

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**EVALUACIÓN DE LA MODIFICACIÓN DE
ELEMENTOS (Mo, Mn, Ti) EN EL COMPORTAMIENTO
FRENTE A LA CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES
AUSTENÍTICOS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ana Emilse Coy Echevarria

Bajo la dirección de los doctores:

Maria Concepción Merino Casals y Ángel Pardo Gutiérrez del Cid

Madrid, 2006

- **ISBN: 978-84-669-2968-4**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES
E INGENIERÍA METALÚRGICA



EVALUACIÓN DE LA MODIFICACIÓN DE ELEMENTOS ALEANTES
(Mo, Mn, Ti) EN EL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA
CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

TESIS DOCTORAL

DIRECTORES:

Dra. MARÍA CONCEPCIÓN MERINO CASALS
Dr. ÁNGEL PARDO GUTIÉRREZ DEL CID

ANA EMILSE COY ECHEVERRIA

MADRID, 2006

*A la memoria de mi padre y
a mi madre*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. D. Ángel Pardo, “ El Jefe” , con él he aprendido que aunque las cosas no corran prisa y sean para el próximo año, si las tienes para hoy, mucho mejor..... “ Cuanto antes lo tengas, antes te lo quitas” claro, siempre vas a tener que hacer,... eso es bueno y además se logra ser eficiente. Por posponer la reunión de todos los miércoles casi tres meses, sólo para que me dedicara de lleno a terminar la tesis...que detallazo Jefe!, por los... “ Coffee time Dña. Emilse” ... a mi media mañana, e indudablemente tengo que agradecerle, por su paciencia, esmerada dedicación y empeño por sacarnos adelante.

A Concha, por establecer el equilibrio con el carácter del jefe, por estar siempre dispuesta a escuchar y a aclarar todas las dudas que se nos presentan. “ Porque las cosas no sólo hay que saberlas hacer, sino también encontrar el por qué suceden, para eso estamos los científicos” , esa fue para mí, su frase célebre. Por dejarme su ordenador, su memoria USB, por la gorra para ir a la Panera, por el regalo de navidad y el moñito del corte inglés.

A los dos, por sus sabios consejos, su extraordinaria calidad científica y humana, y su constante seguimiento durante el desarrollo de esta tesis; fue para mí un orgullo tenerlos como directores, muchas gracias!.

Al Dr. Mayor D. Fernando Viejo Abrante, por enseñarme a manejar la cortadora, el SEM, el FEG, a recubrir con oro y con grafito, eres un artista para pescar. Gracias por compartir conmigo tus sabios conocimientos en interpretación de diagramas de electrones, y por ser mi tutor personal, sé que para ti fue todo un placer. Lo mejor sin duda, fueron los cafés, copas y cañas que motivaban las tardes de algún que otro viernes o sábado, y por el fabuloso desayuno en café roma. “ No todo es trabajo, también hay que descansar” . De no ser por lo apretado de mi agenda, habríamos compartido más que la transmisión, el fútbol, el padel, la fórmula 1, aunque gane Alonso, y porque no, alguna clase de esquí en el jardín de tu casa.

A mi condiscípulo Raúl (Bebeeeé!), por la complicidad a la hora de buscar nuevos métodos de trabajo para que las cosas fueran más rápidas y sencillas de hacer, por mantenerme informada de todos los avatares del departamento y sus alrededores tras mis cortos periodos vacacionales; por las patatas fritas de la comida, las cucharas y cucharillas, por recibir su ayuda siempre, aunque no se la pidiera mi cara de agobio le inspiraba cierto sentido de compañerismo; por luchar con la burocracia y dejarme el manual de instrucciones a seguir, no veas lo problemas que me has ahorrado. A ti te debo no sólo una, sino miles.

A Mónica, las CPT' s salieron de maravilla, gracias por compartir tus conocimientos, por tus consejos, ayuda y demás. Te echamos de menos, me gustaría que estuvieras aquí y poder responderte a tu pregunta.. “ ¿y como llevas la tesis?” .. Hoy por fin te diría que a puntito.

A Abdul, por compartir conmigo el gusto por el café, de no ser por ti la cafetera de la oficina no hubiera salido del armario, lo digo literalmente. Por los caramelos y los recuerdos de Marruecos; no le hagas caso a Fernando y cómprate la memoria de 512, ya verás que le vas a sacar provecho.

A Toni, por invitarme a descubrir la tarta de queso con chocolate blanco y el frampuchino, sentados en un mullido sillón del Starbuds Palace de Madrid, contemplando la fuente de Neptuno; por los arequipes, los chocolates que compartías con nosotros en el laboratorio y por vivir a mi lado los dos minutos más angustiantes de mi vida, subida en la montaña rusa (superman) del Warner Bros Park, algo me dice que va a ser difícil que me vuelvas a convencer. Por los detalles enviados directamente desde Venezuela, aun estando lejos no dejas de dar agradables sorpresas; Muñú Muñú te echa mucho de menos.

A Alfonso por su promesa de traerme un moreno de Estocolmo...aún lo estoy esperando. A David, por su saludo de BUENOS DIAS!!! dan ganas de comenzar la jornada con tanta energía Sr. Marqués y por las refrescantes coca colas de la nevera. A Marta, no dejes que la preparación de las muestras te deprima; ahí, te dejo de regalo el taquito de madera para que le saques provecho, espero que lo cuides, es un tesoro, no veas lo funcional que es. A Juan, por su compañía los viernes en la tarde, y no te preocupes por lo que tengas que hacer el sábado que ya te lo hago yo, espero que tu recuperación sea rápida porque como la resonancia te la hagan por la seguridad social, ya puedes esperar sentado.

A Gonzalo, admiro tu capacidad de concentración para estudiar en la oficina y además para enterarte de todo lo que allí acontece, TE ADMIRO! seguro que tienes 9 sentidos; fue un placer haberte conocido. A Ramonchis, Pachín, Susana, Juan ángel, Loli y Mariló.

A los de la primera puerta:

A D. Biiiiicho!! más querido del departamento el señor secretario D. Miguel Pilo, por ser tan buena persona, fiel compañero, su espíritu solidario brilla con luz propia y por ir siempre súper mega fashiiion!!. Miguelito, lo del ácido no fue culpa mía, como afirma alguno, ¿verdad Fernando?. Espero, que la organización de viaje de fin de semana Granada sea todo un éxito, ya te ayudaré cuando lea la tesis.

A Gerardo, por su eficiencia y los contactos con DISMADEL y demás, para que trajeran los x^n bidones de sulfúrico utilizados en la investigación, por los artículos de EL PAÍS y por promocionar al departamento, con tanta entrega y dedicación..sólo tú tienes esas capacidades.

A Isabel por felicitarme por haber leído la tesis cuando aún no había terminado ni siquiera la parte experimental, no olvido lo geranios que me regalaste para la primavera del 2003, aguantaron como nunca, incluso durante el gélido invierno, pero al final los bichos acabaron con ellos.

A los de arriba, The second floor:

Al Dr. Antonio Ballester por la dedicatoria del libro, que bonito detalle.

A Felisa, por el correo electrónico que me enviaste, fue clave a la hora de tomar la decisión de venir a hacer el doctorado, no te lo había dicho antes pero creo que este es un buen momento. A Marisa por compartir conmigo la sala de investigación de la biblioteca, allí se trabaja muy bien ¿verdad? nadie nos molesta. A las dos por prestarme la impresora láser para imprimir la tesis.

A Jesusito Tiger, no se como lo vas a hacer en verano, pero no puedes dormirte jugando al golf, así que menos trabajo y más descanso. Por enseñarme que el secreto de la paella está en poner primero el aceite, luego la cebolla y dejarla reposar 10 minutos después de hacerla, que ricas te quedaban las barbacoas!!

A Pedrito “ mi rey” mi libro gordo de Petete. Gracias por tu amistad y por los recuerdos que me traes de los lugares a donde vas, Luis Silva de los mejores, espero que siga en pie tu propuesta... a Barinas desde Cúcuta.

A Segundo, o Segus, un compañero y amigo sin igual, tu gracia y simpatía te hacen único, las barbacoas no serán lo mismo sin ti, ¿quien se comerá la sandía? Gracias por heredarme tu mega “ taper” si lo lleno algún día creo que alcanzará para tres o cuatro..pedazo bicho!!.

A Elena, seguro que algún día cumpliré su ilusión de hacerla tiiita, pero no por el momento.... no he conocido nadie en la vida, que se interese más por los demás, serás una excelente madre, por el momento eres excelente amiga....eso sí, deja de fruncir el ceño, y que no se enteren en el aeropuerto que trabajas en el CIEMAT, que la próxima vez no te dejen pasar.

A Jaime, Elcy, Ester, Chema, a Yasmina y otra vez a Elena, gracias por el cuadernillo de la UCM, me hizo mucha ilusión y me lo voy a llevar de recuerdo.

A los de abajo:

A Antonio “ Califa” , los cafés contigo son muy divertidos, gracias por la invitación a Córdoba, tú también serás bienvenido a Colombia, así que animate, allí te lo pasarías muy bien, eso te lo garantizo. A Juan Antonio, se ha notado mucho tu ausencia, desde que no eres secretario ya no se te ven los pelos por la oficina, por lo menos espero que estés mejor de salud; a los dos gracias por la pulidora, sé que les di muchos dolores de cabeza, pero no saben el tiempo y el trabajo que me ahorraron.

A Ester por enseñarme a comer pipas con una sola mano. Otra pérdida, desde que te hiciste doctora ya no nos visitas y te echamos mucho de menos, acuérdame de devolvarte todo lo que me has prestado.

A Jorge Chamón, por fumarte un cigarrito antes de empezar el trabajo, que dichosas épocas en la que se podía, ¿verdad?. Creo que tu experiencia con las exquisiteces serbias no fue muy buena, pero sigues siendo el mejor, para unos

pequeño saltamontes, para otros camaleón, para mi Jorgito el campeón!! eres un crack de la vida.

A los del lado:

A Pachito por tus aportes científicos, me han servido de mucho. Por ser un trabajador nato, sólo un día te gané en llegar a la facultad -aclaro-ese día tu no viniste. Los demás sólo consigo llegar igual que tu, a las siete menos diez.

A Sofía, Laura, Juan, Saúl, Eugene, por las terapias de grupo los miércoles en la tarde, se deberían implantar en toda la universidad.

Al personal de la universidad, en especial:

A Joaquín por compartir conmigo el gusto por la fotografía, algún día te haré caso e iré a contemplar el atardecer otoñal en el Templo de Debot. A Pilar, por aceptar cambiar en mi historial académico los datos de identificación cada dos por tres, el DNI por el pasaporte y viceversa, no se como mantuviste la calma.

A los del Centro de Microscopía:

A Adrián, nunca había visto a alguien mover con tanta habilidad miles de botones al mismo tiempo, gracias por tu ayuda con el TEM y por el nitrógeno líquido. A Luis Puebla, Julia, Eugenio, Juan Luis, Alfonso, Ana y acompañante.

Al Dr. D. Sebastián Feliú, del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, por su ayuda con la espectroscopía de impedancia electroquímica.

A mi familia putativa:

A Luis por las innumerables botellas de vino con denominación de origen, Rioja, Rivera del Duero y demás, por el jamón de pata negra, por las entradas en primera fila para las corridas de rejonos en la monumental de las ventas y por las galletitas saladas de carrefour; tu siempre muy atento con tus detalles. A Manuel por los frutos secos, por el poncho que me regalaste que hizo de los días frescos de la temporada otoño-invierno los más cálidos y coloridos del año. A David por su prestarme tu ordenador los fines de semana, no te preocupes que lo del teléfono no fue culpa nuestra. A Sarita, de no ser por ti me hubiera perdido el concierto de Shakira; gracias por prestarme tu identidad para ir a la piscina del conjunto sin tener que pagar; por las fiestas de Barajas y por el concierto de flamenco...no vale quedarse dormida, que fueron 20 euros lo que valió la entrada. A Víctor, por subir a la abuela los sábados y no hacerme bajar hasta el portal, a Javi por su ofrecimiento de hospedaje en París, seguro que lo aprovecharemos.

A Mary y Paloma a quienes expreso mi más infinita gratitud por hacer que mi estancia en Madrid no sólo fuera llevadera, sino muy especial, a tal punto de no sentir los rigores de la distancia y de la ausencia familiar. Por los veranos en la playa, las clases de pesca y de snorkel, por los supermercados Gutiérrez Iglesia, los detalles de Jávea, Benidorm, Marbella, Roma, Paris, etc.

A la abuela- “ mi abu” -, por tus garbanzos. Tu cariño y comprensión hicieron que los tres y piquito años de convivencia fueran maravillosos.

A los extranjis.

A Magda por recibirme en el aeropuerto un uno de enero después de la noche vieja, llevarme hasta su casa en Getafe y cederme su cama para descansar, creo que le hice demasiado caso cuando me dijo que no era necesario que la llamará con tanta frecuencia.....lo he llevado a rajatabla.

A Cris, por su buena disposición para enviarme las frases célebres y por su nueva ley de Murphy... "cuando tengas las frases listas, te dirán que ya no son necesarias"···El vino, el cine, la buena música y los demás placeres de la vida están hechos para ti, gracias por compartirlos conmigo.

A Carlitos, Diana, Ana T, Pili y la Peque.

A los demás:

Al pakistaní por venderme las tarjetas Orbitel de 6 euros a 5 aunque tuviera que ir hasta Usera. A José Luis (114 de la EMT) por madrugar todos los días, pasar a la misma hora 6:07 y parar en una zona no permitida, ya no podía correr más hasta llegar a la parada, a esas horas aún estoy dormida.

A las entidades colaboradoras:

A Acerinox S.A, por el suministro de las muestras.

| | | |
|---------|--|-------------|
| Línea 1 | 10mat.x 7ensayos x 2muestras/ensayo + 30 imprev.+ 10 caracterización | 180 |
| Línea 2 | 9mat. x 3ensayos x 2muestras/ensayo + 9 imprev. + 9 caracterización | 72 |
| Línea 3 | 8cajas x 8 paquetes/caja x 30 muestras/paquete | <u>1920</u> |
| | Total | 2172 |

A los bomberos por precintar el laboratorio de bioquímica, ellos saben que les estoy muy agradecida.

A Solidarios para el desarrollo, y su programa de vivienda compartida y en especial a Maria Ángeles, porque sin ellos mi estadía en Madrid hubiera sido imposible, hablando en términos económicos.

A televisión española e informe semanal, canal 6 y canal 7, telemadrid y citytv por descubrir mis dotes artísticas y mi mejor perfil, si no consigo trabajo, aceptaré sus propuestas.

A Gallardón por las bicicletas.

y a las personas más especiales e importantes para mí:

A mi madre, hermanas/os, sobrinas/os y a Álvaro, porque su cariño, apoyo y dedicación hicieron posible la realización de este sueño.

A todos, muchas gracias!!

RESUMEN

Dentro del mercado mundial del acero inoxidable, los grados austeníticos representan el 80% del consumo gracias a sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, combinadas con su fácil fabricación y soldabilidad. A pesar de sus características, existe una continua y creciente preocupación por parte de los productores y diseñadores metalúrgicos por desarrollar nuevas aleaciones, con sustanciales mejoras en su comportamiento, que tengan propiedades adecuadas para una determinada aplicación y con bajos costes de fabricación, que les permita suplir las necesidades cada vez más exigentes del mercado y mantenerse competitivos en el ámbito mundial.

Los nuevos diseños parten de los aceros convencionales a los cuales se les modifica la composición química teniendo en cuenta la influencia individual de cada elemento, así como los posibles efectos sinérgicos que puedan producirse. La variación en la composición y sus repercusiones en la microestructura, en la formación de inclusiones, de fases secundarias, y en las características protectoras de la película pasiva, clave fundamental de la alta resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables, hace necesario la evaluación de las prestaciones del producto final en el comportamiento frente a la corrosión en los medios potenciales de operación.

El principal objetivo de este trabajo de investigación consiste en evaluar la influencia que tiene la modificación de la concentración de Mo, Mn, Ti, en los aceros inoxidables austeníticos de nuevo diseño, en su comportamiento frente a la corrosión en los medios donde habitualmente pueden presentar problemas, como H_2SO_4 diluido y H_3PO_4 , agua de mar simulada en 3.5% de NaCl y en condiciones de procesamiento o de trabajo en la que pueden estar expuestos a elevadas temperaturas durante largos periodos de tiempo.

La memoria de esta investigación se divide en tres partes: En la línea 1, se estudia el efecto conjunto de adiciones de Mo y Mn y su influencia en la resistencia tanto a la corrosión generalizada como localizada por picadura; en la línea 2 se evalúa la influencia del Mn en la resistencia a la corrosión por picadura; para evaluar el efecto de este elemento, se limitan los niveles de S por debajo del límite de solubilidad del acero con el fin de evitar la formación de sulfuros de manganeso, principal causante de la corrosión por picadura de los aceros inoxidable austeníticos, y en la línea 3 se estudia la influencia del contenido en Ti y C en la resistencia a la corrosión intergranular de un AISI 316Ti y un AISI 321.

Los resultados obtenidos han permitido establecer los mecanismos posibles de actuación de los elementos aleantes tanto en relación con los cambios microestructurales, como del comportamiento de la capa pasiva.

- En el caso del Mo, su efecto positivo se asocia a la estabilización de la película pasiva y/o a la formación de molibdatos y óxidos de molibdeno.
- Los resultados confirman que el Mn ejerce cierto efecto negativo en la resistencia a la corrosión por picadura, que no está asociado a la formación de sulfuros.
- El Ti por su parte, influye positivamente en la resistencia a la corrosión intergranular, sin embargo, el efecto de disminuir el contenido en C es más significativo. Se ha demostrado la influencia notable que el contenido en Mo y N tienen en la resistencia a la corrosión intergranular.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1. <u>INTRODUCCIÓN</u> | 1 |
| 1.1 LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS | 3 |
| 1.1.1 INTRODUCCIÓN | 3 |
| 1.1.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES | 4 |
| 1.1.3 PASIVIDAD DE ACEROS INOXIDABLES | 10 |
| 1.1.3.1 Bipolaridad de la película pasiva | 11 |
| 1.2 CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS | 15 |
| 1.2.1 PROCESOS DE CORROSIÓN GENERALIZADA | 15 |
| 1.2.1.1 Corrosión generalizada en medios ácidos inorgánicos | 16 |
| a) <i>Ácido fosfórico</i> | 18 |
| b) <i>Ácido sulfúrico</i> | 20 |
| 1.2.2 PROCESOS DE CORROSIÓN LOCALIZADA | 22 |
| 1.2.2.1 Corrosión por picadura | 22 |
| a) <i>Mecanismo de la corrosión por picadura</i> | 22 |
| b) <i>Variables que afectan a la corrosión por picadura</i> | 28 |
| 1.2.2.2 Corrosión intergranular | 30 |
| a) <i>Mecanismo de la corrosión intergranular</i> | 31 |
| b) <i>Variables que afectan el grado de sensibilización</i> | 33 |
| 1.3 MOLIBDENO, MANGANESO, TITANIO Y NITRÓGENO COMO ELEMENTOS DE ALEACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS | 43 |
| 1.3.1 MOLIBDENO | 43 |
| 1.3.2 MANGANESO | 48 |
| 1.3.3 TITANIO | 51 |
| 1.3.4 NITRÓGENO | 53 |

| | |
|--|----|
| 2. OBJETIVOS | 55 |
| 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 63 |
| 3.1 MATERIALES OBJETO DE ESTUDIO | 65 |
| 3.1.1. MODIFICACIÓN DE MOLIBDENO-MANGANESO..... | 66 |
| 3.1.1.1 Caracterización química y microestructural | 66 |
| 3.1.1.2 Tratamiento inicial de las muestras | 67 |
| 3.1.2. MODIFICACIÓN DE MANGANESO..... | 68 |
| 3.1.2.1 Caracterización química y microestructural | 68 |
| 3.1.2.2 Tratamiento inicial de las muestras | 70 |
| 3.1.3. MODIFICACIÓN DE TITANIO | 70 |
| 3.1.3.1 Caracterización química y microestructural | 70 |
| 3.1.3.2 Tratamientos térmicos de sensibilización | 73 |
| 3.1.3.3 Tratamiento inicial de las muestras | 73 |
| 3.2 ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN | 74 |
| 3.2.1 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN GENERALIZADA EN MEDIOS ÁCIDOS | 74 |
| 3.2.1.1 Ensayos gravimétricos | 75 |
| 3.2.1.2 Ensayos electroquímicos | 77 |
| a) <i>Ensayos electroquímicos potenciodinámicos</i> | 77 |
| b) <i>Ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica</i> | 80 |
| 3.2.1.3 Estudio y caracterización de los productos de corrosión..... | 83 |
| 3.2.2 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN LOCALIZADA EN MEDIOS CLORURADOS..... | 83 |
| 3.2.2.1 Corrosión por picadura en cloruro sódico..... | 84 |
| a) <i>Ensayos potenciodinámicos de polarización cíclica</i> | 84 |
| b) <i>Ensayos potencioestáticos</i> | 86 |
| 3.2.2.2 Corrosión por picadura en cloruro férrico..... | 87 |
| 3.2.3 EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIZACIÓN A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR | 88 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.2.3.1 | Ensayos de reactivación potenciodinámica electroquímica de barrido doble | 89 |
| 3.2.3.2 | Estudio microestructural..... | 92 |
| 4. | <u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u> | 93 |
| 4.1 | EVALUACIÓN DE LA MODIFICACIÓN DE MOLIBDENO-MANGANESO | 95 |
| 4.1.1 | RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS ÁCIDOS INORGÁNICOS | 95 |
| 4.1.1.1 | Comportamiento en ácido fosfórico..... | 95 |
| | a) <i>Estudio cinético del proceso de corrosión</i> | 95 |
| | b) <i>Estudio metalográfico de la morfología de ataque</i> | 99 |
| 4.1.1.2 | Comportamiento en ácido sulfúrico | 101 |
| | a) <i>Estudio cinético del proceso de corrosión</i> | 101 |
| | b) <i>Estudio metalográfico de la morfología de ataque</i> | 111 |
| | c) <i>Estudio electroquímico</i> | 116 |
| | ➤ Polarización anódica | 116 |
| | ➤ Espectroscopía de impedancia electroquímica..... | 120 |
| 4.1.1.3 | Conclusiones parciales | 130 |
| 4.1.2 | RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS | 133 |
| 4.1.2.1 | Corrosión por picadura en cloruro sódico..... | 133 |
| | a) <i>Ensayos potenciodinámicos de polarización cíclica</i> | 133 |
| | b) <i>Ensayos potencioestáticos</i> | 136 |
| | c) <i>Estudio metalográfico de la morfología de ataque</i> | 138 |
| 4.1.2.2 | Corrosión por picadura en cloruro férrico | 140 |
| 4.1.2.3 | Conclusiones parciales..... | 147 |
| 4.2 | EVALUACIÓN DE LA MODIFICACIÓN DE MANGANESO | 149 |
| 4.2.1 | RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS | 149 |
| 4.2.1.1 | Corrosión por picadura en cloruro sódico..... | 149 |
| | a) <i>Ensayos potenciodinámicos de polarización cíclica</i> | 149 |

| | |
|---|-----|
| b) <i>Ensayos potencioestáticos</i> | 152 |
| c) <i>Estudio metalográfico de la morfología de ataque</i> | 154 |
| 4.2.1.2 Corrosión por picadura en cloruro férrico | 156 |
| 4.2.1.3 Conclusiones parciales..... | 160 |
| 4.3 EVALUACIÓN DE LA MODIFICACIÓN DE TITANIO | 162 |
| 4.3.1 EVALUACIÓN DEL GRADO DE SENSIBILIZACIÓN MEDIANTE EL ENSAYO ELECTROQUÍMICO DE REACTIVACIÓN POTENCIODINÁMICA DE BARRIDO DOBLE (DL-EPR)..... | 163 |
| 4.3.1.1 Aceros inoxidables AISI 316Ti..... | 163 |
| 4.3.1.2 Aceros inoxidables AISI 321..... | 168 |
| 4.3.1.3 Diagramas Temperatura-Tiempo-Sensibilización TTS..... | 172 |
| 4.3.2 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL | 175 |
| 4.3.2.1 Morfología de ataque..... | 175 |
| a) <i>Aceros inoxidables AISI 316Ti</i> | 175 |
| b) <i>Aceros inoxidables AISI 321</i> | 179 |
| 4.3.2.2 Caracterización de los precipitados..... | 182 |
| a) <i>Aceros inoxidables AISI 316Ti</i> | 182 |
| b) <i>Aceros inoxidables AISI 321</i> | 190 |
| 4.3.3 CONCLUSIONES PARCIALES..... | 196 |
| 5. CONCLUSIONES | 199 |
| 5.1 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL CONTENIDO EN Mo Y Mn EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN GENERALIZADA Y POR PICADURA | 201 |
| 5.2 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL CONTENIDO EN Mn EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADURA | 202 |
| 5.3 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL CONTENIDO EN Ti EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR | 202 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA | 205 |



Í. Introducción

“Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto, y pensar en lo que nadie más ha pensado.”

Albert Szent-Györgi



1.1 LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

1.1.1 INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables austeníticos han ocupado, sin duda alguna, un lugar preponderante no sólo dentro de los materiales de interés tecnológico desarrollados en el siglo XX, sino también como un material que ha influido decididamente sobre la vida cotidiana actual.

Su nacimiento se debe a Strauss y Maurer quienes indicaron las propiedades de resistencia a la herrumbre y a los ácidos de los aceros que contenían cromo y níquel y patentaron lo que sería el primer acero inoxidable austenítico industrial: la aleación 18%Cr-8%Ni, desde entonces muy utilizada en numerosas aplicaciones tecnológicas ^[1]. En 1922, ya se empieza a aprovechar el efecto favorable del Mo y el Cu sobre la resistencia a la corrosión localizada y en 1928, se descubría que, reduciendo el contenido de C en el acero inoxidable era posible disminuir significativamente la susceptibilidad a la corrosión intergranular en estos materiales. Apenas dos años más tarde, aparecerían los primeros aceros inoxidables estabilizados con Ti, V y Nb ^[2].

Dentro de los aceros inoxidables, los grados austeníticos son los más comunes y los más ampliamente utilizados. A pesar del indudable avance experimentado por los aceros inoxidables ferríticos, en materia de ductilidad y tenacidad, los austeníticos del tipo Fe-Cr-Ni representan todavía el 80% del mercado mundial del acero inoxidable. Esto, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, combinadas con su fácil fabricación y soldabilidad ^[1,3]. En la industria química y petroquímica, así como en obras arquitectónicas ofrecen elevada resistencia a la corrosión, excelentes propiedades mecánicas y un bajo coste de mantenimiento. En las industrias de alimentación, bebidas y farmacéutica, proporcionan óptimas condiciones de higiene y duración a largo plazo. Se utilizan extensivamente en el



almacenamiento de gases licuados, en utensilios para cocina, instrumental quirúrgico, en el transporte y el tratamiento de aguas residuales ^[3].

