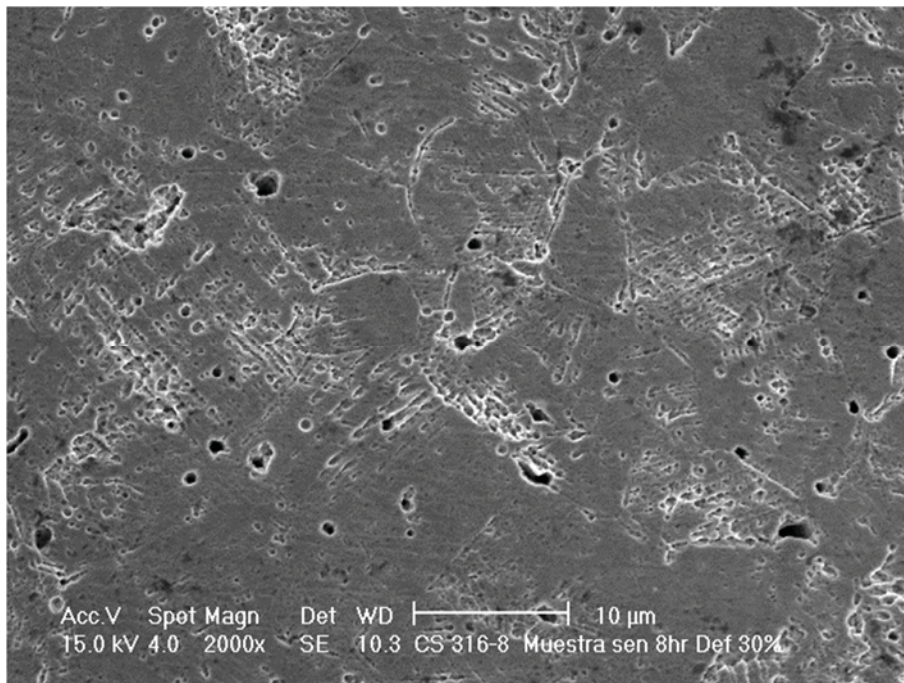


Figura 117. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 30% y tratamiento de sensibilización de ocho horas a 2000X.

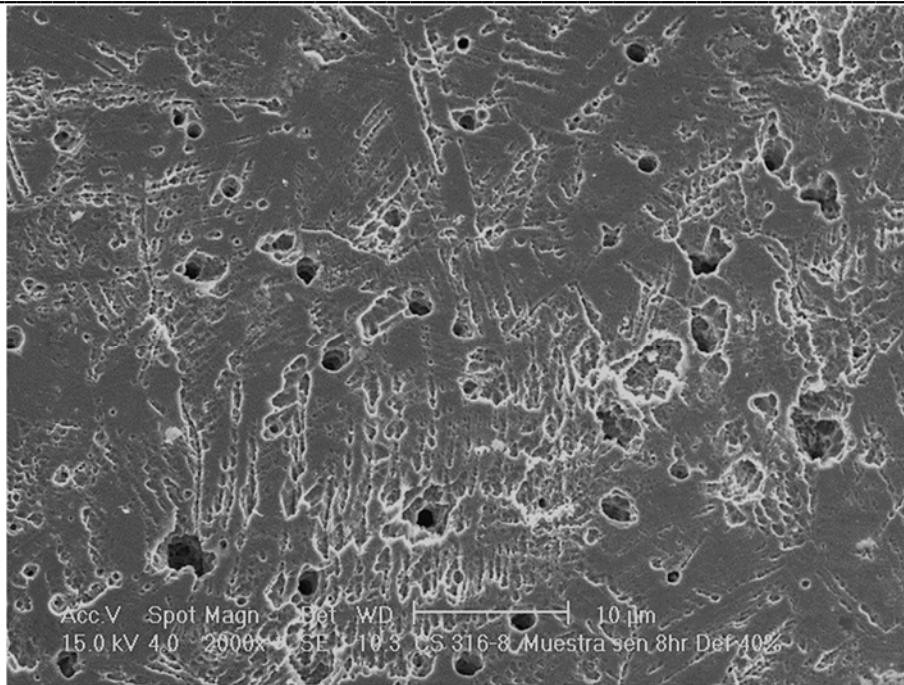


Figura 118. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 40% y tratamiento de sensibilización de ocho horas a 2000X.

