



**ABRIR 4.2. ESTUDIO DEL... (inicio)**

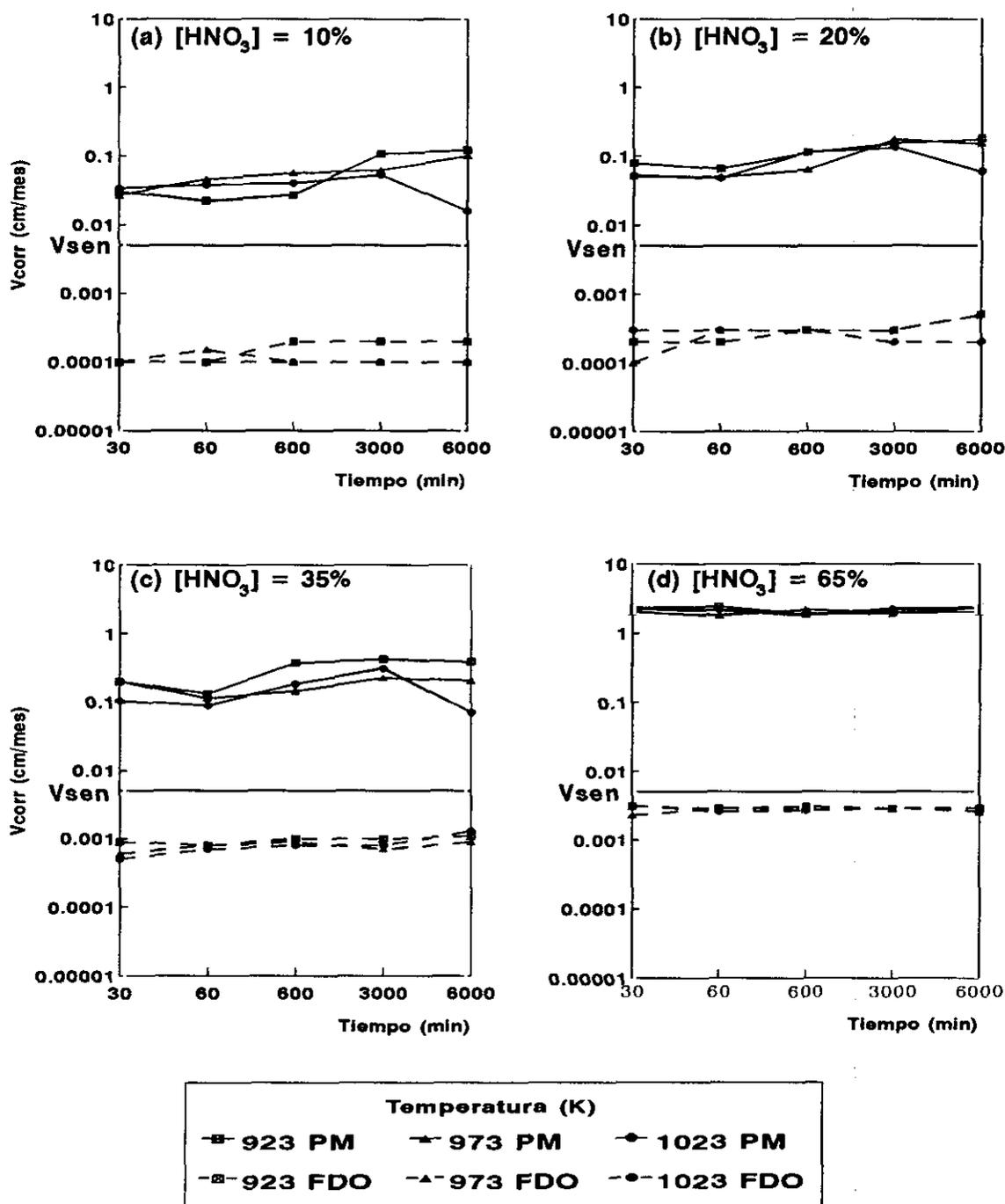


Figura 164: Influencia del tratamiento térmico en la  $V_{corr}$ , para los aceros inoxidables AISI 304L obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M), evaluada a las concentraciones de  $HNO_3$  de: (a) 10%; (b) 20%; (c) 35% y (d) 65%.

