

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA



* 5 3 0 9 5 4 7 1 8 X *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN
DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS CLÁSICOS, DE MUY
BAJO CONTENIDO EN NÍQUEL Y PULVIMETALÚRGICOS.

JOSÉ ERNESTO B. SÁENZ MORE

Directores: Dr. ENRIQUE OTERO HUERTA
Dr. ANGEL PARDO GUTIERREZ DEL CID

MADRID 1994

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN
DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS CLÁSICOS, DE MUY
BAJO CONTENIDO EN NÍQUEL Y PULVIMETALÚRGICOS.**

JOSÉ ERNESTO B. SÁENZ MORE

**Directores: Dr. ENRIQUE OTERO HUERTA
Dr. ANGEL PARDO GUTIERREZ DEL CID**

A mis padres: Baltazar y Anabelle

A mi compañera Gabriela

*"...la sabiduría individualmente acumulada,
no alcanzará nunca a compararse
al trabajo socialmente compartido!"*

Ernesto More

AGRADECIMIENTOS

Para que esta memoria finalice, fué necesario la participación de un gran número de personas con las que compartí estos años de experimentación y gracias a ellas es que puedo estar escribiendo estas líneas. Por lo que quiero agradecer a:

- A Enrique Otero y Angel Pardo, mis directores de Tesis, por su apoyo, consejo, orientación y revisión crítica de esta memoria.
- A Victoria Utrilla, Javier Bermejo y Marisa Casado, compañeros con quienes compartí parte del trabajo expuesto en esta memoria, sin ellos hubiera sido muy difícil finalizarla.
- A la Pontificia Universidad Católica del Perú, a Fritz Raüchle y a Peter Tietböehl, representantes de la GTZ y de la embajada alemana, respectivamente, quienes me ayudaron a conseguir la beca concedida por el DAAD, que me permitió venir a España.
- A la Agencia Española de Cooperación, gracias a ella pude finalizar mis estudios de doctorado.
- A Jaime Botella y a ACERINOX, a Kristin Sverdrup y a Höganäs Ibérica, por habernos suministrado los materiales utilizados; además va mi agradecimiento al Grupo de Pulvimetalurgia de la Escuela de Ingenieros de Minas de la Universidad Politécnica de Madrid, por haberme permitido elaborar los materiales pulvimetalúrgicos.
- A Eloy Carrillo y a Manuel Laguna, por su apoyo necesario para culminar partes importantes de esta memoria.
- A María Teresa Dorado, del CENIM, por el análisis de las disoluciones de ensayo
- A Mariano, Maria Angeles, Ricardo, Adela, Paloma, bibliotecarios del CENIM y de la UCM-Químicas, gracias a ellos pude acceder a la bibliografía que sustenta esta memoria.
- A Pilar Hierro y Alfredo, por su apoyo en la utilización del microscopio electrónico de barrido.
- A José María Gómez de Salazar, por todos los medios que voluntariamente , puso a nuestro alcance.
- A la Susy, Carlitos, Juanito, Miguelito, Paco, Elmer, a los José Luis (los tres), al Castellano y al Califa, Edu, Consu, Jesús, Lola, Amparo, Concha, Tony, Lucas, Cruti, Isa, y a muchos/as mas, que, entre otras cosas, supieron comprenderme, ayudarme, aconsejarme, escucharme y darme confianza, todo muy necesario para el día a día. A todos muchas, muchas, gracias.

El trabajo experimental expuesto en esta memoria, se realizó en el Departamento de Ciencia de los Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

INDICE

RESUMEN

1. INTRODUCCIÓN 1

1.1. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS CLÁSICOS 4

1.1.1. Origen de los aceros inoxidable austeníticos clásicos 5

1.1.2. Aceros inoxidable austeníticos. Aspectos generales. 7

 a) Aceros austeníticos al Cr-Ni. 13

 b) Aceros austeníticos al Cr-Mn-Ni 15

1.1.3. Preparación de aceros inoxidable austeníticos clásicos. 15

 a) Aceros moldeados o fundidos. 15

 b) Aceros laminados. 17

1.1.4. Elementos aleantes de los aceros inoxidable austeníticos clásicos. 18

1.2. APLICACIONES TÍPICAS DE LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS CLÁSICOS 29

 a) Aplicaciones en la industria química. 30

 b) Aplicaciones en la industria nuclear. 30

 c) Aplicaciones en la industria alimentaria. 31

 d) Aplicaciones en los transportes. 32

 e) Aplicaciones en la industria de la construcción. 32

 f) Aplicaciones en accesorios domésticos y electrodomésticos. 32

1.3. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS DE MUY BAJO CONTENIDO EN NÍQUEL (INFERIOR AL 2% EN PESO) 33

1.3.1. Influencia del manganeso. 37

1.4. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS PREPARADOS POR VÍA PULVIMETALÚRGICA (P/M).	40
1.4.1. Origen de los aceros inoxidable austeníticos pulvimetalúrgicos.	41
1.4.2. Principales polvos de acero inoxidable en el mercado.	42
1.4.3. Fabricación de polvos de acero inoxidable.	44
a) Fabricación por atomización.	44
1.4.4. Propiedades de los polvos de acero inoxidable.	47
1.4.5. Procesado de los polvos de acero inoxidable.	49
1.4.5.1. Lubricación.	49
1.4.5.2. Compactación.	50
1.4.5.3. Presinterización.	56
1.4.5.4. Sinterización.	57
a) Atmósfera de sinterización.	61
b) Proceso de sinterización.	66
c) Velocidad de enfriamiento.	68
d) Características microestructurales.	68
1.4.6. Métodos no convencionales de procesado de polvos de acero inoxidable . . .	68
1.4.7. Operaciones secundarias	71
1.4.8. Resistencia mecánica.	74
1.4.9. Resistencia a la corrosión.	75
a) Contaminación por hierro.	78
b) Influencia de la presinterización.	79
c) Influencia de la sinterización.	79
d) Influencia de la densidad del producto sinterizado.	83
e) Influencia de los elementos de aleación.	86
f) Influencia de procesados mecánicos alternativos.	90
1.4.10. Aplicación y selección de aceros inoxidable pulvimetalúrgicos.	92
a) Selección de aceros inoxidable pulvimetalúrgicos.	93

1.5. FENÓMENOS DE CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.	95
1.5.1. Corrosión generalizada.	95
1.5.2. Corrosión en resquicios.	95
1.5.3. Corrosión intergranular.	96
1.6. FENÓMENO DE SENSIBILIZACIÓN A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR EN LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.	97
1.6.1. Límites de grano.	97
1.6.2. Sensibilización a la corrosión intergranular.	97
1.6.3. Teorías propuestas para el mecanismo de la corrosión intergranular.	98
a) Mecanismos dependientes de la composición.	99
b) Mecanismos dependientes de la existencia de compuestos inter- metálicos precipitados en límite de grano.	102
1.6.4. Factores que influyen en la corrosión intergranular.	104
a) Influencia de la concentración de carbono.	104
b) Influencia de la concentración de nitrógeno.	107
c) Influencia del tamaño de grano.	108
d) Influencia de la deformación en frío.	108
e) Influencia del temple.	110
1.6.5. Formas de evaluar la corrosión intergranular.	111
1.6.6. Posibilidad de evitar el fenómeno de corrosión intergranular.	117
2. OBJETIVOS	120
3. PARTE EXPERIMENTAL	123
3.1. MATERIALES OBJETO DE ESTUDIO	124
3.1.1. Aceros inoxidable austeníticos clásicos.	124

3.1.2. Aceros inoxidables austeníticos de muy bajo contenido en níquel.	126
3.1.3. Aceros inoxidables austeníticos obtenidos por vía pulvimetalúrgica.	129
a) Material de partida	129
b) Procedimiento de compactación	129
c) Procedimiento de sinterización	131
3.2. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS.	132
3.2.1. Preparación de las muestras para el ensayo Huey (ASTM A262-práctica C)	133
3.2.2. Preparación de las muestras para el ensayo modificado de Strauss (ASTM A 262-práctica E).	133
3.2.3. Preparación de las muestras para el ensayo electroquímico y gravimétrico .	134
3.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE SENSIBILIZACIÓN APLICADOS.	135
3.4. PROCEDIMIENTOS NORMALIZADOS APLICADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA SENSIBILIZACIÓN A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR	138
3.4.1. Ensayo Huey	138
3.4.2. Ensayo Strauss modificado	141
3.5. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA MEDIDA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	144
3.5.1. Justificación de los métodos electroquímicos seleccionados.	147
3.5.2. Descripción de los ensayos realizados.	147
a) Determinación de las curvas de polarización.	147
b) Determinación de las pendientes de Tafel.	148
c) Determinación de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , por el método de intersección.	150

d)	Determinación de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , por el método de resistencia de polarización, R_p	150
e)	Determinación de la velocidad de corrosión, V_{corr}	152
f)	Comprobación de los métodos electroquímicos.	153
3.6.	ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES	153
3.6.1.	Preparación de las muestras	154
3.6.2.	Equipo utilizado	155
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	157
4.1.	ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR DE UN ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO DE MUY BAJO CONTENIDO EN NÍQUEL, RESPECTO A UN AISI 304.	158
4.1.1.	Estudio microestructural de las aleaciones.	158
4.1.2.	Estudio del comportamiento de las aleaciones frente al ensayo Huey.	159
4.1.2.1.	Acero de referencia AISI 304.	160
a)	Influencia de la temperatura de tratamiento térmico.	174
b)	Influencia del tiempo de tratamiento térmico.	178
4.1.2.2.	Acero de muy bajo contenido en níquel.	184
a)	Influencia de la temperatura de tratamiento térmico.	193
b)	Influencia del tiempo de tratamiento térmico.	198
4.1.3.	Estudio del comportamiento de las aleaciones frente al ensayo Strauss modificado.	202
4.1.3.1.	Acero de referencia AISI 304.	203
a)	Influencia de la temperatura de tratamiento térmico.	204
b)	Influencia del tiempo de tratamiento térmico.	214

4.1.3.2.	Acero de muy bajo contenido en níquel	220
a)	Influencia de la temperatura de tratamiento térmico.	220
b)	Influencia del tiempo de tratamiento térmico.	228
4.1.4.	Estudio del comportamiento de las aleaciones objeto de estudio en los medios de ensayo y su relación con las características microestructurales. Comparación entre los resultados obtenidos en el ensayo Huey y el Strauss modificado.	235
a)	Acero de referencia AISI 304.	235
b)	Acero de muy bajo contenido en níquel.	245
4.1.5.	Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilización propuesto para el acero de muy bajo contenido en níquel según el ensayo Huey.	252
4.1.6.	Comparación de los resultados obtenidos para los diferentes materiales estudiados. Conclusiones parciales.	256
4.2.	ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN EN ÁCIDO NÍTRICO DE LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS AISI 304L Y AISI 316L PREPARADOS POR VÍA PULVIMETALÚRGICA, RESPECTO A LOS AISI 304L Y AISI 316L PREPARADOS POR FUNDICIÓN.	263
4.2.1.	Estudio microestructural de las aleaciones.	263
a)	Aceros inoxidable obtenidos por fundición.	263
b)	Aceros inoxidable obtenidos por pulvimetalurgia.	265
4.2.2.	Estudio del comportamiento de los distintos materiales frente al ensayo Huey	271
a)	Aceros inoxidable obtenidos por fundición.	271
b)	Aceros inoxidable obtenidos por pulvimetalurgia.	279
4.2.3.	Estudio del comportamiento de los distintos materiales frente al ensayo Huey modificado.	279
4.2.3.1.	Influencia del tiempo de exposición en ácido nítrico al 65% en ebullición.	280

4.2.3.2.	Influencia de la concentración de HNO ₃ en ebullición para un tiempo de exposición de 48 h.	285
	a) Aceros inoxidable en estado de solubilización.	285
	b) Aceros inoxidable con tratamiento térmico de sensibilización.	295
4.2.3.3.	Influencia del tratamiento térmico de sensibilización en la velocidad de corrosión, V _{corr}	306
4.2.3.4.	Relación entre la microestructura y el comportamiento de los materiales estudiados.	314
4.2.3.5.	Mecanismo propuesto para la corrosión en ácido nítrico para los aceros inoxidable austeníticos obtenidos por pulvimetalurgia.	323
	a) Consideraciones previas	323
	b) Mecanismo propuesto	326
4.2.3.6.	Estudio del comportamiento de los distintos materiales a la corrosión en ácido nítrico a temperatura ambiente (298 K) mediante métodos electroquímicos.	332
	a) Aceros inoxidable obtenidos por fundición.	333
	b) Aceros inoxidable obtenidos por pulvimetalurgia.	341
	c) Comparación de los resultados entre los materiales objeto de estudio	349
5.	CONCLUSIONES	359
6.	PROBLEMÁTICA PENDIENTE	366
7.	BIBLIOGRAFÍA	369

RESUMEN

En la presente memoria, se aborda el estudio de la resistencia a la corrosión en distintos medios, de aceros inoxidable austeníticos a los que se le ha variado o la composición o el proceso de obtención, respecto a los aceros clásicos obtenidos por colada y laminación. El comportamiento de estos nuevos materiales se hace de forma comparativa respecto a los clásicos, cuyas composiciones o procedimientos de obtención se pretende sustituir o modificar, con el objetivo de obtener materiales útiles en nuevos campos de aplicación y de menor costo.

El estudio se divide en dos partes, cuyos objetivos se resumen de forma breve de acuerdo a si ha modificado la composición o el procedimiento de obtención, respecto al material clásico:

1ª parte: *"modificación de la composición"*, buscando reducir el contenido en níquel en un acero AISI 304 clásico, hasta niveles muy bajos (menores al 2%), debido a que el níquel es un material estratégico, caro y de precio fluctuante; para ello se utilizó un acero diseñado por la compañía española ACERINOX S.A.. El estudio comparativo se hace desde el punto de vista del comportamiento frente a la corrosión intergranular, evaluándolo mediante los ensayos normalizados Huey y Strauss modificado (norma ASTM A262, prácticas C y E, respectivamente). Los materiales que se utilizaron se obtuvieron mediante procedimientos de colada y laminación.

2ª parte: *"cambio en el proceso de fabricación"*, para lo cual se obtienen aceros inoxidable austeníticos AISI 304L y AISI 316L mediante metalurgia de polvos, que se comparan con los obtenidos por los métodos clásicos de fundición. El estudio se hace utilizando como electrólito de trabajo, ácido nítrico. Los materiales de partida utilizados tanto polvos como material fundido, tienen composiciones muy próximas. El estudio pretendió, en un principio, analizar el comportamiento de estos materiales frente a la corrosión intergranular utilizando un ensayo normalizado (ensayo Huey). Debido al diferente mecanismo de ataque que se presenta en los materiales estudiados, lo que constituye una de las aportaciones originales de la presente memoria, no fue posible mantener las condiciones de ensayo propuestas por la norma, por lo que se estudia la influencia, tiempo y concentración de ácido nítrico, en el comportamiento a la corrosión de los mencionados materiales, tanto en el estado de solubilización como tratado térmicamente.

Relación de abreviaturas

B	:	Constante de Stern-Geary
Corr.	:	Corrosión
E_{corr}	:	Potencial de corrosión (mV)
EPR	:	Reactivación electroquímica potenciocinética
Fig.	:	Figura
i_{corr}	:	Densidad de corriente de corrosión
mV SCE	:	Milivoltios medidos respecto al electrodo de calomelano saturado
Rp	:	Resistencia de polarización
SCE	:	Electrodo de calomelano saturado
SRET	:	Técnica referencial de barrido electroquímico
temp.	:	Temperatura
V_{corr}	:	Velocidad de corrosión
$V_{\text{corr X}}$:	Velocidad de corrosión del material X
V_{sen}	:	Velocidad límite de sensibilización

Relación de tablas:

Tabla I:	Principales características de algunos aceros inoxidable austeníticos al Fe-Cr-Mn (serie 200) y Fe-Cr-Ni (serie 300).
Tabla II:	Distintos porcentajes asignados para la determinación del cromo y del níquel equivalente (Cr_{eq} y Ni_{eq} , respectivamente).
Tabla III:	Precios relativos aproximados por unidad de peso de metal o aleación.
Tabla IV:	Principales características de diferentes polvos de acero inoxidable obtenidos por atomizado en agua, disponibles en el mercado mundial.
Tabla V:	Análisis de tamizado típico para polvos de acero inoxidable.
Tabla VI:	Fenómenos que pueden tener lugar en el sinterizado de aceros inoxidables.
Tabla VII:	Influencia de la atmósfera de sinterizado en la absorción de nitrógeno en un acero AISI 316L sinterizado a 1 473 K durante 30 min.
Tabla VIII:	Efecto de los elementos aleantes premezclados en las propiedades del acero AISI 304L. Proceso de preparación: lubricante 1% de estearato de cinc, presión uniaxial 925 MPa, sinterizado en atmósfera de 75% H_2 + 25% N_2 a 1 453 K/45 min, siendo la solución de ensayo 5% NaCl a 298 K.
Tabla IX:	Origen, efecto y posibles soluciones a la contaminación por hierro, nitrógeno, oxígeno y carbono, de aceros inoxidables obtenidos por pulvimetalurgia
Tabla X:	Principales características de distintos ensayos de corrosión intergranular en aceros inoxidables austeníticos.
Tabla XI:	Composición química de los aceros inoxidables austeníticos objeto de estudio.
Tabla XII:	Propiedades físicas de los aceros inoxidables austeníticos AISI 304 y Bajo en níquel.
Tabla XIII:	Características mecánicas de los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y Bajo en níquel.
Tabla XIV:	Principales propiedades de los polvos de los aceros inoxidables austeníticos AISI 304L y AISI 316L.
Tabla XV:	Densidad en verde obtenida para los compactos de acero inoxidable austeníticos AISI 304L (presión de compactación 700 MPa).
Tabla XVI:	Densidad en verde obtenida para los compactos de acero inoxidable austeníticos AISI 316L (presión de compactación 700 MPa).
Tabla XVII:	Densidades obtenidas para el acero inoxidable AISI 304L P/M.
Tabla XVIII:	Densidades obtenidas para el acero inoxidable AISI 316L P/M.
Tabla XIX:	Tabla indicativa de los diferentes ensayos realizados a las muestras objeto de estudio.
Tabla XX:	Tratamientos térmicos de sensibilización realizados a las muestras en estudio.
Tabla XXI:	Resultados del ensayo Huey para el acero AISI 304.
Tabla XXII:	Resultados del ensayo Huey para el acero Bajo en Níquel.
Tabla XXIII:	Resultados del ensayo Strauss modificado para el acero AISI 304.
Tabla XXIV:	Resultados del ensayo Strauss modificado para el acero bajo en Níquel.
Tabla XXV:	Composición química de dos aceros inoxidables austeníticos AISI 304L y AISI 316L, obtenidos por colada y laminación, usados como referenciales para los aceros obtenidos por fundición.
Tabla XXVI:	Tabla comparativa entre las velocidades de corrosión obtenidas en el ensayo Huey, para materiales fundidos y laminados, en estado de solubilización y con posterior tratamiento térmico.
Tabla XXVII:	Resultados de los ensayos modificados Huey, para los aceros AISI 304L y AISI 316L, obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M).
Tabla XXVIII:	Elementos presentes en los electrólitos después de realizarse los ensayos electroquímicos.
Tabla XXIX:	Intervalos de variación de la resistencia de polarización R_p , y de la constante de Stern-Geary B, para los aceros inoxidables fundidos AISI 304L y AISI 316L.
Tabla XXX:	Leyes cinéticas de velocidad de corrosión obtenidas, para los aceros inoxidables fundidos AISI 304L y AISI 316L, a partir de las figuras 192 y 193, para distintas concentraciones de HNO_3 a 298 K.
Tabla XXXI:	Intervalos de variación de la resistencia de polarización R_p , y de la constante B de Stern-Geary, para los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos AISI 304L y AISI 316L.
Tabla XXXII:	Leyes cinéticas de velocidad de corrosión obtenidas, para los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos AISI 304L y AISI 316L, a partir de las figuras 196 y 197, para distintas concentraciones de HNO_3 a 298 K.
Tabla XXXIII:	Comparación entre las V_{corr} obtenidas por ensayos gravimétricos y electroquímicos, siendo la temperatura y tiempo de ensayo 298 K y 360 h (15 días), respectivamente.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Los nuevos conceptos e ideas que dominan al mundo se encuentran, al finalizar este siglo, en constante cambio, ocupando la economía de mercado un lugar privilegiado. Todo cambio, mejora, innovación, creación, debe de tener una buena justificación económica que compense el tiempo y los recursos invertidos en el mismo.

Los mercados comunes, la caída de las barreras proteccionistas, la fuerte competencia a todos los niveles, afectan directamente al sector industrial, al que se le va exigiendo de forma creciente la optimización de procedimientos tanto en la obtención como en la fabricación de productos. El sector industrial sigue siendo la base de la economía de los estados.

Los mencionados aspectos influyen en la ciencia de los materiales, la cual se encarga de suministrar nuevos materiales y nuevos métodos de conformado que puedan cubrir las cada vez más exigentes demandas del sector industrial. De esta manera en los países mas avanzados, Japón y Estados Unidos, así como en los países agrupados en la Comunidad Europea, se están efectuando grandes inversiones en programas de Investigación y Desarrollo (I + D) en nuevos materiales, así como se esta promoviendo la creación de nuevos Centros de Investigación dedicados exclusivamente a la obtención y perfeccionamiento de materiales avanzados [1]. La sustitución de materiales o de procesos de conformado por otros alternativos, lleva consigo el estudio comparativo y minucioso del nuevo material o proceso respecto al del que se pretende reemplazar.

En general, el fenómeno de corrosión es uno de los aspectos que mayores problemas causa en la industria. Se estima que cada año alrededor de un 10-20% de la producción mundial de metal se pierde a causa de este fenómeno. El fenómeno de corrosión está asociado a la reacción de un material con el medio que le rodea produciendo el deterioro de sus propiedades metálicas [2], siendo necesario sustituir, proteger o reparar el material afectado, lo que genera por este motivo pérdidas económicas. Las pérdidas económicas relacionadas con el deterioro de los materiales, suelen clasificarse en directas e indirectas. Las primeras están motivadas no sólo por la rotura y sustitución completa de un equipo, sino por los

mayores costos debidos a las medidas de protección, aplicación de recubrimientos, etc. Las pérdidas indirectas son, entre otras, las debidas a la falta de producción por el paro temporal de una instalación, a la fuga de un líquido de un depósito, etc. Por tanto el desarrollo industrial y tecnológico van de la mano en el perfeccionamiento de nuevas aleaciones, dotadas de propiedades específicas de resistencia a la corrosión; entre estas aleaciones destacan los aceros inoxidable, material característico de este siglo.

Con el descubrimiento y perfeccionamiento de los aceros inoxidable se buscó eliminar o disminuir los problemas de corrosión que se presentaban en los distintos medios, lo que se consiguió en muchos aspectos, pero surgieron nuevos problemas relacionados con procesos industriales que demandan un estudio continuo de los mismos. En el campo de los nuevos aceros inoxidable la tendencia es a incrementar los elementos de aleación, lo que conduce a la obtención de aceros con mejores propiedades pero de mayor costo, como en el caso de los aceros inoxidable duplex, superduplex, etc, que pueden resultar atractivos si las exigencias de los medios lo justifican.

Otro factor de interés es el valor estratégico y la estabilidad de los precios del níquel y del cromo, aleantes mayoritarios usados en la preparación de los aceros inoxidable, es por ello que se buscan elementos aleantes que reduzcan o eliminen el contenido de cromo y níquel. La búsqueda de aceros inoxidable sin cromo se inició en el año de 1960 [3]; el principio se basa en reemplazar el cromo por el aluminio, debido a la similitud que presenta éste en formar una capa protectora de Al_2O_3 , resistente a la corrosión, en lugar del Cr_2O_3 . Para lo cual se trabaja con contenidos de 8-10% (porcentajes en peso)⁽¹⁾ de aluminio, 20-35% de manganeso y con un porcentaje de carbono del 1%, siendo composiciones comunes las de 30% Mn-8% Al-1% C, añadiéndose 1% Si para mejorar la resistencia a la oxidación. La búsqueda de aceros inoxidable con bajos contenidos en níquel se inició alrededor de los años treinta y su desarrollo ha ido de la mano de acontecimientos bélicos, como la Segunda Guerra Mundial (realizándose trabajos en Alemania y Francia) o la guerra de Corea (realizándose trabajos en Estados Unidos), o a coyunturas relacionadas con una oferta de níquel

⁽¹⁾ A partir de este momento el porcentaje indicado a continuación de un elemento será porcentaje en peso, y el indicado a continuación de un gas será porcentaje en volumen.

temporalmente reducida, el principio se basa en reemplazar el níquel por elementos austenitizantes como manganeso, nitrógeno, cobre, carbono y cobalto.

Las primeras y principales aplicaciones de los aceros inoxidable se dieron en medios que contenían ácido nítrico, por lo que es común observar su aplicación en plantas de producción de este ácido, así como fábricas que incluyan dentro de su proceso el trabajar con este medio, caso de las fábricas de fertilizantes, u otro tipo de plantas que lo utilicen como líquido de limpieza. Por lo que uno de los electrolitos en los que se evalúa el comportamiento frente a la corrosión en los aceros inoxidable es el ácido nítrico.

Como primer aspecto de este trabajo de investigación se estudia el comportamiento de una nueva aleación de acero inoxidable austenítico, en la cual se busca disminuir el costo del material en sí, reduciendo el contenido en níquel que como se mencionó es un elemento clásico en la composición de estos aceros, además de ser clasificado de estratégico, cuyo precio es elevado y fluctuante de acuerdo a los distintos conflictos políticos entre países y posiblemente en un futuro cercano por las exigencias de los mercados comunes emergentes. La reducción del contenido en níquel es compensado fundamentalmente por la adición de manganeso, elemento de menor costo y con mayores facilidades de encontrarlo en el mercado. Como segundo aspecto, se estudiará no modificar la composición de una aleación, sino mas bien estudiar el comportamiento de materiales obtenidos por métodos alternativos a los clásicos de fundición, para lo cual se trabaja con productos obtenidos por pulvimetalurgia, buscando evaluar y justificar el comportamiento de ambos materiales en distintos medios agresivos. Ambos estudios se harán desde el punto de vista del comportamiento comparativo frente al fenómeno de corrosión intergranular en ácido nítrico.

1.1. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS CLÁSICOS

Se denominan aceros inoxidable austeníticos clásicos a los obtenidos por los métodos tradicionales de colada y laminación.

1.1.1. Origen de los aceros inoxidable austeníticos clásicos

En la historia de la obtención de nuevos materiales, los aceros inoxidable vienen a ser uno de los símbolos mas importantes del siglo XX, pudiéndose encontrar su aplicación en casi todas las industrias.

El origen de los aceros inoxidable se encuentra totalmente relacionado con el descubrimiento del cromo en 1797 por el alemán M.H. Klaproth y el francés Louis-Nicoles Vauquelin, al analizar un mineral rojo brillante (crocoite) encontrado en los Montes Urales. Dicho mineral contenía un 64% de plomo y otros minerales, entre ellos el cromo (nombre dado por Vauquelin). En 1798, el cromo Cr también se encontró en una muestra de hierro traída de los Montes Urales, por el alemán Lowitz, en la forma de cromita $FeCr_2O_4$, la que en la actualidad viene a ser la única fuente comercial de Cr [4].

Es de notar que el níquel, otro de los elementos aleantes mayoritarios que se encuentran en los aceros inoxidable austeníticos, fue descubierto por el sueco Cronsted en 1751.

En 1821, el francés Pierre Berthier, fue el primero que investigó las aleaciones de Fe + Cr, encontrando que era resistentes, aún, al agua regia. Otros investigadores observaron la resistencia de esta aleación a la corrosión en agua (Mallet, 1838), a la corrosión en ácidos concentrados (Freymy, 1875), además se observó el efecto adverso del carbono C (se trabajaba con porcentajes del 1%).

En 1912, el inglés Brearly, dió el nombre de aceros inoxidable a las aleaciones ferríticas Fe - 12,8Cr, que las descubrió tratando de prevenir la erosión y el desgaste de cañones de rifle. En la misma época, en Alemania, al trabajar con aleaciones de Fe - Cr - Ni, el metalurgista Pasel de la empresa Krupp inscribe dos patentes el 17 de octubre y el 20 de diciembre de 1912, en las que se habla de aceros inoxidable austeníticos de 18% Cr - 8% Ni [5]. En 1914, en los Estados Unidos, se pone a punto la producción de un acero inoxidable ferrítico a cargo del investigador Dantsizen. En 1917, Edward Maurer, al trabajar con una aleación de Fe - Cr - 8% Ni, elaborada por Benno Strauss,

observó que no se corroía al estar expuesta a gases de ácidos en el laboratorio, observando además que con un tratamiento de solubilización y temple en agua se solubilizaban los carburos existentes haciendo más dúctil al material (B. Strauss era el jefe de la Sección Física de los laboratorios de F.A. Krupp en Essen, Alemania). Las patentes fueron rápidamente elaboradas en Alemania y en otros lugares del mundo iniciándose su comercialización.

En 1914, se producían aceros del tipo 20% Cr-7% Ni-0,25% C, para la Badische Anilin und Sodafabrik BASF y para las fábricas de amoníaco de Fritz Haber, de los cuales se dijo que era el material preciso en el momento necesario.

Entre 1925 y 1935, se pusieron a punto muchas técnicas para su obtención, encontrando gran acogida en la industria debido a la combinación de buenas propiedades mecánicas con una elevada resistencia a la corrosión.

El concepto de los aceros inoxidable fue cambiando con el tiempo y el conocimiento de los mismos, por lo que actualmente se denominan aceros inoxidable a las aleaciones base hierro que contienen cromo en una proporción mínima del 10,5% [6]. Con el aumento del contenido de este elemento y la presencia o ausencia de entre diez a quince de otros elementos, los aceros inoxidable pueden proporcionar una extraordinaria resistencia a distintos medios agresivos. La combinación de estos elementos da origen a las cinco grandes familias de aceros inoxidable: austeníticos, ferríticos, austeno-ferríticos (duplex), martensíticos y endurecibles por precipitación.

Las características de buena resistencia a la corrosión se debe a la propiedad de esta aleación de pasivarse en un ambiente suficientemente oxidante (aire por ejemplo) debido a la formación de una película superficial de oxígeno absorbido. En estas condiciones se habla de acero inoxidable en estado pasivo. La película vuelve a reconstruirse naturalmente cuando se daña, si el ambiente es lo suficientemente oxidante y si el oxígeno puede entrar en contacto con la aleación.

Existen muchas clasificaciones para estos aceros, entre las que se encuentran, la de la Alloy Casting Institute ACI para los fundidos y la de la American Iron and Steel Institute-Society of Automotive Engineers AISI-SAE para los aceros laminados.

Los austeníticos son dentro del grupo de los aceros inoxidable los de mayor uso, representando su fabricación del 65-70% del total de la de los aceros inoxidable. Siendo los de la serie 300 los mas usados, por poseer una elevada ductilidad y tenacidad.

1.1.2. Aceros inoxidable austeníticos. Aspectos generales

Consideremos en primer lugar el diagrama Fe-Cr (figura 1), base de las aleaciones ferríticas, en el que se observa la acción alfégena del cromo, que restringe a elevadas temperaturas el campo de existencia de la austenita γ (fase cúbica centrada en las caras), para favorecer en un amplio intervalo de temperatura y concentración, la existencia de la ferrita α (fase cúbica centrada en el cuerpo). Se observa que hasta aproximadamente un 12,7% Cr, existe un campo limitado de austenita. Para contenidos menores de Cr, al ir aumentando la temperatura desde temperatura ambiente, tendremos inicialmente la separación de la ferrita α , la que se transforma en austenita y finalmente una nueva transformación en ferrita. Al ir aumentando el contenido de Cr, se observa la presencia de otra fase denominada fase sigma σ . Esta fase puede presentarse en los aceros inoxidable, especialmente en aquellos con elevado contenido en cromo, o en donde éste aumente localizadamente en concentración; originada por transformación de la ferrita. La presencia de la fase sigma en los aceros inoxidable debe considerarse perjudicial ya que confiere fragilidad y disminuye su resistencia a la corrosión.

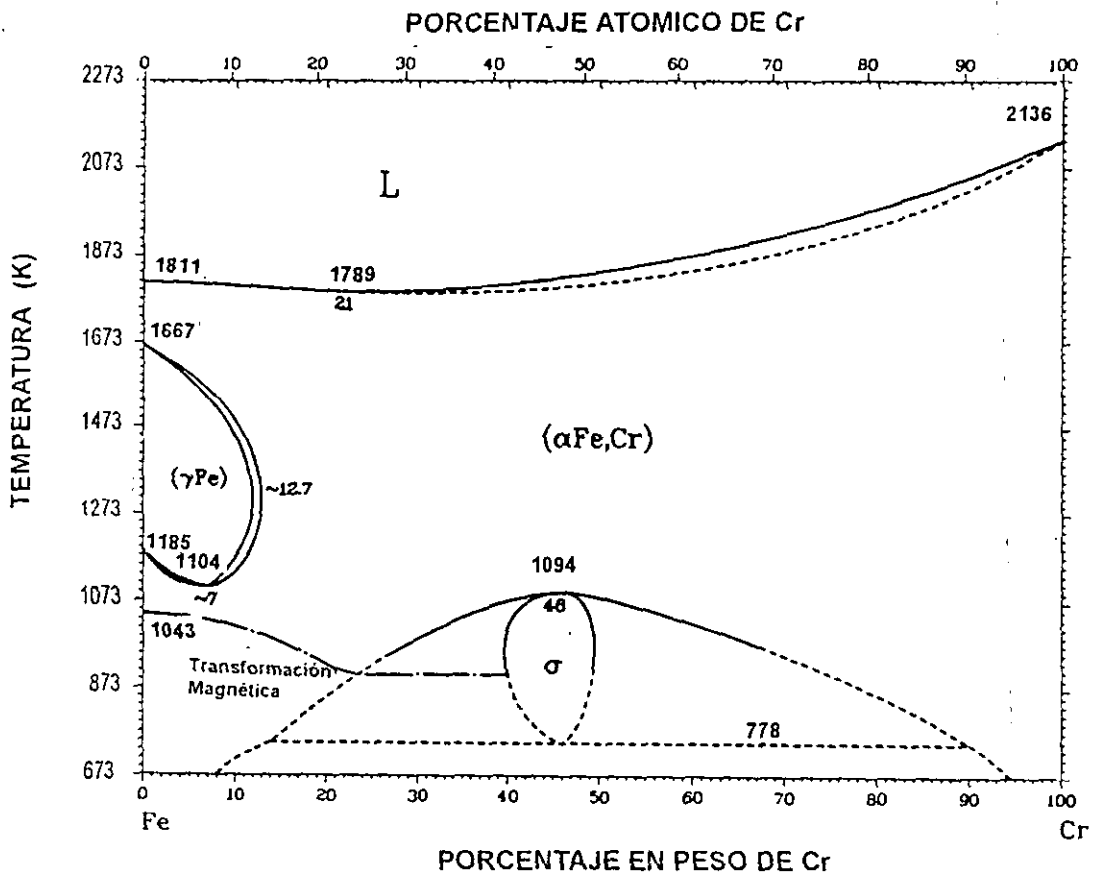


Figura 1: Diagrama de equilibrio Fe-Cr.

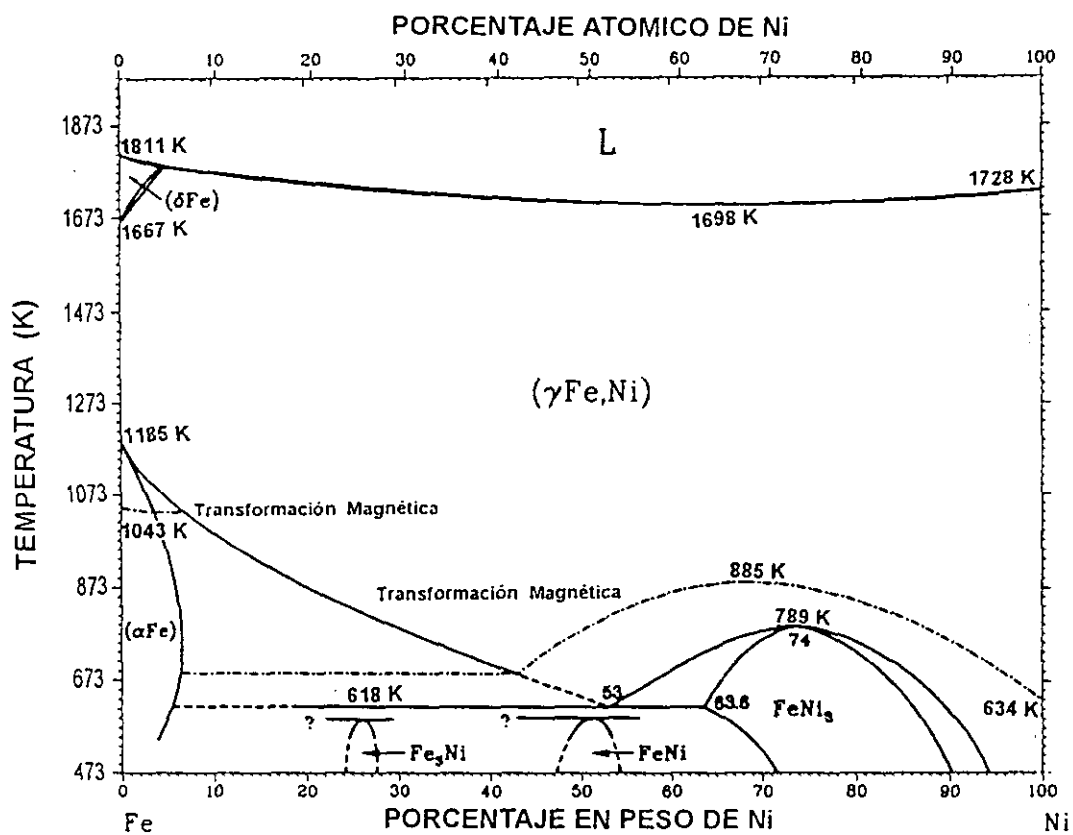


Figura 2: Diagrama de equilibrio Fe-Ni.

Siendo el níquel, el segundo elemento aleante importante, es de interés conocer el diagrama Fe-Ni (figura 2), donde se observa, la acción gammágena del níquel, que amplía el campo de existencia de la austenita, desplazando la formación de ferrita. Esto hace posible que los aceros inoxidable al Fe-Cr, con un mínimo del 8% Ni tengan una estructura austenítica estable a temperatura ambiente como se puede apreciar en la figura 3, además se observa que un aumento del contenido de níquel desplaza la formación de la ferrita δ a la zona de altas temperaturas. Al contener el acero al Fe-Cr-Ni, otros elementos gammágenos como C, N, Cu y Mn, es posible tener una zona mayor de austenita estable.

En la figura 4, se puede apreciar la influencia del carbono como elemento aleante minoritario en los aceros inoxidable austeníticos, observándose que la solubilidad del carbono, por ejemplo para un acero con 0,2% C, disminuye a temperaturas por debajo de 1273 K, temperaturas a las cuales el contenido de carbono excederá el límite de solubilidad. Por lo que si se produce un calentamiento o un enfriamiento hasta esas temperaturas se puede producir la presencia de carburos, motivo por el cual estas aleaciones al someterse a un tratamiento térmico o un calentamiento localizado pueden quedar sensibilizados a un tipo de corrosión denominado intergranular, considerándose ésto una de los mayores obstáculos para su uso, al traer consigo la pérdida de sus características físicas y mecánicas.

Es importante recordar que los diagramas de fase, nos pueden servir para comprender la metalurgia de las aleaciones Fe-Cr-Ni, pero son métodos incompletos, por dos razones: la primera, es que los aceros inoxidable no son aleaciones ternarias, ya que si solo se considera la influencia de los aleantes mayoritarios se subestima la influencia de elementos minoritarios que pueden ejercer un gran efecto sobre la estabilidad de las fases. La segunda, que frecuentemente se olvida es que las aleaciones son metaestables, por lo que con la temperatura y el tiempo se pueden producir cambios en los mismos. Es este uno de los motivos por el cual se desarrollaron los diagramas conocidos como diagramas de Schaeffler y de DeLong [7,8]. En estos diagramas se determinan las fases esperadas a temperatura ambiente mediante la obtención del níquel y del cromo equivalente a partir

de los elementos presentes en una aleación.

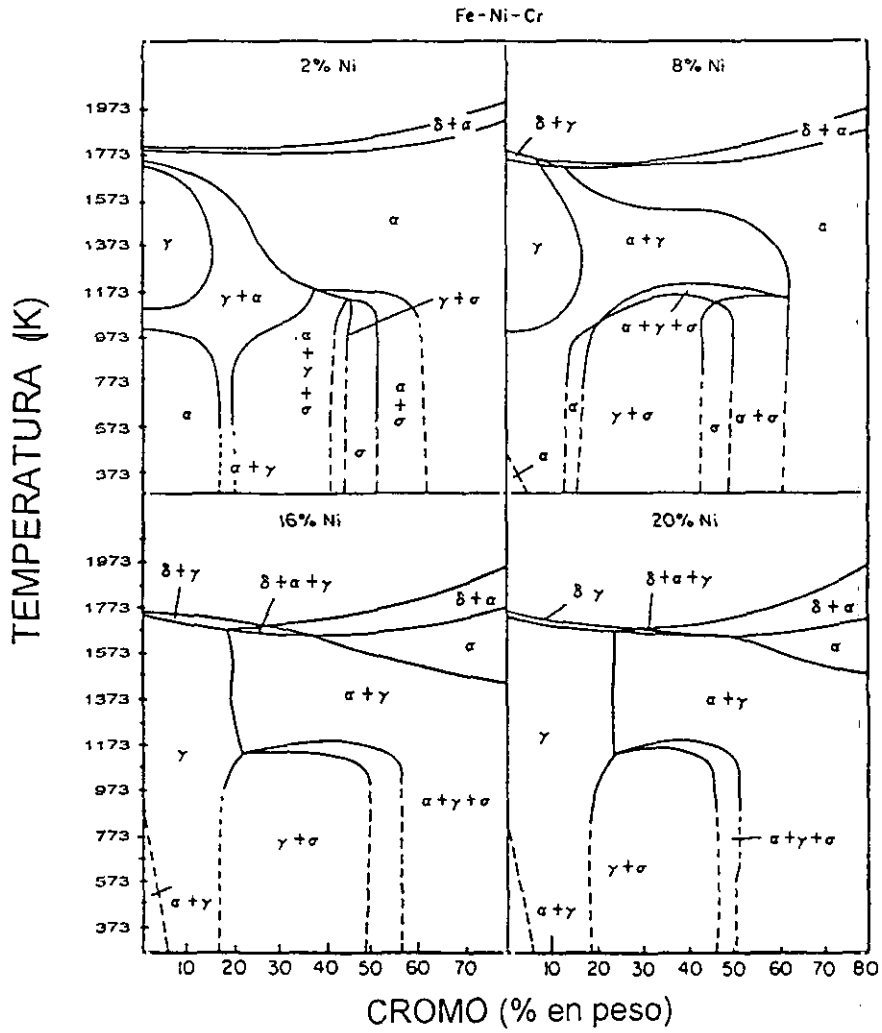


Figura 3: Influencia del contenido de níquel en la estabilidad de la austenita y en aleaciones Fe-Cr-Ni.

