



ABRIR 4.1 ESTUDIO COMPARATIVO... (inicio)

4.1.5. Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilización propuesto para el acero de muy bajo contenido en Níquel según el Ensayo Huey.

Para el acero Bajo en Níquel, al presentar corrosión intergranular y corrosión generalizada acusada, será necesario establecer un nuevo criterio que permita la elaboración del correspondiente diagrama TTS a partir de los datos del ensayo Huey.

Para ello se plantea una hipótesis de partida, que es calcular una magnitud asociada al fenómeno de corrosión generalizada, la que al ser restada de las velocidades de corrosión obtenidas en el ensayo Huey, nos permita tener una idea de la magnitud asociada al fenómeno de corrosión intergranular.

La velocidad de corrosión para el acero AISI 304, utilizado como material de referencia, en el estado solubilizado ($V_{\text{sol AISI 304}}$) sometido igualmente al ensayo Huey, se debe, en su mayor parte, al ataque en límite de grano, y prácticamente no se presenta corrosión generalizada, como se deduce de su estudio microestructural (figura 32); sin embargo para el acero inoxidable Bajo en Níquel, objeto de estudio, la velocidad de corrosión obtenida para el estado solubilizado ($V_{\text{sol Bajo en Ni}}$) debe atribuirse fundamentalmente, aunque no exclusivamente, a corrosión de tipo generalizado, como se mostró en la figura 52.

Por lo que se puede establecer una aproximación, si se supone que las velocidades de corrosión debidas al fenómeno de corrosión en límite de grano en el estado solubilizado son iguales para los dos tipos de aceros, AISI 304 y Bajo en Níquel. Por ello se propone como hipótesis de partida que la magnitud asociada al fenómeno de corrosión generalizada del acero Bajo en Níquel es constante y se puede obtener mediante la resta entre las velocidades de corrosión para el estado solubilizado del acero Bajo en Níquel y el AISI 304, es decir $V_{\text{sol Bajo en Ni}} - V_{\text{sol AISI 304}}$ representará el valor correspondiente a la corrosión generalizada; si ahora se resta este valor de las velocidades de corrosión (V_{corr}) obtenidas para las muestras tratadas térmicamente, se obtendrá una medida de la magnitud aproximada de la velocidad de corrosión asociada al fenómeno de corrosión intergranular.

Estos datos se recogen en la figura 123. Con estos valores se ha elaborado un diagrama TTS, que se recoge en la figura 124.

Al comparar los diagramas obtenidos, siguiendo este criterio, mediante el ensayo Strauss modificado y el ensayo Huey, mostrados en las figuras 88 y 124, se puede observar que al igual que para el acero AISI 304, el diagrama obtenido para el ensayo Strauss modificado, se encuentra incluido dentro del diagrama obtenido para el ensayo Huey. La "nariz" de la curva se sitúa, para este ensayo, a temperaturas cercanas a 1 023 K, encontrándose una diferencia de 100 K respecto a la "nariz" de la curva obtenida para el ensayo Strauss modificado.

El intervalo de temperaturas para el que se produce sensibilización es mayor en el ensayo Huey, encontrándose la temperatura máxima cercana a los 1 123 K, mientras que para el ensayo Strauss modificado la temperatura máxima de sensibilización se acerca a los 1 023 K.

Para ambos ensayos, y dentro de los intervalos de temperatura y tiempo trabajados, no se observó la presencia del fenómeno de desensibilización para el acero Bajo en Níquel.

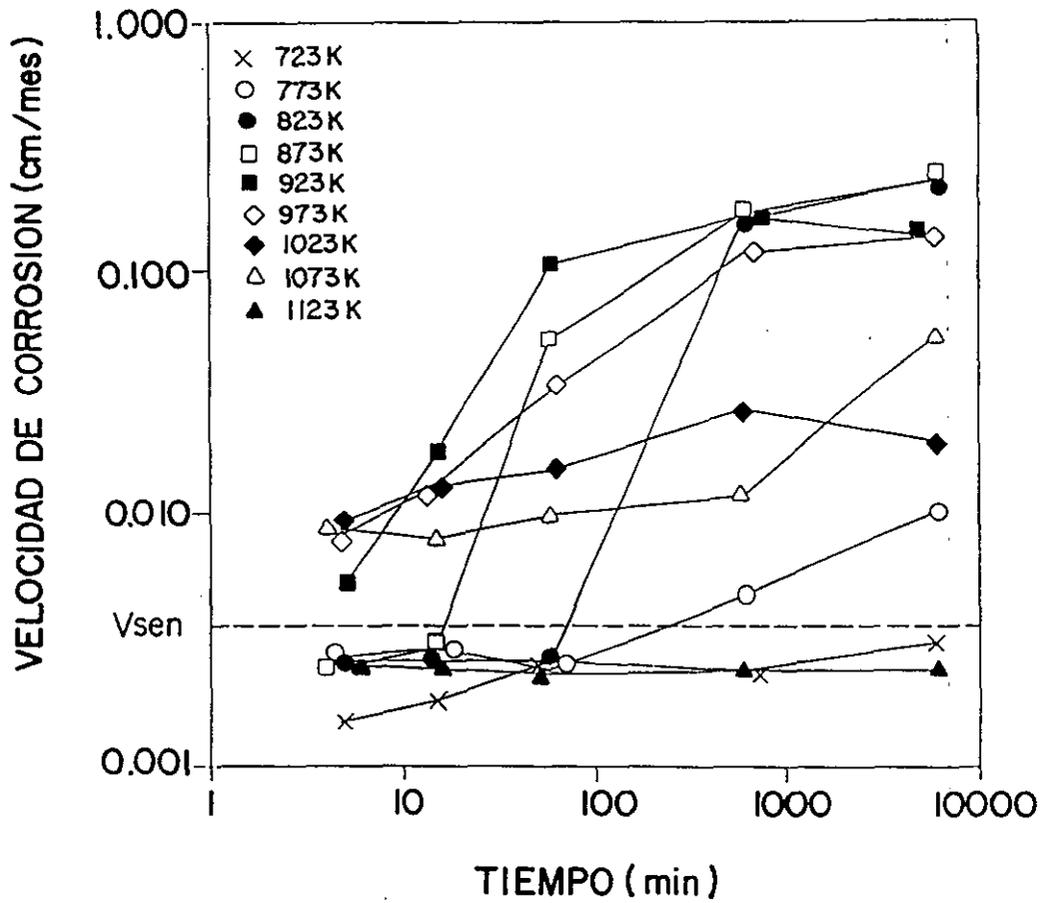


Figura 123: Variación de la velocidad de corrosión ($V_{corr} - (V_{sol\ Bajo\ en\ Ni} - V_{sol\ AISI\ 304})$), con el tiempo de tratamiento térmico, para el acero Bajo en Níquel. Ensayo Huey.