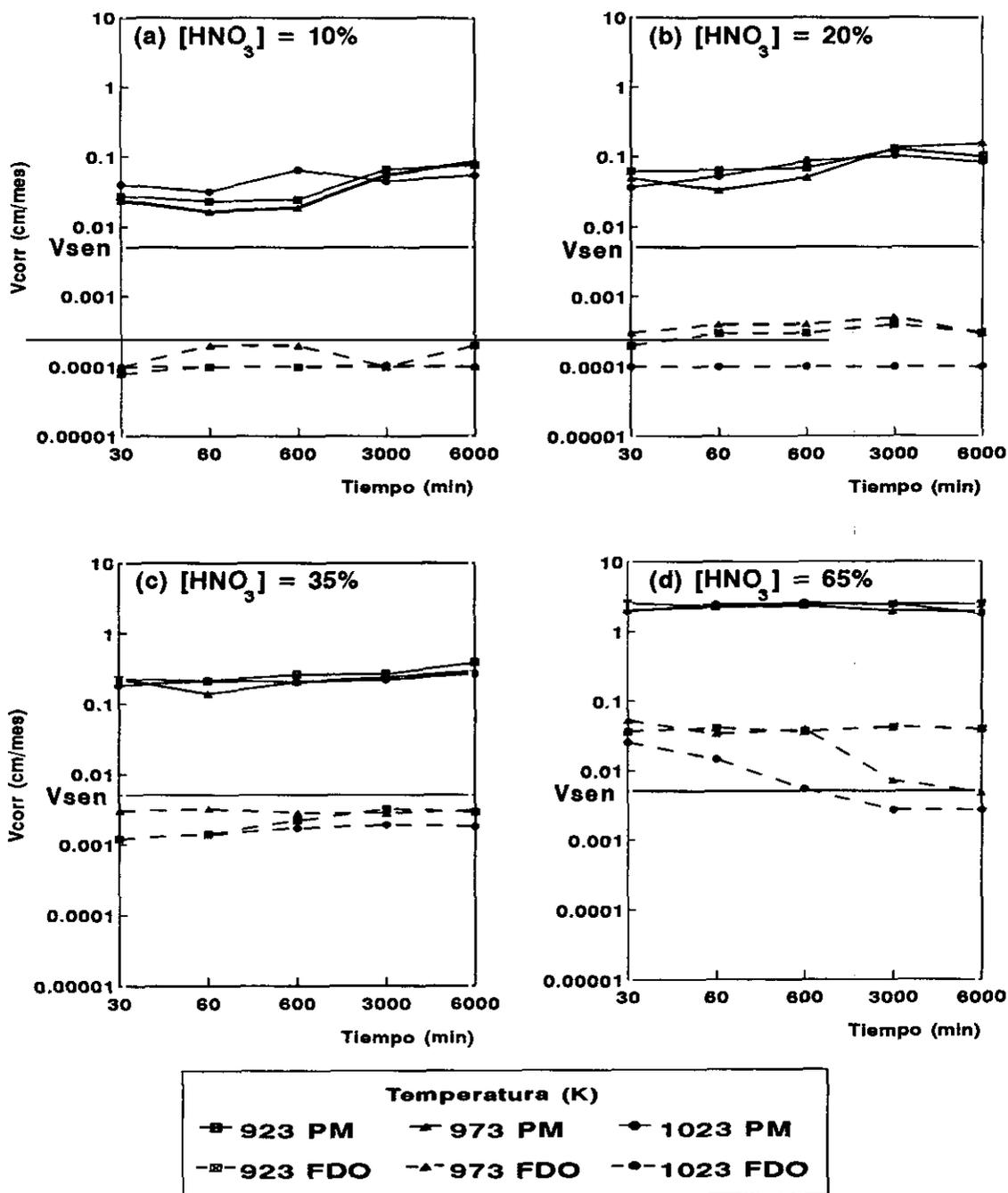


Figura 165: Influencia del tratamiento térmico en la  $V_{corr}$  para los aceros inoxidables AISI 316L obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M), evaluada a las concentraciones de  $HNO_3$  de: (a) 10%; (b) 20%; (c) 35% y (d) 65%

