

ORDATORIA DE DEVOLUCI



BIBLIOTECA

INVENTARIADO

POR: 21-11-2015



BIBLIOTECA

ESPOL-CIB
INVENTARIO FÍSICO

06 SEP 2018
POR: *Liliana C.*



BIBLIOTECA

ESPOL-CIB
INVENTARIO FÍSICO

15 SEP 2019

POR: *Liliana C.*

Liliana
15/12/17



D-4072

RESPONSABLE:

ABR. 1992

Rubén Grau



BIBLIOTECA



BIBLIOTECA

669.95142
M737

ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL

Departamento de Ingeniería Mecánica



BIBLIOTECA

TESIS DE GRADO

Previa a la obtención del TITULO de
INGENIERO MECANICO

Tema:

Estudio y Control de la Corrosión
Intergranular en Aceros
Inoxidables Austeníticos

Presentada por:

MARCELO MONCAYO CERVANTES



Guayaquil - Ecuador

1981



ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECANICA

"ESTUDIO Y CONTROL DE LA CORROSION INTERGRANULAR
EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS"

TESIS DE GRADO
Previa a la obtención del título de
INGENIERO MECANICO

Presentada por
MARCELO MONCAYO CERVANTES

Guayaquil - Ecuador

1981

DECLARACION EXPRESA

DECLARO QUE: Hechos, ideas y doctrinas expuestos en esta tesis son de mi exclusiva responsabilidad, y que el patrimonio intelectual de la misma corresponde a la ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL.

(Reglamento de Exámenes y Títulos Profesionales de la ESPOL)

" ESTUDIO Y CONTROL DE LA CORROSION INTERGRANULAR
EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS "

DIRECTOR DE TESIS

AUTOR



ING. OMAR SERRANO V.



MARCELO MONCAYO C.

D E D I C A T O R I A

A la ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL

A mis queridos padres, sin cuya sa-
crificio y apoyo no hubiera sido po-
sible este triunfo

A mi entrañable compañera y
esposa Aricelly por su ab-
negada ayuda

I N D I C E

BIBLIOTECA

Página

INDICE	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABLAS	xi
I INTRODUCCION	1
II FUNDAMENTO TEORICO	3
2.1. TEORIA DE LA OXIDACION Y CORROSION	3
2.1.1. Oxidación electroquímica	4
2.1.2. Celdas galvánicas	7
2.1.3. Reacciones catódicas	12
2.1.4. Velocidad de corrosión	14
2.1.5. Tipos de celdas galvánicas	15
2.1.6. Pasivación	17
2.1.7. Medidas básicas para anulación de pa - res galvánicos	20
2.2. FORMAS DE CORROSION	21
2.2.1. Corrosión uniforme	21
2.2.2. Corrosión galvánica	23
2.2.3. Corrosión por "pitting"	23
2.2.4. Corrosión intergranular	24
2.2.5. Corrosión bajo esfuerzos	28
2.2.6. Corrosión por erosión	29
2.2.7. Corrosión por hendiduras o empaques...	30
2.2.8. Corrosión por ataque selectivo	31
2.3. CARACTERISTICAS METALURGICAS Y APLICACIONES DE LOS ACEROS INOXIDABLES	31
2.4. CLASIFICACION DE LOS ACEROS INOXIDABLES	37
2.4.1. Aceros inoxidables ferríticos	37
2.4.2. Aceros inoxidables austeníticos	40
2.4.3. Aceros inoxidables martensíticos	49
2.5. SENSITIZACION DE LOS ACEROS INOXIDABLES AUS - TENITICOS	50
2.5.1. Difusión atómica	55



BIBLIOTECA

	<u>Página</u>
2.5.2. Precipitación	60
2.6. CORROSION INTERGRANULAR EN LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS	62
2.7 ENSAYOS PARA DETECTAR LA SUECPTIBILIDAD A LA CORROSION INTERGRANULAR EN LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS	67
2.7.1. Ensayo de Huey	67
2.7.2. Ensayo del ácido sulfúrico-sulfato de cobre	68
2.7.3. Ensayo de Streicher	71
2.7.4. Ensayo de Warren	71
2.7.5. Ensayo del sulfato de amonio-sulfuro de hidrógeno	73
2.8. SOLUCIONES PARA EVITAR LA SENSITIZACION EN LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS	74
2.8.1. Reducción en el contenido de carbono..	74
2.8.2. Adición de titanio y/o columbio	75
2.8.3. Tratamiento térmico de estabilización.	75
III MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	77
3.1. SELECCION DEL MATERIAL	77
3.2. EQUIPO DE TRABAJO	78
3.3. ENSAYOS DE SENSITIZACION	83
3.4. ENSAYOS DE CORROSION ACCELERADA	85
3.4.1. Ensayo del ácido sulfúrico-sulfato de cobre	85
3.4.2. Ensayo del sulfato de amonio-sulfuro de hidrógeno	86
3.4.3. Ensayo del ácido clorhídrico	88
3.5. TRATAMIENTO TÉRMICO DE ESTABILIZADO PARA CONTROLAR LA SENSITIZACION	90
3.6. OBTENCION DE MUESTRAS PARA ENSAYOS MECANICOS Y METALOGRAFICOS	91
IV RESULTADOS Y ANALISIS	94
4.1. EVALUACION DE LOS ENSAYOS DE SENSITIZACION ..	94

	<u>Página</u>
4.2. EVALUACION DE LOS ENSAYOS DE CORROSION ACCELERADA	101
4.3. ANALISIS DE LOS ENSAYOS DE DOBLADO Y TRACCION	101
4.4. EVALUACION DEL TRATAMIENTO TERMICO DE CONTROL DE LA SENSITIZACION	106
V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	109
5.1. CONCLUSIONES	109
5.2. RECOMENDACIONES	110
 APENDICES	
APENDICE I	111
APENDICE II	112
GLOSARIO DE TERMINOS	113
REFERENCIAS	116

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
<u>Nº</u>		
1.	Disociación del hierro en una solución (Ref. 3) ..	6
2.	Diferencia de potencial del hierro respecto al hidrógeno (Ref. 3)	6
3.	Diferencia de potencial de la plata respecto al hidrógeno (Ref. 3)	6
4.	Corrosión galvánica entre electrodos de hierro e hidrógeno (Ref. 3)	11
5.	Velocidad de corrosión contra acidez (Ref. 3) ...	11
6.	Concentración de iones $(OH)^-$ en el cátodo (Ref. 3)	13
7.	Formación de herrumbre en el cátodo (Ref. 3)	13
8.	Microcelda galvánica formada entre la ferrita y el carburo de hierro (Ref. 3)	16
9.	Corrosión en los límites de grano de un metal (Ref. 3)	16
10.	Efecto de los oxidantes en la velocidad de corrosión (Ref. 4)	19
11.	Variación de la velocidad de corrosión respecto al potencial electrodo (Ref. 4)	19
12.	Esquema de las zonas del cordón soldado y de la sensibilización en las coordenadas temperatura-distancia normal-distancia longitudinal (Ref. 4) ..	27
13.	Temperaturas durante la soldadura con arco eléctrico del acero AISI 304 (Ref. 4)	27
14.	Sección binaria Fe-C de un diagrama ternario Fe-C-Cr con 12% de Cr. (Ref. 6)	34
15.	Sección binaria Fe-C de un diagrama ternario Fe-C-Cr con 18% de Cr. (Ref. 6)	34
16.	Sección binaria aproximada de un diagrama en la que probables reacciones que se verifican en los aceros aleados de 18% Cr-8% Ni es mostrada (Ref. 6)	36

<u>Figura</u> <u>Nº</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
17.	Efecto del cromo en la estabilización de la ferrita (Ref. 7)	41
18.	Efecto del níquel en la estabilización de la austenita (Ref. 7)	41
19.	Carta esquemática que muestra las reacciones de solubilidad y precipitación de carburos en los aceros tipos 304 y 347 (Ref. 4)	52
20.	Efecto del tiempo y temperatura de sensitzación para un acero inoxidable de 18% Cr, 11% Ni, 0.05% C, 0.05% N (Ref. 6)	53
21.	Movimientos atómicos. A.- Mecanismo de huecos. B.- Mecanismo de intersticios (Ref. 3)	56
22.	Nucleación heterogénea en los límites de grano, con velocidad de enfriamiento moderada (Ref. 10)	61
23.	Nucleación heterogénea en los límites de grano, con velocidad de enfriamiento lento (Ref. 10)	63
24.	Representación de un límite de grano en un acero inoxidable tipo 304 al ser sensitizado (Ref. 4)	66
25.	Sección transversal del área mostrada en la Fig. 24 (Ref. 4)	66
26.	Estructura de "escalón" ("step") de un acero inoxidable tipo 304 (X400) (Ref. 4)	72
27.	Estructura de "zanja" ("ditch") de un acero inoxidable tipo 304 (X400) (Ref. 4)	72
28.	Microscopio óptico para observación metalográfica	81
29.	Horno Lindberg para tratamiento térmico del material	81
30.	Máquina de ensayos mecánicos INSTRON	82
31.	Ensayo del ácido sulfúrico-sulfato de cobre. Muestra el Erlenmeyer conteniendo la solución, el tubo de condensación Alhin y la probeta sumergida en la solución	87

<u>Figura</u> <u>Nº</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
32.	Ensayo del sulfato de amonio-sulfuro de hidrógeno. Muestra las probetas sumergidas en la solución, así como el tubo de ensayo para el suministro del sulfuro de hidrógeno.	89
33.	Secuencia de la obtención de muestras para ensayos de tracción (Ref. 14)	93
34.	Microestructuras normal y sensitizada del acero AISI 304. A. Normal, se observan granos de austenita y maclas de recocido y trabajado mecánico. B. Sensitizado, se observa la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano	95
35.	Microestructuras comparativas del acero AISI 304, normal y sensitizado	96
36.	Microestructuras comparativas del acero AISI 304, normal, sensitizado y corroído intergranularmente. A. Normal, presenta granos austeníticos y maclas. B. Sensitizado, presenta precipitación de Cr ₂₃ C ₆ . C. Corroído, presenta "zanas" en los límites de grano...	98
37.	Efecto del tiempo y temperatura de sensitización sobre la microestructura del acero AISI 304.	100
38.	Corrosión intergranular en aceros inoxidables austeníticos tipo 304, sensitizados 1 hora a 675°C y sometido al ensayo del ácido sulfúrico-sulfato de cobre	102
39.	Corrosión intergranular en aceros inoxidables austeníticos tipo 304, sensitizados 1 hora a 675°C y sometido al ensayo del sulfato de amonio-sulfuro de hidrógeno.	103
40.	Corrosión intergranular en aceros inoxidables austeníticos tipo 304, sensitizados 1 hora a 675°C y sometido al ensayo del ácido clorhídrico	104
41.	Comparación de microestructuras en el acero inoxidable austenítico tipo 304 después de diferentes tratamientos térmicos. (X200)...	108

LISTA DE TABLAS



<u>Tabla</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
<u>Nº</u>		
I	Potencial de electrodos para metales (Ref. 3) ...	8
II	Series galvánicas de aleaciones comunes (Ref. 3)	9
III	Especificaciones químicas de los aceros inoxidables (%) (Ref. 9)	38
IV	Velocidad de corrosión del acero AISI 304 en diferentes medios (Ref. 5)	47
V	Composición química de los aceros inoxidables austeníticos. AISI 304. (Ref. 5)	79
VI	Propiedades mecánicas de los aceros inoxidables austeníticos en estado de recocido (AISI 304) (Ref. 5)	79
VII	Temperaturas y tiempos de sensitización	84



C A P I T U L O

I

INTRODUCCION

En el mundo de la tecnología moderna, es fundamental que el ingeniero sepa seleccionar adecuadamente los materiales que van a ser utilizados en el diseño de elementos de máquinas o en construcciones ingenieriles. Para este propósito, es necesario conocer la variedad de materiales y las condiciones a que ellos van a estar expuestos tales como fatiga, variaciones de temperaturas, resistencia a la corrosión, etc. Un material utilizado en la industria moderna para aplicaciones donde se requiere resistencia a la corrosión, es el acero inoxidable austenítico tipo 304, de mucha aplicación en nuestro medio.

Los aceros inoxidables, entre ellos el acero inoxidable austenítico AISI 304, son propensos a un fenómeno de corrosión, que puede afectar sus características originales que sirven de base para su selección. Este fenómeno ocurre por la sensitización al calentar este material en un rango de temperaturas de 500-800°C, produciéndose una precipitación de carburos de cromo en los límites de grano. Como consecuencia de la sensitización este material es propenso a la corrosión intergranular al ser expuesto en ambientes corrosivos, dado el empobrecimiento de cromo que sufren las zonas adyacentes a los límites de grano. Sin embargo, este ataque corrosivo puede ser evitado mediante el tratamiento térmico de estabilizado, calentando el acero AISI 304 en un rango comprendido entre los 800-1200°C. Este tratamiento causa la disolución de los carburos de cromo y con ello reduce la tendencia a la corrosión intergranular.

El presente trabajo tiene por objeto analizar el fenómeno de la corrosión intergranular causada por un medio corrosivo sobre el acero inoxidable AISI 304, cuando este ha sido sensitizado y la precipitación de carburos se hace presente. Se ha escogido este acero por sobre una gran variedad de aceros inoxidables porque este material es muy utilizado en la industria local, en donde este acero es usualmente soldado, lo que produce el fenómeno de la sensitización y la consecuente corrosión intergranular. Otras consideraciones que también llevaron a escoger este acero fueron el hecho de que es el único o uno de los pocos aceros inoxidables que se encuentran en el mercado y además porque el fenómeno de la sensitización se presenta con mayor agudeza en este tipo de acero.

En el presente trabajo el acero inoxidable AISI 304 fue intencionalmente sensitizado en un rango de temperaturas entre 500-900°C, durante tiempos entre 30 y 28800 segundos (1/2 minuto y 8 horas) y expuesto a varias soluciones corrosivas: ácido sulfúrico-sulfato de cobre, sulfito de amonio-sulfuro de hidrógeno y ácido clorhídrico. Se obtuvieron 2 tipos de estructuras: una sin ataque intergranular (tipo "escalón") y otra con ataque intergranular (tipo "zanja"). Además se realizó el tratamiento de estabilizado a 1010°C logrando disolver los carburos de cromo y evitando así el ataque corrosivo.

A pesar de que se obtuvieron estructuras que indicaban la presencia de corrosión intergranular, las propiedades mecánicas del material no variaron en lo fundamental, puesto que el ataque no fue lo suficientemente profundo como para que afecte las mismas, debido esto al poco tiempo a que estuvo expuesto el material en los medios corrosivos.

CAPITULO

II

FUNDAMENTO TEORICO2.1.- TEORIA DE LA OXIDACION Y CORROSION

La oxidación y la corrosión son dos fenómenos de mucha importancia que sufren los metales y más concretamente los elementos mecánicos en servicio. A pesar de que estos dos fenómenos ocurren en condiciones y con mecanismos diferentes, en el habla común se conocen como un mismo fenómeno.

La corrosión es el ataque que sobre los metales produce la humedad del medio ambiente a temperaturas normales. Podemos decir que se trata entonces de un fenómeno natural, sin participación o independiente de nuestra voluntad.

La oxidación es un tipo de corrosión que implica una reacción química del hierro con el oxígeno a temperaturas elevadas en ausencia de humedad; por ello se denomina corrosión seca o corrosión química . (1)

La corrosión es el deterioro y pérdida de material debido al ataque químico. Las condiciones que promueven la corrosión implican tanto cambios químicos como electrónicos. La corrosión puede incluso tener el efecto de remover uno de los constituyentes de una aleación como en el caso de la descincificación de los latones.

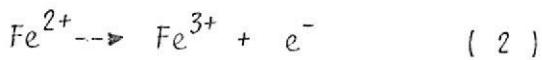
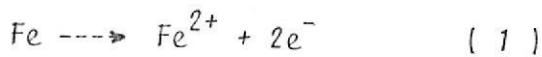
Willis Rodney (2) concluye que la corrosión tiene naturaleza electroquímica semejante a la acción que se produce en una pila seca.

La causa básica de la corrosión es la inestabilidad de los metales en sus formas refinadas. Para mantenerse en estas condiciones requieren de una energía libre mayor y tienden a retornar a sus estados originales de óxido pues es más estable dado que requiere menor energía libre. Sabemos por ley física que todo sistema tiende a ocupar niveles de energía inferiores.

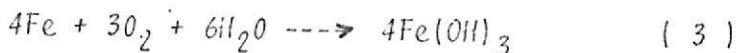
La corrosión no es sino el flujo de electricidad entre dos metales o entre ciertas áreas de una misma superficie metálica a través de una solución conductora o electrolito. Esto causa la destrucción del metal o parte metálica que actúa como ánodo, desde donde sale la corriente para entrar en el cátodo a través de la solución.

2.1.1.- OXIDACION ELECTROQUÍMICA

Exactamente hablando, oxidación es la remoción de electrones de un átomo, así pues podemos expresar la oxidación de iones ferrosos o ferricos de la siguiente manera:



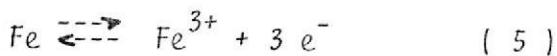
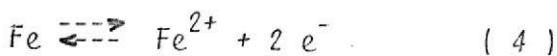
Esta reacción química con movimiento de electrones nos conduce a otras reacciones como por ejemplo la formación de herrumbre:



Potencial electrodo

Toda la corrosión ocurre a través de la interacción de dos procesos de reducción y oxidación. (3) El mecanismo de corrosión puede ser algo complejo, pero con algunas modificaciones sencillas puede ser aplicado a todos los metales.

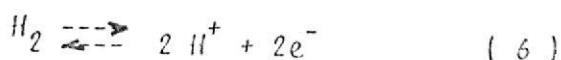
Las reacciones 1 y 2 pueden escribirse en sentido doble:



Cuando el hierro entra en la solución bajo forma iónica, se producen electrones en exceso de la forma indicada en la Fig. 1, en donde se puede observar un pedazo de metal hierro en un electrolito o solución, alrededor del cual y disueltos en el electrolito están los iones positivos de hierro, alcanzándose un rápido equilibrio dado que los iones y electrones se recombinan con igual velocidad con la que se generan. El potencial eléctrico causado por la producción de iones y electrones es llamado potencial electrodo, el mismo que depende de dos factores: la naturaleza del metal y de la naturaleza de la solución.

No todos los metales se oxidan con igual facilidad, por ejemplo los átomos a lo largo de los límites de grano, son menos estables y poseen mayor energía libre que los átomos en la estructura del cristal por lo que se ionizan más fácilmente.

Si se quiere medir el potencial de electrodo de cualquier elemento y por tanto su tendencia a la corrosión, hay que medir primero la diferencia de voltaje entre el metal y un electrodo normal de hidrógeno. Con este último se establece el equilibrio con la reacción:



La medida de la diferencia de potencial entre los electrodos de hierro y el hidrógeno dada por un potenciómetro es de +0.44 voltios, que es diferente a la medida con respecto a otros metales

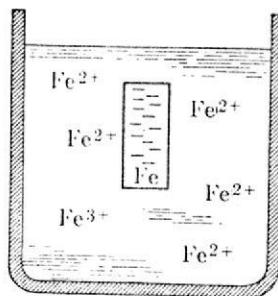


Fig. 1.- DISOCIACION DEL HIERRO
EN UNA SOLUCION (Ref. 3)

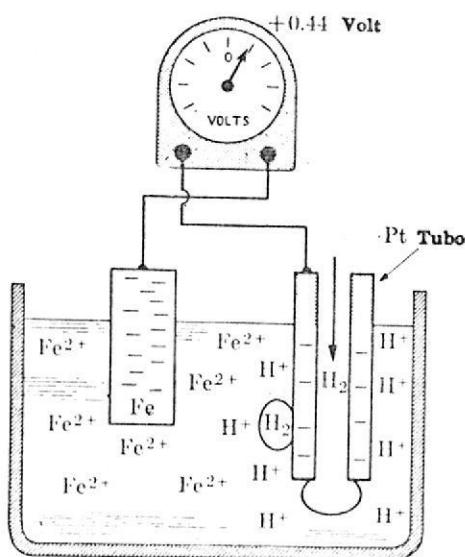


Fig. 2.- DIFERENCIA DE POTENCIAL
DEL HIERRO RESPECTO AL
HIDROGENO (Ref. 3)

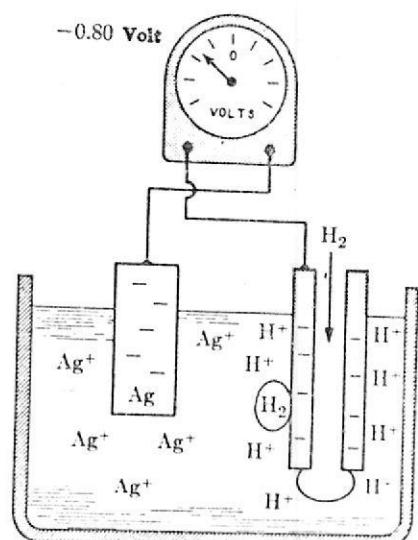


Fig. 3.- DIFERENCIA DE POTENCIAL
DE LA PLATA RESPECTO AL
HIDROGENO (Ref. 3)

nobles tales como la plata, platino y oro que generan menos electrones que el hidrógeno y que presentan potenciales con signo negativo. Las Fig. 2 y la Fig. 3 ilustran gráficamente la forma de determinar experimentalmente las medidas de la diferencia de potencial entre los metales hierro y plata con respecto al hidrógeno.

Se ha medido así mismo la diferencia de potencial entre muchos metales respecto al hidrógeno, al que se lo ha tomado como referencia, obteniéndose que algunos de ellos tienen sus electrones en las últimas órbitas sin mayor cohesión y producen gran cantidad de ellos; a éstos se los denomina con potencial anódicos y a los metales que producen menos electrones que el hidrógeno tienen potencial catódico. Estos resultados son tabulados y presentados en la Tabla I.

De la misma manera, si hablamos de aceros o de aleaciones, éstas pueden ser colocadas dentro de una serie galvánica y ubicadas en una posición u otra que depende del nivel de oxidación del electrolito, obteniéndose de esta forma la Tabla II. Esta Tabla presenta la respuesta anódica o catódica de las aleaciones más comunes en función de la diferencia de potencial que presentan en agua de mar.

2.1.2.- CELDAS GALVÁNICAS

Los electrodos que aparecen en las Figs. 2 y 3 son de hierro y plata. El que proporciona los electrones al circuito externo se denomina ánodo y el que los recibe del circuito externo se llama cátodo. Si se ponen en contacto dos electrodos de di-
-

T A B L A I

POTENCIAL DE ELECTRÓDOS PARA METALES (Ref. 3)

(25°C; soluciones mоляres de iones metálicos)

IONES METALICOS		POTENCIAL
Li^+	(base)	+2.96 (anódico)
K^+		+2.92
Ca^{2+}		+2.90
Na^+		+2.71
Mg^{2+}		+2.40
Al^{3+}		+1.70
Zn^{2+}		+0.76
Cr^{2+}		+0.56
Fe^{2+}		+0.44
Ni^{2+}		+0.23
Sn^{2+}		+0.14
Pb^{2+}		+0.12
Fe^{3+}		+0.045
H^+		0.000 (referencia)
Cu^{2+}		-0.34
Cu^+		-0.47
Ag^+		-0.80
Pt^{4+}		-0.86
Au^+	(noble)	-1.50 (catódico)

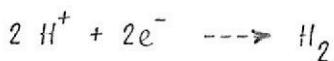
T A B L A II

SERIES GALVANICAS DE ALEACIONES COMUNES (Ref. 3)

Anódico		
	Magnesio	
	Aleaciones de magnesio	
	Cinc	
	Aluminio, 2S	
	Cadmio	
	Aleación de aluminio 17S-T	
	Acero al carbono	
	Acero al cobre	
	Hierro fundido	
	Acero al Cromo, 4 a 6%	
	Acero al Cromo, 12 a 14%	
	Acero al Cromo, 16 a 18%	Activo
	Acero al Cromo, 23 a 30%	
	Ni-resist	
	Acero al Ni 7%, Cr 17%	
	Acero al Ni 8%, Cr 18%	
	Acero al Ni 14%, Cr 23%	
	Acero al Ni 20%, Cr 25%	
	Acero al Ni 12%, Cr 18%, Mo 3%	
	Soldadura Plomo-estaño	
	Plomo	
	Estaño	
	Níquel	
	60% Ni, 15% Cr	
	Inconel	
	80% Ni, 20% Cr	Activo
	Latones	
	Cobre	
	Bronces	
	Níquel-Plata	
	Cobre-Níquel	
	Metal monel	
	Níquel	
	60% Ni, 15% Cr	
	Inconel	
	80% Ni, 20% Cr	Pasivo
	Acero al 12 a 14% Cr	
	Acero al 16 a 18% Cr	
	Acero al 7% Ni, 17% Cr	
	Acero al 8% Ni, 18% Cr	
	Acero al 14% Ni, 23% Cr	
	Acero al 23% a 30% Cr	
	Acero al 20% Ni, 25% Cr	
	Acero al 12% Ni, 18% Cr, 3% Mo	
	Plata	
	Grafito	
Catódico		

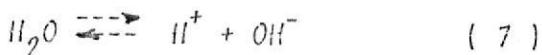


rente potencial, el que tiene mayor potencial (ánodo) permitirá que los electrones fluyan hacia el de menor potencial (cátodo). La Fig. 4 explica claramente como los electrones "viajan" por el circuito externo produciéndose la corrosión galvánica por la presencia de los dos electrodos de diferente potencial, el mismo que es medido por el voltímetro. Así mismo se puede observar las reacciones que ocurren tanto en el ánodo como en el cátodo, dándose en este último la reacción 6 pero invertida, es decir:



Como resultado de esto, se libera hidrógeno en el cátodo, producto de los iones de hidrógeno en el agua. Tal reacción elimina algunos electrones del electrodo de hierro y en este sitio se producen las reacciones 1 y 2.

En consecuencias estas reacciones siguen dándose espontáneamente, disolviendo el metal del ánodo y produciendo hidrógeno en el cátodo. El fenómeno de la corrosión ocurre solamente en el ánodo puesto que allí el potencial eléctrico es mayor que en el cátodo. El hidrógeno "se deposita" en el cátodo debido a su ubicación más baja en la serie electromotriz y proviene de los iones presentes en el agua como resultado de la siguiente reacción:



Generalmente esta reacción sólo produce unos cuantos iones de hidrógeno, por lo que la reacción indicada en la Fig. 4 no se desarrolla rápidamente.