Si bien las primeras aplicaciones de los aceros inoxidable estuvieron vinculadas a su característica más típica, su resistencia a la corrosión, actualmente no sólo interesa conseguir aceros inoxidable con propiedades adecuadas para una determinada aplicación, sino además, conseguir dichas propiedades al menor coste posible. Hoy, se cuenta con un gran número de tipos y grados, en diversas presentaciones y con una gran variedad de acabados, dimensiones, tratamientos, etc.

1.1.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES

Los aceros inoxidable austeníticos se denominan así por tener una microestructura monofásica formada por granos equiaxiales de austenita, (fase γ). La inherente plasticidad de la estructura cúbica centrada en las caras (CCC) de la fase γ da a estos aceros elevada ductilidad, excelente resistencia al impacto incluso a temperaturas criogénicas y buena resistencia a elevadas temperaturas ^[4].

Estos aceros son no magnéticos, y como cualquier material metálico monofásico, se endurecen por trabajo en frío y no por tratamiento térmico; poseen excelente resistencia a la corrosión, buena soldabilidad, óptimo factor higiene-limpieza y son 100% reciclables.

Los elementos de aleación característicos son el cromo (16-26% en masa) y el níquel (6-22% en masa), principal elemento estabilizador de la austenita. El cromo es el elemento que más influye en la resistencia a la corrosión de estos materiales, ya que su adición en porcentajes superiores al 12% en masa confiere a los aceros el carácter de "inoxidabilidad" por ser el principal responsable de la formación de películas de óxido pasivas. Por otra

parte, al tratarse de un elemento alfégeno, restringe el campo de la fase austenítica y estabiliza la ferrítica. En la Figura 1 se muestra el diagrama de equilibrio Fe-Cr el cual pone de manifiesto que la adición de cromo, en concentraciones superiores al 13%, y en ausencia de otros elementos aleantes, permite la obtención de un acero inoxidable monofásico ferrítico. Cuando el contenido de Cr está entre 11.5 y 13% coexisten las dos fases, ferrita y austenita, bajo la forma de una estructura bifásica $\alpha + \gamma$.

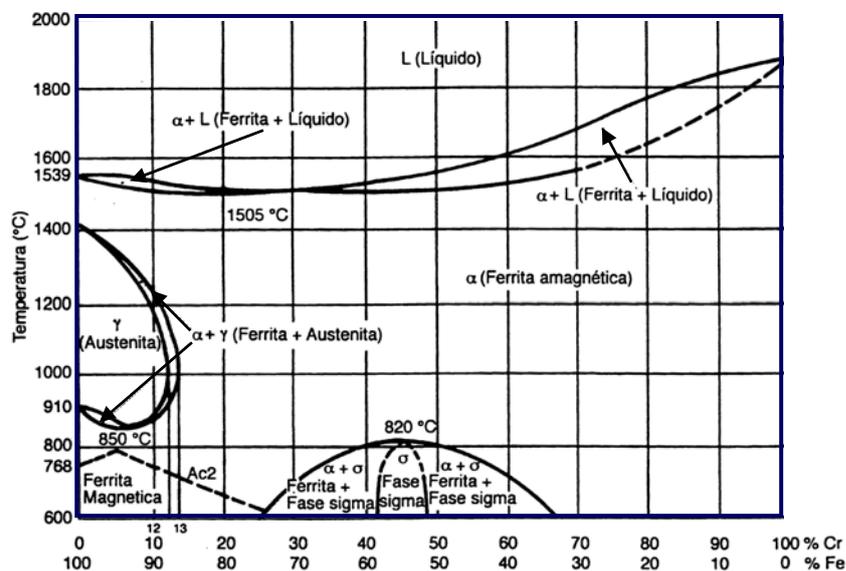


Figura 1. Diagrama Fe-Cr en % en masa.

El níquel, elemento gammágeno, contrarresta el efecto del Cr, ampliando el campo de existencia de la fase austenítica, como se observa en la Figura 2. En consecuencia, la adición de ciertos porcentajes de Ni permite un mayor contenido de Cr en el acero, al neutralizar el efecto alfégeno de este elemento, y hace posible que las aleaciones Fe-Cr-Ni, en presencia de aleantes gammágenos como C, N, Cu, Mn, presenten una estructura austenítica incluso a temperatura ambiente [5].

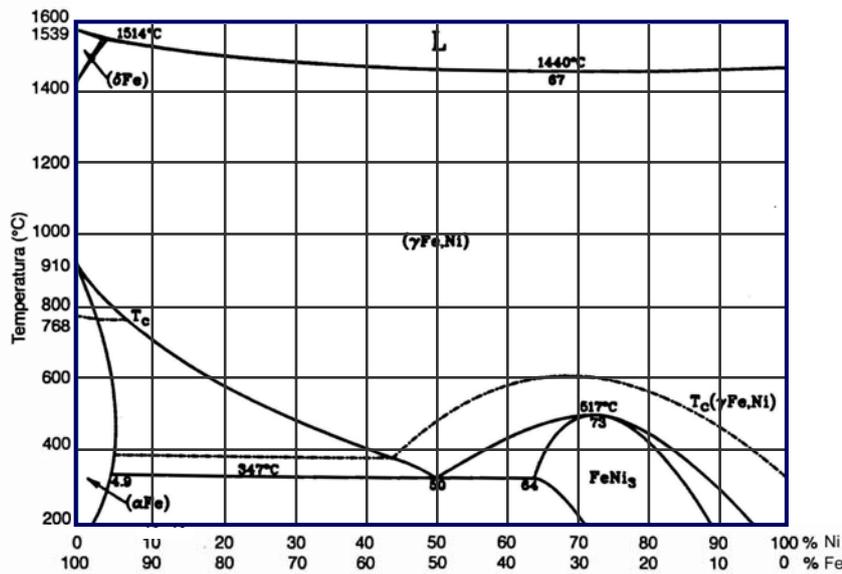


Figura 2. Diagrama Fe-Ni en % en masa.

Los elementos de aleación minoritarios pueden modificar la microestructura del acero, afectando su adición a la estabilidad de las fases mencionadas anteriormente. Este comportamiento fue estudiado hace más de medio siglo por autores como Newell y Fleischmann ^[6] (1938), Thielemann ^[7] (1940), Campbell y Thomas ^[8] (1946), Henry y colaboradores ^[9], y Binder ^[10] (1949), quienes asignaron coeficientes aplicables a las concentraciones de los elementos de aleación promotores de fases en la solidificación. Sin embargo, se considera que el primer y más completo estudio de los efectos de las adiciones combinadas de los elementos de aleación sobre las estructuras de solidificación (en soldaduras) de los aceros inoxidable es debido a Schaeffler ^[11]. Su estudio emplea los conceptos originales de cromo equivalente y níquel equivalente, de manera que cada elemento de aleación se agrupa o bien junto al Cr (como alfégeno) o bien con el Ni (gammágeno), asignándosele un coeficiente multiplicador que valora la potencia alfégena o gammágena de cada elemento. Así, gracias al diagrama que lleva su nombre (Figura 3) y partir de la composición química del acero [(Cr, Mo, Si, Nb) α , (Ni, C, Mn) γ] se puede predecir la estructura de solidificación.

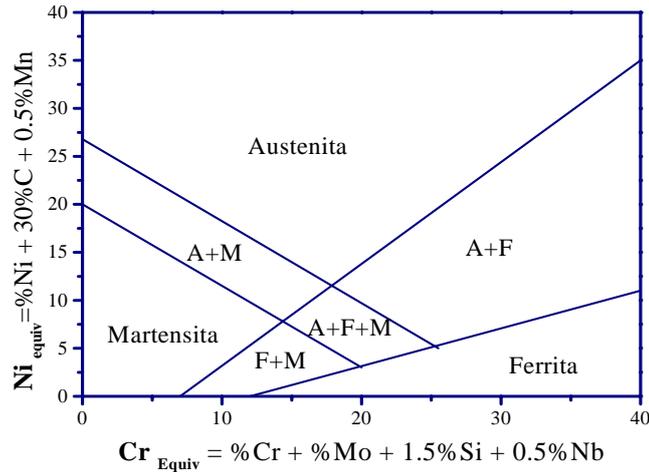


Figura 3. Diagrama de Schaeffler.

Aunque resultaba indudable la utilidad del diagrama de Schaeffler para predecir la estructura de los materiales solidificados en los procesos de soldadura, las situaciones prácticas eran más bien complejas, de modo que a veces, aunque conocida la composición química del material a soldar, la del material fundido y solidificado no era exactamente la misma, debido a fenómenos de interacción del material fundido con el ambiente. Por un lado, el baño líquido solubilizaba nitrógeno, incrementando los niveles ya presentes en la composición original (nitrógeno que no fue tenido en cuenta por Schaeffler en sus estudios). Por otro, la oxidación de elementos reactivos como silicio, manganeso y cromo, aunque no masiva, introducía un factor de error a considerar. Así pues, DeLong y colaboradores ^[12] consideraron el efecto del nitrógeno en los equilibrios de fases en los aceros inoxidable austeníticos soldados, deduciéndose el porcentaje de ferrita delta de solidificación en función también de los correspondientes equivalentes en cromo y níquel.

El diagrama de constitución de DeLong (Figura 4) está plenamente vigente, a pesar del más de medio siglo transcurrido, en la medida en que considera los efectos de los principales elementos de aleación de los aceros inoxidable austeníticos de masiva aplicación, típicamente los basados en los clásicos 18Cr8Ni (AISI 304 y derivados) y 17Cr11Ni2Mo (AISI 316 y derivados). Sin embargo, a lo largo de los años, una serie de autores ^[13,14,15] han ido estudiando los efectos de elementos no considerados por Schaeffler y DeLong.

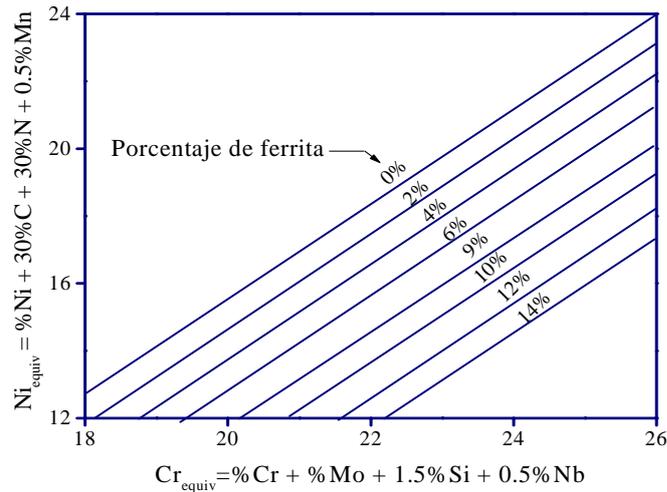


Figura 4. Diagrama de De Long.

Por tanto, puesto que la microestructura de estos materiales se encuentra especialmente influenciada por los elementos aleantes que contienen, su composición se equilibra con el fin de que a la temperatura ordinaria, bien sea en estado estable o metaestable, no se altere la microestructura de granos de austenita y los porcentajes de ferrita delta se mantengan dentro de unos niveles tales que permitan procesos de fabricación óptimos, ya que la presencia de bajos porcentajes de ferrita δ evitan la formación de aquellas grietas que se producirían en una matriz totalmente austenítica durante los procesos de solidificación y colada continua, mientras que porcentajes elevados de dicha fase dificultan los procesos de laminación en caliente al disminuir la ductilidad del acero a altas temperaturas ^[16].

Los aceros inoxidables austeníticos constituyen la familia con mayor número de aleaciones disponibles, integrada por las series AISI 200 (Aleaciones cromo-manganeso-nitrógeno) y AISI 300 (Aleaciones cromo-níquel).

Dentro de grupo de la serie AISI 300 los más representativos son el AISI 304, también denominado 18-8 (18Cr-8Ni), siendo el más común de los fabricados en la actualidad, y el AISI 316 que se diferencia del anterior, por la adición de Mo (~ 2% en masa), lo que le proporciona una elevada resistencia a la corrosión localizada en ambientes clorurados.

Cuando estos aceros se someten durante el servicio o procesamiento a elevadas temperaturas (400–850°C) durante largos periodos de tiempo, son susceptibles a la precipitación de carburos de cromo en sus límites de grano, ocasionando la sensibilización del material frente a la corrosión intergranular.

La consideración de este fenómeno condujo al desarrollo de nuevos aceros inoxidables austeníticos con el fin de impedir su sensibilización. Fue así como nacieron los aceros inoxidables extra bajo carbono, AISI 304L, AISI 316L, y AISI 317L. ($C < 0.03\%$), y los aceros inoxidables estabilizados AISI 321 y AISI 347, a los cuales se les adiciona Ti y Nb, elementos estabilizadores del C. El acero inoxidable 316 Ti es una versión estabilizada, no estandarizada del AISI 316.

Así, mediante la modificación de la composición química del acero y gracias al uso de determinados elementos aleantes, se ha dado origen a una gran variedad de aceros inoxidables austeníticos con excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión para usos específicos (Figura 5).

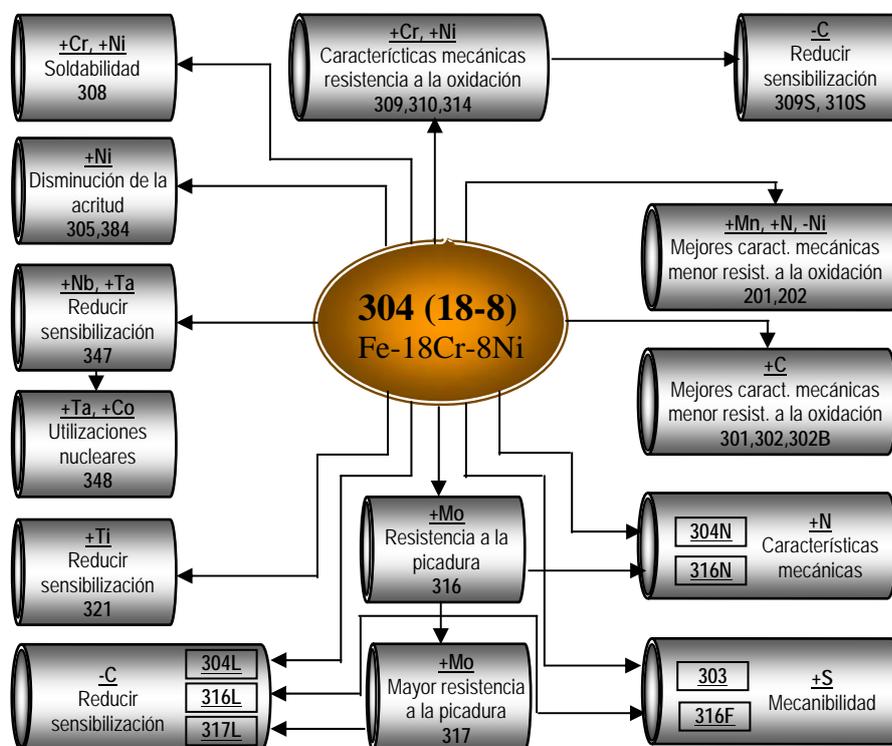


Figura 5. Familia de aceros inoxidables austeníticos evolucionados a partir del AISI 304, para la obtención de determinadas propiedades.



1.1.3 PASIVIDAD DE ACEROS INOXIDABLES

La propiedad más importante de los aceros inoxidable, y la razón de su existencia y uso extendido, es su resistencia a la corrosión; propiedad debida a la presencia de una película adherente, invisible, densa y estable, con un espesor que varia entre 2-3 nm ^[17] denominada “*capa pasiva*” que aísla al acero del medio agresivo.

Su composición ha sido estudiada durante varias décadas. Así, en los años 40 Fontana ^[18], Mahla y Nielsen ^[19], usando técnicas de difracción de electrones, encontraron que la capa pasiva estaba constituida por Cr₂O₃ y Cr(OH)₃. Años más tarde y con el desarrollo de técnicas modernas de análisis de superficies, varios investigadores ^[20-22] encontraron que, al exponer en soluciones acuosas ácidas a un acero inoxidable austenítico, la película pasiva formada, consistía de una capa interna de óxidos de cromo (III) y hierro (III), compuesta mayoritariamente por Cr₂O₃, y una capa externa de hidróxidos.

La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable está controlada por la naturaleza de su película pasiva y las propiedades de ésta dependen de la composición de la aleación, el medio corrosivo, el tratamiento superficial y la temperatura ^[23]. Sin duda alguna, el elemento esencial para la formación y estabilización de la capa pasiva es el Cr. Para que se forme esta película protectora, es necesario adiciones superiores al 12%. En la Figura 6 se observa que la presencia de 12% de Cr en el acero expuesto a la atmósfera reduce de manera significativa la velocidad de corrosión.

Otra característica que la hace especial, es que si la película se rompe por agentes químicos o mecánicos es capaz de regenerarse espontáneamente siempre y cuando existan condiciones suficientemente oxidantes. El mantenimiento de la pasividad consume especies oxidantes en la superficie del material y, por tanto, requiere un continuo aporte del agente oxidante. Puesto que los aceros inoxidable muestran una fuerte tendencia a pasivarse, el

contenido de oxígeno del aire, así como la mayoría de las soluciones acuosas aireadas, es suficiente para la creación y mantenimiento de la pasivación.

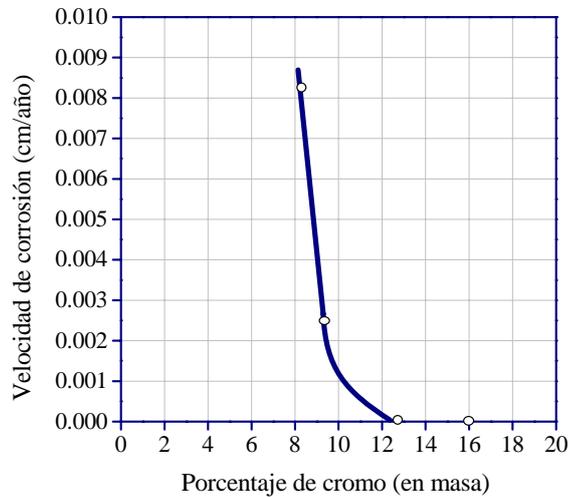


Figura 6. Influencia del contenido en cromo en la velocidad de corrosión de aleaciones Fe-Cr en contacto con la atmósfera.

Por otro lado, la estabilidad de la capa pasiva es susceptible de ser modificada por el pH del medio en el que se encuentra el material, de manera que un aumento en la concentración de H^+ puede desestabilizar la película pasiva ^[24]. Su estabilidad también depende de sus propiedades electrónicas; los aceros inoxidable tienen propiedades semiconductoras y dependiendo de algunos factores tales como la temperatura y el potencial electroquímico aplicado al medio corrosivo, la semiconductividad de la película puede ser de tipo “n” o “p” ^[25]. Bianchi encontró que las películas tipo “n” presentan una mayor susceptibilidad a la nucleación por picaduras que las de tipo “p” ^[26,27].

1.1.3.1 Bipolaridad de la película pasiva

La disolución del metal depende de la migración de los iones metálicos a través de la película pasiva o la capa porosa del precipitado sobre la superficie del metal. Si esta película es de carácter bipolar, la migración anódica puede o no verse dificultada dependiendo de la selectividad iónica de la película precursora ^[28].

El mecanismo bipolar es aplicable a la pasivación del grupo de aleaciones del hierro, entre ellos los aceros inoxidable, en los cuales la película pasiva es extremadamente delgada. En la Figura 7 se muestra el modelo planteado por Clayton ^[29-31] para el caso de los aceros inoxidable austeníticos, al encontrar películas de estas características en aceros de la serie 300, específicamente sobre las aleaciones Fe19Cr9Ni y Fe19Cr9Ni2.5Mo.

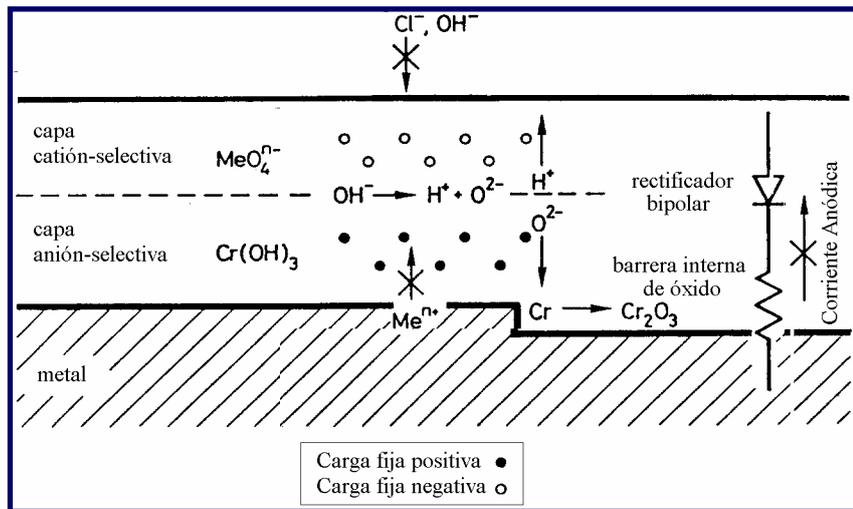


Figura 7. Modelo bipolar esquemático de la película pasiva sobre aceros inoxidable.

El modelo supone que la superficie del metal que se corroe está frecuentemente cubierta por una película porosa, compuesta por óxidos metálicos hidratados o sales metálicas insolubles. Es conocido que estos precipitados aceleran o retardan la corrosión debido a que pueden o no permitir el paso de iones, bien sean aniones o cationes, produciendo la disolución metálica o incrementando la agresividad del electrolito dentro de un espacio confinado ^[32,33].

A partir de la “Teoría de la Membrana” se tiene que la propiedad ion-selectiva de la película de óxido está determinada por el signo y la concentración de los iones adsorbidos preferencialmente en los microporos de la membrana. Así, una membrana será anión-selectiva si las cargas adsorbidas

son positivas y será catión-selectiva si la carga adsorbida es negativa ^[33]. Esto se puede observar en la Figura 8.

Si se tiene una película anión-selectiva en una solución acuosa con cloruros, la corrosión anódica se produce bajo la película pasiva. En el poro, la solución ocluida se puede enriquecer tanto en iones metálicos como en cloruros que por hidrólisis del catión produce la disminución del pH. Además, se puede producir la entrada de H_2O a través de la película por flujo electro-osmótico proporcionando la suficiente agua para hidratar continuamente a los cationes metálicos. En la capa de difusión anión-selectiva, que se enriquece también en Cl^- , se puede eventualmente formar cloruro metálico, que puede ser soluble o insoluble. Si es soluble la corrosión sigue progresando, mientras que si es insoluble se puede producir lo que se llama pasivación inducida por película salina ^[34]. La acidificación de la solución ocluida y la continua inyección de H_2O , favorecen que la corrosión localizada ocurra bajo los precipitados de corrosión tipo anión-selectivos ^[33,34].

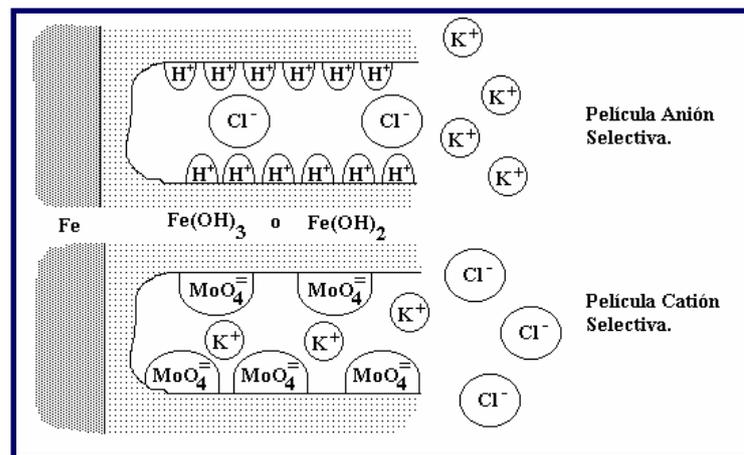


Figura 8. Película ion selectiva determinada por el signo y concentración de grupos funcionales o iones adsorbidos en los microporos.

Si la película es catión-selectiva se evita que los cloruros pasen a través de la película hacia la solución ocluida, permitiendo la salida de los protones H^+ ,



mientras que el agua no fluye hacia el interior por flujo electro-osmótico sino por difusión, lo cual es mucho más difícil. Esto trae como consecuencia que la corrosión bajo un precipitado catión-selectivo se retarde, en oposición a lo que ocurriría en el caso de un precipitado anión-selectivo ^[33,34].

El modelo de bipolaridad propone fundamentalmente dos tipos de películas bipolares.

La película tipo I consiste de una subcapa externa anión-selectiva originalmente presente y una subcapa interna catión-selectiva creada por la acumulación de carga negativa. Esta bipolaridad, acelera la formación de una película densa de cloruro, conduciendo a una pasivación inducida por cloruros, si es insoluble, o al modo de disolución anódica si no lo es ^[34]. Este tipo de películas, en el caso de los metales y aleaciones ferrosas, favorecerá la corrosión de la aleación.

La película bipolar tipo II está formada por una subcapa externa catión-selectiva y una interna anión-selectiva, creada por la acumulación de cationes metálicos que proporcionan la carga fija positiva. Esta película bipolar acelera la formación de un óxido deshidratado, contribuyendo a la pasivación de los ánodos. Así, la transformación de una película salina a una de óxido sobre el metal o aleación tiene lugar en películas salinas catión-selectivas tales como fosfatos y sulfatos, pero no en películas anión-selectivas, como los cloruros ^[34].

La importancia del modelo planteado por Clayton para la película pasiva de los aceros inoxidable radica en la adsorción de aniones en la superficie externa, lo que otorga propiedades catión-selectivas. Entre los aniones que se adsorben se han encontrado: sulfatos (SO_4^{2-}), fosfatos (PO_4^{2-}), boratos $\text{B}(\text{OH})_4^-$, cromatos (CrO_4^{2-}), molibdatos (MoO_4^{2-}) y volframatos (WO_4^{2-}) ^[32].



1.2 **CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS**

La característica de “inoxidabilidad” no hace a los aceros inmunes a la corrosión y al deterioro, ya que son susceptibles de presentar varias formas de ataque corrosivo que, en líneas generales, pueden clasificarse en dos grupos:

- Corrosión generalizada o uniforme.
- Corrosión localizada.

La corrosión generalizada se caracteriza por un adelgazamiento uniforme del material sin mostrar ataque localizado apreciable. Es el tipo de corrosión más benigno, ya que permite hacer predicciones sobre la vida útil de una instalación. La temperatura tiene una influencia notable de tal forma que, usualmente, la velocidad de corrosión se duplica con cada 10°C de aumento en la temperatura ^[35].