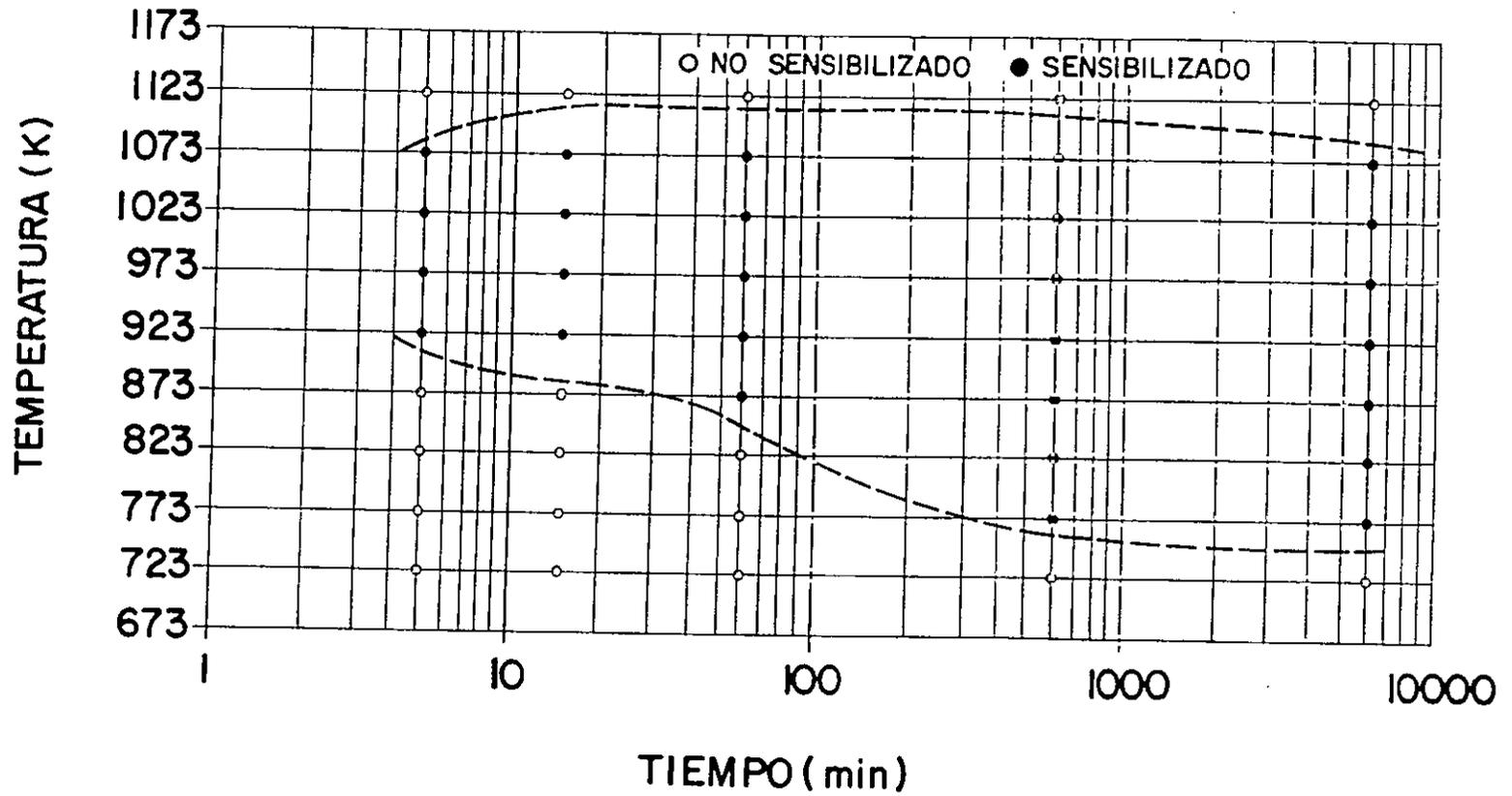


Figura 124:

Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilización aproximado para el acero Bajo en Níquel, obtenido mediante el ensayo Huey.

4.1.6. Comparación de los resultados obtenidos para los diferentes materiales estudiados. Conclusiones parciales.

El principal objetivo de esta parte del trabajo, es el 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 que pudiera sustituir. Teniendo en cuenta que existe una primera diferencia en cuanto a los elementos aleantes teniendo el acero con muy Bajo contenido en Níquel mayores porcentajes de C y N, así como menores porcentajes en Cr respecto al AISI 304, factor que influirá en el comportamiento frente a la corrosión intergranular. Atendiendo a los resultados obtenidos para ambos aceros se pueden establecer las siguientes comparaciones:

1. Morfológicamente son aceros semejantes, ambos con estructuras monofásicas típicamente austeníticas, con presencia de maclas, y con límites de granos limpios de precipitados. Teniendo un mayor tamaño de grano al acero Bajo en Níquel.

2. Al aumentar la temperatura, para ambos materiales, se observa inicialmente la precipitación de pequeños carburos en límite de grano, que aumentan de tamaño con el aumento de la temperatura ó el tiempo de tratamiento térmico. A temperaturas comprendidas entre 1 023 y 1073 K, se obtienen los mayores tamaños de los precipitados. Finalmente, a 1 173 K, no se registran precipitados.

3. El acero AISI 304 presenta, en general un mejor comportamiento frente a la corrosión intergranular que el acero con Bajo contenido en Níquel, como se pone de manifiesto en los apartados siguientes.

4. En cuanto a la respuesta de ambos materiales en estado solubilizado, a los ensayos de corrosión intergranular según la norma ASTM A 262, prácticas C y E (ensayos Huey y Strauss modificado, respectivamente), se pueden destacar los siguientes aspectos:

4.a. Ensayo Huey: en el acero Bajo en Níquel, se presenta principalmente el fenómeno de corrosión generalizada, fenómeno que no se observó en el acero AISI 304 en el que se presentó una ligera corrosión intergranular. En la figura 125 se muestra la variación de los potenciales de corrosión en función de la temperatura del electrólito (HNO_3 al 65%) para ambos materiales, poniéndose de manifiesto que el acero Bajo en Níquel tiene siempre mayores potenciales de corrosión que el AISI 304, obteniéndose la máxima diferencia a la temperatura de ebullición donde se presenta una diferencia de aproximadamente 120 mV. Al observar en la figura 126 la influencia de la temperatura del HNO_3 al 65%, en la curva anódica de ambos materiales, se observan los siguientes cambios al aumentar la temperatura del electrólito:

- El margen de potenciales entre la zona pasiva y transpasiva disminuye, reduciéndose por lo tanto la zona de potenciales en los que se produce pasividad.
- La corriente de pasivación aumenta.
- A 298 K, el comportamiento anódico es similar para ambos materiales; al aumentar la temperatura hasta 373 K, el acero AISI 304 tiene un mayor intervalo de potenciales correspondientes a la zona pasiva, produciéndose la transpasivación a potenciales mayores al del Bajo en Níquel, a la temperatura de ebullición se observa un cambio en el comportamiento de los materiales teniendo el acero Bajo en Níquel un potencial transpasivo mayor.

De acuerdo a las figuras mostradas, se observa que para las condiciones de HNO_3 en ebullición el potencial de corrosión del acero Bajo en Níquel es mayor al del AISI 304, encontrándose mas cercano a la zona transpasiva, por lo que tendrá, de acuerdo a la figura 126, mayores velocidades de corrosión. Este hecho se relaciona también con las mayores velocidades de corrosión obtenidas para el acero Bajo en Níquel, demostrándose que las capas pasivas que se obtienen para este acero no son del todo estables en ácido nítrico en ebullición. Esto parece que se debe a la contaminación por Mn del Cr_2O_3 que constituye la capa pasiva, lo que aumenta la solubilidad de ésta en el medio de ensayo, produciéndose fenómenos de corrosión generalizada en el material.

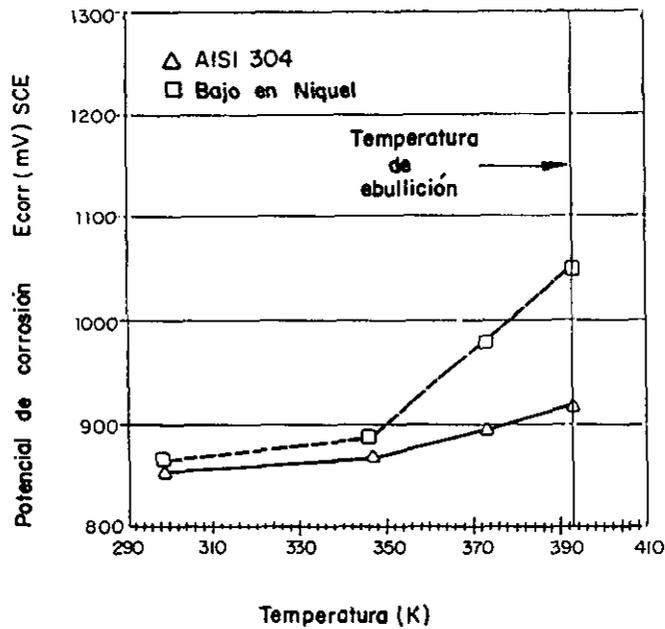


Figura 125: Efecto de la temperatura del HNO₃ al 65%, en los potenciales de corrosión para los aceros AISI 304 y Bajo en Níquel.

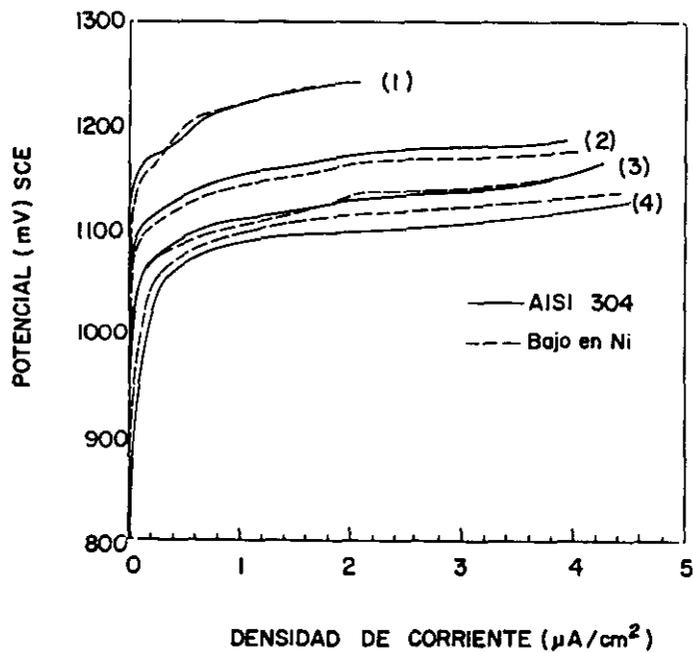


Figura 126: Efecto de la temperatura del HNO₃ al 65%, en la curva anódica para los aceros AISI 304 y Bajo en Níquel. (1) 298 K; (2) 346 K; (3) 373 K; (4) ebullición (389 K).