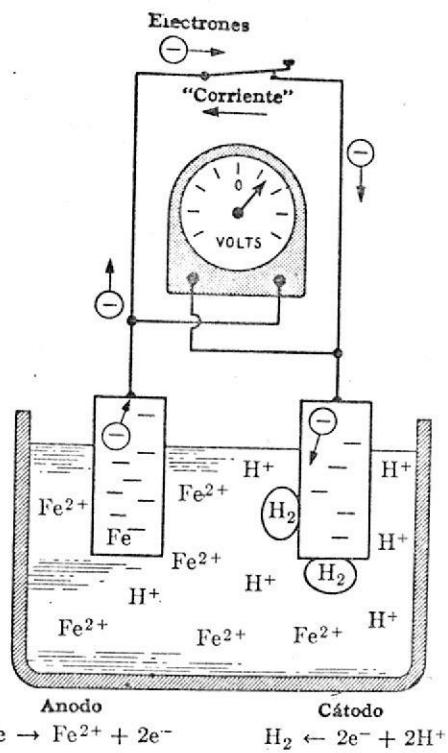


Fig. 4.- CORROSION GALVANICA ENTRE ELECTRODOS DE HIERRO Y EL HIDROGENO (Ref. 3)

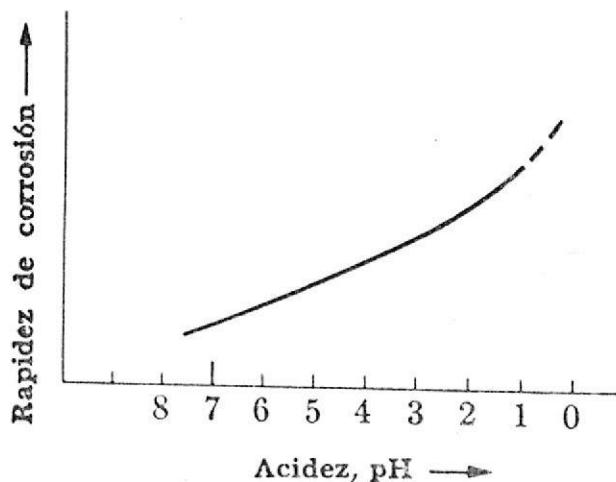
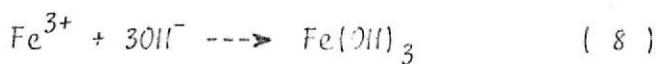


Fig. 5.- VELOCIDAD DE CORROSION CONTRA ACIDEZ (Ref. 3)

Las soluciones anódicas con mayores concentraciones de iones de hidrógeno aceleran la corrosión en el ánodo dado que el mayor número de iones de hidrógeno presente elimina más rápidamente los electrones proporcionados a través del cátodo por el ánodo. La Fig. 5 ilustra la forma como varía la velocidad de corrosión con respecto a la acidez (pH). Al aumentar ésta, acelera la corrosión de los metales anódicos respecto al hidrógeno.

2.1.3.- REACCIONES CATÓDICAS

Cuando la reacción 6 ocurre en sentido inverso, es decir, va hacia la izquierda, se denomina reacción catódica, la cual es notable por el desprendimiento de gas. Sin embargo, existen otros cambios importantes en el cátodo como el aumento de concentración en OH^- que acompaña al desprendimiento de H^+ . La Fig. 6 nos muestra la concentración de iones OH^- en el cátodo. Cuando el electrodo hidrógeno actúa como cátodo, los iones H^+ son agotados y se forma la concentración de oxidrilos (OH^-). Este aumento en la concentración de OH^- se explica químicamente por la reacción 7 y permite que en la superficie del cátodo se forma la herrumbre cuando están presentes iones de Fe^{3+} . La Fig. 7 muestra la formación de la herrumbre en el cátodo a pesar de que la corrosión sucede en el ánodo. La herrumbre formada sucede de acuerdo con la reacción que sigue:



Como el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es casi insoluble en la mayoría de las soluciones acuosas, se precipita fácilmente y deja que la reacción anterior prosiga tan rápidamente como los iones Fe^{3+} y OH^- entran en con-

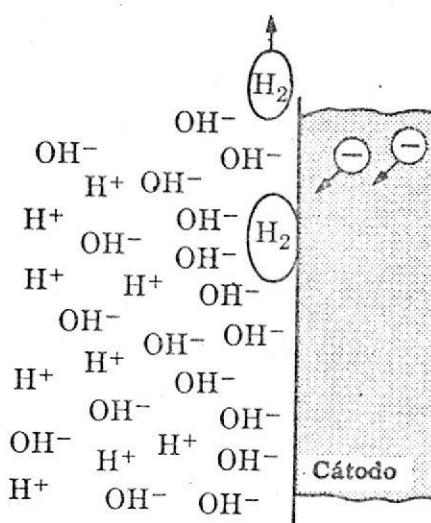


Fig. 6.- CONCENTRACION DE IONES $(OH)^-$ EN EL CATODO. (Ref. 3)

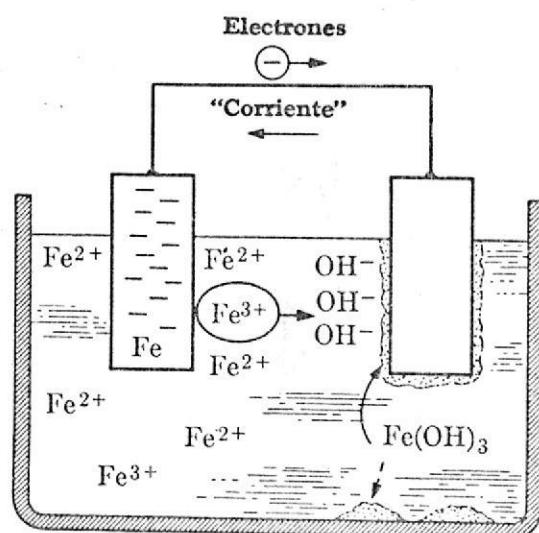
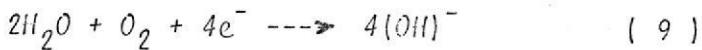


Fig. 7.- FORMACION DE HERRUMBRE EN EL CATHODO
(ref. 3)

tacto (3). El Fe^{3+} se origina en el ánodo y el oxidrilo en el cátodo, sin embargo, la combinación ocurre generalmente en el cátodo debido a que los iones Fe^{3+} por tener radio atómico menor que los OH^- se difunden más rápidamente. Además se debe difundir sólo un ión Fe^{3+} hacia el cátodo por cada 3 iones OH^- . Entonces la corrosión sucede en el ánodo y la herrumbre es depositada en el cátodo. Otra reacción importante es en la cual se producen los iones OH^- :



2.1.4.- VELOCIDAD DE CORROSION

Es una medida que sirve para comparar la resistencia a la corrosión de un material. La velocidad de corrosión se determina experimentalmente con muestras y condiciones estándares, pudiendo ser encontrada de diversas formas (4). Las más importantes son:

a.- La velocidad de corrosión en términos de penetración, cuya medida se expresa en mpy (mils/año = mils per year), en donde 1000 mils = 1 pulgada. La expresión matemática que permite encontrarla es :

$$mpy = \frac{534 w}{D \cdot A \cdot T} \quad (10), \text{ en donde:}$$

w = pérdida en peso (en miligramos)

D = densidad del metal (gr/cm³)

A = área de la muestra (pulg²)

T = tiempo de exposición en el medio corrosivo (horas)

b.- La velocidad de corrosión en términos de pérdida de peso, cuya medida es expresada en mdd (miligramos, dm², día). Su expresión matemática es:

$$mdd = \frac{(\text{mpy}) (\text{gravedad específica de la muestra})}{1.44} \quad (11)$$

2.1.5.- TIPO DE CELDAS GALVÁNICAS

Pueden clasificarse en tres grupos diferentes: [3]

- a. Celdas de composición
- b. Celdas de esfuerzos
- c. Celdas de concentración

a. Celdas de composición

Se establece una celda de composición entre dos materiales distintos cualesquiera. En cada caso el metal más alto en la serie electromotriz actúa como ánodo. No hay limitación de tamaño para las celdas galvánicas de este tipo. Además cada fase con sus propiedades tiene su potencial electrodo correspondiente y así pueden establecerse celdas galvánicas en la mayoría de las aleaciones de dos fases cuando son expuestas a un electrolito.

La Fig. 8 muestra una de tales celdas en escala microscópica. Muchas aleaciones están sujetas a corrosión galvánica aunque se usen solas, pero afortunadamente la diferencia de potencial entre dos fases similares es normalmente pequeña. La ferrita y el carburo de hierro tienen valores de potencial de electrodos suficientemente cercanos, de modo que la velocidad de corrosión para el acero al carbono es bajo.

El tratamiento térmico puede afectar la velocidad de corrosión porque altera la microestructura del metal. A mayores temperaturas una aglomeración de los carburos reduce el número de celdas galvánicas y la cantidad de material intercristalino disminuye notablemente la velocidad de corrosión. Una aglomeración cada vez

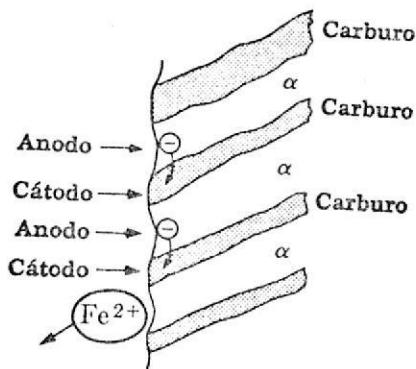


Fig. 8.- MICROCELDA GALVANICA FORMADA ENTRE LA FERRITA Y EL CARBURO DE HIERRO. (Ref. 3)

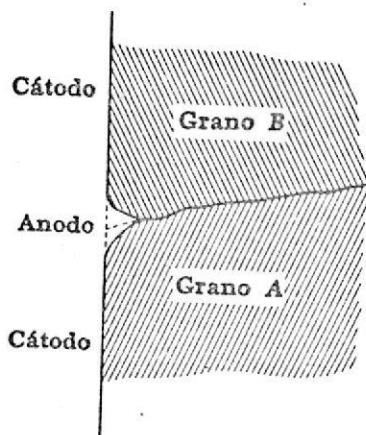


Fig. 9.- CORROSION EN LOS LIMITES DE GRANO DE UN METAL. (Ref. 3)

mayor del precipitado reducirá aún más la velocidad de corrosión, pero nunca a un nivel tan bajo como una aleación de una sola fase.

b. Celdas de esfuerzos

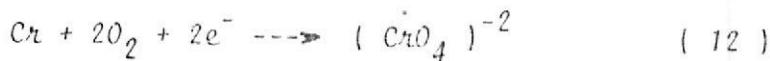
Cuando se ataca químicamente un material, es decir se lo corrode, los átomos en la línea intercristalina tienen un potencial de electrodo diferente al de los átomos en el propio grano; así se desarrolla un ánodo y un cátodo. Esto puede ser observado en la Fig. 9. Se desprende una conclusión lógica: un metal de grano fino tendrá mayor velocidad de corrosión que uno de grano grueso pues hay mayor superficie anódica. La zona de los límites de grano pueden considerarse de mayor esfuerzo, pues los átomos no están en sus posiciones de energía más baja.

c. Celdas de concentración

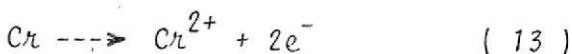
El potencial del electrodo es, entre otras cosas, dependiente de la concentración del electrolito, así pues, la celda de concentración acentúa la corrosión, pero lo hace donde la concentración del electrolito es menor.

2.1.6.- PAGIVACION

En primer lugar comenzemos por definir lo que es la pasivación: es la pérdida de reactividad química de ciertos metales y aleaciones bajo ciertas condiciones ambientales. La reacción para obtener este efecto es muy importante para aceros inoxidables que contienen cromo y se da de acuerdo a la reacción siguiente:



Los iones $(CrO_4)^{-2}$ son absorbidos en la superficie metálica anódica y aislados de reacciones anódicas posteriores, pasivando el metal. Un acero al cromo es completamente resistente a la corrosión bajo ciertas condiciones de oxidación, sin embargo, cuando el oxígeno está ausente, la reacción es libre de proseguir del siguiente modo:



Se concluye que estos aceros son pasivos en presencia de oxígeno o de ácidos oxidantes tales como el nítrico y el sulfúrico y activos en presencia de ácidos libres de oxígeno tales como el ClH, FH, etc. (3)

Efecto del oxígeno y oxidantes

El efecto de los oxidantes en la velocidad de corrosión puede ser representado en la Fig. 10. Nótese la similitud con la Fig. 11 que está dividida en tres secciones. En la Fig. 10 el comportamiento correspondiente a la sección 1 es característico de un metal normal y también de metales activos-pasivos en estado activo. Para metales que muestran transición activa-pasiva, la pasividad es llevada a cabo sólo si una cantidad suficiente de oxidante o un oxidante suficientemente fuerte es agregado al medio. La velocidad de corrosión se incrementa con el incremento de la concentración de oxidante como se muestra en la sección 1, siendo característica del Monel y el cobre en soluciones ácidas que contienen oxígeno. El hierro puede ser pasivado en agua, aunque la solubilidad del oxígeno es limitado, en la mayoría de los casos es suficiente para producir un estado pasivo.

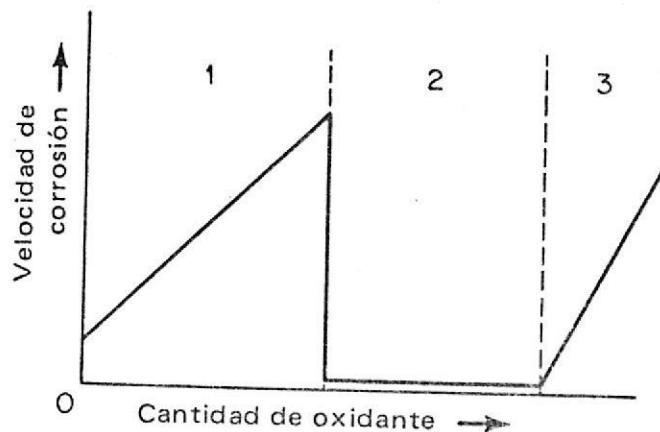


Fig. 10.- EFECTO DE LOS OXIDANTES EN LA VELOCIDAD DE CORROSION (Ref. 4)

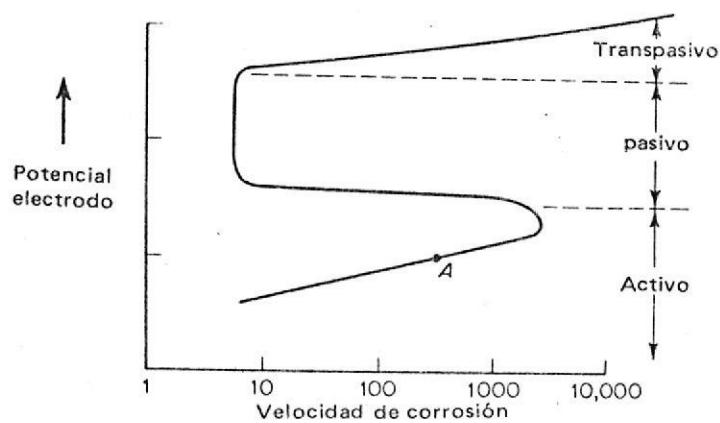


Fig. 11.- VARIACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION RESPECTO AL POTENCIAL ELECTRODO (Ref. 4)

Un incremento en la velocidad de corrosión, seguido por una rápida reducción y luego una velocidad de corrosión tal, independiente de la concentración del oxidante, es característica de metales activos-pasivos y aleaciones tales como el acero inoxidable 18-8. Si un metal activo-pasivo es inicialmente pasivo en un medio corrosivo, la adición de nuevos agentes oxidantes no afectan la velocidad de corrosión (sección 2, Fig. 10). Esta condición frecuentemente ocurre cuando un metal activo-pasivo es sumergido en un medio oxidante tal como ácido nítrico. El comportamiento representado en las secciones 2 y 3 de la Fig. 10, resulta cuando un metal, inicialmente en estado pasivo, es expuesto a un oxidante muy fuerte y sucede una transición a la región transpasiva. Este tipo de comportamiento es frecuentemente observado en los aceros inoxidables cuando agentes oxidantes fuertes tales como cromatos son agregados al medio corrosivo. En mezclas calientes conteniendo ácidos sulfúrico y nítrico concentrados, la transición activo-pasivo-transpasivo puede ser observada con el incremento en la proporción de ácido nítrico respecto al ácido sulfúrico. En conclusión, puede verse claramente que el efecto de la adición de oxidantes o la presencia de oxígeno en la velocidad de corrosión depende de dos cosas: del medio y del metal involucrado.

2.1.7.- MEDIDAS BASICAS PARA ANULACION DE PARES GALVANICOS

i) El método más simple para evitar o minimizar los pares galvánicos es diseñar la construcción de elementos o estructuras empleando un solo metal, lo cual no siempre es posible desde el punto de vista ingenieril.

ii) Emplear metales que estén ubicados muy próximos en la serie electromotriz y galvánica, ya que a pesar de que uno de ellos actuará como ánodo y el otro como cátodo, la diferencia de potencial entre ellos es mínima y la corrosión será minimizada.

2.2.- FORMAS DE CORROSION

La información que a continuación se detalla es tomada de las referencias (2) y (4):

La corrosión se la clasifica por la forma como ella se presenta.

La base de esta clasificación es la apariencia del material; considerando esto, existen ocho formas de corrosión:

- - Corrosión uniforme
- - Corrosión galvánica
- - Corrosión por "pitting"
- Corrosión intergranular
- Corrosión bajo esfuerzos
- - Corrosión por erosión
- Corrosión en hendiduras o empaques
- Corrosión por ataque selectivo

2.2.1.- CORROSION UNIFORME

La corrosión uniforme o el ataque uniforme es la forma más común de corrosión. Se caracteriza normalmente por una reacción química o electroquímica que se produce uniformemente sobre toda la superficie expuesta. El metal va disminuyendo en espesor y finalmente falla. Este tipo de corrosión desde el punto de vista técnico, no es tan importante por cuanto la vida del equipo puede ser estimada comparativamente con pruebas sencillas realiza-

das. La mayoría de las otras formas de corrosión son mucho más difíciles de predecir debido a que están localizadas en áreas pequeñas y tienden a causar inesperadas y prematuras fallas en maquinarias y herramientas.

La corrosión atmosférica es un ejemplo típico de esta forma de corrosión y ella ha recibido gran atención por cuanto al menos el 80% del acero en uso está sujeto a ésta forma de corrosión. Los factores que influyen en la severidad de la corrosión atmosférica son:

- Presencia de exceso de oxígeno
- Tipo de atmósfera
- Forma de la pieza bajo corrosión

Uno de los factores característicos de la corrosión atmosférica es el exceso de oxígeno en la atmósfera. Las superficies sujetas a corrosión atmosférica usualmente alternan entre condiciones de secas y húmedas, como lo que sucede en la línea de flotación de los barcos o instalaciones navales y en las zonas muy tropicales.

El tipo de atmósfera también es un factor muy importante ya que la corrosión relativa variará de acuerdo a los diferentes tipos. La corrosión atmosférica es el resultado de alternativos estados de húmedo y seco, teniendo lugar la corrosión solamente cuando la superficie está húmeda. Por esta razón, la forma de la pieza es un factor importante en la longevidad de los metales expuestos a este tipo de corrosión. El diseño debe evitar sitios en donde la humedad pueda acumularse.

2.2.2.- CORROSION GALVANICA

Sucede entre dos metales diferentes cuando ellos son sumergidos en una solución corrosiva y se desarrolla una diferencia de potencial. Cuando los dos metales están conectados eléctricamente y son sumergidos en un electrolito, fluirá corriente desde un metal hacia el otro. El metal, desde el cual la corriente fluye (ánodo), se corroerá y el metal hacia el cual la corriente fluye (cátodo) tenderá a protegerse de la corrosión. Este tipo de conexión es llamada celda galvánica y la corrosión resultante se llama corrosión galvánica.

Un ejemplo típico de ella es la llamada pila seca. Los dos metales diferentes en este caso son el envase de zinc y el electrodo de carbón; entre ellos hay una pasta húmeda de cloruro de amonio, la cual conduce la corriente. Cuando el circuito externo es cerrado, al conectar sus terminales, la corriente fluye desde el zinc a través del electrolito hacia la barra de carbón. La corriente pasa entonces a través del circuito externo desde la barra de carbón hacia el zinc. Cuando la corriente sale del zinc, ésta lleva partículas cargadas de zinc o iones hacia el electrolito. El zinc entonces se corroerá o pierde peso a medida que las partículas cargadas son removidas.

2.2.3.- CORROSION POR "PITTING"

Es un ataque extremadamente localizado que produce huecos en el metal. Estos huecos pueden ser de diámetro pequeño o grande, pero generalmente son relativamente pequeños. A menudo un "pit" puede ser descrito como una cavidad o hueco con un diámetro superficial igual o menos que la profundidad. Esta forma de corro-

sión es una de las más destructivas y peligrosas por las siguientes razones:

- Causa fallas de estructuras debido a pequeñas perforaciones con un bajo porcentaje de pérdida de peso.
- Es muy difícil detectar los "pits" debido a su pequeño tamaño y por estar frecuentemente cubiertos por productos de corrosión.
- Este tipo de corrosión es muy difícil predecirlo en pruebas de laboratorio.
- Es muy localizado e intenso y las fracturas por "pitting" frecuentemente ocurren inesperadamente.

Aunque la corrosión por "pitting" usualmente requiere meses o años para perforar una sección metálica sin embargo hay casos en que el ataque es tan severo y rápido como por ejemplo al ponerse en contacto el acero inoxidable 18-8, tipo 304 con ácido sulfúrico contenido cloruro férreo.

2.2.4.- CORROSION INTERGRANULAR

Bajo ciertas condiciones los límites de grano presentan corrosión en las zonas adyacentes a ellos con muy poca corrosión en los granos. La aleación pierde resistencia como consecuencia del empobrecimiento del grano de metal aleado, llegando incluso en ciertos casos a desintegrarse.

La corrosión intergranular puede ser causada por una de las siguientes razones:

- a. Impurezas en los límites de grano.

- b. Concentración de uno de los elementos aleantes en los límites de grano.
- c. Ausencia o disminución de la concentración de uno de los elementos aleantes en las áreas adyacentes a los límites de grano.

En este estudio, los aceros inoxidables son susceptibles a la corrosión intergranular debido a una disminución de la concentración de cromo en los límites de grano. La presencia de mas del 10% de Cr en los aceros ordinarios le da características de aceros inoxidables, sin embargo el porcentaje de cromo no puede ser excesivo pues a temperaturas entre 400 y 700°C el compuesto intermetálico $Cr_{23}C_6$ y el carbono son insolubles y precipitan en los límites de grano fuera de la solución sólida, disminuyéndose en esta forma el contenido porcentual de cromo en las áreas adyacentes a los límites de grano donde se presenta la corrosión debido a que estas zonas ya no tienen suficiente resistencia a la corrosión para soportar el ataque en varios medios corrosivos. Este caso se presenta generalmente en el acero inoxidable austenítico 304.

La corrosión intergranular se presenta en una zona adyacente al cordón de soldadura en los aceros inoxidables 18-8 ("weld decay"). Este ataque usualmente se concentra en una banda afectada por el calor; la apariencia es como granos de azúcar. Este problema es debido a que el material donde se presenta la corrosión intergranular ha estado durante cierto tiempo dentro del rango de temperaturas donde se produce una precipitación de carburos de cromo. Al soldarse este material se observa mediante colocación de termocuñas que un punto localizado a cierta distancia del cordón se en-

cuentra en el rango antes mencionado y por lo tanto ocurre la precipitación de los carburos que pueden dar lugar a la posterior corrosión intergranular.

Los factores tiempo y temperatura son importantes para determinar el ancho de la zona afectada por el calor en cualquier proceso de soldadura; esto justifica una de las razones porque en soldadura de aceros inoxidables se usa más la soldadura de arco eléctrico (produce mayor calor en menos tiempo) que la soldadura a gas. Esta última mantiene una zona más ancha de metal dentro del rango de temperatura en que se precipitan los carburos y por mayor tiempo, causando mayor precipitación. El rango de temperatura donde disminuyen las propiedades de resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables se lo llama "rango de sensitización" y es entre 500-800°C. Por esta razón estos aceros deben ser usados en ambientes donde no se presenten estas temperaturas. La Fig. 12 muestra esquemáticamente en tres dimensiones la zona de sensitización por efecto de la soldadura, así como el cordón soldado. La Fig. 13 muestra la distribución de temperaturas en los distintos puntos alejados del cordón soldado. Se indica además los rangos de tiempo y temperatura en los cuales la zona de sensitización se presenta. Este rango está señalado entre los puntos B y C. El problema de corrosión intergranular cercano a la soldadura en aceros inoxidables austeníticos puede ser minimizado tratando térmicamente las soldaduras, lo cual requiere algunas veces un templado-recoocido o solamente un templado, lo cual será explicado posteriormente.

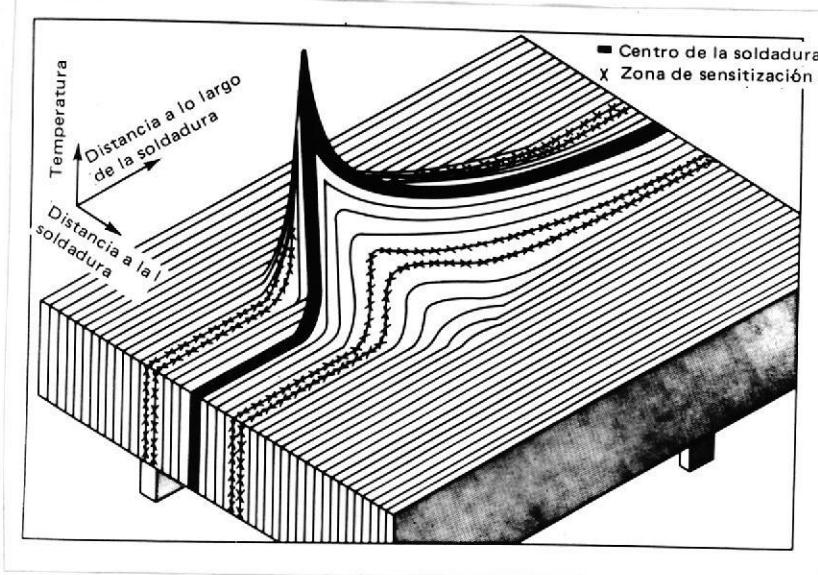


Fig. 12.- ESQUEMA DE LAS ZONAS DEL CORDON SOLDADO Y DE LA SENSITIZACION EN LAS COORDENADAS TEMPERATURA-DISTANCIA NORMAL-DISTANCIA LONGITUDINAL. (Ref. 4)

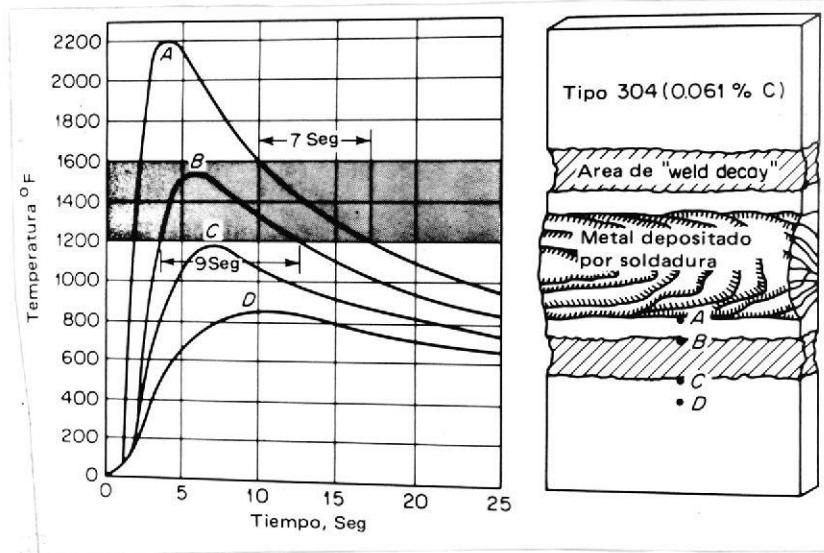


Fig. 13.- TEMPERATURAS DURANTE LA SOLDADURA CON ARCO ELECTRICO DEL ACERO AISI 304. (Ref. 4)

Los fabricantes de aceros inoxidables han producido aceros con menor susceptibilidad a este tipo de ataque. Los aceros inoxidables del tipo 347 y 321 contienen Niobio y Titanio respectivamente, siendo estos elementos más ávidos por el carbono que el cromo; se combinan con todo el carbono del acero formando carburo de niobio o carburo de titanio. El acero inoxidable tipo 304 L C -0.03% de carbono, debido al poco porcentaje de carbono no permite la suficiente formación de carburos para producir ataque intergranular en las mayorías de las aplicaciones. Inicialmente el acero 18-8 contenía 0.20% de carbono pero este porcentaje fue rápidamente reducido a 0.08% debido a las fracturas que se producían por la corrosión intergranular.