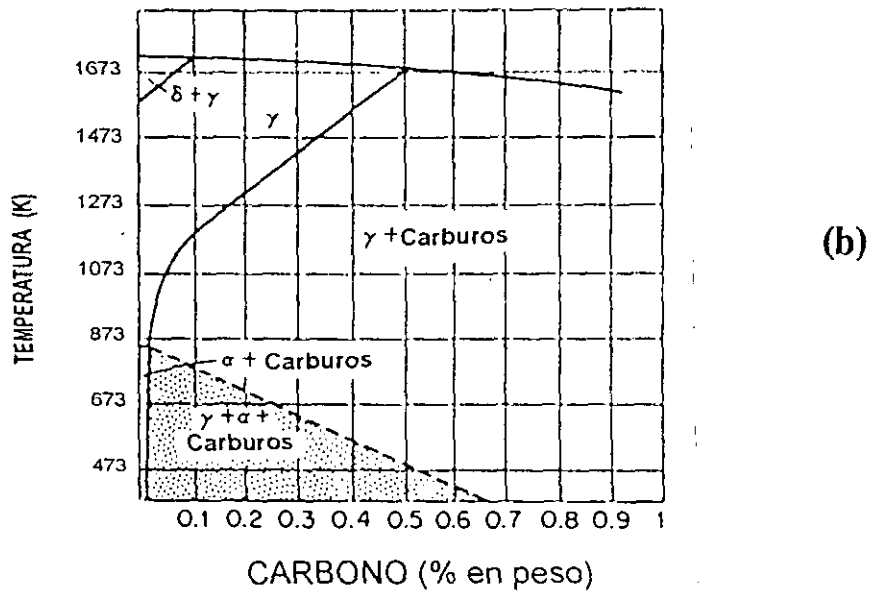
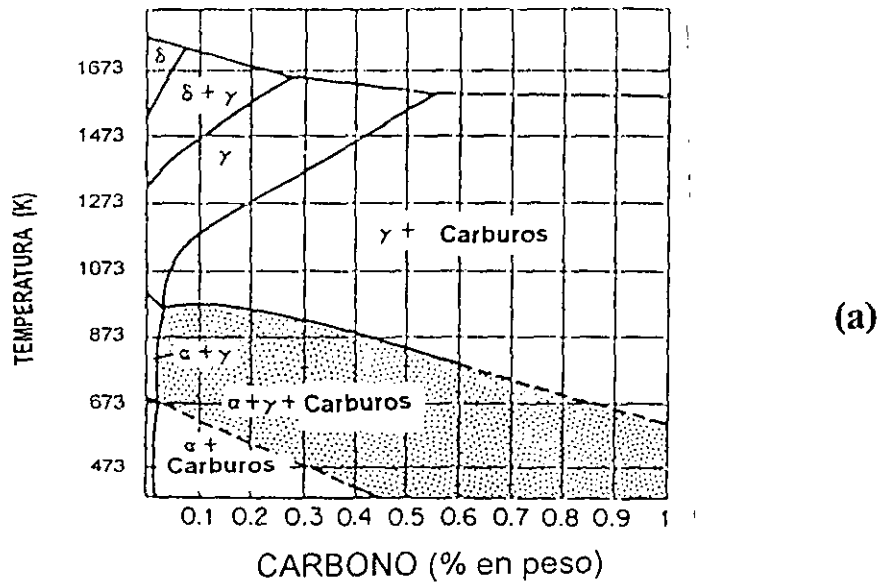


Figura 4: Diagrama de fase para aceros inoxidable con 18% Cr conteniendo: a) 4% Ni; b) 8% Ni.

La importancia y el interés en las estructuras austeníticas se debe a que son paramagnéticas (no magnéticas), y poseen una elevada resistencia, tenacidad y conformabilidad. Son aleaciones que se endurecen por deformación y no por un tratamiento térmico. Además se tiene la posibilidad, al variar la cantidad de elementos aleantes, de aplicarlos en un gran número de solicitaciones. En la tabla I, se pueden apreciar algunas de las características de diferentes aceros inoxidable utilizados en la industria.

En la familia de los aceros inoxidable austeníticos, se pueden distinguir dos grupos generales:

- Austeníticos al Cr-Ni
- Austeníticos al Cr-Mn-Ni

El primer grupo de aceros inoxidable es el más importante, dado que a él pertenecen la mayor parte de los aceros inoxidable comúnmente utilizados, y está compuesto por aleaciones Fe-Cr-Ni con aporte ocasional de otros elementos como Mo, Ti, Nb, etc. El segundo grupo, por el contrario, es cuantitativamente más modesto, representando aproximadamente el 5% de todos los aceros inoxidable austeníticos. Está formado por aleaciones Fe-Cr-Mn-Ni.

a) Aceros austeníticos al Cr-Ni

Estos aceros se caracterizan por tener en su composición cantidades de C comprendidas entre valores inferiores al 0,035% y máximas del orden del 0,25%; Cr entre un 17 y 26%, y Ni entre el 7 y 22%. En la clasificación AISI aparecen como la "serie 300".

Los distintos aceros de la serie se diferencian entre sí por la presencia de distintos elementos de aleación, o diferentes porcentajes de ellos, que confieren en cada caso características mecánicas y de resistencia a la corrosión particulares. Algunos de estos aceros más representativos serán los AISI 304 (clásico 18/8), o AISI 316 (clásico 18/10), que incorpora molibdeno a su composición.

DESIGNACIÓN	CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS				Temp. de Fusión (K)	COMPOSICIÓN (% en peso)								
	$\sigma_{m\acute{a}x}$ MPa	$\sigma_{0,2}$ MPa	Al. %	HB		Cr	Ni	Mo	C _{máx}	Mn _{máx}	Si _{máx}	P _{máx}	N _{máx}	
AISI 201	650-850	300	40	192	1673-1693	16-18	3,5-5,5	--	0,15	5,5,-7,5	1,0	0,06	0,25	
AISI 202	630	300	40	192	---	17-19	4-6	--	0,15	7,5-10	1,0	0,06		
AISI 304	550-700	200	45	188	1673-1728	18-20	8-10,5	--	0,08	2,0	1,0	0,045		
AISI 316	550-700	210	40	203	1643-1673	16-18,5	11-14	2,5-3	0,07	2,0	1,0	0,045		
AISI 304L	530-680	180	45	188	1673-1728	18-20	8-12	--	0,03	2,0	1,0	0,045		
AISI 316L	530-680	200	40	203	1643-1673	16-18	10-14	2-3	0,03	2,0	1,0	0,045		
ACI CF-3	531	248	60	140	1673-1693	17-21	8-12	--	0,03	1,5	2,0	0,04		
ACI CF-3M	552	262	55	150	1643-1673	17-21	9-13	2-3	0,03	1,5	1,5			

$\sigma_{m\acute{a}x}$: resistencia máxima

Al. (%): alargamiento

$\sigma_{0,2}$: límite elástico al 0,2% deformación

Tabla I: Principales características de algunos aceros inoxidables austeníticos al Fe-Cr-Mn (serie 200) y Fe-Cr-Ni (serie 300).

b) Aceros austeníticos al Cr-Mn-Ni

Estos aceros, algunos de ellos definidos según AISI como "serie 200", tienen la particularidad de que parte del níquel, se sustituye por otros elementos de aleación fundamentalmente manganeso, nitrógeno, cobre y carbono, usados para promover la formación y estabilidad de la austenita.

En cuanto a propiedades mecánicas, estos aceros endurecen más rápidamente que los aceros al Cr-Ni, y en general presentan un límite elástico mayor asociado al mayor contenido de C y N. La variación en Ni, Cr, Mn, tiene una pequeña influencia en la resistencia si se mantiene la estructura austenítica. Los elementos intersticiales y la ferrita son los que más influyen en la resistencia.

1.1.3. Preparación de aceros inoxidables austeníticos clásicos.

Los aceros inoxidables se emplean en forma de diversos tipos de productos, los que pueden subdividirse en dos grandes categorías: los productos que después de la colada requieren de procesos de deformación para adquirir su forma final, tales como los laminados, forjados, extruidos, etc., y los que adquieren su forma final al ser colados en un molde, denominados moldeados o fundidos. Por ser de interés para este trabajo los aceros moldeados y los laminados nos referiremos brevemente a la forma de preparación de ambos [5,9].

a) Aceros moldeados o fundidos.

Se fabrican, comúnmente, mediante un horno eléctrico de inducción. Horno que tiene poca importancia desde el punto de vista de la producción masiva de aceros inoxidables.

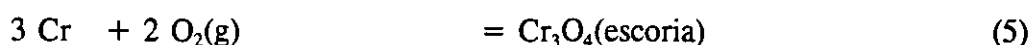
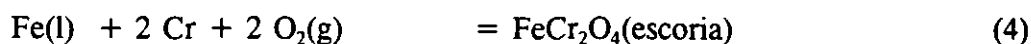
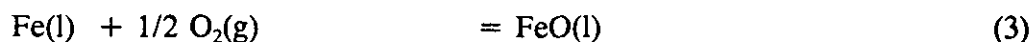
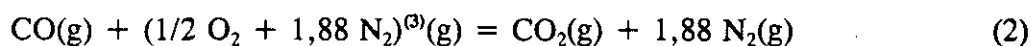
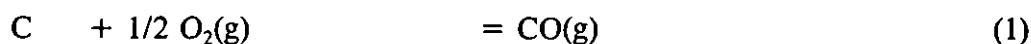
La preparación de los aceros inoxidables moldeados o fundidos consiste en la refusión de una carga muy seleccionada de chatarra de acero inoxidable y de material complementario.

Los procesos mas comunes de producción de acero inoxidable consideran cuatro etapas fundamentales, las cuales, dependiendo del proceso de fabricación se pueden solapar. Estas etapas son:

1ª Etapa: *Carga y fundido del material*, se introduce en un horno eléctrico una carga que contiene acero inoxidable, trozos de acero al carbono, cromo, níquel y molibdeno, en distintas proporciones de acuerdo al tipo de producto que se desee obtener. El fósforo que se añade en el proceso de carga permanecerá hasta el producto final; el fósforo es un elemento perjudicial para el acero, y es importante eliminarlo o minimizar su concentración en los materiales de carga. Debido a que en los aceros inoxidables normalmente se requieren niveles controlados de carbono, la siguiente etapa a realizar es la descarburización.

2ª Etapa: *Descarburización*, se ejecuta mediante la inyección de O₂ por medio de una lanza de oxígeno, con el fin de obtener un determinado porcentaje de carbono y un buen nivel de temperatura. En esta etapa se produce la oxidación de elementos como el Cr, Si, Fe, que será necesario recuperarlos en la etapa de reducción.

Algunas de las siguientes reacciones se presentan en la descarburización⁽²⁾:



⁽²⁾ En estas reacciones los subíndices representan estados de la materia, diferentes al sólido, como el líquido (l) y el gaseoso (g).

⁽³⁾ En caso de que se tenga atmósfera de aire.

3ª Etapa: *Reducción*, el fundido en la etapa anterior, queda saturado de oxígeno, debe desoxidarse con el objeto de recuperar Cr y otros elementos aleantes, disminuyendo de esta forma, la pérdida de estos elementos. Esto se realiza mediante la adición de agentes reductores como FeCrSi, FeSi, FeMnSi y FeCr con contenidos bajos de C. El FeSi se utiliza en el caso de obtener aceros inoxidable con muy bajos niveles o libre de níquel.

La principal reacción que se produce es la reducción del cromo



4ª Etapa: *Acabado*, se adicionan aleantes y desulfurantes (como CaSi, FeSi). Los aleantes deben de añadirse de una forma cuidadosa debido a que pueden disolverse y quedar retenidos en la escoria.

A continuación se realiza la colada en un molde con la forma que se desee obtener.

b) Aceros laminados.

El proceso de preparación es similar al de los aceros moldeados en cuanto a las etapas que se realizan, diferenciándose en que la capacidad de los hornos eléctricos usados para productos que deben ser laminados, forjados o extruidos, etc, es mucho mayor. Los hornos que se utilizan son el horno eléctrico de arco, que empieza a ser sustituido por nuevos métodos, como el proceso en vacío, el proceso del convertidor argón-oxígeno-decarbuzado AOD y el proceso del convertidor CLU (Creusot-Loire-Uddeholm).

Los aceros inoxidable austeníticos laminados se elaboran mediante la deformación en caliente de un lingote a una temperatura mayor a los 1 223 K, para evitar la precipitación de carburos. También se laminan a una temperatura inferior pero controlando que no se deteriore el material.

1.1.4. Elementos aleantes de los aceros inoxidable austeníticos clásicos.

Los elementos aleantes de los aceros inoxidable austeníticos además de proporcionarles buenas propiedades mecánicas así como de resistencia a la corrosión, deben de adicionarse en cantidades tales que la estructura austenítica no se altere, y los porcentajes de ferrita delta δ se mantengan dentro de unos niveles tales que permitan procesos de fabricación óptimos. Industrialmente es conocido el efecto beneficioso de bajos porcentajes de ferrita δ en los procesos de solidificación y de colada continua, ya que si sólo se tuviera matriz austenítica se presentarían grietas de solidificación; porcentajes elevados de ferrita δ , disminuye la ductilidad a altas temperaturas dificultando los procesos de laminación en caliente [10].

Como se mencionó, Schaeffler y Delong, propusieron diagramas en los cuales se podía apreciar la influencia de los diferentes elementos alfaógenos y gammaógenos para estimar la presencia de las fase austenítica, ferrítica y martensítica⁽⁴⁾. En la tabla II, se puede apreciar los distintos porcentajes asignados para determinar el cromo y el níquel equivalente, con el objeto de predecir el contenido de ferrita [11]. El último de los diagramas de Delong modificado, fue propuesto por Lake y Kotecki, conocido como el WRC-1992 [12], y se muestra en la figura 5, en ese diagrama se consideran niveles hasta del 10% en manganeso, 0,25% en nitrógeno, 0,5% en cobre, 1% en silicio, 3% en molibdeno. Este diagrama ha sido trazado para indicar las estructuras presentes que pueden aparecer en cordones de soldadura y, por consiguiente se generan a partir de un baño fundido que solidifica rápidamente.

Los aceros inoxidable austeníticos en función de la concentración de elementos aleantes, presentan una extraordinaria resistencia a distintos medios agresivos. Un ejemplo de esto se puede observar en la figura 6, donde tomando como base al acero AISI 304 (18/8), y en función de los distintos tipos de elementos aleantes se obtienen aceros con diferentes características mecánicas y de resistencia a la corrosión.

⁽⁴⁾ Esos diagramas fueron elaborados para bajos porcentajes de carbono, además aún no se conocía la existencia de aceros duplex de nueva generación, los que salen de los niveles normales de composición.

Investigador	Año	Operación	Equivalente
Schaeffler	1949	Soldadura	$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \%Si + 0,5 \%Nb$ $Ni_{eq} = \%Ni + 0,5 \%Mn + 30 \%C$
Delong y col	1956	Soldadura	$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \%Si + 0,5 \%Nb$ $Ni_{eq} = \%Ni + 0,5 \%Mn + 30 \%C + 30 \%N$
Guiraldenq	1967	Colada	$Cr_{eq} = \%Cr + 2 \%Mo + 1,5 \%Si + \%Nb + 4 \%Ti$ $Ni_{eq} = \%Ni + 30 \%C + 30 \%N$
Hull	1973	Colada	$Cr_{eq} = \%Cr + 1,21 \%Mo + 0,48 \%Si + 0,14 \%Nb + 2,2 \%Ti +$ $2,27 \%V + 2,48 \%Al + 0,72 \%W + 0,21 \%Ta$ $Ni_{eq} = \%Ni + 0,11 \%Mn - 0,0086 (\%Mn)^2 +$ $24,5 \%C + 18,4 \%N + 0,44 \%Cu + 0,41 \%Co$
Hammar y Svennson	1979	Análisis Térmico	$Cr_{eq} = \%Cr + 1,37 \%Mo + 1,5 \%Si + 2 \%Nb + 3 \%Ti$ $Ni_{eq} = \%Ni + 0,31 \%Mn + 22 \%C + 14,2 \%N + \%Cu$
Lake y Kotecki (WRC 1992)	1992	Soldadura	$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7 \%Nb$ $Ni_{eq} = \%Ni + 35 \%C + 20 \%N + 0,25 \%Cu$

Tabla II: Distintos porcentajes asignados para la determinación del Cr y Ni equivalentes.

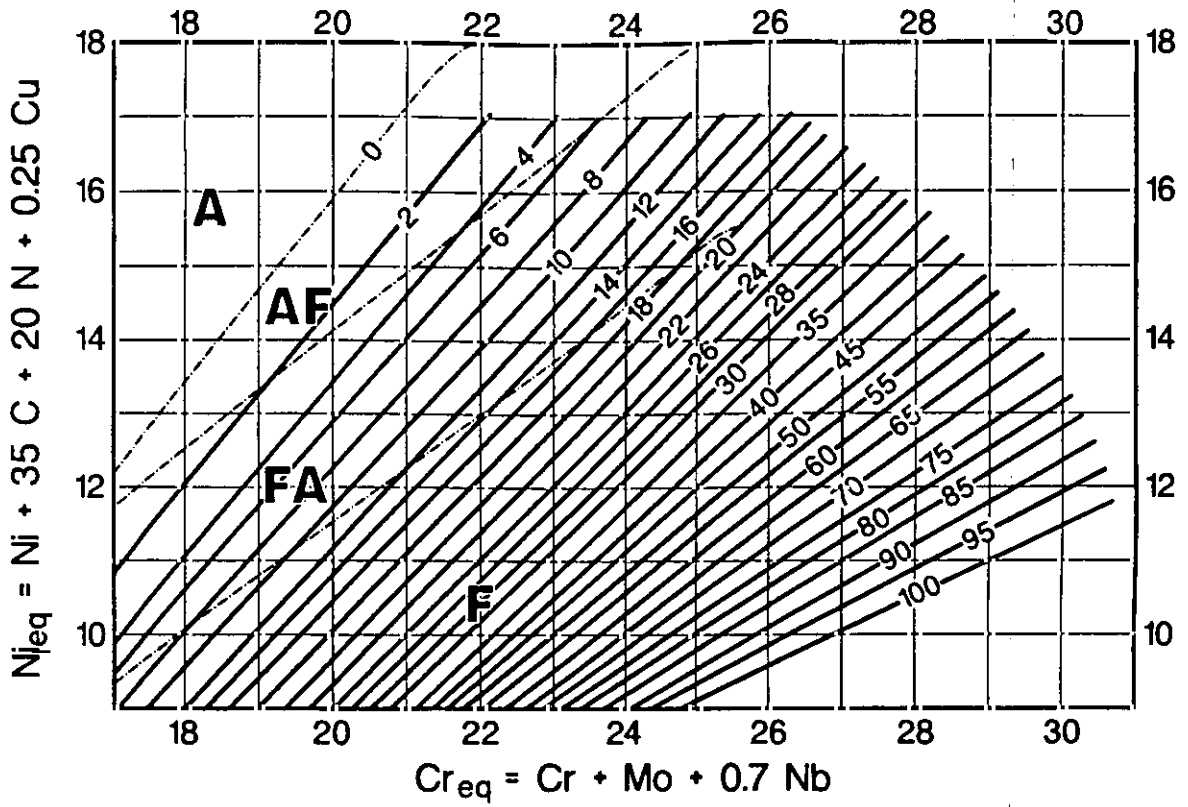


Figura 5: Diagrama WRC 1992 (modificado de Delong).

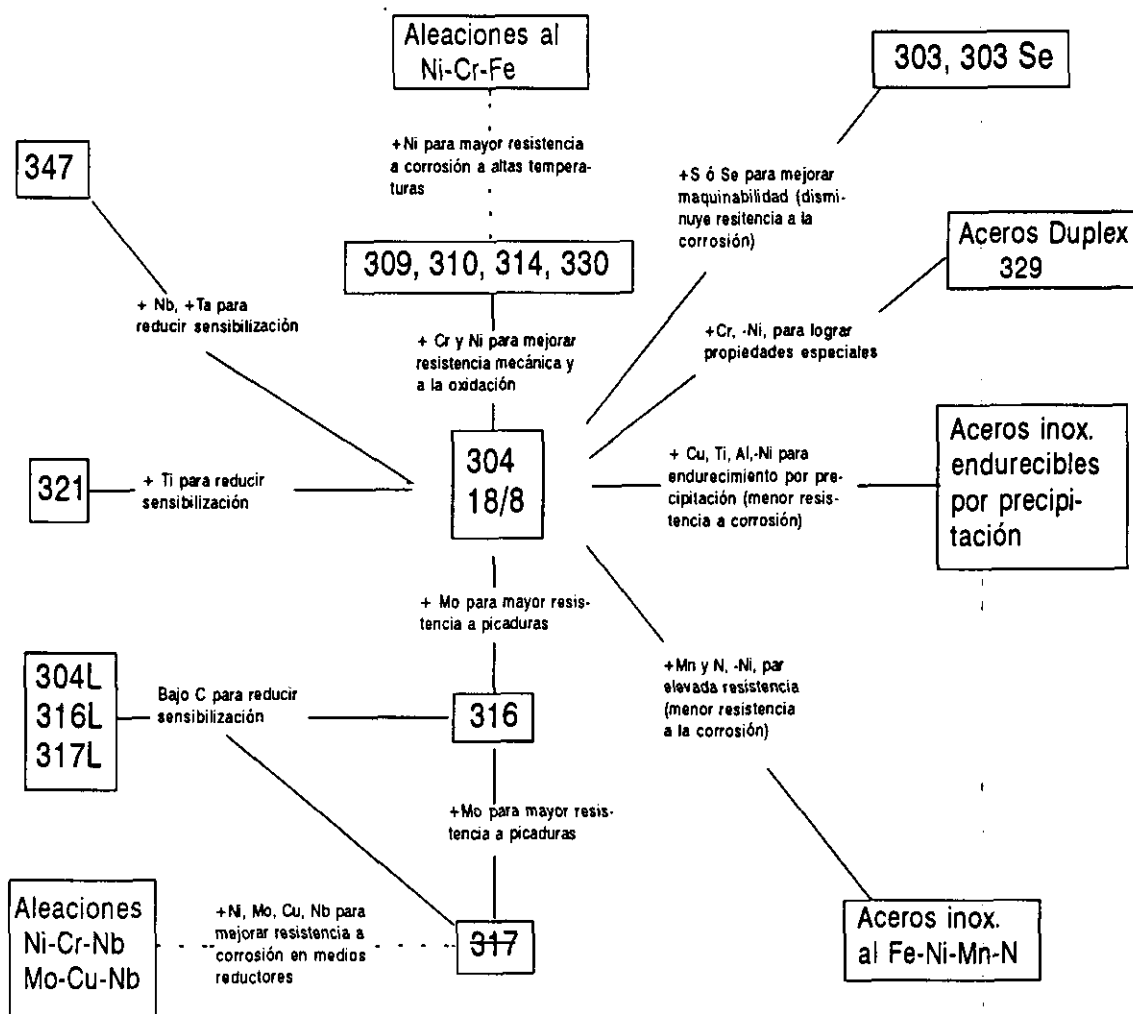


Figura 6:

Distintas posibilidades de modificación en la composición del acero inoxidable AISI 304 con el objeto de obtener diferentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión (las líneas punteadas indican un cambio en la composición que lleva a otro sistema de aleación).

Dentro de los elementos aleantes típicos en los aceros inoxidable austeníticos se encuentran el cromo (% Cr: 13-25), níquel (%Ni: 7-25), manganeso (%Mn: 1-10) y silicio (%Si: 0,5-3), teniendo además otros elementos aleantes menores como el carbono (%C: 0,01-0,25), molibdeno (%Mo \leq 3%), nitrógeno (%N \leq 0,25%), titanio (%Ti \geq 5% C), niobio (%Nb \geq 10% C). Además impurezas como fósforo (%P: 0,01-0,2) y azufre (%S: 0,03-0,15).

Una buena selección de un acero inoxidable llevará consigo el conocer la influencia de los elementos aleantes en el comportamiento del material ante un determinado tipo de sollicitación ya sea mecánica, de un medio agresivo o la combinación de ambas. Pequeños cambios en la concentración de elementos residuales, ya sean dispersados uniformemente en la matriz o concentrados en el límite de grano, pueden tener grandes efectos en la susceptibilidad de estos materiales a distintos tipos de corrosión, en especial a la corrosión intergranular, tanto a partir de tratamientos térmicos de solubilización como de sensibilización.

A continuación se detallan algunas de las principales características, tanto mecánicas como de comportamiento ante medios agresivos, que proporcionan los distintos elementos presentes en los aceros inoxidable austeníticos, centrándonos en el efecto que puedan tener frente al fenómeno de corrosión intergranular.

Cromo (Cr)

Es un elemento cúbico centrado en el cuerpo y estabilizador de la ferrita (acción alfégena). Los aceros son inoxidable debido a la presencia de Cr, el cual es el elemento básico en la pasivación⁽⁵⁾ de los aceros inoxidable, aunque pequeñas cantidades de Cr en un acero generalmente aumenta la resistencia a la corrosión, se precisa entre un 12-14% en Cr para que el acero sea verdaderamente inoxidable, formándose una película muy fina y adherente de óxido de cromo Cr₂O₃ sobre la aleación, por lo que cuanto mayor sea el

⁽⁵⁾ Pasividad se define como el estado en el que los materiales son resistentes a la corrosión en medios en los que termodinámicamente deberían ser altamente reactivos, este estado se debe al considerable retardo de la reacción anódica por la presencia de una capa que no permite la difusión de cationes.

contenido de Cr tanto más aumentará la resistencia a la corrosión, ya sea a bajas como a elevadas temperaturas. Esta película aísla al acero del medio agresivo y actúa como una película protectora. La resistencia a la corrosión es específicamente desarrollada en medios oxidantes. Las sustancias fuertemente reductoras, como los ácidos clorhídrico y fluorhídrico, destruyen la pasivación y corroen a los aceros inoxidable.

Entre las propiedades que este elemento puede comunicar a la aleación, están principalmente, la resistencia a la corrosión, aumento del límite elástico, tenacidad, resistencia a la fatiga, y mejora sensiblemente la resistencia a elevadas temperaturas.

El Cr aumenta la solubilidad del C en la austenita, y tiene una marcada tendencia a precipitar en forma de carburos y nitruros si el C y el N están presentes en cantidades suficientes. Cantidades elevadas de Cr disminuyen la solubilidad de fósforo en aleaciones austeníticas [13].

Níquel (Ni)

El Ni es un metal cúbico centrado en las caras que se añade a los aceros inoxidable austeníticos como estabilizador de la austenita. El Ni aumenta la resistencia al ataque de los ácidos reductores y de los ácidos de bajo poder oxidante. Incrementa la resistencia de las aleaciones a altas temperaturas y permite que sea posible soldarlas. Este aumento en la resistencia a altas temperaturas depende de la composición, si la aleación tiene N la influencia del Ni no es notoria. La adición de Ni permite un contenido más elevado de Cr, y disminuye la solubilidad del C, por lo que la susceptibilidad a la corrosión intergranular por la presencia de carburos de Cr aumenta con el contenido de Ni. El Ni no es un elemento formador de carburos.

Para contenidos de Ni mayores al 13%, disminuye el efecto de endurecimiento por deformación, facilitando la deformación de los materiales. Aumentos del contenido en Ni del 8 al 12%, en aceros inoxidable con 18% Cr, tienen poco efecto en la resistencia a la picadura en ambiente marino, aunque se menciona que mejora la resistencia a la

corrosión en HCl. El Ni aumenta la tendencia a la pasivación en H₂SO₄, elevando el potencial de pasivación [14].

Manganeso (Mn)

En un apartado posterior se estudiará con mayor profundidad la influencia de este elemento de aleación, no obstante se mencionarán algunas características de interés. El Mn, es un elemento estabilizador de la austenita, y se adiciona en los aceros inoxidable con bajo contenido en Ni para paliar la deficiencia de éste. Sin embargo no puede reemplazarlo totalmente, porque la solubilidad del Cr disminuye con el aumento del contenido en Mn, pudiéndose presentar la precipitación de otras fases, como la α' (Cr₃Mn₃), a elevados porcentajes de Mn. En general la adición de este elemento mejora la resistencia y la dureza debido a que es necesario añadir C o N para mantener estable a la austenita.

El Mn retarda fuertemente la segregación de S, debido a que el S tiende a formar sulfuros de manganeso MnS [15], mejorando de esta forma la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable. El Mn al igual que el Cr aumenta la solubilidad del nitrógeno

Silicio (Si)

Es un elemento alfégeno, mejora la resistencia a la oxidación ya que es capaz de aumentar la adherencia de la película pasiva cuando se expone a elevadas temperaturas, al igual que el cobre. Mejora la resistencia a la corrosión bajo tensión en MgCl₂ debido a la formación de una capa protectora de silicato de magnesio.

Si los porcentajes son excesivos, del 3-5,5%, en aceros 18-8, produce la formación de ferrita δ , mejorando la resistencia a la corrosión por picadura. Al aumentar el porcentaje de silicio del 0,05% al 0,5%, se observó que el Si tiene un pequeño efecto en la sensibilización de las aleaciones AISI 304, expuestas al ensayo Huey. Si se aumenta el contenido de Si de 0,5% al 6,75%, la velocidad de corrosión aumenta [16], debido a que

desplaza al C hacia el límite de grano lo que induce a la corrosión intergranular [17,18], por lo que a concentraciones bajas la resistencia a la corrosión es mayor [19,20]. En caso de trabajar en medios altamente oxidantes que contienen iones metálicos de elevada valencia, como el Cr^{+6} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$), Mn^{+7} (MnO_4^-), Fe^{+3} , Ce^{+4} , V^{+5} , en el ácido nítrico, el efecto del Si es mas complejo, no encontrándose ataque intergranular a bajas concentraciones ($\% \text{Si} < 0,1$), ni a niveles elevados ($\% \text{Si} > 2$). Sin embargo se presentan velocidades elevadas a contenidos de Si del orden del 0,7% [19,20].

Con él, se mejora la resistencia y se disminuye la ductilidad. Además debido a la mejora del comportamiento frente a la corrosión en distintos medios, aparece como un atractivo elemento de aleación, aunque sus efectos aún no han sido estudiados en profundidad.

Carbono (C)

El C es un elemento siempre presente en los aceros en mayor o menor porcentaje, que les confiere, cuando no son aleados, alta resistencia, dureza y templabilidad. Sin embargo, su aumento supone elevada fragilidad y mala soldabilidad, por lo que se suele llegar a una concentración de compromiso en este elemento para aceros de baja aleación.

El C es fuertemente estabilizador de la austenita, siendo de treinta a treinta y cinco veces más efectivo que el Ni, por lo que los aceros austeníticos de muy bajo contenido en C, necesitan mayor cantidad de Ni. Sin embargo, al ser formador de carburos, su presencia en cantidades elevadas puede provocar un aumento de la susceptibilidad a la corrosión intergranular, aspecto que se tratará en un apartado posterior. Por lo tanto, el C si bien podría suponer un ahorro de Ni tiene limitada su concentración en los aceros inoxidables.

Cobre (Cu)

Es un elemento estabilizador de la austenita, inhibidor de la ferrita δ , y que añadido a los aceros inoxidables provee de cierta nobleza a la aleación, al ser un elemento más noble que el hierro. El Cu es soluble en los aceros inoxidables austeníticos hasta cantidades del 5% [21]. Aumenta la adherencia de la película pasiva cuando el acero se somete a altas temperaturas. Proporciona una mayor resistencia a la corrosión a los aceros sometidos a la acción del ácido fosfórico y sulfúrico [22].

Nitrógeno (N)

Es un elemento fuertemente estabilizador de la austenita, aunque en general esta presente en porcentajes bajos, no superiores al 0,25% para evitar problemas en el procesamiento de estos aceros. Su contenido también se encuentra limitado debido a su tendencia a formar nitruros de cromo Cr_2N que disminuyen la resistencia a la corrosión intergranular [23].

El N aumenta la resistencia de la matriz, así como la resistencia a la fluencia a altas temperaturas, de forma análoga a como lo hace el C.

Molibdeno (Mo)

Es un elemento estabilizador de la ferrita, con un carácter alfégeno similar al Cr, en consecuencia al estar presente en la acero AISI 316, el contenido en Cr se reduce al intervalo del 16-18% y el del Ni aumenta al del 10-14%, para mantener una estructura totalmente austenítica. El Mo retarda la precipitación de carburos. Hace que la pasividad adquirida por el Cr se haga efectiva en medios donde no lo es, por ejemplo mejora la resistencia al ataque de los ácidos sulfúrico, sulfuroso, ácidos orgánicos, y medios que tienen cloruros mejorando su resistencia a las picaduras por la formación de un hidróxido insoluble y estable que incluye dentro de su red al ión cloro; aunque no mejora la resistencia a la corrosión bajo tensión en aceros inoxidables del tipo AISI 304. Sus efectos

beneficiosos parece que disminuyen con la adición de Ni, lo que favorece la formación de fase sigma, Laves y Chi.

El Mo es propenso a la transpasividad, disminuye la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable en medios fuertemente oxidantes (como el ensayo Huey), aún en aceros con bajos contenidos en C (serie L). En el ensayo Strauss la presencia de 2% Mo disminuye la tendencia a la sensibilización.

En cuanto a las propiedades mecánicas, contrarresta la fragilidad de revenido y mejora la resistencia a la fluencia a altas temperaturas, así como la resistencia a la tracción, límite elástico y templabilidad.

Azufre y Fósforo (S y P)

Estos dos elementos están siempre presentes en todos los aceros, como impurezas derivadas del propio proceso de obtención. Son perjudiciales, salvo en contadas excepciones, ya que confieren fragilidad a los aceros.

El P es la segregación más importante de los aceros inoxidable, teniendo un papel muy importante en la corrosión en medios oxidantes, como en el ensayo Huey. Este hecho no se detecta en el ensayo Strauss. Se segrega en límite de grano disminuyendo la resistencia a la corrosión intergranular, y puede encontrarse en forma de compuesto o en forma elemental [24,25]. Para el fósforo, se observa que al sensibilizar un acero entre 873 y 973 K, aumenta la presencia de fósforo en límite de grano debido que al ser menos soluble en la matriz austenítica con porcentajes altos de Cr, el P difunde hacia las zonas empobrecidas en Cr (este hecho aumenta fuertemente la corrosión). A medida que aumenta el tiempo de tratamiento la concentración de fósforo llega a un máximo para luego disminuir. Este último hecho está asociado a la reposición de Cr que difunde hacia las zonas empobrecidas [13]. La presencia de C y de N retardan la precipitación de P en límite de grano, además para un %C del 0,019% no se produce corrosión intergranular en el ensayo Strauss modificado para contenidos de $P < 0,07\%$, $N < (0,035-0,147)\%$,

y S < (0,004-0,037)% [26].

El S, al igual que el P, se segrega claramente en los límites de grano de los aceros inoxidable acelerando los procesos de corrosión intergranular [24,27]. El S se puede encontrar en forma de sulfuros en la matriz y en el límite de grano hacia donde se desplaza por el crecimiento de los carburos de cromo. También se encuentra S elemental en los límites de grano [15].

El S, además tiene tendencia a combinarse con Mo y Mn, provocando que la concentración efectiva de estos elementos disminuya.

Elementos formadores de carburos

Para evitar que tenga lugar la precipitación de carburos de cromo, que empobrecen localmente al material en Cr, se añaden a los aceros inoxidable elementos tales como titanio (Ti), vanadio (V), niobio (Nb) y tántalo (Ta). Los carburos de Ti y Nb tienen mayores energías libres de formación que los carburos de cromo, por lo que son más estables; así el Ti y el Nb reaccionan preferentemente con el C, evitando la formación de carburos de cromo y asegurando, de este modo, la ausencia de variaciones de composición del Cr en la región próxima al límite de grano cuando el material es calentado dentro del intervalo de temperaturas de sensibilización.

Adiciones de Ti del 0,13%, de circonio del 0,14% o de V del 0,13%, no producen ningún efecto en el retraso de la precipitación de carburos en un acero inoxidable austenítico 18Cr-10Ni-N, mientras que adiciones de 0,07% de Nb retardan la precipitación de carburos. Esto se debe a que al tener los nitruros de niobio un menor tamaño y una mayor densidad que los nitruros de Ti, Zr y V, impiden la fácil difusión del C [28].

Los carburos de titanio, presentes en los aceros estabilizados con Ti (AISI 321), se pueden atacar en medios fuertemente oxidantes, como el del ensayo Huey, por lo que algunas veces se prefieren los aceros estabilizados con Nb (AISI 347).

Adiciones de Ti al acero AISI 304, pueden eliminar la susceptibilidad a la corrosión intergranular por la precipitación de carburos de titanio mas estables, sin embargo estas adiciones pueden reducir fuertemente el tamaño de grano y promover la formación de fase sigma, por lo que se recomienda un buen tratamiento de estabilización previniéndose tanto la formación de carburos como de fase sigma, recomendándose tratamientos térmicos de 1 a 4 h a temperaturas comprendidas entre 1 153 y 1 223 K [29].

La adición de Nb, hasta porcentajes del 0,8%, no disminuye la segregación de P, sino que la incrementa, ésto se debe a que el Nb al reaccionar con el C reduce su actividad por la formación de carburos y reduce a su vez la competencia del P con el C por ocupar zonas en límite de grano [15].

1.2. APLICACIONES TÍPICAS DE LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS CLÁSICOS

Los campos donde tienen aplicación los aceros inoxidable austeníticos, son realmente numerosos. Trataremos en este apartado la aplicación en algunos sectores específicos como son:

- Aplicaciones en la industria química.
- Aplicaciones en la industria nuclear.
- Aplicaciones en la industria alimentaria.
- Aplicaciones en los transportes.
- Aplicaciones en la industria de la construcción.
- Aplicaciones en accesorios domésticos y electrodomésticos.

Es de importancia resaltar que uno de los aceros de mas conocidos es el AISI 304, al que se le denomina el acero inoxidable de las "múltiples aplicaciones", usándose en casi todas las industrias.

a) Aplicaciones en la industria química.

Las mayores aplicaciones recaen en los aceros AISI 304, 316, 304L, 316L, CF-8, CF-8M, mencionándose a continuación algunas recomendaciones específicas para distintos medios.

- En ácido nítrico: AISI 304, 304L, 316L.
- En ácido sulfúrico, se usan para bajas concentraciones de ácido.
- En compuestos orgánicos, se usan sin ningún problema, excepto cuando contengan cloruros.
- En compuestos alcalinos, uso con precauciones debido a que se puede producir corrosión bajo tensión.
- En ácido clorhídrico, no se usan.
- En ácido fosfórico, se usan para soluciones calientes con concentraciones hasta del 40%, el AISI 316L y el AISI 317L. El AISI 304L se usan en un intervalo restringido de concentraciones.

b) Aplicaciones en la industria nuclear

El empleo de los aceros inoxidables en las instalaciones nucleares se deriva predominantemente de las siguientes propiedades de los mismos:

- No modifican sustancialmente sus características de tenacidad (alargamiento y resiliencia) aunque estén sometidos a una radiación de neutrones prolongada.
- No contienen proporciones elevadas de elementos cuyos isótopos permanezcan radioactivos durante períodos prolongados.
- Presentan un valor de absorción de neutrones suficientemente bajo para no impedir, teniendo en cuenta la posibilidad de utilizar paredes bastante delgadas, el flujo neutrónico en torno al combustible.
- Su acabado no es fruto de un revestimiento externo superpuesto, sino por el contrario de una eliminación de las irregularidades superficiales, para poder lograr,

incluso en superficies internas de tuberías, un abrillantado muy cuidadoso, para facilitar el movimiento de los fluidos.

Esta serie de propiedades se unen a las ya comentadas de resistencia a la corrosión para excluir toda posibilidad de fuga de material radioactivo y reducir al mínimo las probabilidades de averías y de interrupciones de funcionamiento. El acero inoxidable AISI 304, uno de los materiales estudiados en este trabajo de investigación, encuentra sus principales aplicaciones en las siguientes secciones de una instalación nuclear:

- Mandos de barras de control.
- Intercambiadores de calor y generadores de calor.
- Equipos de reaprovisionamiento de combustible.
- Piscinas de combustible agotado.
- Chapas espesas para tanques del moderador.
- Tubos guía para barras de control.

c) Aplicaciones en la industria alimentaria.

La aplicación de los aceros inoxidables en la industria alimentaria está basada en una propiedad que les es particular: su higienicidad, conseguida como suma de diversas características:

- Compactidad superficial exenta de porosidades.
- Gran resistencia a choques y sollicitaciones mecánicas.
- Elevada resistencia a las variaciones térmicas bruscas.
- Innecesaria existencia de revestimientos protectores frágiles y deteriorables.
- Elevada resistencia a la corrosión.
- Óptima facilidad de limpieza en tiempo y superficie, entendiéndose como tal la facilidad de eliminar las bacterias, y la baja retentividad de las mismas.

La resistencia a la corrosión típica de estos materiales actúa de dos modos diferentes:

por un lado hace que los aceros inoxidable no se corroan y por lo tanto garantizan la atoxicidad de las sustancias alimenticias y por otro lado permiten emplear medios, incluso muy enérgicos, de limpieza y descontaminación.

d) Aplicaciones en los transportes.

La utilización de los aceros inoxidable en los transportes se entiende no sólo como empleo de materiales resistentes a la corrosión y por ello inalterables en el tiempo, sino, frecuentemente también como materiales estructurales que permiten aligerar las estructuras portantes.

Cuando el transporte es de materiales corrosivos, el criterio de selección está sustancialmente vinculado con las características de agresividad del producto transportado. Conviene en todo caso considerar que la ventaja ofrecida por los aceros inoxidable tanto en el transporte de alimentos como de materiales agresivos es la seguridad contra la contaminación del producto transportado, que deriva particularmente de la ausencia de un revestimiento protector deteriorable.

e) Aplicaciones en la industria de la construcción.

Dentro de los principales criterios de aplicación se encuentran el que son materiales que requieren de muy poco mantenimiento, siendo de aplicación común en las grandes ciudades donde el nivel de contaminación es muy agresivo, siendo cada vez mas amplia su utilización. Sus aplicaciones se centran en exteriores de edificaciones, pasadizos, ascensores, piscinas, etc., siendo el acero más usado el AISI 304.

f) Aplicaciones en accesorios domésticos y electrodomésticos.