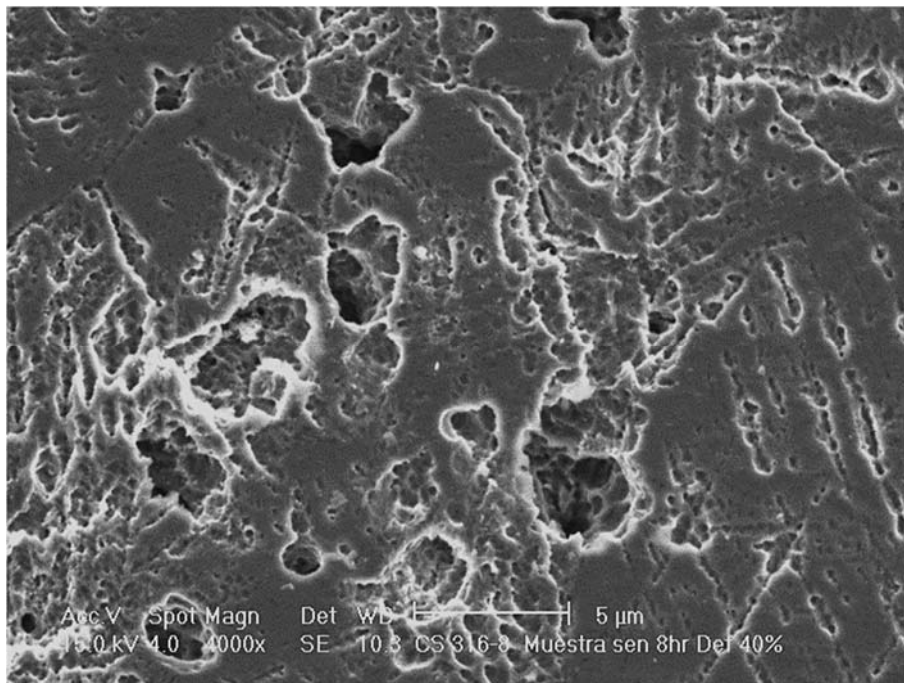


Figura 119. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 40% y tratamiento de sensibilización de ocho horas a 4000X.

