

Universidad Nacional de Ingeniería

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA



“ Investigación de la Solubilización de Carburos de Cromo a bajas Temperaturas y Comprobación por Técnicas Electroquímicas ”

T E S I S

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO MECANICO

EMILIO MARCOS VALENCIA MEDRANO

PROMOCION: 1977 - I

LIMA • PERU • 1988

RESUMEN

En la presente investigación se explora la eficacia de los tratamientos térmicos de solubilización de carburos de cromo como método de prevención de la corrosión intergranular en el rango de temperaturas inmediatamente inferior a los 1050° C recomendados en la práctica industrial, para comprobar si es factible un ahorro energético.

Asimismo, se contrastan las técnicas electroquímicas de evaluación de la susceptibilidad a la corrosión intergranular con las normalizadas, para valorar las posibilidades y fiabilidad de las primeras.

Los resultados demuestran que se puede eliminar la susceptibilidad a la corrosión intergranular con tratamientos de solubilización a 950°C, unos 100° C por debajo de los empleados en la práctica industrial. Este hecho puede representar, en muchos casos, un ahorro energético importante.

El ensayo electroquímico P.R.P. guarda una estrecha relación con las prácticas A, C y E de la norma ASTM-A-262. Esto, unido a su simplicidad, rapidez y carácter no destructivo lo convierten en el ensayo ideal para detectar la susceptibilidad a la corrosión intergranular.

V
CONTENIDO

	Página
PROLOGO	1
1 INTRODUCCION	3
2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION	5
3 MARCO TEORICO	
3.1 CORROSION ELECTROQUIMICA	6
3.2 POTENCIALES ELECTROQUIMICOS	7
3.3 POLARIZACION	13
3.3.1 FENOMENOS DE POLARIZACION	15
3.3.2 CURVAS DE POLARIZACION ANODICA	16
3.3.3 CURVAS DE POLARIZACION CATODICA	18
3.4 HETEROGENEIDADES CAUSANTES DE PILAS DE CORROSION	20
3.4.1 HETEROGENEIDADES EN LA FASE METALICA	20
3.4.2 HETEROGENEIDADES EN EL MEDIO	22
3.4.3 HETEROGENEIDADES EN LAS CONDICIONES FISICAS	22
3.5 CORROSION INTERGRANULAR	23
3.6 SENSIBILIZACION Y SOLUBILIZACION	24
4 TECNICAS PARA LA MEDICION DE LA TENDENCIA A LA CORROSION INTERGRANULAR	
4.1 ENSAYOS ACIDOS	31
4.1.1 ENSAYO STRAUSS	31
4.1.2 ENSAYO POR ACIDO OXALICO	34
4.1.3 ENSAYO STREICHER	34
4.1.4 ENSAYO HUEY	34
4.1.5 ENSAYO WARREN	35

VI

	Página
4.2 ENSAYOS ELECTROQUIMICOS	35
5 MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	38
6 RESULTADOS EXPERIMENTALES	
6.1 ENSAYO DE PASIVACION-REACTIVACION POTENCIOCINETICA	
6.1.1 CURVAS DE POLARIZACION	41
6.1.2 RELACION I_R/I_A CON RESPECTO A LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE SOLUBILIZACION	41
6.2 ENSAYO POR ACIDO OXALICO	58
6.3 ENSAYO HUEY	63
6.4 ENSAYO STRAUSS	64
7. COMPARACION DE RESULTADOS	
7.1 DIAGRAMAS TEMPERATURA TIEMPO SOLUBILIZACION	66
7.2 COMPARACION ENTRE LOS ENSAYOS HUEY Y ACIDO OXALICO	68
7.3 COMPARACION ENTRE LOS ENSAYOS STRAUSS Y ACIDO OXALICO	69
7.4 COMPARACION ENTRE LOS ENSAYOS PRP Y ACIDO OXALICO	70
7.5 COMPARACION ENTRE LOS ENSAYOS HUEY, ACIDO OXALICO Y PRP	71
7.6 COMPARACION ENTRE LOS ENSAYOS STRAUSS, ACIDO OXALICO Y PRP	72
7.7 DISCUSION DE RESULTADOS	73
CONCLUSIONES	78
BIBLIOGRAFIA	79
APENDICE	80

PROLOGO

Las pérdidas anuales causadas por la corrosión en los países industrializados y en vías de desarrollo han sido evaluadas por comités de expertos y fijadas en torno al 3.5% del producto bruto nacional. Estas cifras que si bien es cierto no tienen porque ser aplicadas exactamente para nuestro país; revelan la gran importancia de efectuar un efectivo control de la corrosión.

A pesar de que la corrosión aparece como un fenómeno espontáneo, ya que es respuesta de los metales a una ley natural por imposición termo-dinámica, es posible reducir o a veces evitar los danos por corrosión mediante métodos de prevención y protección demostrados en la práctica y rentables económicamente.

La investigación emprendida se circunscribe a uno de los muchos materiales afectados: el acero inoxidable austenítico, bajo una de las modalidades que presenta el proceso destructivo; la corrosión intergranular.

Se pretende entonces demostrar la factibilidad de aplicación de procesos económicos a fin de lograr la solubilización de carburos de cromo, causantes de la tendencia de los aceros inoxidables a la corrosión intergranular y simultáneamente desarrollar métodos no destructivos que permitan evaluar esta tendencia y por lo tanto prevenir la destrucción.

Ha sido posible desarrollar esta investigación gracias a que en el país ya existe un laboratorio especializado en el estudio de la corrosión, el cual ha sido instalado en el Instituto de Investigación Tecnológica Industrial y de Normas Técnicas - ITINTEC.

Finalmente es necesario mencionar el valioso asesoramiento del prestigiado investigador Dr. José Antonio González Fernández del Centro

de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid - España, bajo cuya orientación fue posible llevar a buen término la labor emprendida.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Casi todas las fallas por corrosión de los aceros inoxidables se deben a un ataque localizado, algo muy frecuente en los materiales pasivos. El mayor porcentaje de fallas es atribuible a la corrosión bajo tensión, siguiendo en importancia la corrosión por picaduras y la corrosión intergranular (C.I.).

La susceptibilidad a la corrosión intergranular está asociada principalmente con la precipitación de carburos de cromo en límites de grano, lo que ocasiona un empobrecimiento del contenido en Cr. en la región adyacente, que desciende por debajo de un nivel crítico, estimado en un 12 a 13% para mantener una pasividad estable.

Una de las diferentes posibilidades de controlar la corrosión intergranular es mediante un tratamiento de solubilización de carburos, consistente en la práctica en un calentamiento a 1050° C. Los tiempos de tratamiento suelen ser de 1 a 2 minutos por mm de espesor.

Los ensayos normalizados por la American Society for Testing Materials para estimar el grado de sensibilización (Norma ASTM A-262) tiene los inconvenientes de su excesiva duración, del engorro y peligrosidad que supone el manejo con ácidos fuertes a ebullición y su carácter destructivo (Prácticas C y E), o la gran limitante de ser no destructivos si su resultado es negativo (Práctica A).

Los inconvenientes señalados unidos a la naturaleza electroquímica de la corrosión intergranular, impulsan la búsqueda de ensayos electroquímicos más cómodos y rápidos.

Desde hace tiempo se ha venido intentando aplicar los métodos electroquímicos a la determinación del grado de susceptibilidad de los aceros inoxidable a la corrosión intergranular con el objeto de lograr una técnica de ensayo cuantitativa, rápida y no destructiva, capaz de sustituir con ventaja a los tediosos ensayos químicos. Si esta técnica es, además, lo suficientemente sencilla como para ser aplicada en campo, no sólo se mostrará útil como ensayo de aceptación o rechazo de un componente anteriormente a su montaje, sino también para su posterior control y seguimiento de la estructura ya montada.

A tal fin se han ensayado medidas tales como la densidad de corriente crítica de pasivación, densidad de corriente en el relleno de pasivación o cambios en los potenciales de pasivación; sin embargo, estos parámetros parecen no ser lo suficientemente satisfactorios, tal vez porque la curva de polarización obtenida en la dirección anódica incluye no solamente información del proceso de corrosión intergranular sino, también, del proceso de ataque por corrosión general.

Por otro lado, cuando partiendo del estado pasivo se determinan las curvas de polarización en la dirección catódica, se observa siempre un fenómeno de histéresis que se hace menos notorio a medida que es mayor la susceptibilidad del material a la corrosión intergranular, como consecuencia de la ruptura local de las capas de pasivación en aquellas zonas donde su formación fue más débil, es decir, en los bordes de grano empobrecidos en cromo, con lo que la medida de tal histéresis podría ser el procedimiento ND que se anda buscando.

El presente trabajo constituye un intento de exponer tal posibilidad, y en él se correlaciona la susceptibilidad a la corrosión intergranular con medidas electroquímicas y se confrontan los resultados con ensayos químicos convencionales.

CAPITULO 2

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION

Teniendo en cuenta que la operación de soldadura es muy frecuente en el montaje de cualquier tipo de estructuras metálicas y puede desarrollar sensibilización a la corrosión intergranular y el interés por el desarrollo de métodos electroquímicos de evaluación del grado de sensibilización, se pretende en la presente investigación:

- a) Contrastar las técnicas electroquímicas de evaluación de la susceptibilidad a la corrosión intergranular con las técnicas normalizadas para valorar las posibilidades y fiabilidad de las primeras.
- b) Explorar la eficacia de los tratamientos térmicos de solubilización de carburos de cromo como método de prevención de la corrosión intergranular en el rango de temperaturas inferior a los 1050° C.

CAPITULO 3

MARCO TEORICO

3.1 CORROSION ELECTROQUIMICA

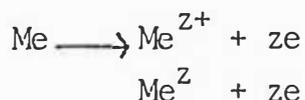
Una reacción electroquímica es un proceso combinado de oxidación-reducción y movimiento de electrones desde una región anódica (donde tiene lugar la oxidación) a otra catódica (lugar de la reducción) a través de regiones de metal no reaccionante.

La unión eléctrica de dos metales distintos, sumergidos en una solución, engendra una corriente eléctrica cuya energía proviene de cambios químicos. El paso de la electricidad a través del líquido es posible a causa del movimiento de aniones y cationes hacia el ánodo y cátodo respectivamente. El metal de comportamiento anódico es corroído en un proceso en que los átomos metálicos se disuelven como iones positivos al ceder electrones a otros átomos o iones. En cambio el metal de comportamiento catódico que recibe los electrones cedidos permanece relativamente inmune.

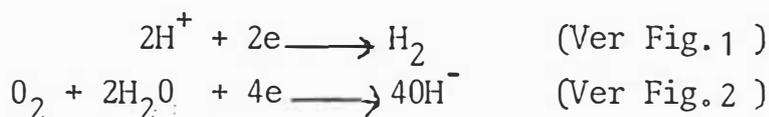
El proceso descrito anteriormente constituye una pila de corrosión que en general puede conformarse por la unión no sólo de dos metales distintos sino también cuando en la superficie de un mismo metal se presentan áreas de actividad diversa. Las áreas más activas tenderán a comportarse como ánodos de las pilas de corrosión formadas.

Hoar y Evans pusieron de manifiesto de manera cuantitativa la naturaleza electroquímica de la corrosión acuosa al medir con un miliamperímetro la corriente eléctrica que pasaba entre las zonas anódica y catódica de una pila de corrosión, constituida por las regiones superior e inferior de una placa vertical de hierro parcialmente sumergida y comprobar la verificación de la Ley de Faraday, es decir a cada amperio-hora le correspondía la disolución aproximada de un gramo de hierro puro.

La reacción anódica (oxidación) que se presenta en el metal más activo significa la disolución del mismo:



este ataque electroquímico necesariamente está acompañado de una reacción catódica (reducción) que en la mayoría de los problemas de corrosión electroquímica, corresponde a una de las siguientes reacciones:



y que en general se expresa como:

forma oxidada + ze \longrightarrow forma reducida.

3.2 POTENCIALES ELECTROQUIMICOS

La diferencias de potenciales electroquímicos son el origen de que unas regiones actúen anódicamente y otras lo hagan catódicamente. El conocimiento del potencial de electrodo es de la mayor importancia para interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica. Su medida permite determinar el grado de polarización del electrodo e incluso estimar la velocidad de corrosión metálica; conocer si un metal está en estado activo o pasivo; seguir la formación y rotura de películas superficiales, estudiar el efecto sobre el metal de eventuales sustancias inhibidoras o estimuladoras de los procesos de corrosión, establecer las regiones anódicas y las catódicas en grandes estructuras, o entre metales diferentes en contacto, etc.

El potencial de equilibrio es aquel que se establece como resultado del equilibrio de dos tendencias, la de los átomos metálicos para dejar el metal y pasar a la solución, ionizándose e hidratándose, y la de los cationes para depositarse sobre el me - tal. El equilibrio es dinámico. A él corresponde una densidad de corriente de intercambio, equivalente a través de la Ley de Faraday a la velocidad de disolución anódica o de depósito de - cationes, ambos iguales entre si.

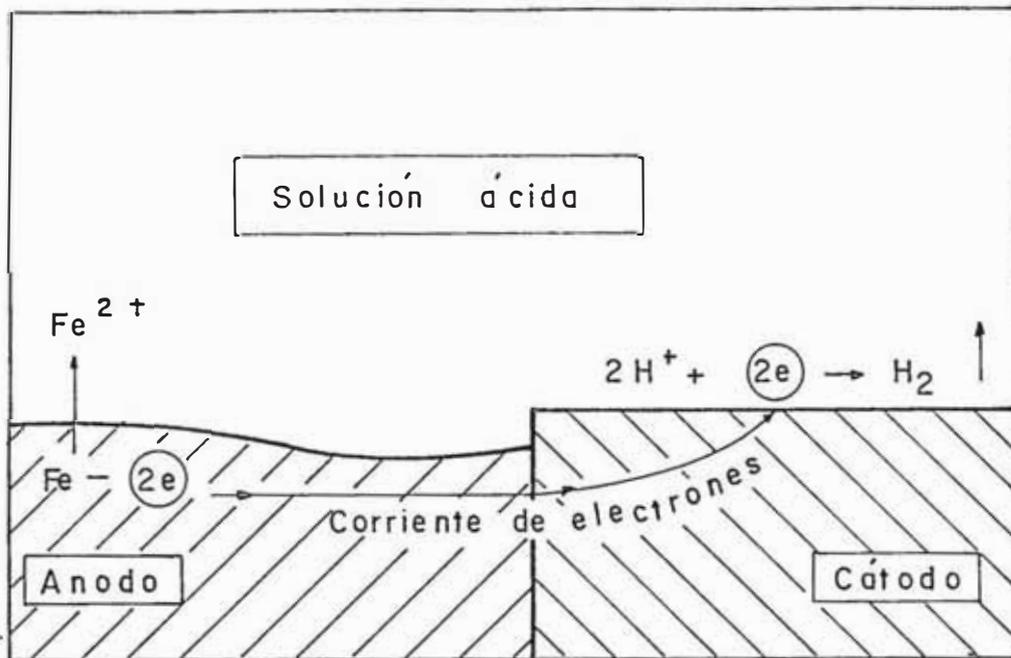


FIG. 1.- ILUSTRACION ESQUEMATICA DEL FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA DE CORROSION EN SOLUCION ACIDA. CORTE TRANSVERSAL INCLUYENDO DOS REGIONES METALICAS ELECTROQUIMICAMENTE HETEROGENEAS (P.E.J., DOS METALES, GRANOS CRISTALINOS O FASES DISTINTAS).