En las aplicaciones de este sector se exige generalmente a los aceros inoxidable las

siguientes características:

- Robustez, higiene, fácil limpieza, además de un buen aspecto estético para las baterías de cocina, vajillas, cubertería, cuchillería, fregaderos y planchas exteriores de electrodomésticos y cocinas.
- Higiene y resistencia a la corrosión para las piezas internas de electrodomésticos.
- Buen aspecto estético y robustez para muebles y equipamientos.
- Resistencia a la corrosión para los servicios tecnológicos domésticos, como calderas de calefacción y hervidores.

1.3. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS DE MUY BAJO CONTENIDO EN NÍQUEL (INFERIOR AL 2% EN PESO)

El diseño de nuevos aceros en el campo de los aceros inoxidable austeníticos pasa por la investigación de los efectos que ejercen los elementos de aleación en la estabilidad de la austenita, es decir, el estudio de la influencia que la composición química tiene en la estructura del acero inoxidable, y por el efecto que puedan tener estos elementos en el coste del nuevo acero.

En estos aceros la pérdida del balance austenítico que supone la reducción del Ni debe ser repuesta mediante otros elementos gammágenos, principalmente C, N, Cu, Mn y Co, en cantidades tales que confieran una estructura austenítica estable y no originen problemas de fabricación industrial. Como únicos aleantes ninguno de estos elementos es adecuado para producir aceros inoxidable austeníticos, de acuerdo a la US Steel Corporation [30], el Mn en cantidades del 25% no forma una estructura completamente austenítica en aleaciones con un 15% Cr, el Cu tiene un efecto negativo en la ductilidad en caliente y el Co es caro. Las cantidades de C y N, están limitadas por la fabricación industrial y por la precipitación de carburos y nitruros que inducen al fenómeno de sensibilización a la corrosión intergranular.

Desde los años cuarenta, se hacen intentos para producir a escala industrial aceros inoxidable austeníticos al Cr-Mn, en los que se observó que el contenido de Cr se debe

limitar a un 15% para permitir que los lingotes puedan laminarse en caliente satisfactoriamente; si se aumenta el porcentaje de Cr, aparece, a la temperatura de laminación, ferrita δ en cantidades tales que originan graves problemas de operación. Por otra parte con sólo un 15% de Cr, sin contar con el efecto beneficioso del Ni, las características de resistencia a la corrosión de los aceros al Cr-Mn sólo resultan suficientes para condiciones muy suaves. Por ello se han buscado otros métodos que permitan mejorar esa resistencia. En principio se siguen dos caminos:

1^{er} camino: *Sustitución total del Ni por Mn*, lo que demanda el uso de un contenido elevado de N y/o C, elementos fuertemente austenitizantes. El Mn no es un fuerte estabilizador de la austenita y su comportamiento tampoco es totalmente equivalente al del Ni, siendo necesario el uso de otros aleantes. Khueh y col [31], al trabajar con aleaciones Fe-Cr-Mn-C, encontraron que el Mn es un débil estabilizador de la austenita frente a la formación de la ferrita δ , pero es un fuerte estabilizador frente a la formación de martensita, por lo que sugieren que si se desea trabajar con aceros inoxidable austeníticos al Mn estables se debe trabajar con contenidos de (20-25%) Mn-(12-14%) Cr-(0,1-0,25%) C. El interés en el tipo de aceros austeníticos al Fe-Cr-Mn-C se centra, actualmente, en la industria nuclear, en la que debido a la reacción de fusión atómica se producen neutrones con elevada energía que impactan en las paredes de los reactores. Después del período de servicio es preciso que estos componentes sean adecuada y rápidamente descargados, disminuyendo rápidamente su radioactividad, de tal manera que sean lo menos peligrosos para las personas y para el medio ambiente. Elementos aleantes comunes de los aceros inoxidable que demoran su disminución en radioactividad son el Ni, Mo, N, Cu y Nb, por lo que se optó trabajar con Mn.

2^{do} camino: *Sustitución parcial del Ni por Mn*, debido a que el Mn no es un fuerte estabilizante de la austenita y su comportamiento tampoco es del todo equivalente. Si no se desea aumentar fuertemente los niveles de C y/o de N, se debe sustituir parcialmente el Ni por Mn, hasta proporciones relativamente bajas de Ni. La presencia de Ni, permite un contenido más elevado de Cr y, al mismo tiempo, una reducción de los contenidos de C, N y Mn (hasta aproximadamente un 10%); todo ésto influye favorablemente en la

resistencia a la corrosión. Además de la presencia de Ni, la adición de Cu puede lograr una mayor estabilización frente a la formación de la ferrita δ .

Desde el punto de vista económico, en la tabla III, se pueden apreciar los precios relativos aproximados por unidad de peso o aleación, referidas a la obtención de un lingote de acero [32]. Esta tabla nos permite tener una referencia de la influencia, en el costo de los aceros inoxidable, de diferentes elementos aleantes, observándose que, económicamente, el Mn resulta un atractivo sustituto del Ni.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, se puede observar que el Mn es un elemento económica y metalúrgicamente atractivo para la sustitución parcial o total del Ni, por lo que a continuación se discutirá la influencia del Mn, como aleante, en los aceros inoxidable austeníticos.

<u>MATERIAL</u>	<u>Precio Relativo</u>
Acero:	
- Lingote	1
- Palanquilla	1,6
- Redondo	2,1
- Chapa laminada en caliente	2,4
- Chapa laminada en frío	2,7
Barra de aceros aleados:	
- al níquel (0,5-1 % Ni)	3,1
- al níquel-cromo (3,5% Ni - 0,05-1% Cr)	4,0
- al níquel-cromo-molibdeno	4,7
Tocho de acero inoxidable:	
- martensítico	5,5
- austenítico	9,0
Chapa de acero inoxidable austenítico	18,0
Chapa galvanizada	3,4
Cromo (electrolítico 99,8%)	36,0
Ferrocromo (68-70% Cr, 0,015% C)	7,1
Níquel:	
- Refinado	36,0
- Laminado en frío	59,0
Manganeso (electrolítico 99,99%)	11,0
Ferromanganeso refinado (78% Mn, 0,05-0,1% C)	6,4
Aluminio:	
- lingote	9,3
- laminado	18,0

Tabla III: Precios relativos aproximados por unidad de peso de metal o aleación.

1.3.1. Influencia del Manganeso.

Si se observa el diagrama de equilibrio Fe-Mn (figura 7), es en esencia análogo al del Fe-Ni (figura 2), para concentraciones de Mn y Ni menores al 20% presenta un amplio campo austenítico, que llega a ser estable a temperatura ambiente. En este sentido cabe esperar un comportamiento similar al del Ni. Sin embargo, al determinar cual es el efecto del Mn en los aceros inoxidable austeníticos, existe desacuerdo entre los distintos autores, sobre todo cuando los porcentajes en este elemento se sitúan fuera de los intervalos de composición habituales en los aceros inoxidable austeníticos clásicos. Como se mostró en la tabla II, para los aceros inoxidable austeníticos normalmente utilizados, Schaeffler y Delong atribuyen al Mn un efecto gammágeno de 0,5, para porcentajes en Mn menores al 2%. Szumachowski y Kotecki [33], mencionan que para porcentajes de Mn mayores al 2,5%, el diagrama de Delong subestima la cantidad de ferrita, y el equivalente propuesto por Hull es innecesariamente complicado, afirman que el efecto del Mn es independiente de su concentración por lo que proponen un valor constante de 0,5 para la determinación del Ni_{eq} .

N. Suutala [34], estudió el efecto del Mn en los aceros inoxidable austeníticos, analizando su efecto en la solidificación en depósitos de soldadura, llegando a la conclusión que para contenidos de Mn del 5 al 8% los factores propuestos por Delong y Hammar (tabla II) para determinar el efecto gammágeno del Mn, no son válidos, siendo más precisos los propuestos por Hull. Además para concentraciones hasta del 2%, el Mn resultó austenitizante, mientras que para concentraciones de hasta el 8%, resultó tener un débil poder austenitizante.

F.C. Hull [35], menciona que el Mn actúa como depresor de la ferrita hasta niveles del 6%, es decir para esos niveles es austenitizante, mientras que para contenidos superiores es un formador de ferrita. Por otra parte se reveló como un fuerte estabilizador de la austenita frente a la transformación martensítica.

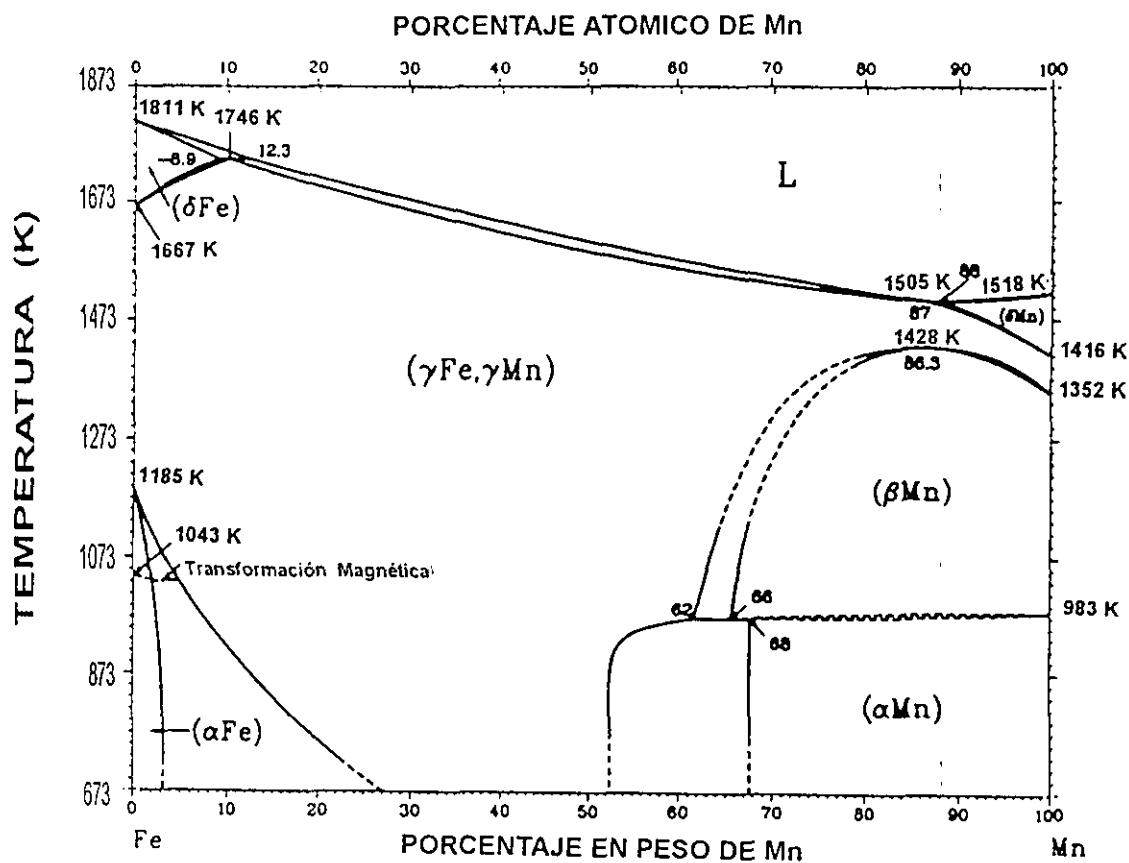


Figura 7: Diagrama de equilibrio Fe-Mn.

Estudios realizados por Takemoto [44], concluyen que el carácter gammágeno o alfégeno del Mn, depende de los porcentajes de otros elementos de aleación, fundamentalmente N, pero siempre aumenta la estabilidad de la austenita frente a la transformación martensítica, llegando a tener una capacidad de estabilización del 60% respecto de la del Ni.

Conde y Santiago [37], indican que la adición de Mn no aumenta apreciablemente la cantidad de austenita formada, que viene marcada por el resto de elementos gammágenos presentes, pero si mejora la estabilidad de la austenita a bajas temperaturas y reduce la velocidad crítica de enfriamiento para mantener la austenita a temperatura ambiente.

En la empresa española ACERINOX, al estudiar distintas aleaciones de acero inoxidable austenítico, se determinó para el Mn un factor de 0,017 como efecto austenitizante, factor que revela un bajo poder gammágeno. Además se comprobó un fuerte poder estabilizador frente a la transformación martensítica [38]. Las composiciones con las que se realizó el estudio se encuentran comprendidas en los siguientes intervalos (14-18)%Cr-(0-2)%Ni-(5-13)%Mn-(0,05-0,12)%C-(0,08-0,15)%N-(0-1)%Mo-(0-1)%Si-(0-3)%Cu.

Jargelius-Petterson [39], partiendo de que la solubilidad del N aumenta con el contenido de Mn, realizó estudios en distintos aceros inoxidables austeníticos altamente aleados 20Cr-18Ni-10Mn-4,5Mo-(0,03-0,5)N, sensibilizándolos entre 973 y 1 173 K y observó que al aumentar el porcentaje de N disminuía la presencia de fase sigma, estabilizándose la fase Chi y Laves. En ningún caso se detectaron fases enriquecidas en Mn, observándose que los precipitados no son, en principio, muy diferentes de los de las aleaciones convencionales al Cr-Ni-Mo donde se presenta la presencia de fases sigma, Laves y Chi. Asimismo se menciona que en aleaciones Fe-Cr-Ni aleadas con Mn, se encontró la fase frágil Y (que contiene del 20-30% de Mn), la precipitación de dicha fase se inhibe por la presencia de nitrógeno. Qiu [40], al estudiar las aleaciones Fe-Cr-Mn-N, menciona que a elevadas concentraciones de Mn se presenta la fase intermetálica α' (Cr_3Mn_5), similar en estructura a la α -Mn.

Edgemon y col [41], al estudiar distintas aleaciones de Fe-(12-17,9)Cr-(20-11)Mn-(0,08-0,3)C, algunas de ellas estabilizadas con Ti, W, V y con contenidos bajos o nulos de Ni, llegaron a la conclusión de que al sensibilizar el material y someterlo al ensayo modificado de Strauss, estos materiales tenían un peor comportamiento frente a la corrosión que los aceros clásicos del sistema Fe-Cr-Ni. No existían ventajas frente a la corrosión intergranular en los aceros aleados con Mn, al adicionar elementos estabilizadores. Dentro de todos los aceros estudiados, el mejor comportamiento frente a la corrosión se presenta en los aceros con contenidos en C menores al 0,1%.

A altas temperaturas los aceros al Cr-Mn-Ni tienen una mayor resistencia mecánica que los aceros al Cr-Ni, aunque su resistencia a la oxidación es menor. La formación de una capa de óxido continua y estable del tipo Cr_2O_3 , la que le da resistencia a la oxidación a las aleaciones Fe-Cr-Ni, se desplaza por la formación de óxidos de Mn, formándose una capa no totalmente protectora [42,43].

A pesar de que aún se continua estudiando los efectos que tiene el Mn, fuera de sus concentraciones habituales, en los aceros inoxidable, si existe coincidencia en que el Ni es un elemento limitado, y en un futuro no lejano será necesaria su sustitución, total o parcial, en los aceros inoxidable austeníticos. También es cierto que, hasta el momento, el Mn, combinado con otros elementos gammágenos, especialmente C y N, es en general aceptado como el único sustituyente del Ni en este tipo de aleaciones [44].

1.4. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS PREPARADOS POR VÍA PULVIMETALÚRGICA (P/M)

Las principales características de los aceros inoxidable austeníticos se presenta en la combinación de buenas propiedades mecánicas con una elevada resistencia a la corrosión. Al poco tiempo de iniciarse la producción en serie de estos aceros, surgió el interés en obtener componentes mecánicos con las mismas características sin que se tenga que realizar sobre ellos procesos de mecanizado, que implican, tanto pérdida de material como tiempo de fabricación, aumentando el costo del producto debido al fuerte valor agregado. Ante estos

procedimientos surgió el interés en obtener aceros inoxidable por vía pulvimetalúrgica.

1.4.1. Origen de los aceros inoxidable austeníticos pulvimetalúrgicos.

En 1930, aparecen los primeros antecedentes de preparación de aceros inoxidable mediante la pulvimetalurgia, a través de la Hardy Metallurgical Company, donde se mezclaron polvos de Fe, Cr, Ni, en proporciones similares a las de los aceros AISI 304. Se obtuvo una estructura austenítica con buenas propiedades mecánicas, aunque el proceso de sinterización a 1 573 K durante 44 h los hizo totalmente antieconómicos.

En 1942, J. Wulff, preparó polvos de aceros inoxidable a partir de un acero AISI 304 laminado, con un elevado contenido de carbono, al que sensibilizó a una temperatura comprendida entre 753 y 1 023 K, lo que condujo a la precipitación de carburos ricos en Cr. El material se colocó en una solución de $H_2SO_4-CuSO_4$ lo que provocó su desintegración obteniéndose polvos de acero inoxidable. Las primeras piezas de aceros inoxidable pulvimetalúrgicos se hicieron a partir de este método.

A finales de la década de los 40, la Vanadium Alloys Steel Company (VASCO), producía polvos de aceros inoxidable prealeados mediante un proceso de desintegración rotatorio. Posteriormente se descubrió la técnica de atomización en agua. A mediados de los años 50, la VASCO producía 40 Mg/año (40 Tm/año) de polvos de acero inoxidable, considerándose a este momento, el inicio real de la pulvimetalurgia en aceros inoxidable.

El mayor crecimiento en cuanto a la venta de polvos de acero inoxidable se produjo en la década de los 70, tendiendo a estabilizarse en los siguientes años, posiblemente debido a que la demanda de componentes con los niveles de resistencia a la corrosión que proporcionan los aceros inoxidable, no tuvo un crecimiento significativo en esos años, y porque los aceros obtenidos por procesos pulvimetalúrgicos tienen una menor resistencia frente a la corrosión que los obtenidos por colada y laminación [45].

En 1990, en América del Norte, la producción anual de polvos fue de 298 000 Tm, representando los polvos de acero inoxidable la cantidad de 3 000 a 4 000 Tm [46], este

incremento en la demanda de polvos de acero inoxidable se debe a nuevos procedimientos de obtención de aceros inoxidables a través de la pulvimetalurgia. Usándose los aceros inoxidables en aplicaciones donde se deseen mejores propiedades comparados con los aceros y otros materiales obtenidos por procedimientos de sinterización.

1.4.2. Principales polvos de acero inoxidable en el mercado.

Los polvos de acero inoxidable son normalmente prealeados, similares en cuanto a composición con las distintas familias de aceros inoxidables obtenidos por colada y laminación, por lo que dentro de la familia de aceros inoxidables obtenidos por P/M se obtienen aceros de tipo austenítico, ferrítico, martensítico y duplex. Contienen porcentajes de silicio mayores, con el objeto de proteger al cromo de los procesos de oxidación que se dan en los procesos de producción de los polvos.

Los tipos de aceros inoxidables que se encuentran en el mercado en forma de polvos aptos para el prensado de piezas estructurales se clasifican según su composición, como se puede apreciar en la tabla IV, donde se muestran sus principales características, y se observa que muchos de los polvos de acero inoxidable se fabrican con la misma composición que la de sus homólogos obtenidos por colada y laminación. Esas composiciones no necesariamente serán las óptimas para materiales que tengan porosidad, característica intrínseca de los productos pulvimetalúrgicos. A la presencia de poros se la considera como uno de los principales factores de su peor comportamiento frente a la corrosión con respecto a los aceros inoxidables obtenidos por colada y laminación que no presentan poros. Ante este comportamiento los fabricantes de polvos de acero inoxidable presentan nuevas composiciones para responder a las necesidades específicas del mercado.

Aleaciones	Composición química (porcentaje en peso)								Análisis de tamizado Distribución del tamaño de partícula (μm)					Densidad aparente (g/cm^3)	Velocidad de derrame ($\text{s}/50\text{g}$)
	Cr	Ni	Si	Mo	Mn _{máx}	C _{máx}	S _{máx}	P _{máx}	+10 0	-100 +150	-150 +200	-200 +325	-325		
Austeníticas															
AISI 303L	17/18	12/13	0,6/0,8	--	0,3	0,03	0,1/0,3	0,03	1	7	13	24	55	3,0/3,2	24/28
AISI 304L	18/19	10/12	0,7/0,9	--	0,3	0,03	0,03	0,03	1	12	20	25	42	2,5/2,8	28/32
AISI 316L	16,5/17,5	13/14	0,7/0,9	2,0/2,5	0,3	0,03	0,03	0,03	1	11	18	26	44	2,6/3,0	24/32
Martensfíticas															
AISI 410L	12/13		0,7/0,9		0,1/0,5	0,05	0,03	0,03	1	14	20	26	39	2,6/2,9	26/30
Ferríticas															
AISI 430L	16/17		0,7/0,9	0,5/1,5	0,3	0,03	0,03	0,03	-	--	--	--	30/45	2,5/2,9	26/32
AISI 434L	16/18		0,7/0,9		0,3	0,03	0,03	0,03	1	11	17	27	44	2,5/2,9	26/32

Tabla IV: Principales características de diferentes polvos de acero inoxidable obtenidos por atomizado en agua, disponibles en el mercado mundial.

1.4.3. Fabricación de polvos de aceros inoxidable.

Los métodos más comunes de fabricación son: la atomización, el de corrosión intergranular, la atomización por electrodo rotatorio, etc. Por ser el más comercial el primero se tratará a continuación.

a) Fabricación por atomización.

Básicamente el atomizado es la desintegración de un metal fundido en gotas de pequeño tamaño al serle aplicado un flujo convergente de agua, gas o vapor, como se puede observar en la figura 8. Se usa normalmente agua a presiones del orden de 13,8 MPa, donde se tiene una mayor presión del fluido y un menor tamaño de partícula [47]. El agua produce las formas más irregulares mientras que los gases inertes y el vapor generan formas redondeadas. Los polvos de mayor uso tienen un tamaño menor a 150 μm conteniendo del 35-50% de partículas con un tamaño menor a 44 μm .

A continuación el polvo es retirado del agua mediante centrifugado, filtrado al vacío o calentamiento. Después de que se encuentra completamente seco, se retiran mediante tamizado de las partículas de mayor tamaño. Los aceros inoxidable austeníticos no requieren de un tratamiento posterior. Mientras que los de los martensíticos, debido a que en el proceso adquieren alta dureza y por lo tanto mínima compresibilidad, requieren de un tratamiento de recocido posterior en atmósfera controlada para lograr mejores características de compresibilidad.

La microestructura de cada partícula equivale a la de un fundido enfriado a alta velocidad, con microestructura de tipo dendrítica, con el interior de las dendritas ricas en hierro, cuya proporción depende del tamaño de partícula [48]. Esta ferrita primaria produce que las partículas de una aleación austenítica sean ligeramente ferromagnéticas, observándose que mientras más finas sean las partículas son más magnéticas [49].

Debido al proceso de obtención de los polvos, es posible que en la superficie de las partículas se detecte la presencia de óxidos, tal es así que Bracconi y Gasc [50], al estudiar la superficie de partículas de polvo del AISI 304L atomizados en atmósfera de nitrógeno, encontraron que la composición y el espesor de la capa de óxido no depende significativamente del tamaño de partícula. Las partículas se encontraban cubiertas por una primera capa de óxido de MnO y Fe₂O₃, en forma de grupos (islas) contiguas con un espesor de 5,8 nm, las que cubren a una capa de óxido de Cr₂O₃ de un espesor de 2,4 nm. Detectándose además en la superficie una muy pequeña cantidad de óxido de níquel⁽⁶⁾.

La presencia de óxidos superficiales no son favorables en los productos pulvimetalúrgicos ya que disminuyen las características de compresibilidad, dificultando el proceso de sinterización, por lo que se ha buscado mejorar los procesos de fabricación para disminuir la presencia de oxígeno. Dentro de los principales logros obtenidos se tienen:

- Disminución del contenido de oxígeno desde 5 000 ppm hasta 2 000 ppm, debido al uso de atmósfera protectora en la cámara de atomización, de poco sobrecalentamiento del material fundido, y a través de un adecuado balance de los contenidos de manganeso y silicio.
- Optimización de las concentraciones de otros constituyentes.

Estas mejoras han conducido a mejorar la resistencia en verde, la compresibilidad y en mejorar las propiedades del producto sinterizado.

⁽⁶⁾ Bracconi y Gasc, no estudiaron la presencia de óxido de silicio.

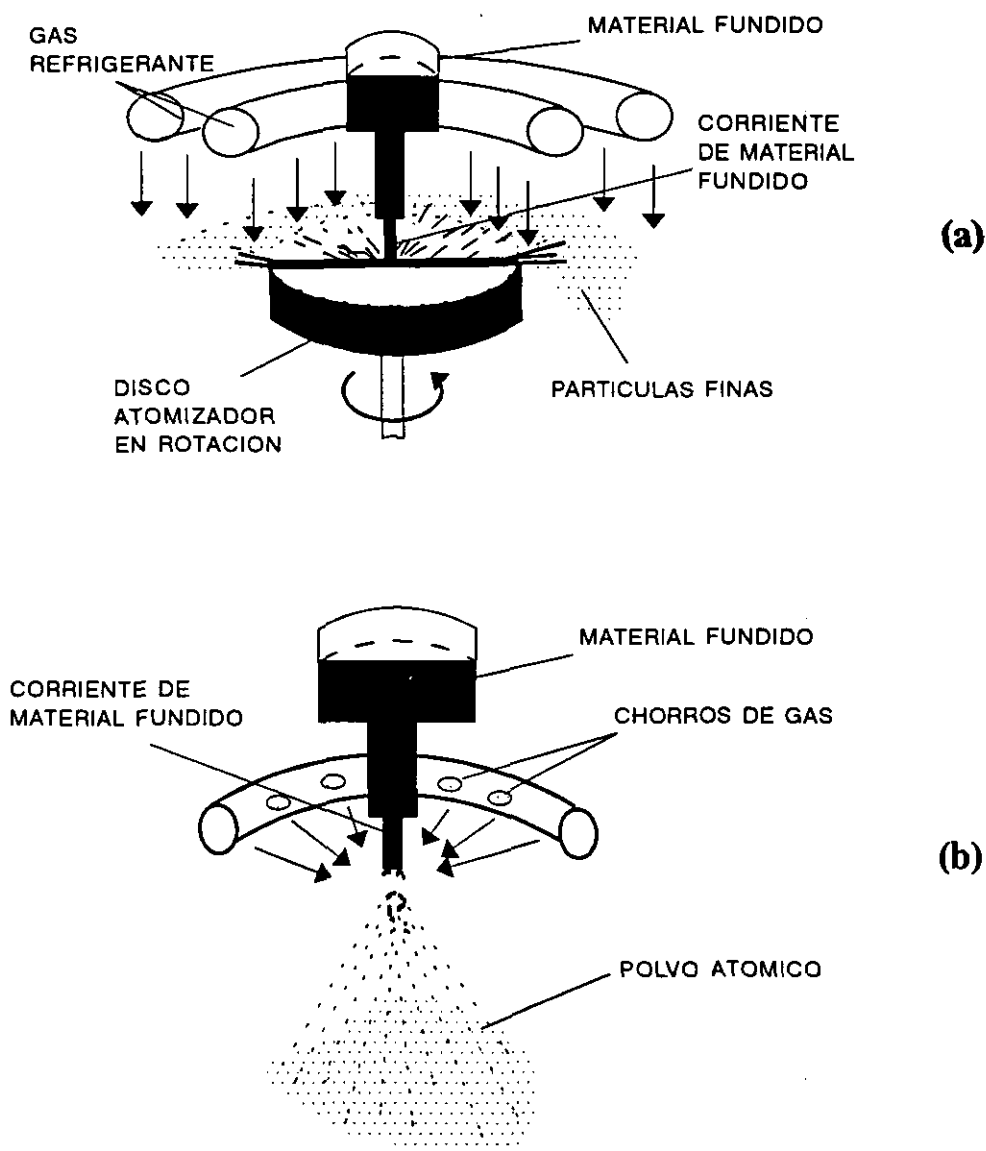


Figura 8: Esquemas de los proceso de fabricación por atomización de polvos de acero inoxidable (a) atomización centrífuga; (b) atomización por gas inerte.

1.4.4. Propiedades de los polvos de acero inoxidable.

Para un buen conocimiento de los procesos que se llevan a cabo es importante conocer las principales propiedades de los polvos de partida, ya que de esa manera se conocen ciertas características que sirven para su procesamiento industrial. A continuación se describen las principales propiedades con las que se caracterizan a los polvos de acero inoxidable:

Densidad aparente

La densidad aparente de una masa pulverizada se obtiene al pesar una cantidad de polvo contenido en un volumen determinado. Se determina de acuerdo a la normas ASTM B 212 [51] y a MPIF standard 04 [52]. Es una propiedad importante, porque determina los requisitos de carga de material en una matriz de compactación. Para los polvos de aceros inoxidables atomizados en agua generalmente varía en el intervalo de 2,8 a 3,2 g/cm³. Los polvos atomizados en gas tienen una densidad bastante más elevada (5,0 g/cm³).

Velocidad de derrame.

Se define como el tiempo requerido para que una masa de 50 g de polvo fluya a través de un orificio con diámetro de 0,254 mm de acuerdo a los estándares ASTM B 213 [53] y MPIF standard 03 [54]. Una elevada velocidad de flujo implicará en la industria un buen tiempo de producción. Las partículas con forma esférica requieren de 15 s mientras que las de forma irregular varían de 25-30 s.

Análisis de tamizado.

Es la distribución de acuerdo al tamaño de partícula, expresada en porcentaje en peso, usando los tamices normalizados por MPIF standard 05 [55] (ASTM B 214 [56]). En la tabla V, se recogen las características típicas para los aceros inoxidables.

Tamaño de partícula (U.S.) Designación de malla No.	Tamaño de partícula (μm)	Peso (%)
+ 100	> 149	0 - 3
- 100 + 140	$\leq 149 > 105$	10 - 15
- 140 + 200	$\leq 105 > 74$	15 - 25
- 200 + 325	$\leq 74 > 44$	20 - 30
- 325	≤ 44	35 - 50

Tabla V: Análisis de tamizado típico para polvos de aceros inoxidables

Compresibilidad.

Es la medida de la densidad cuando a un polvo se lo compacta a una presión determinada (MPIF standard 45 [57], ASTM B 331 [58]). La compresibilidad es una función del límite de fluencia, de la dureza del material, la cantidad de poros internos, el tamaño, forma y distribución de las partículas.

Resistencia en verde.

Es una medida de la resistencia a la rotura transversal del compacto de polvo, aun no sinterizado (MPIF standard 15 [59]). Va relacionada con la resistencia del polvo a la rotura mientras se manipula en los procesos de fabricación de piezas P/M. Los aceros inoxidables atomizados en agua tienen una buena resistencia en verde, aunque requieren de mayores cuidados en su manipulación que los productos de hierro. Los polvos de aceros inoxidables con formas regulares tienen una menor resistencia en verde, que las que poseen las formas irregulares.

Datos de seguridad

Los polvos de aceros inoxidable no son tóxicos, radioactivos, inflamables ni explosivos.

1.4.5. Procesado de los polvos de acero inoxidable

En la figura 9, se muestra una idea global de las diferentes etapas que puede tener los polvos de aceros inoxidable para la obtención de productos pulvimetalúrgicos. Los procesos de producción de aceros inoxidable obtenidos por pulvimetalurgia pueden dividirse en dos clases: los que generan un material poroso, con densidades menores a la de los laminados, y los que generan materiales con una densidad similar a la de los laminados. Los primeros son los más económicos y de mayor uso, los segundos se están introduciendo recientemente en la industria.

A continuación se describen las principales etapas del procesado de los polvos de acero inoxidable, desde un punto de vista de obtención de materiales con densidades menores a las del laminado por ser aún de uso más difundido en la industria y por ser de mayor facilidad el entendimiento de los procesos de sinterización. Fundamentalmente comprende las siguientes etapas:

1.4.5.1. Lubricación.

Para la manufactura de las piezas P/M, se debe usar un lubricante para permitir una elevada densidad de compactación y un fácil retiro de las piezas de la matriz. El tipo y la cantidad de lubricante a ser mezclado en el polvo, debe de ser cuidadosamente seleccionado ya que podrá afectar a la densidad aparente, a la velocidad de derrame, a la densidad en verde, a la presión de compactación y de retiro, y a las propiedades del sinterizado. Los más usados son los organometálicos, como los estearato de cinc y los de litio, y las ceras sintéticas; los que se usan en porcentajes comprendidos entre 0,75 y 1,25%. El estearato de litio proporciona la mayor compresibilidad, pero produce una

ligera disminución de la densidad en verde siendo necesaria mayores presiones de compactación para lograr buenas densidades.

En el caso de que se desee obtener una elevada porosidad con una aceptable resistencia, por ejemplo en el caso de filtros, se añadirá un elemento formador de poros, como bicarbonato de amonio, el que al eliminarse deja una estructura porosa.

1.4.5.2. Compactación.

La compactación tiene por objeto dar forma y consistencia a la masa de polvo para su manipulación. Consiste en aplicar una presión a la masa de polvo introducida en una matriz, que es el negativo de la forma acabada, con el objetivo de obtener un producto compacto y manipulable. La unión de los polvos metálicos a lo largo del proceso de compactación, se puede considerar como una verdadera soldadura en frío entre las partículas, a través de los puntos de contacto de los polvos. Esta soldadura en verde facilita, posteriormente, los fenómenos de difusión en estado sólido durante la sinterización. La compactación del polvo produce una "pieza compacta en verde", que debe poseer la suficiente resistencia para su manipulación.

La compactación comienza con un deslizamiento de partículas individuales. Las partículas inician una deformación elástica localizada en los puntos de contacto entre ellas, seguida de una deformación plástica con formación de superficies de contacto. Estas áreas aumentan progresivamente, con el aumento de la deformación plástica, produciéndose la rotura de algunas partículas. Estas se integran gradualmente en un todo que comienza nuevamente a deformarse elástica y plásticamente. La deformación plástica representa el mecanismo de densificación más importante durante el proceso de compactación. Por otro lado, la mayoría de los metales endurecen por acritud, por lo que se hace difícil mejorar la densificación aumentando la presión de compactación. La efectividad de la presión es mayor a presiones bajas, cuando la deformación plástica ocurre con facilidad, y se hace progresivamente menos efectiva al aumentar dicha presión.

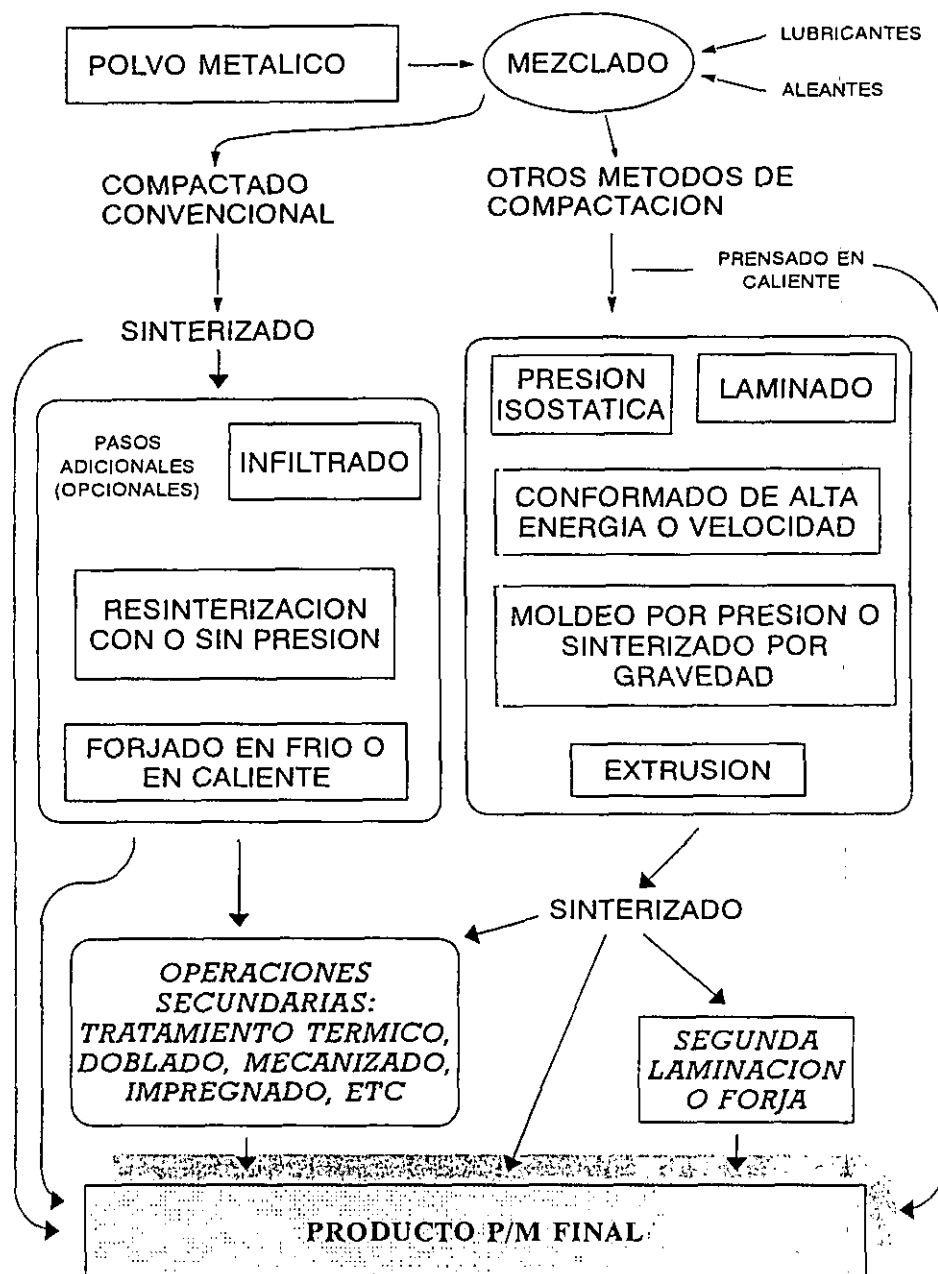


Figura 9: Distintas posibilidades de procesado de polvo de aceros inoxidables, para la obtención de productos pulvimetalúrgicos.

Existen numerosos métodos de compactación, que están estrechamente relacionados con las siguientes variables:

- Temperatura de los materiales pulvimetalúrgicos durante la compactación.
- Grado de presión aplicada.
- Dimensionalidad de la presión aplicada.
- Fluidez del material.
- Naturaleza del molde o troquel.
- Continuidad o discontinuidad del proceso.

La compactación, comúnmente, se realiza en matrices rígidas, mediante prensado uniaxial, a esta forma de compactación se le denomina proceso convencional de compactación. Otros métodos de compactación pueden ser la compactación isostática, el conformado de alta energía o velocidad, el moldeo por inyección de metales, el extruido, el laminado, etc. Para todos los casos, la compresibilidad de los polvos de acero inoxidable es menor a la de los polvos de hierro puro, para los mismos parámetros de compactación, debido al endurecimiento por deformación de los polvos y por la posible ocurrencia de transformación martensítica inducida por deformación en los grados austeníticos. En los grados ferríticos puede darse por la presencia de pequeñas cantidades de martensita, formada en el proceso de atomizado si es que se absorbió carbono o nitrógeno; este problema normalmente se resuelve con un tratamiento de recocido de los polvos luego de obtenidos.

Los polvos de los aceros inoxidables al momento de ser compactados producen mayor desgaste de la matriz de trabajo, por ser mas duros que otros materiales. Cuando se procesan las matrices deben estar limpias de otros polvos como los de Fe, silicio, porque pequeñas cantidades de los mismos pueden causar una corrosión localizada en las piezas acabadas. Los aceros inoxidables se compactan a presiones de 414-827 MPa, para obtener densidades de 6,2 a 6,9 g/cm³. Las densidades mayores a 7,0 g/cm³ requieren de procesos múltiples de aumento de densidad, de elevadas temperaturas de sinterización, uso de prensado isostático o mediante prensado en caliente. Todas las propiedades mecánicas de

los aceros inoxidable aumentan con la densidad del material.

Los elementos aleantes que se adicionan a los polvos de acero inoxidable pueden aumentar o disminuir la densidad en verde. Polvos como el de C, Mo y Si, disminuyen la densidad en verde, mientras que los de Ni, Cu, Sn y Cu, la aumentan. Algunos de estos efectos se pueden observar en las figuras 10 y 11, donde se aprecia la disminución de la densidad en verde al aumentar el contenido en peso de C y Si, así como en la figura 12, donde al aumentar el contenido de Ni aumenta la densidad.

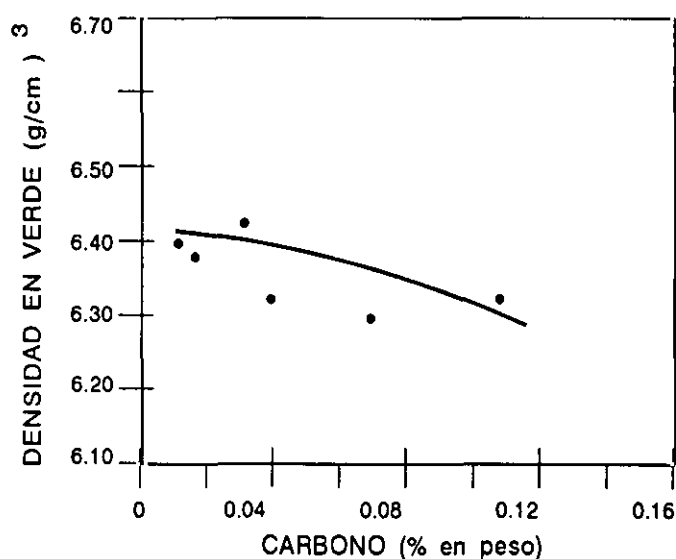


Figura 10: Influencia del contenido de carbono, adicionado a polvos de acero AISI 304L, en la densidad en verde (presión de compactación 600 MPa, estearato de cinc como lubricante).

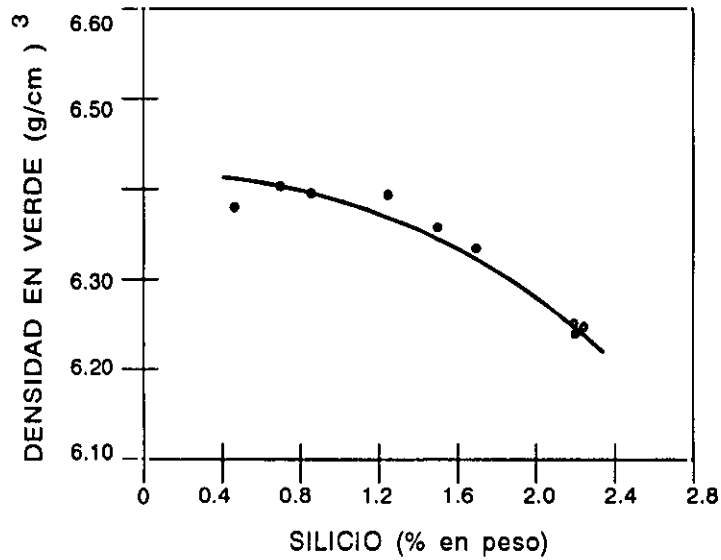


Figura 11: Influencia del contenido de silicio, adicionado a polvos de acero AISI 304L, en la densidad en verde (presión de compactación 600 MPa, estearato de cinc como lubricante).