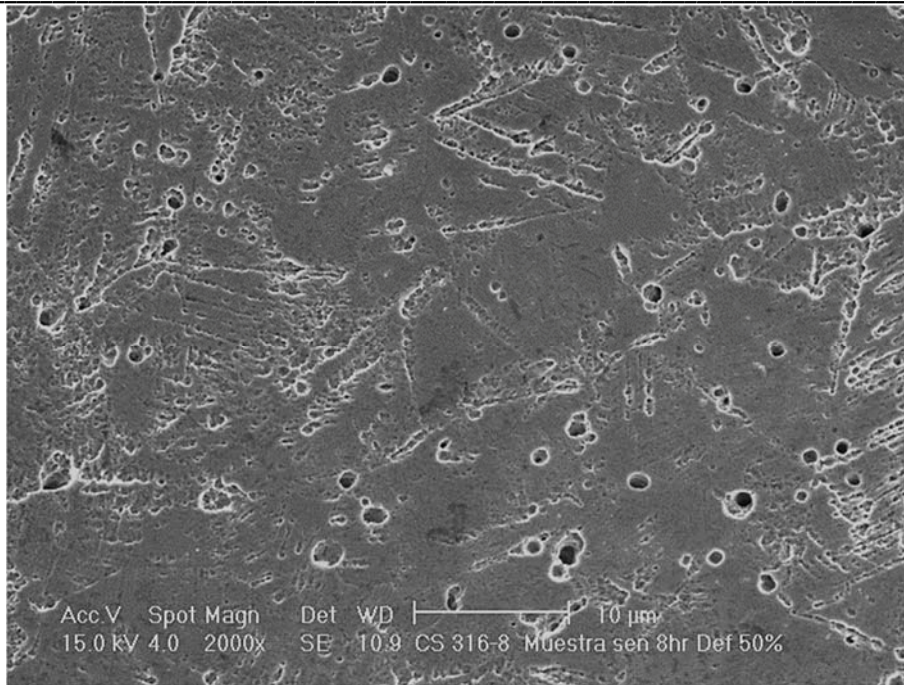


Figura 120. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 50% y tratamiento de sensibilización de ocho horas a 2000X.

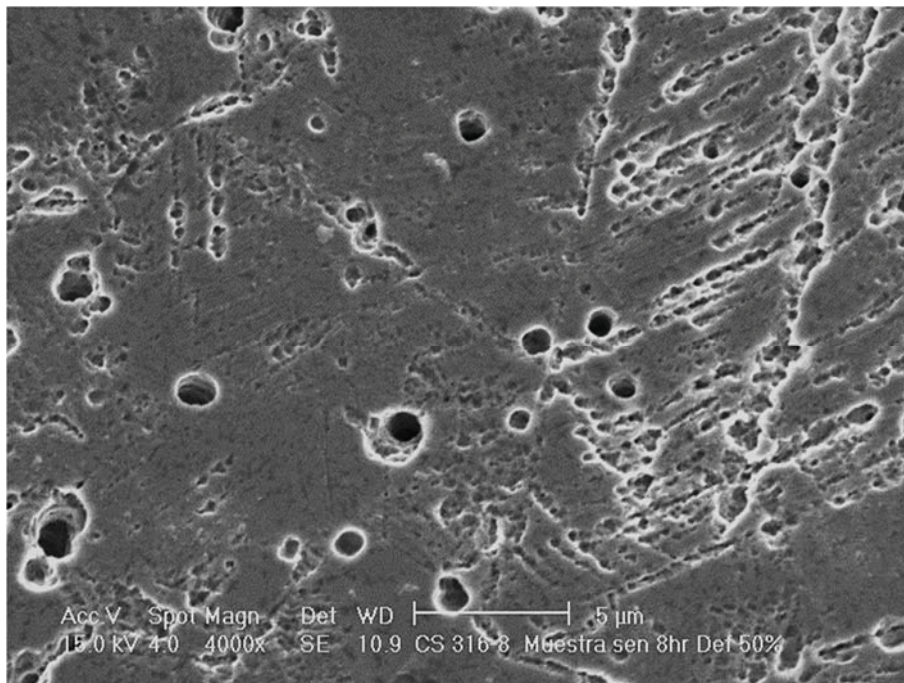


Figura 121. Microestructura de la muestra de AISI 316 con deformación del 50% y tratamiento de sensibilización de ocho horas a 4000X.

Finalmente se presentan las fotografías correspondientes a las muestras con las deformaciones correspondientes, del 10 al 50%, pero cuyo tratamiento de sensibilización fue de ocho horas. Si en las fotografías anteriores, en las que correspondía a una deformación de 50% con un tratamiento de sensibilización de cuatro horas ya era evidente el ensanchamiento del límite de grano, aquí con apenas el 10% de deformación, pero una exposición de ocho horas al sensibilizado, es que se



### ***Resultados y análisis.***



---

vuelve aún más evidente el ensanchamiento de límite de grano, debido a los precipitados de cromo. Esto se vuelve más pronunciado en las fotografías subsecuentes, hasta llegar a las que corresponden a un 40% de deformación (figuras 118 y 119), en las cuales ya hay marcas de incluso un comienzo de cierta corrosión intergranular, y que se observa mejor en las fotografías donde la muestra fue deformada un 50% (figuras 120 y 121).