4.b. Ensayo Strauss: el comportamiento para ambos aceros fue similar, calificándose como aceptable en cuanto a su respuesta a este ensayo al no mostrar signos de sensibilización.

5. En cuanto a la respuesta del material tratado térmicamente y ensayado de acuerdo a la norma ASTM A-262, práctica C, se observa lo siguiente:

5.a. Para el acero Bajo en Níquel, la velocidad de corrosión siempre se sitúa por encima de la velocidad establecida como límite de sensibilización debido a la existencia de fenómenos de corrosión generalizada. Esto conduce, en una primera instancia, a la imposibilidad de trazar el diagrama TTS a partir del ensayo Huey. Es necesario por tanto, realizar una aproximación, descontando la pérdida de material correspondiente a fenómenos de corrosión generalizada.

5.b. En el acero Bajo en Níquel, si se asume que la velocidad de corrosión debido al fenómeno de corrosión generalizada es constante e igual a la diferencia entre las velocidades de corrosión para los aceros solubilizados, Bajo en Níquel y AISI 304, entonces se puede construir un diagrama TTS aproximado. Al comparar ambos diagramas, mostrados en la figura 127, se puede concluir lo siguiente:

- El intervalo de temperaturas para las cuales se produce sensibilización, es similar para ambos materiales.
- El acero AISI 304, requiere para sensibilizarse menores tiempos, que el acero Bajo en Níquel. Este fenómeno se debe al efecto beneficioso que tiene el N, en cuanto retardar la precipitación de carburos ricos en Cr y por consiguiente retrasa la formación de zonas con contenidos en Cr inferiores al 12%.
- En el acero Bajo en Níquel, no se observa el fenómeno de desensibilización, para las condiciones de ensayo estudiadas, mientras que para el AISI 304 si.

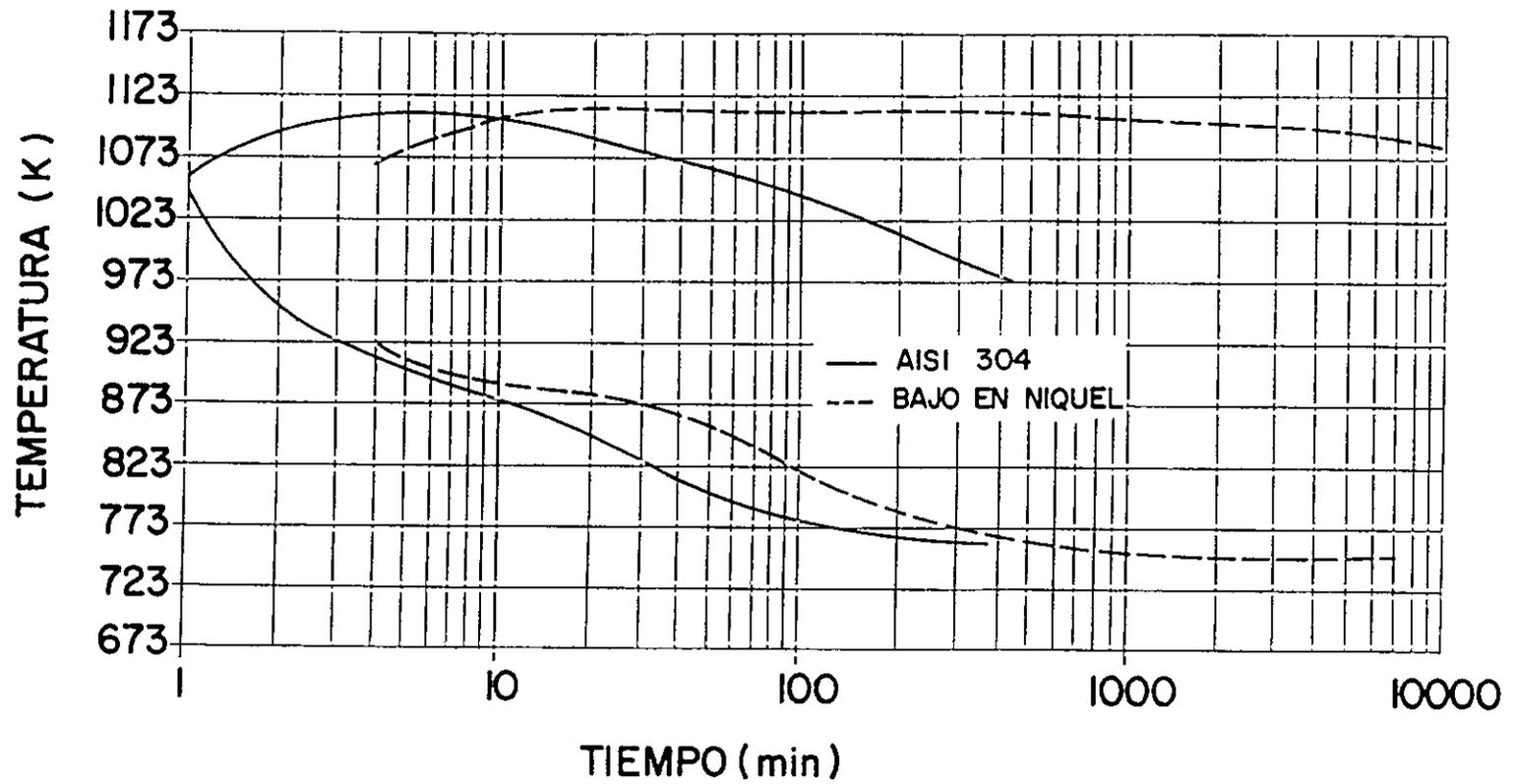


Figura 127: Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilización comparativo, para el acero AISI 304 y aproximado para el acero Bajo en Níquel. Ensayo Huey.

6. En cuanto a la respuesta de los materiales tratados térmicamente y ensayado según la norma ASTM A262, práctica E, se observa de acuerdo a la figura 128, lo siguiente:

6.a. El intervalo de temperaturas para el que se produce sensibilización es mayor para el acero Bajo en Níquel. Además, para este acero, la temperatura máxima de sensibilización es mayor.

6.b. Para el acero Bajo en Níquel, la curva de sensibilización se sitúa a tiempos menores para cada temperatura de ensayo, respecto a la del acero AISI 304, a pesar de tener el primer acero un mayor contenido de N, que para aceros de la misma composición retardaría la precipitación de carburos. Los resultados obtenidos sugieren que inicialmente se produce la precipitación de nitruros, para a continuación producirse precipitados de carbonitruros y carburos. Por otra parte el acero Bajo en Níquel, tiene además un mayor tamaño de grano, casi el doble en contenido de C, y menores contenidos en Cr; lo que favorece el que se alcancen más rápidamente contenidos en Cr inferiores al 12% en el límite de grano. Estas circunstancias justifican que el acero Bajo en Níquel sensibilice antes, y en un mayor intervalo de temperaturas, que el acero inoxidable AISI 304.

6.c. La "nariz" de la curva, para ambos materiales, se presenta a temperaturas similares. El tiempo de sensibilización a esa temperatura, para el acero Bajo en Níquel, es aproximadamente la mitad de la del AISI 304.

6.d. El mantenimiento de la temperatura de tratamiento, durante períodos relativamente cortos de tiempo, puede producir desensibilización del material AISI 304 a temperaturas comprendidas entre 898 y 948 K, siendo prácticamente imperceptible este efecto en el acero Bajo en Níquel, para los tiempos de tratamiento estudiados. Este diferente comportamiento puede deberse a que el Cr difundiría a menor velocidad en el acero Bajo en Níquel por la presencia de mayor cantidad de elementos intersticiales (C y N), y sustitucionales (Mn), además de tener menores contenidos de Cr.