La corrosión localizada en cambio no permite hacer predicciones. El ataque se localiza en zonas específicas y se propaga con gran rapidez, presentando altas velocidades de penetración, por lo que se considera más peligrosa que la de tipo generalizado.

En la práctica, los diversos tipos de corrosión se pueden dar juntos, presentándose en sus diferentes formas en una misma instalación. Pero debido a su naturaleza intrínseca y evolución siempre han sido considerados y estudiados como dos tópicos distintos.

1.2.1 **PROCESOS DE CORROSIÓN GENERALIZADA**

Este tipo de ataque ocurre cuando la totalidad o una gran parte de la capa pasiva del acero inoxidable es destruida, quedando expuesto al ataque del medio, que se extiende de forma homogénea sobre toda la superficie metálica,



generando un adelgazamiento uniforme, el cual se traduce en una pérdida de peso medible. A modo orientativo, la resistencia a la corrosión generalizada es considerada aceptable cuando la velocidad de corrosión del material, expresada como pérdida de espesor, es menor de 0.1 mm/año ^[35,36].

De entre todos los tipos de corrosión es el menos peligroso puesto que, suponiendo que se haya practicado una selección oportuna del material para resistir al ambiente en que deberá operar, puede calcularse con suficiente aproximación su duración, o si se desea, la magnitud de pérdida de peso o la reducción de su espesor debido a los fenómenos corrosivos, para un intervalo de tiempo dado. De hecho, existe una relación directa entre pérdida de material, reducción de espesor y magnitud o gravedad del fenómeno, siendo considerado el tiempo de exposición al medio agresivo uno de los parámetros más importantes. Así, resulta relativamente fácil estimar, con alta fiabilidad, la vida útil de los materiales metálicos expuestos a este ataque durante largo periodo de tiempo, una vez conocida la evolución del fenómeno en las primeras etapas ^[24,37].

1.2.1.1 Corrosión generalizada en medios ácidos inorgánicos

En procesos industriales que implican la presencia de ácidos suelen emplearse aceros inoxidables, aunque cada tipo de acero presenta sus limitaciones. Normalmente, la resistencia a la corrosión generalizada representa el factor limitante, al ser con frecuencia el proceso de corrosión dominante, aunque no el único posible en este tipo de ambientes ^[38,39].

En los procesos de corrosión generalizada de aceros inoxidables en medios ácidos, la temperatura y concentración del ácido son las variables más importantes, resultando útil la utilización de los denominados “Diagramas de Isocorrosión”. Estos diagramas representan en el eje de abscisas la



concentración del agente corrosivo y en el eje de ordenadas la temperatura del medio. Los puntos de las curvas representadas corresponden a aquellas combinaciones de temperatura y concentración que producen una velocidad de corrosión uniforme determinada. Estas curvas deben usarse como guía solamente, considerando que se obtienen bajo condiciones ideales, no idénticas a las de operación.

Generalmente, los aceros inoxidable muestran buena resistencia en ácidos oxidantes, como el ácido nítrico, pero no son siempre capaces de mantener su pasividad en ácidos no oxidantes, mostrando en ese medio un comportamiento activo. Los ácidos clorhídrico y fluorhídrico son medios en los cuales el empleo de la mayoría de los aceros inoxidable se limita a relativamente bajas concentraciones y temperaturas. Por otro lado, la corrosión de aceros inoxidable también es posible en medios fuertemente oxidantes, como ácido nítrico y crómico concentrados. Bajo estas condiciones la capa pasiva no es estable y es oxidada a especies más solubles, dando lugar a un tipo de corrosión generalizada denominada “corrosión transpasiva” [24].

En cuanto a la influencia de la adición de elementos aleantes, se ha observado que la resistencia a la corrosión generalizada suele aumentar al incrementar el contenido en cromo, dado el importante papel de este elemento al aportar pasividad al acero. El níquel ejerce un efecto positivo debido fundamentalmente a que reduce la velocidad de corrosión de aceros despasivados. El molibdeno aumenta la pasividad, por lo que elevados contenidos en Mo son favorables en la mayoría de los medios. Sin embargo, en ambientes fuertemente oxidantes los aceros con molibdeno son menos resistentes. El cobre ejerce un efecto positivo en presencia de ácidos débilmente oxidantes como el ácido sulfúrico diluido [40].

La presencia de impurezas puede influir drásticamente en el grado de corrosividad de las soluciones ácidas. Así, la presencia de agentes reductores como H_2S o SO_2 incrementan la agresividad del medio con respecto a la



corrosión generalizada. Por el contrario, la adición de oxidantes tales como el ácido nítrico, iones Fe^{3+} y Cu^{2+} y oxígeno disuelto pueden ampliar el rango de utilidad del acero en contacto con el medio agresivo. Otras sustancias que no son oxidantes ni reductoras pueden afectar también a la corrosividad de las soluciones ácidas. Las más importantes son haluros, como cloruros y fluoruros, cuya presencia incrementa la agresividad de ácidos orgánicos e inorgánicos ^[40].

a. Ácido fosfórico

El ácido fosfórico es un producto esencial en el proceso de fabricación de fosfatos (fertilizantes), etileno, filamentos de incandescencia, gomas y textiles, y como sustituto del ácido cítrico y tartárico en la producción de refrescos.

Desde el punto de vista de la corrosión, se trata de un ácido reductor y no resulta extremadamente agresivo, aunque la presencia de impurezas en el ácido o en la superficie del metal puede aumentar notablemente su corrosividad.

Generalmente, los aceros inoxidable en soluciones de ácido fosfórico exhiben comportamiento activo-pasivo. La Figura 9 muestra el diagrama de isocorrosión para varios aceros inoxidable en contacto con ácido fosfórico. A muy bajas o muy altas concentraciones de ácido estos materiales presentan bajas velocidades de corrosión, pudiéndose utilizar en todo el rango de concentraciones hasta temperaturas de 65°C. A la temperatura de ebullición su uso resulta posible para concentraciones de ácido inferiores al 40% ^[41].

La presencia de oxidantes tales como NO_3^- , Fe^{3+} y Cu^{2+} aumentan a menudo el comportamiento pasivo. En particular, la adición de nitratos o sales de Cu (II) en la disolución disminuye considerablemente la velocidad de corrosión de los aceros inoxidable en este medio debido al efecto de los iones

NO_3^- y Cu^{2+} en la pasividad del material al dificultar la disolución anódica en el estado activo^[42,43].

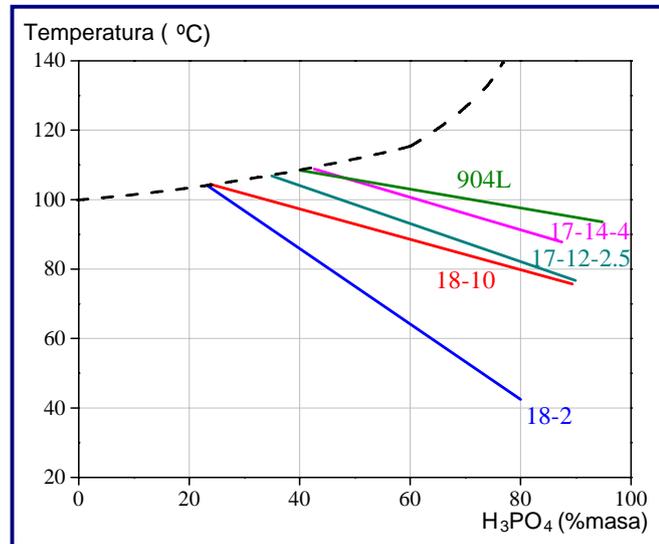


Figura 9. Diagrama de isocorrosión del ácido fosfórico (velocidad de corrosión de 0,1 mm/año). La línea discontinua corresponde al punto de ebullición.

Por el contrario, pequeños cambios del tipo de impurezas existentes en el ácido o en la superficie del metal bastan para que el comportamiento de éste sea pésimo, como ocurre en aplicaciones comerciales con ambientes húmedos de ácido fosfórico, donde la presencia de cloruros, fluoruros y ácido sulfúrico^[44] acelera el fenómeno de corrosión, particularmente por la intervención de procesos de ataque por picadura. En el caso de soluciones contaminadas con iones sulfuro, estudios realizados revelan la necesidad de adicionar altos niveles de Cr, Mo y Cu a la aleación con objeto de incrementar su resistencia a la corrosión^[45,46]. Realmente, la adición de Mo a los aceros 18-8 o el empleo de aceros austeníticos más aleados (por ejemplo, con contenidos en Mo y Cu cercanos al 3% en masa), permiten resolver casi todos los problemas provocados en la fabricación y utilización del ácido fosfórico^[37], resultando especialmente satisfactorios cuando las temperaturas superan los 100°C y no existen velocidades relativas demasiado elevadas de los fluidos transportados que puedan originar fenómenos de corrosión-erosión. Así, en las instalaciones industriales para la producción de ácido fosfórico, el acero inoxidable AISI 304 únicamente suele emplearse en componentes tales como colectores y



pulverizadores de las suspensiones en los filtros, resistiendo el contacto con ácido puro, frío, en concentraciones no superiores al 85%, mientras que su uso está desaconsejado en presencia de ácido contaminado. En ausencia de cloruros, o en baja concentración de ellos, el acero inoxidable AISI 316 puede emplearse en la fabricación de válvulas, ejes de agitadores, bombas, filtros y piezas sometidas a lavados ^[24].

b) Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es considerado uno de los ácidos más importantes por ser un reactivo básico para numerosas industrias (química, fertilizantes, petróleo, textil, explosivos, pinturas,..) y un subproducto de diversos procesos industriales ^[47].

El comportamiento de los aceros inoxidables en soluciones de H_2SO_4 presenta bastantes problemas. Se trata de un medio complejo, ya que en concentraciones por debajo del 85% a temperatura ambiente y del 65% a temperatura más elevada (66°C) se comporta como ácido reductor, mientras que por encima de estos niveles posee un carácter oxidante ^[48]. Además, la presencia de pequeñas cantidades de sustancias oxidantes o reductoras, trazas de sales metálicas o sustancias orgánicas en el seno de la solución pueden modificar este carácter y convertir los aceros en activos o pasivos ^[37]. Así, la aireación y la adición de oxidantes tales como los ácidos nítrico o crómico resulta efectiva en la reducción de la velocidad de corrosión. A su vez, cationes fácilmente reducibles como Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sn^{4+} y Ce^{4+} son agentes oxidantes que pueden llegar a inhibir el ataque del inoxidable, desplazando el potencial de corrosión desde el estado activo hasta el pasivo ^[49]. Por el contrario, la presencia de impurezas reductoras y despasivantes, como los iones Cl^- , disminuyen drásticamente la resistencia a la corrosión. Por ello, cuando se habla de la resistencia de los aceros inoxidables en soluciones sulfúricas es preciso indicar la composición exacta del medio y las características de operación, ya que la corrosividad se modifica con la temperatura y

concentración del ácido, presencia de otros iones, contaminantes, efectos galvánicos, velocidad de flujo, sólidos en suspensión, entre otros.

La Figura 10 muestra el diagrama de isocorrosión para varios aceros en contacto con H_2SO_4 . En general, los aceros inoxidable austeníticos presentan una resistencia significativa a la acción del ácido sulfúrico muy diluido o muy concentrado a temperaturas ligeramente elevadas, mientras que concentraciones intermedias resultan más agresivas ^[49]. En particular, el acero AISI 304 resiste adecuadamente en concentraciones superiores al 93% a temperatura ambiente. La adición de pequeñas cantidades de Mo (entre el 1 y el 4%) mejora la resistencia del acero austenítico en contacto con ácido sulfúrico como consecuencia de la ampliación del campo de estabilidad de la capa pasiva como lo muestra la Figura 10, por lo que los aceros AISI 316 y 317 presentan un comportamiento aceptable en concentraciones superiores al 90% a temperatura ambiente. Al elevar la concentración por encima del 99% la degradación disminuye muy notablemente, permitiendo el uso de aceros inoxidable por encima de 100°C. En ácido diluido sólo son recomendables los grados 316 y 317, resultando más apropiados en soluciones aireadas. En soluciones desaireadas muestran escasa resistencia ^[49].

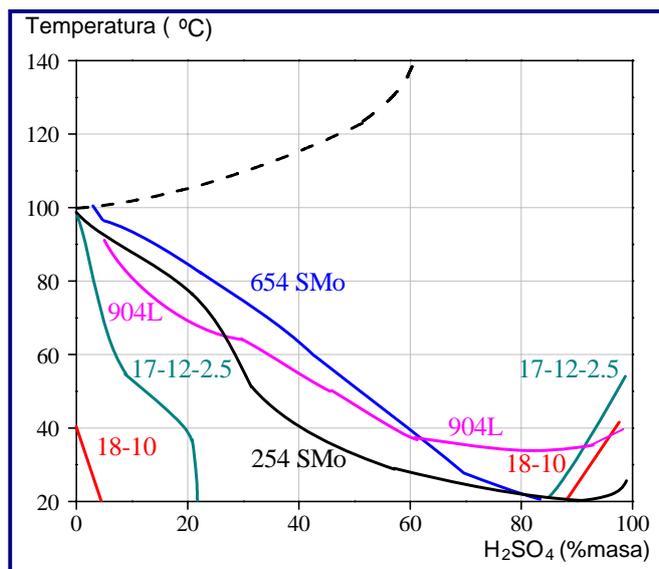


Figura 10. Diagrama de isocorrosión en ácido sulfúrico aireado (velocidad de corrosión de 0,1 mm/año). La línea discontinua corresponde al punto de ebullición.



1.2.2 PROCESOS DE CORROSIÓN LOCALIZADA

1.2.2.1 Corrosión por picadura

Este fenómeno suele producirse en materiales de elevada resistencia a la corrosión por su carácter pasivable, como son los aceros inoxidables y se inicia en puntos de la superficie en los que resulta más difícil conseguir una pasividad estable. En esta condición y en presencia de determinados iones agresivos fundamentalmente halogenuros (Cl^- , F^- , I^- , Br^-), se puede producir la ruptura localizada de la película pasiva permitiendo la disolución local del material.

El ataque se centra en un área muy reducida respecto a la superficie total expuesta (no suele superar más de 1 ó 2 mm^2 en cada picadura). La relación entre el área de la zona catódica (capa pasiva) y el área de la zona anódica (picadura) es muy alta, creando condiciones de flujo de corriente anódica de elevada densidad y aumentando las velocidades de disolución de la aleación en el interior de la picadura y la progresión de la perforación, fenómeno que no se hace visible en la superficie del acero. Por ello, la corrosión por picadura se considera una de las formas de corrosión más destructiva ya que en un caso extremo puede causar la perforación del material durante su uso ^[50], siendo causa habitual de fallo en servicio en la industria química ^[51].

a) Mecanismo de la corrosión por picadura

En cuanto al mecanismo del proceso, diversos modelos han sido propuestos con objeto de explicar el fenómeno de corrosión por picadura que tiene lugar en los aceros inoxidables ^[52,53], aunque la mayoría de los investigadores coinciden en señalar su desarrollo en dos etapas fundamentales, una de nucleación y otra de propagación y/o crecimiento.



La etapa de nucleación se inicia cuando se produce la ruptura local de la capa pasiva. Ambientes con iones agresivos, así como discontinuidades y defectos de la capa pueden provocar el inicio de la picadura. En especial, las picaduras que se producen en los aceros inoxidable austeníticos suelen localizarse preferentemente en puntos donde existe la presencia de inclusiones, mayoritariamente de tipo MnS ^[54-56].

Con relación al comportamiento en medios clorurados, son numerosos los estudios realizados sobre los procesos que contribuyen a la desestabilización de la capa pasiva por parte del anión Cl^- y que conducen al fenómeno de corrosión por picadura en el acero. Se han propuesto tres modelos de interacción (Figura 11) que justifican bajo diferentes hipótesis la acción del ión Cl^- en el inicio del ataque ^[57,58].

➤ *Mecanismo de penetración*

Los aniones Cl^- se incorporan en la red de óxido. Debido al alto campo eléctrico existente, los iones cloruro migran a través de la capa pasiva hacia la interfase metal-óxido donde se produce la disolución agresiva (Figura 11a) ^[59,60]. Un modelo propuesto para explicar la rotura de la capa pasiva es el “Modelo de Defecto Puntual” (MDP) desarrollado por Macdonald y colaboradores ^[61], que describe el crecimiento de la película pasiva mediante el movimiento de defectos puntuales en un campo electrostático. Basados en este modelo y para explicar la iniciación de picaduras, asumen que la adsorción e incorporación de iones agresivos en la superficie exterior de la película de óxido se produce por la formación de vacantes aniónicas, mientras que la migración de cationes o de sus vacantes origina el debilitamiento de los enlaces de la capa protectora.

➤ *Mecanismo de adsorción*

La adsorción de aniones de cloruro agresivos en la superficie del acero incrementa la transferencia de cationes metálicos desde la película

de óxido al electrolito, dando como resultado un adelgazamiento de la película pasiva que conduce a la disolución local de la misma (Figura 11b). Este proceso se ve favorecido por la presencia de lugares energéticamente preferentes como inclusiones, líneas de desbaste y otros defectos superficiales.

➤ *Mecanismo de ruptura*

La ruptura mecánica se produce por la acumulación de esfuerzos inducidos químicamente, que se generan por factores, tales como la tensión interfacial, la relación de volúmenes entre óxido y metal, la hidratación parcial o deshidratación del óxido, etc. Una vez rota la película, el electrolito agresivo accede directamente a la superficie desnuda del metal (Figura 11c)^[62].

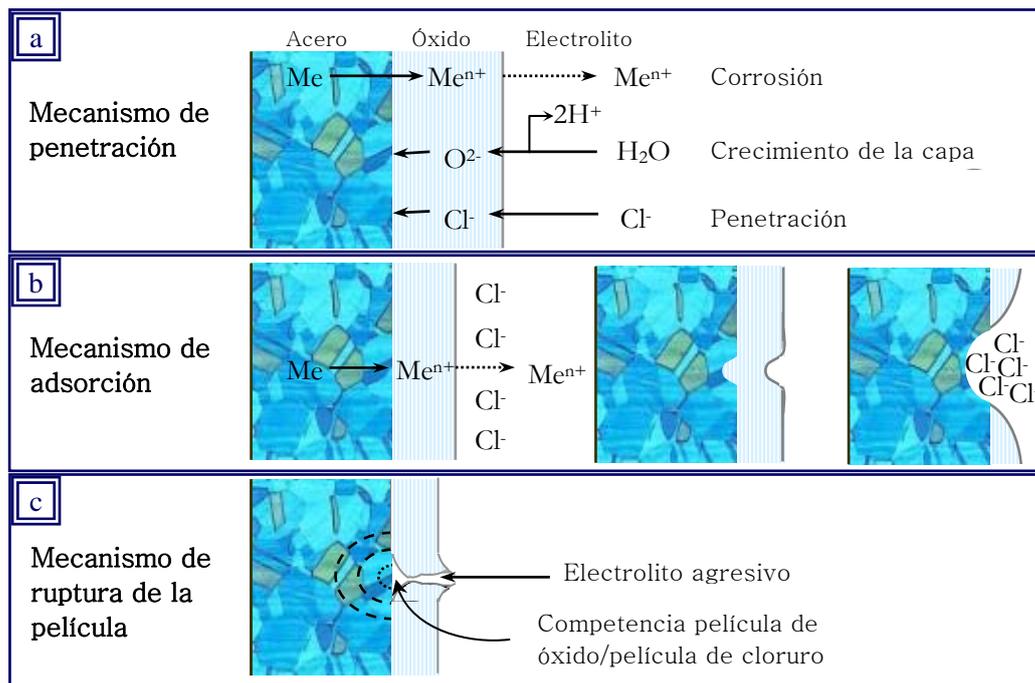


Figura 11. Esquema de los mecanismos clásicos de destrucción de la capa pasiva.

No obstante, debido al pequeño espesor de la película pasiva y a la posible presencia de defectos estructurales, no resulta demasiado sencillo distinguir los iones adsorbidos en la superficie de los incorporados en la capa

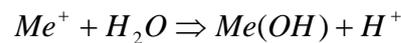
de pasivación, como diferencian los modelos descritos. Por otra parte, el análisis del contenido en iones Cl^- de la capa pasiva conlleva cierta dificultad por ser bastante bajo, siendo mayoritariamente determinado un rango de valores entre 1 y 5% [63].

Una vez iniciada la picadura, en el interior de la cavidad se dan condiciones electroquímicas distintas a las correspondientes en la superficie libre del material, que facilitan el progreso del ataque hacia el interior de la misma, convirtiendo el proceso en autocatalítico.

Los cationes metálicos, procedentes de la reacción anódica de corrosión:



se incorporan al electrolito en el interior de la picadura y se hidrolizan fácilmente a través de sucesivas reacciones de tipo:



Esta circunstancia provoca la reducción local de pH en el interior de la cavidad, lo que sitúa al metal en la región de corrosión de su diagrama de Pourbaix (Figura 12), permitiendo la disolución del metal. Así, mientras que la reacción catódica que se produce dentro de la picadura corresponde a la reducción de protones (1), en la zona exterior es la reducción de oxígeno (2).

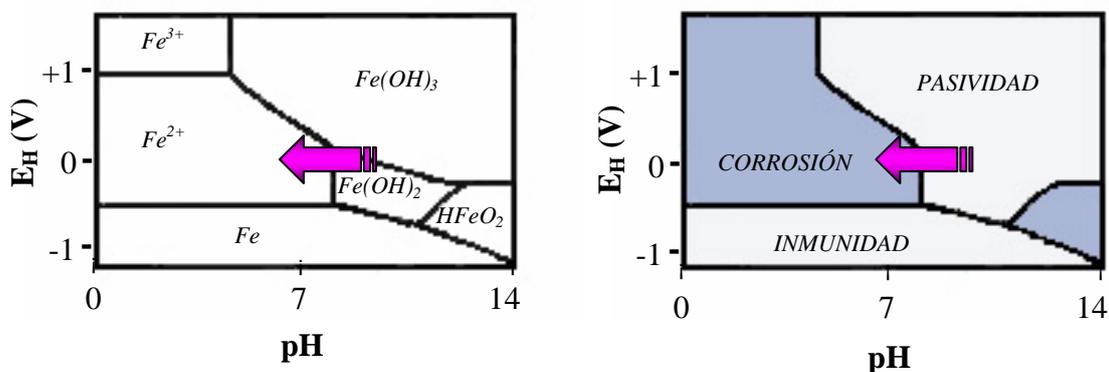


Figura 12. Diagrama de Pourbaix para el hierro mostrando el tránsito de la zona de pasivación a la de corrosión por acidificación local en el interior de la picadura.

La Figura 13 muestra esquemáticamente el proceso de corrosión por picadura que tiene lugar en el acero. Como se puede observar, la región cática se localiza en la parte externa de la picadura, al existir mayor disponibilidad de oxígeno, mientras que la anódica se sitúa en su interior. A partir de los aniones OH^- formados y de los cationes Fe^{2+} originados dentro de la cavidad por la reacción anódica de corrosión se forma una capa porosa de productos sólidos de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que cubre y aísla el interior de la picadura, donde se está produciendo la hidrólisis del catión Fe^{2+} . Ante el aumento de la concentración de protones, los iones cloruro migran desde el exterior y se concentran en el interior con objeto de mantener la electroneutralidad. El proceso de acidificación y concentración en Cl^- que tiene lugar dentro de la picadura, impide su repasivación y facilita su crecimiento hacia el interior del acero. Para que la picadura se mantenga activa se requiere que el material opere a un potencial superior a un cierto valor crítico, denominado potencial de picadura (E_{pic}), que depende de factores como la composición química del acero, el anión agresivo y su concentración, el pH, la temperatura y la geometría de la superficie. Por debajo de E_{pic} la picadura perdería su actividad ^[24].

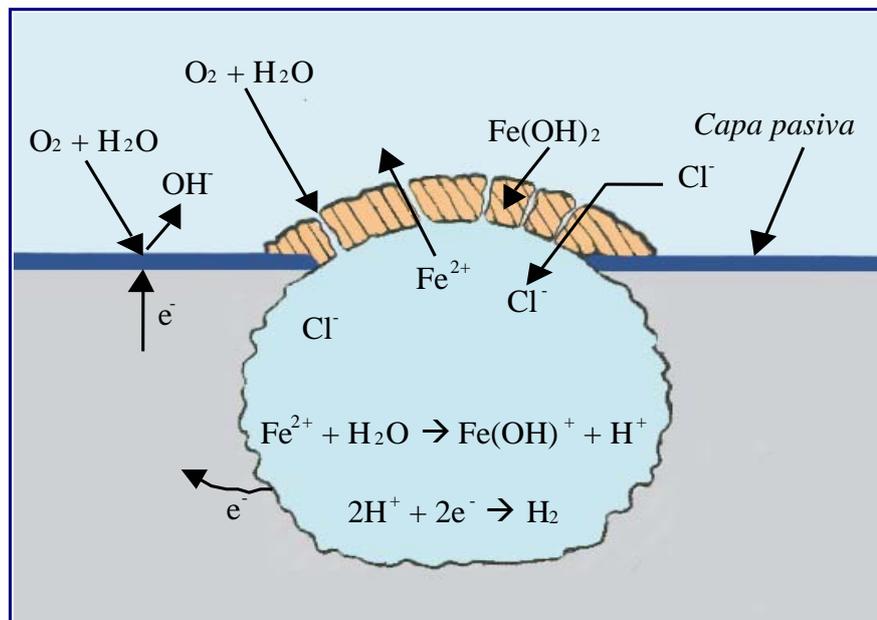


Figura 13. Representación esquemática del proceso de corrosión por picadura del acero.

Algunos autores [64-69] defienden que el crecimiento de las picaduras formadas en aceros inoxidables en contacto con soluciones que contienen cloruros tiene lugar en dos estados consecutivos, de carácter metaestable y estable. Por debajo del potencial de picadura, la picadura nuclea y comienza su crecimiento, de forma que la corriente aumenta por encima de la corriente pasiva. Tras un corto periodo de tiempo la picadura metaestable puede repasivarse y la corriente disminuye rápidamente a los niveles de la corriente pasiva original. Las inestabilidades debidas a las picaduras metaestables tienen el perfil característico de un incremento lento de la corriente con una aguda disminución de la misma (Figura 14). Cuando la repasivación espontánea no es posible las picaduras se convierten en estables y pueden crecer de forma autocatalítica, con un crecimiento controlado por la despolarización de las áreas catódicas [70].