2.2.5.- CORROSION BAJO ESFUERZOS

Este tipo de corrosión se refiere al fisuramiento del material causado por la simultánea presencia de esfuerzos de tensión y de un medio corrosivo específico. Durante este proceso el metal o aleación virtualmente no es atacado en su superficie, mientras que fisuras muy finas van progresando interiormente.

No todas las combinaciones metal-medio son susceptibles a fisuramiento bajo esfuerzos. Por ejemplo, el acero inoxidable austenítico se fisura en medios con cloro pero no en medios conteniendo amonio. Además, el número de medios diferentes en los cuales una aleación dada se fisura es generalmente pequeño. Por ejemplo, el acero inoxidable no presentará fisuras en: ácido nítrico, sulfúrico, acético y agua pura, pero en cambio presentará fisuras en medios conteniendo cloro y causticos.

Las variables importantes que afectan el proceso de corrosión bajo esfuerzos son:

- temperatura
- composición de la solución
- composición del metal
- esfuerzo aplicado
- estructura del metal

2.2.6.- CORROSION POR EROSION

Es el ataque que se produce en el metal debido al movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie metálica. Generalmente este movimiento produce un efecto mecánico o abrasivo en la superficie metálica. Por efecto de la corrosión, el metal es removido de la superficie y disuelto como iones o forma de productos de corrosión sólidos los cuales son mecánicamente barridos por la corriente.

La corrosión por erosión se caracteriza por tener una apariencia de huecos o de ondas que generalmente presentan una dirección preferente. Algunas veces las fallas de las piezas debido a la corrosión por erosión ocurren en un tiempo relativamente corto e inesperado, principalmente cuando las pruebas de evaluación de corrosión fueron realizadas en medios estáticos o cuando no fueron considerados los efectos de la erosión. Casi todos los metales son susceptibles a daños de corrosión por erosión principalmente aquellos metales blandos como el cobre y el plomo. Algunos metales como los aceros inoxidables forman una capa superficial que le da carácter pasivo a la superficie y toman resistencia a la corrosión, produciéndose la corrosión por erosión cuando ésta

superficie protectora se destruye.

2.2.7.- CORROSION EN HENDEDURAS O EMPAQUES

Es una forma de corrosión por fisuras, por depósitos o por empaques. Frecuentemente se produce una corrosión localizada dentro de fisuras y otras áreas cubiertas metálicas expuestas a ambientes corrosivos. Este tipo de ataque es asociado generalmente a pequeños volúmenes de solución estancadas en huecos, empaques, uniones, depósitos superficiales y algunas fisuras debajo de las cabezas de pernos y remaches. Ejemplos de depósitos que pueden producir este tipo de corrosión son arena, polvo, productos de corrosión y otros sólidos. Este tipo de corrosión también se puede presentar en las superficies metálicas en contacto con superficies no metálicas como son empaques, maderas, plásticos, caucho, vidrio, concreto, asbesto, cera y telas.

Los aceros inoxidables 304 acoplados con empaques de caucho en agua de mar es muy susceptible a este tipo de ataque. La corrosión comienza y progresá en el área de contacto entre el metal y el caucho.

Para que una fisura actúe como sitio de corrosión, debe tener la suficiente abertura para permitir la entrada del líquido, pero al mismo tiempo debe ser lo suficientemente estrecha para mantener el líquido estancado adentro. Por esta razón, este tipo de corrosión solamente se produce en fisuras de algunas milésimas de abertura por dos o tres centímetros de largo. Empaques fibrosos forman condiciones ideales para este tipo de corrosión por cuanto ellos absorben solución y la mantienen estancada.

2.2.8.- CORROSION POR ATAQUE SELECTIVO

Se conoce con este nombre la remoción selectiva del zinc en los latones. Existen dos tipos generales de descincificación y ambos fácilmente reconocibles, el uno es uniforme o por capas y el otro es localizado. La descincificación es fácilmente observada porque la aleación es de un color rojo contrastando con el color amarillo del latón, principalmente se nota en los latones amarillos. (30% Zn, 70% Cu)

El descincado uniforme se presenta más fácilmente en los latones con alto contenido de zinc cuando están en ambientes ácidos, mientras que el descincado localizado ocurre más fácilmente en los latones con bajo contenido de zinc en medios neutros o alcalinos.

La grafitización en las fundiciones grises es otra forma de corrosión por ataque selectivo. En este caso el Fe actúa como ánodo respecto al grafito, produciéndose la remoción del Fe de la aleación.

2.3.- CARACTERISTICAS METALURGICAS Y APLICACIONES DE LOS ACEROS INOXIDABLES.

Los aceros inoxidables son metales modernos desarrollados para servir las necesidades cada vez más rigurosas del mundo actual. Desde los rascacielos hasta las refinerías, desde una granja lechera hasta satélites, los aceros inoxidables prestan sus propiedades únicas en una variedad de servicios. Los aceros inoxidables son materiales resistentes al ataque corrosivo de muchos medios ácidos. Poseen resistencia y tenacidad en ambos extremos de la escala de temperatura y más aún pueden ser fabricados en formas complicadas para muchos usos por esta gran versatilidad. Los aceros inoxidables merecen cui-

dadas consideración para algunos servicios donde uno o más de los siguientes requerimientos están involucrados: (5)

1. Resistencia a la corrosión
2. Resistencia a elevada temperatura
3. Resistencia y ductilidad a temperaturas criogénicas
4. Resistencia a la oxidación a altas temperaturas
5. Apariencia.

Las características notables de los aceros inoxidables son inherentes a una familia de composiciones con variación de los contenidos de la aleación. Sus propiedades físicas y mecánicas difieren de los aceros aleados al carbón, y es a menudo necesario usar diferentes procedimientos de fabricación para los aceros inoxidables. Si milarmente es esencial seleccionar la composición para lograr el servicio satisfactorio en específicas aplicaciones. Este tipo de acero se utiliza en aquellos casos en que se necesita resistencia a la corrosión y también al efecto de temperaturas elevadas. Para identificarlos se utiliza un sistema numérico de tres cifras, de las cuales las dos últimas no tienen un significado especial y la primera indica el grupo a que pertenecen en la forma siguiente: (6)

Designación
de la serie

Grupos

2XX

Cromo-níquel-manganoso; no templable, austenítico,
no magnético.

3XX

Cromo-níquel; no templable, austenítico, no magné-
tico.

4XX

Cromo; templable, martensítico, magnético.

- 4XX Cromo; no templable, ferrítico, magnético.
- 5XX Cromo; bajo en cromo, resistente a altas temperaturas.

La resistencia a la corrosión de estos aceros se basa en el mecanismo de la pasivación, por la formación de una capa superficial de óxido de cromo u óxido de níquel muy fina y estable que los protege eficazmente de la acción de ciertos agentes de corrosión. (1). Los aceros de construcción bajos en cromo no poseen esta propiedad, la cual sólo se manifiesta cuando el contenido de cromo es superior al 10%.

Como los aceros inoxidables contienen cantidades relativamente elevadas de cromo, las aleaciones hierro-cromo-carbono constituyen un sistema ternario. Las Figs. 14 y 15 representan dos secciones binarias del diagrama del sistema ternario y si bien no son verdaderos diagramas de equilibrio, constituyen una valiosa ayuda para el estudio de las transformaciones de fase y para la determinación de los constituyentes que integran las estructuras finales.

La Fig. 14 representa el diagrama correspondiente a los aceros con 12% de cromo y cantidades variables de carbono. Si se compara este diagrama con el diagrama clásico hierro-carbono se observa que la presencia de esta cantidad de cromo aumenta las temperaturas críticas y sobre todo reduce la región austenítica. Sin embargo, si estos aceros cuentan con los porcentajes de carbono adecuados y sufren el tratamiento térmico que les corresponde, pueden alcanzar una estructura totalmente martensítica como si fueran aceros ordinarios al carbono. La adición de elementos aleantes también alterará considerablemente el diagrama mostrado en la Fig. 14, los mismos que como se verá más adelante, serán el factor funda-

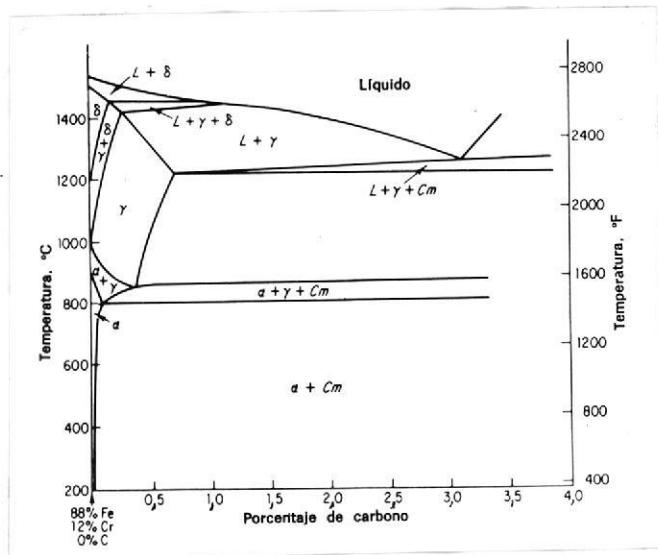


Fig. 14.- SECCIÓN BINARIA Fe-C DE UN DIAGRAMA TER-
NARIO Fe-C-Cr CON 12% DE Cr. (Ref. 6)

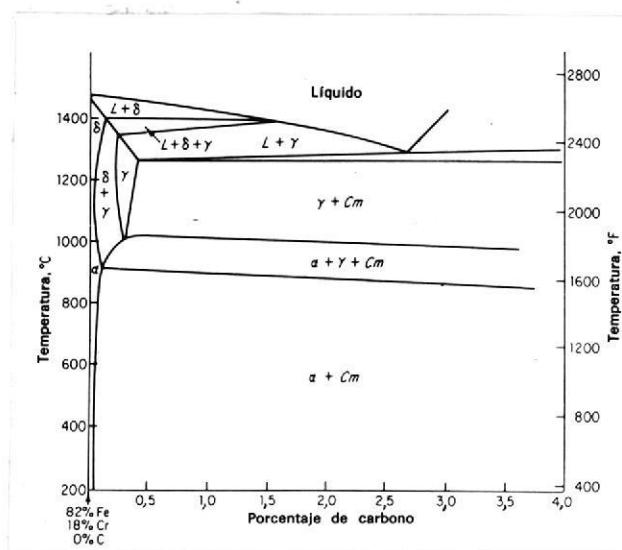


Fig. 15.- SECCION BINARIA Fe-C DE UN DIAGRAMA TER-NARIO Fe-C-Cr CON 18% DE Cr. (Ref. 6)

mental para definir la clasificación de los aceros inoxidables.

La Fig. 15 representa el diagrama correspondiente a los aceros con 18% de cromo y porcentajes variables de carbono. El estudio de este diagrama nos indica que en los aceros bajos en carbono no se formará austenita (representada por la letra griega gamma) en el calentamiento. Estos aceros no admiten el temple, ya que al enfriarlos rápidamente sólo se formará ferrita (representada por la letra griega alfa) y presentarán poca dureza.

La microestructura ferrítica se obtiene al enfriar rápidamente, desde temperaturas correspondientes a la región delta, un acero de 0.03% de carbono y 18% de cromo. Si el contenido de carbono aumenta hasta el 0.075% de modo que en el calentamiento se encuentre el acero en la región gamma + delta, la dureza que se consigue en el enfriamiento rápido aumenta debido a la transformación del hierro gamma (de la austenita). Si el contenido de carbono aumenta todavía más, de modo que al calentar el acero se alcance el campo austenítico gamma + C_m (austenita + cementita), al enfriarlo rápidamente se consigue un temple total. Tal es el caso correspondiente a un acero del 18% de cromo y alto en carbono, templado en agua desde 1010°C . La microestructura resultante está formada por martensita revenida y algunos carburos sin disolver.

La adición de níquel a los aceros al cromo introduce mayores modificaciones en el diagrama de equilibrio. En la Fig. 16 se puede ver el diagrama correspondiente a un acero de 18% Cr y 8% Ni, con diferentes porcentajes de carbono. La austenita que se forma

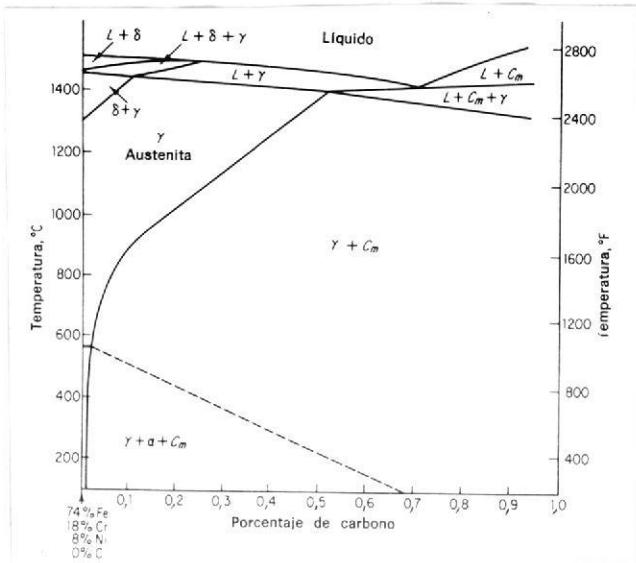


Fig. 16.- SECCION BINARIA APROXIMADA DE UN DIAGRAMA EN LA QUE LAS PROBABLES REACCIONES QUE SE VERIFICAN EN LOS ACEROS ALEADOS DE 18% Cr-8% Ni ES MOSTRADA. (Ref. 6)

en el calentamiento a temperaturas elevadas es una fase sumamente estable y difícil de transformar a temperatura ambiente, por lo cual tiende a quedar retenida después del tratamiento térmico.

2.4.-* CLASIFICACION DE LOS ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidables pueden ser divididos en 3 grupos de acuerdo a su composición y características metalúrgicas: ferríticos, austeníticos y martensíticos. Estos aceros son generalmente similares en sus propiedades físicas.* Por conveniencias, las recomendaciones de fabricación son dadas para este grupo. La Tabla III presenta las especificaciones químicas de los principales aceros inoxidables utilizados en la ingeniería.

2.4.1.- ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS

El tipo ferrítico es definido como un acero que contiene cromo en exceso del 12% y usado en una condición en la cual su microestructura consiste de ferrita + carburo. Estos aceros son ligeramente endurecidos por tratamiento térmico y endurecidos solo moderadamente por trabajado en frío. Son menos dúctiles que el tipo austenítico y algunas de las composiciones son difícilmente soldables. Los de tipo ferrítico son usados principalmente para decoración y adornos o arreglos decorativos sujetos a la corrosión atmosférica y aplicaciones donde se requiere resistencia a temperaturas arriba de los 1080°C . Esta resistencia es menor que la de los aceros martensíticos, pero en cambio su resistencia a la formación de cascarilla y a la corrosión es generalmente mayor (5).

Los aceros inoxidables ferríticos se caracterizan por no poder

T A B L A III

ESPECIFICACIONES QUÍMICAS DE LOS ACEROS INOXIDABLES (%) (Ref. 9)

AISI	Type N°	C%	Ni	C	Mn (máx.)	P (máx.)	S (máx.)	Si (máx.)	Otros elementos
MARTENITICOS (ESTRUCTURA CRISTALINA BCC, MAGNETICOS)									
403	11.5-13.0	-	0.15 máx.	1.0	0.04	0.03	0.5		
410	11.5-13.5	-	0.15 máx.	1.0	0.04	0.03	1.0		
414	11.5-13.5	1.25-2.5	0.15 máx.	1.0	0.04	0.03	1.0		
416	12.0-14.0	-	0.15 máx.	1.25	0.06	0.15 máx.	1.0		
416 Se	12.0-14.0	-	0.15 máx.	1.25	0.06	0.06	1.0	0.15 Se (mín.)	
420	12.0-14.0	-	sobre 0.15	1.0	0.04	0.03	1.0		
431	15.0-17.0	1.25-2.5	0.20 máx.	1.0	0.04	0.03	1.0		
440 A	16.0-18.0	-	0.6-0.75	1.0	0.04	0.03	1.0		
440 B	16.0-18.0	-	0.75-0.95	1.0	0.04	0.03	1.0	0.75 Mo (máx.)	
440 C	16.0-18.0	-	0.95-1.20	1.0	0.04	0.03	1.0	0.75 Mo (máx.)	
FERRITICOS (ESTRUCTURA CRISTALINA BCC, MAGNETICOS)									
405	11.5-14.5	-	0.08 máx.	1.0	0.04	0.03	1.0	0.7-0.3 Al	
430	16.0-18.0	-	0.12 máx.	1.0	0.04	0.03	1.0		
430 F	16.0-18.0	-	0.12 máx.	1.25	0.06	0.15 máx.	1.0	0.6 Mo (máx.)	
430 F,Se	16.0-18.0	-	0.12 máx.	1.25	0.06	0.06	1.0	0.75 Mo (máx.)	
446	23.0-27.0	-	0.20 máx.	1.50	0.04	0.03	1.0	0.25 N (máx.)	

T A B L A III (CONTINUACION)

AISI	Tipo N°	Cr	Ni	C	Mn	P	S	Si	Otros elementos
AUSTENITICOS (ESTRUCTURA CRISTALINA FCC, NO MAGNETICO)									
201	16.0-18.0	3.50-5.50	0.15	max.	5.5-7.5	0.06	0.03	1.0	0.25 N (max.)
202	17.0-19.0	4.60-6.60	0.15	max.	7.5-10	0.06	0.03	1.0	0.25 N (max.)
301	16.0-18.0	6.00-8.00	0.15	max.	2.0	0.045	0.03	1.0	
302	17.0-19.0	8.00-10.0	0.15	max.	2.0	0.045	0.03	1.0	
303	17.0-19.0	8.00-10.0	0.15	max.	2.0	0.20	0.15 max.	1.0	0.6 Mo (max.)
304	18.0-20.0	8.00-10.5	0.08	max.	2.0	0.045	0.03	1.0	
304 L	18.0-20.0	8.00-12.0	0.03	max.	2.0	0.045	0.03	1.0	
305	17.0-19.0	10.50-13.0	0.12	max.	2.0	0.045	0.03	1.0	
308	19.0-21.0	10.00-12.0	0.08	max.	2.0	0.045	0.03	1.0	
309	22.0-24.0	12.0-15.0	0.20	max.	2.0	0.045	0.03	1.0	
310	24.0-26.0	19.00-22.0	0.25	max.	2.0	0.045	0.03	1.5	
314	23.0-26.0	19.00-22.0	0.25	max.	2.0	0.045	0.03	1.5-3.0	
316	16.0-18.0	10.00-14.0	0.08	max.	2.0	0.045	0.03	1.0	2.0-3.0 Mo
316 L	16.0-18.0	10.00-14.0	0.03	max.	2.0	0.045	0.03	1.0	2.0-3.0 Mo
317	18.0-20.0	11.00-15.0	0.08	max	2.0	0.045	0.03	1.0	3.0-4.0 Mo
321	17.0-19.0	9.00-12.0	0.08	max.	2.0	0.045	0.03	1.0	Ti:5xC (mín.)
347	17.0-19.0	9.00-13.0	0.08	max.	2.0	0.045	0.03	1.0	Cb-Ta:10xC (mín.)
348	17.0-19.0	9.00-13.0	0.08	max.	2.0	0.045	0.03	1.0	Cb-Ta:10xC (mín.)

ser tratados térmicamente como los aceros ordinarios, ya que no admiten temple. Esto puede ser observado claramente en la Fig. 3, la cual representa un diagrama que muestra el efecto de los elementos estabilizadores de la ferrita respecto a la temperatura (7). Se observa que el cromo, que es uno de ellos, al encontrarse en un porcentaje elevado hace que la ferrita se mantenga a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas. Por lo tanto no existe fase gamma (austenita) capaz de transformarse durante un tratamiento térmico. Otros estabilizadores de la ferrita que también son importantes y causan el mismo efecto son el Mo, V, etc.

Los aceros inoxidables ferríticos son magnéticos y pueden trabajarse tanto en frío como en caliente, presentando su máxima ductilidad, resistencia a la corrosión y menor dureza posible en el estado de recocido (6).

Este grupo está integrado por los aceros pertenecientes a los tipos AISI 405, 430, 430 F, 434, 436, 442, 446.

2.4.2.- *ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS

Pertenecen a este grupo los aceros inoxidables cromo-níquel y cromo-níquel-manganeso, con o sin adición moderada de otros elementos. Todos estos aceros son austeníticos, esencialmente no magnéticos en estado de recocido y no se endurecen por tratamiento térmico. Este hecho se explica por la acción de los elementos estabilizadores de la austenita mostrado en la Fig. 4, en la que se observa un diagrama en el cual el níquel, un estabilizador, interviene en un porcentaje elevado, que es lo

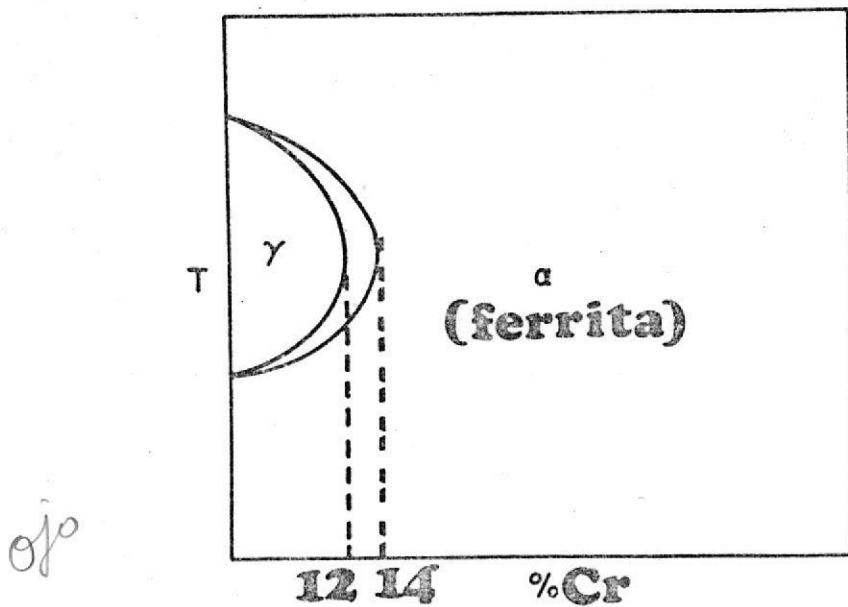
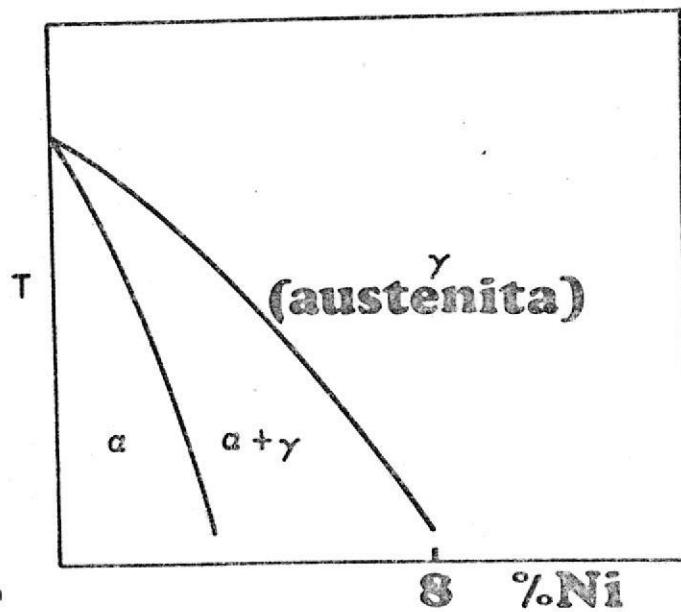


Fig. 17.- EFECTO DEL CROMO EN LA ESTABILIZACION DE LA FERRITA. (Ref. 7)



común en los aceros inoxidables austeníticos, estabilizando la austenita y manteniéndola libre de transformación aún con enfriamientos rápidos. Por lo tanto este tipo de acero en general no puede ser templado. Para porcentajes menores de níquel el enfriamiento de la aleación cuando la estructura es austenítica, puede causar finalmente una estructura ferrítica o ferrítica con austenita retenida. Los aceros inoxidables austeníticos, sin embargo, pueden ser endurecidos mediante trabajado en frío, con lo cual se vuelven ligeramente magnéticos. Estos aceros exhiben excelente resistencia a la corrosión y tenacidad, resistencia al choque en niveles mayores que los aceros simples al carbono. Se caracterizan por ser, de todos los aceros inoxidables, los que presentan mayor resistencia mecánica y a la formación de cascarilla a temperaturas elevadas. Así mismo la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables austeníticos es generalmente mayor que la de los aceros martensíticos y ferríticos. (6)

Los diversos tipos de los aceros inoxidables austeníticos son útiles para condiciones de corrosión variables, alta resistencia, capacidad de estirado, servicios a altas temperaturas y operaciones de hilado y matrizado. Con la excepción de grados de fresa-
do ("free-machining") todos los aceros inoxidables austeníticos pueden ser soldados. También tienen excelentes propiedades criogénicas. Incluidos en este grupo están todos los aceros AISI 200 y 300, como son los 202, 301, 302, 304, 309, 316. El USS 18-8-2 es un tipo de acero con resistencia a la ruptura y a la corrosión bajo tensión. El USS TRELON es un acero inoxidable austenítico de alta resistencia sin níquel. (5)

En los aceros inoxidables austeníticos se presenta el fenómeno de corrosión intergranular debido a un proceso de sensibilización durante su calentamiento a temperaturas comprendidas entre los 420 y 870°C, ocasionado por la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano. Esta disminución de la resistencia a la corrosión se puede evitar adecuando o sometiendo el material a un tratamiento térmico adecuado para "estabilizar" la estructura e impedir la precipitación de carburos de Cr en los contornos de grano o en sus proximidades.

a. Soldabilidad

Cuando se sueldan aceros inoxidables austeníticos, se reconoce que estos aceros tienen propiedades físicas que difieren de los aceros al carbono. Estas diferencias son: (5)

- i) La resistencia eléctrica es alrededor de 6 veces mayor.
- ii) El punto de fusión es alrededor de 200°F más bajo.
- iii) La conductividad térmica es 50% menor.
- iv) La expansión térmica es alrededor de 50% más grande.