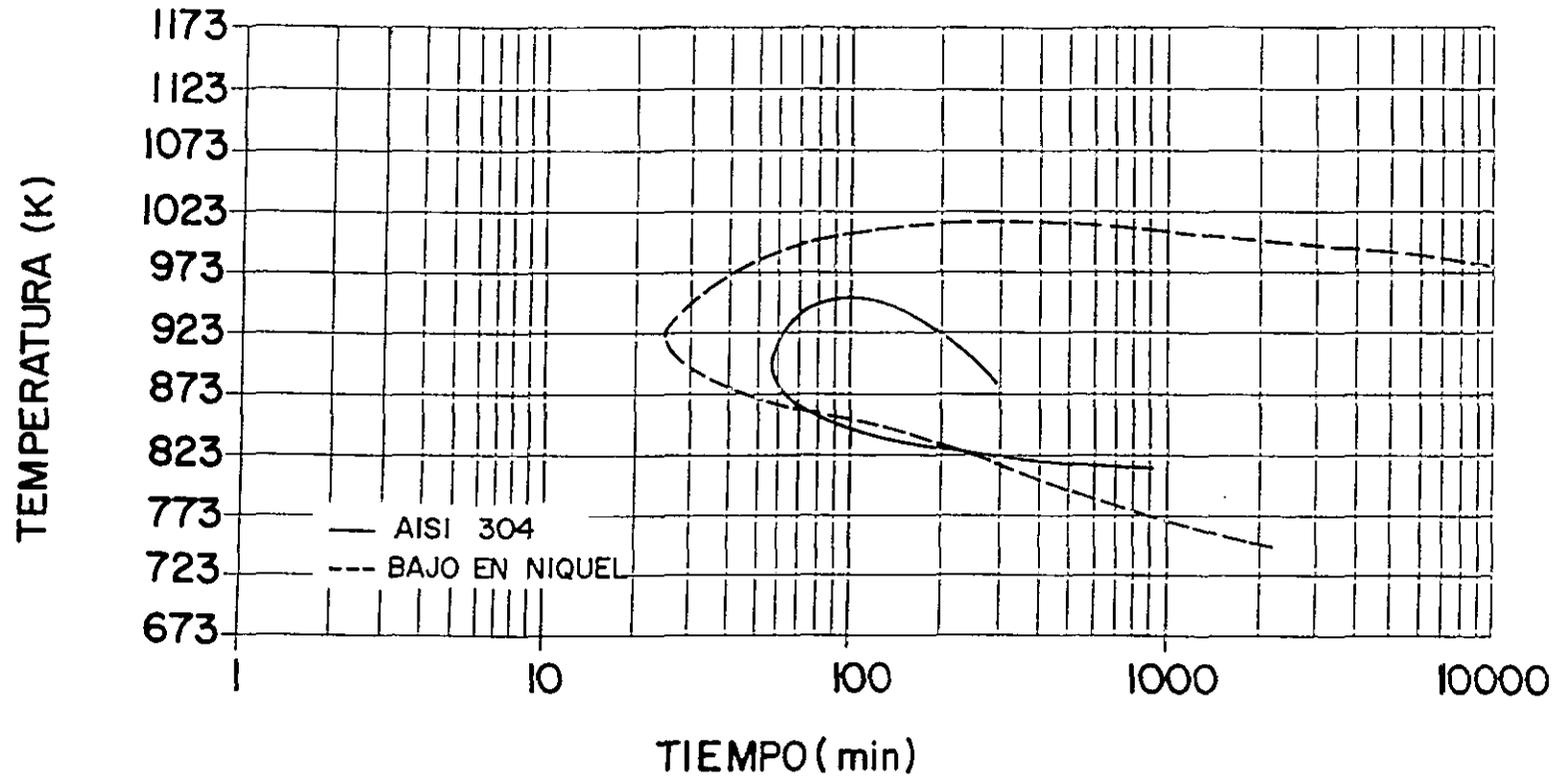


Figura 128: Diagrama Temperatura-Tiempo-Sensibilización comparativo, para los aceros AISI 304 y Bajo en Níquel...
Ensayo Strauss modificado.

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.

4.2.1. Estudio microestructural de las aleaciones.

Por obtenerse, los aceros objeto de estudio, por diferentes métodos de fabricación, el estudio microestructural inicial de las aleaciones se hará separadamente.

a) Aceros inoxidables obtenidos por fundición.

Las dos aleaciones de referencia AISI 304L y AISI 316L en estado de solubilización, presentan (figuras 129 y 130), una estructura de fundición con estructura columnar y presencia de lagunas de ferrita retenidas en una matriz austenítica, existiendo, por lo tanto, dos fases de acuerdo con la descripción que da para estos materiales la Steel Founders' Society of America [203]. La interfase austenita-ferrita, se encuentra libre de precipitados, como se puede apreciar en las mencionadas figuras. Es importante recordar que los materiales obtenidos por colada y laminación también presentan ferrita retenida, pero en niveles bastante inferiores a la que se obtiene en los procesos de fundición.

La razón por la que en este trabajo se utiliza como material de referencia o de comparación, al acero inoxidable obtenido por fundición es debido a que en muchos casos los procesos pulvimetalúrgicos buscan reemplazar a los procedimientos relacionados con la fundición tradicional, presentando una alternativa mas económica, y con menores procedimientos de mecanización posterior, además de la posibilidad de automatización. El comparar brevemente los aceros obtenidos por colada y laminación, con los fundidos, se realizó para observar las diferencias en cuanto a magnitud que se pueden presentar entre los materiales obtenidos por ambos procedimientos.



Figura 129: Microestructura del acero AISI 304L fundido, en estado de solubilización.

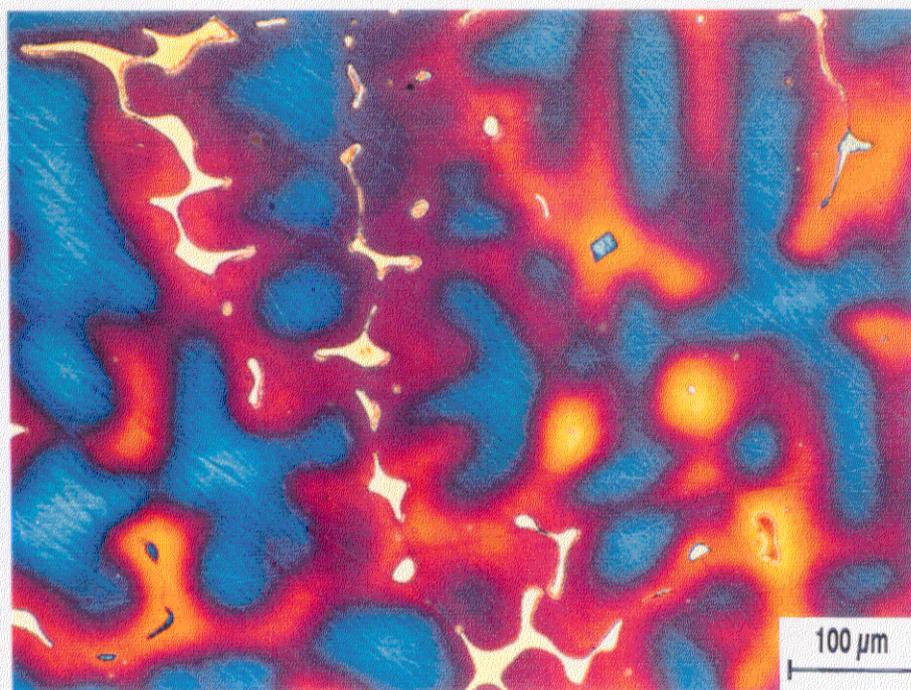


Figura 130: Microestructura del acero AISI 316L fundido, en estado de solubilización.

b) Aceros inoxidables obtenidos por pulvimetalurgia.

Para comprender los procesos de corrosión es muy importante conocer la historia metalúrgica del material, que para el caso de los productos pulvimetalúrgicos se inicia en el momento de obtención de los correspondientes polvos, para continuar por el proceso de compactación, sinterización y finalmente la aplicación de posibles procesos de acabado adicionales, que pueden incluir tratamientos térmicos de solubilización.

En las figuras 131 y 132 se observan, los polvos de partida de los aceros AISI 304L y AISI 316L, utilizados para esta parte del trabajo de investigación, obtenidos por atomización en agua con morfología típicamente angular e irregular. Durante la compactación, los polvos iniciales son fuertemente deformados, entrando las partículas en íntimo contacto, lo que permite procesos de soldadura en frío. Entre las zonas compactadas quedan espacios huecos, muchos de ellos interconectados, relacionando la superficie con la parte interior del producto compactado; un ejemplo de las características de los polvos compactados se muestra en la figura 133.