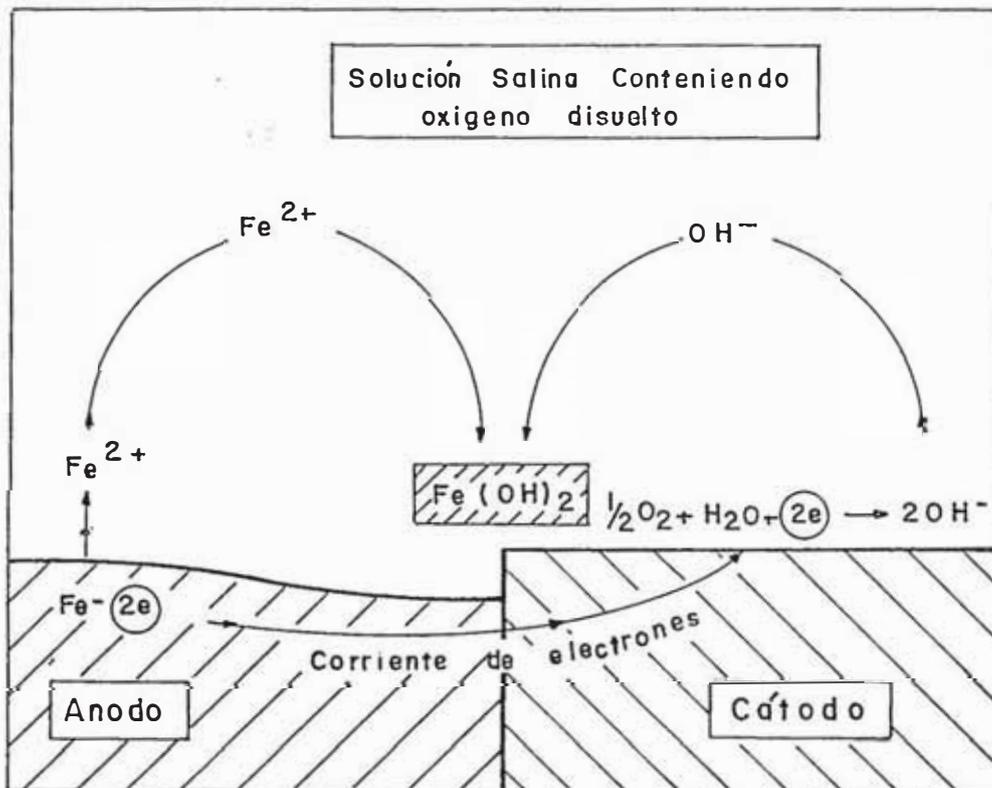


FIG. 2.- ILUSTRACION ESQUEMATICA DEL FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA DE CORROSION EN SOLUCION NEUTRA AIREADA. CORTE TRANSVERSAL INCLUYENDO DOS REGIONES METALICAS ELECTROQUIMICAMENTE HETEROGENEAS (P.EJ., DOS METALES, GRANOS CRISTALINOS O FASES DISTINTAS).

Los potenciales normales de electrodo están referidos al de la semipila o semielemento $2H^+/H_2$, constituida por una lámina inerte de platino recubierta con negro de platino, que está sumergida en una solución ácida de actividad igual a 1 y saturada con gas hidrógeno a la presión de 1 atmósfera; este potencial se toma como cero arbitrario de la escala de potenciales. El otro semielemento lo forman los diversos metales frente a soluciones de sus iones de actividad unidad. De este modo es posible clasificar los potenciales normales de los metales de mayor o menor actividad o, lo que es lo mismo, por el orden de menos a más noble. (Tabla 1).

La ecuación de Nernst establece la relación existente entre los potenciales de equilibrio y la actividad o concentración efectiva de los iones metálicos en solución ($a_{Me^{z+}}$)

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$

donde:

E = Potencial del metal a una actividad de sus iones igual a $a_{Me^{z+}}$

E_0 = Potencial normal del metal

F = 96 493 culombios

z = Valencia de los iones del metal

R = Constante de los gases.

El potencial de un metal en los medios habituales en la práctica concuerda con el potencial normal de equilibrio. Incluso hallándose idealmente sumergido el metal en una solución de sus iones de actividad unidad, podría diferir del potencial normal de equilibrio, como sucede en mayor o menor escala con los metales - Al, Mg, Ti, Co, Ni, Fe, etc. Para que un metal adquiriera el potencial de equilibrio, es decir el potencial reversible del sistema $Me^{z+} + ze \rightleftharpoons Me$, la magnitud de la corriente de cambio de dicho sistema debe sobrepasar en gran medida la de cualquier otro equilibrio que pueda tener lugar simultáneamente, por ejemplo, los co -

T A B L A 1

Serie resumida de potenciales normales de electrodo.

Electrodo (lado activo)		<u>Potencial</u> (voltios)
$\text{Ca}^{2+} + 2e$	Ca	- 2,76
$\text{Mg}^{2+} + 2e$	Mg	- 2,34
$\text{Al}^{3+} + 3e$	Al	- 1,67
$\text{Zn}^{2+} + 2e$	Zn	- 0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2e$	Fe	- 0 44
$\text{Sn}^{2+} + 2e$	Sn	- 0 14
$\text{Pb}^{2+} + 2e$	Pb	- 0 13
$2\text{H}^{+} + 2e$	H_2	- 0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2e$	Cu	- 0 34
$\text{Ag}^{+} + e$	Ag	- 0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2e$	Hg	- 0,85
$\text{Au}^{2+} + 3e$	Au	- 1,50
(lado noble)		

respondientes a las reacciones $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$
ó $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2OH^-$, se da esta circunstancia en los metales Cu, Fe, Ag, Sn, Zn , etc.

Los valores medidos experimentalmente de potenciales de electrodo dependen de muchos factores entre los que se puede citar:

- a) Magnitudes de las corrientes de cambio para los equilibrios presentes.
- b) Formación de iones complejos.
- c) Precipitación de una sustancia poco soluble, porosa sobre la superficie metálica (sal o hidróxido), en cuyo caso la concentración de iones metálicos queda limitada por el producto de solubilidad del compuesto.
- d) Presencia de películas continuas sobre el metal.
- e) Que se trate de un potencial mixto, resultante de la verificación simultánea de dos ó más procesos en condiciones de no equilibrio; esto es, la liberación de electrones tiene lugar principalmente por un proceso y la captación de electrones por otro: en un sentido predomina la disolución del metal y en otro, por ejemplo, la descarga de iones H^+ (el electrodo sufre corrosión).

Fuera del equilibrio los potenciales de electrodo pueden variar con el tiempo, a menos que las condiciones de electrodo lleguen a estabilizarse, en cuyo caso el potencial de no-equilibrio adquiere un valor constante o estático. Durante la disolución del metal la capa de líquido vecina al electrodo se enriquece en iones metálicos, siendo posible alcanzar un régimen estacionario en que la velocidad de difusión de los iones metálicos dentro de la solución, en su alejamiento del electrodo, iguale a la disolución del metal.

La medición de potenciales de electrodo con respecto al electrodo de hidrógeno, encuentra en la práctica dificultades operatorias por lo cual se han desarrollado otros elementos de referencia o patrones más prácticos. Ya que el potencial de éstos se mantiene relativamente fijo, el valor del potencial del electrodo que se desea medir se deduce de su comparación con el electrodo escogido

como de referencia. Con frecuencia la conexión entre ambos electrodos se establece a través de un puente salino de elevada conductividad, conociendo los potenciales fijos de los electrodos - de referencia respecto al hidrógeno, es muy simple pasar la medida obtenida con aquellos electrodos a la escala del electrodo de hidrógeno.

Algunos de los electrodos más comunmente empleados en la práctica, corresponden a los sistemas mercurio/cloruro mercurioso, cobre/sulfato de cobre y plata/cloruro de plata (Fig 3), sus potenciales cambian según la concentración salina, siendo a 25° C los que se indican a continuación:

Electrodo de calomelanos (cloruro mercurioso)

Hg/Hg₂Cl₂ (saturado), KCl

KCl 0, 1N + 0,334 V

KCl 1 N + 0,280 V

KCl Saturado + 0,241 V

Electrodo de Sulfato de Cobre

Cu/CuSO₄ (saturado) + 0,316 V

Electrodo de Cloruro de Plata

Ag/AgCl (sólido), KCl 0,1N + 0,288 V

Ag/AgCl (sólido), agua de mar + 0,250 V

3.3 POLARIZACION

Resulta sumamente importante tratar de conocer la velocidad de funcionamiento de una pila de corrosión, es decir la intensidad - del proceso corrosivo. Esta intensidad depende tanto de la facilidad de evaluación de los procesos anódico y catódico como de la fuerza impulsora de la reacción electroquímica.

Si denominamos E_c y E_a a los potenciales catódico y anódico respectivamente y R a la resistencia total del circuito eléctrico de una pila de corrosión, la intensidad de funcionamiento o corriente

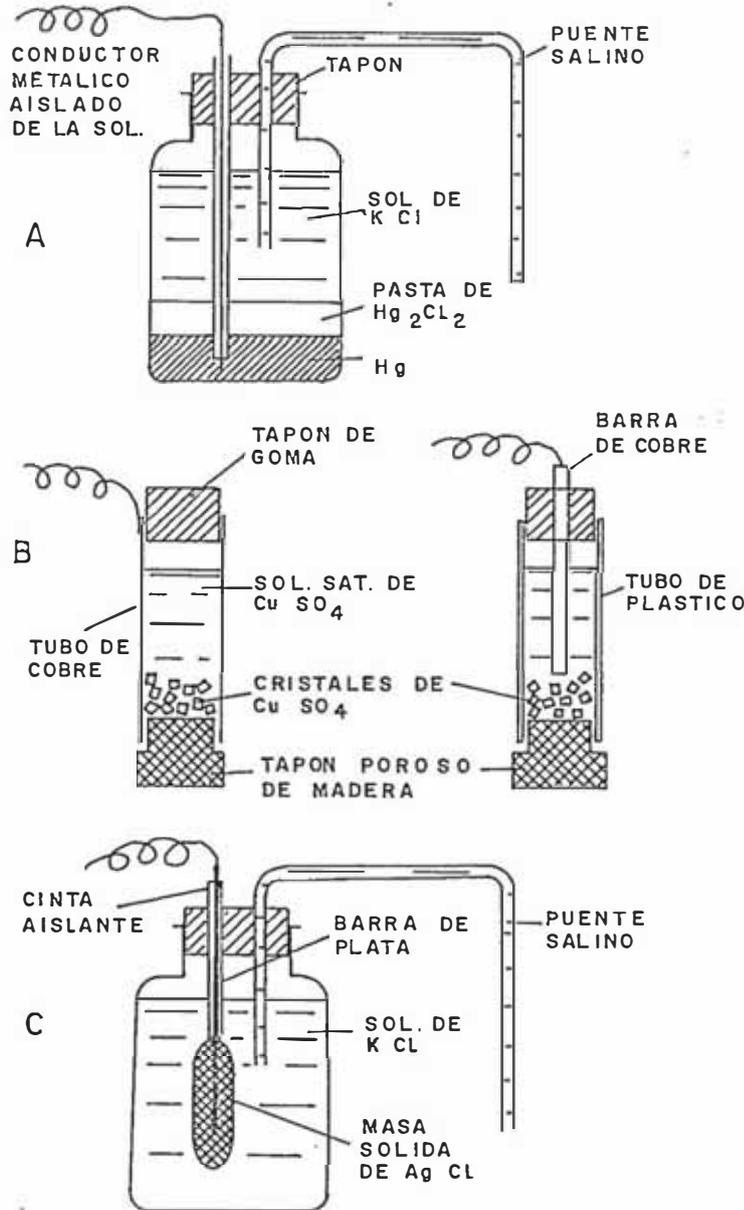


FIG. 3.- ALGUNOS EJEMPLOS DE ELECTRODOS DE REFERENCIA DE FACIL CONSTRUCCION :

(A). ELECTRODO DE CALOMELANOS EMPLEADO PRINCIPALMENTE EN MEDIDAS DE LABORATORIO (EL EXTREMO DEL PUENTE SALINO SE INTRODUCE EN EL ELECTROLITO DONDE SE HALLA EL METAL OBJETO DE MEDIDA).

(B) DOS VARIANTES DE ELECTRODOS DE COBRE/SULFATO DE COBRE DE GRAN UTILIZACION PARA LA MEDIDA DE POTENCIALES DE METALES ENTERRADOS (EL ELECTRODO DE REFERENCIA SE SITUA DIRECTAMENTE EN EL MEDIO QUE CONTIENE EL METAL OBJETO DE MEDIDA; EL CONTACTO SE ESTABLECE A TRAVES DEL TAPON POROSO).

(C) ELECTRODO DE PLATA/CLORURO DE PLATA ESPECIALMENTE UTILIZADO PARA LA MEDIDA DE POTENCIALES EN AGUA DE MAR (EN ESTE MEDIO LA BARRITA DE PLATA RECUBIERTA DE $AgCl$ SE PUEDE EMPLEAR FUERA DEL FRASCO).

eléctrica estará dada por:

$$I = \frac{E_c - E_a}{R}$$

R resulta ser la suma de los componentes eléctrica y iónica del circuito y dado que la resistencia eléctrica es considerablemente menor que la resistencia iónica del electrolito que lo rodea, es prácticamente esta última la que determina la magnitud de R.

Los potenciales catódico y anódico de la pila de corrosión corresponden a potenciales en circuito abierto sólo en el instante inicial de funcionamiento de la pila, ya que cambian inmediatamente con el paso de corriente y se estabilizan en valores que en definitiva determinan la verdadera magnitud de la corriente de corrosión y de los efectos corrosivos.

Siendo el potencial de un electrodo función del flujo de corriente es imprescindible para interpretar cualitativa y cuantitativamente el funcionamiento de la pila de corrosión, conocer previamente la relación que se plantea entre densidad de corriente, potencial de ánodo y cátodo.

La variación de potencial por la aplicación de una densidad de corriente se conoce como polarización del electrodo y curva de polarización es la que resulta de graficar la corriente Vs. el potencial.

3.3.1. Fenómenos de Polarización

En la polarización intervienen varios componentes individuales tales como:

a) Polarización de concentración

Representa la variación en el potencial de un electrodo a consecuencia de los cambios de concentración en la inmediata vecindad de su superficie y motivados por el flujo de corriente que altera la composición del electrolito. De acuerdo a Ley de Nernst esta variación de potencial puede expresarse como:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_i}{C_o}$$

donde C_i y C_o representan, respectivamente, las concentraciones efectivas en la inmediata vecindad del electrodo y en el seno del electrolito. De esta manera un aumento de concentración, por ejemplo, debido a disolución anódica del metal, aumenta el potencial ennobleciendo al electrodo, mientras que la precipitación catódica de iones metálicos, al disminuir la concentración de éstos junto al electrodo, provoca el efecto contrario.

b) Polarización de activación

Se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una velocidad dada y es resultado inmediato de la barrera de energía en la intercara electrodo/electrolito.

La relación corriente-potencial en lo común es de tipo semilogarítmico, según Tafel: $n = a + b \log i$ donde:

n = polarización

i = densidad de corriente

a y b = constantes

c) Polarización de resistencia

También llamada polarización ohmica, se origina en cualquier caída ohmica (IR) en la inmediata vecindad del electrodo.

Puede estar causada por la formación de películas o precipitados sobre la superficie metálica, que se opongan en cierta medida al paso de corriente. La polarización ohmica se incrementa inicialmente con la densidad de corriente.

3.3.2. Curvas de Polarización anódica (Fig. 4)

Para un metal pasivable, se tiene que a densidades suficientemente bajas, la reacción anódica es la disolución del metal, pero al aumentar la densidad de corriente se alcanza un

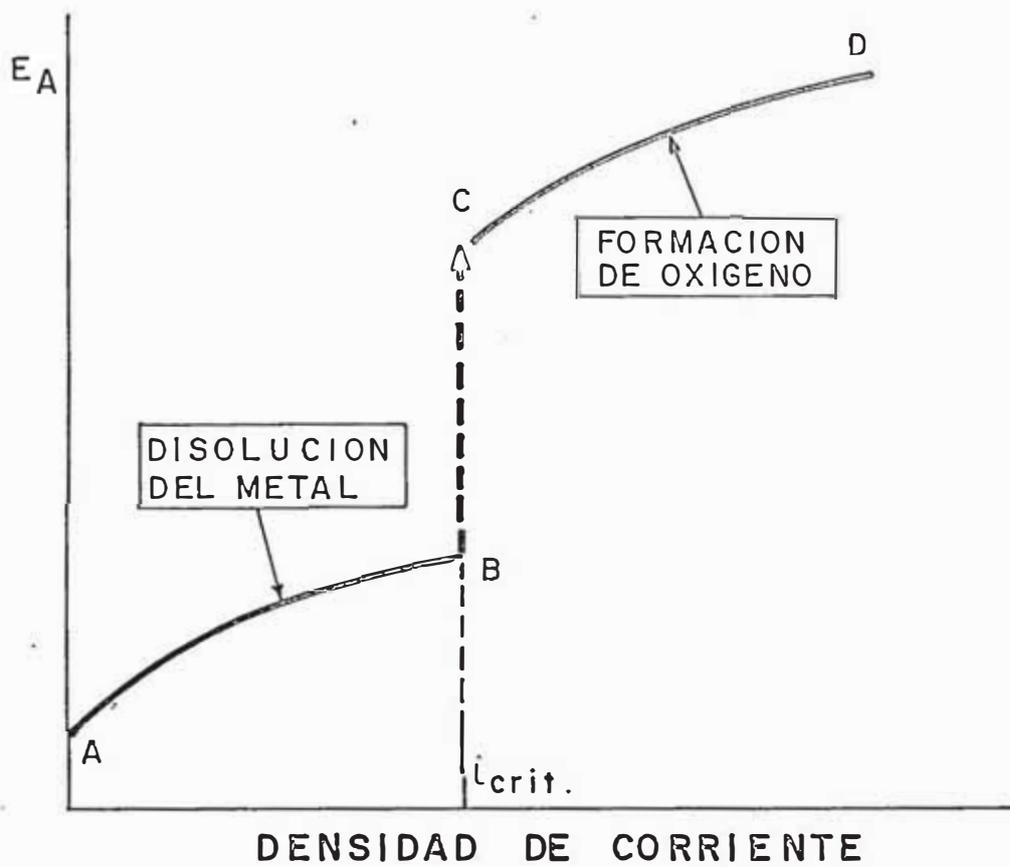
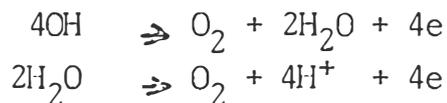


FIG. 4. _ POLARIZACION ANODICA (CURVA GALVANOSTATICA). EN EL TRAMO AB TIENE LUGAR LA REACCION DE DISOLUCION $Me - ze - Me^{z+}$ Y EN EL TRAMO CD LA FORMACION DE OXIGENO $4OH^- \rightarrow 4e + 2H_2O + O_2$, ACOMPAÑADA O NO DE DISOLUCION DEL METAL.

punto en el que el metal se pasiva, perdiendo total o parcialmente su facultad de disolución. Esta densidad de corriente crítica ($i_{crit.}$) se mantiene sólo a base de experimentar la curva potencial-corriente, un salto súbito hasta encontrar el potencial para una nueva reacción anódica (la cual no es espontánea, sino forzada por la imposición de corriente o potencial) que generalmente es la formación de oxígeno a partir de los iones OH ó de las moléculas de H₂O.