Los tres primeros puntos combinados hacen que la corriente de soldadura requerida para el efecto sea menor que la usada para el acero al carbono.

El tipo de acero inoxidable 18-8 es dúctil y puede ajustar la gran contracción por soldadura, pero los tipos más altamente aleados y completamente austeníticos pueden ser sensible a la fractura bajo condiciones de restricción debido a pequeños calentamientos. Las características de alta expansión deben ser considerados en uniones soldadas, puesto que es fuerzos internos del material y es

fuerzos externos serían mucho más grandes bajo condiciones de calentamiento cíclicos.

* La mayoría de los aceros inoxidables austeníticos son susceptibles a la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano cuando es calentado y enfriado en el rango de 800-1600°F (420-870°C). Esta precipitación empobrece de cromo el área del límite de grano. Consecuentemente los aceros inoxidables austeníticos en esta condición de sensitizado son susceptibles a la corrosión intergranular en algunos medios. La precipitación de carburos, como resultado de la soldadura generalmente no dañará la utilidad del acero para propósitos estructurales (8). La presencia de un ataque corrosivo ligero en ciertas máquinas de lechería, cocinas y equipo de cafetería o trabajos de arquitectura, la presencia de carburos precipitados en estructuras soldadas del tipo 304, no afectará la vida del equipo. (4)

Los electrodos para soldadura de aceros inoxidables austeníticos deberán tener la composición equivalente del metal base con pocas excepciones. Una excepción es el USS 18-8 Ti. El metal base de esta composición es soldado con un electrodo tipo 347 en vez de electrodo de titanio debido a la alta pérdida de Ti en el arco.

Los aceros inoxidables austeníticos pueden ser soldados por métodos de fusión o resistencia comúnmente usados en aceros al carbono. El proceso eléctrico revestido predomina en operaciones manuales, pero el proceso TIG con electrodo no consumible con protección de gas son también ampliamente usados. Estos dos procesos, así como el proceso de arco sumergido son los principales métodos de las operaciones de soldadura automáticas o semiauto-

méticas para estos aceros. Todos los procesos de soldadura modernos como son: el plasma, haz electrónico, etc., han sido usados con buenos resultados en aceros inoxidables austeníticos. Ellos han ampliado grandemente el rango de uniones soldadas en tamaños y formas, hasta hoy difíciles de soldar por los viejos procedimientos.

Todas las formas de soldadura por resistencia son aplicables a los aceros inoxidables austeníticos con excelentes resultados. Puesto que la mayoría de los procesos de soldadura por resistencia involucran una unión traslapada (la soldadura de unión a tope es la excepción), este método no produce soldadura que tengan la misma resistencia y confiabilidad como las que se realizan con arco eléctrico con uniones a tope. Sin embargo, es de bajo costo y de más rápida producción, cuando se requiere un volumen elevado. En muchos casos la soldadura por resistencia es el único método adecuado para soldar estos aceros; la alta velocidad y el calor localizado hace posible la unión de platinas de alta resistencia con sólo una ligera reducción en las propiedades mecánicas.

b. Resistencia a la corrosión

Estos aceros son fabricados especialmente para resistir a la corrosión. Para el efecto se adicionan al acero común, elementos aleantes, principalmente el cromo que es el que le confiere esta resistencia. Sin embargo, cuando el material es colocado en determinados medios corrosivos puede presentarse el fenómeno, el mismo que atacar químicamente al material con diferentes velocidades. Las velocidades de resistencia a la corrosión son descritas en la Tabla IV. Estos datos son el resultado de pruebas de laboratorio realizadas con los tipos más comunes de aceros inoxidables en diferentes medios

corrosivos. Esta información debe servir como una guía inicial, pero para seleccionar finalmente un acero inoxidable, las pruebas deber ser efectuadas en el medio y en la situación real donde va a estar expuesto el material.

Las letras A, B, C y D en dicha Tabla, representan la situación del material luego de una determinada velocidad de ataque corrosivo. (5)

CLASE A : Los materiales se encuentran sin ataque corrosivo en lo fundamental. La velocidad de corrosión es menor que 5 mp/y.

CLASE B : Los materiales presentan ataque corrosivo que puede ser tolerado. La velocidad de corrosión es de 5 a 20 mp/y.

CLASE C : Los materiales son considerados no adecuados para ser usados en la mayoría de sus usos. La velocidad de corrosión es de 20 a 50 mp/y.

CLASE D : Los materiales presentan velocidades de corrosión muy altas y son desechados para cualquier uso. La velocidad de corrosión es mayor a 50 mp/y.

c. Tratamiento térmico

Para aliviar los esfuerzos o tensiones por trabajado en frío, moldeado o estirado del USS 18-8 (304) puede ser calentado a 955°C , de acuerdo a la sección (30 minutos a 1 hora para secciones gruesas y de 15 a 30 minutos para secciones delgadas) seguido de un enfriamiento al aire. Este tratamiento tiene la ventaja porque se logra una pequeña capa de cascarilla y por lo tanto una limpieza química es innecesaria.

T A B L A IV

VELOCIDAD DE CORROSION DEL ACERO AISI 304

EN DIFERENTES MEDIOS CORROSIVOS (Ref. 5)

SUSTANCIA Y CONDICION	TEMPERAT. (°F)	TIPO
ACIDO ACETICO		
0-20% -----	70	A
60-80% -----	212	C
80-95% -----	212	D
ACIDO NITRICO		
Todas la concentraciones --	70-175	A
ACIDO SULFURICO		
5% -----	70	D
5% ----- hirviendo		D
10% -----	70	B
20-70% -----	70	D
ACIDO FOSFORICO		
1% -----	70	A
10% -----	70	C
10-50% -----	212	B
25-75% -----	70	D
SULFURO DE HIDROGENO		
10% -----	70	D
90% -----	70	D
ACIDO CITRICO		
Hasta 5% -----	70	A
15% ----- hirviendo		B
100% -----	212	D
ACIDO FORMICO		
5% -----	70	B
10% -----	175	A
10% -----	212	D

T A B L A IV
CONTINUACION

100%	-----	125	C
CLORURO FERRICO			
1%	-----	70	B
5-40%	-----	70	D
ACIDO CROMICO			
5%	-----	70	A
10%	-----	70	B
25%	-----	125	D
FLUORURO DE SODIO			
10%	-----	70	C
10%	-----	212	D
ACIDO CLORICO			
100%	-----	70	D
CLORURO DE CALCIO			
10%	-----	70	C
20-70%	-----	212	D
25%	-----	70	B
ACIDO HIDROCLORHIDRICO			
Toda concentración	-----	70	D
CLORURO DE ZINC			
10%	-----	212	D
50%	-----	70	A
50%	-----	hirviendo B	
ACIDO OXALICO			
10%	-----	70	-
25-50%	-----	212	D
5% Frío o caliente	-----	-	A

Mientras este recocido bajo puede ser usado entre operaciones de moldeos sucesivos, el recocido final a la temperatura apropiada no debe ser omitido cuando las operaciones de moldeado son completadas. Este recocido intermedio será menos efectivo para aceros inoxidables con alto contenido de Cr-Ni tales como el USS 18-8 Mo (316), USS 25-12 (312) y USS 2520 (310), todos los cuales requieren altas temperaturas para ablandamiento. Para recocidos completos de los aceros inoxidables austeníticos si son trabajados en frío o caliente es necesario calentarlos a altas temperaturas y enfriarlos rápidamente. No es aconsejable mantenerlos a altas temperaturas por más de pocos minutos, pero las piezas con mediano y grueso espesor podrían ser precalentadas a 815-870°C antes de ser completamente calentadas, luego elevado rápidamente a la temperatura de recocido y enfriado tan rápidamente como sea posible.

En el recocido del acero 304, se calienta a 1040-1100°C y se enfria tan rápidamente como sea posible. La velocidad de enfriamiento no es tan crítica en los aceros 321, 347, 304 L y 316 L, los cuales son muy estabilizados para minimizar la precipitación de carburos. Las aleaciones altas como 316, 309 y 310, podrían ser calentadas a 1070-1150°C y enfriadas rápidamente usando agua de temple si fuera factible.

2.4.3.- ACEROS INOXIDABLES MARTENSITICOS

Son aceros al hierro-cromo con o sin pequeñas adiciones de elementos aleantes. Son ferríticos en condiciones de recocido, pero cuando son enfriados rápidamente en aire o en medio líquido desde

arriba del rango crítico, son martensíticos. Los aceros de este grupo usualmente contienen hasta 14% máximo de cromo suficiente contenido de C para promover el endurecimiento. Otros elementos, si están presentes, no exceden del 2 o 3%.

Los aceros inoxidables martensíticos pueden ser templados y endurecidos de la misma manera que los aceros aleados, cuando el porcentaje de cromo disminuye a tal nivel que al calentarse la aleación ésta alcance el campo austenítico o el campo de la austenita + cementita. Al enfriarse rápidamente la aleación, se obtiene un temple total debido a la transformación de la austenita en martensita.

Los aceros inoxidables martensíticos poseen excelente resistencia y tenacidad. Son magnéticos y pueden trabajarse en frío sin ninguna dificultad, sobre todo los de bajo porcentaje de carbono que son de fácil mecanización, resisten bien la acción corrosiva de los agentes atmosférico y de algunos agentes químicos y se trabajan fácilmente en caliente. La máxima resistencia a la corrosión la alcanzan estos aceros cuando se templan a las temperaturas recomendadas. (6)

Entre estos aceros pertenecientes a este grupo, podemos indicar los tipos 403, 410, 414, 416, 420, 431, 501, 502 y USS W-2. Este último es un acero martensítico de bajo carbón con viejas características de endurecimiento.

2.5.- SENSITIZACION DE LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS

Tratamientos térmicos incorrectos de los aceros inoxidables ferreíticos o austeníticos pueden generar corrosión intergranular en los

límites de grano de la aleación. Corrosión de esta clase conduce a una catastrófica reducción de la resistencia mecánica. Las temperaturas específicas y tiempos que inducen sensibilidad a la corrosión intergranular son llamados tratamientos térmicos de sensitización.*

Existen muchos tratamientos térmicos para aceros inoxidables austeníticos y ferríticos. En este sentido, la transición en las temperaturas de sensitización para aceros que contienen 18% de cromo ocurre alrededor de 2.5 a 3% de Ni. En otras palabras, aceros inoxidables que contienen menos de esa cantidad de níquel, son sensitizados en el típico rango de temperatura de aceros ferríticos sin níquel, mientras que los que contienen más níquel, responden a un rango típico de temperatura a aceros inoxidables austeníticos. (9) Para aleaciones austeníticas, el rango de temperatura de sensitización es de 400 a 850°C. La Fig. 19 que muestra una carta esquemática de las reacciones de solubilidad y precipitación de los carburos indica claramente los rangos para los cuales estos dos fenómenos, de disolución y precipitación se dan.

El grado de ataque para aleaciones comerciales causados por el calentamiento en este rango, depende del tiempo. Unos pocos minutos por encima del rango de temperatura de 750°C equivale a varias horas a un rango de bajas temperaturas. La Fig. 20 indica la tendencia del acero inoxidable austenítico a la sensitización (precipitación de carburos de cromo). La curva une los puntos que indican un tiempo y temperatura de exposición que al ser atacados en un medio corrosivo, producirán corrosión intergranular. El enfriamiento lento a través del rango de temperatura de sensitización o

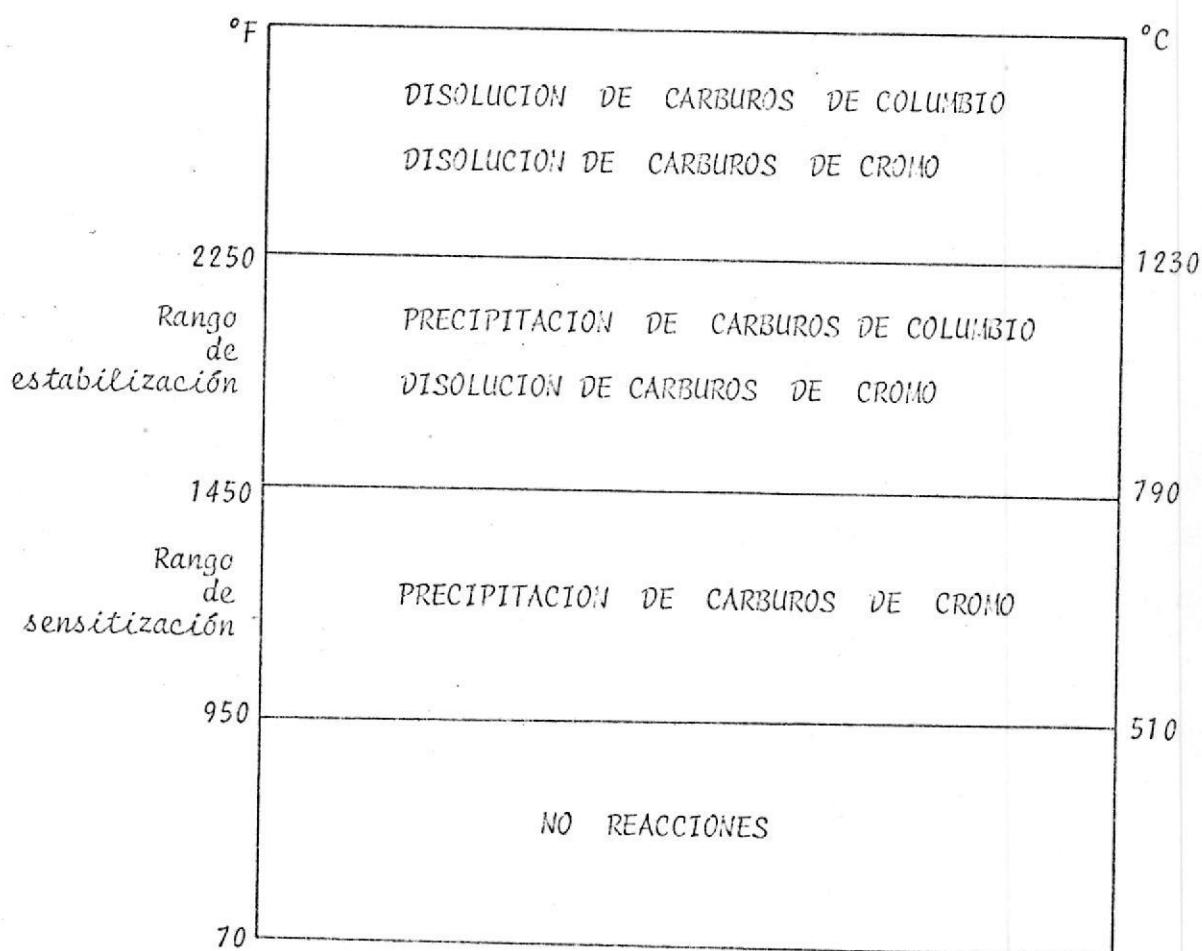
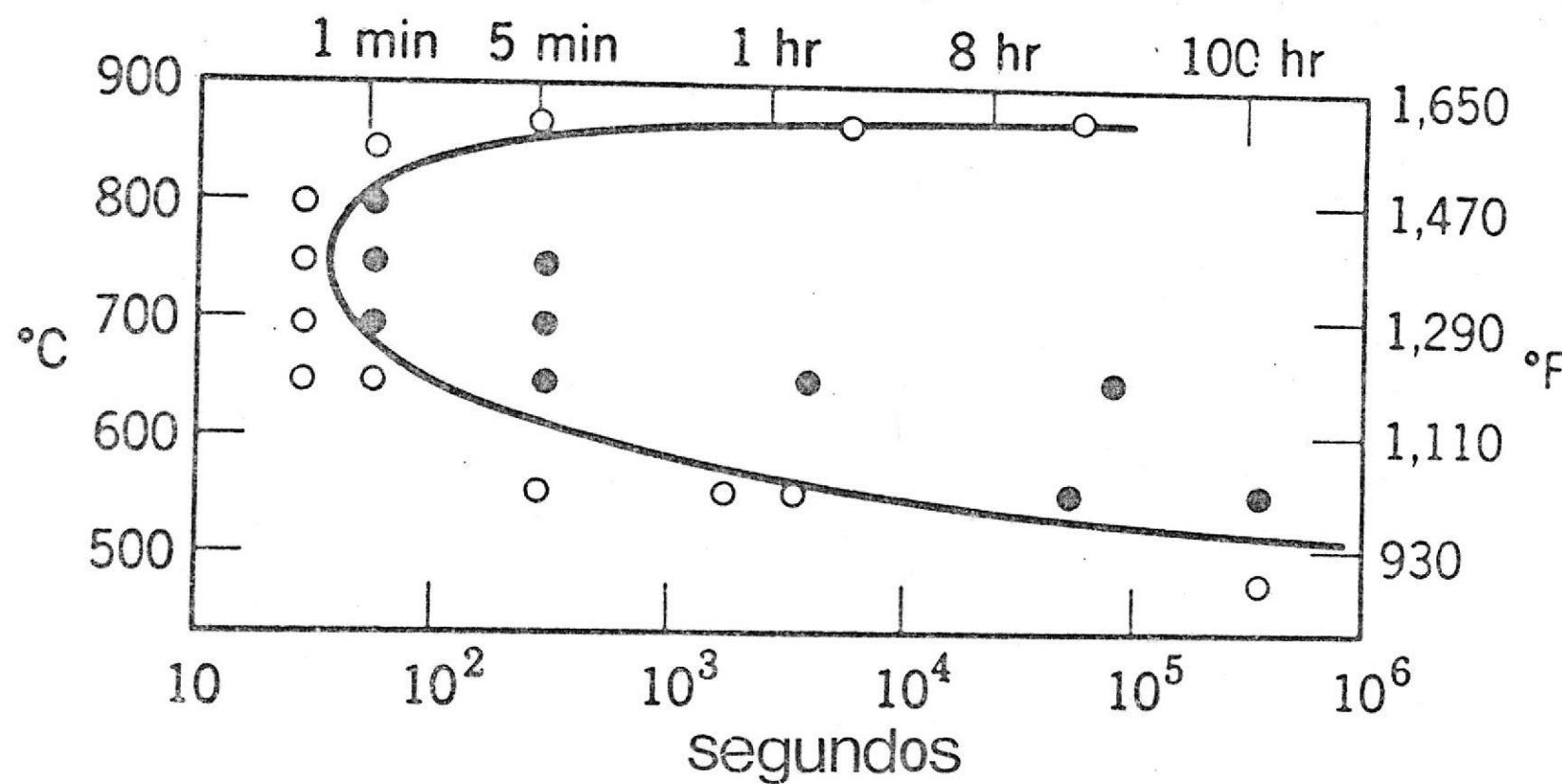


Fig. 19.- CARTA ESQUEMATICA QUE MUESTRA LAS REACCIONES DE SOLUBILIDAD Y PRECIPITACION DE CARBUROS EN LOS ACEROS TIPOS 304 y 347 (Ref. 4)



- Con ataque intergranular
- Sin ataque intergranular

Fig. 20.- EFECTO DEL TIEMPO Y TEMPERATURA DE SENSITIZACION PARA UN ACERO INOXIDABLE DE 18% Cr, 11% Ni, 0.05% C, 0.05% N.
(Ref. 9)

una operación prolongada de soldadura induce la sensibilidad, pero un enfriamiento evita daños. De aquí que los aceros inoxidables austeníticos deben ser regularmente enfriados en agua desde temperaturas elevadas. El punto de soldadura en el cual el metal es rápidamente calentado por una corriente eléctrica momentánea seguido de un rápido enfriamiento no causa sensibilización.

La soldadura de arco por otro lado puede causar daño. El efecto es mayor por tiempo de calentamiento más grande, especialmente cuando incluye material con gran espesor. Las temperaturas de sensibilización son alcanzadas a algunos milímetros del mismo metal soldado, éste último teniendo un punto de fusión superior. De aquí que cuando se expone en un ambiente corrosivo, la falla en la soldadura de un acero inoxidable austenítico, llamada "desintegración de soldadura" ("weld decay"), ocurre en zonas ligeramente apartadas del cordón soldado antes que en la soldadura misma. Esto lógicamente tiene su explicación en que en las regiones adyacentes al cordón de soldadura se obtienen justamente las temperaturas de sensibilización o el rango de sensibilización, mientras que en la región del cordón soldado ocurren temperaturas de fusión, las cuales no son críticas para el aparecimiento de la precipitación de los carburos.

La extensión de la sensibilización para una temperatura y tiempo dados depende mucho del contenido de carbono. Un acero inoxidable 18-8 conteniendo 0.1% de C o más, puede ser severamente sensibilizado después de un calentamiento por 5 minutos a 600°C , mientras que una aleación similar conteniendo 0.06% de C es menos afectada y para 0.03% de C el tratamiento térmico de la aleación

puede resultar con un daño no apreciable a una exposición en un ambiente moderadamente corrosivo. El alto contenido de Níquel de la aleación acorta el tiempo de sensibilización mientras que la adición de molibdeno lo incrementa. (9)

Las propiedades físicas de los aceros inoxidables austentíticos después de la sensibilización no cambian mayormente debido a que en la precipitación de carburos que acompaña a la sensibilización, las aleaciones vienen ligeramente más resistentes y menos dúctiles. Daños ocurren solamente al exponer el material en un ambiente corrosivo y la corrosión de la aleación se da a lo largo de los límites de grano y a una velocidad que depende de la severidad del medio y de la extensión de la sensibilización.

2.5.1.- DIFUSIÓN ATOMICA

Siendo evidente que durante la sensibilización el cromo es un elemento que se difunde en una matriz de hierro, es conveniente que analicemos el principio físico de la difusión para conocer de que manera o respecto a que les se produce esta difusión. Además, al intervenir un factor fundamental, la temperatura, también analizaremos en que medida aquella influye en la difusión del cromo.

Bajo condiciones normales de vecindario, cada uno de los seis átomos (de 3 dimensiones) adyacentes a un hueco de la Fig. 21. tienen igual probabilidad de movimiento hacia el hueco. Esta figura nos indica como varía la energía requerida por los átomos para moverse a los huecos de sustitución o de intersticios respecto a la variación de la distancia interatómica. (2) Tomamos la figura correspondiente a una solución sólida sustitucional en función de

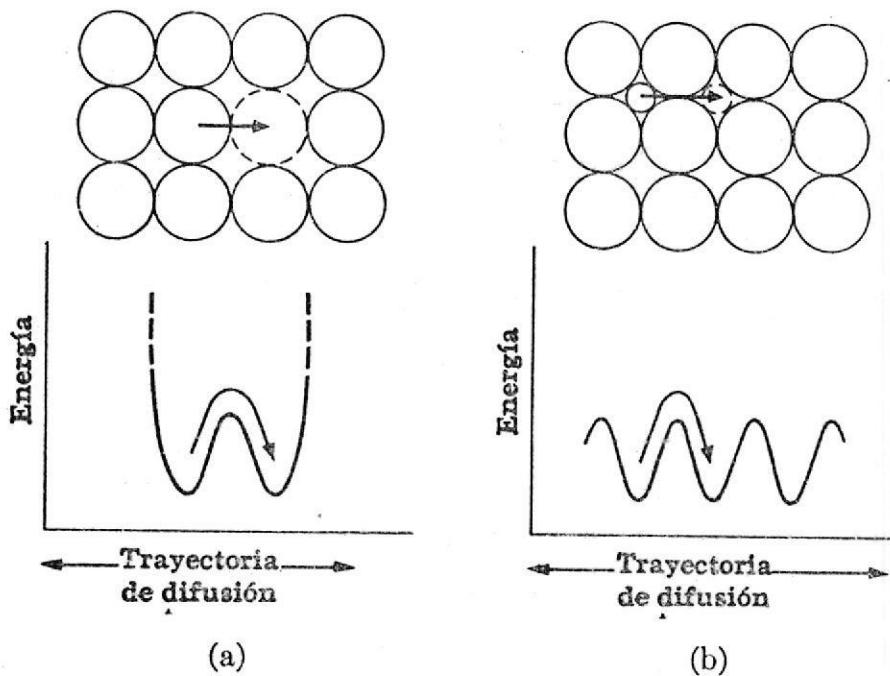


Fig. 21.- MOVIMIENTOS ATOMICOS. A.- MECANISMOS DE HUECOS
B.- MECANISMOS DE INTERSTICIOS. (Ref. 3)

que el Cr tiene un radio atómico ligeramente superior al del hierro y por lo tanto sólo puede formar soluciones de este tipo.

(el radio atómico del Fe es de 1.241 Å y el cromo 1.249 Å). Note la diferencia del Fe con el carbono que forma soluciones intersticiales merced al bajo radio atómico del C, 0.71 Å cuando es hexagonal y 0.77 Å cuando es cúbico.

a. Energía de activación

Si los átomos han de cambiar de lugar, los "brincos de energía" mostrados en la Fig. 21 deberán sobreponerse. La energía requerida para sobreponerlos, se llama energía de activación, que es la que se requiere para empujar un átomo fuera de sus actuales vecinos. La energía de activación varía con algunos factores. Por ejemplo, un átomo pequeño tiene menor energía de activación que un átomo grande. Finalmente, se requieren altas energías de activación para difusión de materiales de alto punto de fusión. (3)

b. Gradiente de concentración

Aunque hay igual probabilidad para un átomo individual de moverse en cualquier dirección, el gradiente de concentración influye sobre los movimientos netos de los átomos. Los aspectos atómicos como los estadísticos de difusión pueden ser expresados como ecuaciones de difusión que son las llamadas Leyes de Fick. La primera ley es:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (14)$$

Esta Ley establece la cantidad de material o sea el flujo J que se mueve a través de una superficie unitaria en un tiempo unitario y que es proporcional al gradiente de concentración dc/dx . La cons

tante de proporcionalidad D se llama coeficiente de difusión y se expresa en cm^2/seg , tal como se muestra en la relación:

$$\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2\text{-seg}} = \frac{(\text{cm}^2/\text{seg})}{\text{cm}} (\text{átomos}/\text{cm}^3)$$

El signo negativo indica que el flujo está en dirección contraria al gradiente.