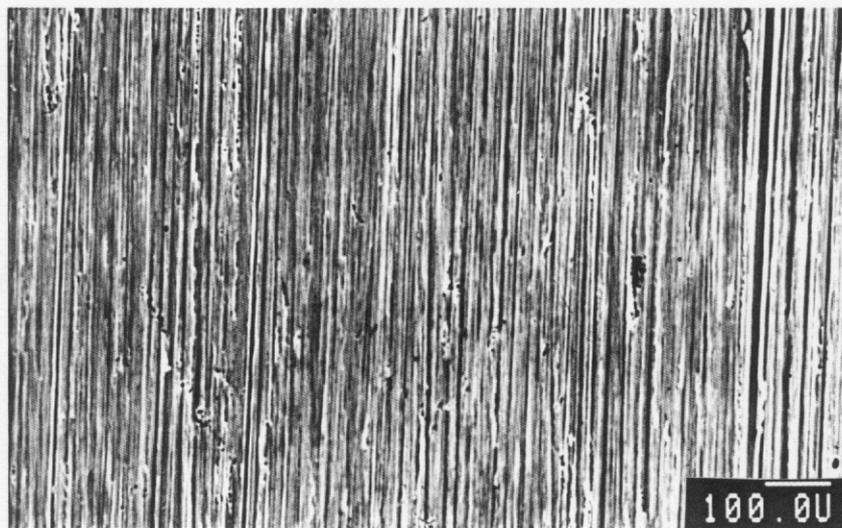


Figura 166: Acero AISI 304L fundido, tratado a 923 K durante 30 min, sometido a HNO<sub>3</sub> al 20% durante 48 h ( $V_{corr} = 0,0002$  cm/mes).



Figura 167: Acero AISI 304L fundido, tratado a 923 K durante 6 000 min, sometido a HNO<sub>3</sub> al 20% durante 48 h ( $V_{corr} = 0,0005$  cm/mes).

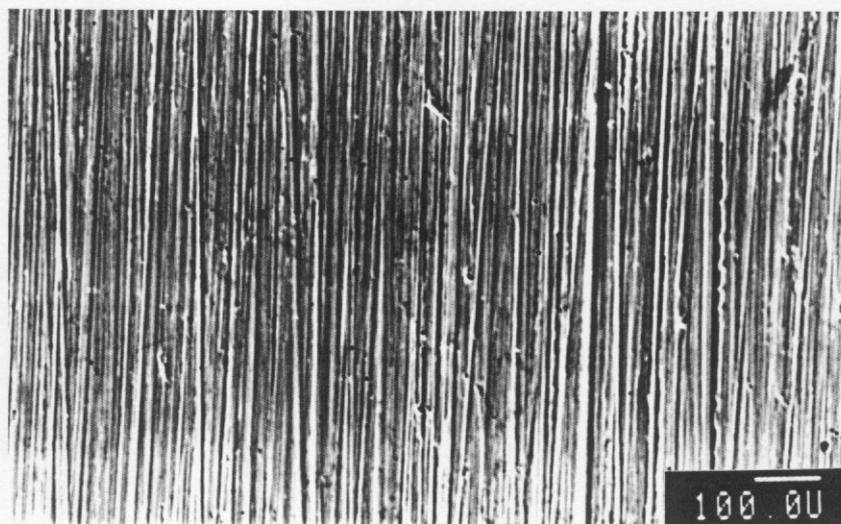


Figura 168: Acero AISI 316L fundido, tratado a 923 K durante 30 min, sometido a  $\text{HNO}_3$  al 20% durante 48 h ( $V_{\text{corr}} = 0,0002$  cm/mes).

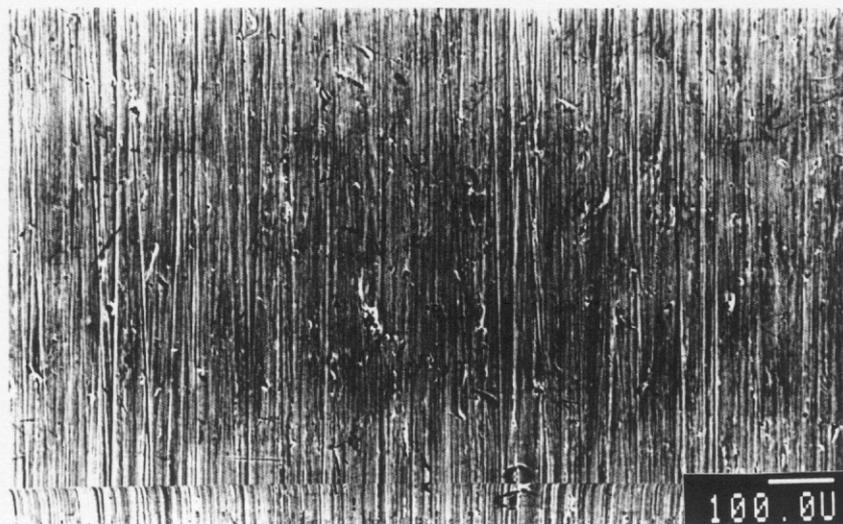


Figura 169: Acero AISI 316L fundido, tratado a 923 K durante 6 000 min, sometido a  $\text{HNO}_3$  al 20%, durante 48 h. ( $V_{\text{corr}} = 0,0003$  cm/mes).