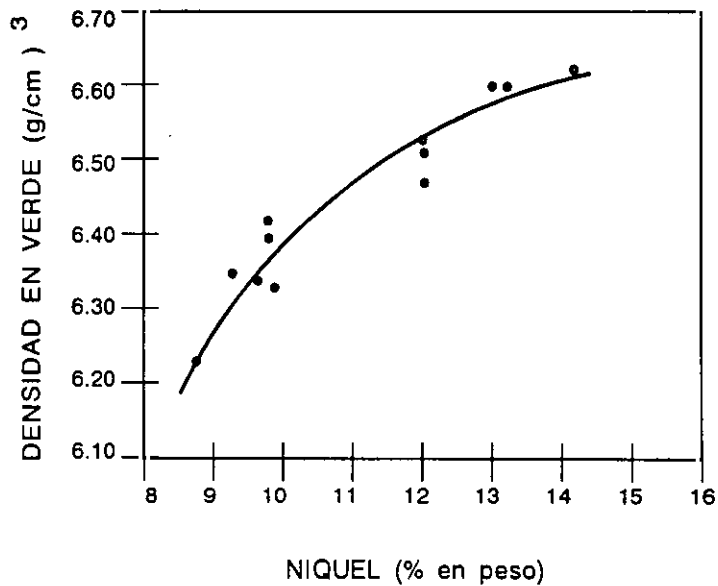


Figura 12: Influencia del contenido de níquel, adicionado a polvos de acero AISI 316L, en la densidad en verde (presión de compactación 600 MPa, estearato de cinc como lubricante).

A continuación se describen brevemente los procesos de compactación en frío mas representativos:

Compactación con matriz uniaxial

Es un método importante en cuanto a volumen de piezas producidas mundialmente (más del 90%), existiendo tres tipos básicos de prensado uniaxial: de *matriz de simple efecto*, en la que el punzón inferior permite la extracción de la pieza. De *matriz de doble efecto*, en la cual ambos punzones aplican la presión necesaria para realizar la compactación. De *doble efecto en matriz flotante*, que consiste en mantener fijo el punzón inferior, siendo en este caso la matriz la que se mueve, realizando un falso doble efecto.

Compactación isostática en frío

Es el único método en que la presión puede aplicarse simultáneamente y por igual en todas las direcciones, siendo un procedimiento discontinuo en el que se pueden aplicar grandes presiones. Está basado en el principio de Pascal, en el cual cuando a un fluido se le aplica una presión, ésta se transmite por igual en todas las direcciones. El modo de operar consiste en introducir el molde dentro de un fluido (normalmente agua), y aplicar la presión sobre el fluido transmitiéndolo al molde de una manera isostática.

Compactación por alta energía

Tienen una aplicación limitada, por ser una compactación en moldes cerrados. Consiste en confinar los polvos en un contenedor de acero, al que se aplica exteriormente una alta energía mecánica, neumática o mediante explosivos, que producen la compactación de los polvos, obteniéndose una densidad y resistencia en verde elevadas. Las características más significativas de este proceso son el corto tiempo de aplicación de la presión y la alta energía cedida al material. Las principales

limitaciones se encuentran en el desgaste de los equipos, la peligrosidad del proceso, y la dificultad en controlar dimensionalmente al producto obtenido, aparte de ser un procedimiento discontinuo.

Moldeo por inyección de polvos (PIM)

Este procedimiento de moldeo, se utiliza normalmente para la obtención de piezas complicadas y normalmente pequeñas [60]. Los polvos metálicos se mezclan con un polímero aglomerante, siendo a continuación la mezcla inyectada hacia un molde y finalmente sinterizada, obteniéndose un producto con elevada densidad. Los polvos que se usan normalmente son de pequeño tamaño ($< 20 \mu\text{m}$), esféricos, estando el promedio para materiales metálicos comprendido entre $5\text{-}10 \mu\text{m}$; para cerámicos y cerámicos-metal (cermet) de hasta $1,2 \mu\text{m}$, lo que permite una buena distribución de las partículas en el polímero. Los polvos representan entre el 55 y el 60% del volumen total de la carga del material a ser inyectado, por lo que durante la sinterización la pieza puede sufrir una contracción de un 17 a un 22%, por la pérdida de aglomerante.

Con este procedimiento se reproduce cualquier tipo de forma, al igual que en el moldeo de plásticos, lo que le da gran versatilidad. Normalmente no es necesario un mecanizado posterior. Los poros que se obtienen son pequeños y de forma esférica, además de no estar interconectados.

Los productos obtenidos por PIM tienen una mayor densidad comparada con los obtenidos por la pulvimetalurgia convencional, llegando a tenerse densidades mayores al 95% de las teóricas; un acero inoxidable AISI 316 puede llegar a tener una densidad de $7,55 \text{ g/cm}^3$, que equivale al 97% de la teórica [61].

1.4.5.3. Presinterización.

Los compactos en verde, de acero inoxidable, son normalmente sometidos a un proceso

de presinterización en aire o nitrógeno entre 673 y 773 K, con el fin de volatilizar y eliminar el lubricante. Si se utilizan mayores temperaturas, se requiere de una atmósfera protectora. Es importante la eliminación del lubricante porque puede causar tanto carburización de la aleación durante la sinterización como disminuir, en el producto, sus características de maquinabilidad y de resistencia a la corrosión. Las aleaciones martensíticas, que contienen carbono para aumentar su dureza, deben de presinterizarse en nitrógeno.

1.4.5.4. Sinterización

Es el paso más importante y crítico en el procedimiento de obtención de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos. El compacto en verde, es un producto frágil debido al débil enlace de sus partículas, por lo que hay que someterlo a un proceso posterior de sinterización, que consiste en calentar el compacto en verde a una temperatura inferior al punto de fusión del componente de mayor proporción, durante el tiempo suficiente para que las partículas se suelden y el producto resultante adquiera una determinada resistencia mecánica.

Los principales cambios que tienen lugar se pueden dividir en cinco etapas, que consisten en:

1ª Etapa: *acercamiento y unión inicial entre partículas*. Esta etapa inicial se produce en aquellos lugares donde existe un contacto íntimo entre partículas adyacentes, estando favorecida por la temperatura de sinterización que acelera los procesos de difusión.

2ª Etapa: *crecimiento de los puentes de enlace entre partículas*. Crecimiento del cuello de unión en los puntos de contacto, acentuándose la primera etapa, y no se produce aún una disminución de la porosidad de sinterizado.

3ª Etapa: *cierre de los conductos entre poros, redondeo de poros*. Los poros del

material compactado suelen ser irregulares, y en esta etapa tienden a redondearse por ser la forma esférica la de menor energía superficial. Como consecuencia de esto el material se contrae, provocando una disminución en el volumen de la pieza y por lo tanto densificación.

4ª Etapa: *densificación*, los poros tienden a ser más pequeños, existiendo una tendencia a la contracción y crecimiento de los mismos debido al transporte de materia.

5ª Etapa: *engrosamiento del poro*, en esta última etapa puede ocurrir una coalescencia de las partículas con la desaparición de los poros pequeños y tendencia al crecimiento de los grandes. No se consigue una mayor densificación.

Las etapas suelen solaparse, es decir el crecimiento del cuello puede prolongarse y ocurrir simultáneamente en la 4ª y 5ª etapa. Los cambios producidos durante la sinterización, implican transporte de materia en los que la temperatura es el factor determinante por aumentar la energía cinética de los átomos, permitiéndoles ocupar nuevas posiciones. En la figura 13, se puede apreciar gráficamente los distintos mecanismos de transporte de materia que se produce durante la sinterización de dos esferas, destacando dentro de estos mecanismos los siguientes:

- *Evaporación y condensación*, por efecto de la temperatura y de las distintas presiones de vapor existentes sobre las superficies cóncavas y convexas, existe una tendencia a que se evaporen átomos de las partes convexas, y se condensen sobre las superficies cóncavas.

- *Difusión en volumen*, tiene lugar por difusión de átomos y vacantes, que obedece a una ecuación del tipo Arrhenius, $D = D_0 e^{(-Q/RT)}$, (D = difusión, D_0 = coeficiente de difusión, Q = energía de activación, T = temperatura). La difusión de átomos es consecuencia de la existencia de un gradiente de concentración en el sólido. El transporte de materia en una dirección implica un movimiento de vacantes en

dirección opuesta.

- *Difusión en límite de grano*, tiene lugar preferentemente cuando disminuye la temperatura durante la sinterización, porque la energía de activación necesaria para esta difusión es menor que la necesaria para la difusión en volumen.

- *Difusión superficial*, tiene lugar cuando la temperatura del compacto es $0,3 T_{\text{fusión}}$, facilitándose la movilidad de átomos superficiales desde las zonas convexas a las zonas cóncavas, entre dos partículas de polvo que se están sinterizando.

- *Fluencia*, que es un mecanismo de transporte de materia como consecuencia del movimiento de dislocaciones, que a su vez generan vacantes.

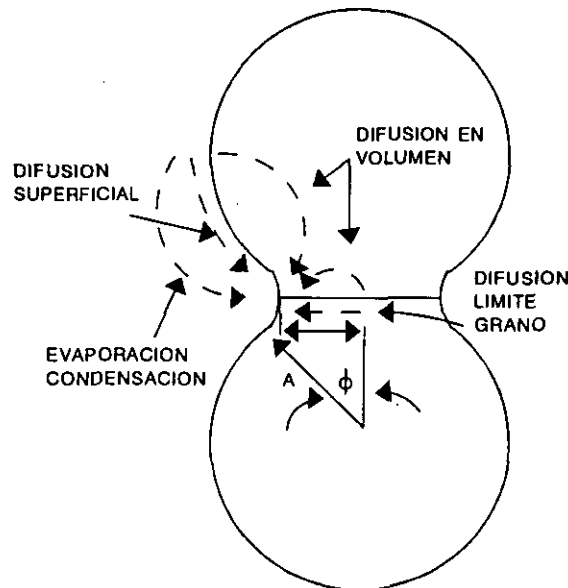


Figura 13: Distintos mecanismos de transporte de material que se presenta claramente durante la sinterización de dos esferas.

Al comparar el proceso de sinterización con el de colada y laminación, se observa que en el caso de los aceros inoxidables obtenidos por el segundo método se requiere un fuerte trabajo en caliente y en frío del lingote y largos tiempos de recocido para homogenizar

la estructura, debido al elevado tamaño de grano resultante del proceso de colada. En el caso de los aceros inoxidables obtenidos por pulvimetalurgia los procesos de homogeneización son mucho mas sencillos, encontrándose entre sus principales parámetros la atmósfera, temperatura y tiempo, y velocidad de enfriamiento. Al aumentar el tiempo de sinterización se obtiene una estructura cada vez mas homogénea. A mayores temperaturas y tiempos de sinterización, se obtiene una menor porosidad. Si el valor de la porosidad del producto obtenido es del orden del 15% o mayor, la porosidad se presenta casi totalmente abierta e interconectada.

Algunos de los fenómenos que tienen lugar durante la sinterización se enumeran en la tabla VI. La atmósfera, temperatura y tiempo empleado, determina cual de los fenómenos enumerados predomina en la sinterización.

Fenómenos de sinterización
Reducción de óxidos
Disolución de óxidos
Carburización
Nitruración
Homogeneización
Crecimiento de grano
Cambio de forma de poro

Tabla VI: Fenómenos que pueden tener lugar en la sinterización de aceros inoxidables

A continuación se analiza distintos aspectos del proceso de sinterización que ejercen una gran influencia en las características de los aceros inoxidable obtenidos por pulvimetalurgia.

a) **Atmósfera de sinterización:**

La principal función de la atmósfera de sinterización es asegurar la eliminación de los lubricantes añadidos en la etapa de compactación y la reducción de los óxidos que cubren la superficie de los polvos. Las principales atmósferas de sinterización para los aceros inoxidable son las de hidrógeno, amoníaco disociado y el vacío. La principal diferencia desde el punto de vista químico, es que mientras la atmósfera de hidrógeno y de amoníaco son reductoras, la de vacío puede ser oxidante para la mayor parte de los constituyentes de los aceros inoxidable, debido a que en los grandes hornos industriales el retiro completo del oxígeno es difícil.

Atmósfera de Hidrógeno:

Es una atmósfera activa, durante la sinterización, el hidrógeno reduce el óxido superficial, favoreciéndose una mayor unión entre las partículas y se mejora la ductilidad de los productos sinterizados. La cantidad de vapor de agua presente en la atmósfera de sinterización determina si se produce o no la reducción de los óxidos de cromo o de silicio, presentes en la superficie, durante la sinterización. Esta cantidad se determina calculando el punto de rocío de la atmósfera que viene a ser un indicador de la presión parcial de oxígeno. En caso de existir oxígeno en la atmósfera se produce la oxidación del metal, Me, presente en la aleación según la reacción:



El punto de rocío se determina a partir de la proporción $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$, la que a su vez esta definida por el equilibrio de la siguiente reacción general:



siendo de interés para los procesos pulvimetalúrgicos que la reacción preferente sea hacia la generación de metal Me, por lo que se debe buscar trabajar con temperaturas de rocío bajas, es decir que la proporción de p_{H_2}/p_{H_2O} sea elevada. De particular importancia es la reducción de los óxidos más estables presentes en la superficie de los polvos: el Cr_2O_3 y el SiO_2 .

La figura 14, muestra que a una temperatura de 1493 K se requiere una temperatura de rocío menor a 203 K para que se de en la superficie del material la reducción del óxido. Debido a que el vapor de agua se forma durante la reducción y que, además, ingresa con la muestra y/o al abrir el horno, se requiere un flujo de gas suficiente para eliminarlo continuamente.

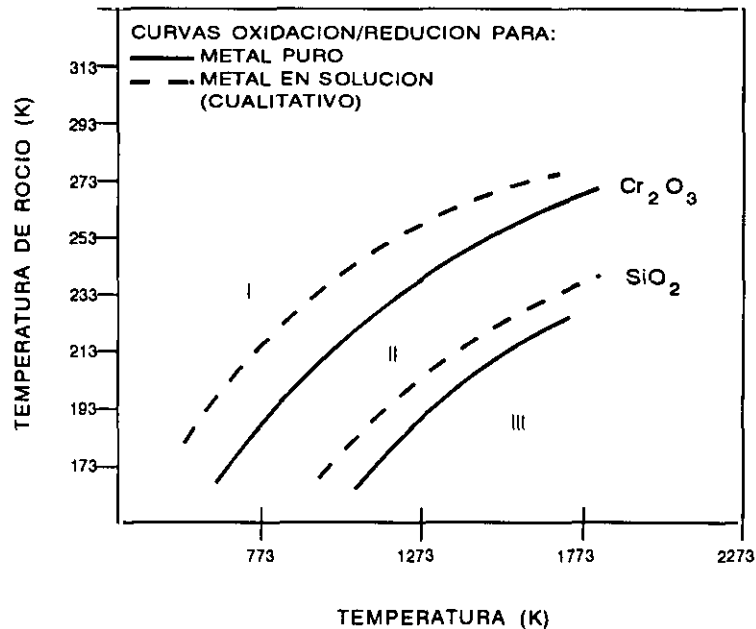


Figura 14: Curvas oxidación/reducción para el cromo y el silicio

Atmósfera de amoníaco disociado:

Es la atmósfera comercialmente más usada para la sinterización de los aceros inoxidables y esta compuesta por 75% de H_2 y 25 % de N_2 . Contiene poco amoníaco residual (0,012%) y tiene una temperatura de rocío comprendida entre 219 y 227,4 K, por lo que es también importante controlar la temperatura de rocío. En las atmósferas de amoníaco disociado se recomienda utilizar un deshumidificador para reducir la temperatura de rocío hasta, por lo menos, 211 K, debido a que la presencia de N_2 reduce la presión parcial de H_2 .

El cromo tiene gran afinidad por el nitrógeno, y en una atmósfera de este tipo la nitruración tiene lugar rápidamente, pudiendo producirse la precipitación de nitruros de cromo Cr_2N . Aún cuando exista poca cantidad de N_2 , el grado de absorción es sustancial, como se puede apreciar en la tabla VII [62], en donde un aumento del contenido de N_2 aumenta la cantidad de nitrógeno absorbido en un acero inoxidable; esto es favorable desde el punto de vista del aumento de la resistencia mecánica, en caso de precipitar nitruros es desfavorable desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión. Si se tiene un porcentaje bajo de nitrógeno no se produce la precipitación de nitruros. La absorción de nitrógeno de la atmósfera se disminuye con la adición de polvos aleantes, como el cobre.

Atmósfera	N ppm
20 N_2 - 80 H_2	3 000
50 N_2 - 50 H_2	4 180
80 N_2 - 20 H_2	5 600

Tabla VII: Contenido de nitrógeno en un acero AISI 316L sinterizado a 1 473 K durante 30 min, en diferentes atmósferas.

Atmósfera de vacío:

La atmósfera de vacío es una alternativa a las atmósferas de hidrógeno y de nitrógeno, debido a que son más económicas. La atmósfera de vacío no es de tipo reductora, el proceso de sinterización en vacío se activa por la desestabilización de los óxidos superficiales, donde las bajas presiones favorecen la desgasificación de las piezas sinterizadas, minimizando los contenidos de nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y carbono, mejorando sus características de composición y de ductilidad de los productos sinterizados.

Las bajas presiones pueden producir evaporación de elementos o constituyentes, siendo este fenómeno particularmente dañino debido a que el cromo tiene una elevada presión de vapor a la temperatura de sinterización y el empobrecimiento en cromo en las capas superficiales de las piezas puede tener un efecto negativo en el comportamiento frente a la corrosión, por lo que se recomienda añadir argón a la temperatura de sinterización. La evaporación no solo tiene una influencia negativa en las propiedades de las piezas, también constituye un importante mecanismo para todo el proceso de sinterización, donde se producen fenómenos de evaporación-condensación [63]. Con relación a los aceros inoxidable, se observaron algunas diferencias durante la sinterización de los aceros AISI 304L y AISI 316L, en el que la presencia de óxido de molibdeno por su elevada tendencia a evaporarse favorece la desestabilización de los óxidos y se mejora el proceso de sinterización. Las ventajas y desventajas, así como la influencia, de los fenómenos de evaporación-condensación, requiere aún de más investigación.

Otro factor que hace a la sinterización en vacío atractivo para la sinterización de los aceros inoxidable, es la posibilidad de que los aceros inoxidable martensíticos, se pueden templear inmediatamente después de la sinterización siendo diferente en el caso de las atmósferas que contienen hidrógeno, donde después del enfriamiento es necesario un segundo ciclo térmico, debido a que estas atmósferas producen en estos aceros microestructuras bainíticas [62].

La sinterización en vacío produce propiedades similares a las obtenidas en atmósferas de hidrógeno: elevada ductilidad con relativamente baja resistencia. Aún cuando el vacío requerido para la disociación de los óxidos es mucho mayor al obtenido normalmente en los laboratorios, el proceso de sinterización en vacío comprende la disolución de los óxidos superficiales. Para obtener la mayor ductilidad se recomienda una atmósfera de argón y si se quiere mejorar las propiedades mecánicas se puede usar una atmósfera de N_2 [64].

Tunberg y col [65], encontraron que al sinterizar en vacío con un agente reductor, se mejoraba tanto la unión entre las partículas comprimidas como la resistencia mecánica del producto sinterizado. Para ello mezclaron al acero inoxidable con C en forma de grafito, y observaron que durante la sinterización el C, por su carácter reductor elimina gran parte del oxígeno presente en forma de óxidos (ver ecuaciones 10 y 11) obteniéndose una superficie limpia al favorecerse los procesos de difusión. Encontraron que para un contenido inicial de 0,3% de oxígeno, éste disminuye hasta un 0,03% al añadir 0,19% de carbono. Plantean que la reducción se lleva a cabo a partir de las siguientes reacciones:



El aumento de la resistencia mecánica se puede deber al doble efecto del carbono: el de reducción de los óxidos que mejora la unión entre partículas, y al efecto de carburización debido a la difusión intersticial del C. En caso de presentarse este segundo efecto, el material al sufrir un calentamiento posterior puede quedar sensibilizado a la corrosión intergranular.

Moyer y Jones [66], añadieron hidrógeno a la atmósfera de vacío, mejorando el proceso de sinterización debido a la menor presencia de elementos contaminantes, el H_2 presente permite la reducción de óxidos superficiales y la eliminación de restos de

carbono, eliminándose el riesgo de precipitación de nitruros al no existir nitrógeno en la atmósfera.

b) Proceso de sinterización:

En la sinterización, en si, es importante controlar la temperatura y el tiempo, además de las atmósferas antes expuestas. La temperatura de sinterización esta generalmente comprendida entre 1 393 y 1 423 K, aunque para obtener las mejores propiedades mecánicas y una mayor resistencia frente a la corrosión, se pueden trabajar con temperaturas comprendidas entre 1 473 y 1 588 K. Se debe tener en cuenta que la resistencia máxima aumenta con la temperatura y el tiempo de sinterización, mientras que la resistencia a la fluencia disminuye con el incremento de la temperatura y aumenta con el tiempo. La explicación de estos hechos está asociada a que el óxido superficial se reduce en el estado inicial del proceso de sinterización, y a que la unión de las partículas se presenta por difusión en estado sólido, seguido por un aumento significativo de la unión de la partículas y del tamaño de grano. Los dos fenómenos tienen lugar simultáneamente, pero el grado de crecimiento de la unión entre partículas esta influenciado de forma diferente por el tiempo y la temperatura, mientras que el crecimiento del tamaño de grano depende principalmente de la temperatura. Si el área de unión aumenta, aumenta el área transversal y por lo tanto aumenta la resistencia, si el tamaño de grano aumenta la resistencia a la fluencia disminuye.

La reducción de los óxidos superficiales requiere de elevadas temperaturas, debido a que la estabilidad termodinámica disminuye con la temperatura. Esto es de suma importancia en las atmósferas de N_2/H_2 , debido a que la solubilidad del nitrógeno en los aceros inoxidable austeníticos aumenta hasta los 1 348 - 1 723 K, para luego disminuir, como se aprecia en la figura 15 [67]. Por lo que si se desea controlar los niveles de N absorbido se debe trabajar a temperaturas elevadas.

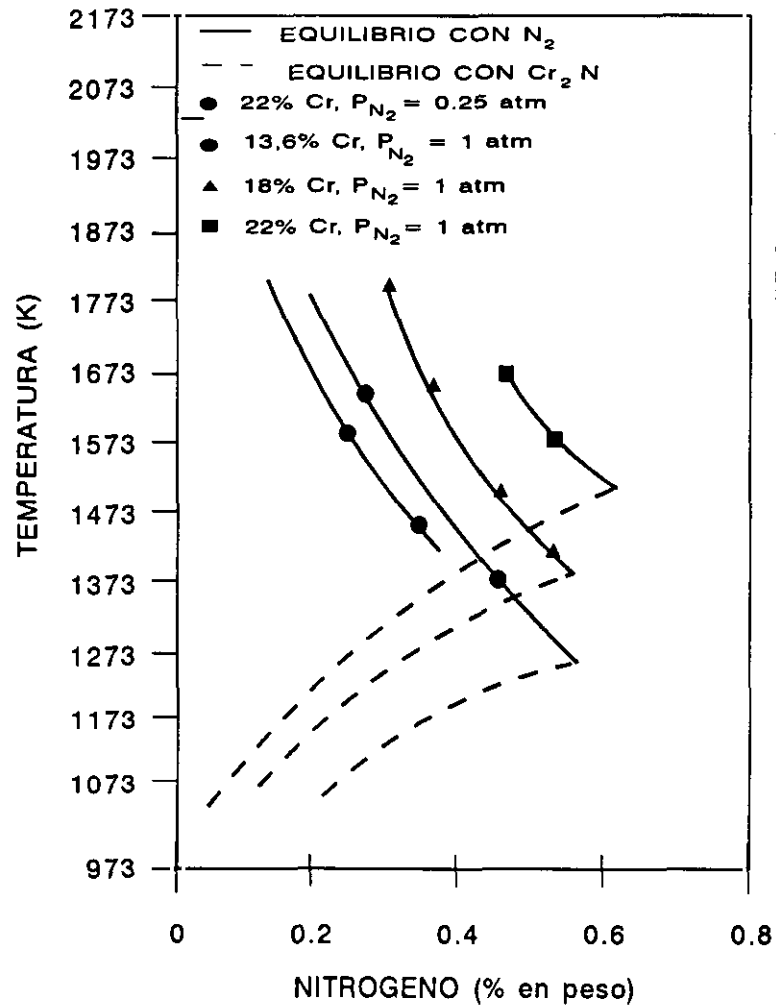


Figura 15: Curvas de solubilidad del nitrógeno en aceros austeníticos al cromo-níquel, en equilibrio con nitrógeno gaseoso o nitruros de cromo, en función de la temperatura, del contenido en cromo y de la presión parcial de nitrógeno.

c) Velocidad de enfriamiento:

La velocidad de enfriamiento es un parámetro de importancia, debido a que en función de ella se pueden obtener buenas características de resistencia y ductilidad. Todos los aceros inoxidables contienen una cierta cantidad de carbono, además la atmósfera de sinterización puede contener nitrógeno, por lo que se utilizan velocidades de enfriamiento lentas, es probable que se presente precipitación de carburos y nitruros en forma de finas partículas en los límites de grano, lo que genera una zona empobrecida en cromo y disminuye su resistencia a la corrosión, por lo que se recomiendan velocidades más rápidas de enfriamiento que posibiliten el inhibir el intervalo de temperaturas donde se produce la precipitación de compuestos de cromo. En las atmósferas de sinterización de hidrógeno se sugieren también rápidas velocidades de enfriamiento con el objeto de evitar la oxidación del cromo [68].

d) Características microestructurales:

Las anteriores consideraciones son importantes debido a la necesidad de obtener una microestructura, caracterizada por la ausencia de precipitados en límite de grano, con una pequeña cantidad de elementos intersticiales y con la presencia de niveles de porosidad aceptables de acuerdo a las características que se requieran del material. La porosidad disminuye la resistencia mecánica y dependiendo del medio agresivo al que se encuentre expuesta la pieza, puede disminuir la resistencia a la corrosión.

1.4.6. Métodos no convencionales de procesamiento de polvos de acero inoxidable

Se denominan métodos no convencionales de procesamiento de polvos a aquellos que surgen de la búsqueda de características específicas que se deseen obtener en el producto pulvimetalúrgico. Mediante estos métodos se buscan tanto mejorar sus características mecánicas como de resistencia frente a la corrosión de tal manera que sean comparables con la de los aceros obtenidos por colada y laminación. Se busca obtener materiales con las mayores densidades posibles y muy cercanas a las teóricas, por lo que son

procedimientos que necesitan la aplicación de temperatura, por lo que se les denomina métodos de compactación en caliente. Son procesos que se encuentran en constante perfeccionamiento para de esa manera ser una alternativa atrayente desde el punto de vista económico.

Los métodos que realizan la compactación en caliente, es decir a elevadas temperaturas, combinan el proceso de compactación con el de sinterización en una misma operación, por lo que desde el punto de vista del ahorro de tiempo y de la economía son de interés.

La compactación en caliente requiere calentar, comprimir, sinterizar y enfriar en una atmósfera protectora. Uno de los aspectos que encarece estos procesos, haciéndolos mas complejos, es el control de la atmósfera dado que pueden presentarse fenómenos de nitruración y de oxidación, no deseados. Otro problema adicional es la adecuada selección del material a usar en las matrices, de tal forma que ésta no se vea afectada por el procesado ni reaccione con el material de trabajo contaminándolo. Por lo que normalmente los polvos se encapsulan para evitar la contaminación en las distintas etapas de sinterización, procesándose la cápsula y el polvo juntos. El encapsulado debe de ser tal que tenga características similares al material del polvo, que no reaccione con él y que se pueda retirar con ataque químico o mecanizado.

El principal objetivo es el fabricar componentes donde no sea necesario un mecanizado posterior, y donde se obtengan productos con una estructura homogénea, con escasa segregación distribuida uniformemente en el material. Además de la obtención de un tamaño de grano fino asociado a una mejora en las propiedades mecánicas, puede mejorar las características de los productos obtenidos por métodos convencionales de colada y laminación.

Dentro de los principales métodos de compactación en caliente se encuentran: el prensado, la extrusión, el prensado isostático, el forjado y el laminado. A continuación se describirán brevemente los tres primeros ya que los dos últimos son bastante similares a los procesos tradicionales.

Prensado en caliente:

Es necesario calentar todo el conjunto matriz-polvo hasta la temperatura de sinterización a la que se realiza el prensado. Un método alternativo, en el que se produce poco calentamiento de las matrices, implica el uso de la electricidad, para lo cual al polvo, después de ser introducido en la matriz, se lo somete a un voltaje controlado fluyendo una elevada corriente a través de los polvos, la cual los calienta hasta la temperatura de prensado.

Extrusión en caliente:

Combina el prensado en caliente y el procesado en caliente. Mediante la aplicación de cargas de compresión fluye el material a través de una matriz obteniéndose la forma deseada. Existen distintos procedimientos de extrusión en caliente, en algunos de los cuales el material se puede contaminar con la matriz. En otros es necesario el encapsulado previo del polvo, que se puede realizar mediante un pre-prensado en frío, en una cápsula, del polvo seguido de una desgacificación, para a continuación realizar la extrusión del conjunto evitándose de esta manera la posible contaminación del producto.

Una variante de este método, es la técnica del extruido con protector ("filled billet"), donde los polvos se depositan en una cápsula matriz ("filler"), con la forma deseada, se hace vibrar el conjunto lo que conduce a elevadas densidades, posteriormente se sella el conjunto y a continuación se encapsula en una cápsula de acero al carbono ("billet"). El conjunto se extruye a través de un orificio cónico. Se elimina posteriormente el encapsulado y la matriz, obteniéndose la forma deseada con la densidad máxima [69].

Una de las mayores aplicaciones de la extrusión en caliente se utiliza para la fabricación de tubos de acero inoxidable sin costura, producto de la soldadura. Para lo cual se utilizan polvos redondeados atomizados en atmósfera de argón o nitrógeno. Este procedimiento requiere de un prensado isostático en frío, para conseguir densidades comprendidas entre el 85 y el 90% de las teóricas, para extruirse a continuación a temperaturas de 1 473 K,

obteniéndose densidades iguales o parecidas a la de los materiales laminados. En la actualidad se utiliza para aceros inoxidable austeníticos y ferríticos con bajos contenidos de carbono y nitrógeno [70].

Prensado isostático en caliente (HIP):

El principio es similar al prensado isostático en frío, con la complicación de trabajar a elevadas temperaturas, debido a que es necesario un horno que contenga al sistema de prensado en frío. Se utiliza un gas, comúnmente argón, que transmite presiones hasta de 100 MPa. El polvo es previamente encapsulado en un recipiente especial, no poroso, desgacificándose antes de sellarlo. A continuación se precalienta para luego introducirlo al equipo de prensado isostático en caliente. En algunos casos se realiza un pre-prensado isostático en frío [71].

Antona y col [72], al trabajar con un AISI 304L prensado isostáticamente en caliente, obtuvieron densidades de $7,88 \text{ g/cm}^3$, muy cercanas a la teórica, siendo sus propiedades mecánicas y de alargamiento, mejores a las de un acero laminado, por tener una estructura más homogénea.

1.4.7. Operaciones secundarias

Las operaciones secundarias se realizan de acuerdo a los requerimientos de características superficiales y de resistencia a la corrosión, así como de geometría, por lo que son de carácter opcional. Para estas operaciones son prácticamente válidos la totalidad de los métodos habituales, aunque las características estructurales y la porosidad exigen algunas modificaciones [73].

Entre las operaciones secundarias o complementarias que se realizan sobre los materiales obtenidos por pulvimetalurgia se encuentran:

Calibración.

Se realiza cuando las exigencias dimensionales son rigurosas, consiguiéndose, además, un débil aumento de las propiedades. Consiste en una segunda compresión que se le da a la pieza a temperatura ambiente, luego de la sinterización, en una matriz de dimensiones más precisas que las usadas en la compactación. Esta operación puede producir un endurecimiento por acritud inherente al trabajado en frío, lo que produce un aumento de la dureza, límite elástico y resistencia, aunque disminuye el alargamiento y la tenacidad [74].

Bruñido.

Puede mejorar el acabado superficial y la precisión dimensional. Las técnicas más comunes de bruñido son el tratamiento al bombo, bruñido por rodillos, calibrado con bola y núcleo, utilizando una herramienta similar a una brocha.

Reprensado.

Es un procedimiento mecánico que consiste en la aplicación de presión a un objeto sinterizado o presinterizado, con el propósito de mejorar alguna propiedad física. Una variante de este procedimiento es el reprensado en caliente con el que se busca mejorar la densidad del material.

Infiltración.

Consiste en introducir por medio de capilaridad, un material con menor punto de fusión, para lo cual se lo sitúa sobre la pieza compactada en verde antes de la sinterización.

Impregnación.

Es un procedimiento, que consiste en rellenar los poros de un objeto sinterizado, con un material no metálico, tal como aceite, cera o resina.

Tratamientos térmicos.

Al igual que a los metales convencionales, estos materiales pueden sufrir una serie de tratamientos térmicos como templado, recocido, revenido, cementación, etc.

Pasivación química.

Tikkanen [75], menciona de que al trabajar con el acero AISI 316L sinterizado en distintas atmósferas y temperaturas de sinterización, para luego someterlo a los procesos de pasivación química, observó que al exponerlos a una disolución de H_2SO_4 1N (0,5M), encontró que ninguna de las soluciones producía una pasivación estable al sinterizar las muestras a 1 398 K. Sin embargo al aumentar la temperatura a 1 503 K, observó que las muestras sinterizadas en una atmósfera de amoníaco disociado se mantenía a potenciales pasivos. Menciona además que un tipo de pasivación química puede usarse para determinados casos específicos, no existiendo un tratamiento universal de pasivado para todos los medios.

Treharne [76], describe un tratamiento de pasivación a base de fosfatos que mejora la resistencia a la corrosión en ácido acético.

Pasivación térmica.

Tikkanen [75], menciona que una pasivación en aire durante 30 min a temperaturas comprendidas entre 673 y 773 K, mejoran la resistencia a la corrosión manteniendo al potencial en la zona pasiva. Temperaturas menores no influyen en el comportamiento inicial y temperaturas mayores dan resultados completamente negativos.

Pasivación electroquímica

La pasivación electroquímica puede ser el tratamiento perfecto de protección contra la corrosión. Éste consiste en mantener la muestra a un potencial determinado dentro de la zona pasiva hasta que se cubra de una capa protectora pasiva y uniforme en toda la superficie del material, la dificultad se encuentra en la selección de un adecuado potencial, ya que éste depende de muchos factores como composición de la solución, pH, potencial de oxidación del material y de la temperatura-tiempo de permanencia.

Recubrimientos metálicos superficiales.

Consisten en depositar electroquímicamente una fina capa metálica con el objetivo de proteger anódica o catódicamente a los productos pulvimetalúrgicos.

Unión de productos pulvimetalúrgicos.

La necesidad de producir elementos con geometrías más difíciles, despertó el interés en la posibilidad de unir partes de productos pulvimetalúrgicos con materiales obtenidos por la misma técnica o por otros procedimientos de obtención. Para lo cual se ha experimentado con distintas formas de unión, entre las que la soldadura con estaño y bronce [77], con haz de láser y por resistencia [78], obteniéndose productos con buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

1.4.8. Resistencia mecánica.

Como se ha venido comentando en las propiedades mecánicas influyen todos o casi todos los aspectos relacionados con el proceso de sinterización de los polvos. Las propiedades mecánicas disminuyen con la porosidad, como consecuencia tanto de una menor sección resistente como debido al efecto de concentración de esfuerzos de los poros; además disminuyen con la presencia de óxidos, que no permiten una buena unión entre las partículas. La resistencia mecánica aumenta con la presencia de elementos

intersticiales como C y N, elementos que deben de añadirse en cantidades tales que no se produzca ni fragilidad ni susceptibilidad a la corrosión intergranular.

La adición de elementos aleantes premezclados o prealeados, pueden mejorar las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos por pulvimetalurgia. En la tabla VIII [79], se puede apreciar el efecto de distintos elementos aleantes premezclados en las propiedades del AISI 304L. En la mejora de la resistencia mecánica de los productos pulvimetalúrgicos mediante la adición de aleantes queda aún mucho por estudiar, debido a que normalmente se debe llegar a un estado de compromiso entre la resistencia mecánica y una mejor resistencia a la corrosión.

1.4.9. Resistencia a la corrosión.

Los aceros sinterizados tienen una menor resistencia a la corrosión que los obtenidos por colada y laminación [80-82], como se puede apreciar en la figura 16. La presencia de porosidad implica que el material pueda facilitar las reacciones con la atmósfera a la que se encuentra expuesto.

Es posible que mediante nuevos métodos de compactación, distintos a los convencionales, se pueda lograr la obtención de productos policristalinos con igual o mejor resistencia a la corrosión, y con densidades semejantes a la de los materiales laminados [75,83].

Otero y col al estudiar los aceros AISI 304L y AISI 316L, tanto obtenidos por pulvimetalurgia como por colada y laminación, en FeCl_3 [84-87] y en HNO_3 en ebullición [88], observaron que los materiales obtenidos por pulvimetalurgia presentan una menor resistencia frente a la corrosión, asociada a la presencia de porosidad, a través de un mecanismo de corrosión diferente y mucho mas agresivo.

Material	$\sigma_{\text{máx.}}$ MPa	Alargamiento %	Densidad en verde g/cm ³	Resistencia a la corrosión respecto al AISI 304L
AISI 304L	367	18	6,78	
+ 2% Sn	334	13	6,94	++
+ 4% Sn	243	6	7,14	o
+ 2% Cu	356	12	6,98	+
+ 3% Cu	322	11	7,0	+
+ 2% Ni	390	12	6,98	-
+ 2% Mo	351	11	6,93	+
+ 1% Sn + 2% Cu	284	11	6,90	+
+ 1% Sn + 2% Mo	316	7	6,93	o
+ 2% Cu + 2% Ni	306	15	6,99	o
+ 2% Cu + 2% Mo	296	7	7,04	-
+ 1% Sn + 2% Cu + 2% Mo	225	3	6,98	-
+ 1% Sn + 2% Cu + 2% Ni	336	15	6,93	++
AISI 316L	375	15	6,78	+

++ Mucho mejor + Mejor o Igual - Menor

Tabla VIII: Efecto de los elementos aleantes premezclados en las propiedades del acero inoxidable AISI 304L. Proceso de preparación: lubricante 1% estearato de litio, presión uniaxial 925 MPa, sinterización a 1 453 K / 45 min, atm. 75% H₂ + 25% N₂. Solución de ensayo 5% NaCl a 298 K.

El hecho de que aceros inoxidables, obtenidos por pulvimetalurgia, con la misma composición nominal, de similar densidad, tamaño y forma de poro, a menudo muestren un comportamiento diferente frente a la corrosión, sugiere que otros factores como la composición, cambios tanto en la superficie de los polvos como en la de los productos sinterizados, además del efecto resquicio producido por los poros, puedan jugar un papel importante. A manera de ejemplo, se muestra en la tabla VIII el efecto que puede tener la adición de diferentes proporciones de elementos aleantes en la resistencia a la corrosión respecto al material inicial AISI 304L. El proceso de preparación y obtención de los productos pulvimetalúrgicos al manejar parámetros aún no muy conocidos, induce a comportamientos que requieren de un cuidadoso estudio.

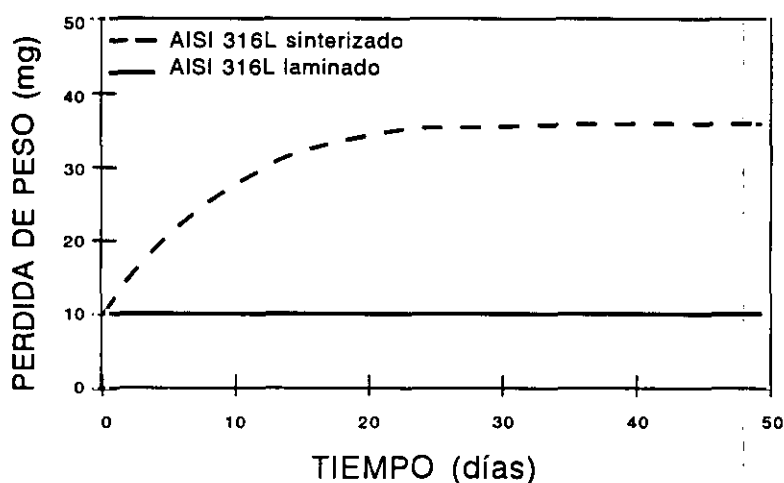


Figura 16: Resistencia a la corrosión de un acero inoxidable AISI 316L en función de su proceso de fabricación. Medio de ensayo H_2SO_4 0,5M, desaireado.

A continuación se describen distintos parámetros de fabricación y factores que influyen en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos sinterizados, observándose que al igual que en los materiales obtenidos por colada y laminación, los materiales pulvimetalúrgicos presentan distinto tipo de comportamiento ante diversos medios agresivos [89].

a) Contaminación por hierro

Si los polvos o el producto en verde está contaminado con partículas grandes de hierro, y al estar expuesto el producto sinterizado a un medio agresivo se produce un par galvánico entre las partículas contaminantes y el material base, corroyéndose preferentemente el hierro, lo que produce un mal aspecto superficial del producto. Es importante resaltar que en caso de que exista contaminación por partículas pequeñas de Fe, éstas pueden difundir hacia la matriz durante el proceso de sinterización, no causando problemas de corrosión.

La contaminación se puede producir, básicamente, en una de las siguientes etapas:

- Durante la producción y manipulación de los polvos.
- Durante el almacenamiento en recipientes no sellados.
- En las matrices, durante el proceso de compactación.
- Durante la manipulación y el transporte de partes que van a sinterizarse.
- En las herramientas usadas para el proceso de sinterización.

La forma de determinar si el polvo se encuentra contaminado con hierro consiste en colocar el polvo de acero inoxidable en una solución concentrada de CuSO_4 , en caso de existir Fe, el cobre se deposita en él. Otro método de inmersión utiliza una disolución de 5% NaCl , en caso de existir hierro se notará por el color típico de la herrumbre.

b) Influencia de la presinterización.

Es uno de los procesos mas importantes para obtener una buena resistencia frente a la corrosión. En esta parte del procesado de los materiales pulvimetalúrgicos se busca eliminar el lubricante añadido antes de la compactación; la presencia de un lubricante que contenga carbono puede producir fenómenos de sensibilización en el material sinterizado, por lo que se trata de eliminar todo el lubricante añadido para el proceso de compactación.