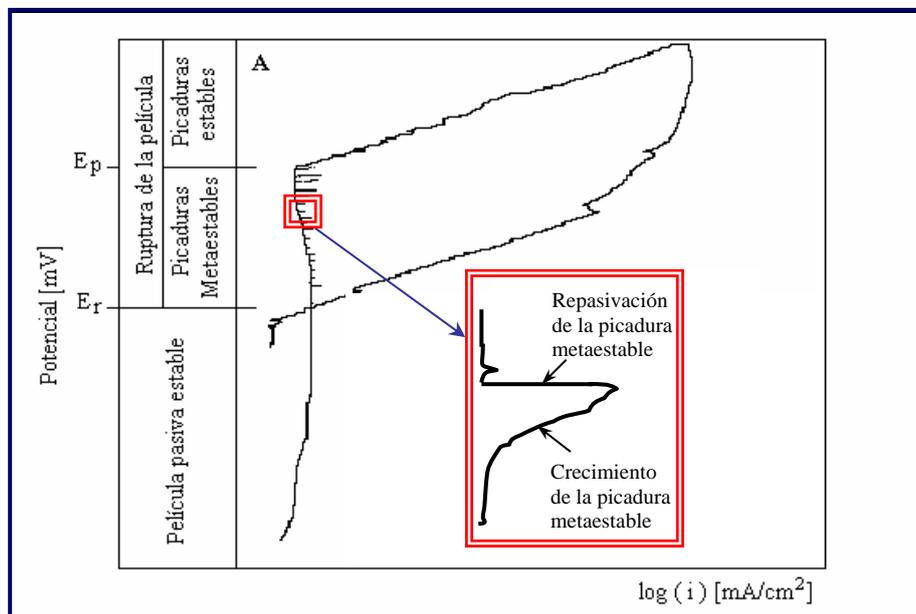


Figura 14. Representación esquemática de una curva de polarización de un acero inoxidable en una solución con cloruros y variaciones que sufre la corriente en estado de metaestabilidad.

**b) Variables que afectan a la corrosión por picadura****➤ Composición química**

Siendo bien conocido que la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable puede incrementarse drásticamente por efecto de los elementos aleantes adicionados, puede decirse que una de las variables que más influyen en la resistencia al ataque por picadura de estos materiales es su composición química. Así, desde que Lorenz y Medawar^[71] señalaran por primera vez el efecto sinérgico del cromo y molibdeno, potenciado por el nitrógeno, según las investigaciones posteriores de Herbsleb^[72], resulta indudable el efecto beneficioso de estos tres elementos en la resistencia a la corrosión localizada por picadura de los aceros inoxidable, siendo atribuido tanto a la formación de capas protectoras poco susceptibles a la ruptura por parte de aniones agresivos, como a la adsorción de productos solubles formados a partir de ellos (por ejemplo, MoO_4^{2-})^[70,73].

La citada sinergia entre los aleantes Cr, Mo y N ha dado lugar al planteamiento de diversas ecuaciones empíricas que predicen el comportamiento del material en función de su contenido en dichos elementos. La más empleada expresa un índice de resistencia a la picadura denominado PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*), mediante la ecuación:

$$PREN = \%Cr + 3.3\%Mo + 16\%N$$

Las experiencias de varios investigadores muestran una buena correlación entre el valor del PREN y la resistencia a la corrosión por picadura^[74].



➤ **Temperatura**

Además de la composición del acero, la temperatura del medio es también una variable relevante en el proceso de corrosión localizada. Así, por ejemplo, estudios realizados en agua de mar demuestran que el aumento de la temperatura origina un descenso en el potencial de picadura del acero inoxidable y un aumento de la velocidad de corrosión ^[75,76].

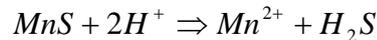
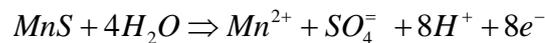
Por ello, paralelamente al PREN, la temperatura es un factor extensamente empleado como criterio fundamental a la hora de valorar la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidables. Así, basándose en la determinación de la temperatura mínima que origina este tipo de ataque en el material, Brigham y Tozer ^[77,78] introdujeron el concepto de “Temperatura Crítica de Picadura” (TCP), que también permite comparar el comportamiento de diversos aceros en cuanto a su resistencia a la corrosión localizada aunque, a diferencia del PREN se obtiene como resultado de una medida experimental. No obstante, ni el PREN ni la TCP permiten realizar predicciones sobre la velocidad del proceso de corrosión que tiene lugar en el acero inoxidable, sino que sólo resultan útiles para comparar el comportamiento de distintos materiales en un medio agresivo determinado ^[35].

➤ **Presencia de inclusiones**

Son numerosos los trabajos de investigación que hablan del efecto perjudicial de las inclusiones, en especial las del tipo MnS, como iniciadoras del ataque por picadura de la superficie de los aceros inoxidables ^[54-56,79-83]. Estos sulfuros son conductores electrónicos y permiten la iniciación del ataque en la intercara inclusión/matriz. Al ser polarizados al potencial de pasivación de un acero inoxidable, no son termodinámicamente estables y tienden a disolverse.



Se consideran dos posibles reacciones de disolución de sulfuros:



En ambas se forman cationes Mn^{2+} pero en la primera el ion sulfuro se oxida a sulfato y la segunda transcurre en medio ácido.

Su tamaño y morfología junto con su composición, juegan un papel importante en su habilidad para favorecer la picadura. Por tanto, en la medida en que en un determinado tipo de acero se redujese la presencia de inclusiones tipo MnS, se mejoraría el comportamiento a la corrosión por picadura.

Otras variables que intervienen en el proceso de corrosión por picadura son: el tipo de ion agresivo y su concentración, siendo el de mayor importancia el ion cloruro por ser el más abundante en la naturaleza y estar presente en numerosos ambientes; el pH del medio, al condicionar éste el nivel de acidificación local; y la presencia de heterogeneidades químicas o físicas en la superficie tales como inclusiones, fases secundarias, segregaciones en límites de grano, dislocaciones, o daño mecánico.

1.2.2.2 Corrosión intergranular

Cuando el acero inoxidable austenítico se somete a elevadas temperaturas, entre 500 y 900°C durante el procesamiento, soldadura o servicio, pueden precipitar carburos ricos en cromo ($M_{23}C_6$) [84-86] o fases intermetálicas (Sigma, Chi, Laves) [87,88] en límites de grano, originando un empobrecimiento en Cr en las regiones adyacentes a estos, fenómeno que se conoce como “sensibilización” [89-91]. En esta condición, el acero es susceptible a la corrosión intergranular cuando se sitúa en contacto con medios agresivos fundamentalmente de tipo ácido u oxidante.

Para delimitar las condiciones de temperatura y tiempo en las cuales se produce la sensibilización y, por tanto, la corrosión intergranular en determinados medios agresivos, se representan los diagramas Temperatura-Tiempo-Sensibilización (TTS) (Figura 15). Estas curvas en forma de “C” delimitan la región sensibilizada (zona derecha) de la no-sensibilizada (zona izquierda); la nariz especifica la temperatura crítica en la cual el tiempo requerido para la sensibilización es mínimo ^[92,93].

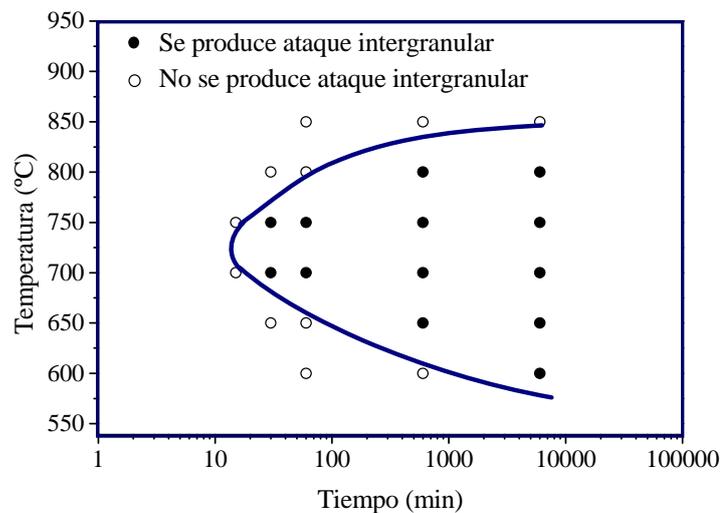


Figura 15. Diagrama Tiempo-Temperatura-Sensibilización (TTS).

a) Mecanismo de corrosión intergranular

La corrosión intergranular de los aceros inoxidable austeníticos ha sido uno de los temas más extensamente estudiados en la metalurgia de estos materiales. Como resultado de ello, se han propuesto varias teorías con el fin de establecer el mecanismo por el cual se genera este tipo de ataque entre las cuales se pueden citar: la teoría de las tensiones internas de la interfase, la teoría electroquímica y la teoría de la zona empobrecida en Cr.

De estas tres, la teoría de la zona empobrecida en cromo es sin duda la más aceptada y una de las primeras sugeridas para explicar el mecanismo causante de la corrosión intergranular. Al considerar Bain y colaboradores ^[94]



que el porcentaje en Cr en los carburos de tipo $M_{23}C_6$ podía llegar al 94% en masa, señalaron la posibilidad de un empobrecimiento en Cr de la matriz inmediatamente adyacente al carburo precipitado.

Según muestra el diagrama de equilibrio, que representa la temperatura frente al porcentaje en masa de carbono de aceros inoxidables austeníticos 18Cr8Ni (Figura 16), a elevadas temperaturas el material presenta una microestructura monofásica austenítica. El límite de solubilidad del carbono a 800°C está cerca del 0.03% en masa y se incrementa hasta 0.5% a 1100°C. Por tanto, los tratamientos de solubilización entre 1050 y 1150°C favorecen la disolución de C en la austenita, mientras que un rápido enfriamiento desde este intervalo de temperaturas hasta temperatura ambiente dará como resultado una solución sólida de austenita sobresaturada en C. Sin embargo, enfriamientos lentos o calentamientos entre 550 y 800°C favorecen la segregación del C de la solución, originando la precipitación de carburos ricos en Cr ^[95-97].

El mecanismo de precipitación de estos carburos está constituido por un proceso de nucleación y crecimiento, típico de toda transformación que se produce por difusión.

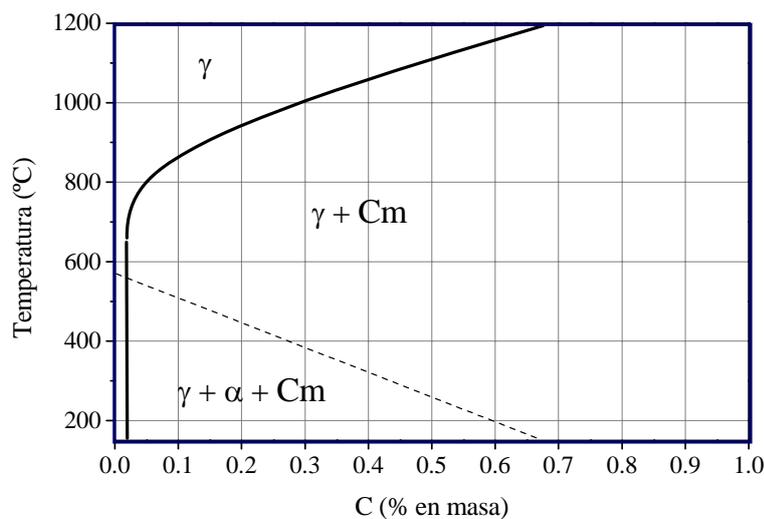


Figura 16. Diagrama de equilibrio temperatura-% en masa de carbono para aceros inoxidables 18Cr8Ni.



La nucleación heterogénea se origina en lugares preferentes donde hay más cantidad de defectos reticulares, más desorden entre átomos y mayor energía de deformación elástica. Estos lugares preferentes son los límites de grano, vacantes, dislocaciones, maclas, etc. El factor controlante es el grado de subenfriamiento ^[98].

El crecimiento está relacionado con el mecanismo de difusión y depende del desplazamiento de átomos a través de la matriz austenítica, aspecto éste ligado a la temperatura y a la energía necesaria para atravesar la interfase matriz austenítica/núcleo de carburo. Para temperaturas elevadas, la etapa controlante es la nucleación, mientras que a bajas temperaturas lo es el crecimiento ^[37].

A temperaturas intermedias próximas a 700°C se produce la mayor velocidad de la transformación y se favorece la formación de una red continua de carburos de cromo los cuales toman de sus zonas adyacentes el cromo necesario para alcanzar su estequiometría, generando una disminución del contenido de cromo de la matriz austenítica, situándolo en valores inferiores al 12% (mínimo requerido para la pasivación). Ocasionando de esta forma la sensibilización del material frente a la corrosión intergranular, al constituir estas zonas la región anódica de pila activa-pasiva.

La Figura 17 muestra esquemáticamente las zonas favorables para la precipitación de carburo y la aparición de la zona empobrecida en cromo.

b) Variables que afectan el grado de sensibilización

El grado de sensibilización está influenciado por varios factores metalúrgicos como son el grado de deformación, la composición química, el tamaño de grano, el tiempo y la temperatura de envejecimiento, los cuales cambian la termodinámica y la cinética de la formación de fases secundarias (carburos y fases intermetálicas) y el posterior empobrecimiento de cromo ^[99].

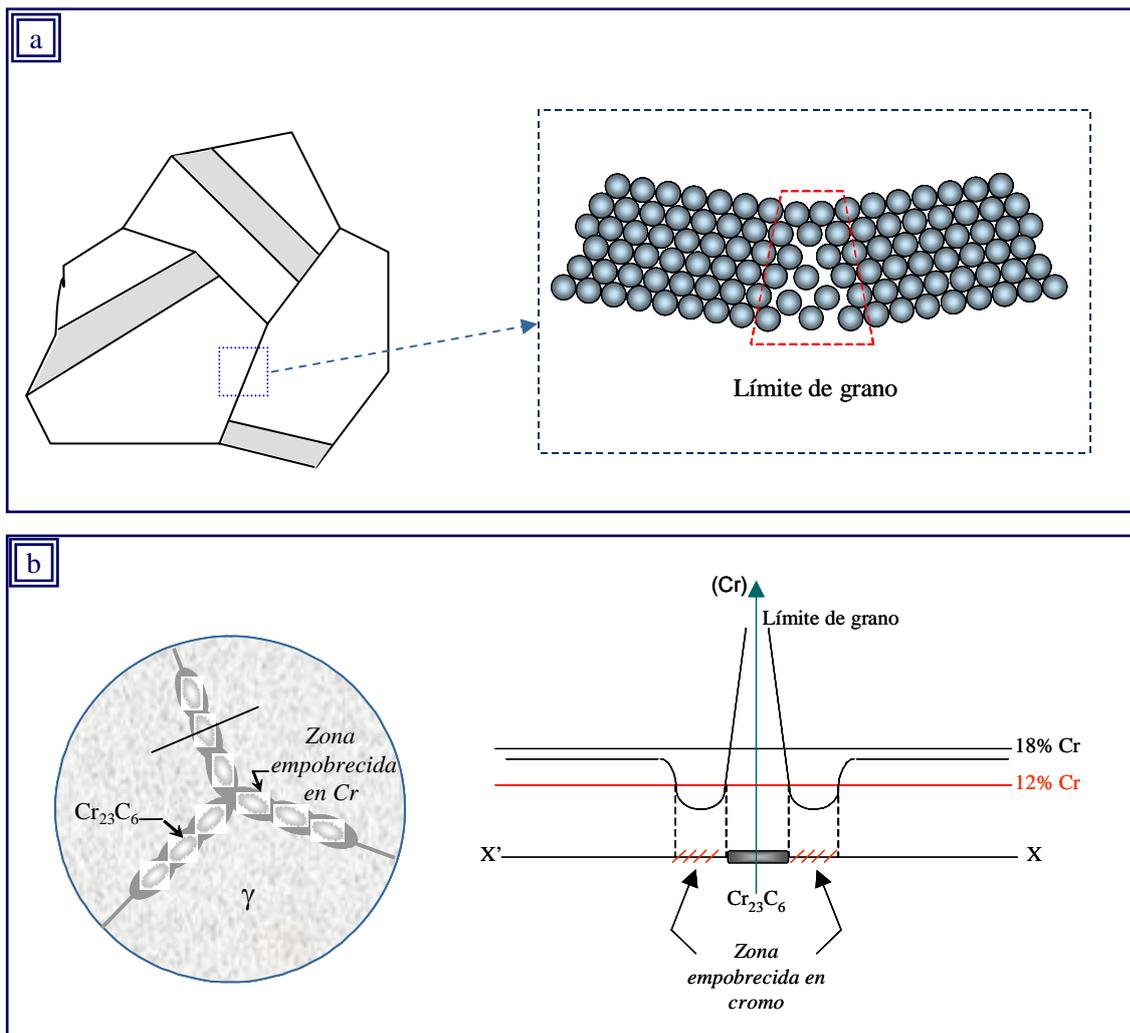


Figura 17. Representación esquemática de la precipitación de carburos en límite de grano. (a) Zonas preferenciales. (b) Perfil de concentración de cromo en la zona próxima al carburo.

➤ **Influencia del grado de deformación**

Parvathavarthini y Dayal ^[92] estudiaron la influencia del grado de deformación en la cinética de sensibilización de aceros inoxidable austeníticos. Sus resultados revelaron que el trabajo en frío modifica el grado de sensibilización. A bajas temperaturas el crecimiento del precipitado está controlado fundamentalmente por la difusión de cromo desde la matriz austenítica hasta el núcleo inicial. Cuando el material ha sido trabajado en frío, el número de defectos reticulares en general y el de



vacantes en particular aumenta, favoreciendo el movimiento de los átomos de cromo y, por tanto, la rápida nucleación de carburos en las dislocaciones. Sin embargo, encontraron que para altos niveles de deformación y a mayor temperatura, la cinética de desensibilización o “healing” era muy rápida.

Los resultados anteriores se corresponden con los obtenidos por Otero y colaboradores ^[37], quienes han mantenido que cuando el grado de deformación es muy alto la difusión de cromo está aún más favorecida, lo que permite su rápida redistribución desde el grano austenítico, aumentando el contenido de este elemento en las proximidades del carburo por encima de la composición mínima para que se mantenga la pasividad (12% en masa). Por otro lado, a temperaturas elevadas la precipitación de la segunda fase está controlada fundamentalmente por la menor sobresaturación de C, lo que retrasa la nucleación de carburos. El aumento de defectos producido por acritud no mejora los mecanismos de crecimiento del carburo, pero favorece la cinética de nucleación; como resultado se obtiene un mayor número de carburos de tamaño más pequeño. Por otra parte, la temperatura de recristalización disminuye con el aumento de la deformación, de manera que para altos niveles de deformación y a determinadas temperaturas se produce la nucleación y crecimiento de nuevos granos, lo que trae consigo que parte de los carburos inicialmente situados en el límite se localicen en el interior del grano, reduciendo de esta forma el nivel de sensibilización.

➤ *Influencia de los elementos aleantes*

Además del carbono y el cromo, que son las variables composicionales predominantes que controlan la cinética de sensibilización, otros elementos aleantes influyen al alterar la actividad del Cr y el C y promover la precipitación de fases intermetálicas. Se ha

establecido que cuanto menor es el contenido en carbono, menor es la susceptibilidad del acero al ataque intergranular, como se puede observar en la Figura 18 ^[84,95,100].

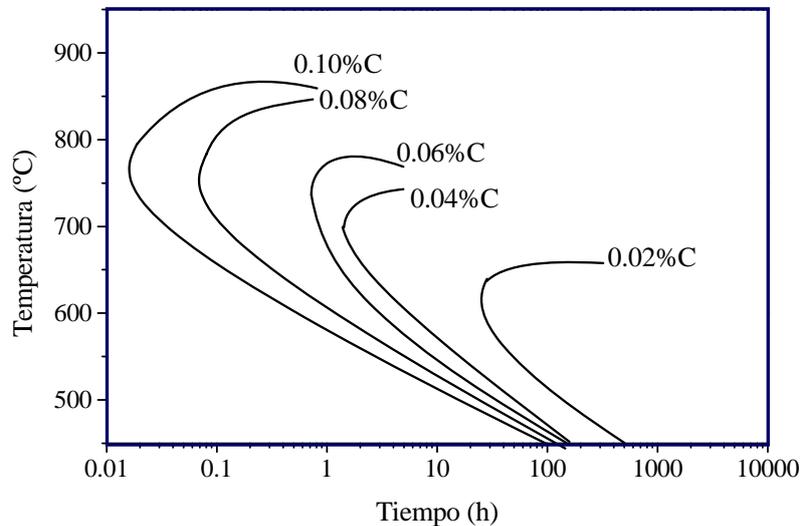


Figura 18. Diagrama TTS para aceros inoxidable austeníticos con diferentes contenidos en carbono.

En aceros inoxidable austeníticos con contenidos inferiores al 0.03% en masa de C, el tiempo requerido para que tenga lugar la sensibilización es muy elevado, con lo cual el riesgo de ataque intergranular sería mínimo^[84]. Sin embargo, el límite del contenido de carbono para el cual el acero no es susceptible a la sensibilización está estrechamente relacionado con la presencia de otros elementos aleantes como el Cr, Mo, Ni, N, Mn, B, Si y con el Ti y el Nb en aceros estabilizados.

Molibdeno. Reduce la solubilidad del carbono en la austenita, acelerando la precipitación de carburos a elevadas temperaturas, además de favorecer la formación de fase sigma σ ^[101,102]. En aceros inoxidable austeníticos que contienen Mo, en un rango de temperaturas entre 750°C y 850°C y con un tiempo prolongado de envejecimiento, este elemento de aleación se incorpora a los carburos de tipo $(Fe,Cr)_{23}C_6$, los cuales finalmente se transforman en fase Chi (χ), ocasionando empobrecimiento en Cr y Mo ^[92]. Por otro lado, con el incremento del contenido en Mo, la



precipitación de $M_{23}C_6$ y la sensibilización llegan a estar influenciadas por la precipitación de fases intermetálicas.

Manganeso. Reduce la actividad del carbono e incrementa su solubilidad, por lo que aparece como inhibidor de carburos al retardar su precipitación ^[92,103].

Silicio. Favorece la sensibilización de aceros inoxidable comerciales y de alta pureza en soluciones altamente oxidantes debido a la segregación de Si en límite de grano ^[92,104].

Barcik and Brzycka ^[104] señalaron que el Si es un elemento fuertemente estabilizador de la fase σ . Recientes estudios realizados por Lin y Chang^[105] reafirmaron la anterior teoría, al estudiar la influencia del contenido de Si en la resistencia a la corrosión intergranular del acero inoxidable AISI 309L. Sus resultados mostraron que la máxima velocidad de corrosión la presentaba el acero con la mayor concentración de Si (0.73% en masa), debido a la precipitación de fase σ en la interfase δ/γ , provocando la formación de una zona empobrecida en cromo.

Titanio y Niobio. Estos elementos de transición, al igual que el vanadio, son fuertes formadores de carburos tipo MC. Se adicionan a las aleaciones 18Cr-8Ni con el fin de reducir el efecto perjudicial de la precipitación de carburos de cromo y la consiguiente sensibilización a la corrosión intergranular.

➤ *Influencia del tamaño de grano austenítico*

La nucleación y crecimiento de carburos de cromo en el límite de grano es función del grado de desorden ^[100]. Los límites de grano de gran ángulo y confluencia de tres granos son zonas preferentes de nucleación de precipitados, debido a su alto desorden atómico. Por ello, las zonas



adyacentes a estos límites tienen, tanto una pérdida en Cr considerable, como especial comportamiento frente a la sensibilización.

Para aceros inoxidable austeníticos de grano fino, la precipitación de carburos no produce intercomunicación debido a la existencia de gran cantidad de límites de grano, existiendo, por tanto, más zonas de nucleación y un crecimiento controlado de los núcleos de carburo.

Esto no sucede en estructuras de grano grueso, donde hay menor área de límite de grano lo que facilita la precipitación de un rosario de carburos, favoreciendo la formación de una zona adyacente empobrecida en cromo continua con mayor riesgo de sensibilización.

➤ ***Influencia de la estequiometría del precipitado***

Aunque la teoría de la zona empobrecida en cromo muestra a los carburos del tipo $Cr_{23}C_6$ como los de principales responsables de la sensibilización, numerosos investigadores han defendido que además de los carburos existen otras fases que intervienen en el fenómeno de corrosión intergranular ^[106,107].

La Tabla 1 muestra la estructura cristalina, parámetros de red y composiciones de las principales fases secundarias que se forman en los aceros inoxidable austeníticos, la mayoría de las cuales tienen un efecto nocivo en la resistencia al ataque intergranular. Las fases más representativas son:

- **Carburos**

Durante los procesos de sensibilización y envejecimiento térmico de los aceros inoxidable austeníticos, se produce la precipitación de carburos, que en ausencia de elementos estabilizantes tendrán predominantemente la estequiometría $M_{23}C_6$ y pueden condicionar la resistencia a la corrosión



intergranular y reducir la ductilidad y la tenacidad de los materiales. Aunque el rango de temperaturas de precipitación de estos carburos es variable, en función sobre todo de la composición química de los aceros, puede ser establecido entre los 500 y los 900°C. En presencia de Ti o Nb (como ocurre en los AISI 321, AISI 316+Ti y AISI 347) se formarán preferentemente carburos tipo MC, siendo el Ti o el Nb los elementos metálicos constituyentes de los carburos ^[106,108].

Tabla 1. Fases secundarias observadas en aceros inoxidable austeníticos.

| Fase | Estructura cristalina | Parámetro de red (nm) | Composición |
|--------------------------------|-----------------------|--|--|
| M ₂₃ C ₆ | CCC | a ₀ = 1.057-1.068 | (Cr ₁₆ Fe ₅ Mo ₂)C ₆ (Cr ₁₇ Fe _{4,5} Mo _{1,5})C ₆ (Fe,Cr) ₂₃ C ₆ |
| M ₆ C | CCC | a ₀ = 1.085-1.111 | (Cr,Co,Mo,Ni) ₆ C Fe ₃ Mo ₃ C Fe ₃ Nb ₃ C (Fe,Cr) ₃ Nb ₃ C |
| M ₇ C ₃ | Hexagonal | a ₀ = 1.398, c ₀ = 0.45 | Cr ₇ C ₃ |
| MC | Cúbico | a ₀ = 0.43-0.470 | TiC NbC |
| M(CN) | CCC | a ₀ = 0.31-0.50 | Nb(CN) Ti(CN) |
| Sigma (σ) | Tetragonal | a ₀ = 0.8799-0.9188 c ₀ = 0.4544-0.4599 | FeCr FeMo Fe(Cr,Mo) (Fe,Ni) _x (Cr,Mo) _y |
| Chi (χ) | CC | a ₀ = 0.8862-0.892 | Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀ (Fe,Ni) ₃₆ Cr ₁₈ Mo ₄ M ₁₈ C |
| Laves (η) | Hexagonal | a ₀ = 0.470-0.4744 c ₀ = 0.772-0.7725 | Fe ₂ Mo Fe ₅₀ Cr ₅ Si ₅ |

• Nitruros

Al igual que los carburos, los nitruros pueden presentar diversas estequiometrías, siendo M₂N la más representativa.