## 5. Conclusiones.

Con el presente trabajo es que a través de normas ya establecidas para determinar el grado de sensibilización de un acero inoxidable austenítico, es que se pudo determinar la medida en la cual este fenómeno se agrava acorde a diferentes porcentajes de deformación y de exposición de periodo a la temperatura de 625°C para sensibilizar el material, en un acero de tipo AISI 316. Gracias al control que se mantuvo, de aislar las muestras al ambiente a la hora de someterlas al tratamiento de sensibilización, se logró evitar otra clase de corrosiones que hubieran interferido con los resultados obtenidos, y por los cuales se logró evidenciar en qué medida a mayor periodo de exposición a dicho tratamiento, así como mayor deformación, se vuelve más severo la presencia del fenómeno de sensibilización e incluso de la corrosión intergranular.

Pero más allá de saber esto, se cuenta con datos numéricos (DOS) que nos dicen que muestras están más sensibilizadas con respecto a otras, al observar por medio de curvas de polarización las tendencias del comportamiento del fenómeno de la sensibilización en muestras con diferentes deformaciones, a periodos de exposición ya mencionados. Además de que se pudo observar por medio de MEB el cómo se desplazaba el cromo para formar los carburos de cromo sobre los límites y maclas, ensanchándolos. Finalmente por medio del EDX es que se logró evidenciar cuales eran estos carburos, y cuales hendiduras o picaduras producto del ataque de ácido oxálico.

Pese a que en el caso de las muestras de 20% existió una fuga de electrolito, y que las mediciones ya no fueron las deseadas, esto no rompe con la tendencia que las demás muestras mantenían con respecto al tiempo de exposición al tratamiento térmico de sensibilización y anterior deformación. Por ello, pese a ese detalle, todo lo demás del trabajo sigue teniendo validez, y dado que el resto de las muestras no tuvieron ese problema, y que la tendencia de mayor grado de sensibilización a mayores tiempos de exposición al tratamiento de sensibilización con mayores deformaciones se mantuvo en casi todos los casos.

Por medio de MEB, es que se obtuvo las fotografías necesarias para complementar este trabajo, con estas se pudo evidenciar, que aunque en algunos casos no se logren apreciar con facilidad la presencia de precipitados de cromo, estas siguen estando sensibilizadas, como nos lo dejan ver las curvas de polarización o los valores de DOS, y en otros casos, los más severos como vendría siendo la muestra de 50% de deformación y ocho horas de exposición al tratamiento de sensibilización, ya incluso se llega a presentar corrosión intergranular.

En conclusión, queda de manifiesto que el grado de sensibilización se agrava conforme se aumentan los periodos de exposición a temperaturas donde se da el fenómeno de sensibilización, y que este se agrava aún más cuando hay deformaciones previas, aunque este comportamiento no tiene que ser lineal.

Aunque podría considerarse que a bajas deformaciones (entre 10 y 30%) y bajos periodos de exposición a temperaturas de sensibilizado, no lo hacen un problema tan apremiante, como si lo puede llegar a ser deformaciones mayores al 30% o incluso con deformaciones bajas, si el periodo de tiempo al cual se expone una pieza a una temperatura dentro del rango del fenómeno de sensibilización es muy grande (más de 8 horas), este se vuelve bastante severo y que por medio de



### *Conclusiones.*



---

MEB se pueden apreciar, ya sean los precipitados de carburos de cromo sobre los límites de grano, o hasta incluso corrosión intergranular.

Por ello es que los lugares donde se emplean estos materiales se debe de tratar de evitar el rango de sensibilización de un acero inoxidable austenítico (400-850°C), en la medida de lo posible, sino para evitarlo del todo, si para evitar que su impacto sea inmediato, y más aún si el material fue deformado previamente. Por eso es que se debe de revisar, por medio de las técnicas normalizadas mostradas aquí, para verificar si el materias fue sensibilizado o no, y si este es importante para las solicitudes a las cuales se le somete al material. Ahora, si bien se sabe que las deformaciones previas influyen en el grado de sensibilización (DOS), es con este trabajo que queda reflejado a que valores es que esto se vuelve un problema realmente apremiante para un acero de tipo AISI 316, mientras que en otros casos, como los que se mencionó de bajas deformaciones, no lo es tanto.