Otras veces el metal está pasivo prácticamente desde el principio por lo que la curva anódica corresponde sólo a la formación de oxígeno.

En general con el aumento de la densidad de corriente y antes de la pasivación el proceso anódico queda restringido - por la máxima velocidad de difusión impuesta, por ejemplo - por la solubilidad de la sal formada entre los iones del metal y del baño, por la velocidad de llegada de aniones formadores de complejos o por la de moléculas de agua de hidratación en medios altamente anhidros.

Si la polarización es principalmente de activación, por ejemplo, cuando el electrolito posee una elevada conductividad y los cambios de concentración cerca del electrodo son de poca cuantía se tendrán tramos rectos en la gráfica E Vs. log i.

3.3.3. Curvas de polarización catódica (Fig. 5)

Las curvas de polarización catódica, al igual que las de polarización anódica, pueden mostrar componentes de polarización de activación, de concentración y de resistencia, el trazo recto en curvas E Vs. log i muestra el predominio del primero de dichos componentes.

En el desarrollo de la curva catódica se tiene un primer tramo de corrientes relativamente bajas para los cuales se da el depósito de algún catión metálico o la reacción de reduc-

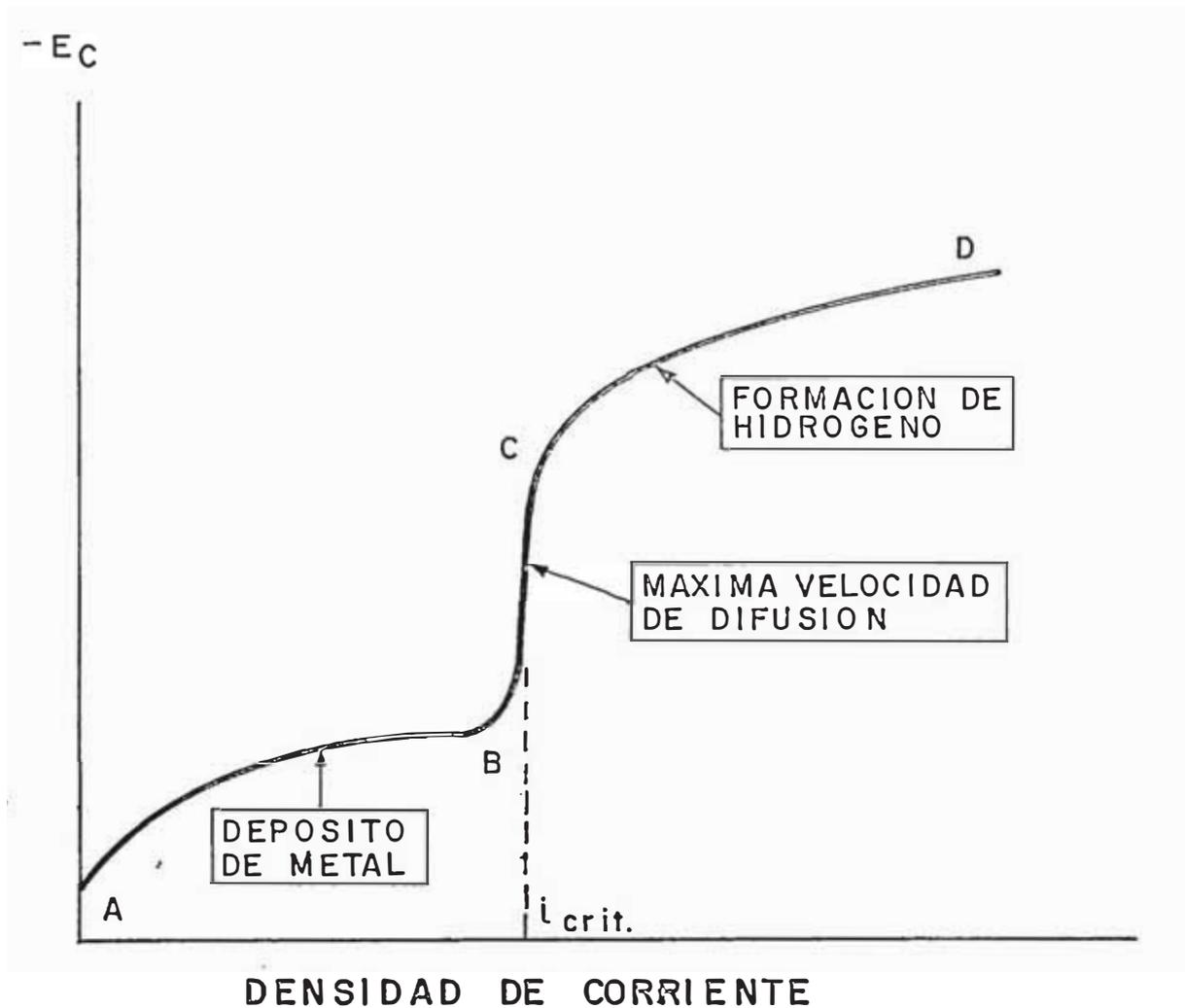


FIG. 5.- EJEMPLO DE CURVA DE POLARIZACION CATODICA.

EL TRAMO AB PUEDE CORRESPONDER AL DEPOSITO DE ALGUN CATION METALICO PRESENTE EN EL BAÑO ($M_e^z + Z e \rightarrow Me$). EN B LA DENSIDAD DE CORRIENTE ALCANZA UN VALOR LIMITE EQUIVALENTE A LA MAXIMA VELOCIDAD DE DIFUSION DE DICHOS IONES HACIA EL ELECTRODO. EN C EL POTENCIAL APLICADO ES SUFICIENTE PARA QUE SE VERIFIQUE UNA NUEVA REACCION CATODICA, COMO PUEDE SER LA DESCARGA DE HIDROGENIONES ($2 H^+ + 2 e \rightarrow H_2$)

ción del oxígeno ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4 OH^-$) para luego llegar a un punto en que la corriente descarga o reduce inmediatamente a todos los iones o compuestos que llegan por difusión al electrodo (velocidad límite de difusión), finalmente el potencial aplicado puede ser suficiente para que se verifique una nueva reacción catódica que puede ser la formación de hidrógeno.

3.4 HETEROGENEIDADES CAUSANTES DE PILAS DE CORROSION

Las diferencias de potencial electroquímico entre las diferentes partes de una superficie metálica motivan la presencia de zonas anódicas y catódicas, elementos esenciales de las pilas de corrosión.

En el establecimiento de tales diferencias participan tanto el metal como el electrolito en contacto con él y aún las condiciones físicas involucradas.

3.4.1 Heterogeneidades en la fase metálica

Constituye la causa más frecuente de corrosión electroquímica. Entre los muchos tipos existentes cabe señalar:

- a) Fases dispersas en la matriz metálica de diferente composición química que ésta. Como los compuestos intermetálicos (partículas de hierro en el magnesio, fase rica en antimonio en el plomo); inclusiones no metálicas dotadas de alguna conductividad eléctrica (grafito en la fundición de hierro, cementita en los aceros, carburos de cromo en el acero inoxidable, sulfuros, nitruros, óxidos).- Muchas de estas inclusiones son de comportamiento catódico, por lo que promueven el ataque anódico del metal contiguo a ellos.
- b) Partículas contaminantes de la superficie. Superficie contaminada durante el laminado a consecuencia de utilizar unos rodillos sucios, por partículas de metales extraños durante el mecanizado (acción de la lima, fresa, etc.) o

por el contacto con otros metales durante el almacenamiento y transporte.

- c) Segregaciones cuando la concentración de elemento aleante o impurezas no es uniforme en los distintos puntos de una pieza metálica. Este fenómeno es importante en las piezas moldeadas y guarda relación con el proceso de solidificación y también con la falta de tiempo durante el enfriamiento para una homogenización de la fase sólida.
- d) Uniones bimetálicas presentes en estructuras y piezas formadas por metales distintos directamente acoplados.
- e) Anisotropía de los granos cristalinos que constituyen un metal se traducen en diferencias de potencial electroquímico según las distintas caras expuestas, estas diferencias suelen ser poco acusadas sin embargo suficientes para revelar la estructura granular por medio de reactivos metalográficos.
- f) Bordos de grano constituyen regiones especiales en las que los átomos están dispuestos en forma menos ordenada que en el interior del cristal y donde tienden a concentrarse o precipitar determinadas impurezas y elementos aleantes.

Con frecuencia los bordes de grano son más activos que el resto de la superficie metálica. La diferencia de potencial puede ser notable cuando se produce precipitación o segregación intergranular o sea cuando la composición química del borde es diferente a la del resto del cristal.

- g) Dislocaciones emergentes, la presencia de dislocaciones en la estructura del cristal se traduce en líneas de átomos menos estrechamente enlazados con los vecinos que los restantes de la red metálica.

- h) Regiones de metal deformado en frío, corresponden a una estructura altamente desorganizada, con gran densidad de dislocaciones y de comportamiento anódico respecto a la superficie metálica no deformada.
- i) Discontinuidades en capas que recubren el metal, por ejemplo, falta de uniformidad en la cascarilla de la minación del acero; en el caso de que la capa posea alguna conductividad la discontinuidad dará origen a una pila de corrosión entre el metal desnudo y el metal recubierto.
- j) Regiones de metal sometidos a tensión y deformación-elástica, tienden a actuar anódicamente respecto a las no tensadas, más debido a la rotura o agrietamiento de delgadas películas superficiales de óxido que a la simple acción mecánica.

3.4.2 Heterogeneidades en el medio

Componen otra importante fuente de problemas de corrosión, las principales son:

- a) Diferencias de concentración de oxígeno, dan lugar a las llamadas pilas de aireación diferencial cuando circunstancias diversas motivan la presencia de gradientes de concentración de oxígeno disuelto en el electrolito en contacto con la superficie metálica. Es el caso de la corrosión en resquicios o cavidades, donde las partes metálicas más internas y menos expuestas al oxígeno del aire actúan anódicamente frente a las más aireadas o de la corrosión de tuberías enterradas como consecuencia de variaciones de permeabilidad del terreno al oxígeno del aire.

3.4.3 Heterogeneidades en las condiciones físicas

Por último pueden surgir heterogeneidades electroquímicas aún en el caso hipotético de metales y medios perfectamente

homogéneos si determinadas condiciones físicas experimentan variación de una a otra zona de la superficie metálica. Así se tiene:

- a) Diferencias de temperatura, las zonas más calientes tienden a comportarse anódicamente frente a las de temperatura menor.
- b) Diferencias de potencial debidas a la presencia de un campo eléctrico externo actuando sobre el metal, corresponde este caso a la formación de áreas anódicas y catódicas en las estructuras enterradas o sumergidas con motivo de corrientes vagabundas.

3.5 CORROSION INTERGRANULAR

Los bordes de grano son regiones desordenadas de separación de granos de diferente orientación cristalográfica y constituyen lugares preferidos para la segregación de elementos solutos o la precipitación de compuestos metálicos tales como los carburos. No es de sorprenderse que en algunos materiales los bordes de granos puedan ser atacados preferentemente, este tipo de ataque selectivo es conocido como corrosión intergranular y se puede presentar en la mayoría de metales y aleaciones en medios agresivos específicos.

Las diferencias microestructurales pueden hacer que las zonas de límites de grano sean sensibles a la corrosión selectiva, cuando éstas y la matriz inmediata limítrofe presentan diferencias en la densidad de corriente desarrollada bajo polarización anódica.

Este tipo de diferencias estructurales son conocidas para aceros aleados y no aleados, aleaciones base Níquel, etc., y pueden ser las siguientes:

- a) Enriquecimiento de impurezas microscópicas no detectables en los límites de grano.
- b) Precipitación en los límites de grano de fases sensibles a la corrosión selectiva.

c) Precipitación en los límites de grano de fases que para su formación extraen elementos de aleación de las zonas limítrofes de la matriz, las cuales sean importantes para la resistencia a la corrosión como el Cromo y el Molibdeno.

Desde que las diferencias estructurales son influenciadas por calentamiento se tiene que la sensibilidad a la corrosión intergranular es fuertemente dependiente del estado de tratamiento térmico. Tienen también influencia al medio agresivo y el potencial.

3.6 SENSIBILIZACION Y SOLUBILIZACION

La presencia de fenómenos de corrosión en límites de grano se presenta generalmente como consecuencia de un tratamiento térmico inadecuado. En el caso de aleaciones austeníticas -las más ampliamente usadas- la zona de temperaturas de sensibilización está comprendida entre 400 y 900° C y el daño causado depende del tiempo que esté sometida la aleación a estas temperaturas Fig. 6).

El enfriamiento lento a través de la zona de temperatura de sensibilización, y las operaciones prolongadas de soldadura, inducen la susceptibilidad, pero un enfriamiento rápido evita el deterioro. Como consecuencia de lo expuesto estos aceros deben ser enfriados rápidamente desde la temperatura elevada siempre que sea posible.

Los aceros inoxidable tienen numerosas aplicaciones técnicas, muchas de ellas en presencia de agentes agresivos en alto grado. En general, todas estas aplicaciones requieren diversas formas de fabricación de componentes, entre ellas deformación, soldadura, tratamiento térmico, etc. Si un acero inoxidable común, por ejemplo AISI 304 o AISI 316, se suelda mediante técnicas apropiadas, como arco protegido con gas inerte o con fundente, se encuentra que hay una zona de metal, junto a la soldadura, que se ha "sensibilizado". Si este componente se usa en medios no muy agresivos, su resistencia a la corrosión será similar a la del acero inoxidable sin soldar. En cambio, utilizado en medios ácidos, se observa que en la zona sensibilizada hay un intenso ataque intergranular que llega a perforar el acero. Este fenómeno fue motivo de intenso estudio, y

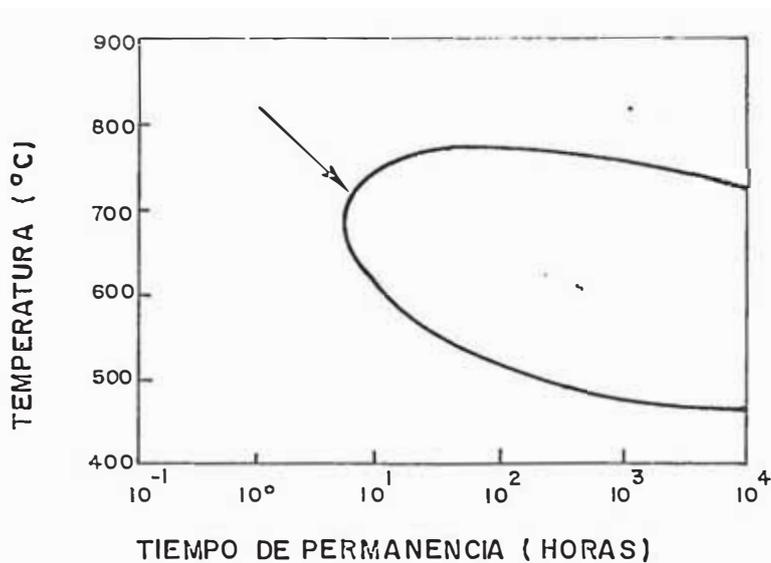


FIG. 6. _ EFECTO DEL TRATAMIENTO TERMICO SOBRE LA RESISTENCIA DEL ACERO INOXIDABLE TIPO 304 EN ENSAYO STRAUSS

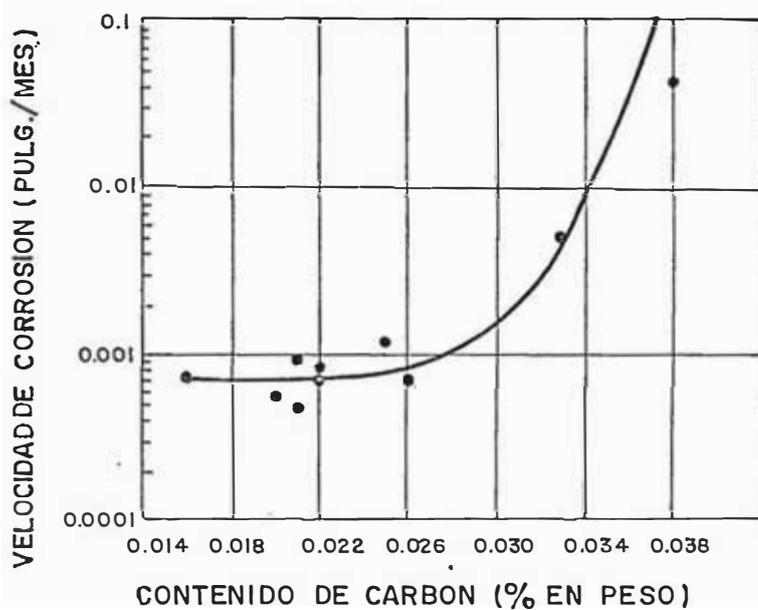


FIG. 7. _ EFECTO DEL CONTENIDO DE CARBON SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSION EN ENSAYO HUEY PARA ACERO INOXIDABLE TIPO 304 CALENTADO A 650 °C DURANTE 2 HORAS.

se comprobó que la susceptibilidad al ataque del acero inoxidable está ligada al carbono contenido en la aleación (Fig. 7).