La sinterización produce una mejor unión entre las partículas compactadas, al desarrollarse procesos de difusión en estado sólido, disminuyendo la porosidad obtenida en el proceso de compactación y cerrándose en algunos casos la interconexión entre los poros. En las figuras 134 y 135 se observa la superficie pulida de los aceros AISI 304L P/M y AISI 316L P/M obtenida después del proceso de sinterización, en ellas se aprecia la presencia de poros, distribuidos a lo largo de la superficie del material aleatoriamente, los poros superficiales tienen tanto formas alargadas como redondeadas.

Del estudio microestructural de los aceros AISI 304L P/M y AISI 316L P/M (figuras 136 y 137), se desprende que ambos presentan una estructura austenítica, con presencia de maclas, y con límites de grano límpios de precipitados. Así mismo se puede observar la interconexión de poros entre los granos de los materiales. Los granos son de tamaño irregular debido a que su crecimiento se encuentra relacionado con la distribución de las partículas después de la compactación, con el grado de deformación de las mismas y con

la distribución previa de los poros. Se puede observar además la presencia de poros pequeños con forma circular en el interior de los granos.

Un estudio detallado de las figuras 138 y 139 muestra la interrelación entre los poros y los granos austeníticos adyacentes, además se puede observar que algunos granos se encuentran limitados por poros, presentando este límite una curva suave, sin embargo el límite entre granos austeníticos se forma a continuación de las zonas con ángulos más agudos del poro, debido a que, después de la compactación, éstos representan las zonas de unión o de contacto entre las partículas (figura 133), que se unen durante el proceso de sinterización. Esta región es de interés debido a que en esas zonas se presenta el ataque corrosivo más fuerte, como se verá en apartados posteriores.

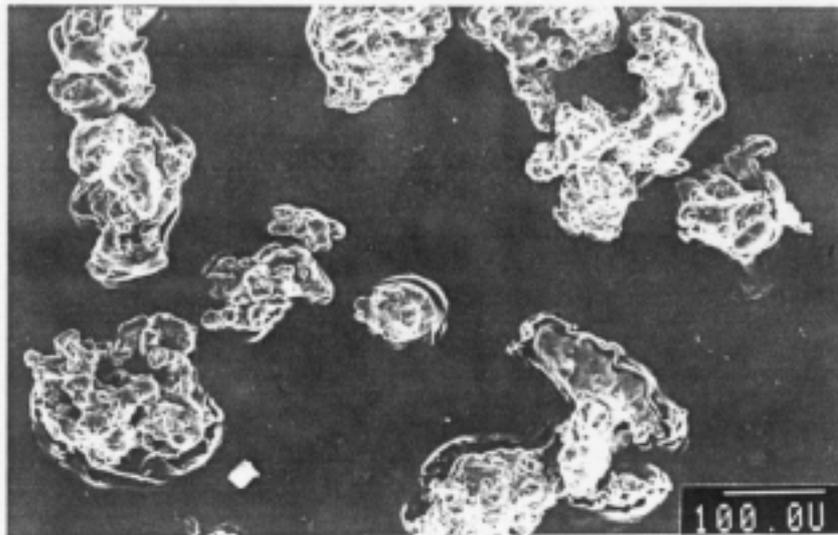


Figura 131: Características morfométricas de los polvos de partida AISI 304L, obtenidos por atomización en agua.

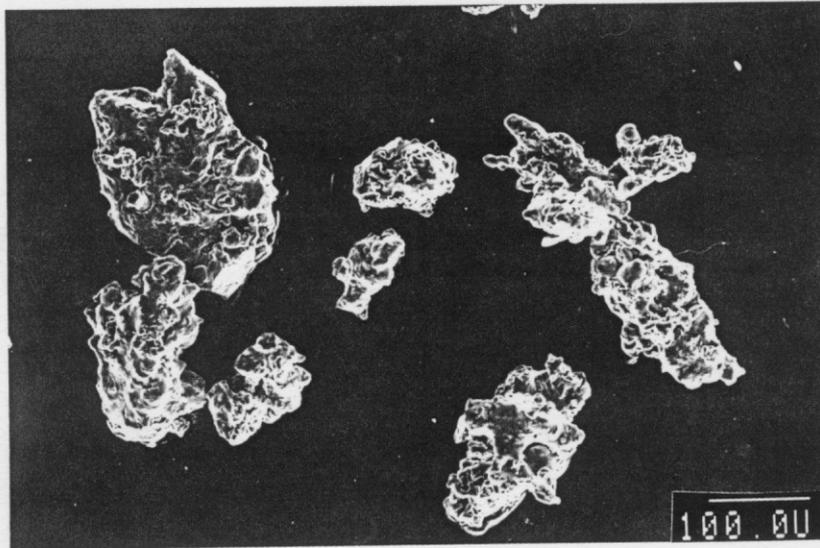


Figura 132: Características morfométricas de los polvos de partida AISI 316L, obtenidos por atomización en agua.

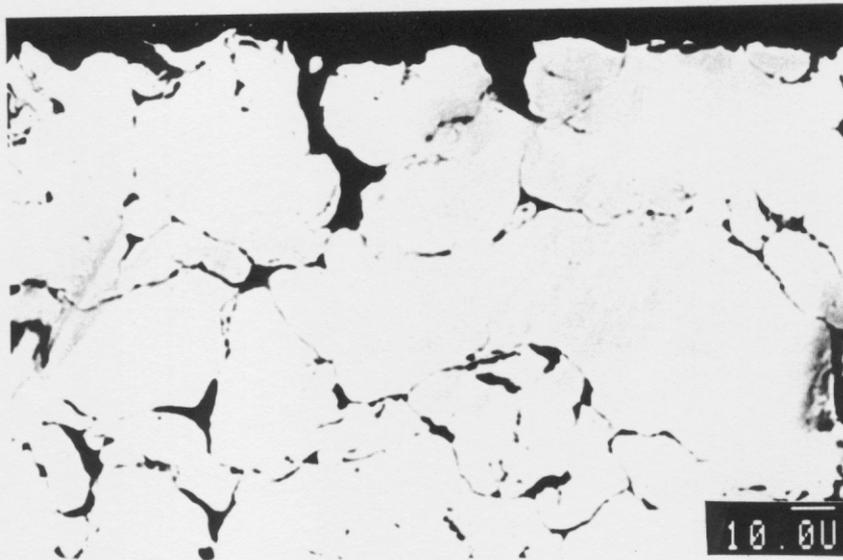


Figura 133: Corte transversal de polvos compactados de acero AISI 304L. Compactación uniaxial hasta 700 MPa.

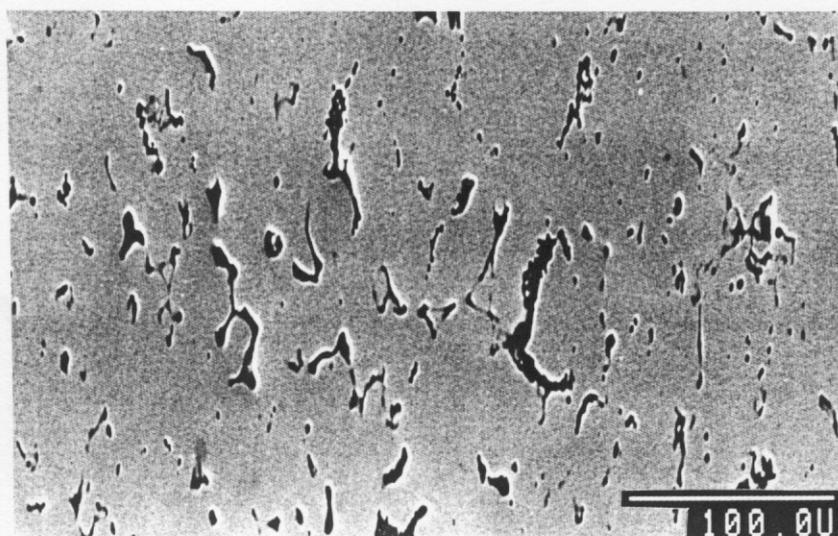


Figura 134: Superficie pulida del acero AISI 304L P/M, en estado de solubilización.