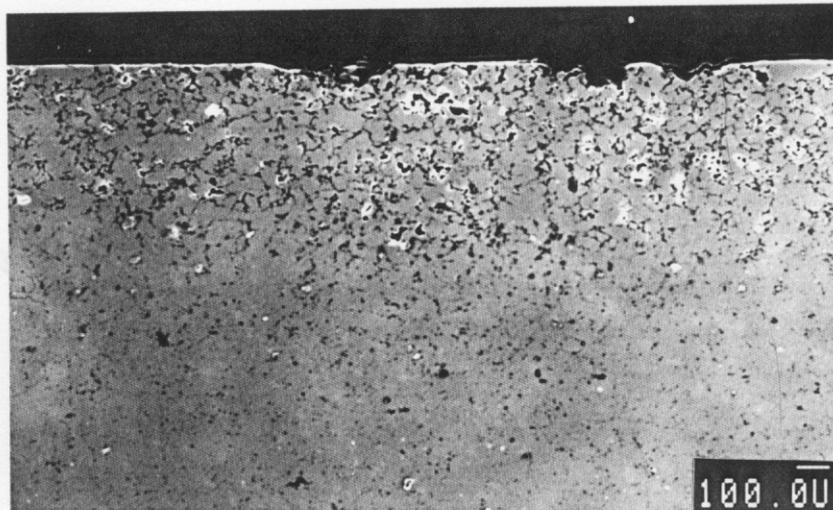


Figura 170: Microestructura del acero AISI 316L P/M, tratado a 973 K/30 min sometido a  $\text{HNO}_3$  al 35% en ebullición, durante 48 h. Corte transversal.

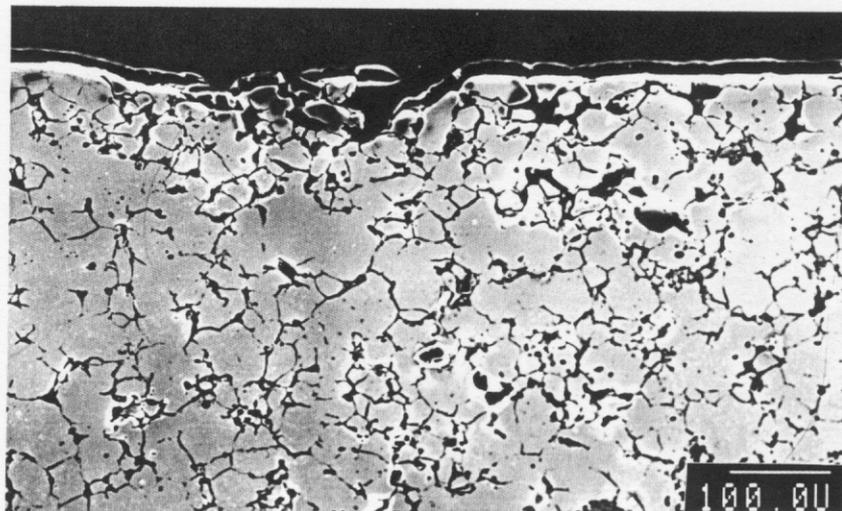


Figura 171: Microestructura del acero AISI 316L P/M, tratado a 973 K/30 min sometido a  $\text{HNO}_3$  al 35% en ebullición, durante 48 h. Corte transversal. Detalle de la figura 170 donde se muestra el progreso del ataque a través de los poros.

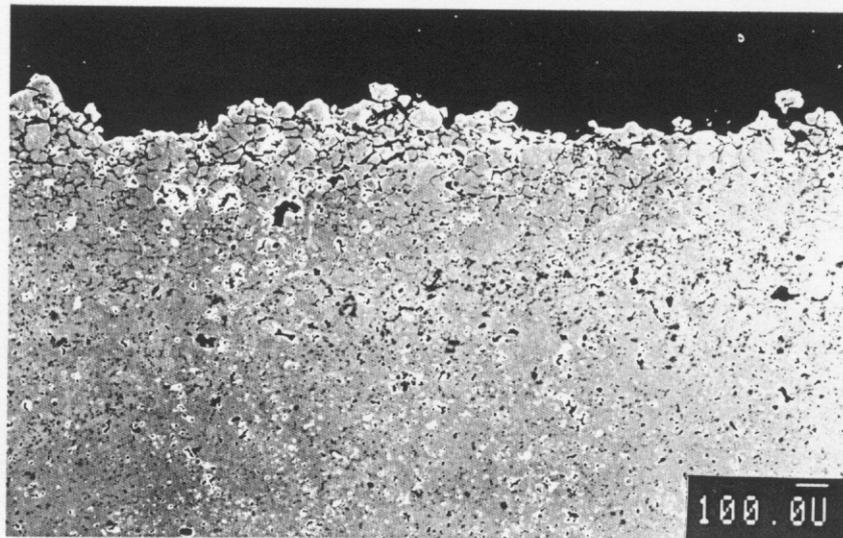


Figura 172: Microestructura del acero AISI 316L P/M, tratado a 973 K/6 000 min sometido a HNO<sub>3</sub> al 35% en ebullición, durante 48 h. Corte transversal.