Moyer [90], menciona que todos los lubricantes, comercialmente usados en pulvimetalurgia, se eliminan al exponer el producto pulvimetalúrgico a 723 K durante 30 min en un horno con atmósfera de aire; en el caso de que la atmósfera sea de amoníaco disociado, la eliminación del lubricante no es ni completa, ni controlable. Por lo que se sugiere, realizar el presinterizado en un horno con atmósfera de aire, para obtener la mayor resistencia frente a la corrosión.

c) Influencia de la sinterización.

Las propiedades mecánicas del producto sinterizado se encuentran asociadas a la utilización de elevadas temperaturas, tiempos largos de sinterización, un buen control y conocimiento de la atmósfera de sinterización, así como al control de la velocidad de enfriamiento. Para obtener materiales con una buena resistencia a la corrosión es necesario que el enfriamiento sea lo más rápido posible [91].

Jang y col [92], encontraron que el acero inoxidable AISI 316 es más resistente a la corrosión que el AISI 304 en una solución de $H_2SO_4 + HCl$ al 5%, observando que el proceso de sinterización influye en la resistencia a la corrosión.

Wu y col [93], al alear el AISI 304L con 0,1 % C, 1,5 % Si, y 0,5 % de Al, observó que todos estos elementos actuaban como agentes reductores durante la sinterización, pero sólo el carbono al reducir los óxidos y eliminarse en la atmósfera, facilita la unión entre las partículas, y mejora las propiedades mecánicas del producto; mientras que el silicio y el

aluminio actúan como reductores internos ubicándose sus óxidos en los límites de partícula siendo casi imposible su eliminación, y disminuyen las propiedades mecánicas del producto sinterizado.

Sands y col [81], observaron que la resistencia a la corrosión del AISI 316L disminuye estando presente vapor de agua en la atmósfera como por utilizar un enfriamiento lento, para lo cual sugieren que si se trabaja con una atmósfera de hidrógeno a temperaturas de 1 473 K, se trabaje con una temperatura de rocío de 228 K.

Kalish y Mazza [94], encontraron que con una atmósfera de sinterización de amoníaco disociado se obtiene una menor resistencia a la corrosión respecto a una de hidrógeno, debido a que en la primera, al utilizar bajas velocidades de enfriamiento, se produce algún tipo de precipitado en el material, asociado a la presencia de nitrógeno en la atmósfera de sinterización.

Lai y col [95], al estudiar la influencia de la atmósfera de rocío en la sinterización del AISI 316L, en atmósfera de amoníaco disociado, observaron que la atmósfera tiene un fuerte efecto en la reacción superficial de las partículas de polvo. A menor temperatura de rocío, se produce un mayor efecto de reducción; a mayor temperatura de rocío se encontró una mayor concentración de elementos no metálicos como C, N, O, S, asociados a la formación de compuestos superficiales. Por tanto se obtienen mejores propiedades mecánicas cuanto menor es la temperaturas de rocío.

Nayar y col [96], encontraron en aceros inoxidable AISI 316L, para filtros, que una baja temperatura de rocío unido a un rápido enfriamiento, en atmósferas de nitrógeno, mejora la resistencia a la corrosión en HNO_3 al 10%.

Jones [97], demostró que la presencia de nitruro de cromo en un AISI 316L, disminuye la resistencia a la corrosión, por provocar en el acero zonas empobrecidas en Cr.

En la sinterización en vacío con atmósfera protectora, se puede obtener buena

resistencia a la corrosión, debido a que no se detectan pérdidas de cromo al inhibirse la formación de óxidos y nitruros.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente los factores a controlar de mayor interés desde el punto de vista de un buen comportamiento frente a la corrosión, son los asociados al control de la formación de compuestos asociados al nitrógeno-oxígeno-carbono (precipitados NOC) [68], efectos que se describen a continuación:

- *Efecto del nitrógeno*, bajo ciertas condiciones de sinterización, el nitrógeno disuelto precipita como nitruro de cromo Cr_2N , lo que origina un empobrecimiento en cromo en la vecindad de los límites de grano y el deterioro de la resistencia a la corrosión. Considerando que el nitrógeno difunde más rápidamente que el cromo, los Cr_2N pueden disociarse a elevadas temperaturas y en atmósferas con bajas presiones parciales de N_2 , pudiendo eliminarse los nitruros formados con un tratamiento térmico con esas características. Además, Nayar y col [96], al trabajar con estaño, observaron de que, si bien éste, no disminuye la solubilidad del nitrógeno en los aceros inoxidable, retarda la formación de los Cr_2N , por la formación de una capa que disminuye la difusión de cromo y nitrógeno.

- *Efecto del oxígeno*, es el fenómeno más complejo y menos comprendido. El 1% de silicio que se añade al material de partida para evitar la excesiva oxidación de los polvos durante el atomizado en agua, capta más de 2 000 ppm de oxígeno. Parece ser que el óxido de silicio en la superficie proporciona una baja resistencia a la corrosión [98]. Para bajas temperaturas de rocío el oxígeno se retira durante la sinterización, siendo este efecto mayor en los materiales menos densos. Si se tiene elevadas temperaturas de rocío, la concentración de oxígeno aumenta y las capas de óxido presentes en la superficie de los polvos, no se reducen, teniendo el producto sinterizado una menor resistencia tanto frente a la corrosión como mecánica. La reducción del óxido de silicio es difícil en atmósferas que contengan hidrógeno, ya que se requiere temperaturas de rocío muy bajas, lo que dificulta el trabajo en esas atmósferas. La resistencia a la corrosión esta muy relacionada con la eliminación del

óxido de silicio [98].

- *Efecto del carbono*, en caso de existir elevadas cantidades de carbono debido a la presencia de residuos de lubricante (que son orgánicos u organometálicos), por contaminación por C (hollín) en los hornos de sinterización o debido a que el material tiene un elevado contenido del mismo (mayor al del límite de solubilidad 0,03% en aceros inoxidables austeníticos), se puede presentar la precipitación de carburos de cromo $Cr_{23}C_6$, causando el empobreciéndose en cromo de la matriz lo que hace disminuir en esta zona el potencial electroquímico, y la hace más susceptible al ataque. Si la humedad procedente de la atmósfera del horno o formada por la reducción de los óxidos reacciona con el hollín para formar CO puede carburizar al acero inoxidable. Para la sinterización en vacío, puede ser beneficioso usar polvos con contenidos en carbono superiores al 0,03 %, pues el exceso de carbono es utilizado para la reducción de los óxidos de los polvos de acero inoxidable atomizados en agua [99].

En la tabla IX, se puede apreciar, de forma resumida el origen, efecto en el comportamiento frente a la corrosión de los contaminantes de los aceros inoxidables austeníticos, así como las posibles soluciones por las que se pueden optar.

De acuerdo a las referencias estudiadas, se puede sugerir que para obtener los mejores comportamientos frente a la corrosión, se deben tener las siguientes precauciones al trabajar con distintas atmósferas:

Atmósfera de amoníaco disociado:

- Las temperaturas de sinterización deben ser las más altas, para evitar la captación de nitrógeno.
- El enfriamiento debe ser el mas rápido, para evitar la formación de nitruros de cromo, se recomiendan velocidades iguales o mayores a 200 K/min.
- Evitar la presencia de amoníaco, debido a que aumenta la presencia de nitrógeno.

- Trabajar a una temperatura de rocío menor a 223 K, para evitar la formación de óxidos.

Atmósfera de hidrógeno:

- Trabajar a una temperatura de rocío menor a 233 K.
- Enfriamiento rápido, para evitar la formación de carburos.

Atmósfera de vacío:

- Añadir gas inerte a bajas presiones, para evitar la evaporación de cromo.

d) Influencia de la densidad del producto sinterizado.

Ranninger y col [100], encontraron que los aceros AISI 304L P/M y AISI 316L P/M, al someterlos a distintos electrolitos en ebullición, presentaban, al tener una mayor densidad, un menor comportamiento frente a la corrosión en HCl y en $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ (ASTM A262-B), siendo el efecto contrario al someterlo en HNO_3 (ASTM A262-C).

Takeda y Tamura [101], mostraron que se mejora la resistencia a la corrosión en electrolitos en ebullición como 5% de H_2SO_4 y 40% de HNO_3 , a medida que aumenta la densidad del producto sinterizado.

Karner y col [102,103], encontraron un efecto similar en H_2SO_4 0,5M, además al tratar térmicamente a los productos sinterizados AISI 316L, mencionan que la baja resistencia frente a la corrosión se debe a la precipitación de fase sigma (9Mo - 25Cr - 6Ni - 60Fe).

Elementos contaminantes	Origen de la contaminación	Efecto en la resistencia a la corrosión	Posible solución
Hierro	Manipulación, compactación.	Disminución de la resistencia a la corrosión hasta niveles del 99 %	Trabajar y manipular los polvos con sumo cuidado.
Nitrógeno	Sinterización en atmósferas que contengan N ₂ seguido de un enfriamiento lento	Menor resistencia a la corrosión intergranular y a la corrosión en distintos medios que atacan las zonas empobrecidas en cromo.	Reducir el porcentaje de N ₂ , en la atmósfera de sinterización. Usar mayores temp. de sinterización. Usar vel. de enfriamiento rápidas (200 K/min) en las zonas críticas (993 a 1 273 K). Usar aleantes como Sn.
Oxígeno	Excesiva cantidad en el polvo, elevada temp. de rocío, lenta vel. de enfriamiento desde la temperatura de sinterización.	Menor resistencia frente a la corrosión.	Usar polvos con niveles bajos de O ₂ , menores a 2 000 ppm. Controlar la temp. de rocío. Vel. de enfriamiento rápidas (> 200 K/min). Para atmósfera de H ₂ , trabajar con contenidos de vapor de H ₂ O menores a 50 ppm.
Carbono	Eliminación del lubricante, atmósfera carburizante, hollín en horno de sinterización, polvos con elevado %C	Menor resistencia a la corrosión intergranular y a la corrosión en distintos medios que atacan las zonas empobrecidas en cromo.	Usar aceros grado L. Asegurar un buen retiro de lubricantes. Usar hornos limpios de hollín, y atmósfera sin carbono.

Tabla IX: Origen, efecto y posibles soluciones a la contaminación por hierro, nitrógeno, oxígeno y carbono, de aceros inoxidable obtenidos por vía pulvimetalúrgica.

Pao y Klar [67], encontraron que la resistencia a la corrosión se mejora al disminuir la densidad del producto sinterizado, al trabajar con disoluciones de 5% de NaCl y de 10% de HNO₃ a temperatura ambiente.

Raghu y col [104], al estudiar electroquímicamente el comportamiento de un AISI 316L en H₂SO₄ 0,5M, observó que la resistencia a la corrosión disminuye al aumentar la porosidad por la formación de celdas de diferente concentración iónica de hidrógeno, en soluciones de 3% NaCl. La resistencia a la corrosión disminuye al disminuir el tamaño de poro como resultado de la dificultad de acceso de oxígeno y de la lenta eliminación de los productos de reacción; mencionan que la forma del poro más que la porosidad es la principal causa de los distintos comportamientos frente a la corrosión [105,106].

Tikkanen y col [107], encontraron que elevadas densidades en el sinterizado, un contenido de carbono bajo y un tratamiento de pasivación posterior a la sinterización mejoran la resistencia a la corrosión del AISI 316L.

White [108], menciona que al mezclar hasta un 6% de fósforo en forma de Fe₃P, con aceros inoxidable austeníticos, se aumenta la densidad del producto sinterizado, mejorándose además la resistencia, dureza y la ductilidad.

Un aumento en la densidad del sinterizado, mejora las propiedades mecánicas de los productos sinterizados, no existiendo la misma correlación directa respecto al comportamiento frente a la corrosión, pese a existir un menor porcentaje de poros interconectados. Como se mostró existen algunas contradicciones en la bibliografía, algunos autores consideran que una elevada densidad en el producto sinterizado es sinónimo de una buena resistencia frente a la corrosión mientras que otros consideran lo contrario. Esta contradicción es posible que se deba a distintos motivos, entre ellos el manejo de muchas variables en el proceso de sinterización y el mecanismo de corrosión particular que pueda existir en cada medio.

e) Influencia de los elementos de aleación.

Con el objetivo de conseguir aceros inoxidable P/M con una resistencia frente a la corrosión mejor o similar a la de los obtenidos por colada y laminación, la búsqueda de elementos aleantes que lo permitan es motivo de estudio de muchos grupos de investigación. La adición de aleantes pueden hacerse antes del proceso de sinterización en la etapa de premezclado, que es el procedimiento más sencillo, ó mediante el prealeado del material fundido antes de la obtención de los polvos, que es un procedimiento más complicado, debido a que no siempre es sencillo lograr una aleación determinada.

Sweatman y col [109], al estudiar el efecto de la adición de estaño, en proporciones hasta del 10%, en el AISI 304L, encontraron que se obtienen mejores comportamientos frente a la corrosión en NaCl. Este hecho se asoció a que el estaño actúa como una barrera para la difusión del carbono y del nitrógeno, retrasando la formación de zonas empobrecidas en cromo debido a la precipitación de carburos y nitruros.

Ro y Klar [98], al modificar la composición del AISI 316L con un 1,5% de estaño, mejoraron su comportamiento frente a la corrosión hasta en un orden de magnitud, para medios de NaCl al 5%, atribuyéndolo a la formación de una capa pasiva estable de óxidos de estaño, poco solubles en un intervalo amplio de pH. Además el Sn tiene una elevada sobretensión de hidrógeno, lo que retarda su cinética de reducción, de tal manera que cambia el potencial a valores más catódicos. El Sn forma un óxido más deformable que el de Si y disminuye la fragilidad producida por el SiO₂; además debido a que el Sn tiene un menor punto de fusión, puede subsanar las fisuras producidas en la capa de óxido de Si durante el prensado, que según Ro y Klar, son las zonas donde se inicia la corrosión en resquicio.

Molinari y col [110-112], al estudiar el AISI 316L + (2-9%)Cu sinterizado en atmósfera de amoníaco disociado, en H₂SO₄ 0,5M, a temperatura ambiente, encontraron que la velocidad de corrosión disminuye al aumentar el porcentaje de cobre, aumentar la densidad y al tener un bajo tiempo de sinterización. Además observaron que en atmósferas

de N_2-H_2 , la presencia de Cu, reduce la precipitación de nitruros y carburos, previniendo la sensibilización. El Cu tiene un efecto beneficioso en el proceso de sinterización y en la mejora de los productos sinterizados, pudiendo difundir a través del límite de grano y por difusión volumétrica hacia la matriz austenítica. Deflorian y col [113], al sinterizar en vacío (0,4 Pa), aceros AISI 304L y AISI 316L puros y mezclados con 10% Cu, encontraron que en ese tipo de atmósfera el AISI 316L mantiene sus buenas características tanto estructurales como superficiales respecto al AISI 304L. El estudio electroquímico en H_2SO_4 0,5M, para ambos materiales muestra que la presencia de Cu disminuye la corriente de pasivación, especialmente si se encuentra libre en la microestructura (el H_2SO_4 disuelve el Cu aleado con el acero inoxidable, mientras el HNO_3 disuelve sólo el Cu metálico). El AISI 304L tiene una mayor pérdida de Cu por evaporación que el AISI 316L (en el que debido a la inestabilidad del óxido de Mo, se favorece la interacción del Cu con la matriz), se generan mayores espacios vacíos (poros) y por lo tanto una menor densidad, a pesar de esto queda aún el suficiente Cu metálico libre en el AISI 304L, lo que conduce a que el mejor comportamiento electroquímico se obtiene en el acero AISI 304L aleado con Cu.

Pao y Klar [67], modificaron la composición de los AISI 304L y AISI 316L, añadiéndole estaño y cobre, mejorándose la resistencia a la corrosión en disoluciones como el ácido nítrico al 10% y al NaCl al 3%, a temperatura ambiente. Además encontraron que al trabajar con atmósfera de amoníaco disociado, el Cr_2N precipitado durante el enfriamiento influye fuertemente en la corrosión.

Lei y German [114], estudiaron en disoluciones al 3,5% de NaCl el efecto del cobre y del estaño en forma prealeada y premezclada, en el comportamiento de productos pulvimetalúrgicos fabricados por compactación uniaxial, observando que en el caso del premezclado la adición de Cu ó Sn no es efectiva, a menos que ambos aleantes estén presentes simultáneamente (aleaciones tipo LSC: bajas en C y prealeadas con Sn y Cu). Además el prealeado tiene un mejor comportamiento frente a la corrosión de acuerdo al siguiente orden: AISI 316L > AISI 304LSC > AISI 304L+Cu+Sn > AISI 304L. Mencionan que el empobrecimiento en Cr de la superficie es la principal causa de la baja

resistencia frente a la corrosión. Este empobrecimiento puede deberse a la formación de compuestos (como óxidos, nitruros o carburos, no detectando fase sigma) o a la vaporización (la presión de vapor del Cr a 1 493 K, es 5 veces mayor que la del Fe y 11 veces mayor que la del Ni). Las mejores propiedades frente a la corrosión se obtienen para elevadas densidades, debido a que existe una menor área donde se pueda producir empobrecimiento en Cr. Al someter a un acero laminado al mismo proceso de sinterización, observaron que su velocidad de corrosión aumenta hasta en 100 veces debido al empobrecimiento en Cr.

Reinshagen y Mason [115], al trabajar con un AISI 316L + 10% (8%Sn-15%Ni-Cu_{bal}), encontraron que presentaba un mejor comportamiento frente a la corrosión respecto al AISI 316L P/M en medios como 5% NaCl y en H₂SO₄ al 10% y 20%, aunque sus propiedades mecánicas eran inferiores.

Chatterjee y Warwick [79], al trabajar con aceros inoxidable AISI 304L aleados con diferentes materiales, y someterlos a ensayos de niebla salina al 5% y de inmersión en una disolución de NaCl al 5%, determinaron que cobre, níquel y molibdeno añadidos individualmente no mejoran la resistencia a la corrosión a esos medios. La mejor resistencia a la corrosión se obtuvo al mezclar el AISI 304L con 1% Sn + 2% Cu + 2% Ni, sin embargo no se diferenciaba mucho de la AISI 304L + 1% Sn.

Sharon y col [116], al añadir 5% de níquel al AISI 316L aumentaron la densidad, reduciéndose el porcentaje de poros interconectados, obteniéndose en H₂SO₄ 0,5M, una resistencia a la corrosión similar a la de los aceros obtenidos por colada y laminación.

Maahn y Mathiese [117], al estudiar el AISI 316L en niebla salina y en FeCl₃, observaron que el adicionar níquel disminuye la porosidad pero no mejora las propiedades frente a la corrosión.

Upadhyaya y Lal [118], al añadir hasta un 8% en volumen de Y₂O₃ al AISI 316L, mejoraba su resistencia a la corrosión en H₂SO₄ a temperatura ambiente, obteniendo un

máximo a concentraciones del 4% vol. donde la mejora fue hasta de cuatro veces. Esto lo atribuyeron a que a las temperaturas de sinterización se produce una reacción entre el Y_2O_3 , el Cr_2O_3 y el Fe_2O_3 , generándose un producto tipo espinela de $(FeCr)_3O_4$ o $(FeCr)_2O_3$ y $YCrO_3$, que le confiere mejores características al material. Al estudiar el efecto del fósforo y del silicio en la mezcla de AISI 316L + Y_2O_3 , observaron que disminuye la densidad en verde, además al aumentar el porcentaje de fósforo a niveles mayores al 2% y el de silicio a mayores del 3%, se detectó la presencia de ferrita δ . Sin embargo la presencia de P y Si disminuye la porosidad del producto sinterizado aumentando la densidad y la resistencia mecánica, encontrándose las concentraciones óptimas para 1% P y para 4% Si. La adición de fósforo disminuye la resistencia a la corrosión en todos los casos, mientras que la de silicio produce un ligero aumento [119].

Wang y Su [120], al añadir 5% de silicio a polvos de AISI 304L, encontraron que la resistencia a la tracción y la dureza aumentaron, disminuye la ductilidad y aumenta la resistencia a la corrosión en $FeCl_3$. Esto se explica en base a la presencia de ferrita, que se presenta a esos contenidos de silicio, la ferrita aumenta la resistencia mecánica y al encontrarse presente un electrólito como $FeCl_3$ se produce el ataque preferencial en la austenita. El silicio aumenta además la resistencia a la oxidación. Porcentajes mayores al 5% Si generan fuertes distorsiones y cambios dimensionales.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, se puede afirmar que aún queda un gran campo de estudio de los efectos de los elementos de aleación en la mejora de la resistencia a la corrosión de los productos pulvimetalúrgicos, además es importante resaltar de que debe existir un aleante adecuado o una mezcla de ellos que optimice el comportamiento del material en un determinado medio agresivo. Aleantes como Cu, Sn, Ni, Pt, Ag, Si y Au, al encontrarse en determinados porcentajes, reducen el porcentaje de poros interconectados debido a la formación de una nueva fase y a la activa difusión durante el ciclo de sinterización, cambiando la morfología del poro. Además es importante recordar que la pulvimetalurgia de los aceros inoxidable se inició con composiciones iguales a la de los aceros inoxidable obtenidos por colada y laminación, para los cuales la composición con la que se trabaja es la óptima tanto en cuanto a resistencia mecánica

como frente a la corrosión. Esta composición no necesariamente debe ser la óptima para los aceros obtenidos por pulvimetalurgia donde los mecanismos de corrosión cambian por la presencia de porosidad.

f) Influencia de procesados mecánicos alternativos.

Mediante estos procedimientos se busca mejorar distintas características de los aceros inoxidables obtenidos por los métodos convencionales de compactación uniaxial y de sinterización, o de trabajar con diferentes métodos de compactación, con el objetivo de obtener mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

Peled e Itzhak [121], encontraron que el AISI 316L, se pasiva en H_2SO_4 0,5M, solamente después de haber sido sometido a un procesado de doble prensado + doble sinterización, obteniéndose un material con una densidad del 95% de la del laminado.

Peled e Itzhak [122], alearon al AISI 316L con Au, Ni, Pt, Pd, procesándolo mediante prensado en caliente + sinterización en vacío, encontrando que en H_2SO_4 0,5M, el potencial en circuito abierto se mantiene en niveles de pasividad, si mismo detectaron que el Mo se acumula en la capa pasiva como resultado de la disolución selectiva de otros elementos, encontrándose un máximo en su concentración a 6 Å respecto a la superficie, para todos los casos. Si el acero contiene Cu, éste enriquece la capa pasiva en el medio estudiado.

Itzhak y col, al estudiar en H_2SO_4 0,5M comparativamente un AISI 316L, prensado en caliente y luego sinterizado en vacío con porosidades comprendidas entre el 10 y 30%, con el mismo acero obtenido por laminación, observaron que tenía una menor resistencia frente a la corrosión, atribuyéndolo a la presencia de poros interconectados donde se producen celdas de concentración de hidrógeno respecto a la superficie, por lo que a mayores niveles de porosidad menor es la resistencia a la corrosión. Al pasar de una porosidad del 15% al 30%, se pasa de corrosión por "picaduras" a corrosión generalizada [123,124]. Al añadir de 0,5 a 3,6% de Sn la resistencia frente a la corrosión

para un tiempo de ensayo de 200 h, era similar a la de un laminado, debido a que el efecto del electrólito en los poros era menos efectivo por la presencia del Sn, inhibiéndose el efecto de las celdas de concentración, teniendo lugar las reacciones catódicas a menores potenciales, mejorando el Sn los procesos de pasivación [125]. Al trabajar con un AISI 316L + (0,25 - 5%) Cu, para todos los casos obtuvieron potenciales positivos similares al del laminado, mientras que el no aleado tiene potenciales negativos, mejorando el Cu, al igual que el Sn, los procesos de pasivación. La pérdida de peso es similar a la de los productos aleados con Sn y a la de los materiales laminados [126].

Danninger y col [127], mencionan que los recubrimientos que se comportan de forma anódica respecto a la matriz, depositados electroquímicamente, mejoran el comportamiento de los materiales obtenidos por pulvimetalurgia. En el caso de materiales con una elevada porosidad, no es necesario un sellado de los poros.

Nazmy y col [80], al estudiar un AISI 316L, con una densidad equivalente al 87% de la teórica, obtenido por un proceso de compactación a 480 MPa y sinterizado en vacío, para luego ser recompactado a 690 MPa y resinterizado a las mismas condiciones. Posteriormente fue sometido a tratamientos de sensibilización y ensayado de acuerdo a la norma ASTM A262, prácticas C y E, ensayo Huey y modificado de Strauss respectivamente. Encontraron que en el ensayo Huey se presenta una fuerte corrosión, no pudiéndose distinguir una diferencia entre el material sensibilizado y el no sensibilizado. Al disminuir el tiempo de ensayo a 1 h se observa que las muestras sensibilizadas tienen un peor comportamiento que las no sensibilizadas. En el ensayo Strauss, si se observa una diferencia entre ambos materiales, siendo el ataque mas fuerte en los aceros sensibilizados.

Lei y col [128], prepararon aceros AISI 316L y AISI 304LSC (AISI 304L + 1% Sn + 2% Cu), mediante compactación isostática en frío y sinterizados a distintas condiciones de temperatura, tiempo, atmósfera y velocidad de enfriamiento. Al ensayarlos en 10% HNO₃ a 298 K durante 24 h, encontraron que para obtener una buena resistencia frente a la corrosión se deben controlar los niveles de N, O y C que pueden absorberse en

función de la temperatura y atmósfera de sinterización, temperatura de rocío y velocidad de enfriamiento. Encontraron que el AISI 304LSC tenía un mejor comportamiento frente a la corrosión que el AISI 316L.

Molins y col [129,130], al estudiar las operaciones de acabado en diferentes aceros inoxidables obtenidos por pulvimetalurgia en soluciones 0,1N NaCl y 0,4N NaClO₄, encontraron que si las muestras se torneaban, granallaban, rectificaban o pasivaban químicamente, se obtenían mejores resistencias frente a la corrosión que las muestras que solamente se sinterizaban. Peores comportamientos se obtenían si se calibraban o barrilaban. Encontrando, además, que la impregnación con resina producía resultados erráticos.

El aumento de la resistencia a la corrosión por deposición química de vapor de cromo (CVD) es sugerida por Kempster y col [131]. Se efectúa por cementación y los poros con más de 50 μm de espesor son sellados.

1.4.10. Aplicaciones y selección de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.

Sus principales aplicaciones se encuentra en la industria petroquímica, alimentaria, automovilística, nuclear, en equipos para medicina y en filtros para el control de la polución del aire [132-137]. Además, como se ha venido mencionando, se están estudiando nuevas formas para lograr mejores propiedades tanto mecánicas como de resistencia frente a la corrosión [138,139], ya sea mejorando su composición química, incluyendo aleantes como Sn, Cu, Ni, C, Mo y Si [79,140-144], mejorando los procesos de presinterización y sinterización [145], modificándoles la superficie externa mediante recubrimientos o tratamientos superficiales [146], así como otros tipos de procesados mecánicos [147]. Por lo que los pronósticos de aplicación de la pulvimetalurgia de aceros inoxidables en la década de los noventa se presenta de una forma muy favorable [148].

En la figura 17, se muestra que inicialmente se produjo un fuerte crecimiento en cuanto a la venta de polvos de aceros inoxidables en la década de los 70, tendiendo a disminuir

en la década de los 80, posiblemente debido a que la demanda de componentes con esas resistencias a la corrosión no ha tenido un crecimiento significativo en esos años, y porque tenían una menor resistencia frente a la corrosión que los obtenidos por colada y laminación [149]. En la década de los 90, se observa un crecimiento en la demanda de polvos de acero inoxidable debido al mejor conocimiento de los procesos pulvimetalúrgicos y a la obtención de polvos con mejores características.

a) Selección de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.

Los ingenieros de diseño deben saber seleccionar el material que satisfaga los requerimientos que el diseño requiere. La decisión de usar aceros inoxidables obtenidos por pulvimetalurgia se basa en dos consideraciones [49]:

- (1) La forma de la pieza debe ser tal que se pueda realizar mediante un proceso P/M
- (2) El uso de los aceros inoxidables debe ofrecer muchas ventajas sobre otros materiales.

¿Por qué usar procesos pulvimetalúrgicos?

- Se obtienen buenas tolerancias y acabados.
- Se puede hacer la forma de la pieza.
- Posibilidad de obtener porosidades controladas, caso de filtros o de elementos que se deseen impregnar un determinado elemento o fluido.
- Relación masa/volumen controlada.
- Se eliminan posibles ensamblajes.
- Se eliminan las pérdidas de material.
- Producciones elevadas.
- Economía
- Se pueden obtener fácilmente productos con grano fino
- Productos libres de segregaciones
- Posibilidad de alear materiales a diferentes composiciones

¿Por qué usar aceros inoxidable obtenidos por vía pulvimetalúrgica?

- Aceptable resistencia a la corrosión.
- Materiales no magnéticos (serie AISI 300).
- Elevadas resistencias y otras propiedades mecánicas.
- No son necesarios los acabados superficiales.
- Tratables térmicamente (serie AISI 400).
- Coeficiente de expansión y propiedades físicas.
- Buena maquinabilidad (AISI 303).
- Color y apariencia.
- Aceptable resistencia a elevadas temperaturas.
- Aceptable resistencia a la oxidación.

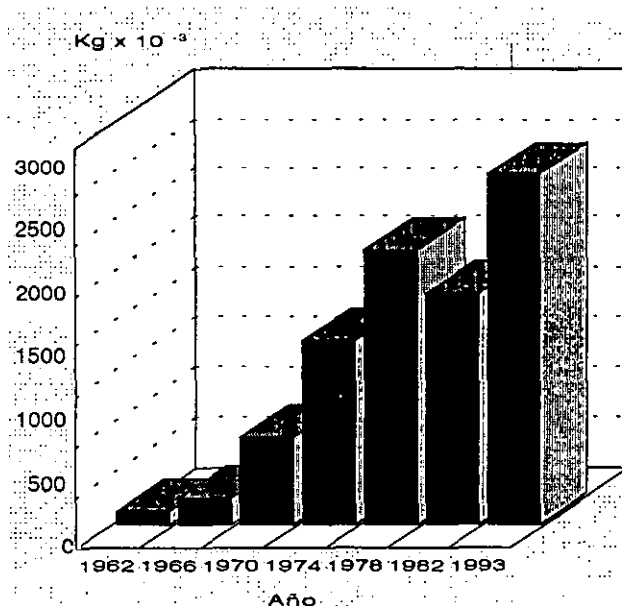


Figura 17: Venta de polvos de aceros inoxidable en Estados Unidos.

1.5. FENÓMENOS DE CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

Los tipos de corrosión más peligrosos para los aceros inoxidable son, en general, los de tipo localizado o selectivo, que, a pesar de llevar en solución sólo pequeñas cantidades de material, pueden poner fuera de servicio instalaciones enteras, provocando, grietas, orificios, fisuras, etc. A continuación se comentan algunas de los tipos de corrosión más importantes relacionadas con este trabajo de investigación.

1.5.1. Corrosión generalizada.

Puede ser uniforme o irregular, según como se presente el frente de ataque, pero en cualquier caso se manifiesta en forma progresiva y a velocidad bastante constante en toda la superficie expuesta del acero inoxidable, inmerso en un ambiente determinado. Quizá este tipo de corrosión sea el menos peligroso, puesto que una vez seleccionado el material, puede calcularse con suficiente aproximación la duración del mismo.

1.5.2. Corrosión en resquicios.

Conocida como "crevice corrosion", es un tipo de corrosión localizada que puede surgir cuando una pieza fabricada presenta intersticios entre dos superficies encaradas y acopladas de piezas metálicas, de igual o distinto tipo, o bien entre piezas metálicas y depósitos de cuerpos extraños, incluso no metálicos (moluscos, depósitos de materiales inertes o acumulación de productos de corrosión y suciedad); también el efecto del resquicio puede producirse por defectos de fabricación y mecanizado, o por el ataque localizado de un medio agresivo.

En el caso de los aceros inoxidable P/M, el resquicio es inherente al mismo y se localiza en los poros. En la figura 18 [150], se muestra el distinto comportamiento que se presenta entre dos electrodos similares y de igual composición, uno de los cuales se encuentra ubicado en la superficie y el otro en el resquicio. El diferente comportamiento se refleja en las diferencias entre las corrientes de corrosión, en este caso la mayor de ellas corresponde al electrodo que está en el resquicio. Por lo que sí se presenta una

configuración que presente resquicio, será la zona que tenga mayor probabilidad en corroerse.

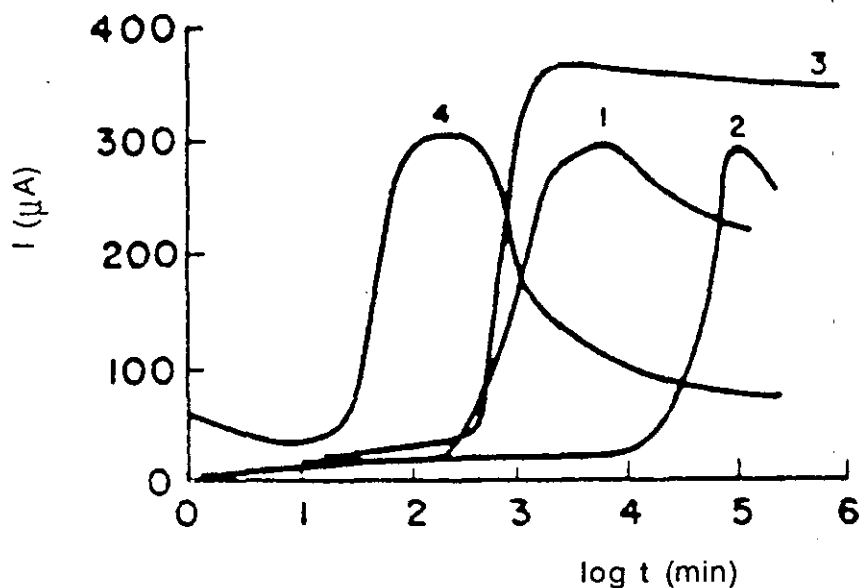


Figura 18: Variación de la intensidad de corrosión en función del tiempo entre electrodos similares, situados el de mayor corriente en un resquicio y el otro en la superficie para los siguientes materiales estudiados: (1) Acero inoxidable 13% Cr; (2) acero inoxidable 17% Cr; (3) bronce: 62% Cu; (4) aluminio.

1.5.3. Corrosión intergranular.

Se denomina corrosión intergranular a la corrosión localizada en límite de grano que sufren distintos materiales, en particular los aceros inoxidables austeníticos, al estar sometidos a un medio suficientemente agresivo y fundamentalmente a pH ácido. El edificio cristalino de la aleación se desmorona por el ataque corrosivo que penetra entre los granos, descohesionándolos. En esta situación cada cristal se separa de los demás y puede ser arrancado por cualquier acción, incluso leve. El material en este estado pierde su resistencia mecánica y tenacidad.

La susceptibilidad a la corrosión intergranular esta relacionada, principalmente, con la formación de nuevas fases, compuestos o con la segregación de elementos en límite de grano. En particular compuestos que generan una zona empobrecida en Cr, como es el caso de carburos y de nitruros precipitados. Por lo que este tipo de corrosión es selectivo, por cuanto ataca la superficie adyacente a los límites de grano que por procesos térmicos han resultado empobrecidas en Cr.

1.6. FENÓMENO DE SENSIBILIZACIÓN A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR EN LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

1.6.1. Límites de grano.

El límite de grano, conocido como zona intergranular o intercrystalina, es una región de transición con una particular estructura que contiene una amplia gama de átomos diferentes. Esta estructura combina las características de una estructura típica cristalina, de una sustancia amorfa y la de un cierto tipo de superestructura. Representa una transición desde una distribución regular de átomos en la red hasta una distribución con muy distintas orientaciones, por lo que se la denomina "región de elevado desorden". Esta estructura de transición es producto de fuertes deformaciones que disminuyen gradualmente hacia el interior del grano, por lo que las zonas de límite de grano son zonas con una elevada energía interfacial lo que favorece la segregación de elementos o la precipitación de fases metálicas o compuestos intermetálicos [151].

1.6.2. Sensibilización a la corrosión intergranular.

La sensibilización a la corrosión intergranular se describe como el *empobrecimiento en Cr* [152] que sufren los aceros inoxidable cuando permanecen en un intervalo de temperatura medio, entre 723 - 1 223 K [153], y se enfrían lentamente, produciéndose la precipitación de carburos, pérdida de aleantes y segregación de impurezas en el límite de grano, creándose diferencias químicas y físicas entre éste y el metal base, originando de esta manera un empobrecimiento en Cr en el límite de grano, situándose la concentración

de Cr a niveles inferiores a los necesarios para que se produzca pasivación. El material que presenta este comportamiento se encuentra susceptible al ataque localizado de tipo intergranular al ser expuesto posteriormente a un medio que induce este tipo de corrosión. El grado de corrosión dependerá de la temperatura de sensibilización y del tiempo de mantenimiento a la misma, de la composición del acero y del medio corrosivo por lo que un material sensibilizado no siempre sufre ataque intergranular.

1.6.3. Teorías propuestas para el mecanismo de la corrosión intergranular.

Hasta el momento no existe ninguna teoría que explique, para todos los medios agresivos, el fenómeno de corrosión intergranular; existiendo diversas hipótesis que justifican el fenómeno en cada caso y para los diversos medios agresivos [154-156].

Levins [157], analizó una serie de teorías propuestas por distintos autores y llegó a la conclusión que solamente tres de las teorías expuestas son las fundamentales para explicar los fenómenos de corrosión intergranular. Éstas son:

- a) Empobrecimiento en Cr en la vecindad del límite de grano.
- b) Disolución de fases precipitadas que actúan como ánodos.
- c) Elevados esfuerzos creados en el límite de grano debido a la precipitación de fases, lo que aumenta localmente la energía de deformación y produce diferencias acusadas de potencial.

Todos estos factores afectan el comportamiento electroquímico del sistema multielectrodo de los aceros inoxidable. El grado de participación depende de las condiciones de trabajo.

Hänninen [158], actualizó una revisión de artículos relacionados con el fenómeno de corrosión intergranular, en la cual sugirió que posiblemente actúan dos mecanismos diferentes. En medios suavemente oxidantes, como en el ensayo Strauss, el empobrecimiento en Cr es el mecanismo predominante, mientras que en medios fuertemente oxidantes la segregación de impurezas será el predominante.

Abe y Kaneko [159,160], propusieron una teoría unificada para justificar los mecanismos de corrosión intergranular en los aceros inoxidable, la cual se podía englobar dentro de dos mecanismos dependientes de la composición y de los compuestos intermetálicos precipitados. A continuación se describen ambos mecanismos.

a) Mecanismos dependientes de la composición.

Estos mecanismos se pueden estudiar mediante la medida de la velocidad de corrosión en límite de grano de las aleaciones expuestas a un medio agresivo. El estudio se puede realizar mediante los ensayos estandarizados de corrosión intergranular propuestos por ASTM.

Este mecanismo se divide en dos categorías: debido al empobrecimiento en Cr y debido a la segregación de elementos en el límite de grano.

Mecanismo debido al empobrecimiento en cromo.

Este modelo, propuesto inicialmente por Bain [161], es el de mayor aceptación y atribuye la sensibilización a la precipitación de carburos y de nitruros de cromo, $Cr_{23}C_6$ y Cr_2N respectivamente, en límites de grano, lo que conduce a una disminución en el contenido de Cr en las regiones adyacentes al límite de grano, incluso por debajo de los límites requeridos para que el acero pueda formar una capa pasiva estable en esta zona [162].

Este mecanismo se basa en cuatro afirmaciones:

- a) Se necesita un porcentaje mínimo de Cr, estimado en un 12% para que se pueda formar una capa pasiva estable.
- b) El carburo precipitado ($M_{23}C_6$) en límite de grano contiene más de un 95% en peso de cromo, por lo que las zonas adyacentes a estos límites quedan empobrecidas en

chromo.

c) Durante el tratamiento térmico de sensibilización la difusión de cromo desde la matriz a la zona deficiente en cromo, es demasiado lenta para permitir la reposición de cromo en las zonas empobrecidas.

d) Si el contenido en estas zonas es menor del 12%, la película pasiva no se forma, originándose pilas activas-pasivas, corroyéndose el material preferentemente en estas zonas adyacentes a los límites de grano (normalmente a potenciales pasivos y transpasivos menores a 1 200 mV (SHE)).

Pande y Suenaga [163], al estudiar una muestra de un acero AISI 304 sensibilizado, demostraron experimentalmente la existencia de una zona empobrecida en cromo cercana al límite de grano. En la figura 19 se muestra la variación en la concentración en cromo en función de la distancia al límite de grano.

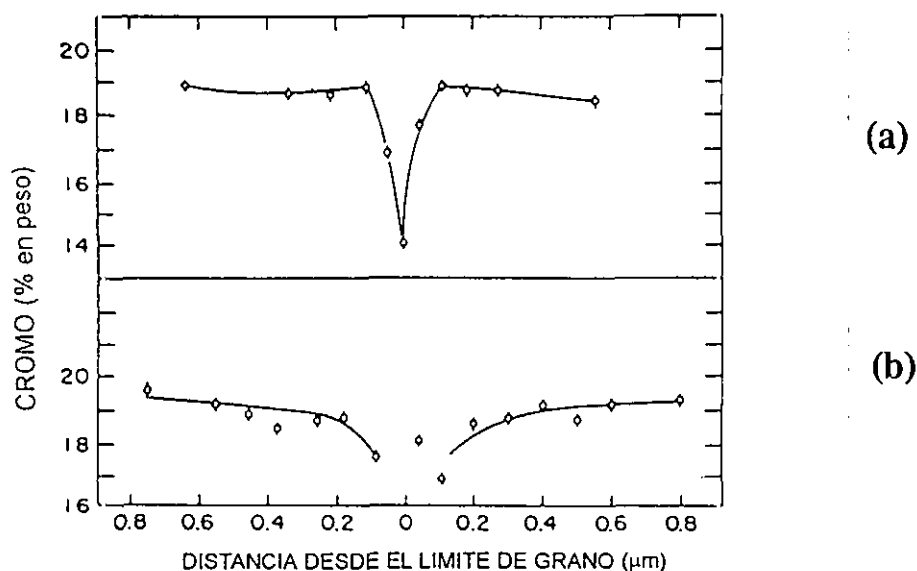


Figura 19: Variación de la concentración de Cr en función de la distancia al límite de grano, para un acero AISI 304: (a) sensibilizado; (b) estabilizado.

Mecanismo debido a la segregación de elementos en límites de grano.