## 6. Referencias.

- [1] Martínez Gómez Lorenzo, *Acero*, Editorial Fondo de Cultura Económica, 2da Edición, México, 1997.
- [2] Ávila Javier, Genescá Joan, *Más allá de la Herrumbre I*, Editorial Fondo de Cultura Económica, 2da reimpresión, México, 1996.
- [3] More Sáenz, B. José Ernesto, *Estudio comparativo de la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos clásicos, de muy bajo contenido en níquel y pulvimetalúrgicos*, Universidad Compuense de Madrid. España, 1994.
- [4] Vargas Mendoza Luis Fernando, *Efecto de la sensitización en las propiedades mecánicas de un acero inoxidable AISI 304L*, Universidad Autónoma de México, México, 1990.
- [5] Martínez Martínez Enrique A., *Las técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión en la industria nuclear*, Universidad Autónoma de Tamaulipas, México.
- [6] N. Parvathavarthini, R.K. Dayal, *Influence of chemical composition, prior deformation and prolonged thermal aging on the sensitization characteristics of austenitic stainless steels*, Journal of Nuclear Materials 305, ELSEVIER, 2002.
- [7] Ramíres L.M., Almanza E, L.E. Murr, *Effect of uniaxial deformation to 50% on the sensitization process in 316 stainless steel*, Material Characterization, 2004
- [8] Genescá Joan, *Mas allá de la Herrumbre III*, Editorial Fondo de Cultura Económica, 1ra reimpresión, México, 1995.
- [9] O. Gonzalez, G. Santos, *Evaluación del grado de sensibilización en el acero inoxidable AISI 304*, Rev. Metal, Madrid Vol. Extr. (2003) 80-85
- [10] Chemistry Handbook, Vol. 1, *Nuclear Power Fundamentals Reference and Training Manuals*, <http://www.tpub.com/content/doe/index.htm>
- [11] Bruemmer S.M., *Composition Based Correlations to Predict Sensitization Resistance of Austenitic Stainless Steels*, Corrosion, Vol.42, No. 1, 1986.
- [12] Reed-Hill Robert, *Principios de Metalurgia Física*, CECSA, México 1986.
- [13] M.Sekine, et. al., *Grain Boundary engineering of austenitic steel PNC 316 for use in nuclear reactors*, Journal of Nuclear Materials 414 (2011) 232–236.
- [14] Garcia C. Martín F., *Effects of prior cold work and sensitization heat treatment on chloride stress corrosion cracking in type 304 Stainless Steel*, Corrosion Science 43 (2001) 1519 1539.



### Referencias.



- [15] IbarraEcheverria, Mauricio; Núñez S., Eduardo y Huerta, José M. *Manual Aceros Inoxidables*. Chile: INDURA,  
[http://www.indura.cl/file/file\\_1774\\_manualdeacerosinoxidables%20indura.pdf](http://www.indura.cl/file/file_1774_manualdeacerosinoxidables%20indura.pdf)
- [16] Smith William F., HashemiJavad. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Editorial Mc Graw Hill. 4th Edición. México. 2006.
- [17] George F. Vander Voort, ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures. ASM International. 2004
- [18] Edda Rodríguez, Jorge Stella, Anton Kryzanowskyj1, Luis Amorer, Antonio Mateo. Caracterización de la respuesta ultrasónica de un acero Dúplex 2205 durante la disolución de la fase sigma. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2012; 32 (1): 49-60.
- [19] Villavicencio Cevallos, Julio C. *Relación, Microestructura/Propiedad en la Soldadura Gtaw entre Aceros Inoxidables y aceros al Carbono*. Tesis Ecuador. Escuela Superior Politécnica De Chimborazo, Facultad De Mecánica, Escuela De Ingeniería Mecánica, 2010.
- [20] Cristian Galván Reyes. *Efecto del tamaño de grano sobre la sensibilización de un acero AISI 304*. Tesis México. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de química, 2006.