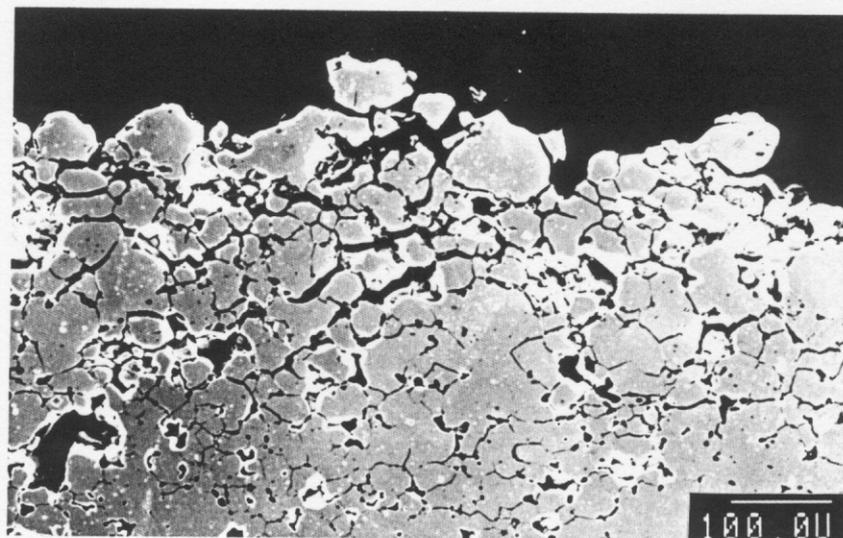


Figura 173: Microestructura del acero AISI 316L P/M, tratado a 973 K/6 000 min sometido a HNO<sub>3</sub> al 35% en ebullición, durante 48 h. Corte transversal. Detalle de la figura 171 donde se muestra el progreso del ataque a través de los poros.

#### 4.2.3.4. Relación entre la microestructura y el comportamiento de los materiales estudiados.

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

Como se mencionó en el apartado 4.2.1., los aceros inoxidables austeníticos fundidos presentan ferrita, observada también en los materiales objeto de estudio como se aprecia en las figuras 129 y 130, donde la ferrita se encuentra en forma de lagunas en una matriz austenítica. En ese apartado se muestra que los aceros referenciales en estudio después de solubilizados, presentan los límites de grano austenita-austenita y austenita-ferrita, limpios de precipitados. Al someterse estos materiales en estado de solubilización, al ensayo Huey presentan ambos comportamientos parecidos con  $V_{corr}$  similares, y menores a la  $V_{sen}$ . Estos resultados están de acuerdo con los que se presentan en la bibliografía para aceros inoxidables fundidos [206].

Al aplicar tratamientos térmicos de sensibilización la microestructura cambia produciéndose transformaciones tanto en las lagunas de ferrita primaria retenida como en los límites de grano columnares. Estas transformaciones tienen una influencia significativa en los cambios en la  $V_{corr}$  como se discutirá a continuación.

En el caso del acero AISI 304L FDO, tratado térmicamente a 973 K/30 min, se observa la presencia de precipitados en la intercara austenita-ferrita (figura 174), caracterizados como carburos del tipo  $M_{23}C_6$  y fase sigma, típicos para aceros inoxidables austeníticos con contenidos iniciales de ferrita primaria. Al aumentar el tiempo de tratamiento se aprecia (figura 175) una mayor cantidad de fase sigma (color blanco) presente tanto en la intercara austenita-ferrita como al interior de la ferrita. La principal consecuencia de la precipitación de carburos y de fase sigma es la disminución de la resistencia a la corrosión intergranular, con ataque en las zonas empobrecidas en Cr, próximas a los límites de grano. En caso de existir fase sigma y carburos en el material sometido al ensayo Huey, el ataque también se producirá en estos precipitados, lo que origina la disolución selectiva de los mismos.