Los aceros inoxidables comunes contienen alrededor del 0,08% de carbono y su "sensibilización" se debe a una merma de cromo a lo largo de los límites de grano. Esta merma se debe a la precipitación de carburos de cromo. La cantidad de carbono presente en el acero es relativamente escasa. Sin embargo, la merma de cromo puede llegar a ser muy importante porque los carburos que se precipitan tienen una composición de tipo C_6Cr_{23} , o sea que forman precipitados cuyo contenido en peso de cromo es 94,3%. Como este proceso está gobernado por difusión, la formación de estos precipitados produce a su alrededor una zona muy empobrecida en cromo (Fig. 8).

A un contenido de 0,08% en carbono, el carburo de cromo comienza a precipitarse en el acero inoxidable por debajo de $1050^{\circ} C$. Si el acero se calienta por encima de $1100^{\circ} C$, y a continuación se lo temple, todo el carbono es retenido en solución sólida. Este es un tratamiento de terminación que se suele dar en fábrica a todas las chapas, tubos y alambres de acero inoxidable, antes de ponerlos a la venta. Al hacer una soldadura, parte del metal se funde y en el que no se funde se produce un amplio gradiente de temperaturas. En la franja de metal, bordeando la soldadura donde se alcanza una temperatura de unos $800^{\circ} C$, la precipitación de carburos de cromo se inicia rápidamente. Como la precipitación depende de la difusión, la misma ocurre con mayor rapidez a lo largo de los límites de grano, consumiendo el cromo de las zonas vecinas. Se forman así precipitados de C_6Cr_{23} a lo largo de los límites de grano y queda una zona escasa en cromo junto a éstos.

El acero inoxidable que tenga más de 12% de cromo se pasiva rápidamente en soluciones ácidas, por ejemplo en H_2SO_4 al 10%, Figura 9, el acero inoxidable se pasiva alrededor de 0,0V, y permanece pasivo hasta aproximadamente + 1,1 V. Un acero cuyo contenido en cromo sea menor, por ejemplo, Fe-7%Cr, sólo se pasiva por encima de +0,4 V. Entre 0,0 y + 0,4 V los granos, en un acero inoxidable -

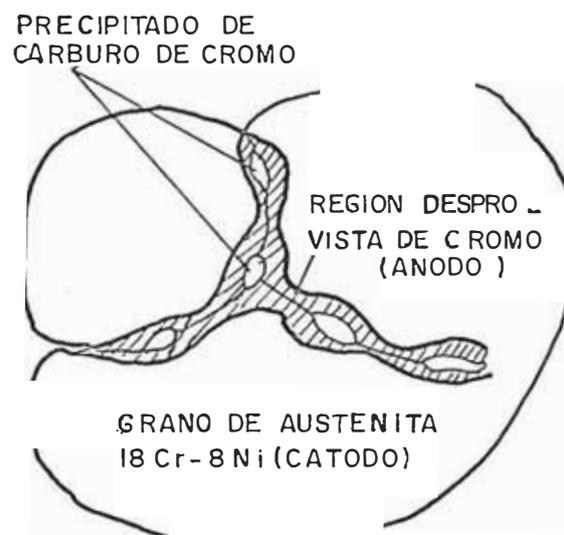


FIG. 8

sensibilizado, permanecen pasivados, en tanto que los límites de grano, zona pobre en cromo por la precipitación del carburo, no se pasivan y pueden corroerse a una velocidad incluso 10.000.000 veces mayor. En tanto que la velocidad de propagación de la corrosión en los granos es de aproximadamente 1mm cada 3.200 años, la de los límites de grano puede llegar a ser del orden de 1mm - cada 3 horas.

La sensibilización de los aceros inoxidable puede evitarse de varias maneras. Si se trata de piezas pequeñas, después de soldar las, se las puede solubilizar. Para ello se somete el material a una temperatura superior a 1100° C por un par de horas, hasta que los carburos se disuelvan, y luego se lo temple en agua. El tratamiento de templeado no es aplicable a todo tipo de estructuras, sea porque éstas son muy grandes, sea porque el templeado ocasionaría distorsiones mecánicas inaceptables. En tales casos puede utilizarse un acero inoxidable estabilizado con titanio (AISI 321) o con niobio y tantalio (AISI 347). Estos tres metales producen carburos térmicamente más estables que los carburos de cromo. Así todo el carbono del acero es retenido como carburo de titanio, de niobio o de tantalio y no hay merma de cromo.

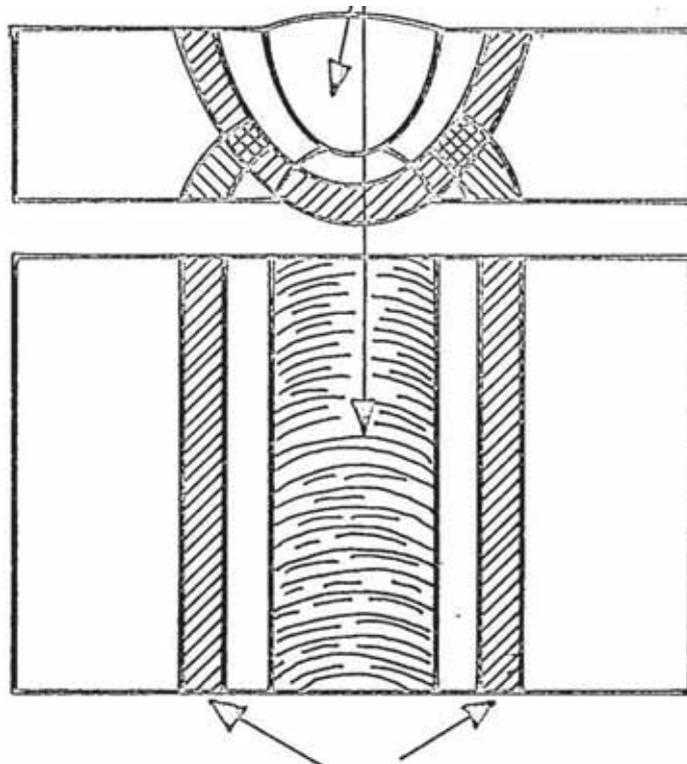
Una tercera alternativa, de uso cada vez más frecuente, es la de recurrir a aceros inoxidables cuyo contenido de carbono sea menor que el 0,03%. Con tenores tan bajos de carbono no hay sensibilización durante la soldadura.

La soldadura por puntos en la cual el metal se calienta con rapidez por un impulso de corriente eléctrica casi instantáneo, produciéndose a continuación un enfriamiento rápido natural no causa sensibilización.

La soldadura de arco puede producir deterioro, siendo el efecto mayor cuanto más largo sea el tiempo de calentamiento, especialmente cuando la soldadura se lleva a cabo en perfiles gruesos.

La temperatura de sensibilización se alcanza a algunos milímetros del cordón de soldadura y es en esta zona donde se originan fallos al ser expuesta la aleación al medio corrosivo (Fig.10).

CORDON DE SOLDADURA



FRANJAS DE MATERIAL
SENSIBILIZADO

FIG. 10._ LA CORROSION INTERGRANULAR TIENDE A APARECER A AMBOS LADOS DE LA UNION SOLDADA, EN LAS FRANJAS DE MATERIAL EXPUESTO DURANTE LA SOLDADURA A TEMPERATURAS APROXIMADAMENTE ENTRE LOS 425 y 875 °C .

CAPITULO 4

TECNICAS PARA LA MEDICION DE LA TENDENCIA A LA CORROSION INTERGRANULAR

4.1 ENSAYOS ACIDOS

Los ensayos ácidos estandarizados por la ASTM para la evaluación de la resistencia a la corrosión intergranular están listados en la Tabla 2 . Estos medios de ensayos si bien guardan pequeña relación con el ambiente de servicio involucrado, es confiable para los usuarios por la capacidad de detectar, en relativamente cortos períodos, condiciones metalúrgicas sospechadas o conocidas como causantes del ataque intergranular en algunos ambientes de servicio.

Sin embargo, debe precisarse que los ensayos normalizados que se describen más adelante especifican sólo las condiciones de ensayo pero no precisan las velocidades aceptables de corrosión intergranular.

Existe un trabajo efectuado por Dupont de correlación sobre miles de probetas, el cual reporta para algunos tipos de acero inoxidable, velocidades estimadas como aceptables para los ensayos de Huey y Streicher.

4.1.1 Ensayo Strauss

El ensayo de sulfato de cobre-ácido sulfúrico (ASTM A 393) comúnmente conocido como ensayo Strauss fue el primer ensayo utilizado para detectar la susceptibilidad a la corrosión intergranular de aceros inoxidable sensibilizados.

El espécimen de prueba es expuesto en la solución de ensayo por 72 horas, el efecto es evaluado por observación de penetraciones intergranulares acentuadas en el espécimen doblado a 180°. Este ensayo era adecuado para aceros inoxidable altos en carbono pero se considera insuficiente para aceros modernos de bajo carbono, -

TABLA 2.- ENSAYOS NORMALIZADOS DE CORROSION INTERGRANULAR PARA ACEROS INOXIDABLES

NORMA ASTM (Nombre Común)	MEDIO DE ATAQUE	TIEMPO DE EXPOSICION	EVALUACION	ESPECIES ATACADAS
A393-63* (Strauss)	15.7% H_2SO_4 + 5.7% $CuSO_4$ a ebullición	1 período de 72 horas	Apariencia después del doblado	Areas deficientes en Cromo
A262-Práctica A (Ataque por Acido Oxálico)	10% $H_2C_2O_4$, ataque anódico a 1 A/cm ² a - T ambiente	1.5 minutos	Tipo de ataque	Diversos Carburos
A262-Práctica B (Streicher)	50% H_2SO_4 + 2.5% $Fe_2(SO_4)_3$ a ebullición	1 período de 120 horas	Pérdida de peso por - unidad de área	Areas deficientes en Cromo
A262-Práctica C (Huey)	65% HNO_3 a ebullición	5 períodos de 48 horas Soluciones - frescas para cada período	Pérdida de peso prome- dio por unidad de - área	Areas deficientes en Cromo, fase Sigma y Carburos

...//

TABLA 2 - Continuación...

NORMA ASTM (Nombre Comun)	MEDIO DE ATAQUE	TIEMPO DE EXPOSICION	EVALUACION	ESPECIES ATACADAS
A262-Práctica D (Warren)	10% HNO_3 + 3% HF a 70° C	2 períodos de 2 horas	Pérdida de peso por - unidad de área	Areas deficientes en Cromo en Ace - ros al Molibdeno
A262-Práctica E (Strauss Acelerado)	15.7% H_2SO_4 + 5.7% CuSO_4 a ebullición con especímenes en contacto con - cobre	1 período de 24 horas	Apariencia después del doblado	Areas deficientes - en Cromo

* Desde 1972 fuera de uso

por tal razón se introduce una modificación a fin de incorporar contacto con cobre metálico durante la exposición, lo cual incrementa la severidad del ataque (ASTM - A 262 Práctica E),- la evaluación procede de igual modo que en el ensayo Strauss original.

4.1.2 Ensayo por ácido oxálico

Este ensayo consiste en un ataque rápido con ácido oxálico (ASTM A 262 Práctica A) y es usado para determinar aquellos especímenes que pasarían incuestionablemente el ensayo en ácido nítrico en ebullición (ASTM A 262 Práctica C) que es mucho más largo y costoso. Los especímenes atacados son clasificados por presentación de estructuras libres de carburos (en escalón), estructuras con surcos (en surcos) y estructuras intermedias en ataque (dual).

4.1.3 Ensayo Streicher

Este ensayo originalmente desarrollado por Streicher consistente de un ataque en solución de sulfato férrico - ácido sulfúrico (ASTM A 262 Práctica B) es de una severidad comparable al ensayo de ácido nítrico en ebullición y tiene algunas ventajas sobre éste como por ejemplo: los tiempos de exposición son más cortos, la fase todavía no identificada conocida como sigma submicroscópica que se forma por tratamientos de sensibilización en aceros del tipo 316L, 317L no es atacada y asimismo los productos de corrosión no aceleran el proceso corrosivo. Sin embargo ataque atribuido a la fase submicroscópica sigma puede ocurrir en aceros estabilizados del tipo 321 y 347.

4.1.4 Ensayo Huey

Este es el ensayo de mayor empleo en la práctica, consiste de un ataque en ácido nítrico en ebullición con renovación periódica de la solución de ataque (ASTM A 262 Práctica C), presenta 3 desventajas importantes:

Es prolongado y costoso

- El ataque intergranular es acelerado por el ión cromo exava -

lente cuya concentración es creciente durante cada período de 48 horas de ensayo.

El ensayo es sensible a la preparación de superficie y estructura final de grano y ataca fases diferentes a la de carburos de cromo como la submicroscópica sigma y los carburos de titanio.

4.1.5 Ensayo Warren

Este ensayo consistente de ataque en solución de ácido nítrico-ácido fluorhídrico (SMTM A 262 Práctica D) fue desarrollado para diferenciar los efectos de deficiencia de cromo y fase sigma en aceros con contenido de Molibdeno del tipo 316, 316L, 317 y 317L. La solución de ensayo no ataca la fase sigma. Sin embargo debido a que la velocidad de corrosión en esta solución es alta es necesario hacer comparaciones cuidadosas entre la pérdida de peso de materiales sensibilizados y no sensibilizados.

4.2 ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

Hasta ahora no ha sido estandarizada ninguna técnica electroquímica para la determinación del ataque intergranular; sin embargo se ha venido intentando aplicar los métodos electroquímicos con el objeto de lograr una técnica de ensayo cuantitativa, rápida y no destructiva capaz de sustituir con ventaja a los tediosos ensayos químicos.

Si alguna técnica se demostrara lo suficientemente sencilla como para ser aplicada en campo, no sólo se mostrará útil como ensayo de aceptación o rechazo de un componente con anterioridad a su montaje sino también para su posterior control y seguimiento de la estructura ya montada.

Para tal fin se han ensayado medidas tales como la densidad de corriente crítica de pasivación, densidad de corriente en el rellano de pasivación o cambios en los potenciales de pasivación, sin embargo estos parámetros parecen no ser lo suficientemente satisfactorios, tal vez porque la curva de polarización obtenida en la dirección anódica incluye no sólo información del proceso de corrosión -

intergranular sino también del proceso de ataque por corrosión general.

Por otro lado cuando partiendo del estado pasivo se determinan las curvas de polarización en la dirección catódica, se observa siempre un fenómeno de histéresis que se hace menos notorio a medida que es mayor la susceptibilidad del material a la corrosión intergranular como consecuencia de la ruptura local de las capas de pasivación en aquellas zonas donde su formación fue más débil, es decir en los bordes de grano empobrecidos en cromo, con lo que la medida de tal histéresis podría ser el procedimiento no destructivo que se busca.

El método electroquímico que más difusión ha tenido recientemente es el propuesto por Clarck conocido como EPR (Electrochemical potentiokinetic reactivation). En este ensayo se parte del estado pasivo, que se logra por la imposición de un potencial de +200 mV frente al electrodo de calomélanos saturado (ECS) y posteriormente se recorre la curva anódica en la dirección de los potenciales decrecientes, produciéndose un pico de reactivación, que es extraordinariamente sensible a las zonas empobrecidas en cromo. La susceptibilidad al ataque intergranular se estima midiendo el área bajo el pico de reactivación y normalizándola respecto al tamaño de grano. No obstante el método requiere una cuidadosa preparación superficial (pulido con pasta de diamante hasta rugosidad de 1 μm) y exige la determinación microscópica del tamaño de grano.