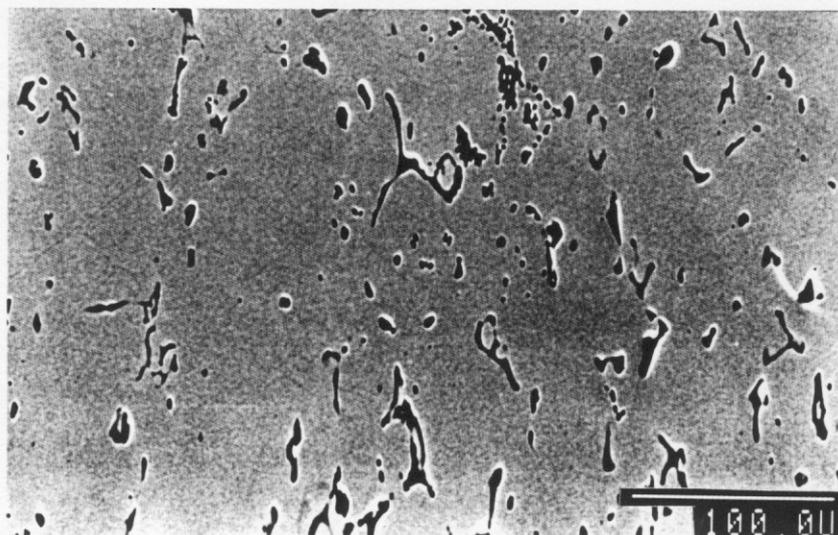


Figura 135: Superficie pulida del acero AISI 316L P/M, en estado de solubilización.

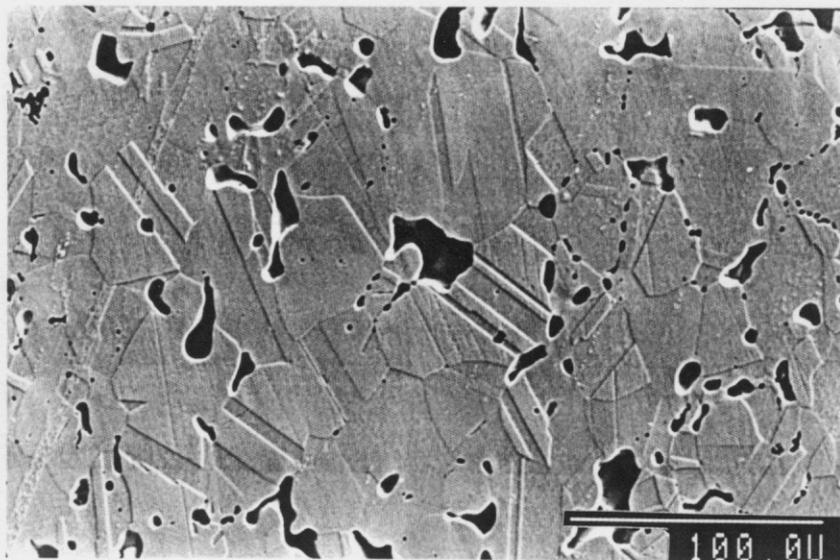


Figura 136: Microestructura del acero AISI 304L P/M, en estado de solubilización. Corte transversal.

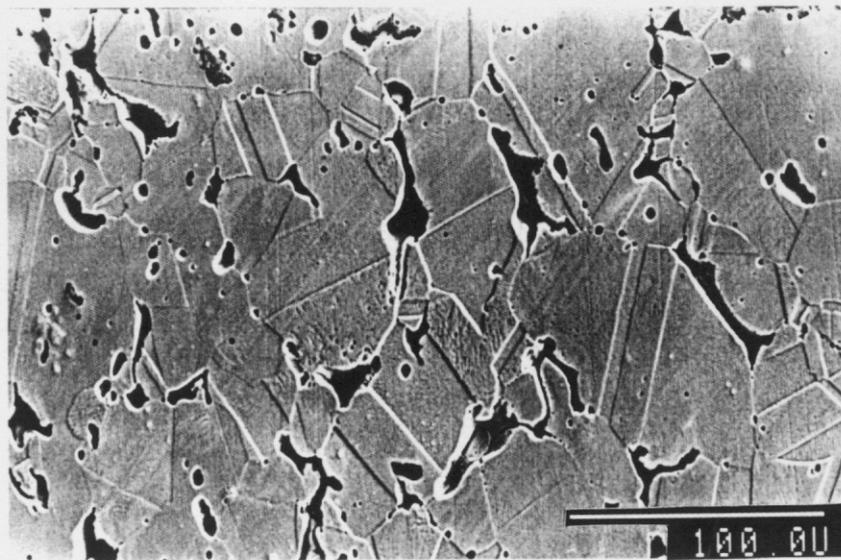


Figura 137: Microestructura del acero AISI 316L P/M, en estado de solubilización. Corte transversal.

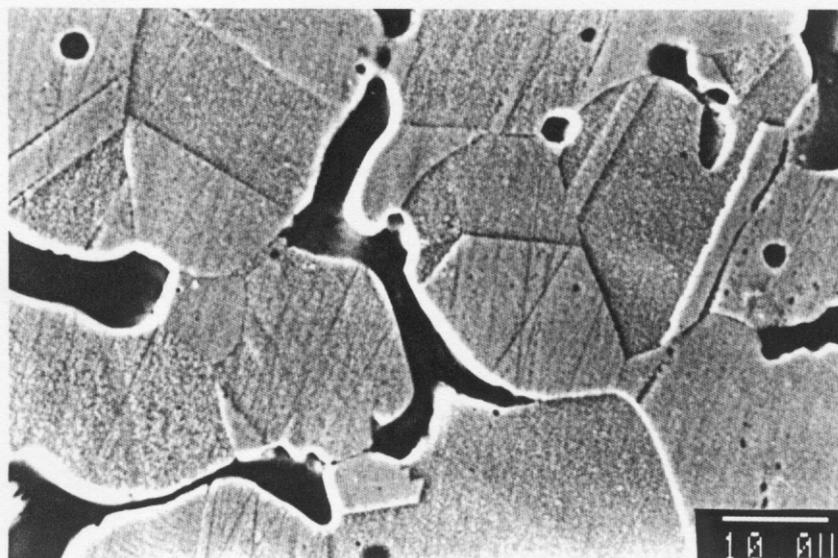


Figura 138: Detalle de la microestructura del acero AISI 304L P/M, en estado de solubilización.

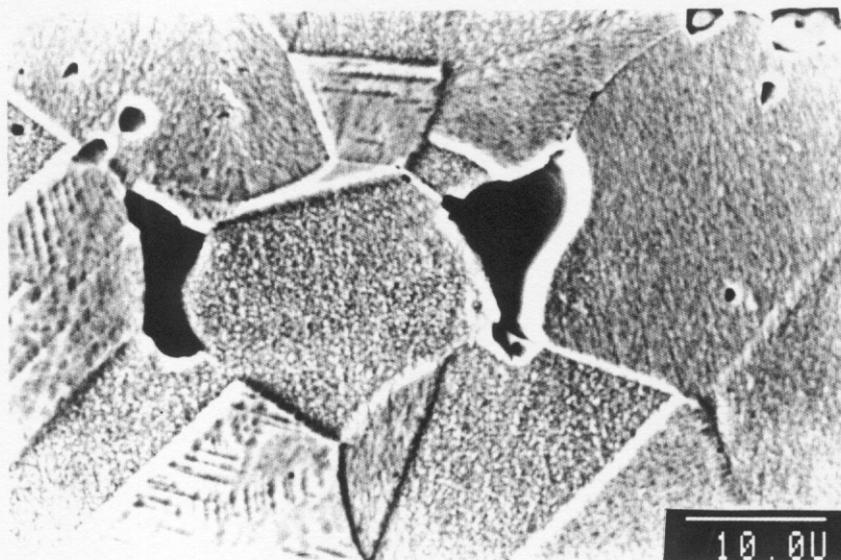


Figura 139: Detalle de la microestructura del acero AISI 316L P/M, en estado de solubilización.

4.2.2. Estudio del comportamiento de los distintos materiales frente al ensayo Huey (HNO_3 al 65% en ebullición).

a) Aceros inoxidables obtenidos por fundición.

Al observar el comportamiento de los dos aceros obtenidos por fundición se pueden distinguir dos formas, claramente diferenciadas, de respuesta a los ensayos normalizados: las del material en estado de solubilización y las del material tratado térmicamente. Esta diferente respuesta se analizará a continuación, estudiando además y de forma referencial, muestras de aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por colada y laminación, cuya composición se muestra en la tabla XXV.