Fujisawa y colaboradores ^[109], observaron diferencias en la susceptibilidad a la corrosión intergranular entre aceros con contenidos



variables en C y N. Las diferencias se basaban en el tamaño de la zona empobrecida en cromo y en la mayor velocidad de crecimiento del carburo frente al nitruro.

En presencia de Nb o Ti, se forman nitruros estables de estos elementos, los cuales son mucho menos solubles en la austenita que el Cr_2N . Estos pueden precipitar en un rango de temperaturas entre 650 y 850°C después de un rápido enfriamiento desde las temperaturas de solubilización, y aparecer como resultado de procesos de soldadura o cuando el acero ha sido sometido, en servicio, a altas temperaturas. El mecanismo de nucleación es similar al de los carburos aunque tienen una morfología diferente ^[96].

- **Carbonitruros**

Los precipitados tipo $\text{M}(\text{CN})$ se forman cuando se adicionan al acero elementos con tendencia a formar tanto nitruros como carburos (Ti, Nb, V, Zr, Ta, etc.), con el fin de estabilizar al material frente a la corrosión intergranular y para obtener buena resistencia a la fluencia.

Los carburos y nitruros de titanio son mutuamente miscibles, precipitando como carbonitruros, y su composición varía con la temperatura, de tal forma que los carbonitruros de titanio formados cerca del punto de fusión son ricos en nitrógeno, mientras que al disminuir la temperatura su contenido en carbono aumenta ^[110].

- **Fases intermetálicas**

- *Fase sigma (σ)*

Es una fase rica en Cr y Mo, y de carácter duro y frágil. El intervalo de temperatura para su precipitación se encuentra normalmente entre 560 y 980°C. Tiene efectos perjudiciales en la ductilidad, la tenacidad



y la resistencia a la corrosión intergranular de los aceros inoxidable austeníticos ^[107].

Su mecanismo de nucleación es materia de controversia, particularmente en lo que concierne al papel de la ferrita δ y los carburos del tipo $M_{23}C_6$. Algunos estudios indican que su precipitación está provocada por la disolución de $M_{23}C_6$ y aunque siempre ha estado asociada a ferrita δ , puede formarse directamente en la austenita^[93,108].

La fase σ precipita en la mayoría de los aceros inoxidable austeníticos, incluyendo los grados estabilizados, en los cuales su formación es más rápida ^[111]. Elementos tales como Cr, Mo, Nb y Ti promueven su formación y el Si además de promoverla, la acelera. En general, la formación de fase sigma en la austenita es alrededor de 100 veces más baja que en la ferrita, por lo que la presencia de ferrita δ acelera su precipitación ^[112].

El problema de corrosión más importante en aceros inoxidable austeníticos generado por esta fase se observa en el caso de aceros de bajo carbono que contienen molibdeno (AISI 316L) y en aceros estabilizados con Ti (AISI 321) expuestos a 675°C. Estos materiales son susceptibles a la corrosión intergranular en ácido nítrico y, en algunos casos, en soluciones de sulfato férrico-ácido sulfúrico. Este efecto no puede ser explicado por la presencia de carburos de cromo, ya que la composición de carbono es muy baja y hay presencia de Ti como elemento estabilizante. Por otra parte, la fase σ no se revela mediante microscopía óptica. Es de suponer que debido a la susceptibilidad de estos aceros a la formación de fase sigma (presencia de Mo y Ti), dicha fase sea la responsable de la susceptibilidad a la corrosión intergranular en medios oxidantes ^[113].



- Fase chi (χ)

Es considerada como una fase intermetálica menor, con una composición química variable como lo muestra la Tabla 1. La fase χ puede disolver carbono y existir como un compuesto intermetálico o como un carburo de tipo $M_{18}C$. Se encuentra principalmente en los aceros inoxidable 316 alrededor de los $750^{\circ}C$, aunque algunas veces está presente en el acero inoxidable estabilizado AISI 321 ^[111]. Nuclea primero en límites de grano, posteriormente en maclas incoherentes y dislocaciones, y finalmente de forma intragranular ^[114]. Tiene varias formas desde cilíndrica o de bastón, hasta globular y al igual que la fase σ , el trabajo en frío acelera su nucleación ^[95].

La fase chi es tiene importancia solamente en los aceros 316 cuando la temperatura de envejecimiento es suficientemente alta. Aunque se encuentra en menores cantidades comparada con la fase sigma, sus efectos adversos frente a la resistencia a la corrosión intergranular son comparables, debido a que no solamente tiene contenidos similares en cromo sino que tiene mayores contenidos en molibdeno. Se puede diferenciar fácilmente de la fase sigma usando microscopía electrónica de barrido de electrones retrodispersados, ya que esta fase genera mayor brillo-contraste en la imagen que la fase sigma^[115].

- Fase Laves (η)

Se forma en aceros inoxidable austeníticos después de largos tiempos de exposición a elevadas temperaturas ($650^{\circ}C-950^{\circ}C$) ^[116]. Los aceros que contienen Mo, Ti y Nb son más susceptibles a su formación. Es considerada como un constituyente menor en la mayoría de los aceros inoxidable. Hay evidencias de que la fase η es frágil a temperatura ambiente y que elementos tales como el Ni y el C la evitan. La ferrita δ también contrarresta su formación pero, por otro lado, promueve la formación de fase sigma y fase chi ^[107].



1.3 MOLIBDENO, MANGANESO, TITANIO Y NITRÓGENO COMO ELEMENTOS DE ALEACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

Como se ha venido mencionando, la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos se debe a la formación de la película pasiva. Su estabilidad depende en gran medida de la composición química del material, de la temperatura, del tiempo de pasivación y del ambiente en el cual esté trabajando. En cuanto a la composición química, se han desarrollado numerosos trabajos relacionados con la influencia de ciertos elementos aleantes. En lo que respecta al molibdeno, el manganeso, el titanio y el nitrógeno, los trabajos de mayor interés desarrollados se exponen a continuación:

1.3.1 MOLIBDENO

La principal razón para adicionar molibdeno a los aceros inoxidable es mejorar las características de resistencia a la corrosión, y de forma especial respecto a la corrosión por picadura. Una razón adicional es aumentar la resistencia a elevadas temperaturas.

La adición de pequeñas cantidades de molibdeno (entre el 1 y 4%) mejora de manera importante la resistencia a la corrosión del acero austenítico en contacto con ácido sulfúrico como consecuencia de la ampliación del campo de estabilidad de la capa pasiva como muestra la Figura 19a, ampliándose el margen de utilización con garantía del material para mayores concentraciones de ácido y temperatura más elevadas (Figura 19b) ^[37].

Por otro lado, la adición de Mo a los aceros 18-8 o el empleo de aceros austeníticos más aleados, como los del tipo 20-25-Mo-Cu (contenidos de Mo y Cu cercanos al 3% en peso) o de aleaciones de contenido elevado de molibdeno,

permiten resolver todos los problemas provocados en la fabricación y utilización del ácido fosfórico, como pueden ser los ocasionados por pequeños cambios del tipo de impurezas existentes en el ácido o en la superficie del metal que hacen que el comportamiento del acero en esta medio sea pésimo.

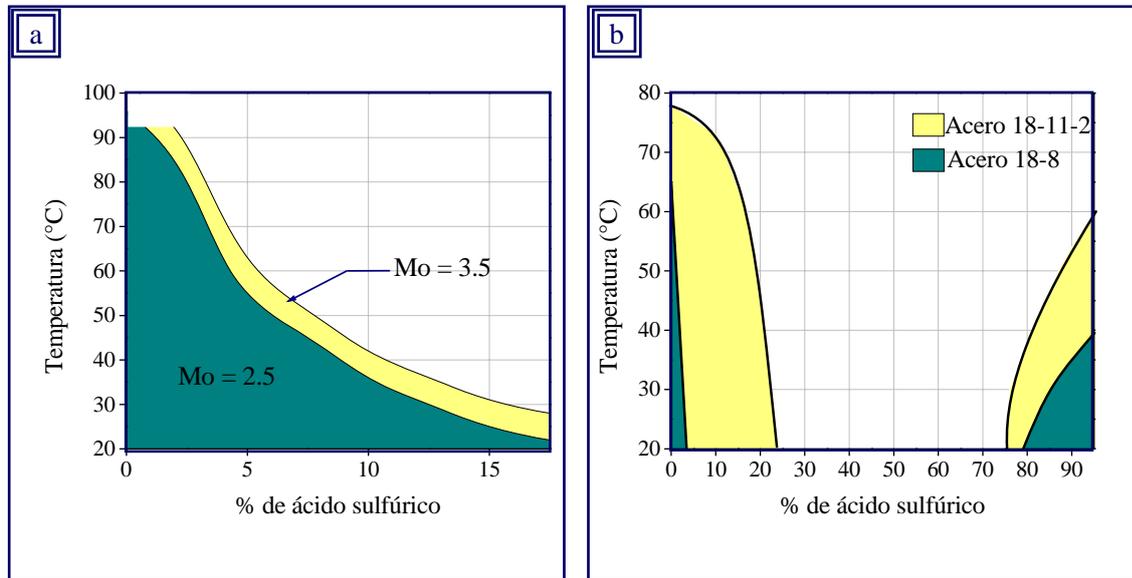


Figura 19. Influencia de la presencia de Mo en: a) La extensión de la zona de pasividad; y b) En el campo de utilización (pérdida de masa inferior a $25 \text{ mg/dm}^2 \text{ día}$) de aceros inoxidables tipo 18/8 en contacto con ácido sulfúrico a distintas temperaturas y concentraciones.

Radovici y colaboradores ^[117] estudiaron la resistencia a la corrosión en diferentes medios (soluciones conteniendo H_3PO_4 , H_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{-COOH}$, NaCl , Na_2SO_4) de aceros de alta resistencia del tipo Cr-Ni-Mo-Cu. En todos los casos, excepto en H_2SO_4 , la resistencia a la corrosión a temperatura ambiente está controlada por la formación de una capa pasiva estable. En el caso de las soluciones de H_3PO_4 , estos aceros muestran una notable resistencia a todas las concentraciones y temperaturas. Lofberg ^[118] estudió los fenómenos de corrosión en aceros inoxidables austeníticos y austenítico-ferríticos y estableció que la resistencia en H_2SO_4 mejora al añadir Mo 2-5% y Cu 1-2%.

En lo que se refiere a la corrosión localizada por picadura en aceros inoxidables austeníticos, es absolutamente indiscutible el papel del molibdeno



como aleante específico en la lucha contra este tipo de ataque en contacto con soluciones cloruradas ^[119-123].

Estudios electroquímicos realizados demuestran que el aumento del contenido en Mo mejora el comportamiento al elevar el potencial de picadura (por ejemplo, la adición de un 2,4% de Mo a un acero inoxidable austenítico 18Cr8Ni modifica E_{pic} desde 0,18 hasta 0,73 V, lo que justifica la buena resistencia a la corrosión en medios con cloruros de los aceros AISI 316 ^[37]), así como también aumenta la temperatura crítica de picadura y resqueio ^[124].

Ilevbare y Burstein ^[125], realizaron un estudio de picaduras en estado de nucleación y de metaestabilidad en aceros AISI 304 y AISI 316. Los resultados obtenidos muestran que la presencia de molibdeno en los aceros inoxidables reduce el número y tamaño de picaduras nucleadas y metaestables. Consecuentemente, se reduce la posibilidad de generar picaduras estables.

Este campo ha sido extensivamente estudiado a través de los años. Sin embargo, la complejidad de la química del Mo hace difícil la determinación de la naturaleza de su influencia. El Mo presumiblemente puede tener efecto en más de una etapa del proceso de picadura ^[126]. Al respecto, son varios los modelos que se han propuesto con objeto de justificar el efecto beneficioso de este elemento, entre los que se encuentran:

- El aumento de la resistencia a la ruptura local de la capa pasiva ^[73,80,127].
- La mejora de las características de repasivación ^[128,129], por deposición de compuestos ricos en Mo poco solubles en el fondo de la picadura, y
- La reducción de la velocidad de disolución activa del acero en el interior de la picadura ^[130,131].

En lo que se refiere al aumento de la resistencia a la ruptura local de la película pasiva, Sugimoto y Sawada ^[132] sugirieron que el efecto beneficioso del



Mo podría estar relacionado con la formación de un óxido de Mo^{6+} que bloquea la penetración de los iones Cl^- reduciendo de esta manera la corrosión. Paralelamente, Hashimoto y colaboradores encontraron que aleando con Mo se reducía la velocidad de disolución del acero por la formación y retención de oxihidróxidos de molibdeno o molibdatos en sitios activos de la superficie [133].

Clayton y Lu [30] realizaron estudios a un acero Fe29Cr9Ni adicionando 2.5% en peso de Mo. Basados en el concepto de la capa pasiva como una membrana bipolar, encontraron que los aniones MoO_4^{2-} formados en estado sólido por reacción de Mo^{4+} con el agua de hidratación, son adsorbidos en la región externa de la película pasiva, aumentando su naturaleza catión-selectiva, impidiendo de esta forma la penetración de iones Cl^- y dando como resultado un aumento en la resistencia a la corrosión por picadura.

Sin embargo, los iones MoO_4^{2-} no son estables termodinámicamente en soluciones ácidas. La presencia de iones NH_4^+ , formados a partir de N presente en la capa pasiva del acero, amortigua el pH de la solución, previniendo su reducción [134-137]. De esta manera se crea un ambiente más estable para la formación de molibdatos, ayudando a la repasivación de la picadura antes de que esta se propague, lo que sugiere un posible efecto sinérgico Mo-N [137,138].

Un estudio teórico propone el “Modelo Interacción Soluta Vacante” en el cual el Mo^{6+} interactúa con las vacantes catiónicas, produciendo la disminución del flujo de las mismas en la película pasiva, desde la intercara película-solución hasta la intercara metal-película, evitando la condensación de vacantes en esta última y por tanto, la ruptura de la película pasiva [139].

También se ha sugerido que el efecto beneficioso del Mo en los aceros inoxidable se debe a su versatilidad química en la formación de cloruros. Por un lado, Schneider y colaboradores [140], sugirieron que la presencia de Mo en las aleaciones Fe-Cr permitía la formación de una sal insoluble en el fondo de la picadura, lo que favorecía su repasivación. Por otro lado, la formación de



cloruros complejos disminuye la concentración de iones Cl^- libres en la capa pasiva, aumentando su estabilidad, conclusión a la que llegaron Wegrelius y colaboradores, al encontrar que las películas pasivas formadas en aleaciones sin molibdeno, contenían cerca del 50% más de iones Cl^- comparados con las películas que se formaban en aceros que contenían Mo ^[141]. También detectaron la presencia de $\beta\text{-MoCl}_2$ en la película pasiva, confirmando una vez más, que la presencia de cloruros insolubles aumenta la resistencia a la corrosión por picadura.

Muchos de estos mecanismos propuestos por la acción del Mo giran, en gran parte, en torno a la presencia de Mo en la película pasiva de óxido y aunque está claro su efecto beneficioso, existen aun ciertas controversias en cuanto a la presencia de Mo dicha la película. Los resultados de las investigaciones llevadas a cabo por algunos autores sugieren que el Mo está presente en la película de óxido ^[21,33,129,142], mientras que otros autores sugieren lo contrario ^[143-147].

Lumsden no detectó Mo cerca de la región superficial de las películas pasivas, a menos que la película siguiera formada después de una considerable disolución activa, en soluciones que contienen iones de Cl^- ^[148].

Por otra parte, cabe recordar que el Mo actúa como elemento alfégeno, es decir inhibidor de la fase austenítica y que cualquier aumento considerable, aunque pudiera mejorar las propiedades del acero frente a la corrosión, haría necesario la adición de Ni como elemento gammágeno, para mantener un estructura austenítica metalúrgicamente equilibrada. Lo cual podría no ser viable económicamente, dado el alto precio del Ni.

Como en el caso del Cr, el contenido de Mo no puede aumentarse indefinidamente porque causa problemas de precipitación de compuestos intermetálicos.



1.3.2 MANGANESO

El Manganeso es un aleante cuya red es cúbica centrada en las caras y por tanto, estabilizador de la fase austenítica; se utiliza para compensar bajos contenidos de níquel por sus similares características. Pero no puede ser reemplazado totalmente, porque la solubilidad del cromo disminuye con el contenido de manganeso, pudiéndose presentar la precipitación de fases indeseables. Además disminuye fuertemente la segregación de azufre formando MnS, lo que favorece la iniciación de picaduras. Se utiliza también gracias a que aumenta la solubilidad del N ^[149,150].

El papel que juega en la resistencia a la corrosión esta poco documentado si se considera de manera aislada y no como elemento formador de sulfuros. Además, se han encontrado controversias acerca de su papel en la corrosión generalizada, ya que algunos defienden su efecto beneficioso ^[151] mientras que otros lo consideran perjudicial ^[152].

De la misma forma, en estudios realizados en aleaciones Cr-Ni-Mn-Mo con un contenido cerca del 10% de Mn, se observó una mejora en la resistencia a la corrosión por picadura al ser sometidas a soluciones de FeCl₃ ^[153]. Sin embargo, otros autores ^[154] proponen un cierto efecto negativo de este elemento.

Es universalmente aceptado que una de las causas principales del inicio y desarrollo de las picaduras en medios clorurados es la presencia de inclusiones de sulfuros del tipo MnS, formadas en aceros inoxidable con niveles de azufre por encima del límite de solubilidad y elevados contenidos de Mn ^[54-56, 155-160]. Sin embargo, no se puede deducir que el manganeso tenga, por tanto, un efecto negativo en la resistencia a la corrosión por picadura. Sólo se podría decir que la mejora en la resistencia a este tipo de corrosión pudiera conseguirse, bien eliminando la presencia del azufre mediante procedimientos energéticos de desulfuración, o bien transformando los clásicos sulfuros MnS en



sulfuros de cromo, mediante la reducción a niveles mínimos de los contenidos de manganeso.

Un trabajo consecuente con lo anteriormente expuesto, ha sido el desarrollo de Matres y colaboradores ^[161] de un clásico 18Cr8Ni (AISI 304), con niveles de 10 ppm de azufre y de 0,2% de manganeso, exento de sulfuros, potenciando los efectos de resistencia a la corrosión por picaduras mediante la aleación con contenidos de 0,13% N y 0,34% Mo. La reducción del contenido de manganeso en este acero no estaría en línea con una eventual hipótesis de un efecto negativo del manganeso en el comportamiento a la corrosión por picaduras del inoxidable. El diseño parte de la consideración de que una disminución del contenido habitual del manganeso elevaría por encima de las 10 ppm la solubilidad del azufre, lo que facilitaría en la práctica la fabricación de aceros libres de inclusiones de sulfuros, sin necesidad de emplear especiales procedimientos de desulfuración. Tal acero presenta potenciales de picaduras más elevados que los clásicos AISI 316 con contenidos convencionales de azufre (por ejemplo de 50 ppm).

De esta revisión queda clara la influencia negativa del azufre en la corrosión por picaduras, así como las sinergias de algunos elementos de aleación, como S, Mn y Cr, de modo que pueden actuar debilitando o reforzando la resistencia a este tipo de corrosión.

Todo esto hace necesario el planteamiento del estudio del efecto genuino del manganeso (separado del efecto sinérgico formador de sulfuros) en la resistencia a la corrosión por picaduras de las austenitas clásicas del tipo AISI 304 y 316. Ese estudio debe partir, evidentemente, de los conceptos de solubilidades del azufre en los aceros inoxidables con contenidos variables de manganeso.

Por otra parte, haciendo referencia al papel gammágeno de este elemento de aleación de los aceros inoxidables, se ha encontrado en algunos



estudios realizados, que la variación de su contenido afecta la microestructura del acero.

Así en las investigaciones realizados por Irvine y colaboradores ^[162] sobre las estructuras resultantes tras tratamientos térmicos de homogenización a 1050°C encontraron que cuando el acero 17Cr0,1C se alea con manganeso, se consiguen rebajas del contenido de ferrita inicial del acero a medida que se va incrementando el manganeso, hasta llegar a un máximo del 4%, valor de manganeso para el que se llega a rebajar desde el 65% inicial de ferrita hasta el 40%, porcentaje que no es posible ya disminuir con incrementos de manganeso por encima del 4%, suponiendo esta concentración un máximo de la capacidad gammágena de dicho elemento. Curiosamente, si la aleación de partida, en vez de ser la 17Cr0,1C se trata de una 17Cr4Ni0,1C con un contenido de ferrita delta inferior al 10%, las adiciones de manganeso no conseguirán disminuir los niveles de ferrita, mostrándose el manganeso como un elemento prácticamente neutro desde el punto de vista de la dualidad gammágena-alfágena.

Según Hull ^[163], el manganeso tendría coeficientes variables, pero siempre muy por debajo del 0,5 asignado por Schaeffler. Para un contenido en Mn del 2% el coeficiente sería gammágeno y de valor 0,2 mientras que por encima de 12,8% Mn, actuaría como alfágeno, en franca aproximación con los trabajos más recientes ^[164-166] con inoxidables de altos contenidos en manganeso (Mn>5%) en los que se encuentra que el elemento no afecta, en la práctica, a la formación de fases en la solidificación de estos aceros.

En el apartado anterior se habló que un aumento en el contenido de Mo mejora sustancialmente las propiedades de resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables, y que podría traer inconvenientes relacionados con la estabilidad de la austenita dado su carácter alfágeno, lo que podría resolverse adicionando un elemento fuertemente gammágeno como el Ni. Sin embargo, esta solución no sería rentable. Pudiera plantearse la adición de Mn como elemento sustituyente parcial del Ni, considerando que su efecto gammágeno



esta garantizado para concentraciones menores del 5%. También podría pensarse en la adición de N considerando necesaria la presencia de Mn para aumentar su solubilidad. Todo este plantamiento conduce a la modificación de la composición de las austenitas clásicas y, por tanto, se hace necesario un estudio complementario del comportamiento de estos nuevos aceros frente a la corrosión.

1.3.3 TITANIO

Durante los procesos de sensibilización y envejecimiento térmico de los aceros inoxidable austeníticos, se producen precipitaciones de carburos, típicamente $M_{23}C_6$, que pueden condicionar la resistencia a la corrosión intergranular, así como también reducir la ductilidad y la tenacidad de estos materiales.

El titanio, como se mencionó en un apartado anterior, se adiciona a las aleaciones 18-8 con el fin de reducir el efecto dañino de la precipitación de carburos de cromo y la consiguiente sensibilización a la corrosión intergranular.

En presencia de Titanio (como en el AISI 321), se formarán preferentemente carburos tipo MC, siendo ahora el Ti el elemento metálico constituyente del carburo, a diferencia de los de estequiometría $M_{23}C_6$ en los que el elemento formador del precipitado es mayoritariamente el Cr. Este fenómeno de la formación, termodinámicamente favorecida, de los carburos tipo TiC frente a los del tipo $Cr_{23}C_6$, se ha venido aprovechando tradicionalmente durante décadas como solución tecnológica a los fenómenos de sensibilización a la corrosión intergranular ^[167-171]. Los aceros estabilizados son más resistentes a la sensibilización en exposiciones entre 425 a 815°C y, por tanto, son preferidos durante el servicio a elevadas temperaturas.



Sin embargo, algunos autores han observado que la aleación de un acero AISI 316 con Ti, a la vez que retarda la precipitación de los carburos $M_{23}C_6$ acelera la formación de fase σ , y en un acero 321, la de la fase χ ^[172,173]. Weigand y Doruk ^[173] trabajaron también estudiando el envejecimiento a altas temperaturas de clásicos AISI 321, observando la formación de fase τ .

Grot y Spruiell ^[174] encontraron formaciones de carburos $M_{23}C_6$ en un AISI 321 expuesto a largos tiempos de envejecimiento, y junto con Kikuchi y colaboradores ^[175] quienes estudiaron un 20Cr25Ni, concluyeron que el TiC retarda la precipitación de $M_{23}C_6$ pero no la suprime.

Cuando el titanio se encuentra en una proporción superior al 0.8–1.0% permite la formación de pequeñas cantidades de fase σ , especialmente a elevadas temperaturas ^[37], de tal forma que, en un acero inoxidable 18Cr–8Ni–3Mo–1Ti, la fase σ puede formarse después de solamente 30 min a 870°C ^[96].

Aunque se ha encontrado que la presencia de este elemento de aleación reduce la susceptibilidad a la corrosión intergranular en soluciones neutras y básicas por su afinidad por el carbono, no presenta la misma tendencia en soluciones más oxidantes ^[99].

Las adiciones de titanio deben ser cuidadosamente controladas para neutralizar el carbono en solución. En la práctica, los carburos de titanio pueden contener algo de nitrógeno y formar además nitruros, disminuyendo el efecto estabilizante. Los nitruros usualmente aparecen al microscopio como partículas cúbicas amarillas brillantes, mientras que los carburos de titanio son grisáceos y de forma más irregular.

Todos estos fenómenos complican la metalurgia de las llamadas austenitas estabilizadas frente a fenómenos de corrosión intergranular.



Otros fenómenos como el comportamiento a la fluencia, tienen mucho que ver con estas aleaciones estabilizadas. Las adiciones progresivas de Ti al 316 disminuyen proporcionalmente las velocidades de fluencia secundaria, llegándose a conseguir reducciones de un orden de magnitud para un 0.5% de Ti con incrementos de los tiempos de rotura también del mismo orden, comparado con el 316 sin Ti ^[176].

1.3.4 NITRÓGENO

El papel del nitrógeno como elemento aleante de los aceros inoxidables ha recibido especial atención en las últimas dos décadas. Considerado un elemento fuertemente gammágeno, el N mejora las propiedades mecánicas al aumentar el nivel de resistencia sin pérdida significativa de ductilidad y tenacidad. En términos de resistencia a la corrosión, promueve la pasividad, amplía el intervalo pasivo, mejora la resistencia a la corrosión bajo tensión en algunos medios ^[177,178]. Sin embargo su efecto beneficioso está limitado por la máxima solubilidad del N en solución sólida. Por ejemplo, la solubilidad del N en un acero inoxidable Fe-17Cr-14Ni se encuentra solamente al rededor de 0.17% a 1600°C bajo la presión de 1atm. de gas N₂ ^[179].

Algunos investigadores ^[179,180] han estudiado el efecto del aumento moderado de N en la sensibilización de aceros inoxidables en presencia de C, y afirman que adiciones menores de 0.16% en masa de N retardan la sensibilización mientras que concentraciones por encima de este valor la promueven, debido a la formación de nitruros de tipo M₂N ^[181,182].