Una variante de este método, que sólo requiere un acabado mucho más basto (papel esmeril de 140 μm) y no exige la determinación del tamaño de grano ha sido propuesta por Chiels y analizada posteriormente con más detalle por Streicher. El ensayo es conocido como "Double Loop - EPR" o PRP (pasivación-reactivación-potenciocinética).

El ensayo PRP consiste en polarizar desde el potencial de corrosión, E_{corr} , hacia el estado pasivo, hasta unos +300 mV_{ECS}, invirtiendo inmediatamente el sentido de la polarización, provocando la reacti-

vación de las zonas empobrecidas en cromo adyacentes a los límites de grano, terminando el ensayo al alcanzar en la curva de - retorno nuevamente el E_{corr} .

El grado de sensibilización se cuantifica por medio del cociente I_R/I_A entre las corrientes correspondientes a los máximos de las curvas de reactivación (retorno) y de pasivación. La normalización del valor I_R con respecto al valor I_A disminuye la sensibilidad a variables tales como el estado superficial.

CAPITULO 5

MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

El estudio se realizó sobre probetas cilíndricas de 12 mm de diámetro y 2 cm de longitud de un acero inoxidable tipo 304 cuya composición química se reproduce en la Tabla 3.

Se aplicó a las probetas un tratamiento de sensibilización de 1h a 675° C, como recomienda la norma ASTM-A-262 y, posteriormente, los tratamientos de solubilización de carburos indicados en la Tabla 4.

Se cubre el campo de temperatura entre las típicas de sensibilización y de solubilización, para lograr información sobre el comportamiento en condiciones poco estudiadas, así como para conseguir una gama muy amplia de grados de sensibilización que faciliten la comparación entre los distintos métodos de evaluación y el análisis de sus ventajas y limitaciones.

La eficacia de estos tratamientos de solubilización de carburos se ha controlado mediante los ensayos Huey, Strauss y ataque en ácido oxálico de la norma ASTM-A-262, prácticas C, E y A de dicha norma, contrastando los resultados con los obtenidos con el ensayo electroquímico P.R.P.

En la presente investigación, la duración del ensayo Strauss se ha prolongado a 72h para aumentar su sensibilidad y los resultados se han evaluado por pérdida de peso para obtener una medida cuantitativa de la susceptibilidad al ataque intergranular, en lugar de hacerlo por la presencia o ausencia de grietas tras el doblado de las muestras, como se hace después de la exposición habitual de 24h.

El ensayo electroquímico P.R.P. descrito en la introducción se realizó bajo las condiciones experimentales resumidas en la Tabla 5. Las probetas se ensayaron con la superficie lateral enmascarada con cinta adhesiva y la transversal pulida con pasta de alúmina, aunque el método, según se ha hecho constar, no exija acabados superficiales finos. Se prescindió de la desaireación de la solución con nitrógeno al comprobar en trabajos anteriores que no influía en la relación I_R/I_A .

TABLA 3 .- COMPOSICION QUIMICA DEL ACERO (%)

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
0,056	1,59	0,031	0,024	0,024	18,3	8,9

TABLA 4 .- TEMPERATURA Y DURACION DE LOS TRATAMIENTOS TERMICOS APLICADOS A CONTINUACION DE LA SENSIBILIZACION DE 1h a 675° C.

Los números indican simplemente el código de identificación de probeta

°C TEMPERATURA	TIEMPO min.	1	2	5	10	20
1100		26	27	28	--	--
1050		1	2	3	4	5
1000		6	7	8	9	10
950		11	12	13	14	15
900		16	17	18	19	20
850		21	22	23	24	25

TABLA 5 .- CONDICIONES DE REACTIVACION DEL ENSAYO DE PASIVACION-REACTIVACION-POTENCIOCINETICA, PRP.

Electrolito	0,5 M H ₂ SO ₄ + 0,01M KSCN
Temperatura	20±2 °C
Acabado superficial	Pulido con alúmina
Velocidad de polarización	6 V/h
Desaireación *	No se utilizó
Instrumentación	Potenciostato Wenking POS 73
Grado de sensibilización	Se cuantifica por la relación I_R/I_A

* Se prescindió de la desaireación con N₂ al comprobar en ensayos previos que no influiría en la relación I_R/I_A .

CAPITULO 6

RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1 ENSAYO DE PASIVACION-REACTIVACION POTENCIOCINETICA

En 6.1.1 y 6.1.2 se reproducen respuestas del ensayo PRP en las diferentes probetas. Podrá notarse la clara distinción que establece este método para diferentes grados de sensibilización, lo cual se cuantifica por la relación I_R/I_A .

6.1.1 Curvas de polarización

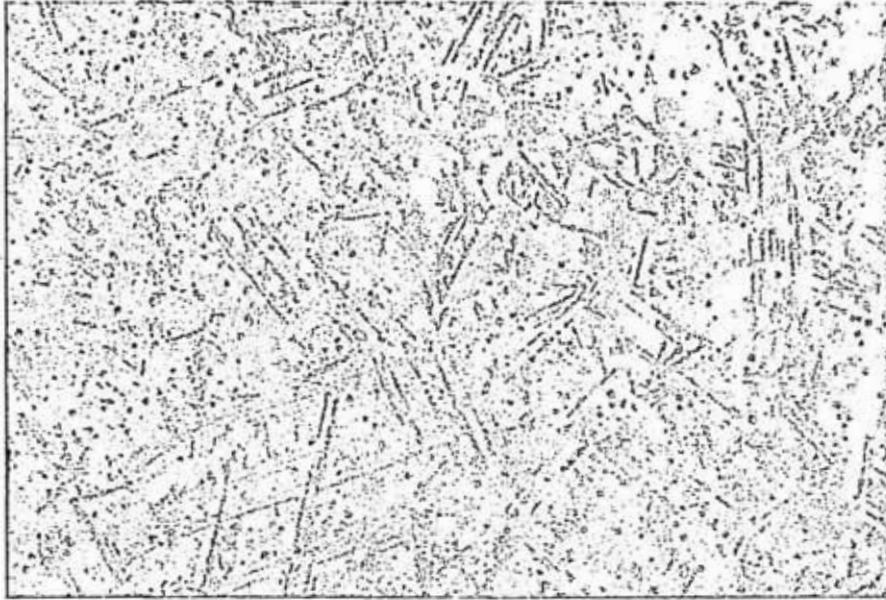
(Ver gráficos 1 al 28)

6.1.2 Relación I_R/I_A con respecto a la temperatura y tiempo de solubilización.

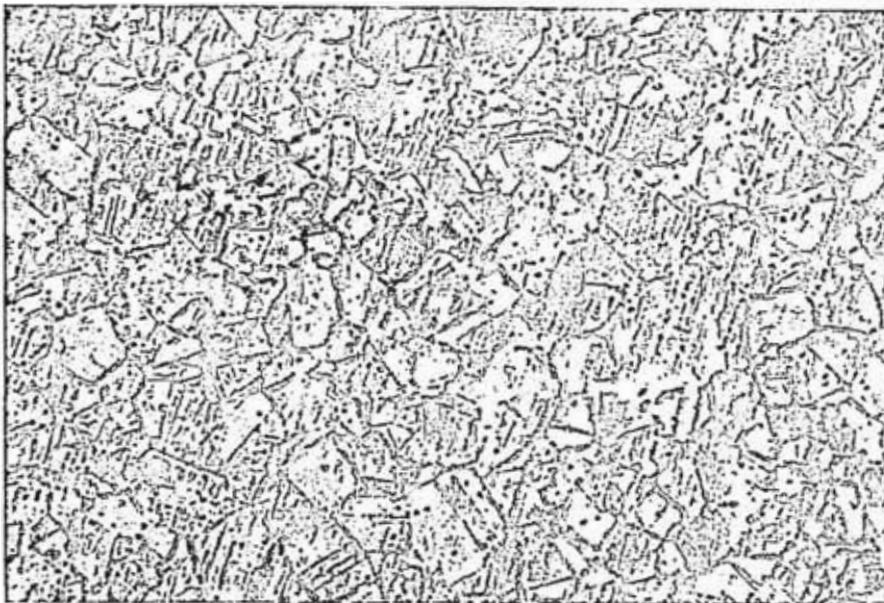
°C TEMPERATURA	TIEMPO min	1	2	5	10	20
1100		2.4×10^{-1}	2.7×10^{-3}	7.1×10^{-3}	-	-
1050		2.6×10^{-1}	1.1×10^{-2}	1.9×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.3×10^{-3}
1000		2.7×10^{-1}	1.0×10^{-1}	7.6×10^{-3}	3.5×10^{-3}	8.7×10^{-3}
950		2.5×10^{-1}	2.0×10^{-1}	1.2×10^{-3}	9.3×10^{-4}	7.2×10^{-4}
900		2.4×10^{-1}	2.9×10^{-1}	1.2×10^{-2}	1.9×10^{-3}	2.3×10^{-3}
850		2.9×10^{-1}	3.4×10^{-1}	6.3×10^{-2}	2.7×10^{-3}	2.6×10^{-3}

6.2 ENSAYO POR ACIDO OXALICO

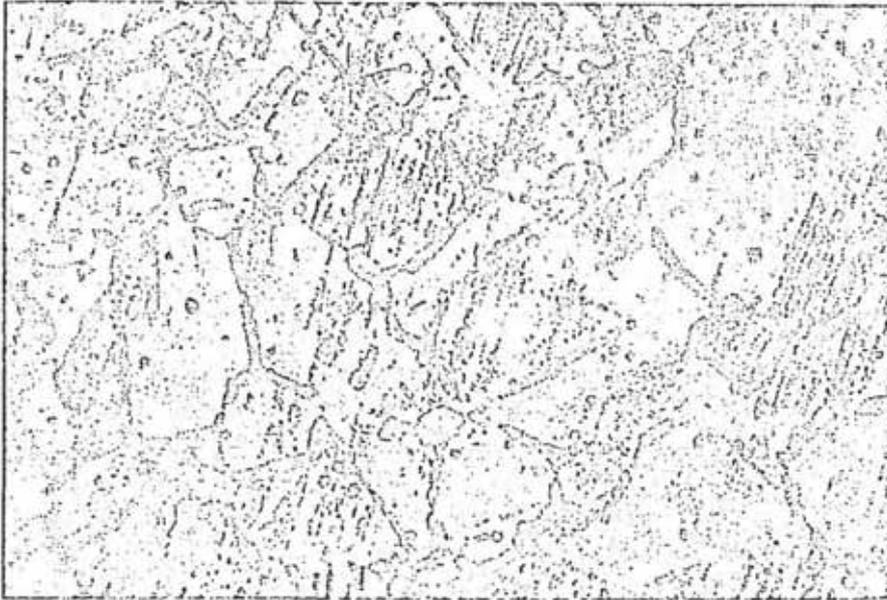
Las micrografías presentadas son las resultantes de la Práctica A de la Norma ASTM 262:



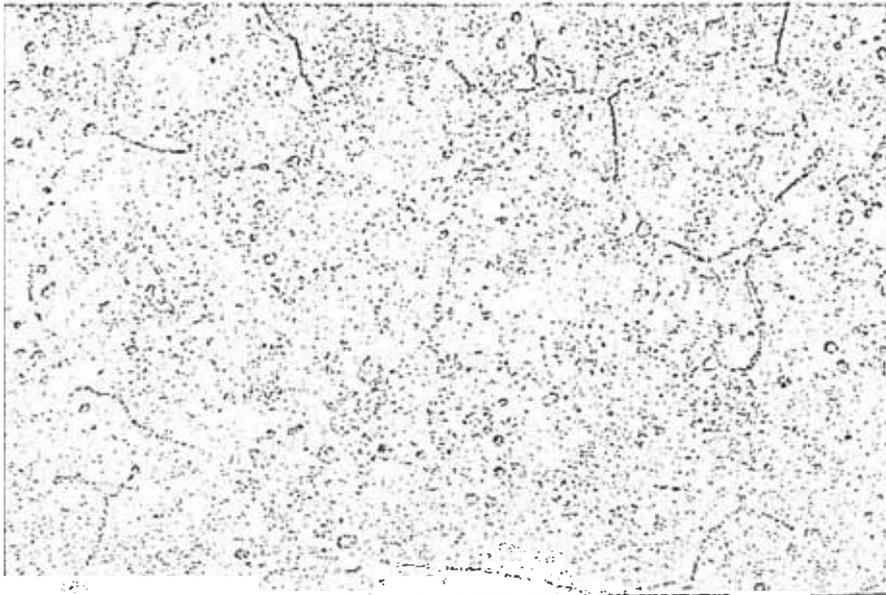
Estado de Recepción



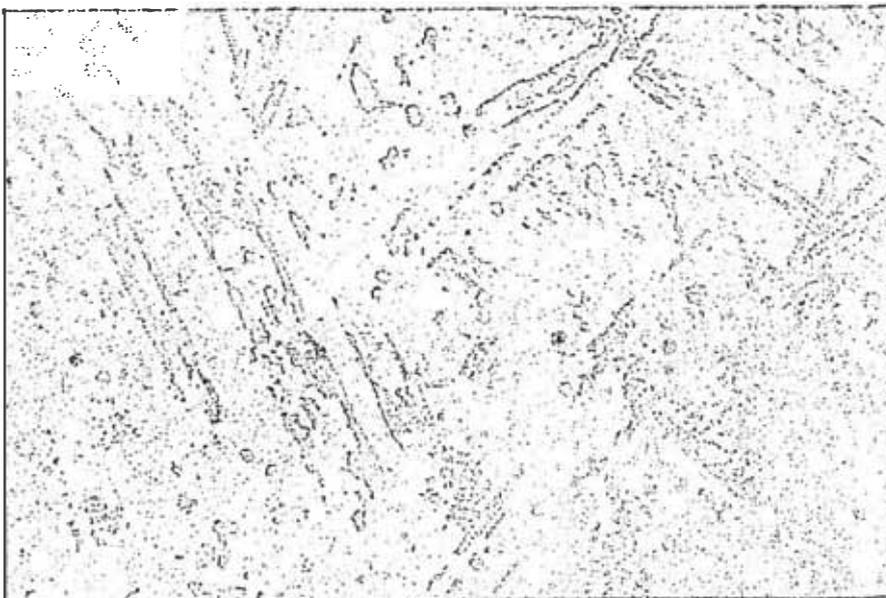
Sensibilizada a 675° C 1 hora



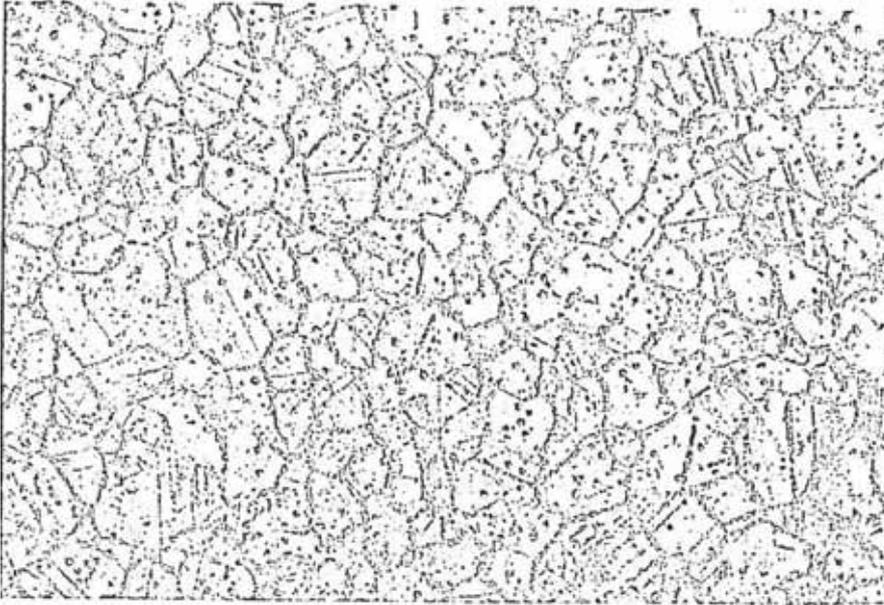
Tratada a
1050° C
1 min
x 500



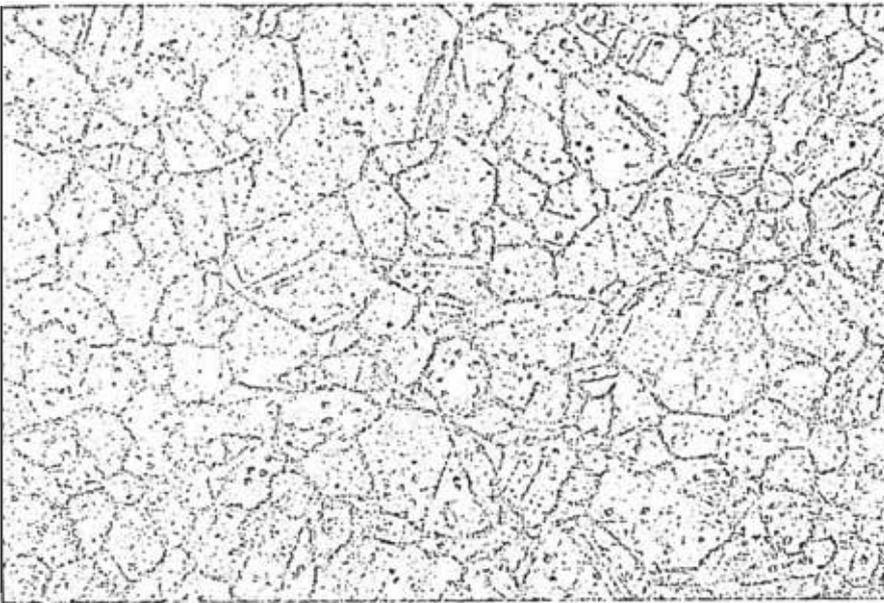
Tratada a
1050° C
2 min
x 500



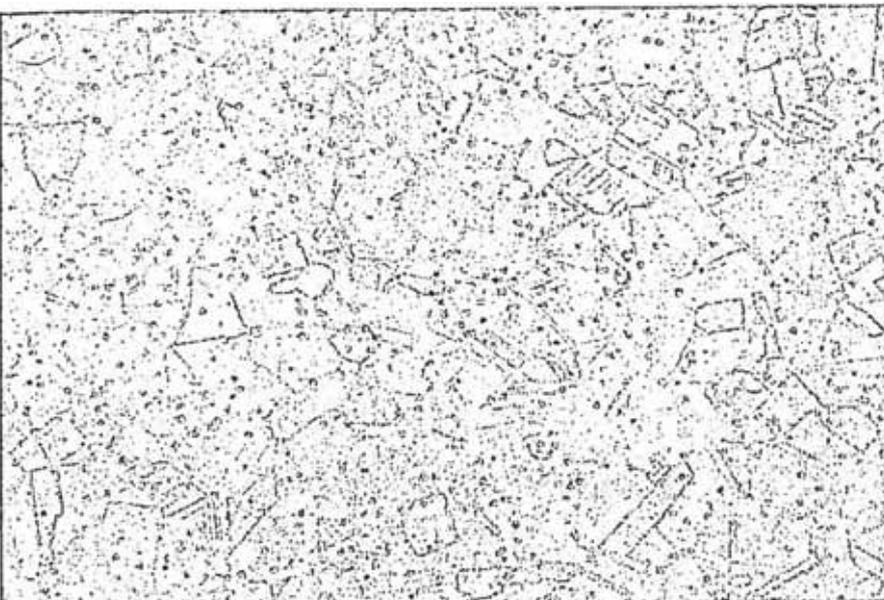
Tratada a
1050° C
20 min
x 500



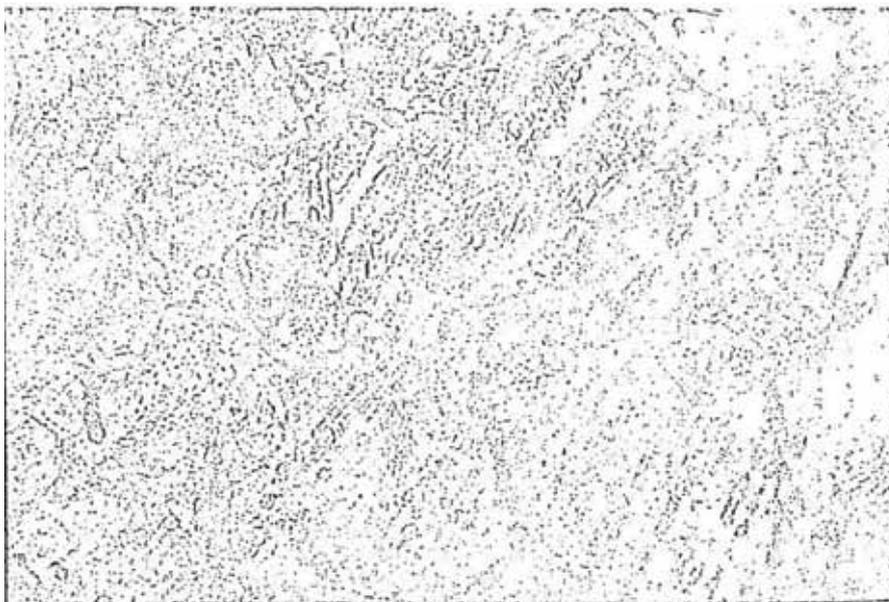
Tratada a
950° C
1 min
x 250



Tratada a
950° C
2 min
x 250



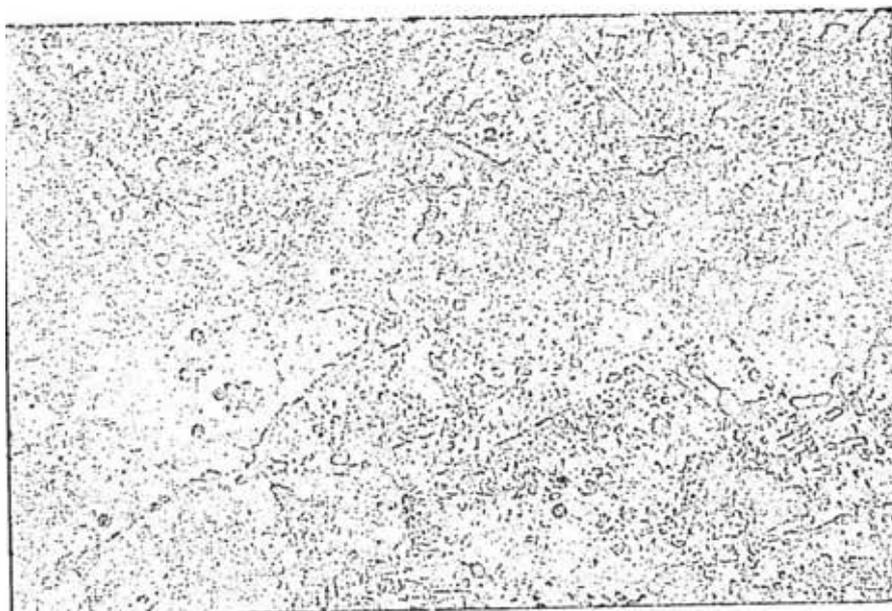
Tratada a
950° C
20 min
x 250



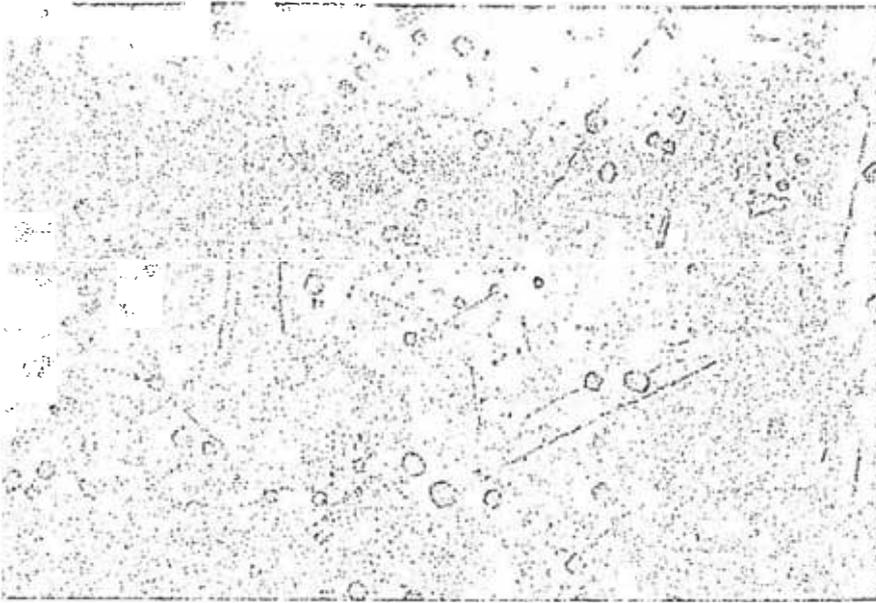
Tratada a
850° C
2 min
x 500



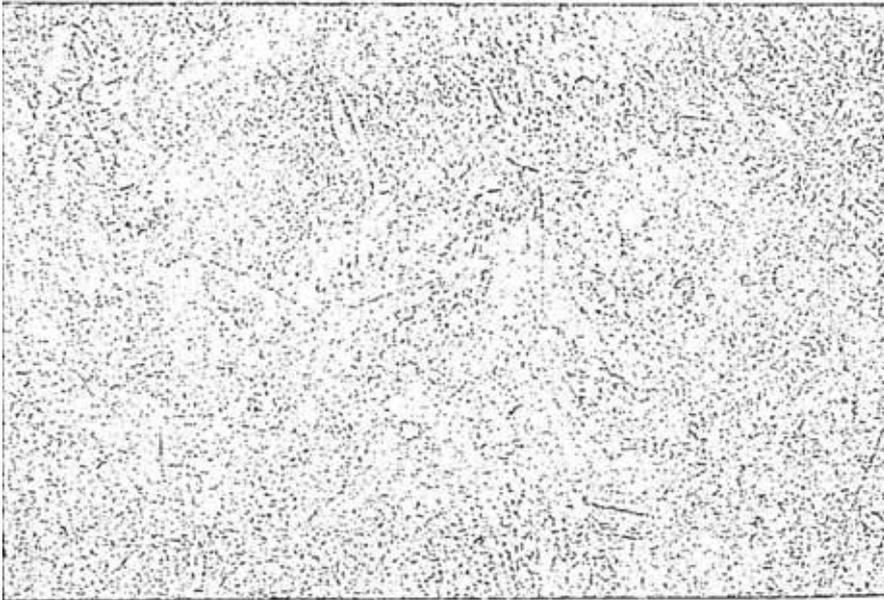
Tratada a
900° C
2 min
x 500



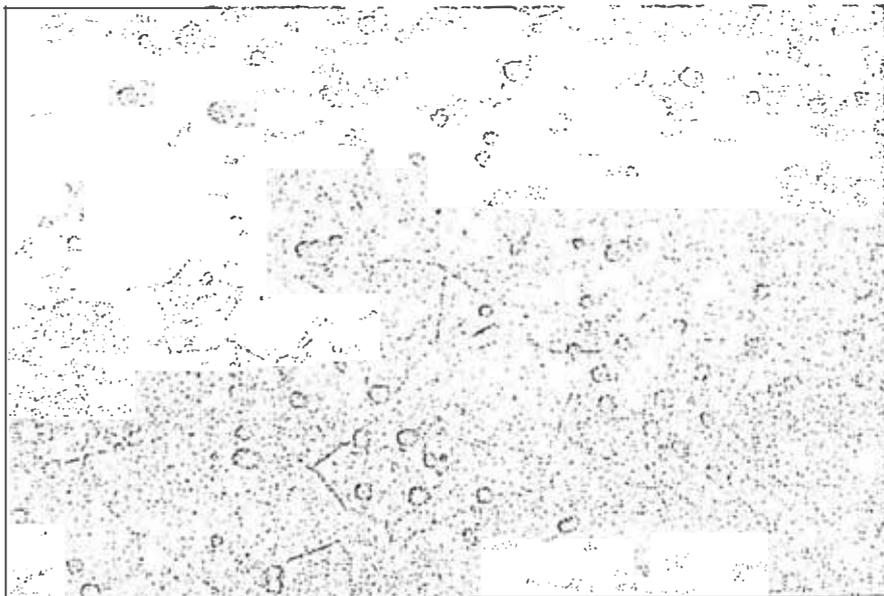
Tratada a
1000° C
2 min
x 500



Tratada a
950° C
5 min
x 500



Tratada a
950° C
10 min
x 500



Tratada a
950° C
20 min
x 500

6.3 ENSAYO HUEY

Valores de penetración en el ensayo Huey en $\text{cm}/\text{mes}10^3$, frente a la temperatura y tiempo del tratamiento de solubilización de carburos de probetas previamente sensibilizadas

TIEMPO min °C TEMPERATURA	1	2	5	10	20
1100	224	3,30	3,08	-	-
1050	486	5,05	3,18	3,79	2,87
1000	474	8,68	3,11	2,92	3,20
950	409	24,7	3,20	3,59	4,08
900	359	431	7,79	4,20	-
850	361	441	7,11	5,10	5,47

6.4 ENSAYO STRAUSS

Valores de penetración en el ensayo Strauss en cm frente a la temperatura y tiempo de solubilización de carburos en probetas previamente sensibilizados

TEMPERATURA °C	TIEMPO min	1	2	5	10	20
1100		2.3×10^{-4}	7.9×10^{-5}	5.3×10^{-5}	-	-
1050		1.1×10^{-3}	9.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}	-	-
1000		1.7×10^{-3}	1.0×10^{-4}	9.3×10^{-5}	8.1×10^{-5}	8.3×10^{-5}
950		7.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}	8.5×10^{-5}	9.2×10^{-5}	9.8×10^{-5}
900		5.8×10^{-4}	1.1×10^{-3}	1.0×10^{-4}	9.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}
850		7.6×10^{-4}	1.2×10^{-3}	9.9×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.2×10^{-4}

6.1.1 CURVAS DE POLARIZACION

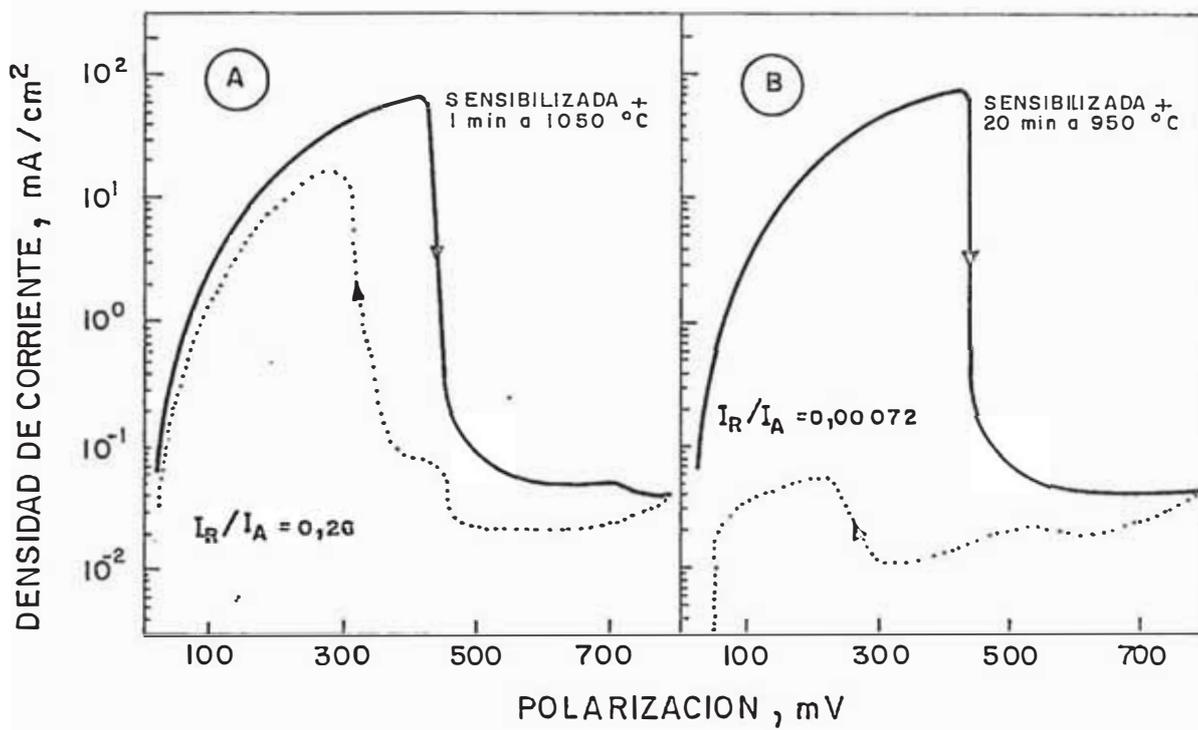


FIG. 11. -- RESPUESTAS TÍPICAS EN EL ENSAYO P.R.P.
A) MATERIAL CON UN GRADO DE SENSIBILIZACION ELEVADO
B) MATERIAL NO SUSCEPTIBLE A LA C. I.