En la figura 176 se observa el acero AISI 304L FDO, tratado térmicamente y con pulido posterior, expuesto al ensayo Huey durante 5 h. Se puede apreciar ataque preferencial en zonas de la ferrita transformada demostrándose la presencia de carburos y de fase sigma, que se atacan al igual que las zonas empobrecidas en Cr al ser sometidas a un medio fuertemente agresivo como el  $\text{HNO}_3$  en ebullición. La presencia de los mencionados precipitados coincide con la indicada en la bibliografía donde se menciona que la precipitación de carburos en los límites de grano entre la austenita y la ferrita tiene lugar con rapidez. En una segunda etapa tiene lugar la precipitación de fase sigma [207]. Estos hechos justifican el comportamiento de estos aceros en los ensayos realizados, en especial en el ensayo Huey, donde se observó que las  $V_{\text{corr}}$  eran siempre menores a la de sensibilización, disminuyendo al disminuir la temperatura de tratamiento, debido a que los carburos y fase sigma que se forman se encontraran cada vez mas aislados, por lo que la penetración del ataque se verá limitado a las zonas que se encuentran en contacto con el medio. Se puede concluir por tanto que si la ferrita se encuentra aislada y si como consecuencia del tratamiento térmico las transformaciones que se presentan en el material no producen zonas continuas empobrecidas en Cr, el material no presentará problemas de corrosión importantes en medios como los descritos en el presente trabajo.

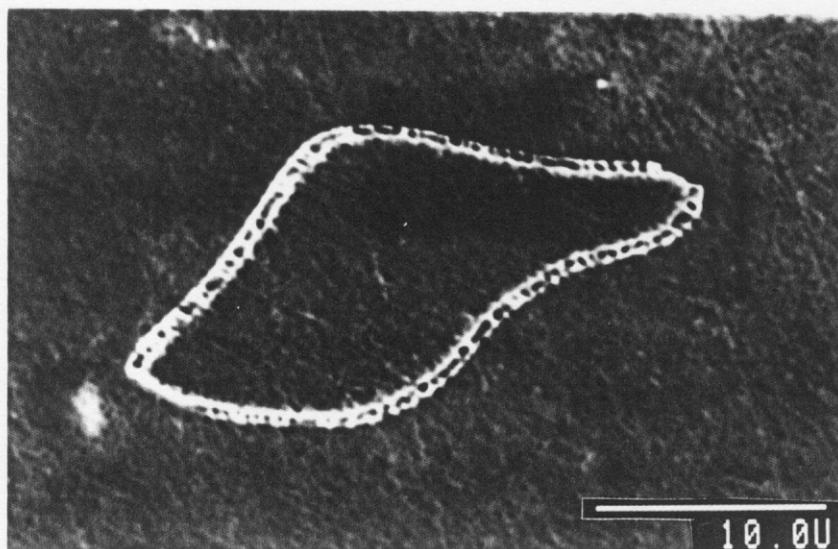


Figura 174: Microestructura del acero AISI 304L fundido tratado a 973 K durante 30 min.

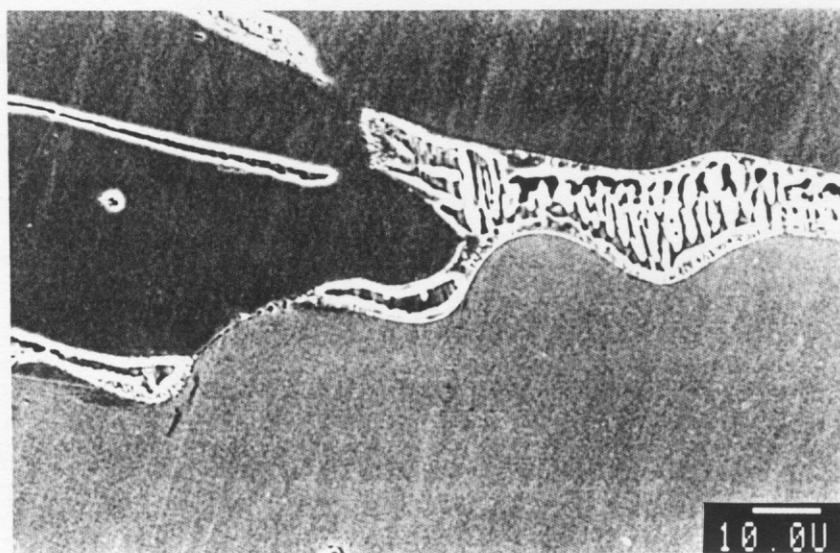


Figura 175: Microestructura del acero AISI 304L fundido tratado a 973 K durante 6 000 min.



Figura 176: Acero AISI 304L fundido tratado a 973 K/6 000 min sometido al ensayo Huey durante 5 h.