Es razonable suponer que los aceros inoxidables aleados con N pueden ser susceptibles a desarrollar sensibilización por precipitación de Cr₂N. Sin embargo, su cinética de formación es muy lenta y aunque se diera un empobrecimiento en cromo alrededor del precipitado, no tendría un efecto tan perjudicial comparado con el de los carburos del tipo M₂₃C₆ ^[183].



Algunos autores ^[107,184] afirman que su adición disminuye la difusividad del Cr y el C en la austenita, retardando de esta forma la nucleación y crecimiento de carburos ^[185]. Sin embargo, recientes investigaciones indican que el N aumenta la difusión de elementos sustitucionales al incrementar la formación de vacantes, y que el efecto retardante de la nucleación de $M_{23}C_6$ se debe a que desestabiliza su estructura por sustitución parcial del carbono ^[186].

La formación de nitruros precede a la precipitación de fases secundarias como la sigma y chi, e incluso, las retarda; lo cual es una ventaja en ciertos tipos de aceros con alto contenido en nitrógeno, al compensar éste, el efecto desfavorable que producen otros elementos aleantes como el Mo (fuerte promotor de la precipitación de fases secundarias) ^[39].

La influencia del N en la cinética de sensibilización es compleja y depende de la presencia de otros elementos aleantes. Al igual que el C, en aceros inoxidable estabilizados, precipita en forma de nitruros de titanio y niobio muy estables ^[187].



2. Objetivos

"No basta dar pasos que puedan conducir hasta la meta; sino que cada paso sea una meta, sin dejar de ser un paso".

Johann Peter Eckerman



2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo de investigación consiste en evaluar la influencia que tiene la modificación de la concentración de ciertos elementos de aleación, concretamente Mo, Mn, Ti, en los aceros inoxidable austeníticos de nuevo diseño, (básicamente los aceros AISI 304, AISI 316, AISI 316Ti y AISI 321), en su comportamiento frente a la corrosión en los medios donde habitualmente pueden presentar problemas, como H_2SO_4 diluido y H_3PO_4 , agua de mar simulada en 3.5% de NaCl y comportamiento frente a la corrosión intergranular mediante ensayo normalizado. En todos los casos se adicionan distintas concentraciones de elementos aleantes, teniéndose en cuenta su influencia tanto en el procesado industrial como en la no modificación del balance austenítico, permitiendo en cada caso economizar costes y mejorar sus prestaciones.

El estudio se divide en tres partes, correspondiendo cada una de ellas con la modificación del elemento o elementos a evaluar, así:

Línea 1: Modificación de Mo-Mn

La estructura metalúrgica de los aceros inoxidable austeníticos se encuentra especialmente influenciada por sus elementos de aleación. Así mismo su composición debe ser equilibrada con el fin de que a la temperatura ambiente, bien sea en estado estable o metaestable, no se altere su microestructura austenítica y los porcentajes de ferrita delta se mantengan dentro de unos niveles tales que permitan procesos de fabricación óptimos.

Es sabido que el Mo incrementa la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidable. Sin embargo, dado su carácter alfégeno (estabilizador de la ferrita), su contenido no puede aumentarse indefinidamente.



Por otro lado el Mn, considerado un estabilizador de austenita, en presencia de altos contenidos de azufre forma sulfuros del tipo MnS, favoreciendo la susceptibilidad del acero inoxidable a la corrosión por picadura.

Los avances en el desarrollo de nuevos aceros inoxidables consisten en la revisión de los efectos gammágenos y alfégenos de sus elementos aleantes; la modificación en la composición hace necesaria la evaluación de su comportamiento frente a la corrosión. Por tanto, el objetivo principal de este proyecto consiste en evaluar el comportamiento frente a la corrosión generalizada y localizada por picadura de aceros de nuevo diseño con variaciones en los contenidos de Mo y Mn.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto se fijan los siguientes objetivos específicos:

- a) Determinar la cinética del proceso de corrosión generalizada en función de la concentración de aleantes (Mo-Mn), mediante la realización de ensayos gravimétricos de inmersión en medios ácidos (H_2SO_4 y H_3PO_4).
- b) Evaluar mediante espectroscopía de impedancia electroquímica el comportamiento frente a la corrosión generalizada de cada material.
- c) Evaluar el efecto que la adición de Mo-Mn tiene en la resistencia al ataque localizado por picadura de los materiales objeto de estudio mediante ensayos de inmersión en cloruro férrico al 6%.
- d) Determinar los potenciales de corrosión, picadura y repasivación en función de la modificación de aleantes mediante la realización de ensayos electroquímicos en NaCl al 3.5%.
- e) Determinar la temperatura crítica de picadura en medios clorurados.
- f) Analizar la influencia de la variación del Mn y Mo en los mecanismos de corrosión tanto generalizada como localizada por picadura.



Línea 2: Modificación de Mn

Como se ha venido mencionando, una de las causas principales del inicio y desarrollo de las picaduras en medios clorurados es la presencia de inclusiones tipo MnS, formadas en aceros inoxidable con niveles de azufre por encima del límite de solubilidad y elevados contenidos de Mn. Sin embargo, no se puede deducir que este elemento tenga un efecto negativo en la resistencia a la corrosión por picaduras; sólo se podría decir que la mejora en la resistencia a este tipo de corrosión pudiera conseguirse, bien eliminando la presencia de azufre por procedimientos energéticos de desulfuración, o bien transformando los clásicos sulfuros de manganeso en sulfuros de cromo, mediante la reducción a niveles mínimos de los contenidos de Mn.

Por tanto, el objetivo de esta línea de investigación es estudiar el efecto de la modificación del contenido en Mn, separado del efecto sinérgico formador de sulfuros, en la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidable austeníticos. Para ello se han estudiado tres tipos de aceros inoxidable AISI 304, AISI 316 y otro de composición intermedia, todos ellos con bajos contenidos en S. De este estudio se pretende obtener resultados aplicables en el diseño de aceros inoxidable más económicos y adaptados a usos determinados.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto se establecen los siguientes objetivos específicos:

- a) Evaluar el efecto que la modificación del Mn tiene en la resistencia al ataque localizado por picadura de los materiales objeto de estudio mediante ensayos de inmersión en cloruro férrico al 6%.
- b) Determinar los potenciales de corrosión, picadura y repasivación en función de la modificación de Mn mediante la realización de ensayos electroquímicos de polarización cíclica en NaCl al 3.5% en peso.
- c) Determinar la temperatura crítica de picadura en medios clorurados.
- d) Analizar la influencia de la variación del Mn el mecanismo de corrosión localizada.



Línea 3: Modificación de Ti

Los aceros inoxidables austeníticos estabilizados nacieron como solución tecnológica al problema de la sensibilización a la corrosión intergranular al evitar la formación de carburos tipo Cr_{23}C_6 . Sin embargo, en la fabricación de estos tipos de acero son frecuentes los problemas de colabilidad, debido a las obstrucciones de las buzas de colada continua por precipitación de inclusiones tipo óxidos y nitruros, fundamentalmente de Ti, así como fallos de calidad por problemas de defectos superficiales: costuras, astillados, líneas de titanio y otros, siempre asociados a inclusiones y heterogeneidades en la distribución de dicho elemento en el acero. Por tanto, una solución sería fabricar aceros estabilizados con mínimas concentraciones de elementos estabilizantes. Los ajustes de las composiciones químicas hacen necesario un estudio de las repercusiones que pueden generar en los fenómenos de sensibilización a la corrosión intergranular.

Por ello, el principal objetivo de este proyecto es estudiar la influencia de la modificación de la concentración de Ti en los aceros inoxidables austeníticos 316Ti y AISI 321, frente a la resistencia a la corrosión intergranular.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto se fijan los siguientes objetivos específicos:

- a) Establecer intervalos temperaturas y tiempos de tratamientos térmicos que promuevan la sensibilización de los aceros austeníticos AISI 321 y 316Ti.
- b) Determinar por técnicas electroquímicas de reactivación potenciodinámica el grado de sensibilización a la corrosión intergranular de los materiales a evaluar.
- c) Trazar los diagramas TTS (Temperatura–Tiempo–Sensibilización) para cada material.



- d) Identificar por técnicas de microscopía óptica, electrónica de barrido y de transmisión los precipitados presentes en el material, tanto en la matriz como en los límites de grano, formados como consecuencia de los tratamientos térmicos de sensibilización.
- e) Analizar la influencia de la variación del Ti en el mecanismo de corrosión intergranular.

El presente estudio se enmarca en el ámbito *INOX-RED*, Centro Distribuido en Red, competente en Ciencia, Tecnología e Innovación en materia de Aceros Inoxidables, cofinanciado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCYT) a través del Programa de Fomento de la Investigación Técnica (PROFIT). El trabajo se ha realizado en el Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, en colaboración con ACERINOX S.A. empresa suministradora de los materiales investigados.



3. Parte Experimental

“La inteligencia no consiste sólo en el conocimiento, sino también en la destreza para aplicar los conocimientos a la práctica.”

Aristóteles



3.1 MATERIALES OBJETO DE ESTUDIO

Los estudios realizados se llevaron a cabo sobre muestras rectangulares de dimensiones 50x25x2 mm, rectificadas por todas las caras, de acero inoxidable austenítico, con diferentes contenidos de los elementos aleantes a evaluar, fabricadas y suministradas por la empresa *ACERINOX S.A.*

Los materiales se fabricaron en lingotes de 40 Kg de masa en un horno de inducción en vacío *Pfeiffer VSG-030*. Dichos lingotes fueron sometidos a un proceso de forja en caliente que redujo su espesor a 8-10 mm, logrando mediante el proceso de laminación en frío un espesor final de 2 mm. Posteriormente a cada uno de estos procesos se aplicaron tratamientos térmicos de recocido con objeto de liberar las tensiones acumuladas en el material por la deformación producida.

La caracterización microestructural de los materiales objeto de estudio de las tres líneas de investigación fue efectuada principalmente por microscopía óptica, empleando iluminación de campo claro y de contraste interferencial, y complementada mediante técnicas de microanálisis por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para la preparación metalográfica, las muestras fueron desbastadas con papel de carburo de silicio Buehler hasta la granulometría P1200 y posteriormente pulidas con suspensión acuosa de alúmina alfa de 0.3 μm (pulido grueso) y alúmina gamma de 0.05 μm (pulido fino).

Las muestras adecuadamente pulidas fueron sometidas a limpieza en ultrasonidos empleando alcohol isopropílico y posteriormente atacadas para revelar su microestructura. Los reactivos de ataque empleados se relacionan en la Tabla 2.



Tabla 2. Reactivos de ataque empleados para el revelado microestructural de los aceros inoxidable austeníticos objeto de estudio.

| Reactivo | Composición | Tiempo de ataque | Detalle revelado |
|------------|--|--|--|
| Gliceregia | 10 ml ácido acético 15 ml ácido clorhídrico 10 ml ácido nítrico 2-5 gotas de glicerol | 1 min. | Estructura de aceros inoxidable austeníticos, ataca la fase σ y delinea los carburos. |
| Beraha | En 100 ml de solución: 0.5 g Disulfito potásico 10-15 ml HCl | 30-120 s. Hasta que la superficie se torne gris clara. | Colorea la austenita |
| Vilella | 1 g de ácido pícrico 5 ml ácido clorhídrico 100 ml de etanol | 3-5 min. | Delinea fases secundarias (carburos, fase σ , ferrita δ) |

3.1.1 MODIFICACIÓN DE MOLIBDENO-MANGANESO

3.1.1.1 Caracterización química y microestructural

Se estudiaron 10 composiciones distintas, correspondientes a los aceros AISI 304 (A-E) y AISI 316 (F-J), con concentraciones variables de Mo (0.29-2.74), y Mn (0.28-1.71%). La composición química, expresada en porcentajes en masa, se muestra en la Tabla 3.

La microestructura de los materiales objeto de estudio se muestra en la Figura 20a. Se observa una estructura monofásica de granos equiaxiales austeníticos, con presencia de maclas características de las estructuras cúbicas centradas en las caras. Un detalle de la misma tomada en campo de contraste interferencial (Figura 20b), permite apreciar con mayor definición su microestructura.

Tabla 3. Composición química de los materiales objeto de estudio con variaciones en los contenidos de Mo y Mn.

| Tipo | Material | Elementos (% en masa) | | | | | | | | | | |
|----------|----------|-----------------------|-------------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | Mn | Mo | Ni | Cr | Si | Cu | Co | C | S | V | N |
| AISI 304 | A | 0.28 | 0.29 | 8.13 | 18.19 | 0.28 | 0.30 | 0.020 | 0.053 | 0.004 | 0.018 | 0.0452 |
| | B | 0.99 | 0.30 | 8.31 | 18.15 | 0.32 | 0.32 | 0.018 | 0.058 | 0.007 | 0.022 | 0.0441 |
| | C | 1.70 | 0.29 | 8.13 | 18.16 | 0.29 | 0.29 | 0.015 | 0.043 | 0.005 | 0.024 | 0.0420 |
| | D | 0.33 | 0.64 | 8.14 | 18.16 | 0.29 | 0.30 | 0.019 | 0.048 | 0.004 | 0.020 | 0.045 |
| | E | 0.98 | 0.64 | 8.14 | 18.14 | 0.30 | 0.30 | 0.018 | 0.055 | 0.005 | 0.022 | 0.0461 |
| AISI 316 | F | 0.23 | 2.10 | 10.58 | 16.87 | 0.30 | 0.32 | 0.021 | 0.050 | 0.004 | 0.022 | 0.0325 |
| | G | 0.99 | 2.09 | 10.57 | 16.93 | 0.31 | 0.31 | 0.020 | 0.040 | 0.004 | 0.023 | 0.0346 |
| | H | 1.65 | 2.11 | 10.63 | 16.92 | 0.26 | 0.31 | 0.016 | 0.048 | 0.004 | 0.023 | 0.0376 |
| | I | 0.30 | 2.71 | 10.65 | 16.86 | 0.27 | 0.29 | 0.020 | 0.050 | 0.003 | 0.022 | 0.0390 |
| | J | 0.98 | 2.74 | 10.65 | 16.82 | 0.25 | 0.31 | 0.020 | 0.036 | 0.005 | 0.022 | 0.0380 |

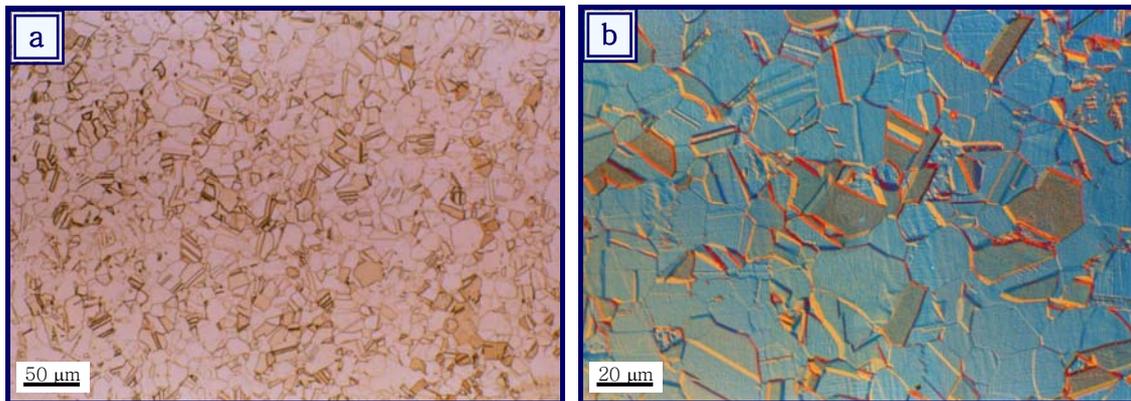


Figura 20. Microestructura representativa de los materiales objeto de estudio.
a) Vista general, b) Detalle. Reactivo de ataque Gliceregia.

3.1.1.2 Tratamiento inicial de las muestras

Previamente a la realización de los ensayos de corrosión generalizada en medio ácido y localizada por picadura, todas las muestras se sometieron a un mismo tratamiento inicial consistente en la aplicación del siguiente protocolo:

- 1) Desbaste por las seis caras en medio acuoso con papel de carburo de silicio Buehler P120.
- 2) Limpieza con agua corriente y en baño de ultrasonidos (5 min., en alcohol isopropílico).

- 3) Secado con papel de celulosa.
- 4) Pasivación con solución HNO₃ 65% (p/p) durante 1 minuto a 60°C.
- 5) Lavado con agua destilada a temperatura ambiente.
- 6) Secado en estufa a 105°C durante 30 minutos.
- 7) Pesada en balanza analítica modelo *Sartorius BP 211D* de precisión 0,00001 g y medición de áreas mediante un calibre digital modelo *Sylvac S225* de precisión 0,01 mm.
- 8) Ensayo de corrosión en el medio elegido.

3.1.2 MODIFICACIÓN DE MANGANESO

3.1.2.1 Caracterización química y microestructural

Dentro de la línea 2 se ensayaron nueve materiales agrupados en tres tipos de acero inoxidable, un AISI 304 (materiales tipo I), un AISI 316 (materiales tipo III), y otro con porcentajes de Cr, Ni y Mo intermedio entre los dos anteriores, denominado acero de composición intermedia (materiales tipo II), todos ellos con bajos contenidos en azufre (<0.0013%) y en los cuales se ha variado el porcentaje en manganeso. La composición química de los materiales objeto de estudio, expresada en porcentajes en masa, se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química de los materiales objeto de estudio con variación del contenido en Mn.

| Tipo | Mat. | Elementos. (% en masa) | | | | | | | | | | |
|----------|-------|------------------------|---------------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|--------|
| | | Mn | S | Cr | Ni | Mo | Sn | P | Cu | C | Si | N |
| AISI 304 | I-1 | 0.41 | 0.0009 | 18.01 | 8.13 | 0.75 | 0.006 | 0.020 | 0.04 | 0.050 | 0.28 | 0.0528 |
| | I-2 | 1.30 | 0.0013 | 18.17 | 8.24 | 0.73 | 0.009 | 0.024 | 0.18 | 0.060 | 0.38 | 0.0517 |
| | I-3 | 2.48 | 0.0013 | 18.36 | 8.09 | 0.76 | 0.009 | 0.025 | 0.16 | 0.045 | 0.34 | 0.0415 |
| C.I. | II-1 | 0.39 | 0.0011 | 17.83 | 9.53 | 1.10 | 0.004 | 0.020 | 0.04 | 0.028 | 0.38 | 0.0410 |
| | II-2 | 1.27 | 0.0013 | 17.74 | 9.50 | 1.11 | 0.008 | 0.026 | 0.18 | 0.062 | 0.35 | 0.0600 |
| | II-3 | 2.68 | 0.0011 | 17.88 | 9.43 | 1.09 | 0.008 | 0.040 | 0.16 | 0.049 | 0.36 | 0.0403 |
| AISI 316 | III-1 | 0.36 | 0.0013 | 17.45 | 10.75 | 2.13 | 0.001 | 0.019 | 0.22 | 0.041 | 0.36 | 0.0518 |
| | III-2 | 1.37 | 0.0013 | 17.22 | 10.74 | 2.12 | 0.006 | 0.028 | 0.48 | 0.045 | 0.34 | 0.0475 |
| | III-3 | 2.56 | 0.0012 | 17.14 | 10.78 | 2.11 | 0.007 | 0.028 | 0.49 | 0.045 | 0.38 | 0.0525 |

En la Figura 21 se muestra comparativamente los materiales con el menor y mayor contenido en Mn para cada tipo de acero. Todos los materiales contienen inclusiones no metálicas de tipo óxidos y silicatos, compuestas mayoritariamente por Mn, Cr y Fe, las cuales aumentan en cantidad cuando se incrementa el contenido de Mn. Los materiales correspondientes al acero AISI 304 presentan el mayor nivel de inclusiones, el AISI 316 el menor y la mezcla de estos dos, niveles intermedios. No se observó la presencia aislada de inclusiones del tipo MnS.

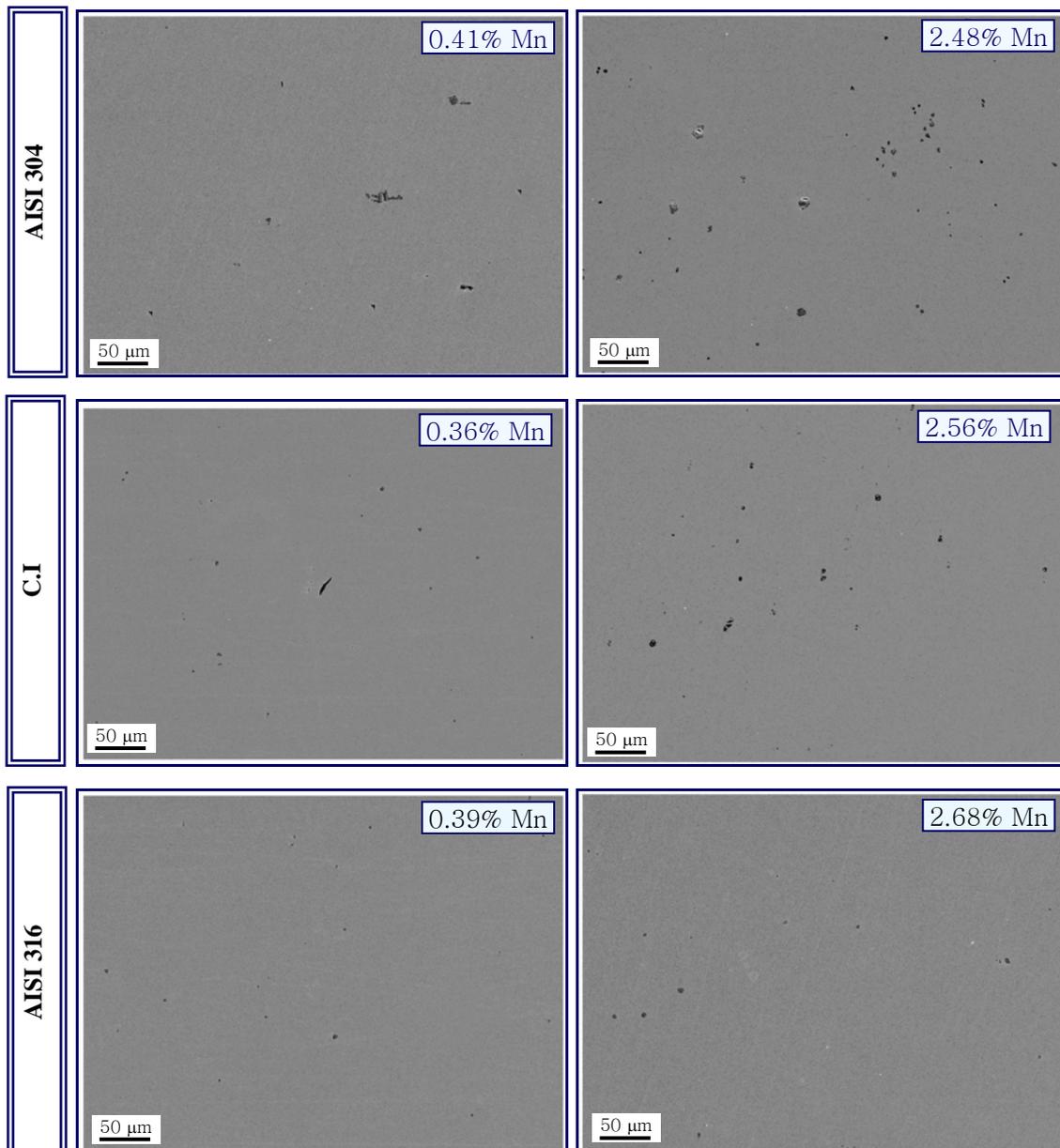


Figura 21. Morfología y distribución de las inclusiones no metálicas contenidas en los materiales objeto de estudio en relación con el contenido de Mn.

3.1.2.2 Tratamiento inicial de las muestras

El protocolo a seguir en la preparación de las muestras, previo a la realización de los ensayos, es el mismo que el desarrollado en la línea 1 (modificación de Mo-Mn) de la presente investigación.

3.1.3 MODIFICACIÓN DE TITANIO

3.1.3.1 Caracterización química y microestructural

Dentro de la línea 3 se estudiaron dos tipos de aceros inoxidable austeníticos, un AISI 321 y un 316 con Ti, cada uno con cuatro composiciones experimentales en las que se varía el porcentaje de Ti y C. La composición química, expresada en porcentajes en masa, de los materiales objeto de estudio se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición química de los materiales objeto de estudio con variaciones en los contenidos de Ti-C.

| Tipo | Mat. | Elementos (% en masa) | | | | | | | | | | | | |
|----------|------|-----------------------|-------|--------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | | Ti | C | N | Cr | Ni | Mo | Si | Mn | Cu | Sn | Nb | P | S |
| 316 Ti | A1 | 0.14 | 0.016 | 0.0225 | 16.84 | 11.35 | 2.12 | 0.50 | 1.62 | 0.29 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.001 |
| | A2 | 0.22 | 0.018 | 0.0198 | 16.81 | 11.30 | 2.11 | 0.59 | 1.56 | 0.33 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.001 |
| | A3 | 0.30 | 0.035 | 0.0200 | 16.97 | 11.20 | 2.09 | 0.60 | 1.69 | 0.37 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.002 |
| | A4 | 0.39 | 0.042 | 0.0174 | 16.40 | 11.37 | 2.15 | 0.50 | 1.56 | 0.11 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.002 |
| AISI 321 | B1 | 0.15 | 0.029 | 0.0170 | 17.42 | 9.02 | 0.39 | 0.49 | 1.61 | 0.29 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.002 |
| | B2 | 0.21 | 0.022 | 0.0179 | 17.50 | 9.17 | 0.27 | 0.48 | 1.62 | 0.32 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.002 |
| | B3 | 0.32 | 0.031 | 0.0134 | 17.41 | 9.22 | 0.40 | 0.48 | 1.62 | 0.25 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.001 |
| | B4 | 0.37 | 0.047 | 0.0169 | 17.38 | 9.09 | 0.28 | 0.45 | 1.62 | 0.28 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.001 |

Todas las muestras en estado de suministro se sometieron inicialmente, a un tratamiento térmico de solubilización a 1150°C durante 10 minutos, con posterior temple en agua. Con este tratamiento se consigue disolver los posibles carburos de cromo y fases intermetálicas presentes, y partir de un material homogéneo para el desarrollo de los ensayos.

La microestructura de los materiales objeto de estudio correspondientes a los aceros 316 Ti en estado solubilizado con la menor y mayor concentración en Ti se muestra de manera general y detallada en la Figura 22. Se observa una estructura monofásica austenítica, con maclas y con límites de grano bien definidos y libres de precipitados. Además se observa la presencia de finos precipitados intragranulares de nitruros y carbonitruros de titanio propios de los aceros estabilizados con Ti.