Los aceros AISI 304L y AISI 316L en estado de solubilización después de someterse al ensayo Huey, presentaron velocidades de corrosión de 0,0021 y 0,0023 cm/mes, respectivamente, por lo tanto al ser estas velocidades menores a la velocidad propuesta como límite de sensibilización ($V_{scn} = 0,0051$ cm/mes), ambos materiales no se encuentran sensibilizados a la corrosión intergranular. Para los aceros, AISI 304L y AISI 316L, obtenidos por colada y laminación y solubilizados a las mismas condiciones, se obtuvieron velocidades de corrosión de 0,0022 y 0,0023 cm/mes, respectivamente, siendo estas velocidades muy similares a la de los obtenidos por fundición. Como ejemplo de la morfología de ataque presente en los materiales laminados, se muestra en la figura 140 la microestructura de ataque en el acero AISI 304L, donde se observa ataque químico en límites de grano; en el acero AISI 316L se observó un comportamiento similar.

En el caso de los aceros fundidos la respuesta de los dos materiales es similar, con ataque en los límites de grano columnares, presentándose, además, un ligero ataque en la matriz asociado a posibles segregaciones de impurezas. En el caso del AISI 304L, no se observó ataque en la ferrita presente en forma de lagunas (figura 141). En el caso del AISI 316L, se observó cierto grado de ataque en la intercara entre la austenita y la ferrita, situada preferencialmente en los espacios interdendríticos o intercelulares (figura 142). A pesar de producirse ataque, los materiales no presentan velocidades de corrosión que

alcancen los niveles de sensibilización, como se mencionó en el párrafo anterior.

MATERIAL	ELEMENTOS (% en peso)										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N	Sn	Cu
AISI 304L	0,017	0,325	1,61	18,17	8,2	0,36	0,035	0,003	0,0681	0,018	0,29
AISI 316L	0,017	0,408	1,25	16,99	11,2	2,065	0,028	0,013	0,0485	0,005	0,26

Tabla XXV: Composición química de dos aceros inoxidable austeníticos AISI 304L y AISI 316L, obtenidos por colada y laminación, usados como referenciales para los aceros obtenidos por fundición.

Después de tratados térmicamente, el comportamiento de los materiales en HNO₃ al 65% en ebullición, cambia como consecuencia de los fenómenos de precipitación de carburos, fase sigma y otros compuestos, en límite de grano. En el caso de los materiales fundidos la precipitación se sitúa preferencialmente en las intercaras austenita-ferrita, como se discutirá en apartados posteriores.

En la tabla XXVI, se muestra de forma comparativa, las velocidades de corrosión obtenidas en el ensayo Huey, para materiales preparados tanto por fundición como por colada y laminación, en estado de solubilización y con posterior tratamiento térmico de sensibilización, en las que se puede apreciar la fuerte influencia que tiene el tratamiento térmico en los aceros AISI 316L, obtenidos por fundición y, por colada y laminación, diferenciándose de las velocidades de corrosión obtenidas para los aceros AISI 304L en las que el tratamiento térmico también influye en la respuesta al ensayo Huey, pero no en la misma proporción. Es importante hacer notar que las velocidades obtenidas, para los materiales con la misma denominación, son similares no importando el proceso de obtención. Las mayores velocidades se obtienen para los aceros AISI 316L, debido a la

presencia de compuestos o fases que contienen Mo, y que se atacan más fuertemente que las aleaciones que carecen de este elemento en su composición al someterse a la acción del HNO_3 en ebullición.

En las figuras 143 y 144 se muestra el aspecto superficial que presenta el AISI 304L preparado por fundición y tratado a 973 K/6 000 min, después de someterse al ensayo Huey. Se observa que el ataque es más fuerte al compararlo con el del estado de suministro, aunque no lo suficiente para alcanzar velocidades de corrosión tan elevadas características de los materiales sensibilizados. También se aprecia la presencia de líneas de desbaste lo que da una idea de que el ataque no ha sido superficialmente fuerte. Se observa además ataque sobre precipitados presentes tanto en el límite de grano columnar como en las lagunas de ferrita transformada distribuidas en la matriz. En la figura 144 se observan restos de ferrita transformada que aún no han sido atacados. En la figura 145, se muestra un corte transversal de la muestra sometida al ensayo Huey, donde el ataque no ha progresado hacia el interior de la muestra, por lo que se comprenden las bajas V_{corr} registradas.

En cambio para el acero AISI 316L fundido, las velocidades de corrosión son mayores como se puede apreciar en la figura 146, el ataque se produce en los límites de los granos columnares, en la ferrita transformada y en posibles segregaciones; el ataque deja de ser solamente superficial (las líneas de desbaste han desaparecido), y progresa hacia las zonas interiores del material tanto a través de los límites de grano columnares como a través de la ferrita transformada. En la figura 147 se muestra un corte transversal de una muestra, tratada a 923 K/6 000 min y sometida al ensayo Huey, en la que se alcanzó una V_{corr} de 0,2130 cm/mes, bastante elevada. El ataque progresa intergranularmente a través de los granos columnares atravesando todo el espesor del material de 4,7 mm.

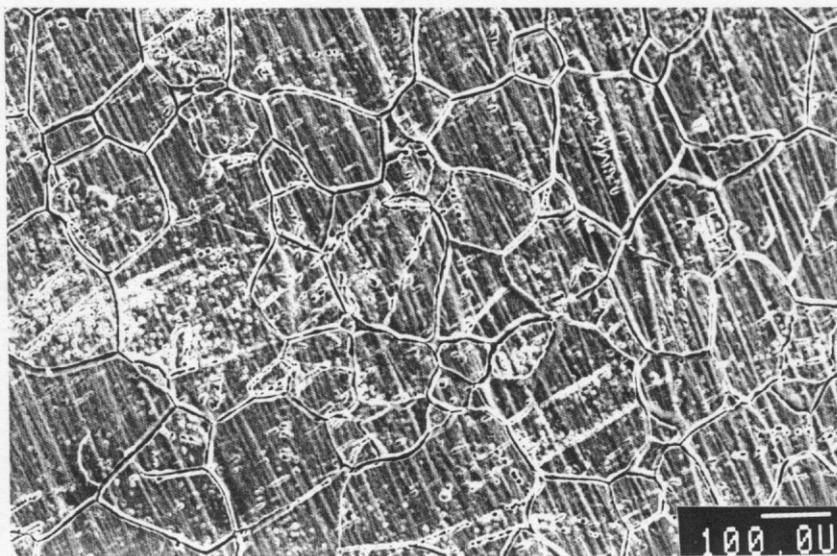


Figura 140: Acero AISI 304L obtenido por colada y laminación, en estado de solubilización sometido al ensayo Huey. No sensibilizado ($V_{\text{corr}} = 0,0022$ cm/mes).



Figura 141: Acero AISI 304L fundido, en estado de solubilización sometido al ensayo Huey. No sensibilizado ($V_{\text{corr}} = 0,0021$ cm/mes).

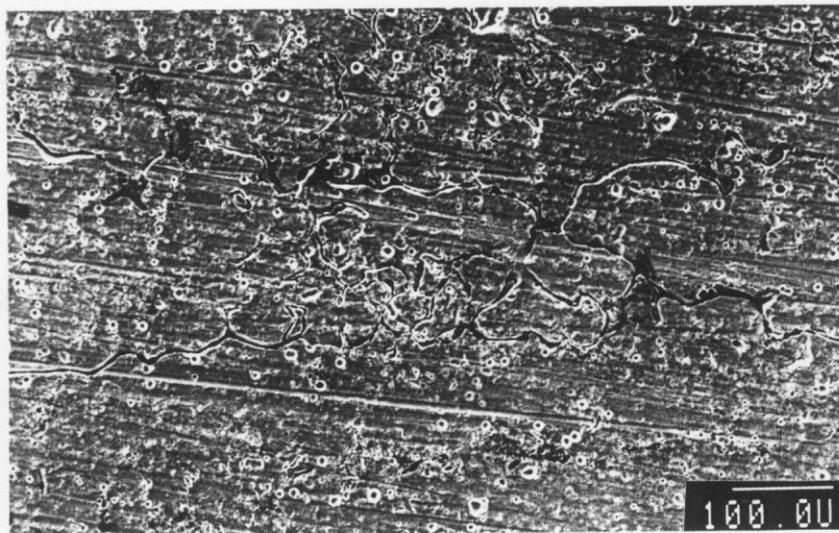


Figura 142: Acero AISI 316L fundido, en estado de solubilización sometido al ensayo Huey. No sensibilizado ($V_{\text{corr}} = 0,0023$ cm/mes).



Figura 143: Acero AISI 304L fundido, tratado a 973 K durante 6 000 min, sometido al ensayo Huey. No sensibilizado ($V_{\text{corr}} = 0,0024$ cm/mes).



Figura 144: Acero AISI 304L fundido, tratado a 973 K durante 6 000 min, sometido al ensayo Huey, detalle de la figura 143.