Se presenta en aceros inoxidable austeníticos con bajos contenidos en carbono, en los que se supone que no debe existir corrosión intergranular. El mecanismo más conocido es el de la segregación de fósforo, y se basa en las siguientes observaciones:

- a) Al sensibilizar distintos aceros inoxidable a temperaturas comprendidas entre 800 - 1 173 K, y a continuación exponerlo a los ensayos normalizados por ASTM, no se detecta corrosión intergranular. Sin embargo ésta se detectó al exponer al material a H₂SO₄ al 25%.
- b) La velocidad de corrosión en ese medio aumenta al aumentar el contenido de fósforo, debido a que el fósforo despolariza la reacción catódica.
- c) Se encontró que, para los materiales sensibilizados en el intervalo de temperaturas mencionado, el contenido en fósforo en el límite de grano es mayor en aproximadamente 100 veces al de la matriz, siendo la velocidad de corrosión en el límite de grano cinco veces mayor al de la matriz. Por lo que se produce la corrosión intergranular.

Abe y Kaneko [159], mencionan que a potenciales mayores a 1 200 mV (SHE), el fósforo segregado y en forma de compuesto se disuelve preferentemente.

Briant [26], observó que para aceros inoxidable austeníticos bajos en carbono y sometidos a tratamientos de sensibilización y posteriormente al ensayo Huey, la velocidad de corrosión era elevada a pesar de no existir carburos, llegando a la conclusión que este hecho era debido al fósforo segregado en límites de grano.

b) Mecanismos dependientes de la existencia de compuestos intermetálicos precipitados en límites de grano.

Este mecanismo se encuentra claramente demostrado en el ensayo Coriou (electrólito en ebullición: HNO_3 5N + 8 g/L de Cr^{+6}). Se basa en lo siguiente:

a) Los aceros inoxidable austeníticos de muy bajo carbono con contenidos en fósforo menores al 0,003%, son inmunes al ataque intergranular para todos los tratamientos térmicos como se puede observar en la figura 20.

b) La velocidad de corrosión intergranular disminuye al aumentar el porcentaje de carbono, para contenidos bajos de fósforo (figura 21).

c) No solamente la elevada concentración de fósforo en límite de grano causa la corrosión intergranular en este ensayo.

d) Se detectaron compuestos intermetálicos amorfos precipitados en límite de grano en forma de película, identificados como $(\text{Ni,Fe,Cr})_3\text{P}_2$ y $(\text{Fe,Cr})_2\text{Mo}$ (fase Laves) en aceros con muy bajo contenido de carbono (menor igual al 0,003%), del tipo AISI 304 y AISI 316.

Por lo que se llegó a la conclusión que el fenómeno de corrosión intergranular es causada por la disolución de estos compuestos, abriendo una vía continua de penetración al medio agresivo [164].

Probablemente el fenómeno de la corrosión intergranular tenga lugar debido a varios factores que den lugar a un mecanismo más complejo que los sugeridos, pero independientemente de las hipótesis formuladas, el fenómeno de corrosión intergranular en medios industriales se produce fundamentalmente si existen carburos precipitados en límite de grano, siendo el ataque más acusado cuando los carburos precipitados rodean prácticamente al grano austenítico, morfología conocida como "rosario de carburos". En

muchos casos se presenta la corrosión intergranular a continuación de un ataque localizado en otra zona del material para luego extenderse a los límites de grano; por ejemplo al estudiar el acero AISI 304L en ácido nítrico, si se expone la sección transversal al laminado, se presenta primero corrosión localizada en las inclusiones de MnS, produciéndose a continuación ataque en límites de grano. Este es un mecanismo que se inicia con un ataque inicial del MnS, con formación de Cr^{+6} atacándose fuertemente el material en el límites de grano [165].

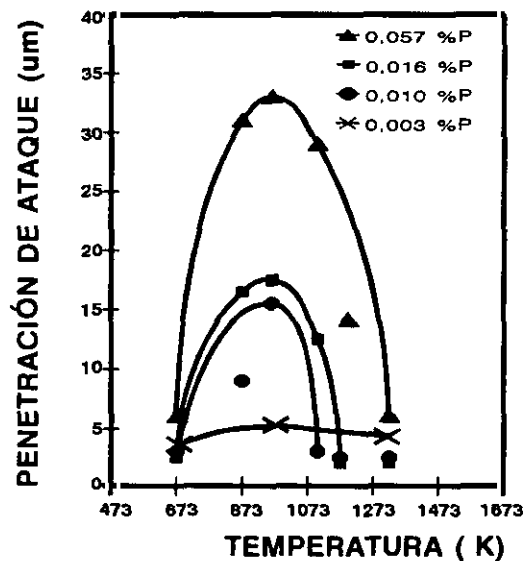


Figura 20: Influencia de la concentración de fósforo en la susceptibilidad a la corrosión intergranular en una aleación Fe-18Cr-14Ni-0,003C-0,01Si-xP; (ensayo Coriou, 24h).

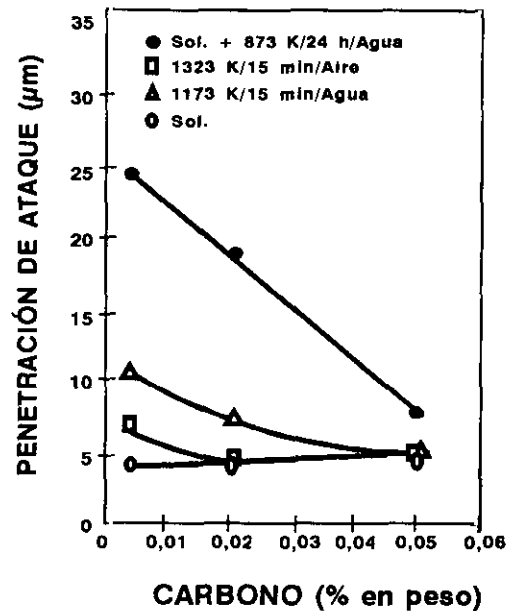


Figura 21: Influencia de la concentración de carbono en la susceptibilidad a la corrosión intergranular en una aleación Fe-18Cr-13Ni-0,015P-xC solubilizada a 1323 K/15 min/agua (Sol.) expuesta al ensayo Coriou.

1.6.4. Factores que influyen en la corrosión intergranular.

Para determinar los factores que afectan en la corrosión intergranular es necesario conocer no solamente la composición del material sino también el estado del material (deformado en frío, en caliente, tratamientos térmicos, etc.) en resumen es necesario conocer su historia metalúrgica [166].

a) Influencia de la concentración de carbono.

Como se indicó anteriormente, el porcentaje en C de la aleación es el factor más significativo y determinante de la susceptibilidad a la corrosión intergranular en la mayor

parte de los medios industriales. Desde el punto de vista termodinámico, la precipitación de carburos se produce como consecuencia de la sobresaturación en carbono existente en la matriz. Para temperaturas por debajo de 1 123 - 1 273 K, el contenido en carbono de estos aceros excede el límite de solubilidad, por lo que la tendencia a formar carburos está siempre favorecida. La formación de carburos, generalmente en los límites de grano, ocurre cuando la aleación sobresaturada es calentada en el intervalo de temperaturas comprendido entre 723 y 1 173 K.

En ausencia de cualquier elemento formador de carburos estables, el carburo que se origina es el $M_{23}C_6$. Si están presentes algunos elementos fuertemente formadores de carburos, se puede encontrar a este carburo en combinación con otro tipo de carburos, o carburos mixtos, como son $(Cr,Fe)_{23}C_6$ ó $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$. Estos carburos precipitan en el material en el siguiente orden: intercara entre la ferrita y la austenita, límites de grano austeníticos, maclas no coherentes, maclas coherentes para finalmente formarse en el interior de los granos. Los carburos de Cr precipitan principalmente a partir de uno de los lados del grano.

La principal consecuencia práctica de la precipitación del carburo mencionado es la degradación de la resistencia a la corrosión intergranular. El tiempo y la temperatura son dos variables críticas en la determinación de la susceptibilidad a la corrosión intergranular de un acero inoxidable.

El tiempo necesario para la precipitación de los carburos es tanto mayor cuanto menor es la cantidad de carbono presente en los aceros, como se puede apreciar en la figura 22. Este es precisamente el motivo de la utilización de los aceros de bajo contenido en carbono ($< 0,03\%$), la serie LC (low carbon) o también simplemente L, en las estructuras soldadas, cuando el enfriamiento de la unión no sea muy rápido, porque en estos casos la precipitación de los carburos ocurre en un tiempo muy prolongado y por consiguiente se trabaja en condiciones de absoluta seguridad incluso cuando el enfriamiento de la soldadura sea muy lento.

Para mostrar los efectos del tratamiento térmico en el intervalo de sensibilización de los aceros se utilizan las curvas denominadas Temperatura-Tiempo-Sensibilización (TTS). En ellas, como se aprecia en la figura 22 elaborada para el acero AISI 304 con diferentes contenidos de carbono, se delimitan las zonas en las cuales tiene lugar la sensibilización, y por lo tanto sucede la corrosión intergranular al quedar expuesto al medio agresivo, de las zonas donde no se produce sensibilización. Cualquier tratamiento térmico que quede en el exterior de este tipo de curvas no provoca corrosión intergranular en el acero, al exponerle al medio agresivo determinado. La zona más próxima al eje de ordenadas marca los tratamientos para los que el fenómeno de sensibilización aparece más rápidamente, esta zona se denomina "nariz" de la curva de sensibilización.

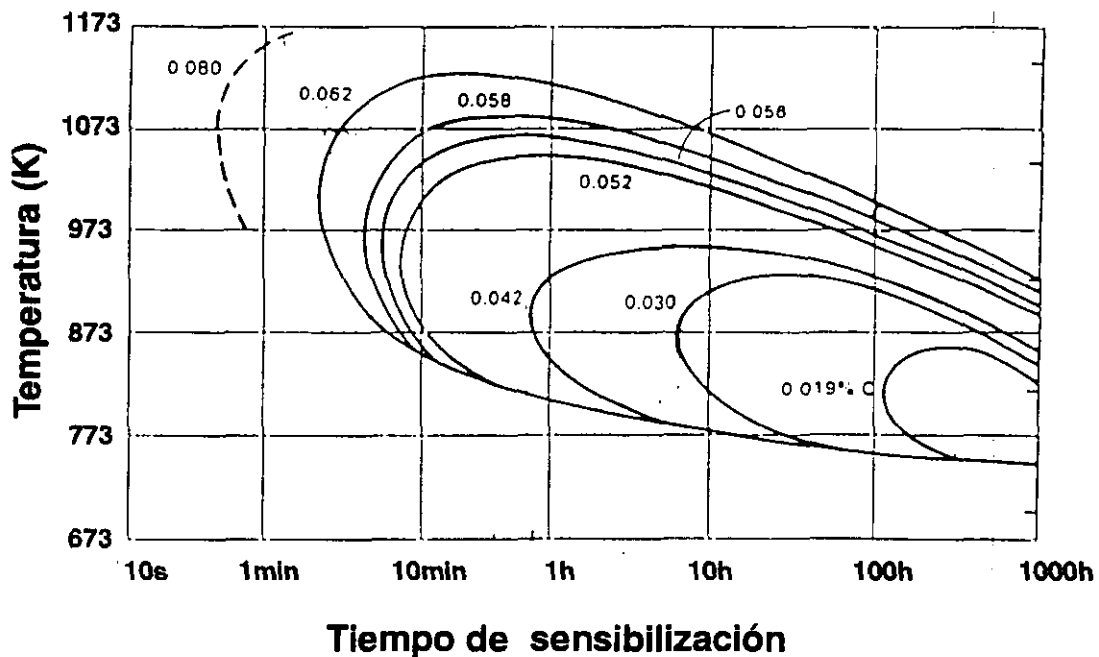


Figura 22: Curvas Temperatura-Tiempo-Sensibilización TTS, para el acero AISI 304, en función de su concentración en carbono. Ensayo Strauss modificado.

b) Influencia de la concentración de nitrógeno.

El N puede disolverse a altas temperaturas y precipitar a bajas temperaturas como nitruro de cromo (Cr_2N), de forma similar al C y también con efectos similares.

En la figura 15 se apreció como a altas temperaturas se tiene una baja solubilidad del N (equilibrio $2 \text{N}_{\text{intersticial}} \rightleftharpoons \text{N}_{2(\text{gas})}$), llegando a un máximo de solubilidad para un acero inoxidable con 18% Cr a una temperatura de 1 298 K, para luego cuando disminuye la temperatura también lo hace la solubilidad formándose Cr_2N . Por lo tanto si se tiene un acero inoxidable aleado con N y sufre un calentamiento a temperaturas menores a 1 373 K, se produce probablemente la precipitación de Cr_2N , en caso de que el N exceda los límites de solubilidad del acero.

El N tiene un mayor coeficiente de difusión que el C, por lo que difunde más rápidamente hacia el límite de grano formándose nitruros, lo que retrasará la formación del carburo M_{23}C_6 [167].

El efecto del N en la sensibilización de los aceros inoxidables puede ser explicado por uno de los siguientes mecanismos:

- *Retraso de la nucleación o crecimiento del carburo M_{23}C_6 .* Mozhi y col [168], al estudiar la influencia del N en la sensibilización de un acero AISI 304, con 0,04% C y con contenidos de N de 0,04-0,25%, encontraron que contenidos de N hasta de 0,16% retardan el crecimiento del carburo, mencionando que debido a la presencia del N aumenta la concentración del Cr adyacente límite de grano, disminuyendo el gradiente de concentración y como consecuencia, retardando el crecimiento del carburo.
- *Cambio de la actividad del Cr en equilibrio con el carburo Cr_{23}C_6 .* Retrasa la precipitación de carburos.
- *Cambio en la facilidad de pasivación de las aleaciones.* Serán necesarios niveles mayores a los conocidos de empobrecimiento en Cr para que la corrosión

intergranular ocurra.

c) Influencia del tamaño de grano.

La sensibilización aumenta con el tamaño de grano, debido a que se tiene una mayor densidad de carburos de Cr por unidad de superficie de límite de grano, por lo que la tendencia a la corrosión intergranular es función del tamaño de grano. Esto es válido para los ensayos normalizados. Por lo que la susceptibilidad a la corrosión intergranular se elimina con un menor tiempo de recocido que conduzca a obtener aceros con un tamaño de grano fino. En el caso de aceros con grano superfino es una excepción, debido a que se produce fácilmente el desmoronamiento de los granos.

En el ensayo Huey, se produce una mayor velocidad en la caída de los granos pequeños de la estructura, que la de los granos gruesos. Normalmente en este ensayo existen solamente pequeñas diferencias en la influencia del tamaño de grano en la velocidad de corrosión, debido a que la influencia del tamaño de grano es superada por la influencia de productos de corrosión generados que elevan la velocidad de ataque.

De lo anteriormente discutido se puede deducir que la influencia del tamaño de grano en la velocidad de corrosión, depende de la solución de ensayo y de la forma de evaluarla.

d) Influencia de la deformación en frío.

Después de deformados en frío, los aceros inoxidable aumentan su energía potencial, por lo que son inestables y tienen mayor tendencia a corroerse. Esto se explica en base a los cambios estructurales y a los procesos de precipitación relacionados con la deformación en frío.

Los aceros inoxidable austeníticos son a menudo parcial o totalmente transformados a martensita durante la deformación en frío. Si la composición de la martensita no difiere de la austenita, este cambio no afecta sustancialmente en la respuesta a la corrosión en

general, pero influye en la corrosión en el estado activo y obviamente en la corrosión intergranular.

A bajas deformaciones, la influencia de la deformación se centra en el límite de grano, aumentando la velocidad de corrosión en esa zona. A niveles elevados de deformación (donde se produce una completa plastificación del material), la energía en el interior del grano también aumenta produciéndose corrosión en la zona activa, que a menudo es más pronunciada que en el límite de grano, por lo que a elevadas deformaciones se eliminan las diferencias entre el límite de grano y el grano.

La influencia de la deformación en el comportamiento de los materiales frente a los fenómenos de corrosión, se diferencia dependiendo si la deformación se realiza antes o después del tratamiento térmico de sensibilización.

Influencia de la deformación en frío anterior a la sensibilización

Los procesos de difusión y por lo tanto de precipitación aumentan fuertemente en los materiales deformados al ser sometidos a un tratamiento de sensibilización. Un aumento en la temperatura elimina progresivamente el efecto de la deformación en frío anterior al proceso de recristalización. En los aceros inoxidables austeníticos la temperatura de recristalización está comprendido entre 1 073 y 1 123 K.

La martensita, en la que el C es menos soluble, presenta una tendencia a la precipitación de carburos preferentemente en maclas en vez de en los límites de grano. Los contenidos de martensita, a menudo, aumentan con el tratamiento térmico de sensibilización, debido a la formación de carburos y al empobrecimiento en Cr, produciéndose una transformación parcial de la austenita a martensita.

Al someterse los aceros deformados a temperaturas entre los 873 y 1 073 K se observa ataque en límite de grano y en límite de macla, aspecto que no se observa en

muestras sensibilizadas antes de la deformación. El tratamiento térmico entre 1 123 y 1 323 K produce recristalización y a 1 323 K el grano crece significativamente. A bajas temperaturas la recristalización se presenta a tiempos más largos, por ejemplo a 1 023 K se presenta a partir de 3 h, a 1 113 K a 10 min e instantáneamente a 1 248 K.

La deformación en frío favorece la difusión en estado sólido por lo que el Cr difunde rápidamente hacia las zonas empobrecidas en él, disminuyendo o eliminándose la sensibilización para aceros inoxidables con una elevada deformación [169]. Además la deformación en frío produce defectos en la red, permitiendo la formación de carburos en el interior del grano. A bajas temperaturas para disminuir la sensibilización son necesarias grandes deformaciones.

Influencia de la deformación en frío después de la sensibilización.

La susceptibilidad a la corrosión intergranular aumenta con la deformación en frío, principalmente para niveles bajos de deformación. Para los casos de sensibilización a temperaturas mayores a 973 K, una ligera deformación (10%), reduce la velocidad de corrosión intergranular fuertemente, siendo necesario para menores temperaturas mayores deformaciones.

e) Influencia del temple.

Un temple a temperaturas menores de 273 K después de la sensibilización produce un aumento en la velocidad de corrosión intergranular, mientras que un sobreenfriamiento antes de la sensibilización produce el efecto contrario debido a que en el material previamente enfriado la precipitación de los carburos se produce en una zona más amplia, por la formación de martensita.

1.6.5. Formas de evaluar la corrosión intergranular.

Para evaluar la corrosión intergranular en los aceros inoxidable austeníticos existen los ensayos normalizados, descritos en distintas normas, entre ellas la norma ASTM, así como los ensayos no normalizados. Ambos se pueden agrupar en dos categorías: los métodos electroquímicos y los químicos o mas conocidos como los de inmersión en caliente. En la figura 23, se puede observar las diferentes zonas de potencial de corrosión para aceros inoxidable austeníticos expuestos a diferentes electrólitos que producen corrosión intergranular comparados con las curvas de polarización anódica en H_2SO_4 al 1N de muestras solubilizadas, allí se puede observar que el ensayo Strauss-Strauss modificado opera en la zona pasiva de la curva de polarización, donde los lugares empobrecidos en Cr tienen mayores velocidades de corrosión que la matriz. Este mismo efecto se puede presentar en el ensayo a potencial constante. El ácido oxálico además de atacar los carburos en límite de grano, ataca también las zonas empobrecidas en Cr, así como el material que rodea el límite de grano, por actuar en la zona transpasiva. En la tabla X, se indican los principales ensayos de corrosión intergranular indicándose sus principales características.

Si se desea saber si un acero en estado de suministro o sujeto a un tratamiento térmico es adecuado para un determinado uso, su comportamiento en ese medio debe de determinarse, idealmente, mediante la exposición en el medio donde el material debe trabajar, lo que en muchos casos puede significar un tiempo muy largo de exposición. La evaluación se puede hacer mediante ensayos acelerados, cuyas condiciones pueden ser similares a las que se tengan en las condiciones de trabajo. El medio más adecuado será el que mas se asemeje al de trabajo.

Debido a que en cada ensayo distintas áreas del material son atacadas selectivamente, para que se produzca la mejor correlación entre los ensayos de corrosión intergranular y el medio en el cual esta o estará expuesto un material, se recomienda escoger el ensayo de corrosión que se encuentre más próximo a las condiciones de servicio.

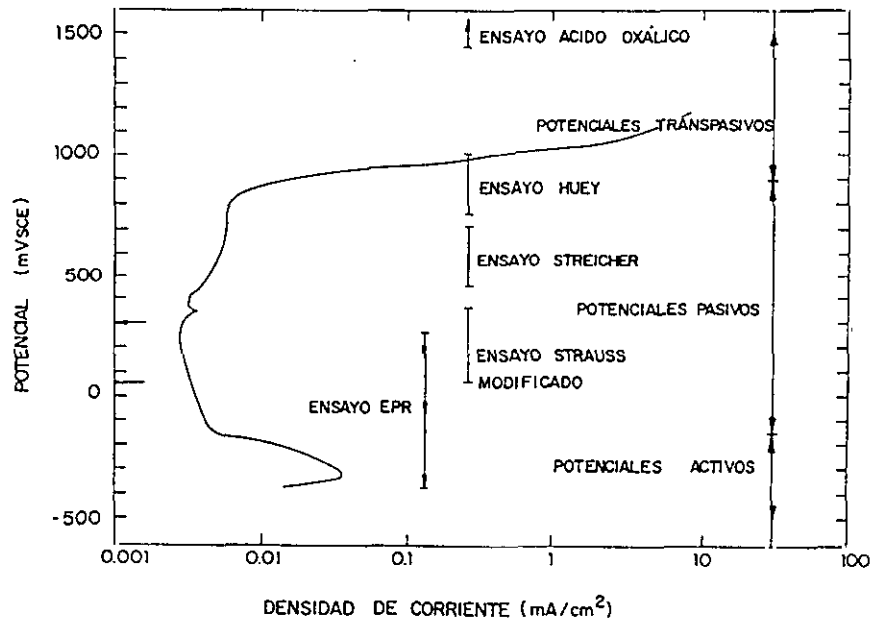


Figura 23: Diagrama comparativo entre las curvas anódicas de polarización, en una disolución de H₂SO₄ 0,5M, y la región de potenciales de corrosión en soluciones usadas en ensayos de corrosión intergranular.

Tipo de Ensayo	Características	Ataque localizado en:	Modo de evaluación	Ventajas	Limitaciones	Ref.
Test Ácido Oxálico Norma ASTM A262 A Ensayo electroquímico.	Electrólito: 10% $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 6 10% $(NH_4)_2S_2O_8$ ⁽¹⁾ a temp. ambiente Parámetros: 1 A/cm ² por 1,5 min	Carburos varios, fósforo y compuestos de fósforo.	Microscopia (exámen de límite de grano): Aceptable: ataque tipo: escalón, dual. No aceptable: ataque tipo surco.	Rápido y simple. No revela susceptibilidad por fase sigma.	Sirve sólo para aceptar y no para rechazar un material.	[159]
Ensayo Streicher Norma ASTM A262 B Ensayo químico.	Electrólito: 2,5% $Fe_2(SO_4)_3$ + 50% H_2SO_4 en ebullición Tiempo: 120 h	Zona empobrecida en Cr, carburos, fase σ , impurezas	Gravimetría: Corr. Intergranular si: $V_{corr} \geq (1,5-2) V_{solubilizado}$ $V_{corr 304} \geq 0,0064$ cm/mes	Se pueden ensayar muchas muestras en un recipiente.	Control de cantidad de $Fe_2(SO_4)_3$ en electrólito. Por cada gramo de metal perdido añadir 10 g de $Fe_2(SO_4)_3$.	[29] [153] [170] [171]
Ensayo Huey Norma ASTM A262 C Ensayo químico.	Electrólito: 65% HNO_3 en ebullición Tiempo: 5 ciclos de 48 h, con cambio de ácido.	Zona empobrecida en Cr, carburos, fase σ , fases de transición de Mo, fósforo y sus compuestos, inclusiones.	Gravimetría: Corr. intergranular si: $V_{corr 304} \geq 0,0038$ cm/mes $V_{corr 304L} \geq 0,0051$ cm/mes	Es un buen ensayo para determinar comportamiento en ácido nítrico. Existen dispositivos para ensayar muchas muestras.	Ataca no solamente zonas empobrecidas en Cr. Método demasiado severo. Mucho tiempo de ensayo. No sirve para evaluar material estabilizado.	[159] [171] [172] [173] [174]

⁽¹⁾ Recomendado para materiales que contienen molibdeno.

Tabla X: Principales características de distintos ensayos de corrosión intergranular normalizados y no normalizados. (Continua....)

Tipo de Ensayo	Características	Ataque localizado en:	Modo de evaluación	Ventajas	Limitaciones	Ref.
Ensayo Warren Norma ASTM A262 D Ensayo químico.	Electrólito: 10% HNO ₃ + 3% HF a 343 K Tiempo: 2 ciclos de 2 h	Zona empobrecida en Cr en aleaciones con Mo.	Gravimetría: Corr. Intergranular si: $V_{corr} \geq 1,5 V_{solubilizado}$	Tiempos cortos de ensayo. Uso para mat. aleados con Mo. No detecta fase σ .	Control de ensayo complicado por pérdida de HF	[170]
Ensayo Strauss Modificado Norma ASTM A262 E Ensayo químico.	Electrólito: Cu + 6% CuSO ₄ + 16% H ₂ SO ₄ en ebullición Tiempo: 24 h	Zona empobrecida en Cr.	Microscopía (zona doblada): Corr. Intergranular si se presentan fisuras continuas.	Buen indicador para detectar sensibilidad por carburos. Poco tiempo de ensayo.	Ensayo de tipo cualitativo por lo que datos pueden ser subjetivos, datos cuantitativos poco representativos.	[159] [170] [175]
Norma ASTM A262 F Ensayo químico.	Electrólito: Cu + CuSO ₄ + 50% H ₂ SO ₄ en ebullición Tiempo: 120 h	Zona empobrecida en Cr.	Gravimetría.	Buen indicador para detectar sensibilidad por carburos en mat. fundidos.		
Norma ASTM A708 (Descontinuada en 1989) Ensayo químico.	Electrólito: 6% CuSO ₄ - 16% H ₂ SO ₄ en ebullición Tiempo: 72 h	Zona empobrecida en Cr.	Microscopía (zona doblada): Corr. Intergranular si se presentan fisuras continuas.	Uso en industria nuclear, detecta sólo casos de severa sensibilización.	Ensayo de tipo cualitativo, datos cuantitativos poco representativo	

Tabla X: Principales características de distintos ensayos de corrosión intergranular normalizados y no normalizados. (Continúa.....)

Tipo de Ensayo	Características	Ataque localizado en:	Modo de evaluación	Ventajas	Limitaciones	Ref.
Ensayo Coriou. Ensayo químico.	Electrólito: 5N HNO ₃ + 8 g/l Cr ⁺⁶ en ebullición Tiempo: 2 ciclos de 4h	Fósforo y sus compuestos, fases de transición de Si y Mo.	Microscopia (corte transversal): medición de profundidad de ataque.	Sirve para determinar influencia de impurezas.		[159] [176]
Ensayo EPR (reactivación electroquímica potenciocinética). Norma ASTM G 108. Ensayo electroquímico.	Electrólito: 0,5M H ₂ SO ₄ + 0,01M KCNS ó NH ₄ SCN a temp. ambiente. Pasivar a +200mV SCE (2 min ó hasta que $i_{corr} \leq 10 \mu A/cm^2$), luego barrer (Vb = 6 V/h) hasta el E _{corr} (reactivación).	Zona empobrecida en Cr.	Determinación del número de activación Pa, función del tamaño de grano y del área bajo la curva en zona de pico de reactivación. Corr. Intergranular si: $Pa_{corr} \geq 2,0 Pa_{solubilizado}$ Verificación del ataque al microscopio.	Tiempos cortos de ensayo. Método no destructivo. Se puede usar in situ. Funciona bien para soldaduras. Adecuado para niveles bajos de sensibilización.	Dificultad de cuantificar altos niveles de sensibilización.	[171] [177] [178]
Polarización anódica. Ensayo electroquímico.	Electrólito: 1M HClO ₄ + (0,1- 0,5)N NaCl a temp. ambiente. Activar con 10 mA/cm ² (5 min) luego barrer (Vb = 50 mV/min). desde E _{corr} hasta +1000mV SCE.		Comparación: comparar curva con la del mat. no sensibilizado, cualquier cambio en la curva indica sensibilización. Verificación al microscopio	Método rápido y simple.	No es muy fiable para evaluar la corrosión intergranular, no existe criterio de aceptación o rechazo.	[169] [171] [179] [180]

Tabla X: Principales características de distintos ensayos de corrosión intergranular normalizados y no normalizados. (Continua....)

Tipo de Ensayo	Características	Ataque localizado en:	Modo de evaluación	Ventajas	Limitaciones	Ref.
Ensayo a potencial constante: E_{corr} Ensayo electroquímico.	Electrólito: 1) 20% H_2SO_4 + 0,1 g/l NH_4SCN a temp. ambiente 2) 1N H_2SO_4 a 333 K 3) Electrólito que se desee estudiar. Doblado a 180°		Microscopia (zona de doblado): determinar si se produce o no corr. intergranular.	Se puede aplicar a todos los medios de ensayo y aleaciones. Se puede obtener datos cualitativos y cuantitativos.	Resultados no son necesariamente extrapolables a otros potenciales. No es muy conocido y no está establecido criterio de sensibilización. Ensayos pueden ser de muy larga duración.	[170] [181] [182] [183]
Polarización constante de ataque, a potencial de 60 mV SCE Ensayo electroquímico.	Electrólito: 1N $HClO_4$ + (0,1-0,5)N NaCl a temp. ambiente. Activar al E_{corr} (5 min) llevar a 60 mV SCE (15 min) Doblado a 180°		Microscopia (zona de doblado): determinar si se produce o no corr. intergranular	Se puede aplicar a todos los medios de ensayo y aleaciones. Se puede obtener datos cualitativos y cuantitativos.	No es muy conocido y no está establecido criterio de sensibilización.	[171] [180]
Ensayo de barrido electroquímico SRET Ensayo electroquímico.	Electrólito: 0,5M H_2SO_4 + 0,05M KSCN a temp. ambiente. Barrido de superficie con un microelectrodo de referencia.		Detección de cambios de potencial en superficie.	Método rápido, localiza, cuantifica y determina el grado de sensibilización de un material.		[170] [184]

Tabla X: Principales características de distintos ensayos de corrosión intergranular normalizados y no normalizados.

1.6.6. Posibilidad de evitar el fenómeno de corrosión intergranular.

De los distintos métodos que se plantean a continuación, ninguno evita totalmente la susceptibilidad de los aceros inoxidable austeníticos a la corrosión intergranular, pero pueden ser eficaces para prevenir el problema [185].

Mantener el porcentaje de carbono presente en la aleación por debajo del 0,02-0,03%:

El tiempo necesario para la precipitación de carburos es tanto mayor cuanto menor es la cantidad de carbono presente en los aceros. Este es precisamente el motivo de la utilización de aceros con bajo contenido en carbono, denominados serie LC (low carbon) o simplemente L; no obstante no es posible reducir el porcentaje de carbono indefinidamente debido a que reducir el contenido de carbono por debajo del 0,02% resulta inviable desde el punto de vista económico; además la eliminación de carbono lleva a una reducción importante de las propiedades mecánicas del acero.

Utilización de aceros inoxidable estabilizados:

La estabilización consiste en tratar de evitar la precipitación de carburos de Cr por la formación de otros carburos con mayores energías libres de formación, por lo que son más estables. Para ello se adicionan elementos aleantes como titanio (en una proporción cinco veces mayor a la de carbono), o de niobio (en una proporción de ocho a diez veces la de carbono). Se provoca, pues, preventivamente la precipitación de carburos de niobio o titanio, que al contrario de los carburos de Cr, precipitan en el interior de los granos austeníticos y no en los límites de grano. Además, no generan zonas localizadas con bajo contenido de Cr que son susceptibles al ataque corrosivo.

Pese a ello, no se evita el riesgo de corrosión intergranular porque siempre existe cierta precipitación de carburos; en materiales soldados del tipo 18/8 puede no prevenirse totalmente la corrosión intergranular en las uniones soldadas en determinados medios agresivos, en los que se puede presentar la denominada corrosión en "filo de cuchillo".

Solubilización de carburos:

Existe una posibilidad teórica que consiste en la solubilización de carburos y la posterior realización de un hipertemple, lo que evita la presencia de carburos de Cr precipitados. Sin embargo, esta posibilidad sólo tiene sentido en piezas de pequeñas dimensiones, ya que para piezas de gran tamaño no existen posibilidades técnicas.

Utilización de aceros no completamente austeníticos:

Es el caso de los aceros inoxidable duplex. En estos aceros existe una intercara ferrita-austenita que dificulta la precipitación de carburos en forma continua, evitándose así, en parte, el riesgo de sensibilización.

Utilización de aceros con muy bajo contenido de impurezas

De esta manera se previene el ataque localizado, en aceros con muy bajo contenido en carbono, en límite de grano debido a la presencia de impurezas como fósforo y azufre, así como sus compuestos. En el caso del fósforo se sugieren contenidos menores al 0,015% y un tratamiento térmico tal que distribuya uniformemente el fósforo [186].

Tratamientos superficiales:

Mediante el tratamiento superficial con un haz de láser se logró desensibilizar el material mediante la fusión superficial en la que se disuelven los carburos y las microsegregaciones se pueden distribuir uniformemente. El proceso de fusión crea una fina capa superficial de microestructura tipo dendrítica, eliminándose la estructura de laminado y los defectos asociados a él, manteniendo las capas inferiores sus características iniciales. Este tratamiento también se puede aplicar a superficies corroídas intergranularmente, en las que se funde y sellan las zonas atacadas [187,188].

Otros tratamientos superficiales son el aleado superficial mediante la adición de diferentes materiales que pueden ser prealeados, para ello es necesario el uso de un haz de energía que permita la fusión y por lo tanto el aleado superficial. En el caso de los aceros inoxidable austeníticos que van a ser expuestos a ácido nítrico es recomendable mantener la estructura austenítica.

2. OBJETIVOS

El avance tecnológico y la demanda de nuevos materiales que impliquen un menor costo y un buen comportamiento frente a medios agresivos, han sido las principales motivaciones de este trabajo.

La idea de nuevo material trae consigo posibilidades de reemplazar a otro material, para lo cual se requiere demostrar sus buenas características al momento de ser sometido a una sollicitación. Este concepto nos lleva a analizar desde el punto de vista del comportamiento a la corrosión nuevos aceros inoxidable austeníticos, por lo que los objetivos principales de esta memoria son:

- A) Estudio comparativo del comportamiento frente a la corrosión intergranular de un acero inoxidable austenítico de muy bajo contenido en Níquel respecto a un AISI 304 clásico, y de común uso en la industria, al cual se pretende sustituir. Este estudio se desglosa en una serie de objetivos que se recogen a continuación:
1. Trazado del diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilización, para los aceros objeto de estudio, mediante el Ensayo Huey de corrosión intergranular (Norma ASTM A-262 Práctica C).
 2. Trazado del diagrama Temperatura-Tiempo- Sensibilización mediante el Ensayo Strauss de corrosión intergranular (Norma ASTM A-262 Práctica E) para los mismos aceros.
 3. Relacionar la microestructura con los resultados obtenidos para estos materiales en los dos ensayos mencionados.
 4. Comparación de los resultados obtenidos para ambos materiales, estableciendo las diferencias en cuanto a resistencia a la corrosión intergranular.

B) Estudio comparativo del comportamiento frente a la corrosión en ácido nítrico de los aceros inoxidable austeníticos AISI 304L y AISI 316L preparados por vía pulvimetalúrgica, respecto a los clásicos de igual composición, obtenidos por fundición. Este estudio se desglosa en una serie de objetivos que se recogen a continuación:

1. Estudiar el comportamiento de los aceros inoxidable mencionados, en contacto con ácido nítrico en ebullición, de acuerdo a la norma ASTM A 262-práctica C. Además determinar la influencia de la concentración del electrolito y del tiempo de ensayo.
2. Estudiar la influencia de los tratamientos térmicos de sensibilización en el comportamiento de los aceros en estudio frente al ácido nítrico en ebullición.
3. Estudiar el comportamiento a la corrosión en ácido nítrico a temperatura ambiente (298 K) mediante métodos electroquímicos.
4. Formular posibles mecanismos que puedan explicar el comportamiento de los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por vía pulvimetalurgia con respecto a los mismos aceros preparados de forma convencional, para los medios y condiciones de ensayo estudiados.
5. Comparación de los resultados obtenidos para los aceros obtenidos por vía pulvimetalurgia y por fundición, estableciendo las diferencias en cuanto a la resistencia a la corrosión entre ambos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES OBJETO DE ESTUDIO.

A continuación se describen los aceros objetos de estudio, para lo cual se han agrupado de acuerdo a sus características tanto de composición como de obtención.

3.1.1. Aceros inoxidable austeníticos clásicos.

Se utilizaron aceros inoxidable austeníticos preparados de forma convencional como materiales de referencia, respecto a los cuales se evaluó el comportamiento de los nuevos aceros inoxidable tanto del muy bajo contenido en níquel como obtenidos por pulvimetalurgia. Los aceros inoxidable austeníticos clásicos fueron proporcionados por la empresa nacional ACERINOX, cuya composición se muestra en la tabla XI.

El acero inoxidable AISI 304, se obtuvo por colada y laminación en caliente; las muestras fueron preparadas mediante mecanizado de una chapa de 2,0 mm de espesor. Este tipo de acero se encuentra a disposición en el mercado nacional y es de común uso en la industria en general.

Los aceros inoxidable AISI 304L y AISI 316L preparados por fundición, designados por la ACI por CF-3 y CF-3M respectivamente, se fabricaron por ACERINOX especialmente para este trabajo de investigación y fueron ajustados, en cuanto a composición, a la de los aceros obtenidos por vía pulvimetalurgia, para lo cual a partir de un horno de inducción se colaron dos lingotes de 40 Kg de peso con las composiciones deseadas para cada uno de los aceros. Los lingotes originales se mecanizaron obteniéndose muestras de estudio con un espesor de 4 mm.

MATERIAL	ELEMENTOS (% en peso)									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N	Otros
AISI 304	0,042	0,348	1,39	18,3	8,05	0,28	0,028	0,002	0,06	0,012 Sn
Bajo en Níquel	0,079	0,330	10,38	16,49	1,65	0,01	0,024	0,003	0,1421	2,01 Cu 0,007 Sn
AISI 304L fundido	0,018	0,83	0,76	18,38	10,96	0,01	0,006	0,004	0,0115	0,13
AISI 316L fundido	0,011	0,75	0,14	17,05	12,9	2,33	0,007	0,006	0,0115	0,01
AISI 304L polvo	0,017	0,62	≤ 0,05	18,15	11,5	---	0,024	0,007		
AISI 316L polvo	0,023	0,82	0,18	16,27	13,8	2,15	0,018	0,007		

Tabla XI: Composición química de los aceros inoxidables objeto de estudio.

3.1.2. Aceros inoxidable austeníticos de muy bajo contenido en níquel.

Este acero es objeto de estudio dentro del proyecto de investigación CECA 7210.MA/934, que trata de desarrollar un acero inoxidable austenítico con un contenido de níquel inferior al 2%. El bajo contenido en níquel desajusta el equilibrio de fases y hace necesaria la adición de otros elementos formadores y estabilizadores de austenita como nitrógeno, cobre, carbono y manganeso.

La composición para estos aceros con bajos contenidos en níquel se seleccionó en base a la correlación lineal mostrada en la ecuación 13 [189], y teniendo en cuenta que se desea obtener un acero inoxidable con un contenido de ferrita inferior al 2%. La correlación lineal mostrada sirve para aceros inoxidables cuyos niveles de composición se encuentren comprendidos los siguientes intervalos de composición: (14-18)% Cr - (0-2)% Ni - (5-13)% Mn - (0,05-0,12)% C - (0,08-0,15)% N - (0-1)% Mo - (0-1)% Si - (0-3)% Cu:

$$\%ferrita = 5,602 \left[Cr_{eq} - \frac{Ni_{eq}}{1,73} - 10,16 \right] - C \quad (13)$$

$$\text{donde: } Ni_{eq} = Ni + 0,54 Cu + 36,4 C + 27,4 N + 0,017 Mn \quad (14)$$

$$Cr_{eq} = Cr + 0,62 Si + 1,12 Mo \quad (15)$$

C : factor de corrección debido al tipo de enfriamiento, siendo
para botones C = 0
para lingotes C = 3,29

La composición del acero de muy bajo contenido en níquel⁽⁷⁾ se muestra en la tabla XI, destacándose el bajo nivel de níquel de la aleación y el alto porcentaje de manganeso. Para estimar el porcentaje de ferrita presente, se determina los valores de $Cr_{eq} = 16,7$ y de $Ni_{eq} = 9,68$, los que al ser reemplazados en la ecuación 13, teniendo en cuenta que la

⁽⁷⁾ A partir de este momento al acero inoxidable de muy bajo contenido en níquel también se le denominará Bajo en Níquel.

solidificación se realizó en molde, se obtuvo un porcentaje de ferrita del 1,98%. En el caso del acero de referencia, AISI 304 el valor del porcentaje de ferrita es prácticamente nulo.

El acero inoxidable de muy bajo porcentaje en níquel se suministró por ACERINOX en forma de chapa de 2,0 mm de espesor, y, al igual que el de referencia AISI 304, se preparó por colada y laminación en caliente.

En las tablas XII y XIII, se encuentran las principales características tanto físicas como mecánicas de los aceros bajo en níquel y AISI 304, encontrándose gran similitud entre ambos materiales.

	AISI 304	Bajo en Níquel
Densidad (g/cm ³)	7,81	7,78
Coefficiente medio de dilatación lineal (20 - 1 200 °C) (1/°C)	22,1x10 ⁻⁶	21,3x10 ⁻⁶
Permeabilidad magnética (300 Oe)	1,003	1,003
Resistencia eléctrica (μΩ-cm)	71	72
Calor específico (cal/g. °C)	0,12	0,12
Conductividad térmica (cal/sg.cm.°C)	0,039	0,039

Tabla XII : Propiedades físicas de los aceros AISI 304 y Bajo en Níquel.

Material	Orientación respecto a dirección de laminado	Espesor (mm)	Dureza Hv _{1 kg}	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_{1.0}$ (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x.}$ (MPa)	Al. (%)
Bajo en Níquel	0°	0.71	180	357.7	401.3	707.5	41.9
	45°			336.1	378.8	653.2	46.1
	90°			346.1	385.4	660.0	48.4
AISI 304	0°	0.71	168	309.5	350.5	698.5	44.0
	45°			290.0	327.3	641.4	49.6
	90°			298.1	333.1	654.1	51.5

$\sigma_{0.2}$: Límite elástico al 0.2% deformación

$\sigma_{1.0}$: Límite elástico al 0,1% deformación

$\sigma_{m\acute{a}x.}$: resistencia máxima

Al.(%): alargamiento (50 mm longitud)

Tabla XIII: Características mecánicas de los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y Bajo en Níquel.

3.1.3. Aceros inoxidables obtenidos por vía pulvimetalúrgica.

a) Material de partida.