En el caso del acero AISI 316L fundido y con tratamiento posterior de sensibilización el comportamiento es distinto. El material solubilizado presenta bajas  $V_{corr}$  mientras que el sensibilizado a temperaturas comprendidas entre 923 y 973 K y tiempos de tratamiento térmico mayores a 30 min, se encuentra sensibilizado a la corrosión intergranular al tener  $V_{corr}$  mayores a la  $V_{sen}$  (tablas XXVI y XXVII). Inicialmente, a tiempos cortos de tratamiento, aparecen precipitados en la intercara austenita-ferrita y en la matriz ferrítica, para, a continuación, presentarse en los límites de grano de la austenita, aunque en forma de núcleos de pequeños tamaño. La presencia del Mo propicia la formación de precipitados, ya sea mediante su presencia en el carburo  $M_{23}C_6$  (que tiende a tener una estequiometría del tipo  $(Cr_{17}Fe_{4,5}Mo_{1,5})C_6$  o  $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$ ), o favoreciendo la presencia de fase sigma producto de la rápida transformación de la ferrita primaria, adoptando una estequiometría para las aleaciones del tipo AISI 316L de  $(FeNi)_x(CrMo)_y$ . En la figura 177, se muestra la microestructura observada al someter al material a un tratamiento térmico de 923 K/30 min, observándose, en la intercara austenita-ferrita, la presencia de los

precipitados descritos. En la figura 178, se muestra la microestructura para mayores tiempos de tratamiento térmico donde se observa presencia de fase sigma (zonas oscuras), quedando aún ferrita sin transformar (color blanco). En la figura 179 se puede observar además que a continuación de las lagunas de ferrita aparece un límite de grano austenita-austenita en el que también se observa la presencia de precipitados de fase sigma. Estos precipitados, al tener elevados contenidos de Cr, generan zonas empobrecidas en este elemento, y, al interrelacionarse, se producen elevadas  $V_{corr}$ , en especial al someter al material a ácido nítrico en ebullición que ataca selectivamente a los compuestos de Mo, fase sigma y carburos. Esta circunstancia se pudo apreciar, después de evaluar el material mediante el ensayo Huey, como se muestra en las figuras 146, 147, 163 y 165, donde se aprecian elevadas  $V_{corr}$ . La figura 180 corresponde al material mostrado en las figuras 178 y 179, después de ser pulido y expuesto durante 2 h al ensayo Huey. Se aprecia el fuerte ataque preferencial sobre los precipitados presentes en el interior de las lagunas de ferrita transformada.

Al aumentar el tiempo de ensayo el ataque penetra hacia el interior de la estructura del material produciéndose elevadas  $V_{corr}$ . Lo anterior permite afirmar que la presencia de compuestos que contienen Mo en el material tratado térmicamente reduce la resistencia a la corrosión del material en contacto con ácido nítrico a ebullición. Es importante destacar que al disminuir la concentración de ácido, las  $V_{corr}$  disminuyen lo que posiblemente se deba a que al disminuir la concentración de oxidante dejen de disolverse las fases ricas en Mo, centrándose el ataque exclusivamente sobre las regiones empobrecidas en Cr. Al aumentar el tiempo de tratamiento térmico se observa que la  $V_{corr}$  disminuye, llegando a producirse la desensibilización, como se observó en la tabla XXVI para el material tratado térmicamente a 1 023 K/6 000 min, evaluado mediante el ensayo Huey. Esta desensibilización se debe fundamentalmente a la reposición de Cr desde la matriz hacia las zonas empobrecidas en él, como consecuencia del gradiente de concentración generado tras la precipitación de las fases ricas en Cr.



Figura 177: Microestructura del acero AISI 316L fundido tratado a 923 K durante 30 min, donde se aprecia la presencia de precipitados en la matriz ferrítica.



Figura 178: Microestructura del acero AISI 316L fundido tratado a 973 K durante 6 000 min, las lagunas de ferrita se encuentran casi totalmente transformadas.