CAPITULO 7

COMPARACION DE RESULTADOS

7.1 DIAGRAMAS TEMPERATURA TIEMPO SOLUBILIZACION

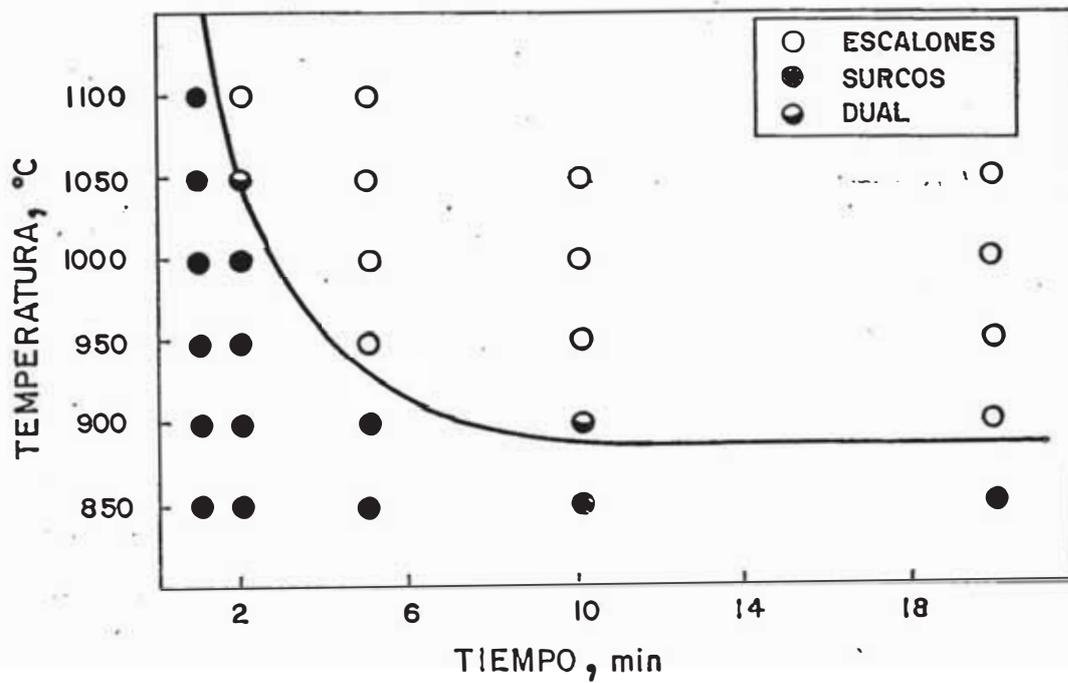


FIG. 12.— DIAGRAMA TTS' DE LOS RESULTADOS DE LA PRACTICA A.

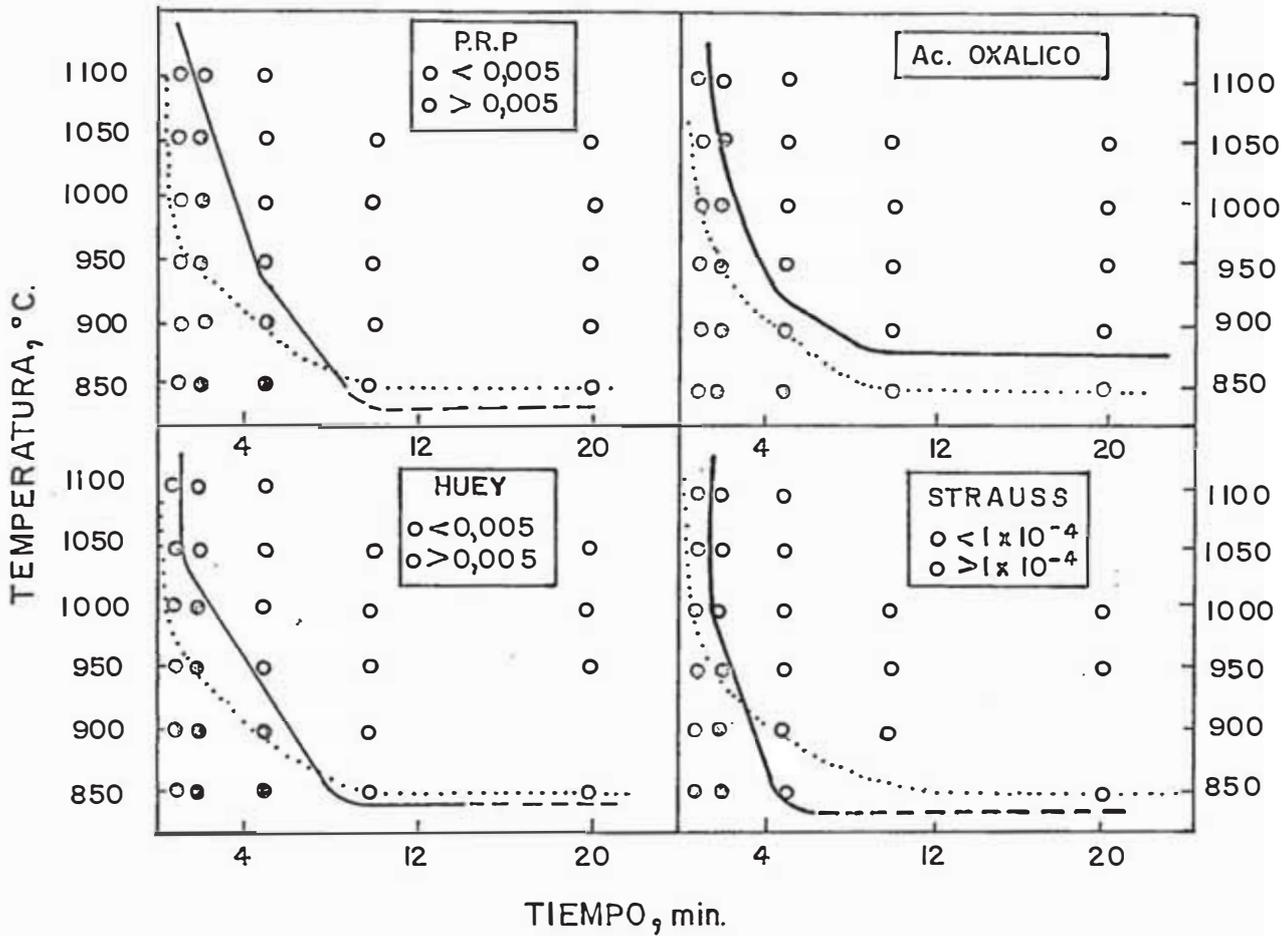


FIG. 13. _ DIAGRAMA TTS' PARA LOS CUATRO PROCEDIMIENTOS DE EVALUACION DEL GRADO DE SENSIBILIZACION UTILIZADOS (EXPERIMENTAL , CALCULADO)

7.2 COMPARACION ENTRE LOS ENSAYOS HUEY ACIDO OXALICO

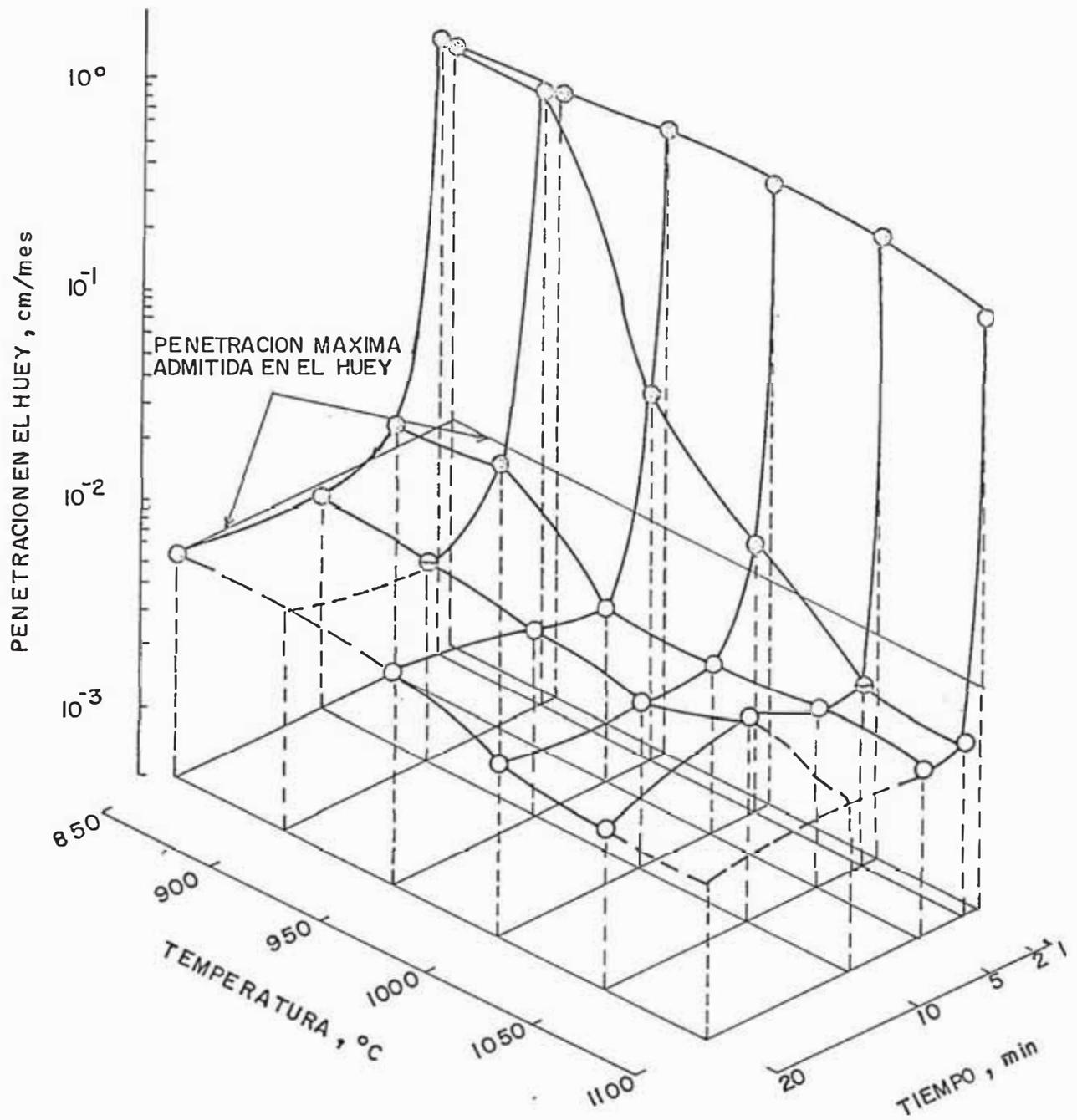


FIG. 14. VISION PANORAMICA DE LAS RESPUESTAS DEL ENSAYO HUEY PARA CADA PAR DE VALORES TEMPERATURA-TIEMPO ENSAYADOS, INCLUYENDO LOS DISTINTOS TIPOS DE ESTRUCTURAS OBTENIDOS CON LA PRACTICA A.

7.3 COMPARACION ENTRE LOS ENSAYOS STRAUSS Y ACIDO OXALICO

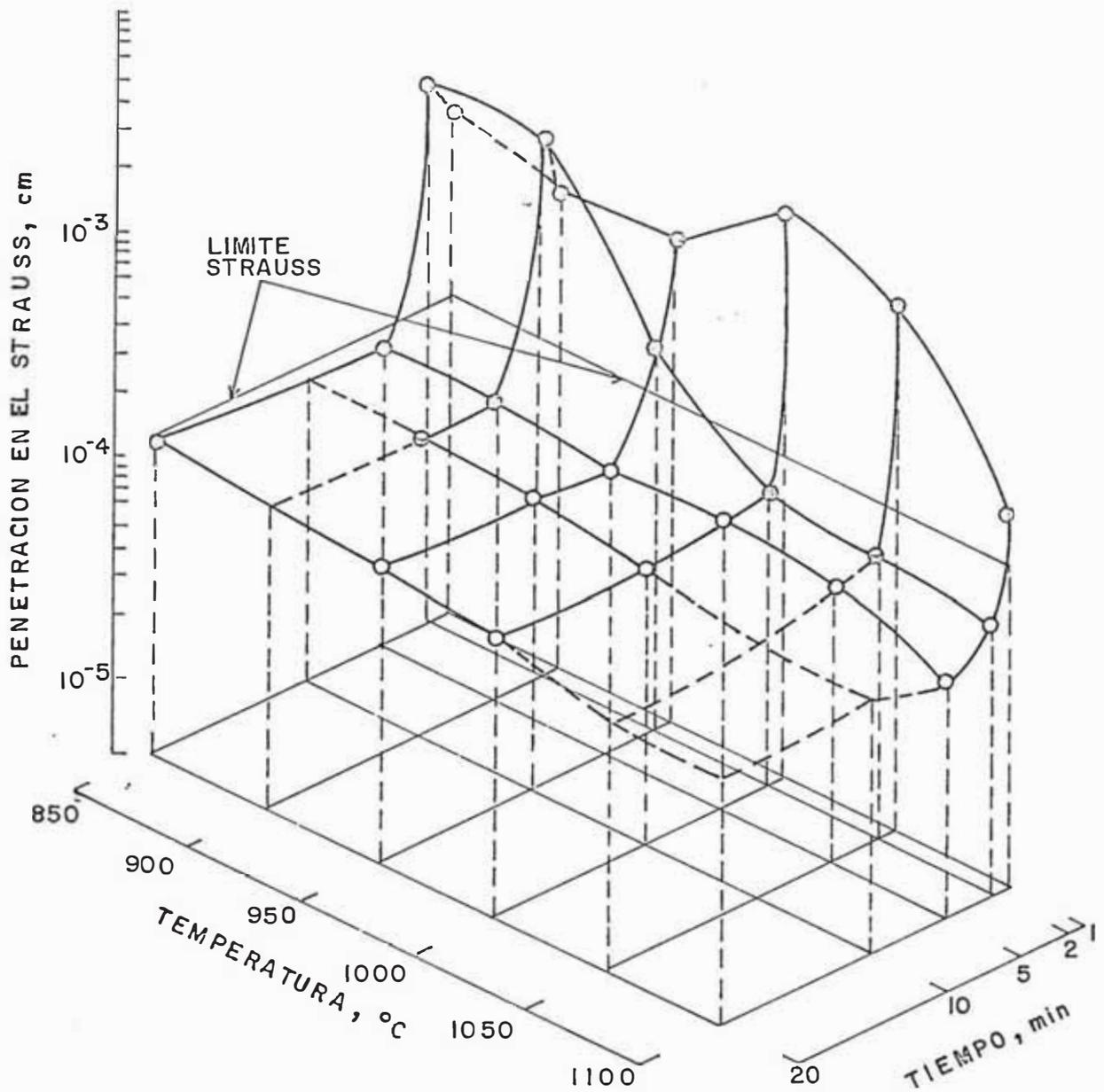


FIG. 15.- VISION PANORAMICA DE LAS RESPUESTAS DEL ENSAYO STRAUSS PARA CADA PAR DE VALORES TEMPERATURA-TIEMPO ENSAYADOS, INCLUYENDO LOS DISTINTOS TIPOS DE ESTRUCTURAS OBTENIDOS CON LA PRACTICA A.

7.4 COMPARACION ENTRE LOS ENSAYOS PRP Y ACIDO OXALICO

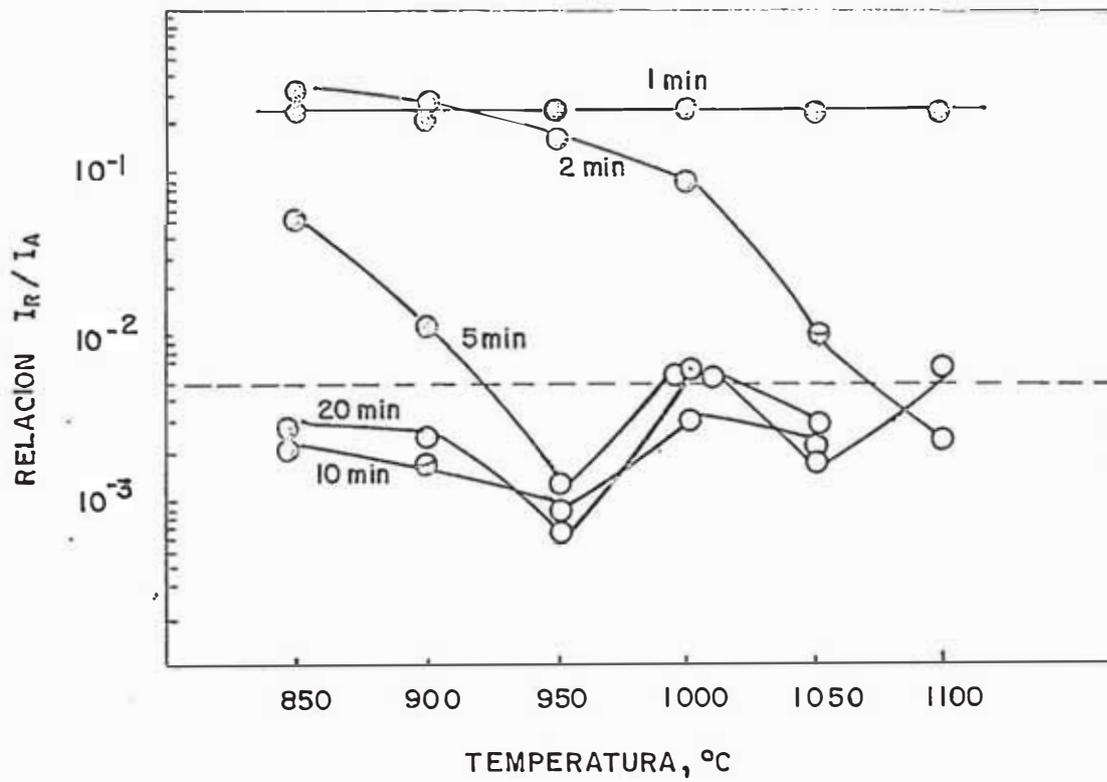


FIG. 16.- RELACION I_R/I_A FRENTE A LA TEMPERATURA Y LAS ESTRUCTURAS RESULTANTES DE LA PRACTICA A.