Como material de partida se utilizaron polvos de acero inoxidable austenítico AISI 304L y AISI 316L, completamente prealeados, obtenidos por atomización en agua a alta presión, suministrados por Höganäs Metallurgy, cuyas características se observan en las tablas XI y XIV. Es de destacar que los polvos de estos aceros inoxidables de bajo contenido en carbono, se distribuyen comúnmente en la industria pulvimetalúrgica.

Material	Densidad Aparente (g/cm ³)	Velocidad de derrame	Análisis de tamizado (%)			
			Distribución del tamaño de partícula (μm)			
			< 44	44-100	100-150	> 150
AISI 304L	3,0	50g/28s	32	55	12	1
AISI 316L	2,7	50g/29s	39	48	12	1

Tabla XIV: Principales propiedades de los polvos de partida.

b) Procedimiento de compactación.

Aproximadamente 15 g de los polvos de los aceros objeto de estudio, se colocan en una matriz metálica cilíndrica cuyas paredes fueron previamente espolvoreadas con el lubricante estearato de cinc Zn(C₁₈H₃₅O₂)₂. A continuación se realiza un prensado uniaxial a 700 MPa, siendo aproximadamente la velocidad de carga de 185 kN/min, obteniéndose muestras en forma de disco de 25 mm de diámetro y 4,9 mm de espesor.

La densidad promedio en verde obtenidas fueron de 6,40 y de 6,43 g/cm³ para el AISI 304L y el AISI 316L respectivamente, como se muestra en las tablas XV y XVI.

Número de la muestra	Diámetro (mm)	Altura(*) (mm)	Peso (g)	Densidad (g/cm ³)
1	25,10	4,97	15,66	6,37
2	25,10	5,02	16,02	6,45
3	25,10	5,22	16,45	6,37
4	25,10	5,25	16,65	6,41

(*) Promedio de cinco medidas

Tabla XV: Densidad en verde obtenida para los compactos de acero inoxidable austeníticos AISI 304L (presión de compactación 700 MPa).

Número de la muestra	Diámetro (mm)	Altura(*) (mm)	Peso (g)	Densidad (g/cm ³)
1	25,10	4,70	14,97	6,44
2	25,10	4,65	14,78	6,42
3	25,10	4,75	15,11	6,43
4	25,10	4,75	15,12	6,43

(*) Promedio de cinco medidas

Tabla XVI: Densidad en verde obtenida para los compactos de acero inoxidable austeníticos AISI 316L (presión de compactación 700 MPa).

c) Procedimiento de sinterización.

Una vez obtenido el producto en verde se procede al proceso de sinterización, para lo cual se utilizó un horno de vacío, a una temperatura de 1 603 K y una presión de vacío inferior a 0,13 Pa, durante un tiempo de 30 min. Las velocidades de calentamiento y de enfriamiento, en el interior del horno fueron de 5 K/min, lo que permite la total eliminación del lubricante.

Las densidades promedio obtenidas, después del proceso de sinterización, fueron de 6,90 g/cm³ para el AISI 304L y de 7,03 g/cm³ para el AISI 316L de acuerdo a los valores obtenidos en las tablas XVII y XVIII.

Se denominarán, para mejor comprensión, a los materiales obtenidos por pulvimetalurgia AISI 304L P/M y de AISI 316L P/M.

Número de la muestra	Diámetro (mm)	Altura(*) (mm)	Peso (g)	Densidad (g/cm ³)
1	24,70	4,92	16,36	6,94
2	24,70	4,85	16,06	6,91
3	24,70	4,75	15,70	6,90
4	24,70	4,90	16,10	6,85

(*) Promedio de cinco medidas

Tabla XVII: Densidades obtenidas para el acero inoxidable AISI 304L P/M.

Número de la muestra	Diámetro (mm)	Altura(*) (mm)	Peso (g)	Densidad (g/cm ³)
1	24,70	4,80	16,14	7,02
2	24,70	4,70	15,83	7,03
3	24,70	4,75	16,07	7,06
4	24,70	4,65	15,66	7,02

(*) Promedio de cinco medidas

Tabla XVIII: Densidades obtenidas para el acero inoxidable AISI 316L P/M.

3.2. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS.

Todas las muestras antes de ser sometidas a los ensayos fueron sometidas a un tratamiento de solubilización a 1 573 K durante 10 min, en un horno de mufla, en atmósfera de argón; posteriormente se templaron agua. De esta manera se obtuvo una estructura homogénea y libre de precipitados perjudiciales. Este será el denominado material en estado de solubilización. De acuerdo con los objetivos planteados, los materiales estudiados se sometieron a distintos ensayos, agrupados en la tabla XIX.

ENSAYO	MATERIAL					
	AISI 304	Bajo en Ni	304L P/M	316L P/M	304L fundido	316L fundido
Ensayo Huey	X	X	X	X	X	X
Ensayo Strauss	X	X				
Ensayo Huey modificado			X	X	X	X
Ensayo electroquímico	X	X	X	X	X	X

Tabla XIX: Tabla indicativa de los diferentes ensayos realizados a los materiales de estudio.

A continuación describiremos la preparación de los materiales, tanto dimensionalmente como su acabado superficial para cada uno de los ensayos realizados.

3.2.1. Preparación de las muestras para el ensayo Huey (ASTM A262-práctica C).

Las dimensiones de las muestras laminadas y coladas fueron de $15 \times 15 \times e$ mm, donde "e" es el espesor de la muestra, siendo 2,0 mm para las muestras laminadas y 4,7 mm para las fundidas. Las dimensiones de las muestras pulvimetalúrgicas fueron de 24,5 mm de diámetro y 4,9 mm de espesor.

Las muestras antes de ensayarse se desbastaron sucesivamente con papel de carburo de silicio de granulometría 80 y 120, con el objeto de obtener un acabado superficial uniforme, y eliminar cualquier resto de óxido superficial generado durante el tratamiento térmico. El desbaste se realizó en medio acuoso y posteriormente se limpiaron con agua corriente y alcohol en baño de ultrasonidos.

Una vez preparadas, utilizando un pie de rey (calibre con precisión de 0,05 mm), se determina la superficie total de cada muestra. A continuación se desengrasan con acetona y se pesan en una balanza analítica (precisión de 0,1 mg). Tanto la superficie como el peso inicial son datos posteriormente utilizados para el cálculo de las correspondientes velocidades de corrosión.

3.2.2. Preparación de las muestras para el ensayo Strauss modificado (ASTM A262-práctica E).

Se prepararon muestras de $25 \times 75 \times 2,0$ mm, de acuerdo con la norma de ensayo, que se describe en apartados posteriores. Las muestras se cortaron en la dirección de laminado y su preparación fue de forma similar a las del ensayo Huey, no fue

necesaria pesarlas ya que el ensayo es de tipo cualitativo.

3.2.3. Preparación de las muestras para el ensayo electroquímico y gravimétrico.

Las muestras, utilizadas para los ensayos electroquímicos a temperatura ambiente, se prepararon siguiendo el procedimiento mostrado en la figura 24. La unión entre el cable de cobre, que transmite la información al potencióstato, y la muestra se realizó mediante soldadura por chispa (Fig. 24.a), para lo cual se utilizó un voltaje de 800 V, cerciorándonos mediante medidas de resistividad que la unión garantizará el buen paso de corriente.

Posteriormente, se protege la zona soldada mediante la adición de Araldit (Fig. 24.b). A continuación, y usando un pie de rey, se determina el área de la superficie que se expone al electrolito (Fig. 24.c). Este conjunto se coloca dentro de un molde protector de vidrio (Fig. 24.d), al que queda adherido por la adición de una resina protectora y resistente al ácido nítrico.

Es sumamente importante garantizar que el cable de cobre no entre en contacto con el electrolito debido a que las medidas pueden ser erróneas (el cobre, en ácido nítrico, es mucho más activo que el acero inoxidable).

Una vez realizado el montaje, se desbasta sucesivamente con papel de carburo de silicio con granulometrías 80, 120, 240, 400 y 600 (Fig. 24.e). El desbaste se realiza en medio acuoso, con limpieza posterior en agua corriente y alcohol, en baño de ultrasonido, secándose posteriormente en una corriente de aire caliente (Fig. 24.f).

Para la preparación de las muestras utilizadas para los ensayos electroquímicos a ebullición, se sigue la secuencia a, b, e y f de la figura 24. Posteriormente el material así preparado se coloca en un portamuestra de teflón, que permite la exposición al electrolito de un área circular constante, con un diámetro de 1 cm. Un esquema del

montaje se aprecia en la figura 28, en la que se muestra un detalle del conjunto portamuestra-muestra a estudiar.

Paralelamente al ensayo electroquímico se realizaron ensayos gravimétricos de comprobación, para el cual se desbastaron las muestras hasta 600, se midieron, limpiaron, secaron y pesaron con el mismo cuidado de las muestras preparadas para el ensayo Huey.

3.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE SENSIBILIZACIÓN APLICADOS.

Los aceros aleados se definen no sólo por su composición, sino también por el estado de tratamiento térmico en que se encuentran. Para estudiar el fenómeno de corrosión intergranular es necesario someter al acero a un serie de tratamientos térmicos denominados de sensibilización. Estos tratamientos no comportan ningún beneficio para el acero, y por ello deben de evitarse siempre, efectuándose únicamente con el fin de ensayar la posible susceptibilidad de un acero a la corrosión intergranular. El tiempo necesario para sensibilizar un acero inoxidable austenítico es función directa de la temperatura, tiempo de tratamiento y de la composición del acero, especialmente de su contenido en cromo y de la presencia de elementos estabilizantes.

Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno de mufla, introduciendo las probetas una vez alcanzada la temperatura adecuada. La atmósfera utilizada para las muestras laminadas fue de aire, mientras que para las muestras coladas y obtenidas por pulvimetalurgia se usó atmósfera de argón, debido a su menor resistencia a la oxidación. Las probetas se templaron en agua para mantener a temperatura ambiente las características microestructurales correspondientes a la temperatura a la que se efectuó el tratamiento.

En la tabla XX, se muestran los intervalos de temperatura y tiempo de tratamiento térmico para cada uno de los ensayos.

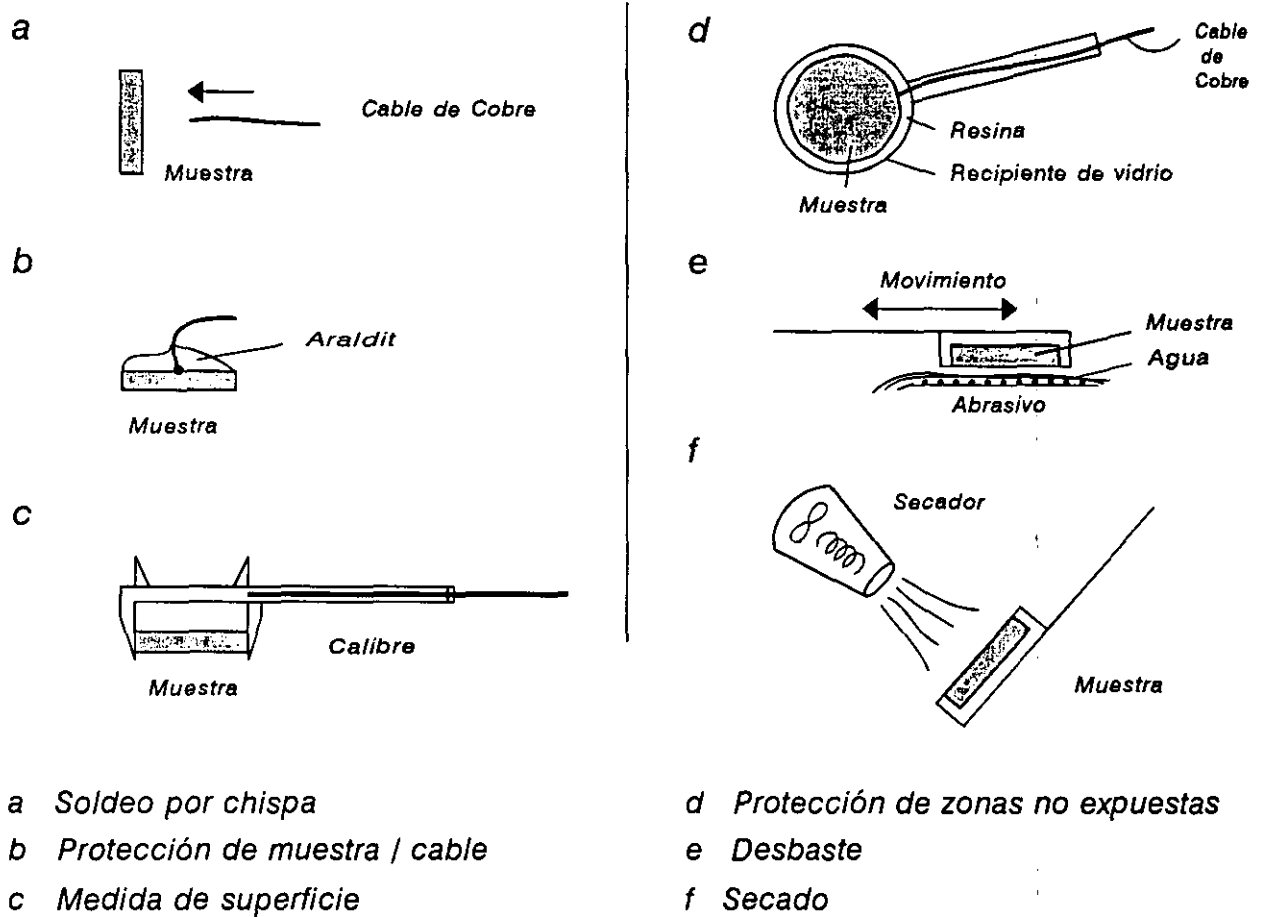


Figura 24: Etapas de la preparación de muestras para los ensayos electroquímicos.

TRATAMIENTO TÉRMICO								
ENSAYO HUEY					ENSAYO STRAUSS MODIFICADO			
MATERIAL	TEMPERATURA (K)		TIEMPO (min)		TEMPERATURA (K)		TIEMPO (min)	
	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.
AISI 304	773	1 173	1	400	823	1 073	30	1 000
Bajo en Ní	723	1 173	5	6 000	773	1 073	15	10 000
304L P/M	923	1 023	30	6 000				
316L P/M	923	1 023	30	6 000				
304L fundido	923	1 023	30	6 000				
316L fundido	923	1 023	30	6 000				

Tabla XX: Tratamientos térmicos de sensibilización realizados a las muestras objeto de estudio.

3.4. PROCEDIMIENTOS NORMALIZADOS APLICADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA SENSIBILIZACIÓN A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR.

3.4.1. Ensayo Huey.

Este ensayo que se recoge en la norma ASTM A-262 práctica C [190], es conocido con el nombre de ensayo Huey, debido a que fue él quien lo aplicó tanto al estudio de la corrosión localizada en aceros austeníticos inoxidables como para aceros inoxidables al cromo [191]. Su utilización está recomendada para detectar la susceptibilidad a la corrosión intergranular de los materiales mencionados, asociada a la precipitación de carburos de cromo y de fase sigma. Otros autores [172,173], sugieren que si la velocidad de corrosión para un acero sensibilizado es menor a 0,0037 cm/mes para los aceros AISI 304 y AISI 316, y 0,0051 cm/mes para el AISI 304L, el material no es susceptible a la corrosión intergranular de acuerdo con el ensayo Huey.

Como se muestra en la tabla X, entre las principales limitaciones del ensayo Huey se encuentran: (a) ataca no solamente a las zonas con bajo contenido de cromo, sino que también ataca a los carburos y a la fase sigma; (b) para los aceros inoxidables que contienen molibdeno, éste ensayo puede dar elevadas velocidades de corrosión, aún cuando sea inmune al ataque intergranular en otros ensayos; (c) ataca al fósforo y a sus compuestos; (d) ataca a las inclusiones; (e) en la velocidad de corrosión influye el tipo de refrigerante usado, por lo que es importante mencionar que tipo de refrigerante se usó [192].

Para obtener rápidos resultados, se usa una concentración en peso del 65% de ácido nítrico, la cual se encuentra cercana a la concentración azeótropa del 68,5%. El instrumental necesario para la realización del ensayo se recoge a continuación:

- erlenmeyer de 1 l
- refrigerante de serpentín
- placa calefactora

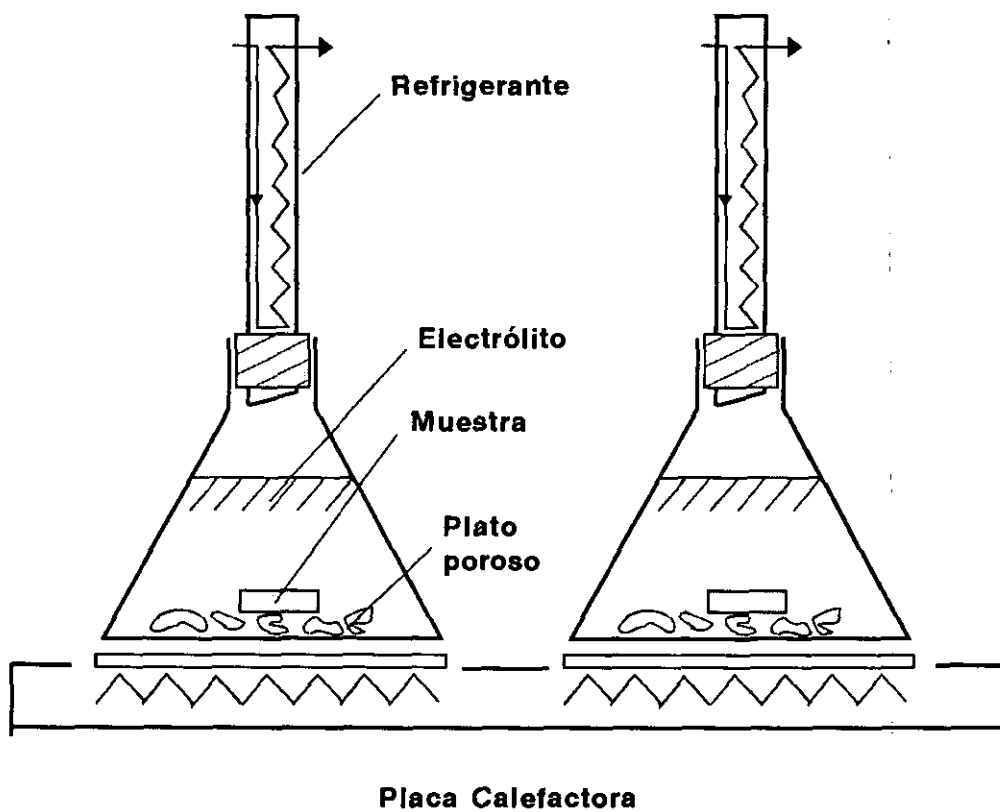


Figura 25: Esquema del montaje utilizado para el ensayo Huey (ASTM A 262 práctica C).

Procedimiento

Las muestras, de acuerdo con la norma, se someten a un período total de cinco ciclos de 48 h en ácido nítrico al 65%, a ebullición, en los que se renueva el volumen de ácido en cada ciclo. Las muestras se depositan en el interior del erlenmeyer donde previamente se habían depositado el ácido nítrico y trozos de cerámica para asegurar una ebullición uniforme. La cantidad de ácido sugerida en la norma es de por lo menos 20 ml/cm², en las experiencias realizadas se utilizó aproximadamente un 30% más del volumen sugerido.

Las muestras preparadas por colada y laminación, se limpiaron con agua y jabón, desengrasándose con acetona, y fueron pesadas en una balanza de precisión analítica, después de cada uno de los ciclos.

Las muestras preparadas por pulvimetalurgia requieren un tratamiento especial de limpieza después de ensayadas, debido a que parte del volumen de ácido queda retenido dentro de los poros. Por ello al finalizar el ensayo, las probetas se sometieron a ciclos de limpieza de lavado y secado. Se limpiaron en baño de ultrasonido siguiendo la secuencia: agua (10 min) → agua con jabón (10 min) → acetona (5 min). A continuación se secaron en una estufa durante 1 h a 353 K. Este ciclo se realizó las veces necesarias hasta que las probetas ensayadas dejaron de perder peso.

Con el ensayo Huey se obtiene una medida cuantitativa del grado de sensibilización. La velocidad de corrosión promedio se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$V_{\text{corr}} = 12,149 W / (A \times d \times t) \quad (\text{cm/mes}) \quad (16)$$

Donde:

W: pérdida de peso (g)

A: superficie exterior de la probeta (cm²)

t: tiempo de exposición al ensayo (min)

d: densidad del material (g/cm^3)

Todas las muestras se ensayaron de forma individual, para evitar una posible interferencia entre las mismas por la posible presencia de cationes disueltos.

3.4.2. Ensayo Strauss modificado.

Este ensayo se recoge en la norma ASTM A-262 práctica E [193], se conoce como el ensayo Strauss modificado o acelerado [194]. Se emplea fundamentalmente para medir la susceptibilidad al ataque intergranular, específicamente asociado a la presencia de carburos ricos en cromo precipitados en límite de grano, no detectando la susceptibilidad asociada a la fase sigma.

Procedimiento

El material y el montaje utilizado es semejante al mostrado para el ensayo Huey. En este ensayo, las probetas son sometidas durante 24 h a un único ciclo de ebullición, en una solución de sulfato de cobre, en presencia de virutas de cobre. Posteriormente, las probetas son dobladas un ángulo de 180 grados y se clasifican como aceptables, o no, según se presente la superficie libre de grietas o agrietada.

La solución de ensayo se prepara disolviendo 100 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 700 ml de agua destilada, añadiendo a continuación 100 ml de H_2SO_4 , con una densidad de $1,84 \text{ g/cm}^3$, y finalmente diluyendo hasta 1 l con agua destilada.

Es muy importante que se tenga un buen contacto entre la probeta de acero y las virutas de cobre, de modo que el par galvánico sea efectivo. Para ello se deposita una capa de viruta de cobre en el fondo del erlenmeyer, se introduce a continuación la probeta y se añade más viruta hasta que la probeta esté totalmente cubierta, añadiéndose en este momento la solución de ensayo, de tal manera que cubra a todo el conjunto viruta de cobre-muestra. Un esquema del montaje se muestra en la figura 26.

La norma exige un mínimo de 8 ml de disolución por cm². En nuestro caso se utilizó aproximadamente un 30% más de disolución nueva, asegurando así que la muestra y la viruta de cobre estén siempre sumergidas durante el ensayo. Todas las muestras se ensayaron de forma individual.

Para la realización del ensayo de doblado de las probetas se empleó una máquina de tracción marca Mohr Federhaft Losenhausen (MFL), cuya carga máxima es de 40 Tm, el doblado se realizó con un mandril de diámetro igual al espesor de las muestras, siendo el eje de doblado perpendicular a la dirección de laminado. La velocidad de aplicación del punzón fue de 1 mm/seg, aproximadamente. Para evitar que el soporte de la cuña del mandril deformara las probetas, fue necesario limitar el recorrido de la máquina, quedando las probetas dobladas hasta un ángulo aproximado de 120 grados. El ensayo de doblado a 180 grados se completó posteriormente con los platos de compresión de la misma máquina, aplicando sobre las muestras una carga de 6 000 kg.

A diferencia del ensayo Huey, los resultados obtenidos en el ensayo Strauss son cualitativos, y se obtienen por inspección a bajos aumentos en la zona central de doblado. La presencia de grietas en esta zona de la probeta es signo de ataque intergranular en la muestra. Aquellas muestras que no presenten grietas en esta zona se consideran como no sensibilizadas a la corrosión intergranular.

Según la norma, las grietas originadas en los extremos de la muestra no serán consideradas como signo de corrosión intergranular, si no van acompañadas también por grietas continuas en la zona central de la probeta.

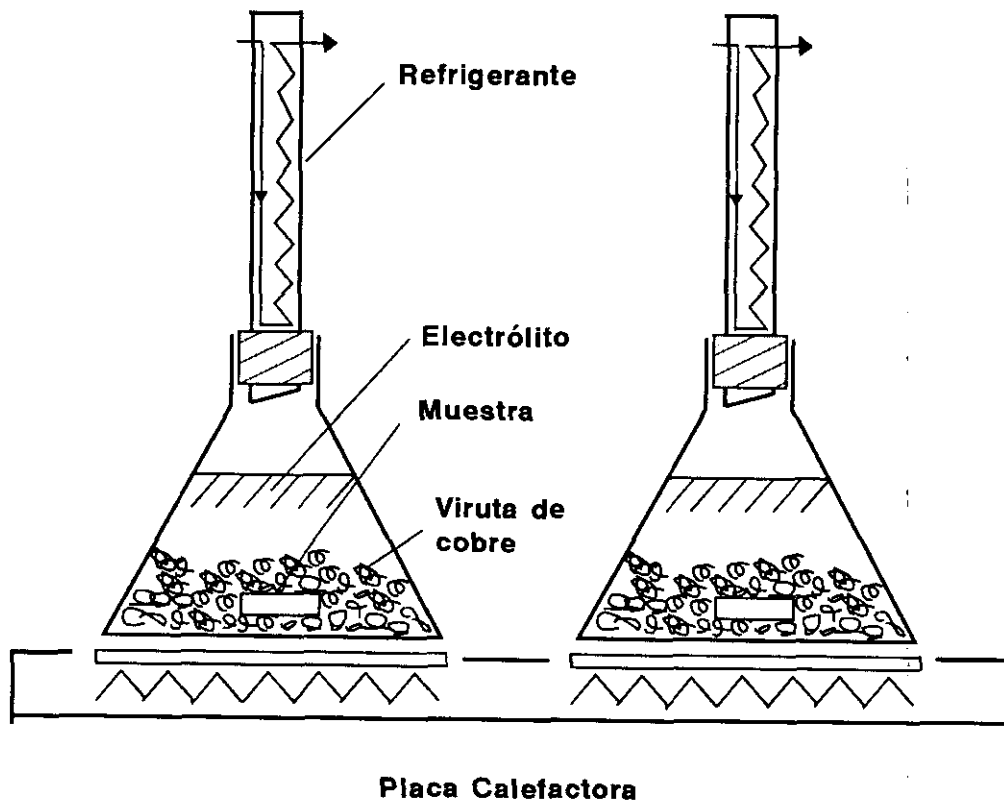


Figura 26: Esquema del montaje utilizado para el ensayo Strauss modificado (ASTM A 262 práctica E).

3.5. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA MEDIDA DE LA VELOCIDAD DE CORROSION.

El estudio del fenómeno de corrosión en ácido nítrico se ha desarrollado mediante dos métodos cuantitativos electroquímicos muy utilizados, que son de resistencia de polarización y de intersección. Para ambos casos se utilizó un equipo de marca AMEL, compuesto por un potenciostato-galvanostato modelo 553, un generador de funciones modelo 568, una interface modelo 560/A/log y un registrador modelo 863.

Un esquema de la celda electroquímica utilizada para los ensayos a temperatura ambiente se muestra en la figura 27, donde se utilizó un electrodo de calomelanos saturado (SCE), como electrodo de referencia, como contraelectrodo se utilizó platino y como electrodo de trabajo las distintas aleaciones objeto de estudio.

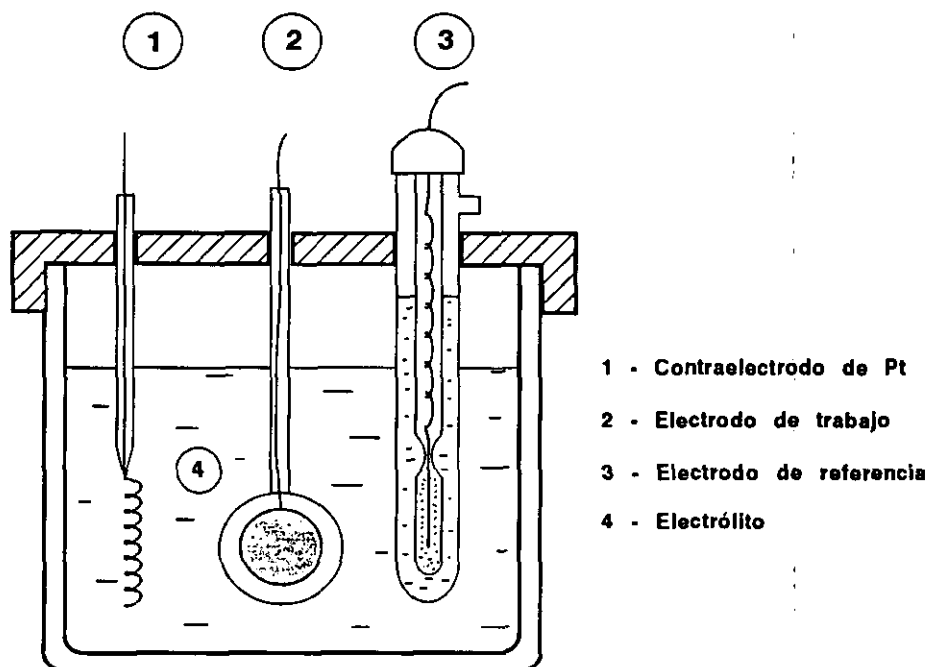


Figura 27: Esquema del montaje utilizado como celda electroquímica.

El electrolito utilizado fue ácido nítrico a distintas concentraciones (10, 20, 35 y 65 % en peso), siendo la temperatura de trabajo 298 K. La duración de los ensayos fue de 360 h tomándose medidas cada 24 h. En cada medida se registró el tiempo (t), el potencial de reposo (E_{corr}) respecto al electrodo de calomelano saturado (ECS) y la resistencia de polarización (R_p). Además se trazaron las curvas de polarización, en las que se determinaron las pendientes de Tafel y la constante B de Stern-Geary. A partir de estos datos se obtuvo la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). La pérdida de peso se obtuvo a partir de la ley de Faraday.

Para certificar la reproductibilidad de los ensayos se utilizaron tres probetas para cada una de las condiciones de ensayo.

El esquema de la celda electroquímica utilizada para los ensayos en HNO_3 a distintas temperaturas se muestra en la figura 28, donde se indica un detalle del portaelectrodo de trabajo de forma cilíndrica elaborado con teflón, resistente al ácido nítrico a las temperaturas de estudio. Para mantener la temperatura del electrodo de referencia de calomelanos saturado a 298 K, fué necesario realizar un dispositivo adicional, fuera de la celda de trabajo, realizándose la conexión ambos mediante un capilar Luggin, uno de cuyos extremos se encontraba lo más próximo a la muestra en estudio. Además fué necesario utilizar un refrigerante para evitar la acumulación de gases en el interior de la celda y permitir el retorno hacia la celda del condensado de ácido evaporado, manteniéndose de esta manera la concentración de HNO_3 . La temperatura de la celda de trabajo se mantuvo mediante una manta calefactora controlada por un sensor de temperatura. Como contraelectrodo se utilizó uno de platino.

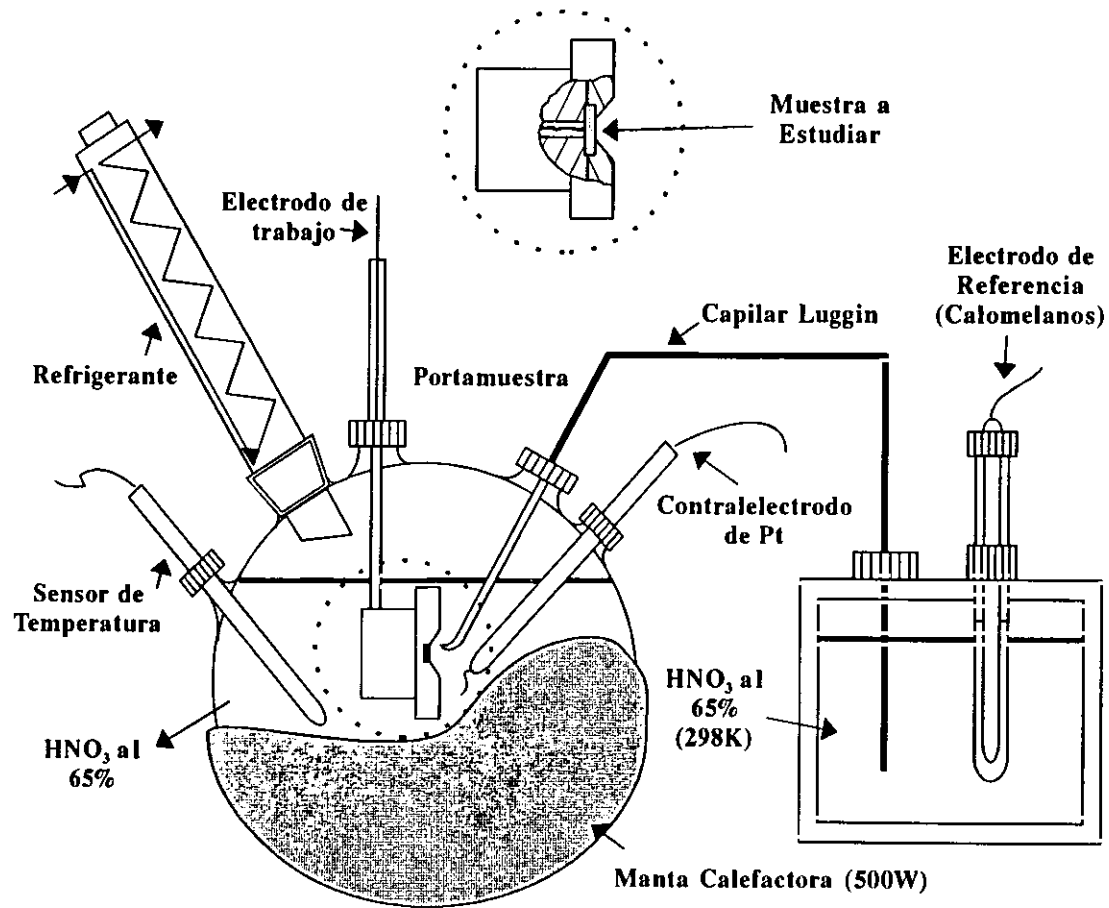


Figura 28: Esquema del montaje utilizado como celda electroquímica, para ensayos en ebullición.

3.5.1. Justificación de los métodos electroquímicos seleccionados.

La mayor parte de los procesos de corrosión, en especial los que transcurren a temperatura ambiente o moderada, responden en su gran mayoría a procesos electroquímicos de corrosión, que implican una transferencia de electrones. Por lo que al determinar la velocidad de corrosión a partir de la densidad de corriente es posible evaluar velocidades de ataque muchas veces no detectables mediante métodos gravimétricos.

Por otra parte, una de las principales ventajas de los métodos electroquímicos es que permiten, en cada caso, conocer la velocidad de corrosión instantánea, pudiéndose estimar rápidamente el comportamiento de un material en un determinado medio [195,196] y la ingerencia de variables externas sobre la velocidad de corrosión. La estimación de la velocidad de corrosión, utilizando métodos de corriente alterna, puede realizarse básicamente de dos formas diferentes: a partir del trazado de las curvas de polarización (potencial-densidad de corriente), o bien midiendo la resistencia de polarización.

3.5.2. Descripción de los ensayos realizados.

a) Determinación de las curvas de polarización.

Para determinar las curvas de polarización de los materiales estudiados se espera que el potencial de corrosión E_{corr} o de reposo del material de trabajo (medido respecto a un electrodo de referencia), se estabilice. Es decir se igualen, en valor absoluto, las corrientes anódicas y catódicas producidas por el proceso de corrosión, no siendo posible una medida directa de éste. Por tanto es necesario polarizar al material objeto de estudio, mediante la aplicación de un potencial, sacándolo de su estado de equilibrio, obteniéndose en coordenadas semilogarítmicas un diagrama similar al mostrado en la figura 29. En nuestro caso se polarizó al material ± 100 mV respecto

al E_{corr} , para poder determinar en este intervalo la zona de Tafel.

Al ser el ácido nítrico un electrólito donde se pasiva el acero inoxidable, es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuada, por lo que de acuerdo a diferentes ensayos publicados para estos materiales [197] se escogió 0,4 mV/seg como velocidad de barrido introducida en el generador de funciones.

En este trabajo se determinaron las curvas de polarización semilogarítmicas de los materiales estudiados, observándose además como varía el E_{corr} en función del tiempo, para cada condición de ensayo.

b) Determinación de las pendientes de Tafel.

Una vez trazadas las curvas de polarización, en un diagrama semilogarítmico, las pendientes de Tafel se determinan a partir de las zonas de polarización de activación. Prolongando dichas zonas y hallando las pendientes de esas rectas se obtuvieron las pendientes de Tafel anódicas y catódicas.

A partir de ellas se puede obtener el valor B de la constante de Stern-Geary mediante la ecuación:

$$B = \beta_a \times \beta_c / 2,3 \times (\beta_a + \beta_c) \quad (\text{mV}) \quad (17)$$

donde:

β_a : pendiente anódica (mV)

β_c : pendiente catódica (mV)

En caso de que la reacción parcial catódica alcance una intensidad límite de difusión, o que la anódica se vea controlada por un fenómeno de pasivación, entonces β_c o β_a se hacen infinitamente grandes y se obtienen respectivamente $B = \beta_c / 2,3$, ó, $B = \beta_a / 2,3$. Es importante notar de que existen otros métodos para determinar el valor de B, que se mencionarán en apartados posteriores.

En este trabajo se determinan, a partir de las curvas de polarización semilogarítmicas, valores aproximados de B , y se muestra como esta varía en función de las condiciones de ensayo.

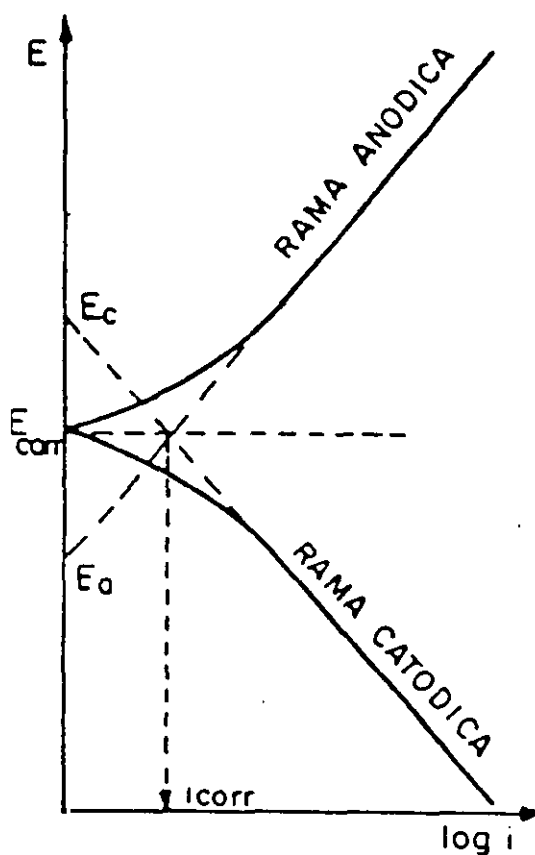


Figura 29: Diagrama de Evans, en coordenada semilogarítmica, donde se aprecian las zonas anódicas y catódicas de Tafel, así como las densidad de corriente y el potencial de corrosión (i_{corr} y E_{corr} respectivamente).

c) Determinación de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , por el método de intersección.

En el diagrama semilogarítmico de las curvas de polarización, la ecuación de las rectas trazadas para la obtención de las pendientes de Tafel se pueden escribir como:

$$\eta = a + \beta \times \log i \quad (18)$$

Donde, en función del signo de la polarización η , nos situaremos en la zona anódica o catódica del material, adquiriendo β el valor respectivo de β_a o de β_c . La extrapolación de las rectas de Tafel hasta el E_{corr} se puede obtener el valor de i_{corr} , como se esquematiza en la figura 29 .

La principal ventaja y desventaja de este método, reside en el trazado completo de las curvas de polarización, que por un lado nos proporcionan valores de la cinética del proceso de corrosión y por otra puede dar lugar a modificaciones de la superficie del electrodo debido a las elevadas polarizaciones [198].

En el presente trabajo se obtienen las i_{corr} por el método de intersección, para las distintas condiciones de trabajo a partir de la cuales se determina la velocidad de corrosión (V_{corr}).

d) Determinación de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , por el método de Resistencia de Polarización, Rp.

En 1957, Stern y Geary [199], desarrollaron el método de resistencia de polarización, método descrito en la norma ASTM G59 [200], el cual se basa en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno del E_{corr} (± 10 mV), y su pendiente esta relacionada con la velocidad de corrosión. Así se tiene que al aplicar un ΔE obtendremos un Δi , a partir del cual obtendremos la i_{corr} mediante

la siguiente expresión:

$$i_{\text{corr}} = B (\Delta i / \Delta E) = B / R_p \quad (19)$$

donde: i_{corr} : densidad de corriente de corrosión (mA/cm²)
B : constante de Stern-Geary (mV)
R_p : Resistencia de polarización (Ω.cm²)
 $R_p = \Delta E / \Delta i$

El valor de B se puede obtener a partir de:

- 1) Curvas de polarización, método descrito en el apartado anterior.
- 2) Mediante ensayos gravimétricos, a partir de los cuales se puede obtener la i_{corr} por medio de la ley de Faraday y estimar un valor de B al introducirlo en la fórmula antes mencionada.
- 3) Cálculo teórico de β_a y de β_c .
- 4) Por medio de resultados publicados en la bibliografía, por ejemplo Callow y col [201], tabuló distintos valores de B para diferentes materiales y medios, observando que por lo general el valor de B varia poco para un sistema metal-medio.

Dos son los métodos prácticos para obtener R_p:

- 1) Método del pulso, en donde se da un cambio brusco de potencial en la celda de 10 mV, y se mide la respuesta en intensidad de corriente después de que ésta se ha estabilizado.
- 2) Método de la medida de la pendiente, en este caso se hace un barrido de

potencial desde $E_{\text{corr}} - 10$ mV hasta $E_{\text{corr}} + 10$ mV. A continuación se mide la pendiente de la curva obtenida en las cercanías del potencial de reposo. La velocidad de barrido dependerá de la respuesta del material al medio. Si el material se pasiva deberán usarse velocidades bajas de barrido.

En el presente trabajo, como se mencionó anteriormente, se determina el valor de B a partir de las curvas de Tafel. Para determinar el valor de Rp, se utilizó el método de medida de la pendiente. A partir de ahí se obtienen valores de i_{corr} para cada una de las condiciones de ensayo.

e) **Determinación de la velocidad de corrosión, V_{corr} .**

Para determinar los valores de la velocidad de corrosión se utiliza la norma ASTM G 102 [202], en donde se obtiene la V_{corr} a partir de la i_{corr} por medio de las siguiente expresiones:

$$V_{\text{corr}} = 3,7 \times 10^{-5} \times i_{\text{corr}} \times t \times P_{\text{eq}} \quad (\text{mg/cm}^2) \quad (20)$$

$$V_{\text{corr}} = 2,7 \times 10^{-5} \times i_{\text{corr}} \times P_{\text{eq}} / d \quad (\text{cm/mes}) \quad (21)$$

donde:

i_{corr} : densidad de corriente de corrosión ($\mu\text{A/cm}^2$)

t : tiempo de ensayo (h)

d : densidad del material (g/cm^3)

P_{eq} : peso equivalente

En nuestro caso como se tiene una aleación, el cálculo del peso equivalente se puede efectuar mediante la ecuación:

$$P_{eq} = \sum \left(f_i \frac{n_i}{a_i} \right) \quad (22)$$

Siendo para cada elemento de la aleación:

f_i = fracción de masa

n_i = número de electrones intercambiados

a_i = peso atómico del elemento

Para calcular el P_{eq} , una vez finalizados los ensayos se determinan los elementos disueltos en el electrolito mediante Espectroscopía de Absorción Atómica, teniendo en cuenta para cada aleación sólo los elementos mayoritarios (concentración > 1%).

f) Comprobación de los métodos electroquímicos.