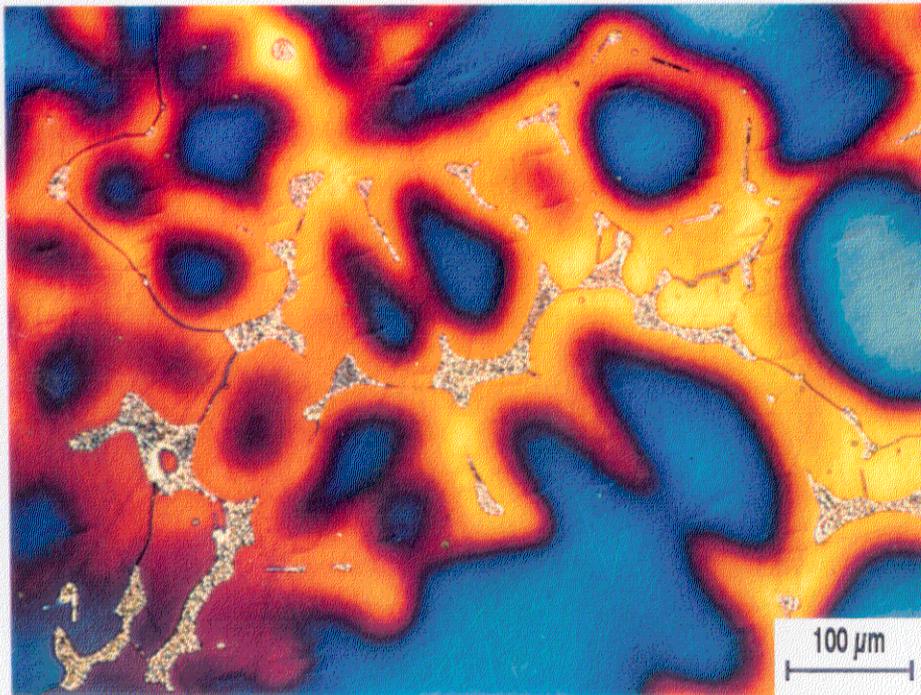


Figura 179: Microestructura del acero AISI 316L fundido tratado a 973 K durante 6 000 min..

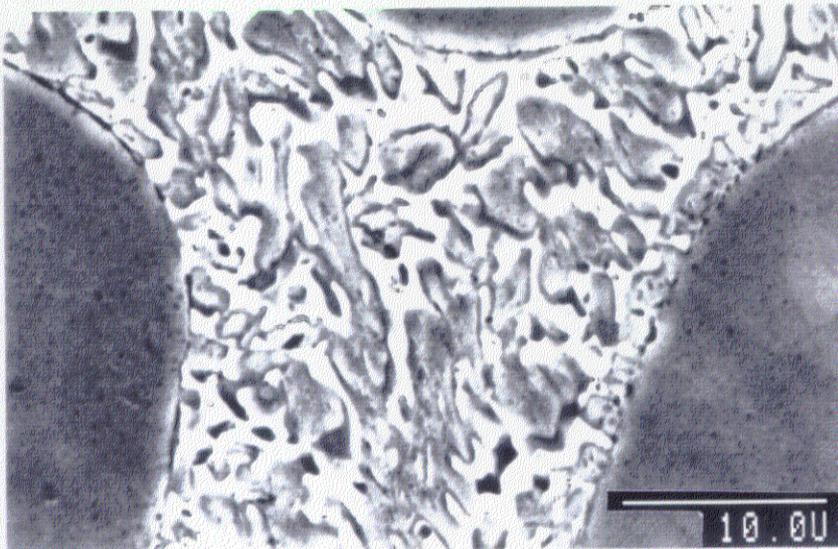


Figura 180: Microestructura del acero AISI 316L fundido tratado a 973 K durante 6 000 min, sometido al ensayo Huey durante 2 h..

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

El mal comportamiento respecto a la corrosión de los aceros inoxidables preparados por vía pulvimetalúrgica al ser sometidos a un electrólito agresivo, se debe fundamentalmente a la presencia de poros, como a quedado demostrado en este trabajo de investigación. El material en estado de solubilización, presenta elevadas  $V_{corr}$ , mayores a la  $V_{sen}$  que en los ensayos de corrosión intergranular sirve como referencia, sin embargo el material solubilizado, mostrado en las figuras 136 a 139, presenta límites de grano limpios de precipitados lo que debería suponer una buena resistencia al ataque intergranular. Sin embargo sucede todo lo contrario. Parece por tanto razonable pensar que el mecanismo de ataque en estos materiales es singular y distinto al clásico para materiales de colada.

A pesar de que las altas  $V_{corr}$  obtenidas se producen por el efecto de resquicio provocado por la porosidad inherente a estos materiales, como se discutirá mas adelante se observó (figuras 162 a 165), que la  $V_{corr}$  aumenta al aumentar el tiempo de tratamiento térmico para concentraciones de ácido bajas, como se mostró en el apartado correspondiente a la influencia del tratamiento térmico en el comportamiento de estos materiales. Este aumento en la  $V_{corr}$  es típico en los aceros inoxidables austeníticos clásicos, como se ha venido demostrando en apartados anteriores y se asocia a la presencia de precipitados de carburos de Cr a lo largo de los límites de grano, precipitados generados durante el tratamiento térmico, como se muestra en las figuras 181 y 182.

Para tratar de explicar la influencia de la microestructura, y concretamente, de la porosidad en los procesos de corrosión de los materiales pulvimetalúrgicos se presenta en el siguiente apartado una propuesta de mecanismo de corrosión en los medios ensayados.

**ABRIR 4.2. ESTUDIO DEL... (continuación)**