Conviene sin embargo buscar una ecuación más general para abarcar estados de difusión no estacionarios, es decir aquellos en que la concentración en una determinada región, cambia con el tiempo. Es así como tenemos para ello la segunda Ley de Fick:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (15)$$

De esta Ley se explica el que los pasos finales de homogenización de concentración o composición sean lentos. Cuando el gradiente de concentración disminuye, la velocidad de homogenización disminuye también.

Los coeficientes de difusión varían con la naturaleza de los átomos en solución, con la naturaleza de la estructura sólida y con los cambios de temperatura. La difusión se produce más rápidamente a lo largo de los límites de grano porque éstos son zonas de intersecciones de cristales.

c. Varición de los coeficientes de difusión con la temperatura

De acuerdo a la distribución de energía térmica, existen átomos que tienen altas energías. Esta cantidad especificada de energía aumenta según una función exponencial de temperatura de la siguiente manera:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (16)$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (17)$$

donde R tiene el valor de 1.987 Cal/mol °K, que es la constante universal de los gases en estas unidades. La temperatura está en °K, D es el coeficiente de difusión, Q es la energía de activación para la difusión y D_0 o $\ln D_0$ es una constante que incluye varios factores que son esencialmente no afectados por la temperatura, tales como la distancia de salto y la frecuencia de vibración del atomo. Los valores de D_0 y Q son únicos para cada sistema de difusión.

Los conceptos y leyes correspondientes a la difusión atómica, permiten dar la siguiente interpretación al fenómeno de la sensitización en los aceros inoxidables austeníticos.

La sensitización es un fenómeno de difusión que parte de una red cristalina conformada por átomos de hierro, cromo, níquel, carbono, manganeso, fósforo y azufre, éstos tres últimos en porcentajes mínimos. A continuación nos referiremos únicamente al Fe, Cr y C por ser los elementos decisivos en la sensitización. Por efecto de la temperatura, el carbono con mayor movilidad, migra y reacciona con el cromo para formar un precipitado de carburo de cromo en los límites de grano. Se forma entonces en la aleación dos zonas: la matriz que se mantiene de hierro y C pero con una disminución del cromo como elemento aleante en las zonas adyacentes al límite de grano; y la otra, en los límites de grano, que es la ocupada por los precipitados de carburos de cromo que no se disuelve en la matriz. En la primera región se mantiene una estructura cristalina

de la solución en donde sólo el carbono ocupa lugares de intersticios dado su bajo radio atómico, mientras que el resto de elementos forman la solución por sustitución de los átomos de hierro. En la segunda región, o sea donde existe el precipitado, sólo se presenta una solución binaria en donde el carbono ocupa lugares de intersticios de la red cristalina del cromo, formando de esta manera el Cr_{23}C_6 .

2.5.2.- PRECIPITACION

La naturaleza de este proceso es difícil de precisar en virtud del tamaño muy pequeño de las partículas que constituyen el precipitado aún cuando éstos hayan alcanzado su máximo tamaño. Reed-Hill (10) cree que la fase del precipitado no se origina en la estructura final sino que se forma en las estructuras cristalinas intermedias, que posteriormente se transforman en la estructura final.

La nucleación de los precipitados puede ser homogénea o heterogénea. Los lugares preferidos para la nucleación heterogénea en las aleaciones son los límites de grano, donde se presenta con mayor rapidez. Este efecto de rápida precipitación en los límites de grano causa un crecimiento en las partículas de precipitado, dando como resultado un agotamiento de soluto en las áreas adyacentes a los límites de grano, trayendo como consecuencia el aparecimiento de una banda de metal, libre de precipitados a cada lado del límite de grano. La Fig. 22 ilustra claramente este efecto.

La precipitación va a ser mucho mayor si se calienta la aleación a la temperatura de tratamiento de solución y luego se deja enfriar lentamente, ya que el precipitado en los límites de grano

of

Precipitado de límite de grano

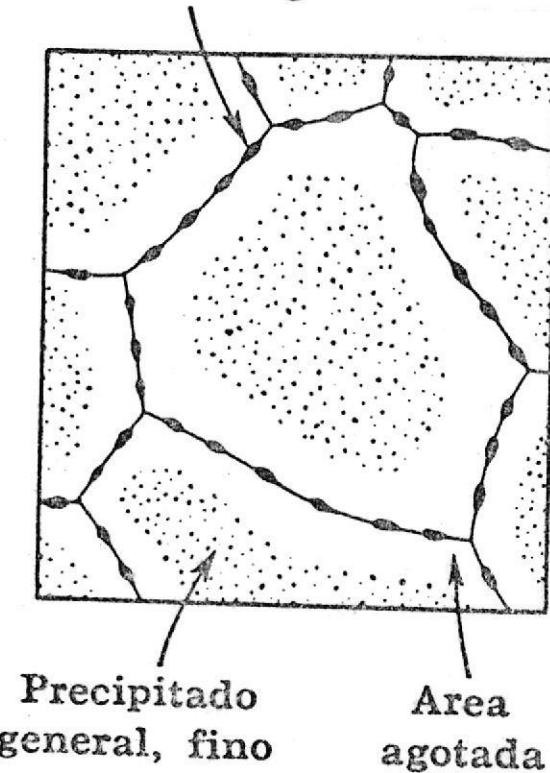


Fig. 22.- NUCLEACION HETEROGENEA EN LOS
LIMITES DE GRANO, CON VELOCIDAD
DE ENFRIAMIENTO MODERADA (Ref. 10)

sigue creciendo mediante la difusión del soluto desde la matriz al precipitado. Lógicamente la concentración del soluto en la matriz disminuye continuamente y puede llevar al agotamiento total de soluto en la matriz, aspecto que puede verse claramente en la Fig. 23.

Si se toma una aleación como el acero inoxidable austenítico tipo 304, podemos afirmar que ocurre este fenómeno cuando el material es elevado a la temperatura de sensitización (675°C), ya que en una matriz inicial de Fe, Cr, Ni y C, ocurre que por efecto de la temperatura, el carbono y el cromo precipitan en forma de carburos de cromo justamente en los límites de grano, dejando bandas empobrecidas de cromo que actúa como soluto.

2.6.-* CORROSION INTERGRANULAR EN LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS

Desde el punto de vista de la corrosión, la presencia de los límites de grano en determinados casos ejercen poca influencia en la mayoría de las aplicaciones o usos del metal. Si un metal se corroa, resulta un ataque uniforme puesto que los límites de grano usualmente son sólo ligeramente más activos que la matriz. Sin embargo bajo ciertas condiciones, los límites de grano son muy activos y la corrosión intergranular puede ocurrir.

El ataque localizado, adyacente a los límites de grano, con relativa baja corrosión de los granos, es corrosión intergranular. La aleación se desintegra y/o pierde su resistencia. La corrosión intergranular puede ser causada por impurezas en los límites de grano, enriquecimiento de uno de los elementos aleantes o debilitamiento de estos elementos en las áreas del borde de grano. Peque-

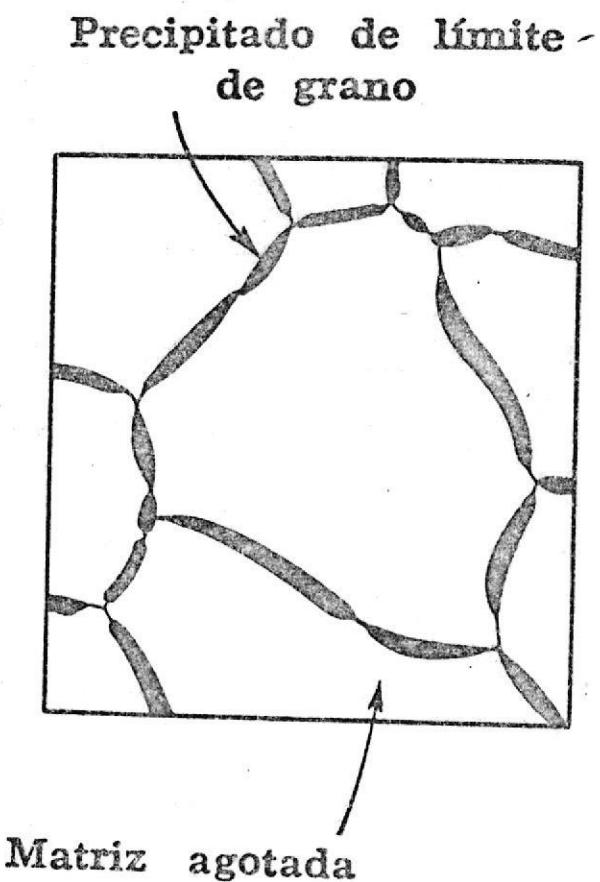


Fig. 23.- NUCLEACION HETEROGENEA EN LOS
LIMITES DE GRAZO, CON VELOCIDAD
DE ENFRIAMIENTO LENTO (Ref. 10)

ñas cantidades de hierro en aluminio donde la solubilidad del hierro es baja, ha provocado segregación en los límites de grano y causa corrosión intergranular. La disminución del cromo en las regiones del límite de grano da como resultado la corrosión intergranular en los aceros inoxidables.

Numerosas fallas de los aceros inoxidables 18-8 han ocurrido por corrosión intergranular. Estas han sucedido en ambientes donde la aleación debería exhibir resistencia a la corrosión. Cuando estos aceros son calentados en un rango aproximado de temperatura de $500-800^{\circ}\text{C}$ ellos son sensitizados y por lo tanto susceptibles a la corrosión intergranular. El ejemplo de procedimiento de sensitizado intencional es calentar el acero inoxidable a 1200°F (650°C) durante una hora.

La teoría universalmente aceptada para corrosión intergranular es basada en el empobrecimiento o disminución del cromo en las áreas adyacentes a los límites de grano. La adición de cromo en los aceros ordinarios, le imparte al acero resistencia a la corrosión en muchos medios corrosivos. Generalmente más de 10% de cromo es necesario para hacer un acero inoxidable. Si el cromo es bajado en su porcentaje, la resistencia a la corrosión es relativamente pobre y se acerca a un acero ordinario.

En la temperatura del rango indicado, el carburo de cromo es virtualmente insoluble y precipita fuera de la solución sólida, si el contenido de carbono es alrededor de 0.02% o mayor. El cromo es entonces removido de la solución sólida y el resultado es un metal con contenido de cromo disminuido en el área adyacente al lí-

mite de grano. El carburo de cromo no es atacado; la zona empobrecida de cromo cerca del límite de grano es corroída porque no tiene suficiente resistencia a la corrosión para soportar el ataque en muchos medios corrosivos. El acero inoxidable austenítico común 18-8 tipo 304, usualmente contiene de 0.06 a 0.08% de carbono y tal exceso es disponible para la combinación con el cromo para precipitar los carburos. Esta situación es mostrada en la Fig. ③. ③

El carbono se difunde en la dirección del borde de grano a temperatura de sensitización, pero el cromo en cambio es mucho menos móvil. La superficie ahora disponible en el borde de grano, facilita la formación de una nueva superficie, específicamente de carburo de cromo. (4) Hay alguna evidencia que indica que el contenido de cromo en el borde de grano puede ser reducido a un bajo nivel o a cero. Asumiendo que el contenido de cromo es reducido a 2%, la resistencia a la corrosión es disminuida. Dos metales de diferente composición entran en contacto y un gran radio de área desfavorable se presenta. El área empobrecida protege los granos ya que se forma una celda galvánica con diferencias de potencial más grande entre la zona de los carburos de cromo y la zona adyacente que entre el grano y los carburos.

La Fig. ③ nos trae un esquema en el cual pueden apreciarse claramente 3 regiones: una región clara o limpia que representa el grano normal con el porcentaje original de elementos; una región rayada que es la zona empobrecida de cromo y las regiones oscuras que son los carburos de cromo precipitados.

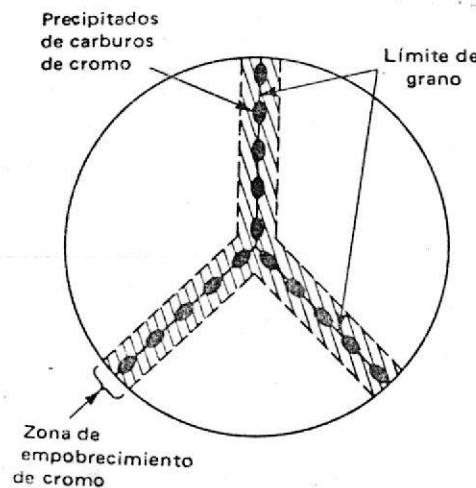


Fig. 24.- REPRESENTACION DE UN LIMITE DE
 figura ③ GRANO EN UN ACERO INOXIDABLE
 TIPO 304 AL SER SENSITIZADO
 (Ref. 4)

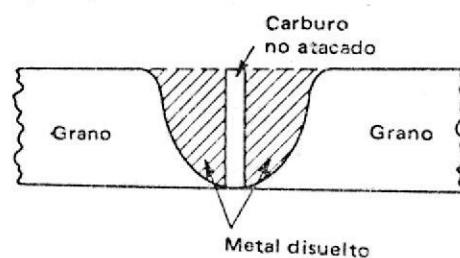


Fig. 25.- SECCION TRANSVERSAL DEL AREA
 MOSTRADA EN LA Fig. 24. (Ref. 4)

Si la aleación fuese cortada y una sección transversal de un área de los límites de grano fuera observada, podría verse algo como la Fig. ④. El área corroída podría aparecer como una zanja o profundidad, la misma que se observará muy delgada para observaciones microscópicas de bajo aumento, pero muy clara, evidente y ancha para observaciones mayores como por ejemplo $\times 1000$.

El carburo de cromo precipitado ha sido descrito por muchos años como partículas puesto que son muy pequeños para examinación detallada por un microscopio óptico. Mahla y Nielsen de Du Pont (4) usando un microscopio electrónico han mostrado que el carburo de cromo forma una película o capa alrededor de los granos en una estructura foliforme luego de que la aleación fue sumergida en ácido hidroclorhídrico fuerte. Este aspecto está indicado por la Fig. 25 y muestra que el carburo en sí no es atacado, sino que el metal adyacente empobrecido en cromo es disuelto. En efecto, este ácido corroe rápidamente todos los tipos de aleaciones 18-8 sin considerar el tratamiento térmico.

2.7.- *ENSAYOS PARA DETECTAR LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION INTERGRANULAR EN LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS :

2.7.1.- ENSAYO DE HUEY (4)

Este ensayo (ASTM-262) consiste en exponer en ácido nítrico al 65% hirviendo durante 48 horas un acero inoxidable sensitizado. El material presentará altas velocidades de corrosión. Ejemplos de velocidades aceptables son 18 mpg para aceros inoxidables tipo 304 enfriado en agua y recocido, 30 mpg para CF-8 y 24 mpg para el ti-

po 304 L [luego de ser calentado 1 hora a 675°C]. El material es rechazado si la velocidad de corrosión se incrementa rápidamente en posteriores períodos.

Existe duda en lo que se refiere al uso del Ensayo de Huey para predecir la resistencia a la corrosión en otros medios, por lo tanto este ensayo es útil para propósitos de asegurar el uso del material en la construcción con metales similares al material ensayado en los medios dados.

2.7.2.- ENSAYO DEL ACIDO SULFURICO-SULFATO DE COBRE. NORMA ASTM-262-E

Esta práctica describe el procedimiento por el cual esta solución conduce a determinar la susceptibilidad de los aceros inoxidables austeníticos al ataque intergranular. [12] La ausencia o presencia de corrosión intergranular en esta prueba no es necesariamente una medida del rendimiento del material en otro medio corrosivo. Esta prueba no provee una base para predecir resistencia a otras formas de corrosión tales como la corrosión general, "pitting" o corrosión bajo esfuerzos.

La prueba del ácido sulfúrico-sulfato de cobre indica la susceptibilidad a la corrosión intergranular en relación con la precipitación de carburos de cromo y puede ser usada para evaluar el tratamiento térmico del material y también para evaluar la efectividad de los elementos estabilizadores (Cr, Ti, etc.) y las reducciones en el contenido de carbono y su influencia en la resistencia a la corrosión intergranular. Todos los productos soldados de los aceros inoxidables austeníticos pueden ser también evaluados por este ensayo.

a. Método

Una muestra adecuada de acero inoxidable austenítico es preparada para la prueba, lavada y desengrasada. Esta muestra es sumergida en limaduras de cobre electrolítico y expuesta a una solución hirviendo de ácido sulfúrico-sulfato de cobre. Esta solución se logra disolviendo 100 gramos de sulfato de cobre en 700 ml de agua destilada; agregando 100 ml de ácido sulfúrico y diluyendo en 1000 ml de agua destilada. La solución contendrá aproximadamente 6% en peso de sulfato de cobre y 16% en peso de ácido sulfúrico.

b. Aparatos utilizados

Un frasco Erlenmeyer de 1 litro. Un condensador Alhin con una relación de diámetros de bulbos de 45/50. Se recomienda usar grasa para el empate de los instrumentos químicos (el Erlenmeyer con el condensador). El fondo del Erlenmeyer debe estar cubierto con cobre electrolítico en cantidad suficiente para cubrir toda la superficie de la muestra. La cantidad de cobre utilizado, asumiendo un exceso de cobre metálico presente, no es crítico. Un efecto galvánico entre el cobre y la probeta puede ser importante. La fuente de calor utilizada puede ser de gas o eléctrica de manera que mantenga hirviendo la solución durante el período de duración de la prueba.

c. Preparación de muestras

Las muestras obtenidas por corte deben ser pulidas antes de la prueba en un papel abrasivo Nº 320. Luego debe ser desengrasado usando un solvente como acetona, alcohol o vapor. Las muestras deben ser luego sensitizadas calentándola una hora a 675°C.

d. Condiciones del ensayo

El volumen de la solución usada debe ser suficiente como para sumergir completamente la muestra y proveer un mínimo de 50 ml/pulg² (8 ml/cm²) de superficie a la muestra. Se mantiene sumergida entonces la muestra durante el tiempo de duración de la prueba (24 horas). La solución debe estar hirviendo y el tiempo debe medirse cuando aquella se encuentra en esta situación. El ensayo consiste en exponer 24 horas la muestra en la solución hirviendo y no será necesario renovar la solución si la prueba se prolonga 48 o 72 horas. Si algún residuo de cobre se mantiene en la muestra, éste puede ser removido por una breve inmersión en ácido nítrico concentrado a temperatura ambiente.

e. Ensayo de doblado

La muestra ensayada debe ser doblada a 180° sobre un diámetro igual al espesor de la muestra antes del doblado. En ningún caso la muestra debe ser doblada sobre un radio más pequeño o un ángulo más grande que el especificado. En caso en que el material tenga baja ductilidad, el doblado será impracticable. Debe observarse la parte doblada al microscopio para ver si aparecen grietas por efecto de la corrosión intergranular, la misma que debe ser comprobada por observación metalográfica aún cuando no aparezcan a simple vista, ya que la ausencia de grietas no indican necesariamente que no hay ataque intergranular. Puede darse el caso de que la profundidad del ataque sea mínimo y no afecte las propiedades del material al ser doblado.

2.7.3.- ENSAYO DE STREICHER

El ensayo de Huey se demora mucho y es relativamente caro. M.L. Streicher de la Compañía Du Pont (4) desarrolló un ensayo selectivo de ácido oxálico (ASTM A-262-55T), el cual rápidamente indica sensitización del material y por lo tanto reduce en 90% el número de ensayos de Huey requeridos. Casos dudosos son probados en ácido nítrico.

El ensayo de Streicher consiste en pulir una pequeña muestra de una pieza en papel abrasivo Nº 000 atacado en ácido oxálico al 10% por 1.5 minutos, bajo una corriente aplicada de 1 amp/cm² y luego examinada la superficie a 250 o 500 aumentos. La muestra es el ánodo y una varilla de acero inoxidable es el cátodo. Una estructura "escalón" ("step") indica un tratamiento térmico correcto (no sensitización), mientras que una estructura de "zanja" ("ditch") indica susceptibilidad intergranular. La Fig. 26 muestra una estructura "escalón" y la Fig. 27 una estructura "zanja" para un acero inoxidable tipo 304. Este ensayo es aplicable a aleaciones fundidas o trabajadas.

2.7.4.- ENSAYO DE WARREN

El acero inoxidable tipo 316 L plantea un problema especial en relación con el uso del ensayo de Huey para propósitos de aceptación. Cuando el tipo 316 L es sensitizado por una hora a 675°C puede formar una fase sigma, particularmente si la ferrita está presente en la estructura enfriada-recocida. Material que contiene fase sigma muestra altas velocidades de corrosión y falla el ensayo de Huey aunque la precipitación de carburos de cromo no se presenta.

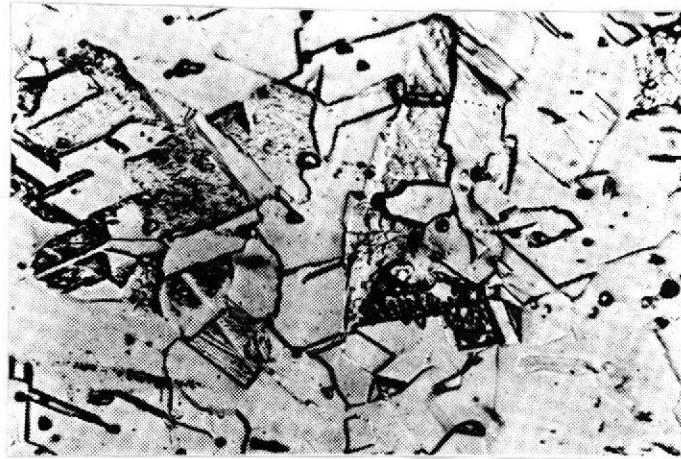


Fig. 26.- ESTRUCTURA DE "ESCALON" ("STEP") DE UN ACERO INOXIDABLE TIPO 304. (400X) (Ref.4)

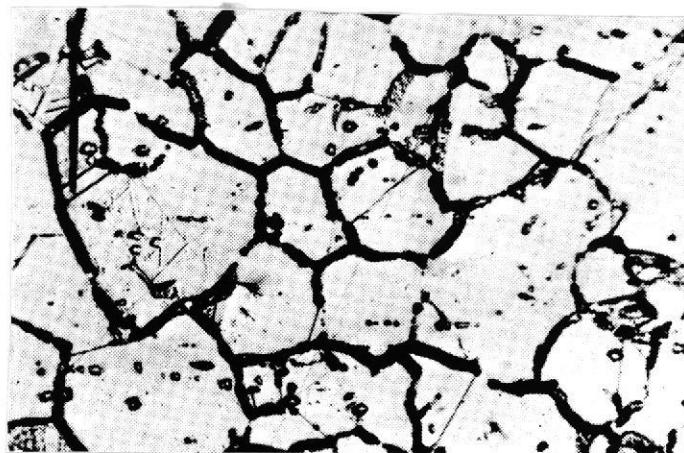


Fig. 27.- ESTRUCTURA DE "ZANJA" ("DITCH") DE UN ACERO INOXIDABLE TIPO 304. (400X) (Ref.4)

Warren, de la Compañía Du Pont (4) propuso el uso de una mezcla de 10% de ácido nítrico-3% de ácido fluorhídrico a 70 u 80°C para evaluar el tipo 316 L. Dos períodos de 2 horas o 5 de 1/2 hora son usados. Este medio ataca severamente al material con precipitación de carburos de cromo pero no los de fase sigma. Si la razón entre las velocidades de corrosión del material sensitizado y del material enfriado-recocido es menor que 1.5, el acero es aceptable en lo que respecta a la precipitación de carburos.

La fase sigma no es considerada deseable con respecto a la corrosión en la mayoría de los medios. Sin embargo, el 316 L debe ser probado con muestras representativas de las condiciones reales de trabajo. Por ejemplo, muestras soldadas y también sensitizadas de 316 L deben ser ensayadas, particularmente si está involucrada soldadura de secciones gruesas.

2.7.5.- ENSAYO DEL SULFATO DE AMONIO-SULFURO DE HIDROGENO

Este ensayo consiste (13) en preparar muestras previamente sensitizadas (1 hora a 675°C) para luego ser sumergidas en una solución que consiste de sulfato de amonio al 40% aproximadamente, burbujeada con sulfuro de hidrógeno. Este medio corrosivo que sirve para demostrar la presencia de estructuras de "zanja" en los aceros inoxidables austeníticos sensitizados previamente. El ensayo consiste de 24 y 48 horas de exposición de la muestra en la solución antes mencionada a 70°C sin necesidad de aereación ni agitación. Las muestras son sacadas del recipiente que es un simple vaso de precipitación químico, luego de los respectivos períodos de exposición señalados.

2.8.- *SOLUCIONES PARA EVITAR LA SENSITIZACION EN LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS :

Analisis microscópicos de aceros inoxidables sensitizados han indicado empobrecimiento de cromo y enriquecimiento de níquel en los lómites de grano. (9) Esto indica que la sensitización en parte consiste en la reacción del carbono para formar carburo de cromo sin necesidad de que el carbono se difunda en el límite de grano a la temperatura de sensitización.

Existen al menos 3 formas efectivas de evitar la susceptibilidad a la corrosión intergranular, mediante el control de la sensitización en los aceros inoxidables austeníticos.

2.8.1.- REDUCCION EN EL CONTENIDO DE CARBONO

El contenido de carbono puede ser reducido en la producción comercial de los aceros inoxidables, pero a un costo extra. Las aleaciones de bajo contenido de carbono (menos de 0.03%) son designadas por la letra L; ejemplos son 304 L, 316 L, donde la L tiene el significado de "bajo" = "low". Estas aleaciones pueden ser soldadas o nuevamente calentadas en el rango de temperatura de sensitización y tienen mucho menos susceptibilidad a la corrosión intergranular, aunque no son totalmente inmunes.

La explicación de esta forma de evitar la sensitización es que no hay suficiente cantidad de carbono en la aleación para combinarse con el cromo y formar el carburo de cromo, disminuyendo por lo tanto la tendencia a sensitizarse y por tanto también a la corrosión intergranular.

2.8.2.- ADICION DE TITANIO Y/O COLUMBIO

Esta adición logra que el carbono de la aleación se combine con el titanio o con el columbio para formar carburos de titanio o carburo de columbio, evitando que la aleación se empobreza de cromo puesto que éste se mantiene difundido uniformemente en la aleación. Esto se explica por el hecho de que estos dos elementos antes nombrados tienen más avidez por el carbono que el cromo, de tal manera de que no permiten la formación de carburos de cromo que es la fuente principal de la tendencia a la corrosión intergranular. Los aceros inoxidables que contienen estos elementos se denominan aceros estabilizados.