De forma paralela, se ensayaron muestras de los materiales objeto de estudio para comprobar, mediante ensayos de inmersión, los resultados obtenidos por métodos electroquímicos. El tiempo de duración del ensayo fue de 360 h, determinándose la velocidad de corrosión media mediante pérdida de peso, para lo cual se utilizó la fórmula descrita en el Ensayo Huey.

3.6. ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES.

Estudio de la microestructura de las muestras.

El objetivo es estudiar la microestructura de las muestras objeto de estudio, partiendo del estado de solubilización, para analizar a continuación el efecto de los tratamientos térmicos aplicados al material, centrándonos fundamentalmente en la

presencia de posibles precipitados en límite de grano.

En el caso de las muestras obtenidas por pulvimetalurgia se estudia la forma, tamaño y distribución de los poros, así como su relación con la estructura del material, tanto en estado de solubilización como tratado térmicamente.

Estudio de la microestructura de las muestras sometidas a ensayos de inmersión.

El objetivo es asociar el grado de ataque, que se produce en las muestras para cada una de las condiciones de ensayo, con la microestructura de las muestras, para poder plantear posibles mecanismos que expliquen el comportamiento de los materiales en los distintos medios ensayados.

3.6.1. Preparación de las muestras.

En una primera etapa las probetas se desbastan en medio acuoso, de forma consecutiva utilizando papel de carburo de silicio de granulometría 120, 400, 600 y 1200. Una vez desbastadas, se procede al pulido de las probetas, que se realiza en dos etapas: la primera usando alúmina α ($0,3 \mu\text{m}$) y la segunda usando alúmina γ ($0,05 \mu\text{m}$), ambas en suspensión acuosa. Posteriormente se limpian en un baño de ultrasonido con alcohol, para ser atacadas a continuación con el reactivo denominado "glicerregia", cuya composición en partes por volumen (p.v.) es:

- 1 p.v. de glicerina o metanol
- 1 p.v. de HNO_3
- 3 p.v. de HCl

Para la metalografías en color las muestras pulidas fueron sometidas a una limpieza en baño de ultrasonidos, empleando agua y posteriormente alcohol. Inmediatamente después de esta operación, y sin proceder a su secado, las probetas fueron sumergidas

en el reactivo Bloech durante un tiempo de inmersión de 10 a 20 segundos. La composición del reactivo fué la siguiente:

- 100 ml de agua destilada
- 20 ml de HCl al 33% ($H_2O / HCl : 5 / 1$)
- 0,6 g de $K_2S_2O_5$ (5 g/l)

Una vez atacadas las muestras se enjuagan en agua y luego son sometidas a limpieza ultrasónica en alcohol, para finalmente secarse en aire caliente y se procede a su inspección metalográfica.

Por otro lado, las muestras ensayadas en ácido quedan recubiertas de productos de corrosión no conductores, por lo que es necesario depositarles, mediante "sputtering", una fina película superficial de oro, conductora.

3.6.2. Equipo utilizado.

El estudio metalográfico de las muestras se ha realizado mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), para el cual se utilizó un microscopio electrónico Jeol-JSM-35C con 6 Å de resolución y microanalizador EDX/EDS Kevex 7077 con espectrómetro de análisis desde el sodio hasta el uranio.

Para la metalografía a color se utilizó un microscopio óptico Reichert de platina invertida. La observación y posterior registro fotográfico se realizó con iluminación de campo claro sin empleo de filtros a color o de polarización. El registro fotográfico se efectuó empleando una cámara fotográfica réflex de 35 mm, acoplada al microscopio y utilizando película a color para luz diurna de 35 mm con sensibilidad ASA 100 (ISO 21). El revelado y la impresión se realizó en un laboratorio fotográfico comercial.

Para el depósito de la capa conductora de oro, se utilizó un equipo marca Polarom, modelo E5000. El depósito de la película conductora se realizó en las siguientes

condiciones:

- vacío de 10,4 Pa (0,08 torr)
- voltaje de 1,3 kV
- amperaje de 40 mA
- tiempo de 2 a 4 min
- atmósfera de argón

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR DE UN ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO DE MUY BAJO CONTENIDO EN NÍQUEL, RESPECTO A UN AISI 304.

4.1.1. Estudio microestructural de las aleaciones.

Las aleaciones solubilizadas objeto de estudio, presentan al observarse al microscopio, una estructura monofásica austenítica, con los límites de grano bien definidos y limpios de cualquier precipitado; se observa además presencia de maclas características de las estructuras cúbicas centradas en las caras, no observándose ferrita, la que posiblemente debido a los bajos niveles presentes (calculados en el apartado 3.1.2.), se encuentre distribuida en la estructura (figuras 30 y 31).

El tamaño de grano es de ASTM 7,7 para el Bajo en Níquel y de ASTM 9, para el AISI 304, por lo que se observa el AISI 304 tiene un tamaño de grano más fino que el del Bajo en Níquel.

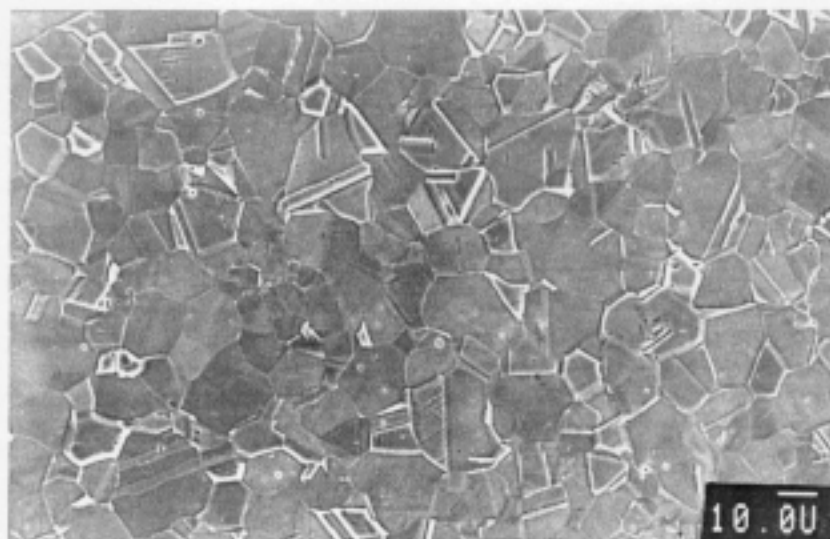


Figura 30: Microestructura del acero AISI 304, solubilizado.

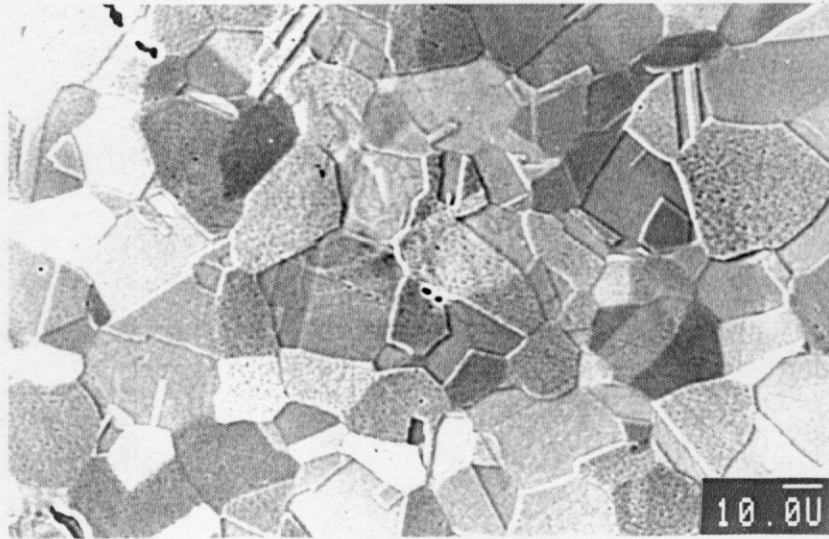


Figura 31: Microestructura del acero Bajo en Níquel, solubilizado.

4.1.2. Estudio del comportamiento de las aleaciones frente al Ensayo Huey.

El ensayo Huey representa una medida cuantitativa del grado de corrosión que puede mostrar un material, tanto en el estado de suministro como tratado térmicamente, en ácido nítrico al 65% y en ebullición. En las tablas, XXI y XXII, de resultados que se muestran para este ensayo y para cada una de las condiciones de tratamiento térmico, se han representado en las columnas correspondientes dos valores. El primero situado en la parte superior corresponde al peso, expresado en gramos, de la probeta tras el ciclo realizado. El segundo valor, situado en la parte inferior y entre paréntesis, corresponde a la velocidad de corrosión, expresada en cm/mes, experimentada por la probeta hasta ese momento, es decir, la velocidad de corrosión promedio hasta ese momento, por lo que en la última columna se obtiene la velocidad promedio correspondiente a todo el ensayo. En esas tablas también se han representado los valores correspondientes a la superficie expuesta al medio y el peso inicial para cada una de las muestras. Se puede observar que no siempre se han realizado los cinco ciclos sobre todas las probetas debido a que el material presentaba una clara y fuerte sensibilización en los primeros ciclos.

Una vez obtenidas todas las velocidades de corrosión, se procedió a representar la velocidad de corrosión (V_{corr}) en función del tiempo de tratamiento (t), a las distintas temperaturas de ensayo (T), para de esa manera mostrar claramente la magnitud de la V_{corr} en función de las condiciones de tratamiento térmico a las que someten los materiales. Si el valor obtenido es mayor al propuesto como límite de sensibilización ($V_{\text{corr}} = 0,0037$ cm/mes), la muestra se considera sensibilizada. A partir de los resultados obtenidos se trazan los correspondientes diagramas Temperatura-Tiempo-Sensibilización (TTS), en los que se muestran las zonas donde se produce la corrosión intergranular en función del tratamiento térmico aplicado; las muestras que estén sensibilizadas se encontrarán en la zona situada en el interior de la curva, por el contrario quedarán en el exterior de la curva las muestras no sensibilizadas.

Al representar el diagrama TTS se ha adoptado el siguiente criterio gráfico para diferenciar las probetas sensibilizadas de las no sensibilizadas:

- muestra sensibilizada
- muestra no sensibilizada

4.1.2.1. Acero de referencia AISI 304.

En la tabla XXI, se muestran los resultados obtenidos para el acero AISI 304 expuesto al ensayo Huey. En ella se puede apreciar en primer lugar que el material solubilizado tiene una velocidad de corrosión ($V_{\text{corr}} = 0,0026$ cm/mes) menor a la del límite de sensibilización, lo que está de acuerdo con la microestructura mostrada en la figura 30, donde se observaban granos limpios y límites libres de precipitados. Esta observación no excluye que el acero, al tener impurezas, y al estar sometido a un medio fuertemente agresivo, como es el ácido nítrico, pueda presentar ataque localizado, como se muestra en la microestructura después de ensayar al material (figura 32). Se aprecia que en el estado de solubilización el acero presenta ataque en límite de grano, en límite de macla y en puntos localizados de la matriz. Este ataque, que se presenta en el acero solubilizado, puede deberse a la presencia de impurezas segregadas hacia esas zonas, o incrustaciones.

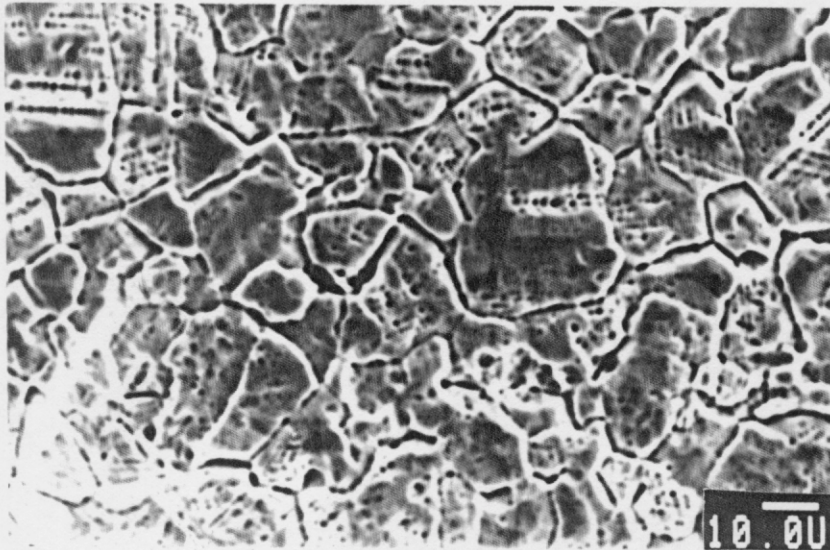


Figura 32: Acero AISI 304 solubilizado sometido al ensayo Huey. No sensibilizado ($V_{\text{corr}} = 0,0026$ cm/mes).

Fig.	Tratamiento Térmico	Superficie expuesta (cm ²)	Peso inicial (g)	Peso obtenido en cada ciclo de ensayo (g) (Velocidad de corrosión (cm/mes))				
				Número de ciclo en el ensayo Huey				
				1	2	3	4	5
32	Solubilizado	5,4218	3,2033	3,1961 (0,0025)	3,1882 (0,0026)	3,1805 (0,0026)	3,1738 (0,0026)	3,1659 (0,0026)
42	773 K/120 min	5,6829	3,3738	3,3636 (0,0034)	3,3544 (0,0032)	3,3438 (0,0033)	3,3327 (0,0034)	3,3233 (0,0034)
	773 K/210 min	5,6153	3,3129	3,2985 (0,0049)	3,2888 (0,0040)	3,2797 (0,0037)	3,2677 (0,0038)	3,2565 (0,0038)
43	773 K/400 min	5,6476	3,3181	3,3067 (0,0038)	3,2942 (0,0040)	3,2781 (0,0045)	3,2583 (0,0051)	3,2327 (0,0058)
	823 K/20 min	5,5304	3,2843	3,2762 (0,0028)	3,2690 (0,0026)	3,2625 (0,0024)	3,2533 (0,0026)	3,2458 (0,0026)
	823 K/30 min	5,5312	3,2477	3,2385 (0,0032)	3,2304 (0,0029)	3,2209 (0,0030)	3,2092 (0,0033)	3,1960 (0,0035)
	823 K/42 min	5,4300	3,2338	3,2193 (0,0050)	3,1920 (0,0073)	3,1553 (0,0092)	FIN	
39	823 K/60 min	5,4960	3,2700	3,2541 (0,0054)	3,2286 (0,0071)	3,1933 (0,0088)	FIN	
44	873 K/8 min	5,4640	3,2410	3,2331 (0,0027)	3,2271 (0,0024)	3,2200 (0,0024)	3,2124 (0,0025)	3,2043 (0,0025)
	873 K/16 min	5,5005	3,2743	3,2655 (0,0031)	3,2586 (0,0027)	3,2496 (0,0028)	3,2412 (0,0029)	3,2285 (0,0032)
	873 K/18 min	5,5643	3,2643	3,2503 (0,0048)	3,2218 (0,0072)	3,1956 (0,0079)	FIN	

Tabla XXI: Resultados del ensayo Huey para el acero AISI 304 (continua...).

Fig.	Tratamiento Térmico	Superficie expuesta (cm ²)	Peso inicial (g)	Peso obtenido en cada ciclo de ensayo (g) (Velocidad de corrosión (cm/mes))				
				Número de ciclo en el ensayo Huey				
				1	2	3	4	5
	873 K/20 min	5,5185	3,2625	3,2488 (0,0047)	3,2200 (0,0074)	FIN		
	873 K/23 min	5,3488	3,1271	3,1148 (0,0043)	3,0803 (0,0083)	FIN		
	873 K/30 min	5,4511	3,1900	3,1800 (0,0035)	3,1679 (0,0038)	3,1503 (0,0046)	3,1161 (0,0064)	3,0522 (0,0096)
40	873 K/60 min	5,4889	3,0558	3,0432 (0,0044)	3,0194 (0,0063)	2,9659 (0,0104)	2,9269 (0,0112)	FIN
	873 K/120 min	5,4976	3,2300	3,2139 (0,0056)	3,1706 (0,0104)	3,1887 (0,0130)	3,0696 (0,0138)	FIN
	923 K/4 min	5,3185	3,1257	3,1170 (0,0031)	3,1100 (0,0028)	3,1032 (0,0026)	3,0962 (0,0026)	FIN
	923 K/5 min	5,5465	3,2868	3,2766 (0,0034)	3,2630 (0,0040)	3,2398 (0,0053)	3,2145 (0,0063)	3,1835 (0,0072)
	923 K/6 min	5,6995	3,4091	3,3967 (0,0041)	3,3766 (0,0054)	3,3492 (0,0066)	3,3174 (0,0076)	3,2858 (0,0082)
	923 K/8 min	5,5984	3,3423	3,3290 (0,0045)	3,3006 (0,0070)	3,2631 (0,0089)	FIN	
	923 K/16 min	5,3358	3,1434	3,1243 (0,0068)	3,0730 (0,0125)	2,9980 (0,0148)	FIN	
	923 K/30 min	5,3521	3,1545	3,1308 (0,0085)	3,0391 (0,0207)	2,9035 (0,0300)	2,8029 (0,0312)	FIN

Tabla XXI: Resultados del ensayo Huey para el acero AISI 304 (continua...).

Fig.	Tratamiento Térmico	Superficie expuesta (cm ²)	Peso inicial (g)	Peso obtenido en cada ciclo de ensayo (g) (Velocidad de corrosión (cm/mes))				
				Número de ciclo en el ensayo Huey				
				1	2	3	4	5
41	923 K/60 min	5,3890	3,0848	3,0562 (0,0102)	2,9696 (0,0205)	2,7264 (0,0426)	2,5514 (0,0475)	FIN
	923 K/120 min	5,3642	3,1651	3,0679 (0,0348)	2,6756 (0,0877)	FIN		
36	943 K/1 min	5,5646	3,3065	3,2994 (0,0027)	3,2930 (0,0023)	3,2856 (0,0024)	3,2786 (0,0023)	3,2692 (0,0026)
	943 K/2 min	5,5669	3,3305	3,3217 (0,0030)	3,3137 (0,0028)	3,3040 (0,0030)	3,2924 (0,0033)	3,2795 (0,0035)
	943 K/3 min	5,6132	3,3147	3,3046 (0,0034)	3,2919 (0,0038)	3,2790 (0,0041)	3,2596 (0,0047)	3,2370 (0,0053)
	943 K/4 min	5,4847	3,2616	3,2528 (0,0030)	3,2416 (0,0034)	3,2257 (0,0041)	3,2100 (0,0044)	3,1910 (0,0049)
	943 K/8 min	5,4146	3,2285	3,2168 (0,0041)	3,1972 (0,0054)	3,1669 (0,0072)	FIN	
	943 K/16 min	5,3524	3,2067	3,1892 (0,0062)	3,1431 (0,0113)	3,0810 (0,0150)	FIN	
	943 K/30 min	5,4808	3,2348	3,2107 (0,0084)	3,1238 (0,0192)	2,9647 (0,0315)	2,8595 (0,0325)	FIN
	943 K/60 min	5,3396	3,1725	3,1484 (0,0086)	3,0709 (0,0192)	2,9131 (0,0311)	2,7788 (0,0354)	FIN
	943 K/120 min	5,2686	3,1160	3,0571 (0,0212)	2,7588 (0,0643)	FIN		

Tabla XXI: Resultados del ensayo Huey para el acero AISI 304 (continua...).

Fig.	Tratamiento Térmico	Superficie expuesta (cm ²)	Peso inicial (g)	Peso obtenido en cada ciclo de ensayo (g) (Velocidad de corrosión (cm/mes))				
				Número de ciclo en el ensayo Huey				
				1	2	3	4	5
	973 K/1,5 min	5,3632	3,1778	3,1700 (0,0028)	3,1617 (0,0028)	3,1511 (0,0031)	3,1403 (0,0033)	3,1269 (0,0036)
	973 K/2 min	5,5675	3,3173	3,3077 (0,0033)	3,2988 (0,0031)	3,2863 (0,0035)	3,2133 (0,0040)	3,1909 (0,0047)
	973 K/3 min	5,6152	3,3429	3,3316 (0,0038)	3,3182 (0,0053)	3,2969 (0,0051)	3,2763 (0,0056)	3,2540 (0,0060)
	973 K/4 min	5,5687	3,3447	3,3356 (0,0031)	3,3200 (0,0042)	3,2955 (0,0056)	3,2691 (0,0065)	3,2400 (0,0072)
	973 K/8 min	5,5280	3,2884	3,2746 (0,0047)	3,2425 (0,0078)	3,1970 (0,0105)	FIN	
	973 K/16 min	5,4808	3,2500	3,2300 (0,0070)	3,1786 (0,0125)	3,0989 (0,0174)	FIN	
	973 K/30 min	5,5145	3,1860	3,1622 (0,0082)	3,0824 (0,0180)	2,8776 (0,0353)	2,7839 (0,0346)	FIN
	973 K/60 min	5,5130	3,2755	3,2559 (0,0068)	3,2048 (0,0123)	3,0979 (0,0206)	3,0023 (0,0238)	FIN
	973 K/120 min	5,4389	3,1870	3,1700 (0,0059)	3,1133 (0,0128)	3,0277 (0,0185)	2,9355 (0,0222)	2,8560 (0,0231)
	998 K/1 min	5,2214	3,0675	3,0607 (0,0025)	3,0553 (0,0022)	3,0484 (0,0023)	3,0424 (0,0022)	3,0341 (0,0024)
	998 K/1,5 min	5,7039	3,3404	3,3318 (0,0028)	3,3226 (0,0029)	3,3144 (0,0029)	3,3023 (0,0031)	3,2842 (0,0037)

Tabla XXI: Resultados del ensayo Huey para el acero AISI 304 (continua...).

Fig.	Tratamiento Térmico	Superficie expuesta (cm ²)	Peso inicial (g)	Peso obtenido en cada ciclo de ensayo (g) (Velocidad de corrosión (cm/mes))				
				Número de ciclo en el ensayo Huey				
				1	2	3	4	5
45	1 023 K/1 min	5,4347	3,2224	3,2130 (0,0033)	3,2068 (0,0028)	3,2000 (0,0026)	3,1923 (0,0026)	3,1840 (0,0027)
	1 023 K/1,5 min	5,6320	3,3095	3,2997 (0,0033)	3,2907 (0,0032)	3,2780 (0,0035)	3,2629 (0,0039)	3,2427 (0,0045)
	1 023 K/2 min	5,4682	3,2427	3,2310 (0,0041)	3,2167 (0,0045)	3,2002 (0,0049)	3,1815 (0,0053)	3,1595 (0,0058)
46	1 023 K/4 min	5,3358	3,1784	3,1667 (0,0041)	3,1478 (0,0054)	3,1182 (0,0071)	FIN	
47	1 023K/120 min	5,3689	3,2030	3,1840 (0,0067)	3,1285 (0,0131)	FIN		
	1 023 K/200 min	5,5635	3,2947	3,2835 (0,0038)	3,2707 (0,0041)	3,2560 (0,0044)	3,2356 (0,0050)	3,2121 (0,0056)
	1 048 K/1 min	5,4682	3,2843	3,2762 (0,0028)	3,2658 (0,0032)	3,2536 (0,0035)	3,2408 (0,0037)	3,2233 (0,0042)
	1 048 K/2 min	5,4811	3,2576	3,2475 (0,0035)	3,2380 (0,0034)	3,2232 (0,0039)	3,2065 (0,0044)	3,1823 (0,0052)
	1 048 K/4 min	5,5643	3,2786	3,2665 (0,0041)	3,2554 (0,0040)	3,2390 (0,0045)	3,2223 (0,0048)	3,2025 (0,0052)
37	1 073 K/1 min	5,4472	3,2529	3,2450 (0,0027)	3,2375 (0,0026)	3,2268 (0,0030)	3,2155 (0,0032)	3,2014 (0,0036)
	1 073 K/1,5 min	5,5480	3,2683	3,2600 (0,0028)	3,2526 (0,0027)	3,2423 (0,0029)	3,2323 (0,0030)	3,2145 (0,0037)

Tabla XXI: Resultados del ensayo Huey para el acero AISI 304 (continua...).

Fig.	Tratamiento Térmico	Superficie expuesta (cm ²)	Peso inicial (g)	Peso obtenido en cada ciclo de ensayo (g) (Velocidad de corrosión (cm/mes))				
				Número de ciclo en el ensayo Huey				
				1	2	3	4	5
	1 073 K/2 min	5,5117	3,2544	3,2445 (0,0034)	3,2338 (0,0035)	3,2232 (0,0035)	3,2103 (0,0038)	3,1943 (0,0041)
	1 073 K/3 min	5,6153	3,3192	3,3092 (0,0034)	3,3005 (0,0032)	3,2880 (0,0035)	3,2733 (0,0038)	3,2555 (0,0043)
	1 073K/4 min	5,4339	3,2576	3,2484 (0,0032)	3,2402 (0,0030)	3,2280 (0,0034)	3,2160 (0,0036)	3,2018 (0,0039)
	1 073 K/6 min	5,4174	3,1684	3,1575 (0,0038)	3,1465 (0,0038)	3,1337 (0,0040)	3,1196 (0,0042)	3,1014 (0,0047)
	1 073 K/8 min	5,6192	3,3255	3,3139 (0,0039)	3,2980 (0,0046)	3,2745 (0,0057)	3,2449 (0,0068)	FIN
	1 073 K/16 min	5,5980	3,2508	3,24214 (0,0032)	3,2319 (0,0032)	3,2188 (0,0036)	3,2066 (0,0037)	3,1948 (0,0038)
	1 073 K/30 min	5,5646	3,2091	3,2005 (0,0029)	3,1924 (0,0028)	3,1835 (0,0029)	3,1721 (0,0032)	3,1592 (0,0034)
	1 073 K/60 min	5,6660	3,3432	3,3344 (0,0029)	3,3258 (0,0029)	3,3160 (0,0030)	3,3076 (0,0030)	3,2964 (0,0031)
	1 073 K/120 min	5,6153	3,2396	3,2307 (0,0030)	3,2227 (0,0029)	3,2143 (0,0028)	3,2049 (0,0029)	3,1945 (0,0030)
	1 098 K/1 min	5,6660	3,3291	3,3207 (0,0028)	3,3121 (0,0029)	3,3028 (0,0029)	3,2916 (0,0032)	3,2798 (0,0033)
	1 098 K/2 min	5,2818	3,1166	3,1089 (0,0027)	3,0996 (0,0030)	3,0900 (0,0037)	3,0756 (0,0037)	3,0612 (0,0039)

Tabla XXI: Resultados del ensayo Huey para el acero AISI 304 (continua...).

Fig.	Tratamiento Térmico	Superficie expuesta (cm ²)	Peso inicial (g)	Peso obtenido en cada ciclo de ensayo (g) (Velocidad de corrosión (cm/mes))				
				Número de ciclo en el ensayo Huey				
				1	2	3	4	5
49	1 098 K/4 min	5,6995	3,3697	3,3606 (0,0030)	3,3512 (0,0031)	3,3412 (0,0031)	3,3269 (0,0036)	3,3125 (0,0038)
	1 098 K/6 min	5,6491	3,3092	3,3016 (0,0025)	3,2944 (0,0025)	3,2865 (0,0026)	3,2766 (0,0027)	3,2666 (0,0029)
	1 098 K/8 min	5,5646	3,2637	3,2556 (0,0027)	3,2490 (0,0025)	3,2438 (0,0023)	3,2369 (0,0023)	3,2290 (0,0023)
	1 098 K/16 min	5,6143	3,3109	3,3020 (0,0030)	3,2953 (0,0026)	3,2902 (0,0023)	3,2840 (0,0023)	3,2766 (0,0023)
	1 098 K/30 min	5,7508	3,3463	3,3272 (0,0030)	3,3292 (0,0028)	3,3217 (0,0027)	3,3129 (0,0027)	3,3032 (0,0029)
	1 098 K/60 min	5,7682	3,3790	3,3700 (0,0030)	3,3615 (0,0028)	3,3522 (0,0029)	3,3410 (0,0031)	3,3293 (0,0033)
50	1 098 K/120 min	5,5010	3,2607	3,2513 (0,0032)	3,2425 (0,0031)	3,2358 (0,0029)	3,2270 (0,0029)	3,2189 (0,0028)
38	1 123 K/1 min	5,5810	3,2480	3,2400 (0,0027)	3,1729 (0,0024)	3,1656 (0,0024)	3,1595 (0,0023)	3,1529 (0,0023)
	1 123 K/4 min	5,5144	3,2682	3,2593 (0,0031)	3,2502 (0,0031)	3,2436 (0,0028)	3,2363 (0,0027)	3,2281 (0,0028)
	1 123 K/8 min	5,4850	3,2402	3,2295 (0,0037)	3,2210 (0,0033)	3,2106 (0,0034)	3,2019 (0,0033)	3,1912 (0,0034)
	1 123 K/16 min	5,4644	3,2356	3,2270 (0,0030)	3,2093 (0,0025)	3,2126 (0,0027)	3,2053 (0,0026)	3,1957 (0,0027)

Tabla XXI: Resultados del ensayo Huey para el acero AISI 304 (continua...).

Fig.	Tratamiento Térmico	Superficie expuesta (cm ²)	Peso inicial (g)	Peso obtenido en cada ciclo de ensayo (g) (Velocidad de corrosión (cm/mes))				
				Número de ciclo en el ensayo Huey				
				1	2	3	4	5
	1 173 K/4 min	5,5984	3,2858	3,2765 (0,0031)	3,2679 (0,0030)	3,2618 (0,0027)	3,2530 (0,0027)	3,2454 (0,0027)
51	1 173 K/8 min	5,4423	3,4051	3,3943 (0,0037)	3,3880 (0,0029)	3,3800 (0,0029)	3,3738 (0,0027)	3,3658 (0,0027)
	1 173 K/45 min	5,4312	3,2339	3,2233 (0,0037)	3,2168 (0,0030)	3,2094 (0,0028)	3,2027 (0,0027)	3,1960 (0,0026)

Tabla XXI: Resultados del ensayo Huey para el acero AISI 304.

En la tabla XXI, también se puede observar que en el caso de los materiales sensibilizados existe una tendencia clara a aumentar la V_{corr} al aumentar el tiempo de ensayo, mientras que en los materiales no sensibilizados el aumento es casi nulo o muy suave. Estos efectos se representan en la figura 33, donde para distintas condiciones de tratamiento térmico se obtienen distintos grados de sensibilización. En todos los casos donde el material presenta sensibilización la V_{corr} aumenta con el tiempo de ensayo. El mencionado comportamiento permite que, en el caso de materiales con una fuerte sensibilización, no sea necesario finalizar los cinco ciclos de 48 h, que sugiere la norma.

En la figura 34 elaborada con los resultados de la tabla XXI, se muestra la velocidad de corrosión en función del tiempo de tratamiento de sensibilización para cada una de las temperaturas ensayadas. Se puede observar, en los casos de las muestras sensibilizadas, que el trazado de las curvas es parecido a las homólogas de nucleación y crecimiento, lo que se asocia a la cinética de precipitación de carburos en límite de grano. En el intervalo de temperaturas desde 873 hasta 973 K, se observa un fuerte aumento en la velocidad de corrosión, mientras que a menores temperaturas el aumento es mas suave. A temperaturas

comprendidas entre 1 023 y 1 098 K, se observa inicialmente un aumento en la velocidad de corrosión, que disminuye al aumentar el tiempo de sensibilización presentándose el fenómeno de desensibilización donde la V_{corr} disminuye hasta valores inferiores al de sensibilización.

A partir de la figura 34, se elabora el diagrama TTS mostrado en la figura 35, en el que se puede apreciar que la "nariz" de la curva se encuentra a 1 048 K para tiempos menores a 1 min. La temperatura máxima de sensibilización es de 1 098 K, además a partir de esta temperatura se empieza a producir desensibilización para tiempos mayores a 6 min. Este fenómeno también se pudo alcanzar a la temperatura donde se obtiene la nariz de la curva, donde a partir de aproximadamente 60 min, el material se desensibiliza presentándose muy poco ataque en límite de grano. A la menor de las temperaturas de ensayo, 773 K, se detectó sensibilización a tiempos de 200 min. De todos estos resultados se desprende que el acero AISI 304 presenta, al ser evaluado mediante el ensayo Huey, un amplio intervalo de temperaturas, desde 773 hasta 1 098 K, donde se produce sensibilización.

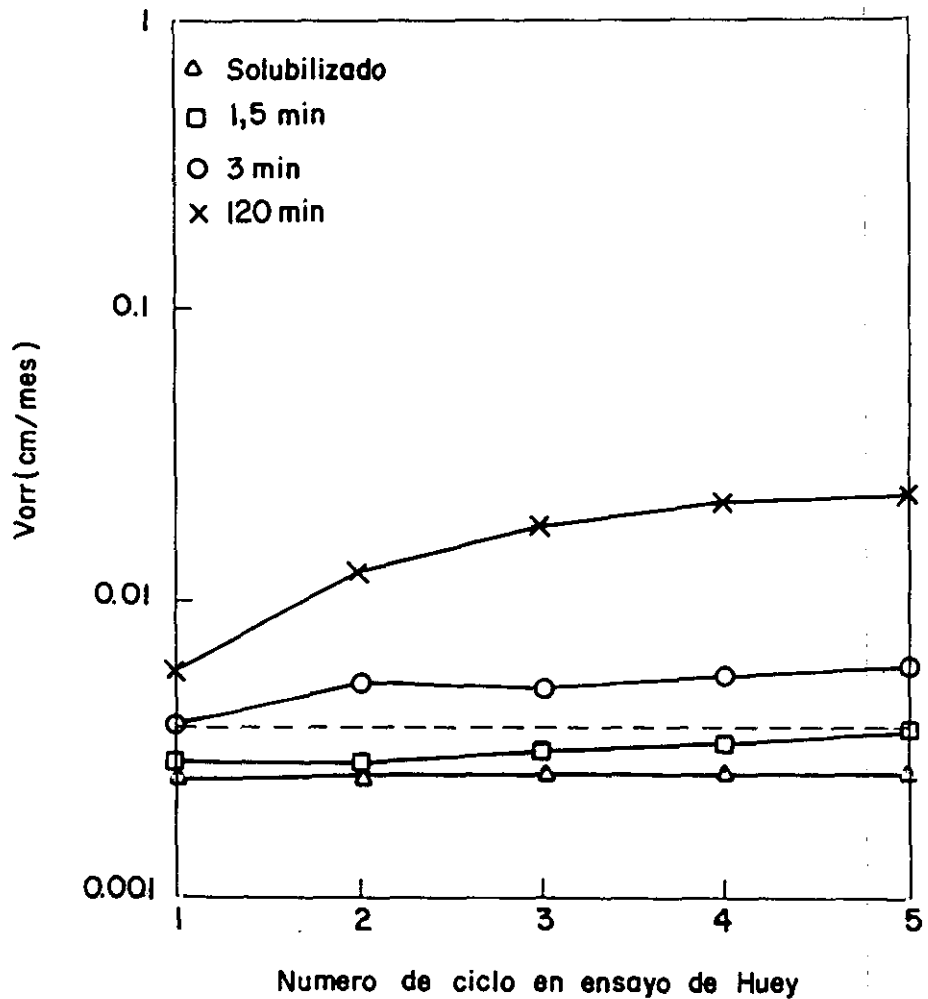


Figura 33: Variación de la velocidad de corrosión en función del ciclo de ensayo para un tratamiento térmico de sensibilización realizado a 973 K, en un acero AISI 304. Ensayo Huey.

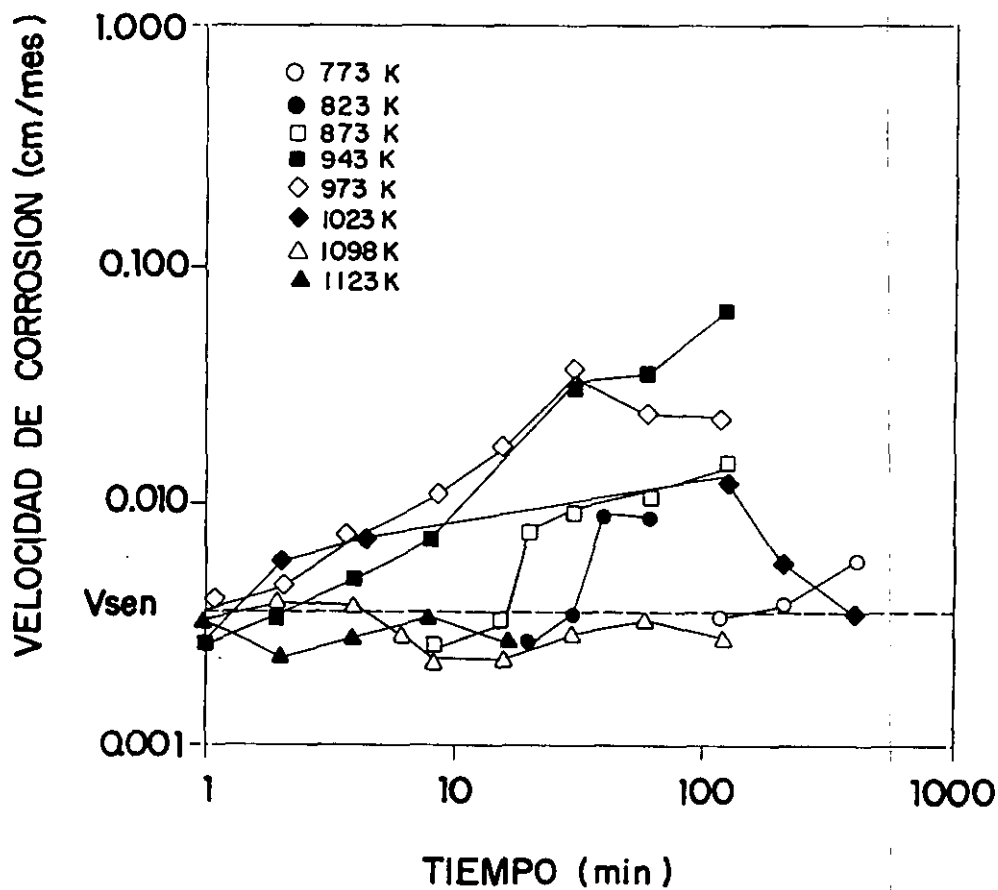


Figura 34: Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo de tratamiento de sensibilización, para el acero AISI 304. Ensayo Huey.

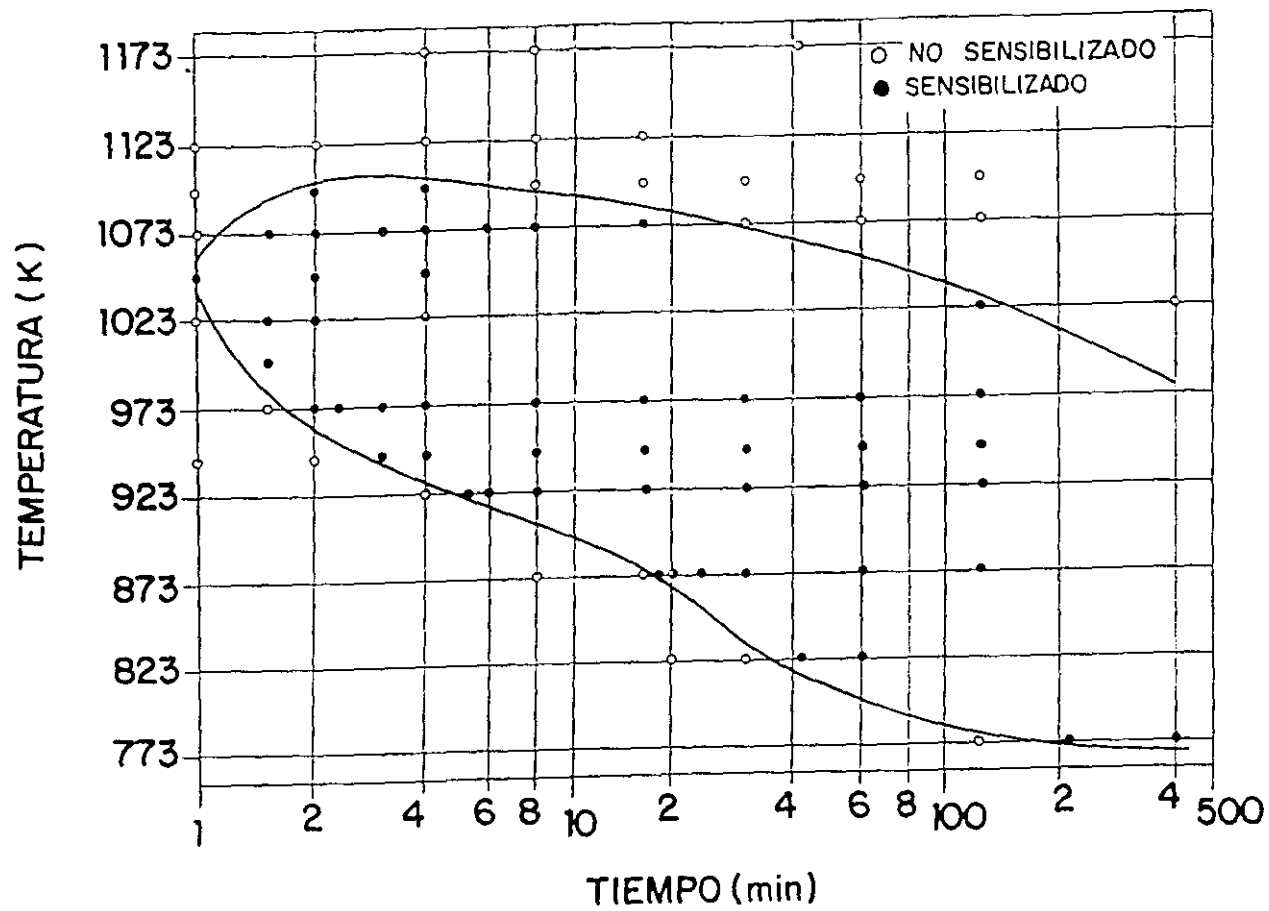


Figura 35: Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilización para el acero AISI 304, obtenido mediante el ensayo Huey.

ABRIR 4.1 ESTUDIO COMPARATIVO... (continuación)