Figura 145: Acero AISI 304L fundido, tratado a 973 K durante 6 000 min, sometido al ensayo Huey, corte transversal.

Material	Ciclo de ensayo Huey	Velocidad de corrosión V_{corr} (cm/mes)			
		Solubilizado	923 K/6 000 min	973 K/6 000 min	1 023 K/6 000 min
AISI 304L fundido	1	0,0026	0,0029	0,0023	0,0026
	5	0,0021	0,0032	0,0024	0,0024
AISI 304L laminado	1	0,0018	0,0027	0,0026	0,0024
	5	0,0022	0,0037	0,0028	0,0018
AISI 316L fundido	1	0,0024	0,0391	0,0048	0,0027
	5	0,0023	0,2130	0,0298	0,0030
AISI 316L laminado	1	0,0017	0,0369	0,0247	0,0020
	5	0,0023	0,1655	0,1398	0,0101

Tabla XXVI: Tabla comparativa entre las velocidades de corrosión obtenidas en el ensayo Huey, para aceros inoxidable austeníticos obtenidos por fundición, y por colada y laminación, en estado de solubilización y con posterior tratamiento térmico de sensibilización.



Figura 146: Acero AISI 316L fundido, tratado a 973 K durante 6 000 min, sometido al ensayo Huey ($V_{corr} = 0,0298$ cm/mes).

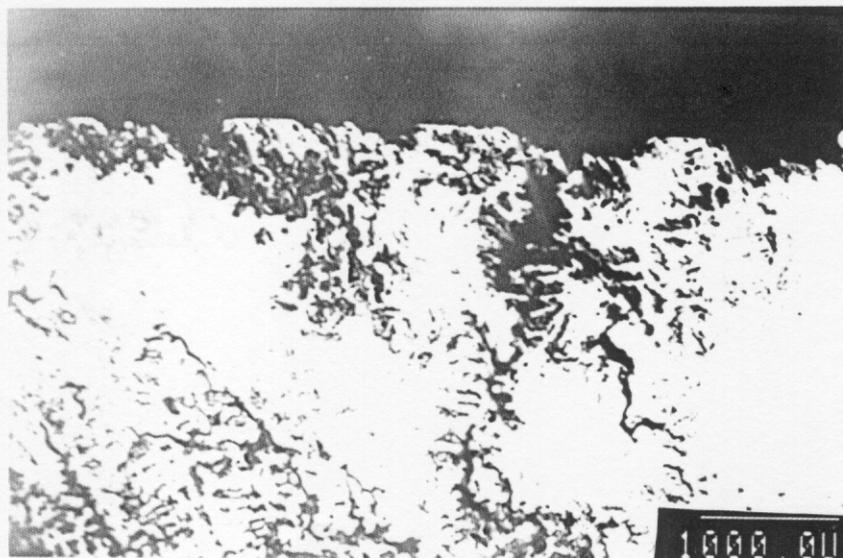


Figura 147: Acero AISI 316L fundido tratado a 923 K durante 6 000 min, sometido al ensayo Huey, corte transversal.

b) Aceros inoxidables obtenidos por pulvimetalurgia.

Los resultados obtenidos para el material pulvimetalúrgico en estado de solubilización, confirman los obtenidos por otros autores [80,100], respecto a lo agresivo que es para estos materiales el ácido nítrico concentrado y en ebullición, a pesar de que como se mostró en las figuras 138 y 139, el material solubilizado presenta límites de grano limpios de precipitado, el ataque en este medio es muy severo, no pudiéndose completar las 240 h que recomienda el ensayo Huey. Las probetas eran totalmente destruidas en los dos primeros ciclos. Tal es así que al finalizar el primer ciclo de ensayo se determinó que la cantidad de material perdido era del orden del 61% y 73% en peso, tanto para el AISI 304L P/M como para el AISI 316L P/M, debido, en gran parte, al desmoronamiento del material. Como consecuencia de ello, el estudio de la corrosión intergranular en los aceros inoxidables obtenidos por pulvimetalurgia, requiere de un cambio en las condiciones de ensayo.

La detección de un fuerte cambio en la coloración del electrolito, pasando de ser incolora a obtener una coloración verde oscuro, asociado a altas velocidades de corrosión observadas, llevó a suponer y posteriormente comprobar que el electrolito contiene Cr^{+6} , resultado de la oxidación del Cr^{+3} en ácido nítrico concentrado y a ebullición. Este Cr^{+6} , presente en la disolución tiende a reducirse nuevamente a Cr^{+3} , actuando como reactivo catódico, generándose de esta forma procesos autocatalíticos de corrosión y aumentando la V_{corr} [204, 205]. Este fenómeno se ve multiplicado por la presencia de poros, que conduce a una alta relación superficie libre/volumen, como se explicará en los siguientes apartados.

4.2.3. Estudio del comportamiento de los distintos materiales frente al ensayo Huey modificado.

Como se mencionó, de acuerdo a los resultados obtenidos para el ensayo Huey para los aceros inoxidables austeníticos obtenidos por pulvimetalurgia, si se desea estudiar el comportamiento frente a la corrosión intergranular en el medio propuesto por la norma,

será necesario cambiar las condiciones de ensayo. Para ello se ha estudiado la influencia del tiempo de ensayo en la V_{corr} del material solubilizado, manteniendo la concentración del electrólito a la temperatura de ebullición, reduciéndose el tiempo de ensayo desde 48 h (equivalente a un ciclo de ensayo Huey), hasta 3 h. Estudiándose a continuación, para un tiempo equivalente a un ciclo de ensayo, la influencia de la concentración de HNO_3 , tanto para el estado solubilizado como para el material tratado térmicamente. Todo este estudio se hará de forma comparativa con los aceros obtenidos por fundición, utilizados como material de referencia.

4.2.3.1. Influencia del tiempo de exposición en ácido nítrico al 65% en ebullición

Aceros inoxidables AISI 304L y AISI 316L obtenidos por fundición

Como se mostró en la tabla XXVI, y en las figuras 141 y 142, los aceros inoxidables en estado de solubilización no se sensibilizan al estar expuestos a los cinco ciclos de 48 h, por lo que determinar la influencia de tiempos de exposición menores a 48 h para los aceros fundidos es innecesario. En la figura 148, se muestra un diagrama comparativo del comportamiento de los aceros P/M y los fundidos. En ella se observan las bajas velocidades que presentan estos últimos materiales, siendo sus velocidades de corrosión para un tiempo de ensayo de 48 h, aún menores en un orden de magnitud a las de los aceros P/M ensayados a 3 h. A partir de estos resultados se concluye la influencia negativa que tiene la porosidad en el comportamiento frente a la corrosión.

Aceros inoxidables AISI 304L y AISI 316L obtenidos por pulvimetalurgia

Al estudiar los aceros inoxidables obtenidos por pulvimetalurgia y solubilizados, se observa en la figura 148, que al mantener la concentración del electrólito en un 65% y disminuir los tiempos de exposición desde 48 h hasta 3 h, la velocidad de corrosión disminuye, pero se mantiene en un orden de magnitud superior al límite de sensibilización (V_{scn}) propuesto para evaluar la corrosión intergranular en materiales obtenidos por fundición, y por colada y laminación. Se observa también que las mayores velocidades

de corrosión en HNO_3 al 65% se presentan para el acero inoxidable AISI 316L P/M. Al aumentar el tiempo de ensayo las diferencias entre las velocidades de corrosión entre ambos materiales va disminuyendo para presentar a 48 h, valores similares. Por lo que parece que la presencia de Mo en el AISI 316L P/M, podría influir fundamentalmente en la etapa inicial del mecanismo de corrosión.

En las figuras 149 y 150, correspondientes a imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido, se muestra la variación de la microestructura de los aceros pulvimetalúrgicos en estudio, en función del tiempo de exposición en HNO_3 en ebullición. Inicialmente se puede observar que a bajos tiempos de exposición el ataque se localiza en los poros, que actúan como resquicios naturales e intrínsecos de los productos P/M, manteniéndose las rayas de desbaste en la superficie del material. Al aumentar el tiempo de exposición el ataque se extiende progresivamente hacia el resto de la superficie, aumentando la V_{corr} con el tiempo. Para 24 h, las líneas de desbaste se siguen observando para el AISI 304L aunque con discontinuidades debidas al ataque, que va progresando tanto a lo largo de los poros como de la superficie. Se observa además que el acero AISI 316L presenta un ataque mas pronunciado, y para un tiempo de 24 h las líneas de desbaste han desaparecido.

ABRIR 4.2. ESTUDIO DEL... (continuación)