2.8.3.- TRATAMIENTO TERMICO DE ESTABILIZACION

Calentando el acero inoxidable en un rango de 1050 a 1100°C, seguido por un enfriamiento en agua, se obtiene la estabilización de los aceros inoxidables. La alta temperatura del tratamiento disuelve los carburos precipitados y el enfriamiento rápido previene su formación. Este tratamiento que se muestra en la carta de la Fig. 19, no siempre es posible debido al tamaño de la pieza o por la tendencia de la aleación a deformarse a altas temperaturas. A pesar de ello, este tratamiento es recomendado después de las operaciones de soldadura.

Los aceros inoxidables austeníticos no son sometidos a transformaciones críticas durante su calentamiento o enfriamiento y no son endurecidos por cualquier proceso de tratamiento térmico. El recocido para estos aceros inoxidables es ejecutado por un calentamiento a altas temperaturas, seguido de un enfriamiento rápido en vez de un enfriamiento lento como es usual con los a-

ceros simples al carbono. Esta operación además de realizar un ablandamiento tiene la importante función de disolver todos los carburos de cromo precipitados para proveer de máxima resistencia a la corrosión.

La importancia del enfriamiento de los aceros inoxidables austeníticos al Cr-Ni no estabilizados desde la temperatura de recocido no debe ser tan exagerada. Los carburos son precipitados tan pronto como el acero esté en el rango 430-870°C. Esta precipitación ocurre además cuando el acero es calentado y enfriado lentamente a través de este rango. El enfriamiento desde altas temperaturas debería ser realizado en agua para todas las secciones de 1/8" o más gruesas. Para secciones más delgadas, aire o vapor pueden ser usados cuando el enfriamiento en agua es impracticable. Si el enfriamiento en un tanque de agua no puede ser hecho fácilmente debido al tamaño de la pieza, un gran volumen de agua en "spray" debe ser usado. El número y colocación del "spray" dependerá de la naturaleza del trabajo. Es importante que el suministro de agua sea amplio y la presión suficiente para impedir la formación de "steam blanket", una película de vapor que podría retardar el enfriamiento.

C A P I T U L O

III

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.- SELECCION DEL MATERIAL

Existen algunas justificaciones que han llevado a seleccionar el acero inoxidable austenítico tipo 304 para el presente trabajo:

i) Utilización del tipo 304.- Este es un tipo de acero muy utilizado en nuestro medio en la industria química para almacenamiento de materiales corrosivos como ácidos, perfumes, sustancias alcalinas, etc. En la agricultura se lo utiliza para almacenamiento de fertilizantes, herbicidas, insecticidas, fungicidas, etc. Es también amplia y exclusivamente utilizado en la industria de bebidas gaseosas; un caso concreto lo tenemos en nuestro medio en la Compañía Embotelladora Guayaquil (CEGSA), en donde toda su nueva planta fue diseñada utilizando acero inoxidable 304. Es igualmente utilizado en artefactos de cocinas industriales, fabricación de electrodomésticos, aplicaciones para automóviles y aparatos médicos y dentales. El tipo 304 L de bajo contenido de carbono se utiliza en tubos de intercambiadores de calor en donde se presentan temperaturas elevadas.

Todo esto le da una gran importancia a la utilización de este material en este trabajo, ya que en sus aplicaciones se pone permanentemente a prueba su resistencia a la corrosión por la serie de agentes que pueden hacer aparecer el fenómeno de la sensitización y a la corrosión intergranular como son: soldadura en tubos de aceros inoxidables, vapor o aire caliente en intercambiadores

de calor y posteriormente la exposición en ambientes corrosivos.
(14).

ii) Disponibilidad de este material en el mercado.- Este hecho es significativo puesto que en nuestro país, sólo se importa para el comercio común el tipo 304 y por pedido expreso el tipo 316. Los otros tipos de aceros inoxidables, tales como el 201, 202, 301, 302, 303, 305, 308, 309, 310, 314, 317, 321, 347 y 348, son simplemente desconocidos en nuestro medio.

iii) Tendencia a la corrosión intergranular.- Este fenómeno se presenta comúnmente en los aceros de este tipo. Al actuar sobre ellos una fuente de calor por escasos minutos se sensitizan y lo deja propenso a este tipo de corrosión. Esta tendencia se explica porque los aceros inoxidables austeníticos contienen mayor porcentaje de cromo que los ferríticos y los martensíticos, por lo tanto tiene mayor posibilidad de formar precipitados de carburos de cromo. La presencia de este precipitado es la causa fundamental del aparecimiento de la corrosión intergranular.

Las Tablas V y VI presentan respectivamente la composición química y las propiedades mecánicas del acero inoxidable tipo 304, que es el material base del presente trabajo.

3.2.- EQUIPO DE TRABAJO

Para el trabajo en esta Tesis fueron utilizados equipos mecánicos, de observación microscópica, de preparación de muestras y equipos y sustancias químicas, las que a continuación se detallan.

CORTE DE MUESTRAS

Máquina DISCOTOM

TABLA V

COMPOSICION QUIMICA DE LOS ACEROSINOXIDABLES AUSTENITICOS. AISI 304

(Ref. 5)

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
0.08 Máx.	2.0 Máx.	0.045 Máx.	0.03 Máx.	1.0 Máx.	18	8
					20	10.5

TABLA VI

PROPIEDADES MECANICAS DE LOS ACEROS INOXIDABLESAUSTENITICOS EN ESTADO DE RECOCIDO (AISI 304) (Ref. 5)

Límite elástico [psi]	30.000 / 45.000
Resistencia a la tracción [psi]	75.000 / 95.000
Elongación, % en 2"	50 / 60
Reducción de área, %	60 / 75
Módulo de elasticidad [psi]	28'000.000
Límite de fatiga [psi]	30.000 / 55.000
Dureza Rockwell	B 75 / 90
Dureza Brinell	135 / 185

Disco abrasivo de tungsteno.

Refrigerante: aceite soluble en agua.

MONTAJE DE MUESTRAS

Moldes redondos de P.V.C. de $\varnothing = 1'' \times 1''$

Resina plástica en pasta (FLE REX)

Catalizador (endurecedor)

PULIDO GRUESO

Mesas de pulido HANDIMET

Tiras abrasivas de grano Nº 220, 320, 400 y 600

PULIDO FINO

Máquina con disco giratorio de hasta 1000 rpm. DP-U STRUERS

Paño AP-CLOT-NAP de 200 mm de \varnothing .

Pasta de óxido de aluminio. AP-F

MICROSCOPIA

Microscopio óptico PME OLYMPUS TOKYO (Fig. 28)

Lentes x10, x20, x40, x100

TRATAMIENTOS TERMICOS

Horno LINDBERG tipo 41-HC-10188-18AM (Fig. 29)

Máxima temperatura: 1850° F

ENSAYOS MECANICOS

Tracción: Máquina de Ensayos Universales INSTRON (Fig. 30)

Capacidad: 50.000 Kilogramos.

Doblado: Máquina VERSATESTER 30H SOILTEST

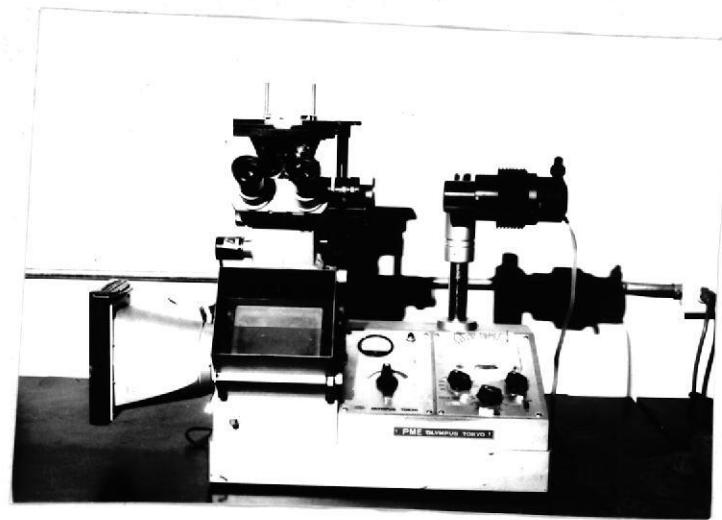


Fig. 28.- MICROSCOPIO OPTICO PARA
OBSERVACION METALOGRAFICA

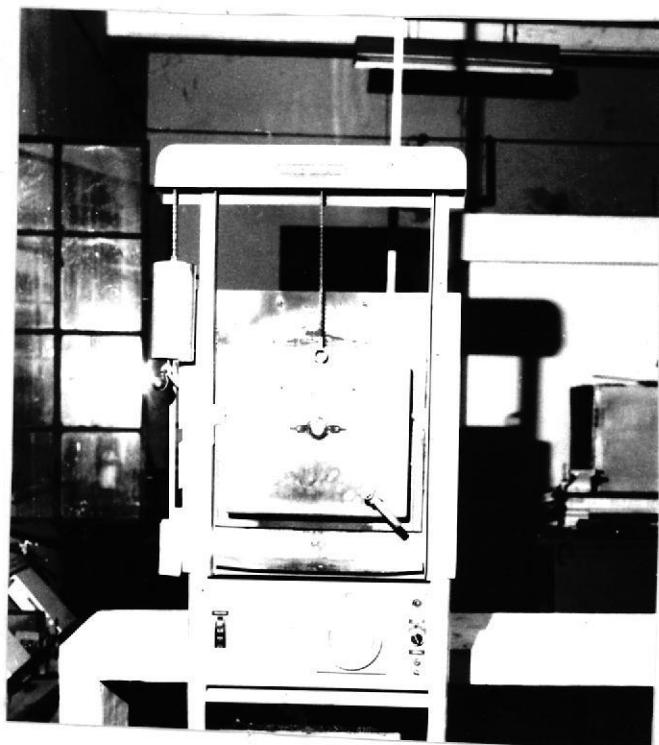


Fig. 29.- HORNO LINDBERG PARA TRATAMIENTO
TERMICO DEL MATERIAL

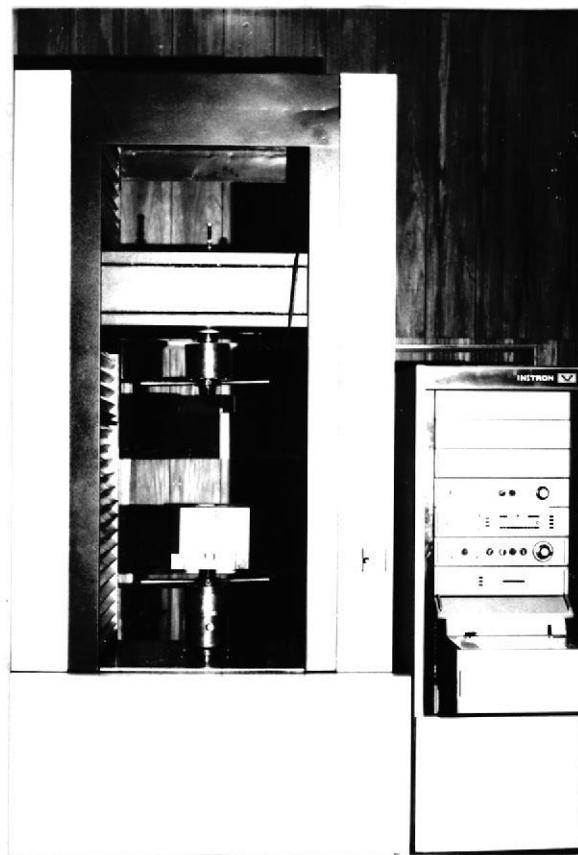


Fig. 30.- MAQUINA DE ENSAYOS MECANICOS
INSTRON

EQUIPO QUÍMICO

Reverbero eléctrico

Vaso Erlenmeyer

Vaso de Precipitación

Tubo de ensayo

Vidrio reloj

Termómetro

Sustancias químicas: ácido clorhídrico, ácido nítrico, agua regia, agua destilada, alcohol.

ENSAJOS NO DESTRUCTIVOS

Equipo MAGNAFLUX:

- Limpiador o solvente
- Penetrante removible con solvente
- Revelador húmedo.

3.3.- ENSAJOS DE SENSITIZACION

Se prepararon mediante corte, probetas de 1" x 2" x 1/8" del material de estudio para ser sensitizadas a diferentes temperaturas y tiempos. Adicionalmente fueron preparadas 3 probetas del material con dimensiones de 4" x 1" x 1/8" para que luego de sensitizadas fueran sometidas a ensayo de doblado. Finalmente se prepararon 3 probetas para ensayos de tracción cuya porción a ensayarse es de 5.5" x 1/2" x 1/8", teniendo un radio en el cambio de sección de 1/2". Estas muestras fueron preparadas en una fresadora.

Las primeras probetas fueron sensitizadas de acuerdo a la Tabla VII que muestra diversas temperaturas y tiempos de sensitización.

TABLA VII

TEMPERATURAS Y TIEMPOS DE SENSITIZACION

TEMPERATURAS	TIEMPO (SEG)
500° C	300
	3600
	28800
600° C	30
	60
	300
	3600
700° C	30
	60
	300
	3600
	28800
800° C	30
	60
	300
	3600
900° C	30
	60
	300
	3600
	28800

Las probetas fueron expuestas al tiempo y temperatura indicados en la tabla y fueron retiradas del horno una por una para ser enfriadas al aire.

Las probetas para ser posteriormente ensayadas en doblado y tracción fueron sensitizadas directamente en condiciones de mayor severidad, esto es a 675°C durante una hora.

Además se procedió a soldar dos platinas del material de las dimensiones $10'' \times 2.5'' \times 1/8''$ para lograr el efecto de sensitización mediante la presencia de una gran fuente de calor como es la generada por la soldadura por arco eléctrico.

3.4.- ENSAIOS DE CORROSION ACELERADA

Este tipo de ensayo tiene por objeto inducir el fenómeno de la corrosión intergranular en un tiempo relativamente corto al que ocurriría si el material fuera expuesto normalmente a cualquier sustancia corrosiva por un largo tiempo.

3.4.1.- ENSAVO DEL ACIDO SULFURICO-SULFATO DE COBRE

Debido a las limitaciones de equipo disponible para realizar esta experiencia se utilizó un vaso Erlenmeyer de 250 cc en lugar de 1000 cc, lo que redujo el número de muestras por experiencia, dado que la capacidad del vaso utilizado era la cuarta parte del señalado para este ensayo. Para esta capacidad del Erlenmeyer se utilizó un equipo de condensación Albin de 5 bulbos y de una relación de diámetros de 24 / 40. A pesar de estos cambios, cualitativamente se mantuvieron las condiciones de la prueba, es decir que estas alteraciones no causaron ningún inconveniente para mantener la exactitud de la prueba. El resto de los elementos del ensayo fueron mantenidos guardando las

exigencias de la norma ASTM A-262- E.

Se preparó la solución de ácido sulfúrico (16% en peso) con sulfato de cobre (6% en peso) y diluida hasta 250 cc. Previamente se había llenado el fondo del recipiente Erlenmeyer con virutas muy pequeñas de cobre electrolítico. La muestra a ensayarse, previamente sensibilizada en el horno (1 hora a 675°C), fue lavada y desengrasada con alcohol. Se procedió luego a poner la solución en el vaso Erlenmeyer, (con el cobre en el fondo), luego la pieza a ensayarse e inmediatamente se cubrió la pieza con mayor cantidad de viruta de cobre de tal manera que quede totalmente sumergida.

Posteriormente se colocó la fuente de calor (un reverbero) y sobre él, el Erlenmeyer con el tubo de condensación acoplado. Se aseguró que el flujo de agua a través del condensador sea constante para evitar que en algún momento pueda suceder la evaporación violenta de la solución y se seque el recipiente. La solución se mantuvo hirviendo durante un período de 24 horas, luego del cual se retiró el Erlenmeyer, se vació la solución en un lavadero y se procedió a lavar la pieza ensayada, así como el cobre para ser utilizado en pruebas posteriores. La muestra quedó entonces lista para la preparación de probetas para observación metalográfica y el ensayo posterior de doblado. Este procedimiento está ilustrado en la fotografía de la Fig. A

3.4.2.- ENSAYO DEL SULFATO DE AMONIO-SULFURO DE HIDROGENO

Al igual que las demás pruebas, la muestra a ensayarse debe estar sensibilizada a 675°C durante una hora.

La solución fue preparada con 40% en peso de sulfato de amonio en a -

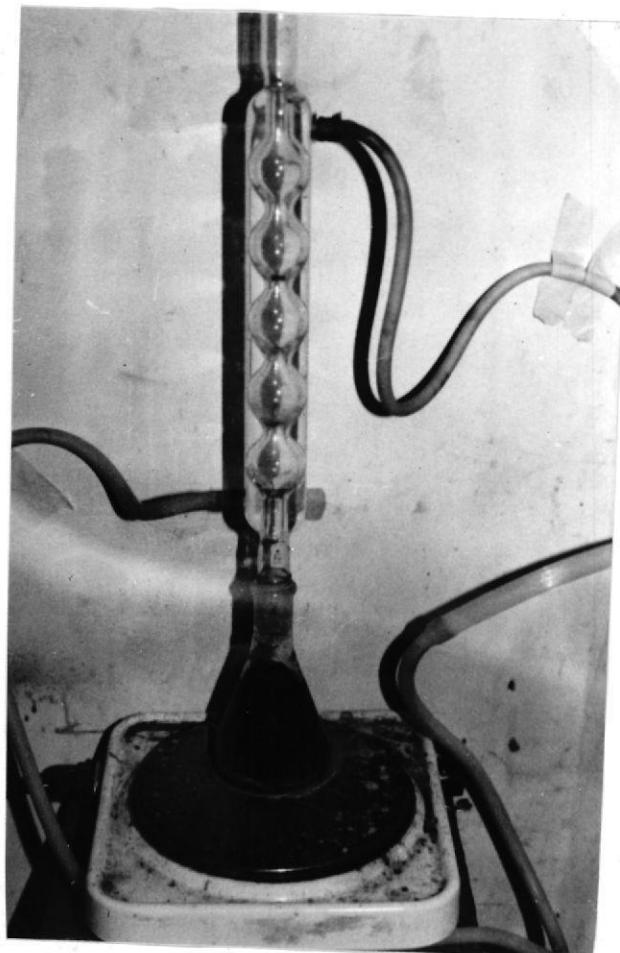
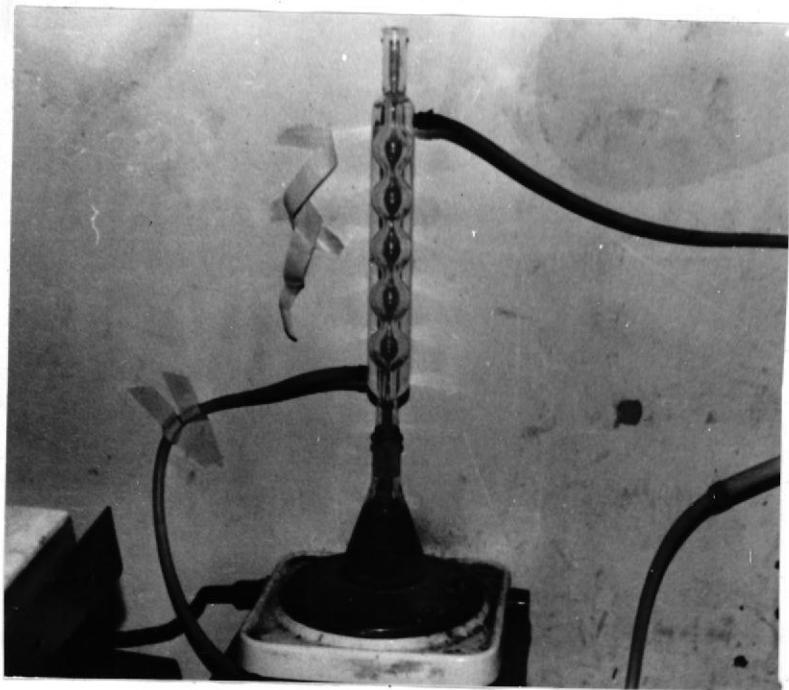
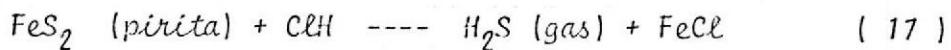


Fig. 31.- ENSAYO DEL ACIDO SULFURICO-SULFATO DE COBRE.
Muestra el Erlenmeyer conteniendo la solución, el tubo de condensación Alhín y la probeta sumergida en la solución.

gua y diluida hasta 500 cc. Para obtener el sulfuro de hidrógeno se utilizó un tubo de ensayo en donde se colocó un mineral de hierro llamado pirita, sobre el cual se vertió ácido clorhídrico, obteniéndose la siguiente reacción:



De esta manera se obtiene el sulfuro de hidrógeno, el cual es llevado a burbujejar a través de una manguera adaptada en la boca del tubo de ensayo hasta la solución de sulfato de amonio, obteniéndose de esta manera la disolución del gas en la solución. Este gas es el que le otorga las mayores características corrosivas a la solución.

En esta solución corrosiva se procedió a sumergir las muestras que posteriormente serían utilizadas en ensayos metalográficos y mecánicos de tracción. La solución contenida en un vaso de precipitación fue calentada hasta 70°C y se reguló el reverbero de tal manera que mantuviera constante esta temperatura. Fue necesario cada 8 horas renovar la pirita y el ácido clorhídrico en el tubo de ensayo para mantener constante el suministro de gas (sulfuro de hidrógeno) en la solución. La prueba se hizo en dos etapas: 24 y 48 horas de duración. A las 24 horas fue sacada una de las probetas y a las 48 la segunda, luego fueron lavadas para someterlas a los ensayos correspondientes. Este ensayo está mostrado en la fotografía de la Fig. 32

3.4.3.- ENSAYO DEL ACIDO CLORHIDRICO

Este ensayo es muy simple y consiste en exponer una muestra de ace-



Fig. 32.- ENSAYO DEL SULFATO DE AMONIO-SULFURO DE HIDROGENO
Muestra las probetas sumergidas en la solución, a
sí como el tubo de ensayo para el suministro de sul
furo de hidrógeno.

ro inoxidable 304 sensitizado (1 hora a 675°C) en ácido clorhídrico concentrado. Inmediatamente después de que la muestra es puesta en un vaso de precipitación (el cual fué tapado con un vidrio reloj para impedir la salida de los gases), se puede observar desprendimiento de burbujas que demuestra el ataque corrosivo de la muestra con desprendimiento de hidrógeno.

La muestra fué retirada luego de 12 horas de exposición y posteriormente fué lavada y limpia en alcohol, quedando lista para ser montada para su posterior observación microscópica.

3.5.- TRATAMIENTO TÉRMICO DE ESTABILIZADO

Como se mencionó anteriormente una de las formas de evitar la sensitización de los aceros inoxidables austeníticos era someterlos a este tratamiento térmico que tenía el efecto de disolver los carburos de cromo precipitados por efecto de la temperatura.

Se procedió a colocar dos muestras de acero inoxidable austenítico tipo 304 en el horno para ser sensitizadas severamente por una hora a 675°C . Al cabo de este tiempo se sacaron las muestras sensitizadas y se las dejó enfriar al aire. Luego se llevó el horno hasta una temperatura de 1850°F para el tratamiento térmico de estabilizado, dejando la otra probeta para que sirva de testigo. Se mantuvo la muestra a 1850°F durante una hora para dar tiempo a la disolución de los carburos de cromo y luego fué rápidamente enfriada en agua y no al aire para evitar nuevamente su sensitización, impidiéndose de este modo cualquier tiempo de permanencia en el rango crítico de 675°C . Consecuentemente se estabilizó la segunda muestra y quedaron dos muestras listas para su comparación y análisis.

3.6.- OBTENCION DE MUESTRAS PARA ENSAYOS MECANICOS Y METALOGRAFICOS

El material para metalografía fue obtenido a partir de una plancha de acero inoxidable tipo 304, mediante corte con sierra manual para que tenga una dimensión adecuada para el corte final en la máquina Discotom con disco de tungsteno. Las muestras cortadas por el disco fueron refrigeradas con aceite soluble.

Una vez cortadas las muestras pequeñas se procedió al montaje de las mismas, para lo cual se usaron moldes redondos obtenidos de un tubo de P.V.C. de 1" de diámetro y 1" de alto. La muestra es colocada en el molde y sobre él se vierte una resina plástica en pasta, previamente mezclada con el endurecedor para fijar la muestra sólidamente a fin de facilitar posteriormente el pulido.

Para pulir las probetas, se empezó primero con el pulido grueso, lógicamente después de constatar el endurecimiento de la resina utilizada en el montaje. Este pulido se lo efectuó sobre lijas de grano Nº 220, 320, 400 y 600. El pulido fino es para borrar toda línea de pulido grueso y se lo efectuó sobre un disco giratorio horizontal con un paño de denominación AP-CLOTH-NAP de 200 mm de diámetro, a 400 rpm. Se depositó sobre el paño una pasta de óxido de aluminio y se pulió en sentido contrario al de rotación del disco.

Luego del pulido la probeta fue limpiada y desengrasada con alcohol y atacada químicamente con agua regia (CH_3COOH + NO_3H) durante 10-15 segundos. De esta forma se prepararon todas las probetas para observación metalográfica.

Para los ensayos mecánicos las probetas fueron preparadas en máquinas

herramientas. La probeta de tracción fue preparada con las normas para este tipo de ensayo; primero cortando el material de una plancha con sierra manual y luego con la máquina universal de fresado. Para las probetas de doblado fue suficiente utilizar la sierra manual. La Fig. 33 ilustra gráficamente el procedimiento de preparación de las probetas de tracción.