7.5 COMPARACION ENTRE LOS ENSAYOS HUEY, ACIDO OXALICO Y PRP

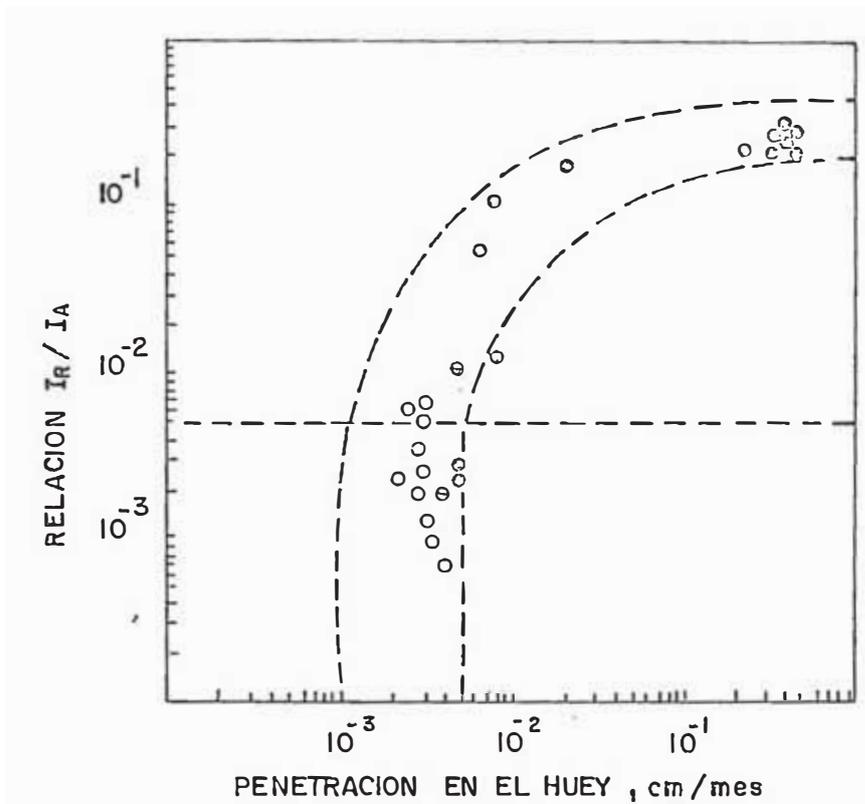


FIG. 17.- COMPARACION ENTRE LOS RESULTADOS DEL ENSAYO P.R.P., HUEY Y PRACTICA A, INDICANDO EL NIVEL CRITICO DE LA RELACION I_R / I_A (0,005).

7.7 DISCUSION DE RESULTADOS

Comportamiento frente a los ensayos normalizados

En la figura 12 se representan en diagramas temperatura-tiempo los resultados de la práctica A de la norma ASTM-A-262. El ensayo en ácido oxálico se emplea para aceptación pero no para rechazo del material. Esto, en conexión con el hecho de que para los aceros 304 y 304L la norma establezca como aceptables las estructuras en escalón y dual y rechace sólo las estructuras en surcos, indujo a utilizar el caso intermedio como límite entre aceptación y rechazo (línea continua de la figura 12). El diagrama podría denominarse -TTS' (temperatura, tiempo, solubilización) a semejanza de los famosos TTS (temperatura, tiempo, sensibilización).

Los resultados de la práctica A ponen de manifiesto que para temperaturas $\geq 950^{\circ}$ C está asegurada la eliminación de los carburos precipitados en cuanto el calentamiento exceda de 2 minutos. Además, se aprecia una temperatura crítica de solubilización completa de los carburos que depende del tiempo, disminuyendo al aumentar la duración del tratamiento.

Las figuras 14 y 15 ofrecen una vista panorámica de las respuestas del ensayo Huey y Strauss respectivamente para cada par de valores temperatura-tiempo ensayados, incluyendo los distintos tipos de estructuras obtenidos con la práctica A.

La norma no establece límites para diferenciar entre comportamientos satisfactorios o deficientes de los aceros inoxidables frente a la C.I., en función del ataque sufrido durante el ensayo Huey. Sin embargo la mayoría de los usuarios aceptan velocidades de penetración de $5,1 \times 10^{-3}$ cm/mes (2×10^{-3} pulgadas/mes) como límite superior permisible para los aceros inoxidables trabajados. De acuerdo con este límite, superarían la prueba la inmensa mayoría de las probetas sometidas a los tratamientos térmicos de solubilización de carburos, si se exceptúan los tratamientos de menor duración (1 y 2 minutos). La falta de eficacia de estos últimos tratamientos es atribuible a que no se ha alcanzado aún el nivel de temperatura deseado, más que a un tiempo insuficiente.

Hay casos en que a pesar de obtenerse una estructura en surcos, que motivaría el rechazo de la pieza según la práctica A (20 y 10 minutos a 850° C), no se alcanza el límite en penetración admitido en la industria para el ensayo Huey, indicando que este es más "suave" que la práctica A, considerada como el más exigente de todos los métodos de evaluación del grado de sensibilización.

Aunque aún no están establecidos los límites cuantitativos de la práctica E, los resultados obtenidos por pérdida de peso muestran una sensibilidad muy parecida a los del ensayo Huey. En este trabajo se ha elegido el valor de 10^{-4} cm/ensayo pues las aceptaciones y los rechazos serían prácticamente coincidentes con los resultados del Huey.

La similitud de los ensayos Huey y Strauss se aprecia fácilmente si se comparan las figuras 14 y 15. En los dos casos se llega a una especie de meseta al prolongar los tiempos y elevar la temperatura, evidenciando como por encima de unos valores críticos de tales variables lo único que se consigue es un despilfarro de energía (de dinero), sin mejora de la eficacia.

Comportamiento frente al ensayo electroquímico P.R.P.

En la figura 11 se reproducen respuestas típicas en el ensayo P.R.P. de aceros con un grado de sensibilización elevado y no susceptible a la C.I. La observación de esta figura pone de relieve que el ensayo P.R.P. establece una distinción clara entre los materiales con grados de sensibilización altos y pequeños, pues la relación I_R/I_A se diferencia, por lo general, en unos dos órdenes de magnitud.

La figura 16 expresa la relación I_R/I_A , que cuantifica el ensayo P.R.P., en función de la temperatura y las estructuras resultantes de la práctica A. En una investigación precedente se estimó que para relaciones $I_R/I_A \leq 0,005$ no existía riesgo de C.I. De acuerdo con este límite, lo superarían la mayoría de las probetas tratadas con tiempos largos de residencia (5, 10 y 20 minutos).

Habitualmente, para temperaturas de los tratamientos térmicos $> 900^{\circ} \text{C}$, se obtienen relaciones $I_R/I_A < 5 \cdot 10^{-3}$ y estructuras metalográficas en escalón al aplicar la práctica A de ataque en ácido oxálico. Para tiempos muy cortos de tratamiento, 2 min., se suelen obtener relaciones $I_R/I_A > 0,1$ y estructuras metalográficas - con profundos surcos intergranulares al término del ataque en ácido oxálico.

Una excepción la constituyen los tratamientos a 850°C , para todos los tiempos de tratamiento se obtienen una estructura con profundos surcos intergranulares tras la práctica A y, en cambio, para tiempos largos de residencia resultan relaciones I_R/I_A muy inferiores a las esperadas, $I_R/I_A < 5 \cdot 10^{-3}$. Estos resultados están en franca contradicción con los aportados por Majidi y Streicher, quienes no encuentran ninguna discrepancia entre las estructuras resultantes del ataque en ácido oxálico y el ensayo electroquímico P.R.P., coincidiendo siempre las estructuras en escalón con relaciones $I_R/I_A < 1 \cdot 10^{-3}$ y estructura en surcos para relaciones $I_R/I_A > 0,1$.

En este caso cabría pensar que la eliminación de la susceptibilidad a la C.I. se produce por difusión del Cr desde el interior al borde de grano y no por disolución de los carburos, proceso que exige una mayor temperatura. Los carburos persistentes explican la estructura en surcos tras la práctica A y la restauración del contenido en Cr - en las zonas empobrecidas en Cr la inmunidad a la C.I. apreciada en el ensayo P.R.P.

No son de extrañar las divergencias con los resultados de Majidi y Streicher pues ellos parten siempre de probetas sometidas a un recocido de solubilización de 1h, a 1050°C , a las que someten a distintos tratamientos de sensibilización, mientras que aquí se sigue el proceso inverso, partiendo de probetas sensibilizadas que se someten a tratamientos de solubilización a distintos tiempos y niveles de temperatura. Quizás el valor crítico de la relación I_R/I_A para diferenciar entre materiales aceptables y rechazables no sea totalmente independiente de la temperatura de solubilización o incluso

de otros factores aún por precisar. Por ejemplo, en la figura 16 puede apreciarse que para 1000° C se obtiene una relación I_R/I_A sistemáticamente mayor que para 950 o 1050° C, sin que se haya encontrado una explicación convincente de este hecho. Excepcionalmente, en este caso, a pesar de resultar valores de I_R/I_A ligeramente mayores del umbral señalado de $0,005$, siguen obteniéndose estructuras en escalón con la práctica A.

No obstante, tal como indica la Norma ASTM-A-262, la obtención de estructuras en surcos en la práctica A no implica el rechazo del material, que debe someterse a los ensayos de inmersión en ácidos a ebullición, prescritos en la misma norma, antes de proceder a la aceptación o al rechazo definitivo y, como se ha comprobado, las probetas con tiempos largos de residencia a 850° C superan las exigencias de las prácticas C y E (figuras 14 y 15).

Los resultados obtenidos con los tratamientos de solubilización a 950° C y tiempos ≥ 5 minutos parecen sumamente interesantes, pues se produce una concordancia perfecta entre las predicciones del ensayo P.R.P., ataque en ácido oxálico, Huey y Strauss, que indican que se ha logrado una completa solubilización de los carburos de cromo y, con ello, la eliminación de la susceptibilidad a la C.I. del acero inoxidable 304 previamente sensibilizado. La consecución de este logro a una temperatura 100° C por debajo de los tratamientos difundidos en la práctica industrial puede representar, en muchos casos, un ahorro energético importante.

En las figuras 17 y 18 se han representado los datos del P.R.P. en función de las velocidades de corrosión (penetración) de los ensayos Huey y Strauss, indicando simultáneamente el nivel crítico de la relación I_R/I_A ($0,005$) por debajo del cual se estimó que no existe riesgo de C.I. y el tipo de estructura resultante de la aplicación de la práctica A. Dichas gráficas son un claro testimonio de una más que aceptable correlación entre el ensayo electroquímico P.R.P. y las prácticas A, C y E de la norma ASTM-A-262. Esto, unido a la simplicidad, rapidez y carácter no destructivo del ensayo P.R.P. lo convierten en el ensayo ideal para detectar la susceptibilidad a la C.I.

Las figuras 17 y 18 ponen de manifiesto que para sensibilizaciones intensas parece llegarse a una especie de "saturación" del ensayo P.R.P., con relaciones en torno a 0,3; mientras que los ensayos Huey y Strauss permiten una mejor diferenciación. El hecho no supone limitación alguna, puesto que tales sensibilizaciones son detectadas por cualquier procedimiento.

Como contrapartida a lo acabado de señalar, hay que destacar la superior sensibilidad del P.R.P., en comparación con el Huey o el Strauss, frente a grados de sensibilización débiles o moderados, los más interesantes desde el punto de vista práctico.

Con respecto a la práctica A, el P.R.P. ofrece la considerable ventaja de suministrar un índice cuantitativo del grado de sensibilización.

Diagramas TTS' para todos los ensayos

La figura 13 trata de ofrecer en forma de diagrama TTS' los resultados de los cuatro procedimientos de evaluación del grado de sensibilización utilizados, basándose en los valores críticos precedentes mencionados como criterios de aceptación. El ensayo P.R.P. parece equivalente a los ensayos Huey y Strauss, mientras que la práctica A se muestra la más exigente. Esta discrepancia entre la práctica A y el ensayo P.R.P. se debe a que aquella detecta tanto los carburos precipitados como las zonas empobrecidas en Cr y éste sólo las zonas empobrecidas en Cr. Cuando la C.I. se debe a las zonas empobrecidas en Cr, la concordancia del P.R.P. y la práctica A es perfecta, pudiendo considerarse aquel como una cuantificación de ésta, mostrándose ambos ensayos más exigentes que el Huey y el Strauss.

Sobre la figura 13 se introduce, en línea de puntos, el diagrama TTS' obtenido por cálculos basados en el tiempo necesario para autorregenerar el nivel normal de Cr en las zonas empobrecidas en cromo, por difusión desde el centro de los granos, utilizando los valores del coeficiente de difusión estimados a partir de la expresión $D = 0,08 \exp(-58500/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$. Puede comprobarse como los cálculos reproducen razonablemente la realidad.

CONCLUSIONES

Tanto el ensayo P.R.P., como las prácticas A, C y E de la norma ASTM-A-262 revelan que se puede eliminar la susceptibilidad a la C.I. con tratamientos de solubilización a 950° C, unos 100° C por debajo de los tratamientos empleados en la práctica industrial. Este hecho puede representar, en muchos casos, un ahorro energético importante, máxime si se considera que se consigue siempre que el tiempo supere a los 2 minutos.

La relación I_R/I_A guarda una buena correspondencia cuantitativa con los resultados de los ensayos Huey y Strauss y, aunque se satura para grados altos de sensibilización, muestra la máxima sensibilidad para pequeñas susceptibilidades a la C.I., precisamente las más difíciles de detectar y las que, por ello, mayor interés ofrecen desde un punto de vista práctico.

Para temperaturas de 900° C se da una perfecta concordancia entre el ensayo P.R.P. y la práctica A.

Los resultados obtenidos a 850° C ofrecen discrepancias considerables con los correspondientes a temperaturas de 900° C y con trabajos anteriores de otros investigadores, obteniéndose estructuras con profundos surcos intergranulares, después de la práctica A, para relaciones I_R/I_A muy inferiores a las habituales. Este comportamiento se explica porque la práctica A disuelve los carburos precipitados y las zonas empobrecidas en Cr, mientras que en el ensayo P.R.P. sólo se atacan éstas.

Todo parece indicar que el límite superior de la relación I_R/I_A para las estructuras en escalón y el límite inferior de la misma relación para las estructuras en surco depende de la temperatura de solubilización en cierto grado y, posiblemente de otros factores aún por precisar. Este punto necesita experimentación adicional para explicarlo satisfactoriamente.

BIBLIOGRAFIA

S. Feliu: Corr. y Prot., 3(4), 1972, 3.

Publicación especial de Ugine-Guegnon: Les aciers inoxydables. Les aciers refractaires. Ed. Heliogravure et typographie Aulard. Paris 1960. p. 188.

W.L. Clarke, R.L. Cowan y W.L. Walker: ASTM-STP 656. 1978 p. 99.

W.J. Childs: Bwrog Research Program. Technical Advisory Committee Meeting. Univ. of Delaware. Julio 1982.

A.P. Majidi y M.A. Streicher: Corrosion NACE, 40, 1984, 584.

J.A. González, M. López y C. Cabañas. Rev. Metal. CENIM, 20, 1984, 104.

J.A. Rescalvo y J.L. Ruiz: Boletín de INDUBE: 2(9), 1984, 32.

A. Molina, M. Martínez, M. López y

J.A. González: 6a. Asamblea General del CENIM. MADRID. Octubre 1985.

A. Molina: Tesis Doctoral. Madrid. Diciembre 1986.

L.L. Shreir: Corrosion Ed. George Newnes Ltd. Londres 1986. Vol. 2, p. 20.54.

C. Strawstrom y M. Hillert: J. Iron Steel Inst. 207, 1969, 77.

T.A. Mozhi y colaboradores: Corrosion NACE, 41, 1985, 555.