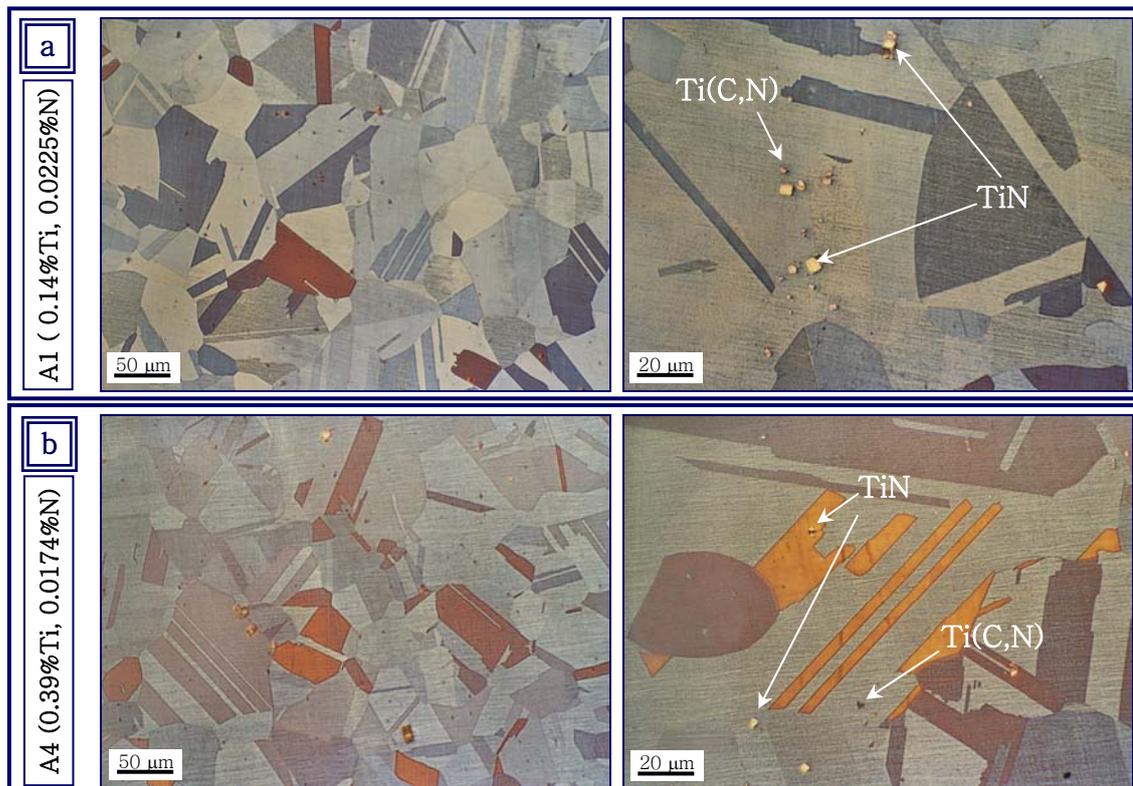


Figura 22. Microestructura de los materiales objeto de estudio en estado de solubilización, correspondientes a los aceros 316Ti. Vista general y detalle:
a) Material A1(0.14%Ti, 0.0225%N) y b) Material A4 (0.39%Ti, 0.0174%N).
Reactivo de ataque Beraha.

A diferencia de los aceros inoxidables 316Ti, en los materiales solubilizados correspondientes a los aceros AISI 321 se forma martensita en la matriz austenítica, como lo ponen de manifiesto las micrografías de mostradas en la Figura 23 tomadas en campo claro y mediante contraste interferencial, para los materiales con menor y mayor concentración de Ti (Figuras 23a y 23b, respectivamente). Usando el diagrama de Schaeffler de la Figura 24, junto con las ecuaciones para el Cr_{eq} y el Ni_{eq} se puede apreciar que estos aceros se

encuentran situados en la región trifásica austenita+martensita+ferrita δ , mientras los aceros inoxidables 316Ti se ubican en la región bifásica austenita + ferrita δ con cantidades despreciables de ésta última fase.

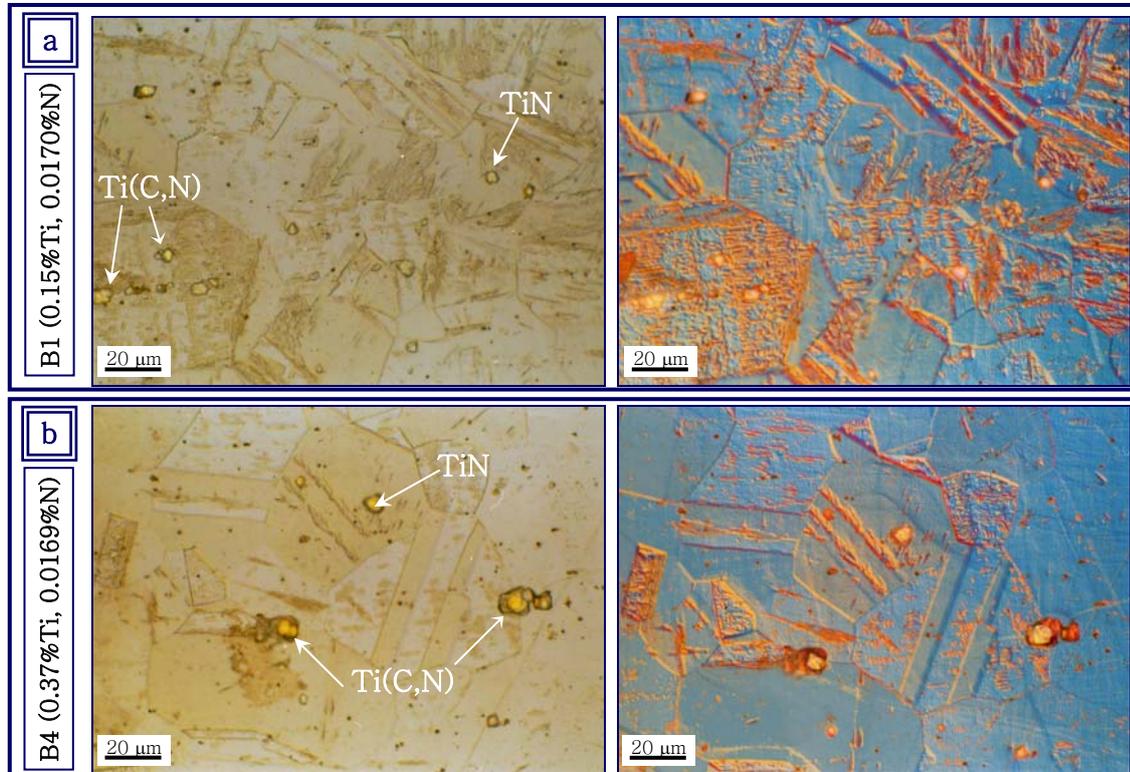


Figura 23. Microestructura de los materiales objeto de estudio en estado de solubilización tomadas en campo claro y mediante contraste interferencial, correspondientes a los aceros AISI 321 a) Material B1(0.15%Ti, 0.0170%N) y b) Material B4 (0.37%Ti, 0.0169%N). Reactivo de ataque Gliceregia.

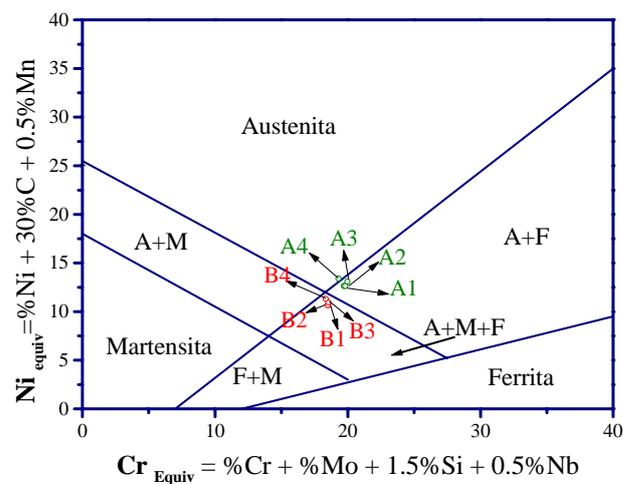


Figura 24. Diagrama de Schaeffler para los aceros inoxidables, donde se ubican las aleaciones objeto de estudio.



3.1.3.2 Tratamientos térmicos de sensibilización

Con el fin de introducir cambios microestructurales, relacionados fundamentalmente con la precipitación de carburos ricos en cromo y fases intermetálicas, se realizaron tratamientos térmicos de sensibilización en el intervalo de temperaturas y tiempos que se muestran en la Tabla 6. Las muestras fueron enfriadas rápidamente mediante temple en agua, con el fin de retener la microestructura presente a la temperatura de tratamiento. Se realizaron además, tratamientos a tiempos y temperaturas intermedias que permitieron trazar el diagrama TTS.

Tabla 6. Intervalos de operación de los tratamientos térmicos.

| Material | Temperatura (°C) | | Tiempo (h) | |
|----------|------------------|--------|------------|--------|
| | Mínima | Máxima | Mínimo | Máximo |
| A1 | 550 | 850 | 25 | 400 |
| A2 | 550 | 850 | 50 | 400 |
| A3 | 550 | 850 | 10 | 400 |
| A4 | 550 | 850 | 10 | 400 |
| B1 | 550 | 850 | 1 | 400 |
| B2 | 550 | 850 | 1 | 400 |
| B3 | 550 | 850 | 1 | 400 |
| B4 | 550 | 850 | 0.5 | 400 |

3.1.3.3 Tratamiento inicial de las muestras

Previamente a la realización de los ensayos electroquímicos de reactivación potenciodinámica que permiten evaluar la sensibilización frente a la corrosión intergranular, las muestras fueron desbastadas con papel de carburo de silicio hasta la granulometría Buehler P1200, con objeto de eliminar las capas de óxido generadas por los tratamientos térmicos. Posteriormente se limpiaron con agua corriente y ultrasonidos (5min. en alcohol isopropílico)



3.2 ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

En la tabla 7 se relacionan los ensayos de corrosión realizados en cada una de las líneas de la investigación

Tabla 7. Ensayos realizados para evaluar el comportamiento frente a diversos tipos de corrosión según la línea de estudio y el elemento a evaluar.

| Línea | Elemento(s) a evaluar | Tipo de corrosión a evaluar | Ensayo | Medio |
|----------|--------------------------|--------------------------------|---|--|
| 1 | Mo-Mn | Generalizada | <u>Gravimétricos</u> | H ₂ SO ₄ al 30% a 25°C |
| | | | | H ₂ SO ₄ al 30% a 50°C |
| | | | | H ₃ PO ₄ al 50% a ebullición |
| | | Picadura | <u>Electroquímicos</u> | |
| | | | ➤ Corriente continua | H ₂ SO ₄ al 30% a 25°C |
| | | | ➤ Corriente alterna (EIS) | |
| Picadura | <u>Electroquímicos</u> | | | |
| | ➤ Potenciodinámicos | NaCl al 3.5% a 22°C | | |
| | ➤ Potenciostáticos (TCP) | | | |
| | <u>Gravimétricos</u> | FeCl ₃ al 6% a 22°C | | |
| 2 | Mn | Picadura | <u>Electroquímicos</u> | |
| | | | ➤ Potenciodinámicos | NaCl al 3.5% a 22°C |
| | | | ➤ Potenciostáticos (TCP) | |
| | <u>Gravimétricos</u> | FeCl ₃ al 6% a 22°C | | |
| 3 | Ti | Intergranular | Reactivación Potenciodinámica electroquímica (DL-EPR) | 0.5M H ₂ SO ₄ + 0.01M KSCN |

3.2.1 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN GENERALIZADA EN MEDIOS ÁCIDOS

La resistencia a la corrosión generalizada que presentan los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y AISI 316 en función de su contenido en Mo y Mn fue evaluada mediante la realización de ensayos normalizados de corrosión en ácido sulfúrico al 30% en masa, a 25 y 50°C y en ácido fosfórico al 50% en masa, a ebullición.



3.2.1.1 Ensayos gravimétricos

Se realizaron ensayos gravimétricos de corrosión a los diez materiales (A-J) con concentraciones variables de Mo-Mn, bajo las especificaciones impuestas por las normas ASTM G1-90^[188] y G31-72^[189].

Se ensayaron dos muestras de cada material para garantizar la fiabilidad de los resultados. Cuando éstos no eran repetitivos se ensayó una tercera muestra.

Por cada probeta a ensayar se utilizó una placa calefactora y un matraz erlenmeyer de 1000 ml de capacidad destinado a contener 600 ml de solución agresiva, ya que el área aproximada de las muestras es 28 cm² y, según la norma de ensayo aplicada, el volumen de disolución debe ser superior a 20 mL/cm².

La Figura 12 muestra una representación esquemática del montaje experimental de los ensayos gravimétricos dependiendo de la temperatura requerida para su realización. En los ensayos de inmersión en ácido sulfúrico (Figura 25a), efectuados a 25 y 50°C, se conectó un termómetro a la placa calefactora con la intención de mantener, mediante la acción de un termostato, la temperatura establecida para el medio corrosivo con una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$. En el caso del ácido fosfórico (Figura 25b), a ebullición, se acopló a cada matraz un refrigerante de serpentín con circulación de agua y se depositó en la disolución una pequeña cantidad de plato poroso con objeto de facilitar la ebullición.

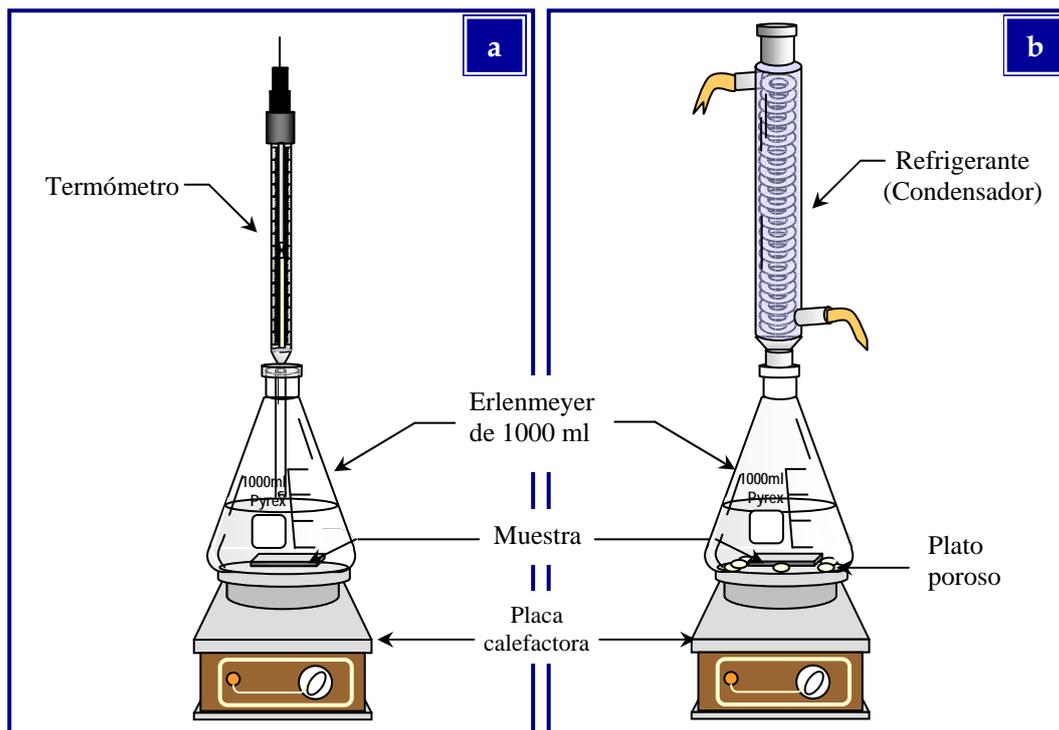


Figura 25. Montaje experimental de los ensayos de corrosión gravimétricos: a) Ensayos en ácido sulfúrico a 25 y 50°C, b) Ensayos en ácido fosfórico a ebullición.

Una vez realizado el correspondiente protocolo inicial de desbaste, pasivación, medida de área y pesada, las muestras fueron totalmente sumergidas en el medio de ensayo, siendo extraídas cada 24 horas de exposición para ser pesadas y efectuar el registro de los datos gravimétricos de pérdida de masa por unidad de superficie durante un periodo máximo de 6 días. Transcurridos 3 días la disolución agresiva se cambió por otra recién preparada con objeto de evitar que posibles alteraciones en el electrolito pudieran interferir en el desarrollo del ensayo.

Cada vez que se extraía la muestra de la disolución para proceder a su pesada se llevaba a cabo el siguiente procedimiento:

- 1) Lavado con agua destilada a temperatura ambiente.
- 2) Secado en estufa a 105°C durante 30 minutos.
- 3) Pesada de la muestra.
- 4) Introducción en la disolución agresiva.



- 5) Después de la última pesada las muestras se guardaban en un desecador con CaCl_2 , con el fin de protegerlas de cualquier tipo de contaminación superficial o adsorción de humedad que pudiera alterar estudios posteriores al ensayo.

A partir de los valores de pérdida de masa registrada en función del tiempo de inmersión se determinaron las velocidades de corrosión y las leyes cinéticas que rigen el proceso de disolución producido en los aceros inoxidable objeto de estudio cuando se hallan en contacto con los diferentes medios ácidos seleccionados.

3.2.1.2 Ensayos electroquímicos

Se efectuaron ensayos electroquímicos a temperatura ambiente por técnicas de corriente continua (ensayos de polarización potenciodinámicos) y alterna (espectroscopía de impedancia electroquímica) en ácido sulfúrico al 30%.

a) Ensayos electroquímicos potenciodinámicos

Los ensayos de polarización potenciodinámicos se realizaron para los aceros AISI 304 y AISI 316 con cantidades variables de Mn y Mo, expuestos durante una hora en una solución de H_2SO_4 al 30% a 25°C , con objeto de analizar la influencia de dichos elementos en el potencial de corrosión (E_{corr}) y en la densidad de corriente que presentan estos materiales cuando operan en medio sulfúrico.

Las medidas se llevaron a cabo mediante el empleo de una celda electroquímica (Figura 26) de tres electrodos, constituida por los siguientes elementos:

- Electrodo de referencia: Ag/AgCl en KCl 3M, con un potencial fijo respecto al de hidrógeno de + 0.197V.
- Electrodo auxiliar o contraelectrodo: grafito.
- Electrodo de trabajo: material objeto de estudio.

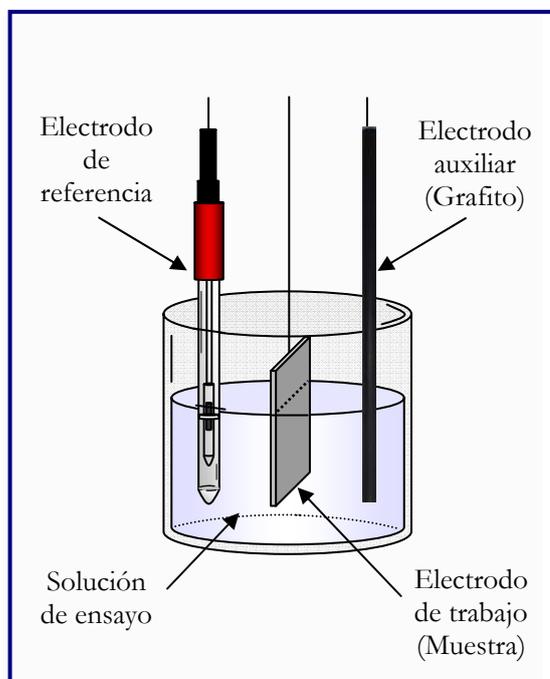


Figura 26. Esquema de la celda de tres electrodos empleada en los ensayos electroquímicos por técnicas de corriente continua.

El equipo utilizado para realizar este tipo de ensayo fue un potenciostato modelo *PGSTAT 30 Ecochemie AUTOLAB®*, que suministra los datos del ensayo a un ordenador PC. Estos datos son analizados por un programa informático, *General Purpose Electrochemical System (GPES)*, obteniéndose gráficamente las variaciones de densidad de corriente, potencial. El ensayo se realizó siguiendo la norma ASTM G5-94 ^[190].

➤ Condiciones del ensayo:

- Velocidad de barrido: 0.1 mV/s
- Intervalo de barrido: -100 mV hasta +100 mV respecto al O.C.P.



Al representar en diagrama semilogarítmico las variaciones de densidad de corriente producidas en el intervalo de potenciales determinado, el denominado *método de intersección* permite determinar la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) mediante la extrapolación de las pendientes de Tafel calculadas a partir de dichas curvas. Obtenido el valor de i_{corr} , la velocidad del proceso de corrosión puede calcularse por aplicación de la ley de Faraday mediante la expresión matemática extraída de la norma ASTM G 102-89 ^[191]:

$$v_{\text{corr}} = K \cdot i_{\text{corr}} \cdot P_{\text{eq}}$$

donde:

- v_{corr} = velocidad de corrosión [$\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$]
- $K = 8,95 \cdot 10^{-4}$ [$\text{mg} \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{d}$]
- i_{corr} = densidad de corriente de corrosión [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
- P_{eq} = peso equivalente de la aleación, que se calcula mediante la expresión

$$P_{\text{eq}} = \frac{1}{\sum \left(\frac{f_i \cdot n_i}{a_i} \right)}$$

donde para cada elemento de la aleación:

- f_i = fracción en masa
- n_i = número de electrones intercambiados
- a_i = masa atómica

Para el cálculo de P_{eq} sólo se consideran los elementos mayoritarios que se encuentran en la aleación en porcentajes superiores al 1% en masa.

Antes de comenzar los ensayos electroquímicos, y a fin de alcanzar la estabilización del sistema de medida, todas las muestras se mantuvieron en contacto con la disolución agresiva durante una hora, hasta alcanzar el estado estacionario asociado a un potencial constante.

**b) Ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica**

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, conocida como EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*), es una técnica que permite el conocimiento del sistema a través de la respuesta que éste proporciona cuando se perturba con un potencial sinusoidal de pequeña amplitud y frecuencia variable, ofreciendo una información más real sobre el comportamiento del sistema, al no perturbar de manera irreversible el electrodo de trabajo, y posibilitando la detección de la mayor parte de los procesos de relajación que tienen lugar en la intercara metal/electrolito.

La interpretación de los resultados experimentales en términos de parámetros de corrosión requiere establecer una analogía entre el sistema material-medio estudiado y un circuito eléctrico constituido por una hipotética combinación de elementos eléctricos pasivos que reproducen el comportamiento del material cuando se produce el proceso de corrosión.

La variación de la impedancia del sistema, Z , en función de la frecuencia, ω , cuando se representa en un plano complejo (Z'' vs Z'), forma lo que se conoce como diagrama de impedancia o diagrama de Nyquist.

La Figura 27 muestra una adaptación del circuito equivalente propuesto por Randles ^[192], al sistema electroquímico, y el diagrama de Nyquist teórico que se obtendría como respuesta a un ensayo de impedancia, a partir del cual se pueden determinar los valores de los elementos del circuito. Así, la resistencia óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia (R_e) viene dada por el punto de corte de altas frecuencias del diagrama de impedancia con el eje real, y engloba la resistencia del electrolito, la de posibles películas superficiales y la resistencia de los conductores empleados para conectar la celda al sistema de medida. Por otra parte, la reacción del metal se representa mediante la resistencia de transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo de trabajo (R_{tc}) y coincide con el diámetro de la semicircunferencia,

dando cuenta del movimiento de electrones puesto en juego cuando el material se está corroyendo. Asociado en paralelo con R_{tc} se encuentra el elemento C_{dl} , que es la capacidad de la doble capa electroquímica que se forma en la interfase electrodo/electrolito, calculable a partir de la expresión:

$$C_{dc} = - \frac{1}{R_{tc} \cdot \omega_{m\acute{a}x}}$$

siendo $\omega_{m\acute{a}x}$ la frecuencia a la que Z'' adquiere su valor máximo.

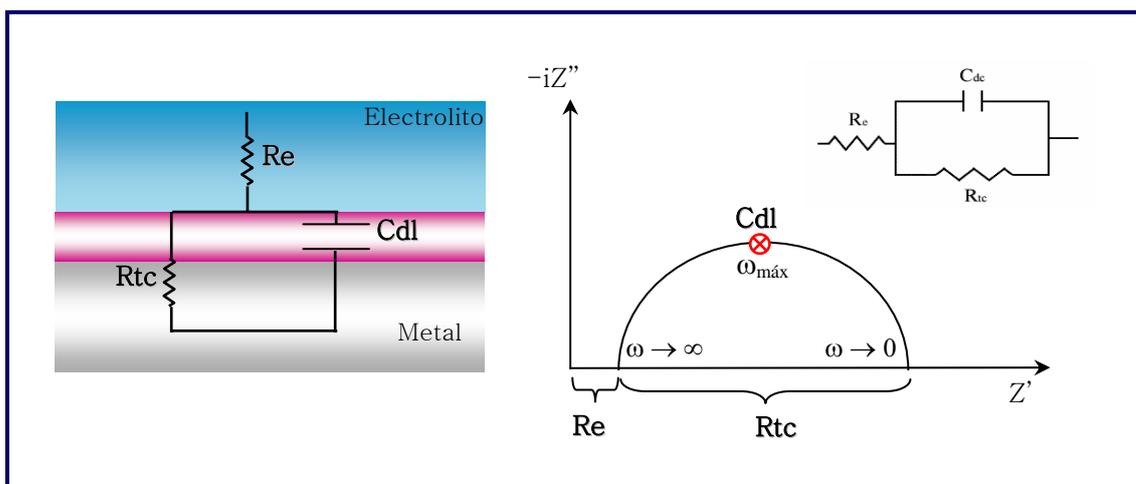


Figura 27 . Circuito equivalente simple propuesto por Randles. Diagrama de Nyquist de la respuesta en impedancia teórica de este sistema metal/electrolito.

Aparte de esta semicircunferencia formada a altas y medias frecuencias, la cual se atribuye a un control por activación, el diagrama de impedancia puede presentar a bajas frecuencias diferentes trazados vinculados a la existencia de otros posibles procesos en el sistema (efectos de difusión, adsorción de especies intermedias, falta de homogeneidad superficial y aparición de películas superficiales).

Se efectuaron medidas de impedancia electroquímica para los aceros AISI 304 y AISI 316 con variaciones en los contenidos de Mo-Mn, en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$, en una celda electroquímica con montaje de tres electrodos (Figura 28). Se utilizó el mismo potenciostato empleado en los ensayos potenciodinámicos, con la salvedad de que los datos son analizados por un programa informático diferente, denominado *Frequency Response Analyzer (FRA)*, que permite obtener gráficamente los diagramas de Nyquist del proceso electroquímico, así como otros tipos de diagramas de impedancia.