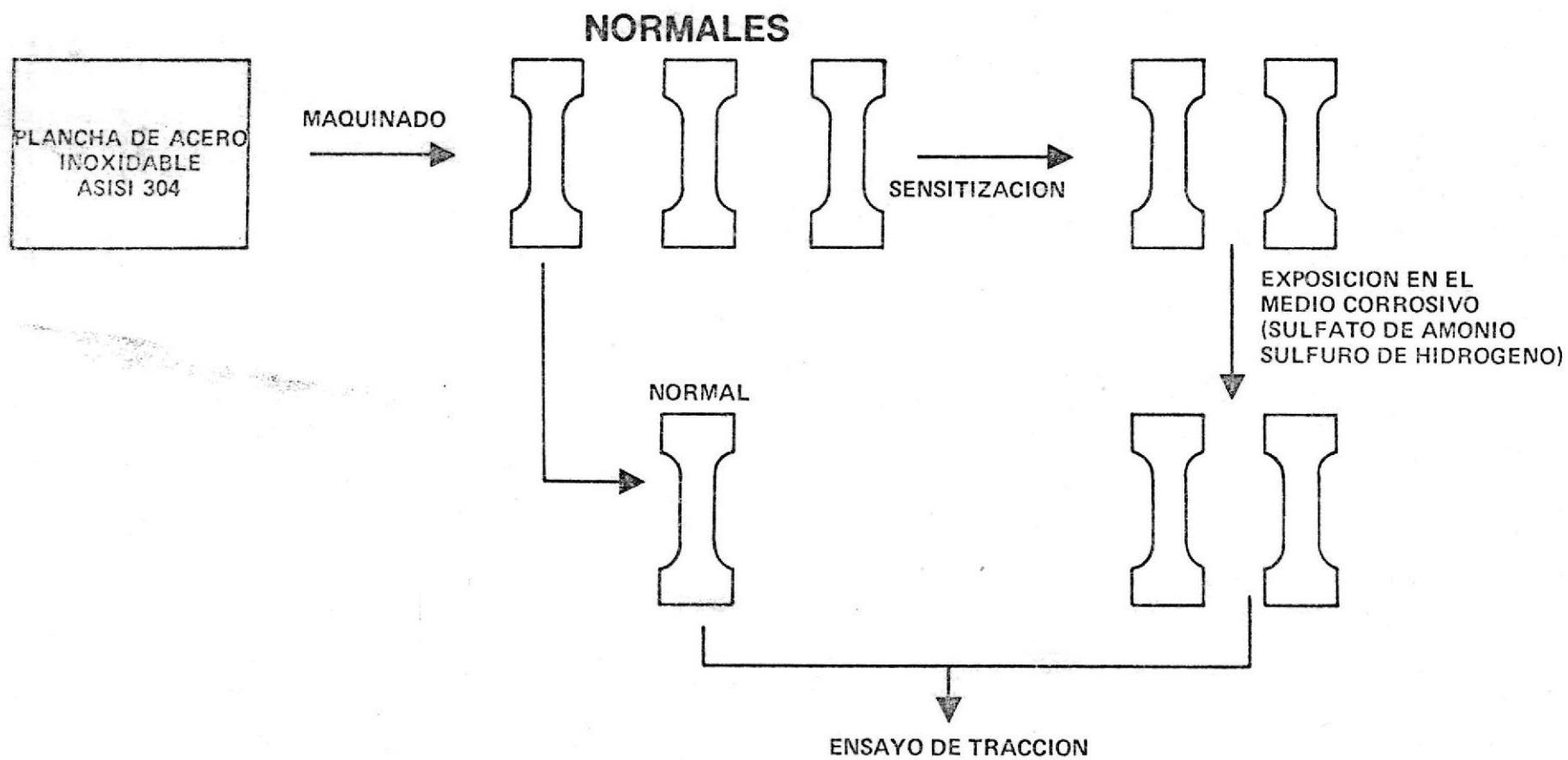


Fig. 33.- SECUENCIA DE LA OBTENCION DE MUESTRAS PARA ENSAYO DE TRACCION (Ref. 14)

CAPITULO

IV

RESULTADOS Y ANALISIS

4.1.- EVALUACION DE LOS ENSAYOS DE SENSITIZACION

Se ha manifestado que la corrosión intergranular es un fenómeno que ocurre luego de que el acero inoxidable es sensitizado, es decir después de la precipitación de carburos de cromo, en presencia de un medio corrosivo.

Los ensayos de sensitización realizados van a ser evaluados en función de la presencia de corrosión intergranular cuando las muestras son expuestas a un medio corrosivo, indicando esto su condición de sensitizado.

La Fig. 34, fotografía A, muestra la típica estructura del acero inoxidable tipo 304 normal, consistente en granos de austenita y algunas maclas debidas al trabajado mecánico de laminación y al recocido a que es sometido el material en el proceso final de fabricación. La fotografía B de la Fig. 34 corresponde a una muestra del acero inoxidable 304 sometido a un tratamiento de sensitización a 675°C durante una hora. En esta fotografía la precipitación de carburos de cromo se evidencia al observar los límites de grano ensanchados con respecto a la fotografía A de dicha figura. Notese la forma de "rosario" que presentan estos precipitados, tal como lo predice la literatura (9) en la sensitización de estos aceros.

La Fig. 35 muestra 3 microestructuras diferentes: la microestructu-

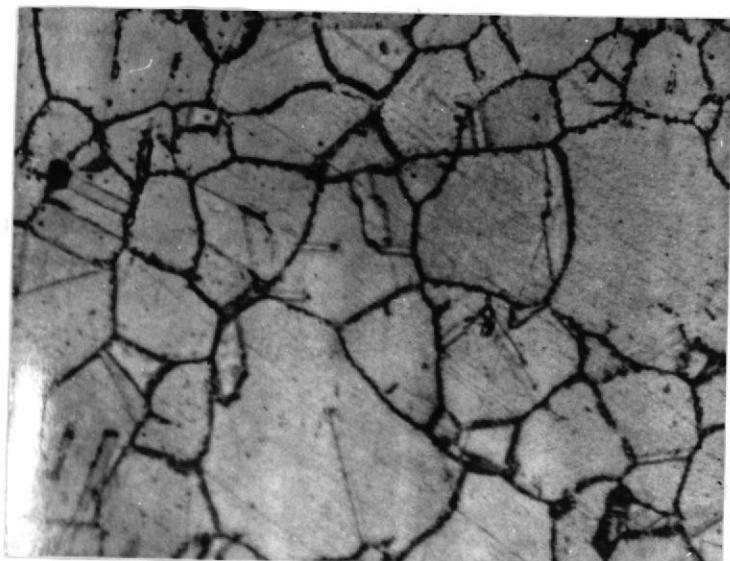


FOTOGRAFIA A

ACERO INOXIDABLE

TIPO 304. NORMAL

(X 400)



FOTOGRAFIA B

ACERO INOXIDABLE

TIPO 304. SENSITIZADO

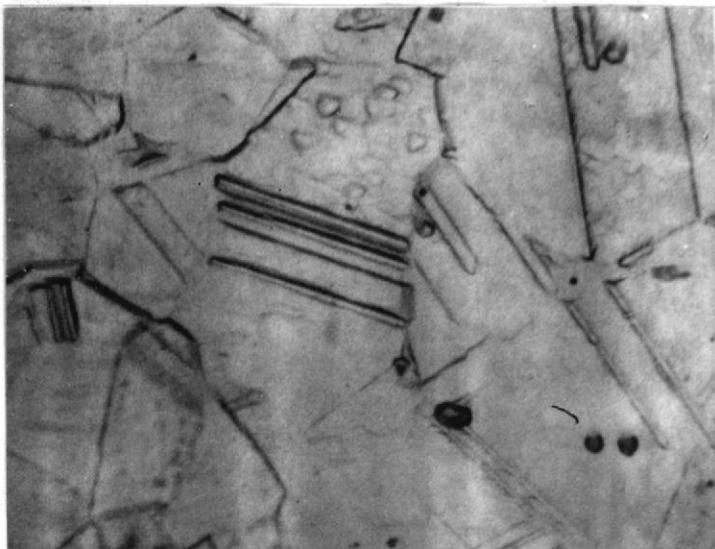
A 675°C DURANTE 1 HORA

(X 400)

Fig. 34.- MICROESTRUCTURAS NORMAL Y SENSITIZADA DEL ACERO AISI 304

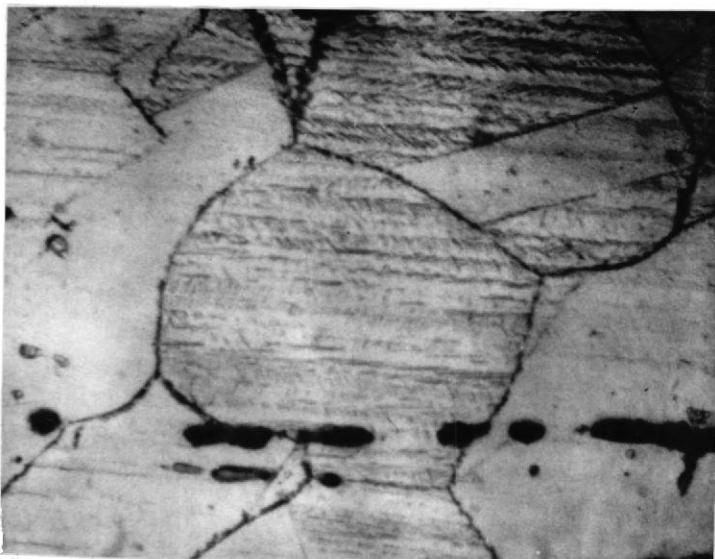
A.- Normal, se observan granos de austenita y maclas de recocido y trabajado mecánico.

B.- Sensitizado, se observa precipitación de carburo de cromo en los límites de grano.



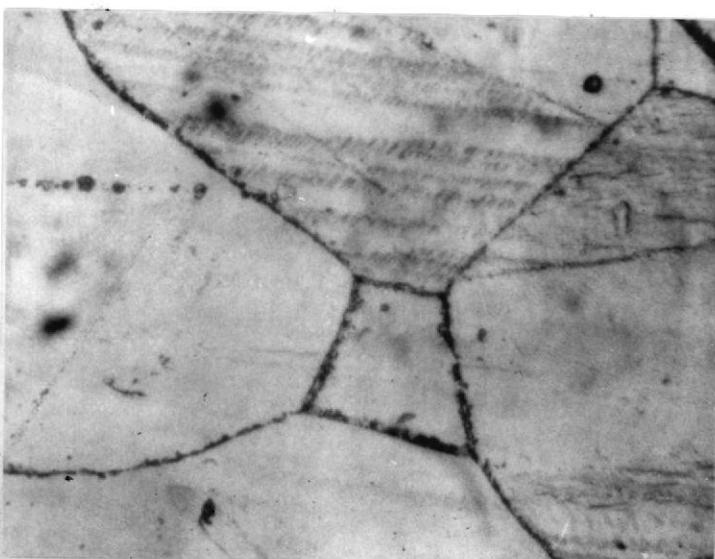
FOTOGRAFIA A

ACERO INOXIDABLE
TIPO 304. NORMAL
(X 1000)



FOTOGRAFIA B

ACERO INOXIDABLE
TIPO 304. SENSITIZADO
A 675°C DURANTE 1 HORA
(X 1000)



FOTOGRAFIA C

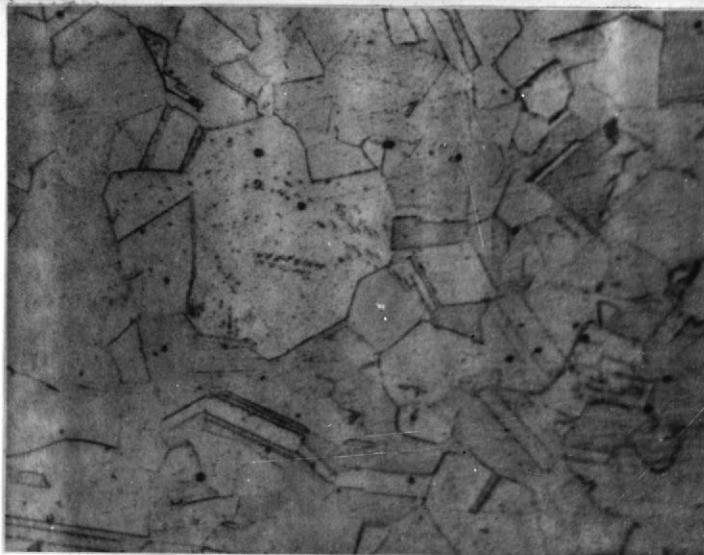
ACERO INOXIDABLE
TIPO 304. SENSITIZADO
A 675°C DURANTE 2 HORAS
(X 1000)

Fig. 35.- Microestructuras comparativas del acero AISI 304, normal y sensitizado.

ra de la fotografía A presenta nuevamente la estructura del acero normal (tal como es suministrado por el fabricante) a mayor magnificación y en la cual se distinguen los límites de grano muy finos y ciertas maclas ya explicadas anteriormente. La fotografía B de la Fig. 35 presenta los granos redondeados y con precipitación de carburos de cromo en los límites de grano, al haberlo sensitizado 1 hora a 675°C . La fotografía C es también un acero inoxidable austenítico tipo 304, pero sensitizado por 2 horas, en donde puede observarse mucha similitud con la fotografía B, lo que se debe a que luego de 1 hora de exposición a la temperatura más severa de sensitización (675°C), el tiempo de exposición no altera mayormente la cantidad de precipitados.

La Fig. 36 presenta 3 microestructuras distintas: la fotografía A muestra la estructura normal del acero inoxidable 304 con sus características particulares de grano fino y maclas. La fotografía B al igual que en la Fig. 35 presenta una estructura sensitizada con precipitación de carburos de cromo. La fotografía C en cambio nos muestra una estructura del mismo acero inoxidable 304 con corrosión intergranular, después de haber sido sometido a una solución de ácido sulfúrico-sulfato de cobre. Se observa claramente las "zanas" producidas por el ataque químico del medio corrosivo, notándose el límite de grano grueso, con productos de corrosión, síntoma característico de este tipo de ataque. Vale recordar que este efecto es producto del comportamiento anódico de la zona adyacente al límite de grano, respecto al comportamiento catódico del límite de grano propiamente dicho y del resto del grano.

En la Fig. 37 se representa el efecto del tiempo y la temperatura

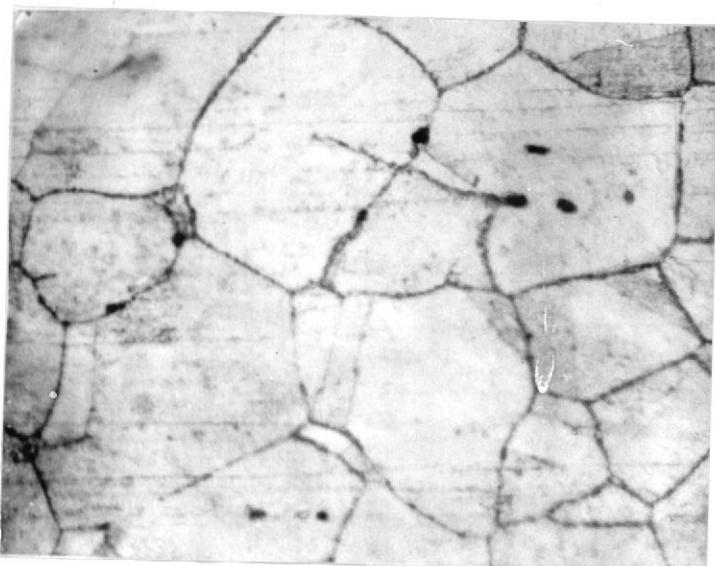


FOTOGRAFIA A

ACERO INOXIDABLE

TIPO 304. NORMAL

(X 400)



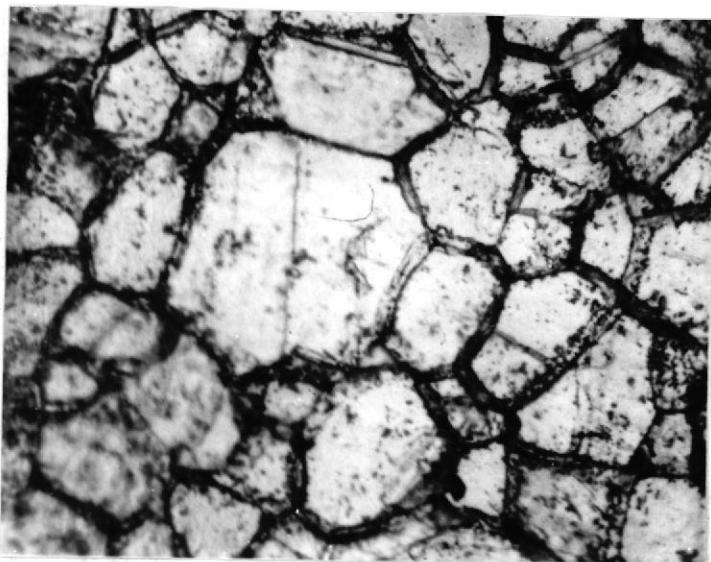
FOTOGRAFIA B

ACERO INOXIDABLE

TIPO 304. SENSITIZADO

A 675°C DURANTE 1 HORA

(X 1000)



FOTOGRAFIA C

ACERO INOXIDABLE

TIPO 304. CORROIDO

INTERGRANULARMENTE EN

 $H_2SO_4 - CuSO_4$

(X 1000)

Fig. 36.- MICROESTRUCTURAS COMPARATIVAS DEL ACERO AISI 304, NORMAL, SENSITIZADO Y CORROIDO INTERGRANULARMENTE

A.- Normal, presenta granos de austenita y maclas

B.- Sensitizado, presenta precipitación de $Cr_{23}C_6$

C.- Corroido, presenta "zanas" en los límites de grano.

de sensibilización, sobre la microestructura del acero AISI 304. La curva recoge la tendencia del acero inoxidable tipo 304 a la precipitación de carburos e indica claramente que para determinados tiempos y temperaturas es factible evitar el fenómeno de la sensibilización y la consecuente corrosión intergranular. Así mismo se puede observar que hay determinadas temperaturas o rango de temperatura en los cuales es imposible evitar que este fenómeno se presente, quedando únicamente tratamientos térmicos posteriores para lograr la disolución de los carburos de cromo precipitados. Un ejemplo de ello lo tenemos a 700°C que es una de las temperaturas críticas en donde, salvo tiempos de sensibilización muy reducidos de 30 y 60 segundos, el material queda sensibilizado. También existe el caso contrario, como por ejemplo 500°C , en donde para cualquier tiempo de permanencia, no se produce precipitación de carburos de cromo. Estos resultados están en concordancia con el rango de sensibilización establecido en la Carta de la Fig. 19 y resumidos en el Apéndice I.

En la Fig. 37 se han insertado para diferentes temperaturas y tiempos, microfotografías de dos diferentes estructuras metalográficas. Desde el punto de vista cualitativo, una de ellas presenta un aspecto de estructura "step" o "escalón", que indica que no hay corrosión intergranular y por lo tanto que no ha habido precipitación de carburos. La otra estructura metalográfica presenta una apariencia de "ditch" o "zanja" que indica que sí existe corrosión intergranular. Dicha figura nos presenta algunas estructuras metalográficas seleccionadas de muestras en presencia y en ausencia de corrosión intergranular, para diferentes tiempos y temperaturas de sensibilización. La Fig. 37 incluye también mi-

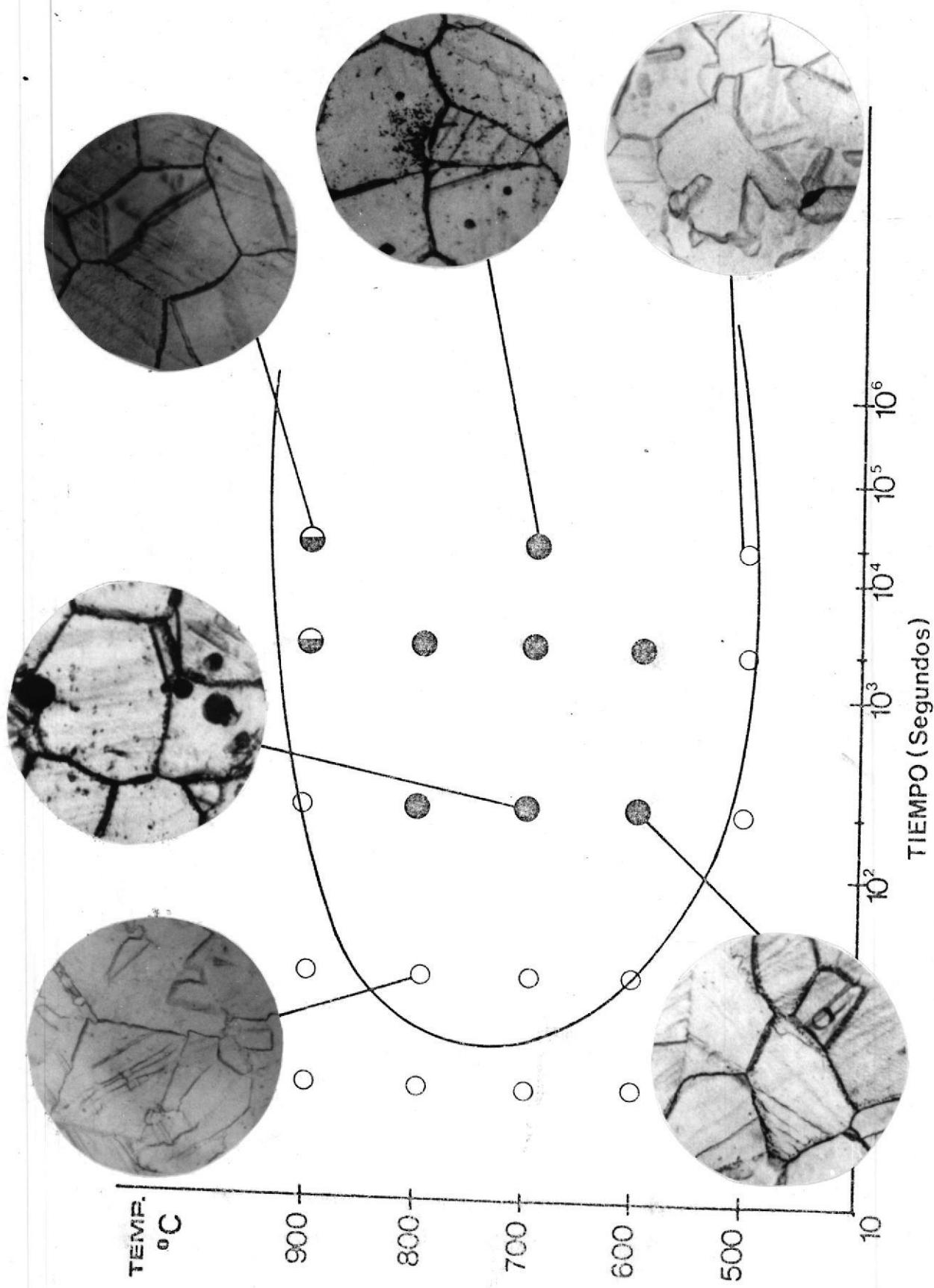


Fig. 37.- Efecto del tiempo y temperatura de sensibilización sobre la microestructura del acero AISI 304.

○ SIN ATAQUE INTERGRANULAR
 ◇ DUDOSA
 ● CON ATAQUE INTERGRANULAR

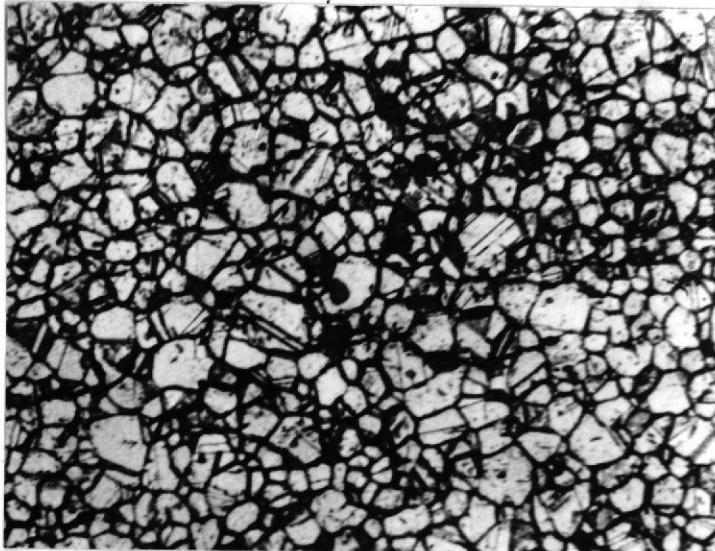
croestructuras dudosas, que si bien no exhiben claramente este tipo de corrosión, tampoco se puede afirmar por simple observación que no lo presentes.

4.2.- EVALUACION DE LOS ENSAYOS DE CORROSION ACCELERADA

Es importante en esta parte analizar las probetas que están corroídas intergranularmente mediante simple observación metalográfica. Se han tomado fotografías con diversas amplificaciones para poder ilustrar mejor los efectos causados por los ensayos de corrosión acelerada. Así pues, las Figs. 38, 39 y 40, muestran respectivamente el efecto del medio corrosivo en probetas sensitizadas severamente a 675°C durante una hora, de los ensayos del ácido sulfúrico-sulfato de cobre, sulfato de amonio-sulfuro de hidrógeno y del ensayo del ácido clorhídrico. En ellas puede observarse como los contornos de los límites de grano aparecen corroídos, mostrando claramente la clásica estructura de "zanja", que indica la presencia de corrosión intergranular. Todas las microestructuras de las Figs. 38, 39 y 40, en sus correspondientes magnificaciones, son muy similares, lo que nos lleva a la conclusión de que el grado de corrosión intergranular es fundamentalmente el mismo, sin importar el medio corrosivo en que fueron expuestas las muestras del acero AISI 304.

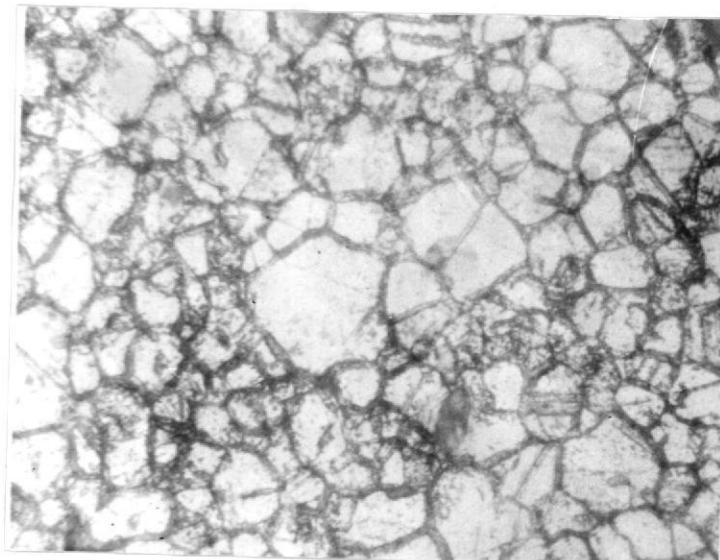
4.3.- ANALISIS DE LOS ENSAYOS DE DOBLADO Y TRACCION

Antes de los ensayos se tomaron pequeñas secciones de las muestras para doblado y tracción con el objeto de ser examinadas y poder determinar si presentaban o no el fenómeno de la corrosión intergra-



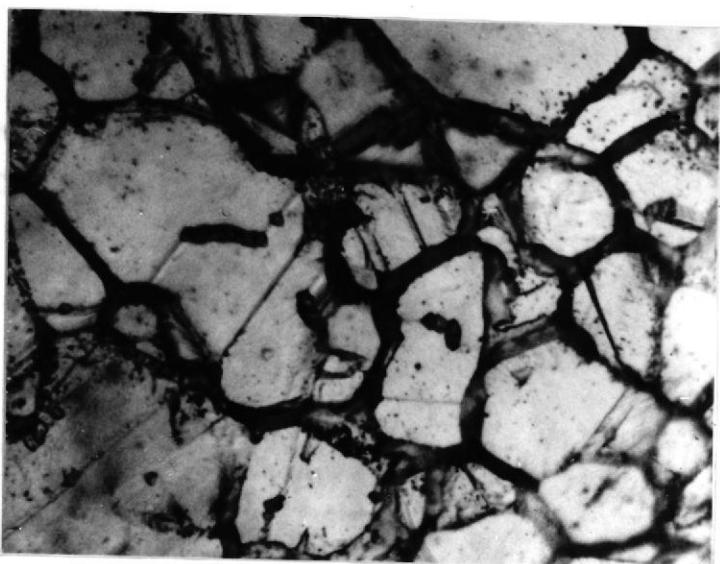
FOTOGRAFIA A

(X 200)



FOTOGRAFIA B

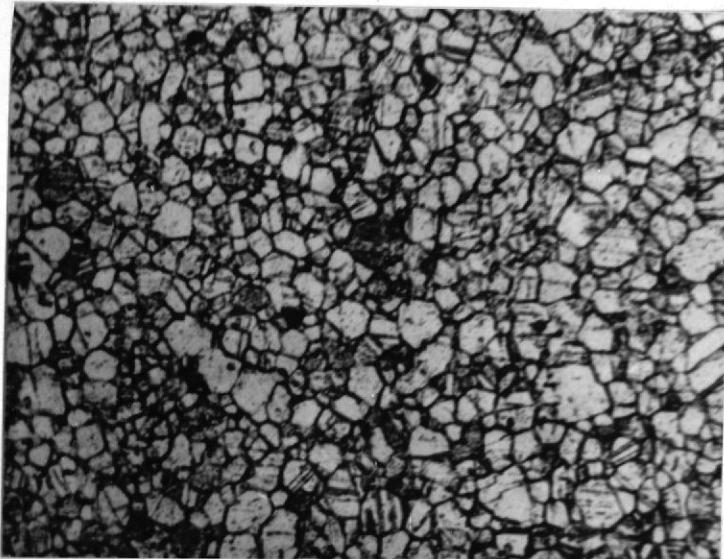
(X 400)



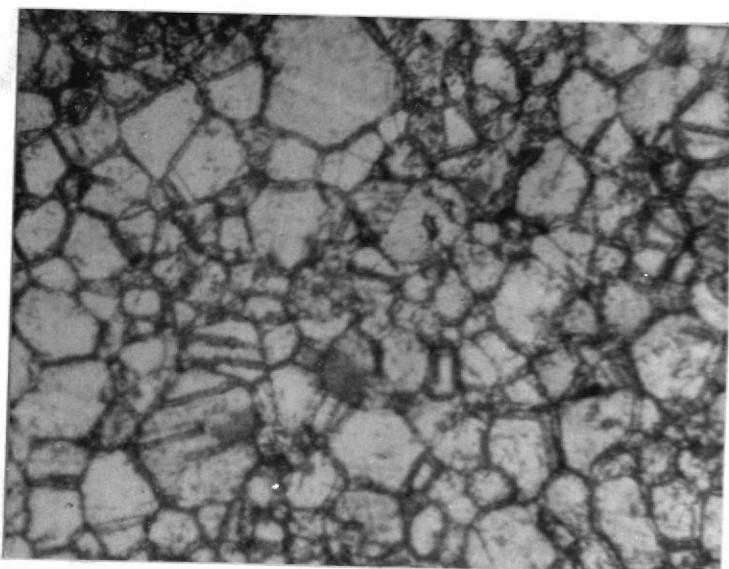
FOTOGRAFIA C

(X 1000)

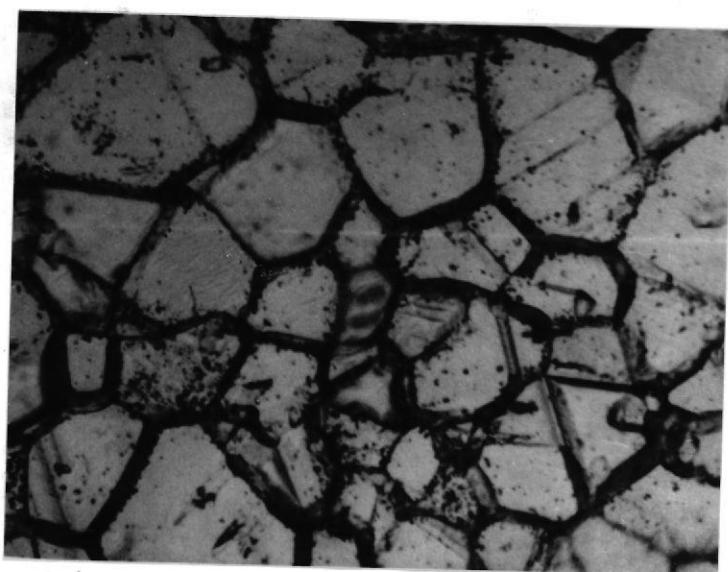
Fig. 38.- CORROSION INTERGRAJULAR EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS TIPO 304, SENSITIZADO 1 HORA A 675°C Y SOMETIDO AL ENSAYO DEL ACIDO SULFURICO-SULFATO DE COBRE.



FOTOGRAFIA A
[X 200]

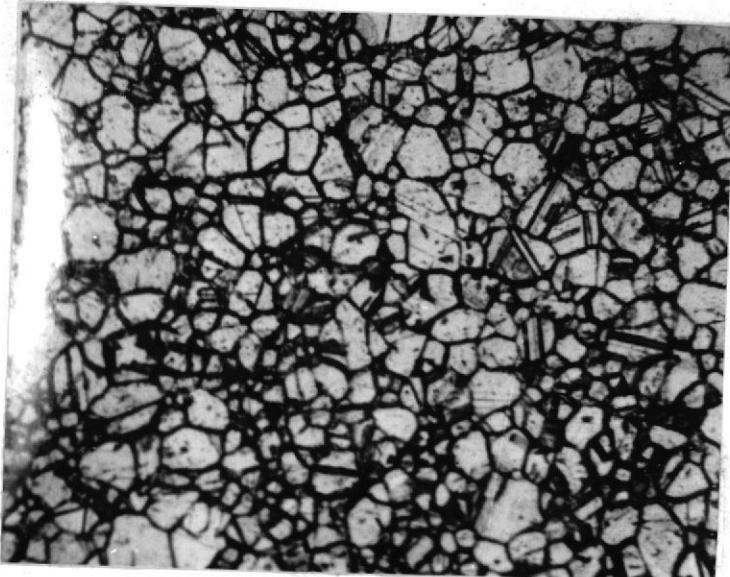


FOTOGRAFIA B
[X 400]



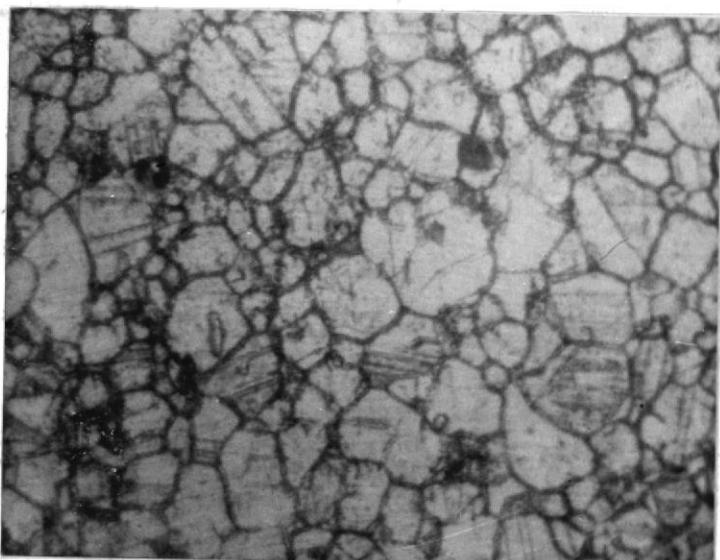
FOTOGRAFIA C
[X 1000]

Fig. 39.- CORROSION INTERGRANULAR EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS TIPO 304, SENSITIZADOS 1 hora A 675°C Y SOMETIDO AL ENSAYO DEL SULFATO DE AMONIO-SULFURO DE HIDROGENO.



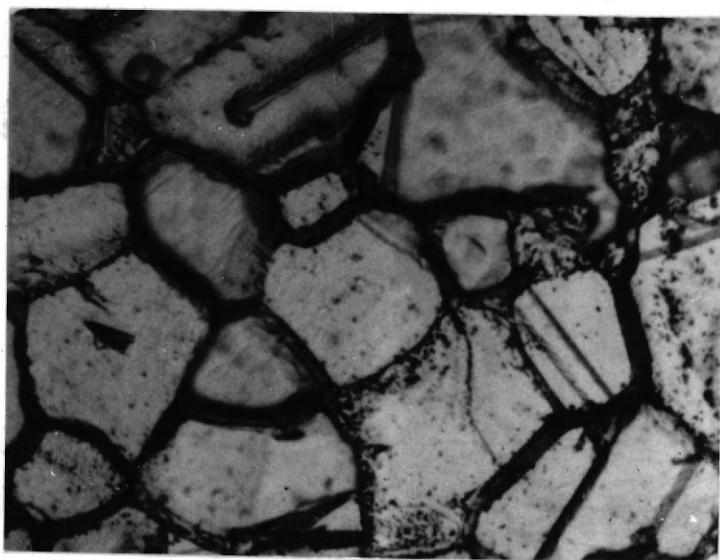
FOTOGRAFIA A

(X 200)



FOTOGRAFIA B

(X 400)



FOTOGRAFIA C

(X 1000)

Fig. 40.- CORROSION INTERGRAJULAR EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS TIPO 304, SENSITIZADOS 1 HORA A 675°C Y SOMETIDO AL ENSAYO DEL ACIDO CLORHIDRICO.

nular. Luego de su observación metalográfica se comprobó categóricamente que las muestras sí presentaban el ataque corrosivo.

Las pruebas de doblado fueron hechas guardando la norma de mantener un radio de doblado igual al espesor de la lámina. Una vez realizado el doblado a 180° , las probetas no presentaron ninguna fisura ni rajadura visibles en la zona de doblado. Con el propósito de obtener resultados más confiables, se realizó sobre la zona de doblado una inspección con tintas penetrantes visibles, sin que se observaran fisuras de ningún tipo.

Las probetas de tracción: normal y expuesta al medio corrosivo (sulfato de amonio-sulfuro de hidrógeno), fueron ensayadas una por una en la máquina de Ensayos Universales INSTRON, notándose similaridad entre las curvas Carga vs Deformación. Hay pequeñas diferencias en el límite elástico, esfuerzo máximo de tracción y esfuerzo de ruptura.

De estos resultados se puede deducir que:

La corrosión intergranular provocada en el ensayo del sulfato de amonio-sulfuro de hidrógeno, es superficial y poco profunda de acuerdo al poco tiempo de exposición como para que se afecten realmente las propiedades mecánicas del material. Las muestras en el ensayo de doblado, a pesar de presentar ataque intergranular, no presentaron ninguna fisura. Estos defectos pueden presentarse al cabo de que la muestra esté expuesta mucho tiempo en el medio corrosivo (mayor a 300 días (13), lo que imposibilitó este estudio por el hecho de tener que realizar esta prueba en tan largo tiempo.

Por la misma razón anterior, las propiedades mecánicas del material en lo que a la prueba de tracción se refiere, no fueron afectadas y las pequeñas variaciones que se obtuvieron son las variaciones normales que hay entre una probeta y otra en muestras obtenidas de una misma plancha del acero inoxidable 304. Este hecho puede ser observado directamente en los gráficos obtenidos de las pruebas de tracción registradas por la máquina Instron. Dichos gráficos (carga vs deformación) se encuentran en el Apéndice II.

En realidad se podría deducir que luego de realizar pruebas de mayor duración, la corrosión haya avanzado lo suficiente para que penetre en los límites de grano y actúe como concentrador de tensiones que reduzcan considerablemente las propiedades mecánicas del material.

4.4.- EVALUACION DEL TRATAMIENTO TERMICO DE CONTROL DE LA SENSITIZACION

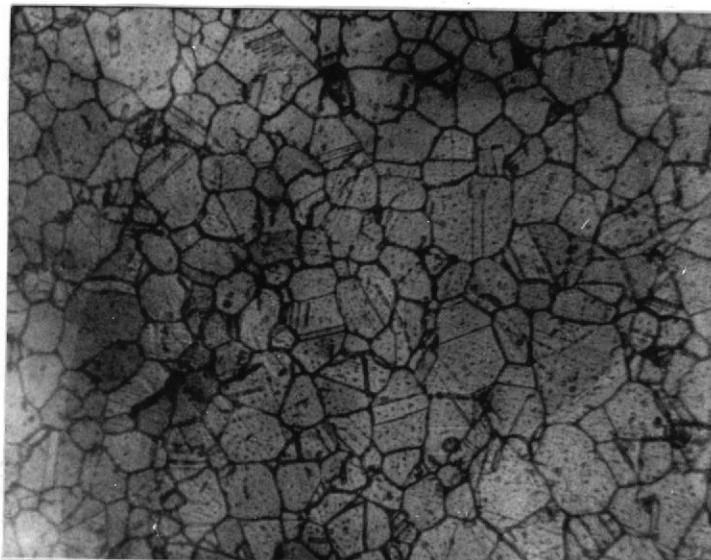
Cumpliéndose con las especificaciones teóricas de colocar la muestra sensitizada en el rango de temperaturas en el cual ocurre la disolución de los carburos de cromo, es decir entre 790 y 1350°C , se procedió a escoger la temperatura de 1850°F (1010°C) para efectuar este tratamiento de estabilizado. La máxima temperatura que se logra en el horno utilizado en este estudio es justamente 1850°F .

El tiempo que se mantuvo la probeta en el horno fue de una hora para dar tiempo a la disolución de los carburos de cromo como lo indica la Carta de la Fig. 19. Luego de esta exposición, la probeta fue rápidamente enfríada en agua, obteniéndose lo siguiente:

Al analizarse la muestra desde el punto de vista metalográfico, se observa que la estructura de la misma es muy similar a la estructura del material normal, es decir, los límites de grano recuperan su estado original volviéndose nuevamente finos y no habiendo vestigios de precipitación de carburos de cromo. La única diferencia es de que los granos de la muestra estabilizada son mucho más grandes que los granos del acero normal, por lo que se concluye que ocurrió una recristalización del material al someterlo a esta temperatura. La Fig. 41 muestra lo anteriormente dicho. Dicha figura presenta 3 microestructuras, todas ellas perteneciente a un acero inoxidable 304. La fotografía A muestra la típica estructura de grano fino y las maclas de trabajado mecánico y recocido del metal normal. La fotografía B muestra la estructura metalográfica del material luego de ser sensitizado severamente por una hora a 675°C y finalmente la fotografía C, del material estabilizado, presenta la ausencia de precipitados de carburos de cromo y la recuperación de las características originales de los límites de grano sin ensanchamiento, pero con un tamaño de grano ASTM medido con el método de Hilliard (Ref. Vol. 8 ASTM) para el acero normal de 8, para el material sensitizado es 8, mientras que para el material estabilizado es 5, manifestándose de esta manera su crecimiento.

FOTOGRAFIA A

NORMAL, TAMAÑO DE GRANO
(ASTM N° 8)

FOTOGRAFIA B

SENSITIZADO A 675°C
DURANTE UNA HORA
(TAMAÑO DE GRANO :
ASTM N° 8)

FOTOGRAFIA C

ESTABILIZADO A 1850°F
DURANTE UNA HORA
(TAMAÑO DE GRANO:
ASTM N° 5)

Fig. 41.- COMPARACION DE MICROESTRUCTURAS EN EL ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO TIPO 304 DESPUES DE DIFERENTES TRATAMIENTOS TERMICOS (X 200)

CAPITULO

V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES5.1.- CONCLUSIONES

- i) El material utilizado en el presente estudio, el acero inoxidable austenítico tipo 304, es altamente sensitizable y propenso a la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano, para el rango de temperaturas comprendido entre 510-790° C. Este fenómeno se presenta con mayor intensidad para la temperatura crítica de 700° C y durante un período de una hora.
- ii) El acero inoxidable 304 se corroe fácilmente en presencia de un medio corrosivo cuando se sensitiza, siendo la corrosión más intensa en presencia de un medio ácido libre de oxígeno como por ejemplo el ácido clorhídrico.
- iii) De los resultados de los ensayos mecánicos realizados en este estudio, se puede concluir que cortos tiempos de exposición en medios corrosivos del acero AISI 304 sensitizado, no produce variaciones sustanciales en la resistencia a la tracción y al doblado.
- iv) El tratamiento térmico de estabilizado, como medio de evitar la corrosión intergranular, disuelve los carburos precipitados y restaura al acero AISI 304 su resistencia a la corrosión.
- v) El acero inoxidable 304, no sensitizado o luego de estabilizado, no se corroe intergranularmente en presencia de un medio corrosivo. Esto no significa que sea inmune a otros tipos de corrosión.

5.2.- RECOMIENDACIONES

- i) Evitar producir o fabricar piezas y estructuras en las cuales el acero deba estar expuesto al rango de sensitización. A sí mismo, evitar este rango en aplicaciones donde se utilicen el acero inoxidable AISI 304, como por ejemplo intercambiadores de calor.
- ii) Cuando el acero inoxidable AISI 304 es sensitizado inevitablemente, como por ejemplo cuando es sometido a procesos de soldadura por arco eléctrico, es necesario que después de este proceso, el material sea sometido a un tratamiento térmico de estabilizado para evitar la posterior corrosión intergranular. Por esta razón, se recomienda además se desarrolle un estudio sobre la soldabilidad de estos aceros, en el cual se investiguen los parámetros adecuados que minimicen el fenómeno de la sensitización, causante de la corrosión intergranular.

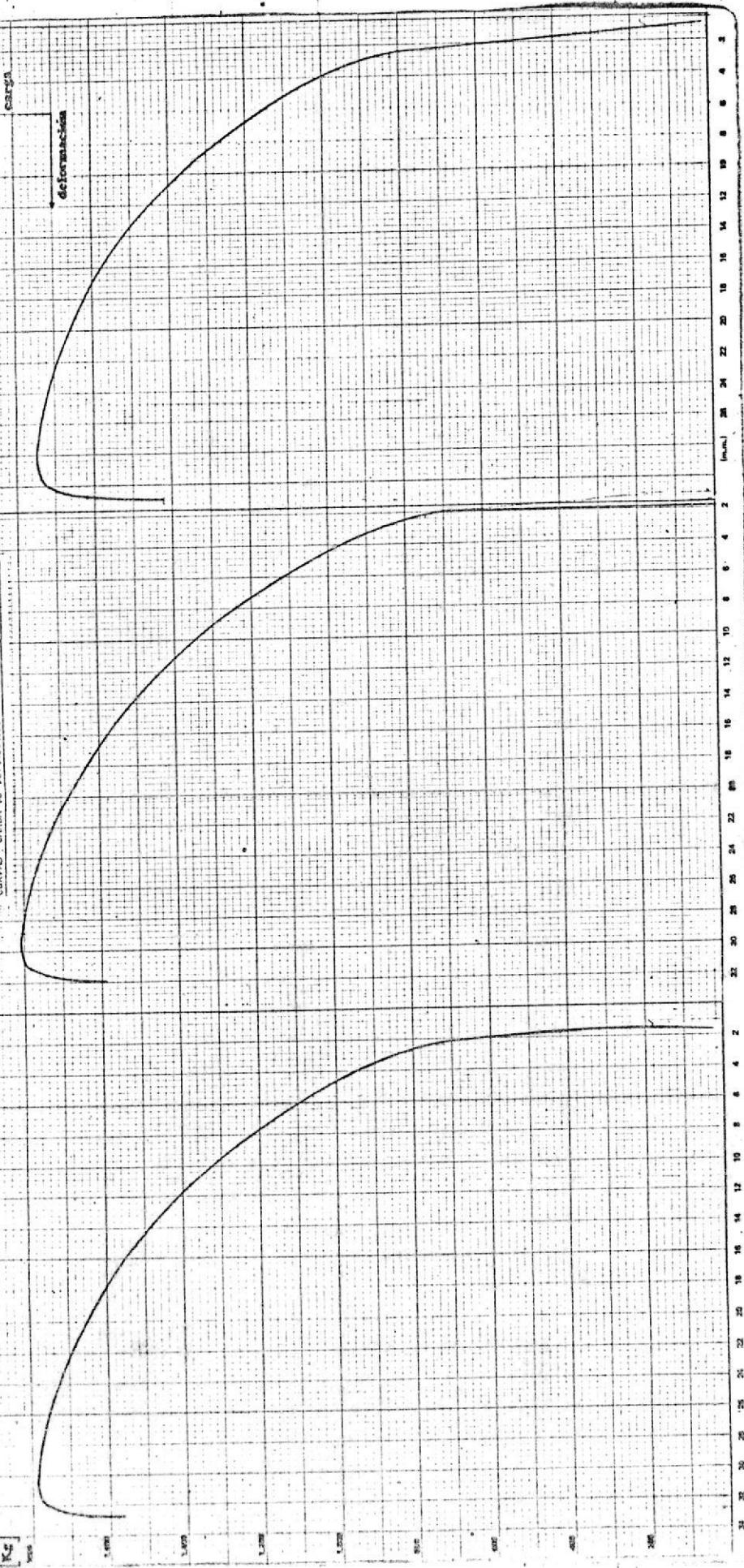
APENDICE IRESUMEN DE LOS RESULTADOS DE SENSITIZACIONACERO AISI 304

- Estructura presentando sensitización
- Estructura no sensitizada
- ① Estructura dudosa

TEMPERAT. (°C)	TIEMPO (SEG)	SIN C.I	CON C.I
900	30	○	
	60	○	
	300	○	
	3600		①
	28800		①
800	30	○	
	60	○	
	300		●
	3600		●
700	30	○	
	60	○	
	300		●
	3600		●
	28800		●
600	30	○	
	60	○	
	300		●
	3600		○
500	300	○	
	3600	○	
	28800	○	

APENDICE II

CURVAS CARGA VS DEFORACION DE LA MACHINA TASTRON



GLOSARIO DE TERMINOS

ACERO.- Aleación de hierro y carbono con cantidades insignificantes de otros elementos.

ACERO INOXIDABLE.- Acero aleado con porcentajes de cromo superiores al 10% con otros elementos en porcentajes menores.

ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS.- Acero inoxidable con alto porcentaje de Níquel que estabiliza la austenita.

ACEROS INOXIDABLE FERRITICOS.- Acero inoxidable con altos porcentaje de cromo y elementos estabilizadores de la ferrita.

ACEROS INOXIDABLES MARTENSITICOS.- Acero inoxidable con un porcentaje de carbono mayor que los austeníticos y ferríticos que permite su templabilidad.

ACTIVO.- Condición de un material de corroerse en un medio ácido.

ACTIVO-PASIVO-TRANSPASIVO.- Condición de un material para corroerse luego de encontrarse en estado pasivo al variar la concentración y la naturaleza del medio corrosivo.

ANODO.- Es el electrodo que proporciona electrones a un circuito externo.

CATODO.- Es el electrodo que recibe electrones de un circuito externo.

CELDA.- Combinación de dos electrodos en un electrolito.

CELDA GALVANICAS.- Una celda que contiene dos metales diferentes en un electrolito.

CORROSION.- Deterioro por la acción química.

CORROSION BAJO ESFUERZOS.- Fisuramiento del material por la presencia simultánea de esfuerzos de tensión y de un medio corrosivo.

CORROSION EN HENDEDURAS..- Ataque químico localizado dentro de fisuras y áreas metálicas cubiertas, expuestas a ambientes corrosivos.

CORROSION GALVANICA..- Corrosión química ocurrida en el ánodo de una celda galvánica.

CORROSION INTERGRANULAR..- Ataque químico en la zona adyacente a los límites de grano debido a la precipitación de carburos de cromo.

CORROSION POR ATAQUE SELECTIVO..- Es la remoción selectiva de uno de los elementos aleantes.

CORROSION POR EROSION..- Ataque químico en un metal producto del movimiento relativo entre la superficie metálica y un fluido corrosivo.

CORROSION POR "PITTING"..- Ataque químico extremadamente localizado que produce huecos en el metal.

CORROSION UNIFORME..- Reacción química que se produce uniformemente en una superficie expuesta a un medio corrosivo.

DESCINCIFICACION..- Remoción selectiva del zinc en los latones
ELECTROLITO..- Sólido que contiene iones.

GRAFITIZACION..- Disociación de carburo a grafito, removiendo el hierro de la aleación.

GRANOS..- Cristales individuales

LIMITE DE GRANO..- Área de separación entre grano y grano.

MILS / AÑO..- (mpy) Unidad de medida de velocidad de corrosión.

OXIDACION..- Reacción química del hierro con el oxígeno a temperaturas elevadas en ausencia de humedad.

PASIVACION..- Condición en la que la corrosión normal es impedida por una película superficial en el electrodo.

PASIVO..- Material sometido a condiciones de pasivación.

REDUCCION..- Pérdida de oxígeno de un compuesto

SENSITIZACION.- Fenómeno de precipitación de carburos de cromo en los límites de grano en aceros inoxidables.

TRANSPASIVO.- Condición de un material de volverse activo luego de ser pasivo aumentando la concentración del medio corrosivo.

"WELD DECAY".- Sensitización producida en una zona adyacente al cordón de soldadura.

REFERENCIAS

1. Galvele, J.R., Corrosión de metales. Comisión Nacional de Energía Atómica Argentina, PIIIA-33. Espol, Guayaquil, 1980
2. Viteri, A., Corrosión y Prevención de la corrosión. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, 1979
3. Van Vlack, Materiales para Ingeniería. México, Editorial Continental, 1967
4. Fontana & Greene, Corrosion Engineering, USA, McGraw Hill, 1967
5. Fabrication of USS Stainless Steels, USA, 1972
6. Avner, S.H., Introducción a la metalurgia física. España, Madrid, 1966
7. Krauss, G. and Marder, A.R., The Morphology of Martensite in Iron alloys. Reprinted from Metallurgical Transaction, 1971.
8. Todt, F., Corrosión y protección, Madrid, Aguilar, 1959
9. Uhlig, H.H., Corrosion and Corrosion control, USA, John Wiley & Sons, Inc., 1971
10. Reed-Hill, R.E., Principios de Metalurgia Física, México, CECSA, 1971.
11. Cottrell A.H., The mechanical properties of matter, New York, John Wiley, 1964
12. Society for Testing and Material, Anual Book of ASTM Standars, part 10, Metals mechanical, fracture and corrosion testing, fatigue, erosion, effect of temperature. USA, 1976
13. Climax-Molibdenum, A guide to corrosion resistance, USA, 1961
14. American Iron and Steel Institute, Stainless Steel and Chemical Industry, USA, New York, 1966
15. Walker W.L., Variation in the evaluation of ASTM A 262, practice E, results (ASTM Subcommittee AD1.14 Round Robin), Canada, Toronto, 1977
16. Metals handbook, Metallography, structures and fase diagrams, ASM, Eighth Edition, 1973