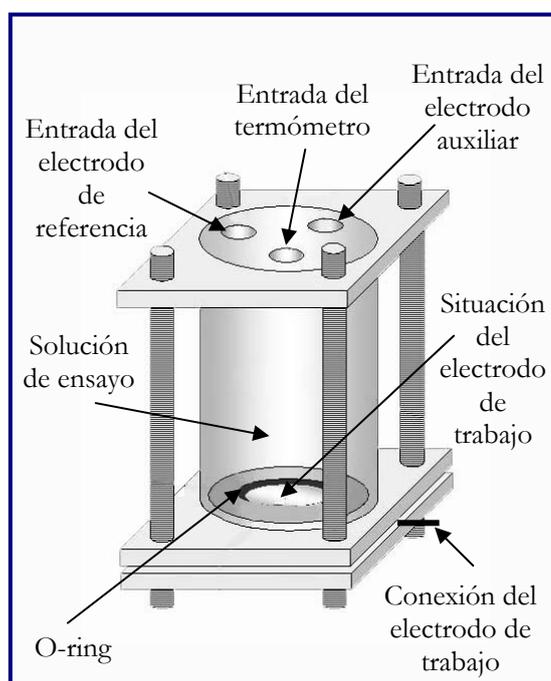


Figura 28. Esquema de la celda de tres electrodos empleada en los ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

➤ Condiciones del ensayo:

- Amplitud de potencial: 10 mV/s respecto al O.C.P.
- Rango de frecuencias: 100KHz-1mHz
- Puntos/decada: 5
- Estabilización del sistema: 30 min.



A partir de los diagramas de impedancia obtenidos se realizó un estudio comparativo de los parámetros electroquímicos identificados para los distintos materiales (R_e , R_{tc} , C_{dl}) a fin de determinar la influencia que ejerce la adición de Mo y Mn en el comportamiento a la corrosión de estos aceros en medio sulfúrico. Además, con objeto de analizar la modificación del comportamiento del material con el tiempo de exposición se estudió la evolución de los diagramas de impedancia realizando sucesivas tomas de datos transcurridas 1 hora, 1, 3, 6 y 9 días de inmersión.

3.2.1.3 Estudio y caracterización de los productos de corrosión

Una vez realizados los ensayos descritos, los productos de corrosión formados fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando un microscopio electrónico modelo *JEOL JSM 6400* a 10 KV del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

Para el estudio por SEM las muestras se metalizaron con el fin de garantizar una conductividad adecuada, necesaria por tratarse de una técnica de análisis electrónica. Dicha metalización se realizó por electrodeposición de una delgada capa de oro sobre la superficie de la probeta, una vez adherida con cinta de grafito a una placa portadora metálica y asegurada la continuidad de conducción mediante la aplicación de grafito coloidal entre la placa y la muestra.

3.2.2 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN LOCALIZADA EN MEDIOS CLORURADOS

La resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidable de las líneas 1 y 2 fue estudiada mediante la realización de diversos ensayos de corrosión en dos medios clorurados:



- a) Ensayos electroquímicos por técnicas de corriente continua en NaCl al 3.5% en masa (simula la composición del agua de mar) a 22°C.
- b) Ensayos gravimétricos en FeCl₃ al 6% en masa a 22°C.

3.2.2.1 Corrosión por picadura en cloruro sódico

a) Ensayos potenciodinámicos de polarización cíclica

El trazado de curvas cíclicas de polarización potenciodinámicas persigue, como objetivo fundamental, la determinación de los potenciales críticos que caracterizan el comportamiento del material frente al ataque localizado por picadura en el medio agresivo en el que opera.

La Figura 29 representa una curva de polarización cíclica de un acero inoxidable en la que se señalan los potenciales característicos a determinar: Potencial de corrosión (E_{corr}), potencial de picadura (E_{pic}) y potencial de repasivación (E_{rep}) y que permiten tener una idea acerca de la susceptibilidad a la corrosión por picadura de los materiales ensayados. Así:

- E_{pic} indica el límite por encima del cual se inicia la formación de picaduras.
- E_{rep} se refiere al límite por debajo del cual el acero inoxidable permanece en estado pasivo.
- Valores entre E_{pic} y E_{rep} no permiten la formación de nuevas picaduras pero sí el desarrollo de las ya existentes.

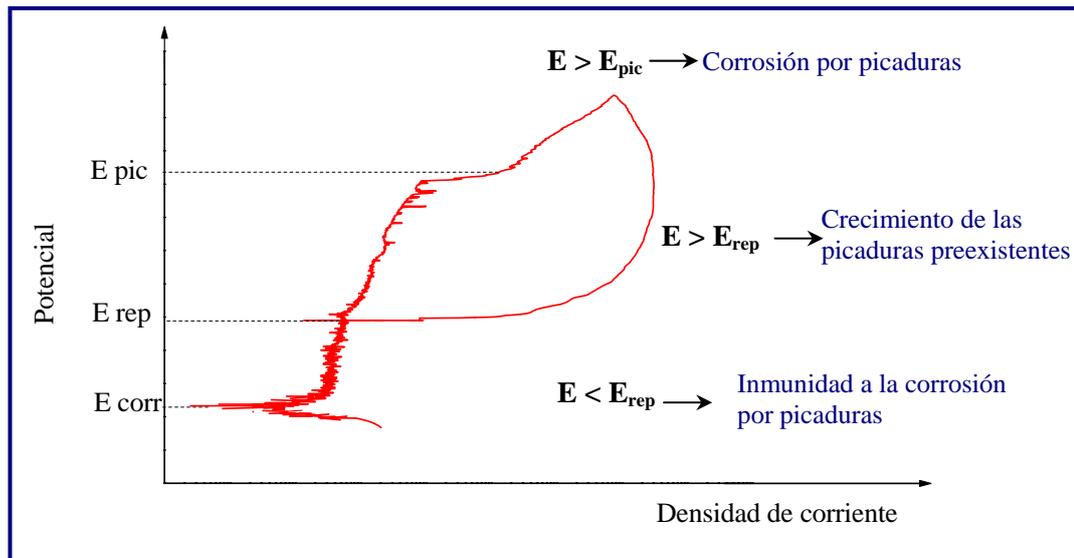


Figura 29. Curva de polarización cíclica en la que señalan los potenciales característicos.

El estudio electroquímico de susceptibilidad a la corrosión por picaduras se llevó a cabo en los aceros inoxidable austeníticos objeto de estudio (líneas 1 y 2), con el fin de determinar el efecto que ejerce la modificación de Mo-Mn y Mn en el comportamiento a la corrosión por picadura.

Los ensayos se llevaron a cabo en una disolución de NaCl al 3.5% en masa a 22°C, empleando un sistema de tres electrodos: un contraelectrodo de grafito, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y la muestra de estudio como electrodo de trabajo, según se mostró en la Figura 26.

La muestra fue mantenida al potencial de corrosión durante 30 minutos, seguidamente se realizó un barrido de potencial en sentido anódico a una velocidad constante de 0,5 mV/s desde -100mV con respecto a E_{corr} . El potencial de picaduras (E_p) se determinó cuando la densidad de corriente alcanzó los 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [193-196]. Una vez superado E_p y alcanzado un valor determinado de densidad de corriente (10000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), se cambió el sentido de barrido hacia potenciales catódicos hasta alcanzar nuevamente la corriente de pasivación.



Concluidos los ensayos, las probetas fueron lavadas con agua destilada y secadas en estufa a 105°C durante 30 minutos. A continuación se examinaron con lupa binocular a bajos aumentos (20X) para comprobar la existencia de picaduras sobre la superficie, despreciándose aquellas formadas en los bordes. Finalmente, con objeto de evaluar en mayor detalle la morfología y grado de ataque producido, las muestras ensayadas fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido.

b) Ensayos potencioestáticos

Los ensayos potencioestáticos se efectuaron en una solución NaCl al 3,5% mediante la aplicación del método propuesto por Brigham ^[77,78], consistente en mantener el material a un determinado potencial fijo y registrar la densidad de corriente en función del tiempo mientras se eleva la temperatura a una velocidad constante. El aumento brusco de la densidad de corriente registra el inicio del ataque localizado, definiendo la TCP como aquella temperatura a la que la densidad de corriente alcanza el valor crítico de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de forma análoga a lo establecido en los ensayos de polarización cíclica.

Para producir el calentamiento progresivo de la disolución contenida en la celda electroquímica se empleó una placa calefactora, dotada de termómetro y termostato con el fin de asegurar un adecuado control de la temperatura, con una oscilación de $\pm 1^\circ\text{C}$, durante la realización del ensayo. En todos los casos la temperatura inicial del medio se fijó en 15°C, incrementándose a la velocidad constante de 0.16°C/min, esto es, 5°C cada 30 minutos. Asimismo, se estableció un valor de potencial de 0.25 V.

Finalizados los ensayos, las muestras se lavaron con agua destilada y se secaron en estufa a 105°C durante 30 minutos y se comprobó mediante su observación a bajos aumentos (20X) la formación de picaduras sobre la superficie.



3.2.2.2 Corrosión por picadura en cloruro férrico

Como complemento al estudio realizado en cloruro sódico se llevaron a cabo ensayos de corrosión localizada por picadura en un medio notablemente más agresivo como es el cloruro férrico, habitualmente empleado para analizar la susceptibilidad a la corrosión localizada de los aceros inoxidable. En particular, todos los materiales de las líneas 1 y 2 de esta investigación fueron sometidos a ensayos de inmersión en cloruro férrico, según las especificaciones impuestas por la norma ASTM G48-97 (Práctica A) ^[197]. Este medio presenta una elevada agresividad, ya que los iones férricos actúan como oxidantes por la reducción a iones ferrosos y el cloruro es el agente que rompe la capa pasiva e inicia el ataque localizado.

Realizado el correspondiente protocolo inicial de desbaste, pasivación, medición del área y pesada, cada muestra se introdujo en una disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 6% en masa, suspendida en un soporte de vidrio, en un volumen de disolución de 600 ml contenido en un matraz inmerso en un baño termostático de agua a 22°C con regulación de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Las probetas se mantuvieron en el medio de ensayo durante un periodo máximo de 72 horas, registrando el dato gravimétrico de pérdida de masa por unidad de superficie a las 6, 24, 48 y 72 horas de inmersión. Cada vez que se procedía a realizar una pesada se extraía la muestra de la disolución y se llevaba a cabo el siguiente protocolo:

- 1) Lavado con agua destilada a temperatura ambiente y posteriormente con alcohol isopropílico en baño de ultrasonidos durante unos 10 minutos con el fin de eliminar las impurezas contenidas en el interior de las picaduras.
- 2) Secado en estufa a 105°C durante 30 minutos.
- 3) Pesada de la muestra.
- 4) Introducción en el baño con la disolución agresiva.
- 5) Tras la última pesada las muestras se guardaban en desecador con CaCl_2 .



Finalizado el ensayo de inmersión las superficies de las probetas se inspeccionaron en lupa a 20 aumentos para comprobar la existencia de ataque localizado, siendo despreciadas las picaduras formadas en la periferia. A partir de las variaciones de masa registradas se efectuó un estudio cinético comparativo del proceso de corrosión, que presentan los aceros inoxidable austeníticos en función del porcentaje de elementos aleantes adicionados.

3.2.3 EVALUACIÓN DE LA SENSIBILIZACIÓN A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR

La susceptibilidad a la corrosión intergranular en los aceros inoxidable austeníticos se ha estimado tradicionalmente mediante los ensayos de inmersión en soluciones ácidas (Ensayos Huey, Streicher y Straus) ^[198]. Tales ensayos presentan, frente a los electroquímicos, los inconvenientes de su excesiva duración y difícil interpretación y el hecho de explorar, cada uno de ellos, un campo de potenciales muy reducido. Así, el ensayo Strauss, realizado en soluciones de ácido sulfúrico y sulfato de cobre, mantiene el metal en el límite de pasividad/actividad, mientras que los ensayos Huey y Streicher, que se efectúa en ácido nítrico al 65% a ebullición, y ácido sulfúrico-sulfato férrico, respectivamente, también a ebullición, establecen un potencial situado entre los estados pasivo y transpasivo) ^[199].

Si bien los ensayos electroquímicos de reactivación son una técnica relativamente nueva e incluso solamente estandarizada para los tipos de aceros AISI 304 y AISI 304L ^[200], han sido numerosas las investigaciones realizadas ^[84,88,183,201-205] que utilizan a estos ensayos como una herramienta fiable, y además de ser bastante rápida, es mucho más sensible que los métodos clásicos de inmersión.



3.2.3.1 Ensayos de reactivación electroquímica de barrido doble

La técnica de reactivación potenciodinámica electroquímica (EPR) fue propuesta por Cíhal y colaboradores [206-209] y desarrollada por otros [210-216] como una técnica rápida, no destructiva y cuantitativa para evaluar el grado de sensibilización de los aceros inoxidable austeníticos.

Aunque fue originalmente creada y estandarizada bajo la norma ASTM G108-94 para aceros inoxidable austeníticos AISI tipo 304 y 304L, muy pronto se extendió su aplicación a otros tipos de aceros inoxidable y aleaciones de base níquel [84,201,203-205,217,218]. Sin embargo, las condiciones del método y criterios de evaluación fueron modificados para cada uno de éstos casos citados.

Actualmente existen dos métodos de reactivación: el de barrido simple [200] y el de barrido doble [219] (utilizado en la presente investigación).

La técnica de barrido doble, normalizado por la norma japonesa JIS G0580-1986 [219], consiste en someter una muestra, instalada en una celda de tres electrodos, a un barrido potenciodinámico desde el potencial de corrosión hasta un potencial situado en la zona pasiva y posteriormente invertirlo hasta alcanzar nuevamente el potencial de corrosión. Cuando el material está sensibilizado, se produce una reactivación en la curva de retorno (Figura 30a), en la cual el incremento de la densidad de corriente es el resultado de la disolución de las regiones empobrecidas en cromo que rodean las partículas de carburos precipitados en los límites de grano.

La medida del grado de sensibilización (DOS) se obtiene de la siguiente relación:

$$DOS = \frac{I_r}{I_a} \times 100$$

Donde: I_r : Máxima corriente de reactivación
 I_a : Máxima corriente de activación

El valor crítico del grado de sensibilización, para considerar si un material se encuentra o no sensibilizado a la corrosión intergranular, se ha establecido en 1% [88]. Este valor fue comprobado mediante microscopía óptica en la cual se observó que es a partir de este porcentaje donde se hace evidente el ataque intergranular.

El tamaño del pico de reactivación varía significativamente con el grado de sensibilización, de tal forma que picos de reactivación altos corresponden a muestras altamente sensibilizadas.

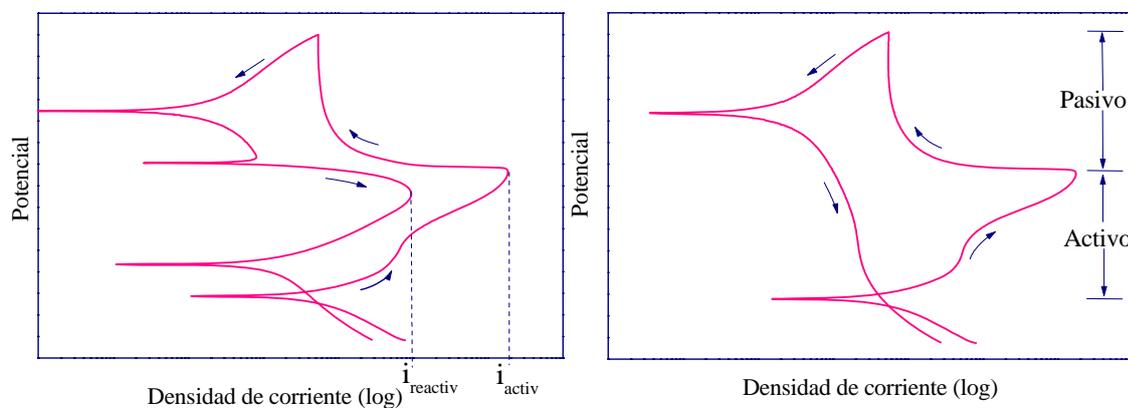


Figura 30. Representación de la curva EPR de doble barrido en la que se muestra el comportamiento típico de un acero inoxidable a) sensibilizado, b) no sensibilizado.

El estudio electroquímico de susceptibilidad a la sensibilización frente a la corrosión intergranular se realizó en los aceros inoxidables austeníticos 316Ti y AISI 321 (Línea 3), con el fin de determinar el efecto que ejerce la modificación del contenido en Ti como elemento aleante.

El ensayo se llevó a cabo en una disolución 0.5 M H_2SO_4 + 0.01M de KSCN a $30\pm 1^\circ C$, empleando un sistema de tres electrodos. La muestra desbastada previamente hasta grado Buelher P1200, se expuso en la disolución durante dos minutos para estabilizar el potencial de corrosión e inmediatamente se polarizó anódicamente a una velocidad de 1.67mV/s hasta alcanzar un potencial situado en la región pasiva (potencial de retorno). Cuando se alcanzó dicho potencial se invirtió la polarización hasta alcanzar el potencial de corrosión.

Una de las variables que más influyó sobre la sensibilidad de los resultados fue el potencial de retorno (E_{ret}). Para los aceros del tipo AISI 321 el valor de E_{ret} de 300mV, recomendado por algunos autores [201-204], generó reactivación en las muestras solubilizadas tomadas como muestras patrón, mientras que en los aceros 316 Ti no se produjo reactivación en muestras tratadas térmicamente que contenían precipitados intergranulares, resultando necesario el estudio y establecimiento de dicho potencial para cada material. Este valor se determinó de la forma siguiente:

1. Se realizaron ensayos de polarización anódica en las condiciones descritas anteriormente desde un potencial de -0.1 V con respecto al potencial de corrosión hasta 1.1 V para cada tipo de acero, empleando una probeta solubilizada como muestra patrón. La Figura 31 muestra los resultados obtenidos para los dos tipos aceros 316Ti y AISI 321.
2. Teniendo en cuenta el intervalo de potenciales en el que se generó la pasivación estable de cada material, se estableció como potencial de retorno un valor medio de dicho intervalo (Figura 31). En la Tabla 8 se indican los valores de E_{ret} obtenidos, de acuerdo con el procedimiento descrito

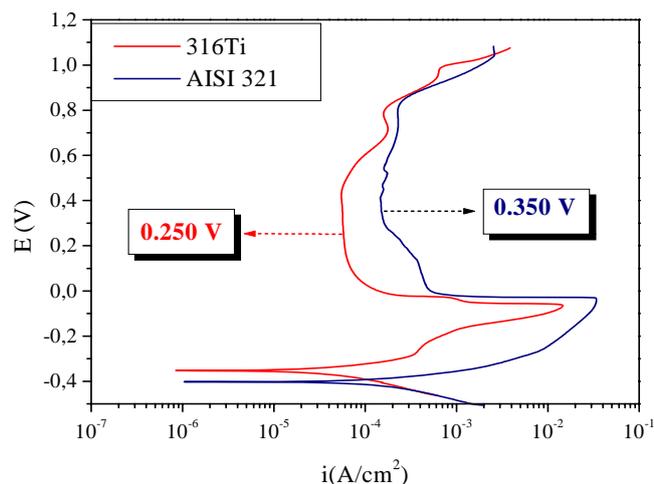


Figura 31. Curva de polarización anódica para los aceros inoxidable 316Ti y AISI 321, en la que se establece el potencial de retorno (E_{ret}).

3. Se realizaron ensayos de polarización cíclica con los potenciales de retorno establecidos sobre muestras patrón de cada material



(solubilizadas), con el objeto de comprobar que a estos valores no se generaba reactivación.

Tabla 8. Potenciales de retorno establecidos para cada material.

| Tipo | Material | Potencial de retorno Er (V) |
|----------|-------------|-----------------------------|
| 316 Ti | A1,A2,A3,A4 | 0.250 |
| AISI 321 | B1,B2,B3,B4 | 0.350 |

3.2.1.3 Estudio microestructural

La morfología de ataque y la distribución de los precipitados se estudiaron mediante microscopía óptica (OM) y de barrido (SEM).

La caracterización de los precipitados presentes tanto en la matriz, como en los límites de grano (forma, tamaño y composición) fue realizada por microscopía electrónica de transmisión (TEM), empleando un microscopio electrónico modelo *JEOL 2000 Fx* a 200 KV que lleva incorporado un sistema de microanálisis *Oxford Link Isis 300* con detector de rayos X de silicio-litio de 636 EV.

Las muestras a examinar mediante TEM fueron obtenidas por el método de extracción de replicas de carbón ^[220] realizando el siguiente protocolo:

1. Desbaste y pulido de la cara que se quiere obtener la réplica.
2. Ataque con reactivo de Vilella durante 5 minutos para revelar las fases presentes en el acero inoxidable.
3. Recubrimiento del material con una capa de grafito.
4. Ataque con reactivo de Vilella hasta obtener el desprendimiento de la película de grafito de la superficie del material.
5. Recogida de la película de grafito (replica), suspendida en el reactivo, con una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro diseñada para TEM.
6. Limpieza cuidadosa de la rejilla con etanol evitando que se levante la réplica de la misma.



4. Resultados y Discusión

“Creo que generalmente se puede decir, que no hay conocimiento alguno en el hombre, el cual no sea mediata o inmediatamente deducido de la experiencia.”

Benito Jerónimo Feijoo



4.1 EVALUACIÓN DE LA MODIFICACIÓN DE MOLIBDENO-MANGANESO

4.1.1 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS ÁCIDOS INORGÁNICOS

4.1.1.1 Comportamiento en ácido fosfórico

a) Estudio cinético del proceso de corrosión

Las Figuras 32 y 33 muestran las pérdidas de masa por unidad de superficie de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 en función tanto de la modificación de las concentraciones de Mo y Mn como del tiempo de inmersión en una solución de H_3PO_4 al 50% a ebullición.

Como se puede observar, las pérdidas de masa producida durante los seis días de ensayo son muy pequeñas (unos 2.8 mg/cm^2 en el acero AISI 304 y en torno a los 2 mg/cm^2 para el acero AISI 316), lo que revela la elevada resistencia a la corrosión de estos tipos de aceros cuando operan en este medio ácido a ebullición.

No se aprecian variaciones significativas de las pérdidas de masa en relación con la adición de Mn, tanto en el AISI 304 como para el AISI 316. En lo que respecta a la adición de Mo se observa que un aumento en la concentración de Mo hasta 0.64 en el AISI 304 y 2.74% en el AISI 316, disminuye levemente la pérdida de masa.

Otra característica importante que se aprecia en las figuras es que los aceros con bajos contenidos en Mo (AISI 304) presentan un aumento constante de la pérdida de masa que se manifiesta mediante una pendiente similar en todos los tramos, lo que indicaría una cinética de corrosión que se puede ajustar a un comportamiento lineal y uniforme, mientras que los aceros con porcentajes



de Mo mayores a 2.7% (AISI 316) presentan un ataque importante el primer día de inmersión que se ralentiza en los dos días posteriores. Después del tercer día las muestras presentan nuevamente un aumento instantáneo de la velocidad de corrosión coincidiendo con la renovación del ácido, y cuya evolución con el tiempo muestra un comportamiento casi constante al no registrarse aumentos significativos de la pérdida de masa.

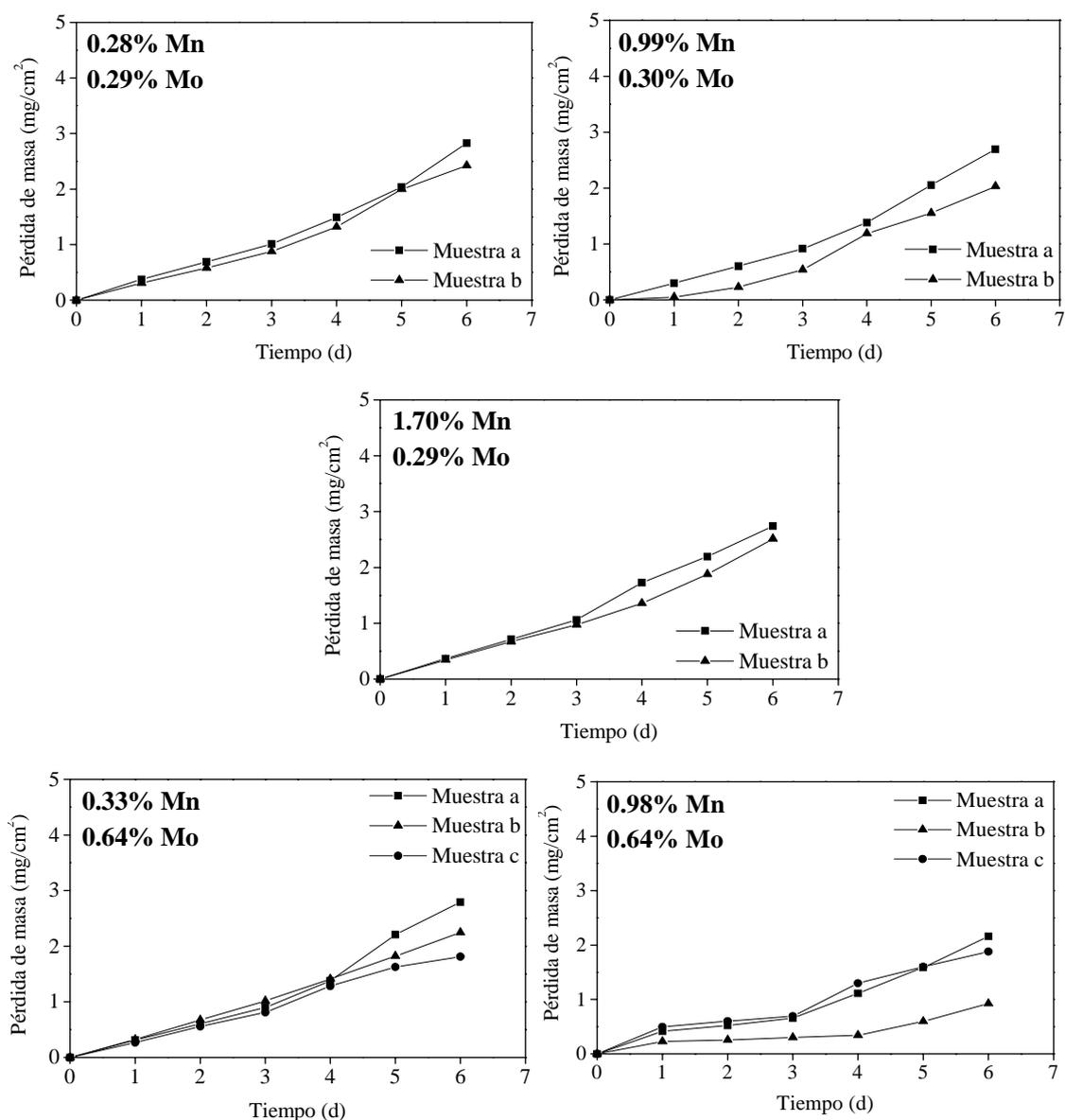


Figura 32. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones variables de Mo y Mn.

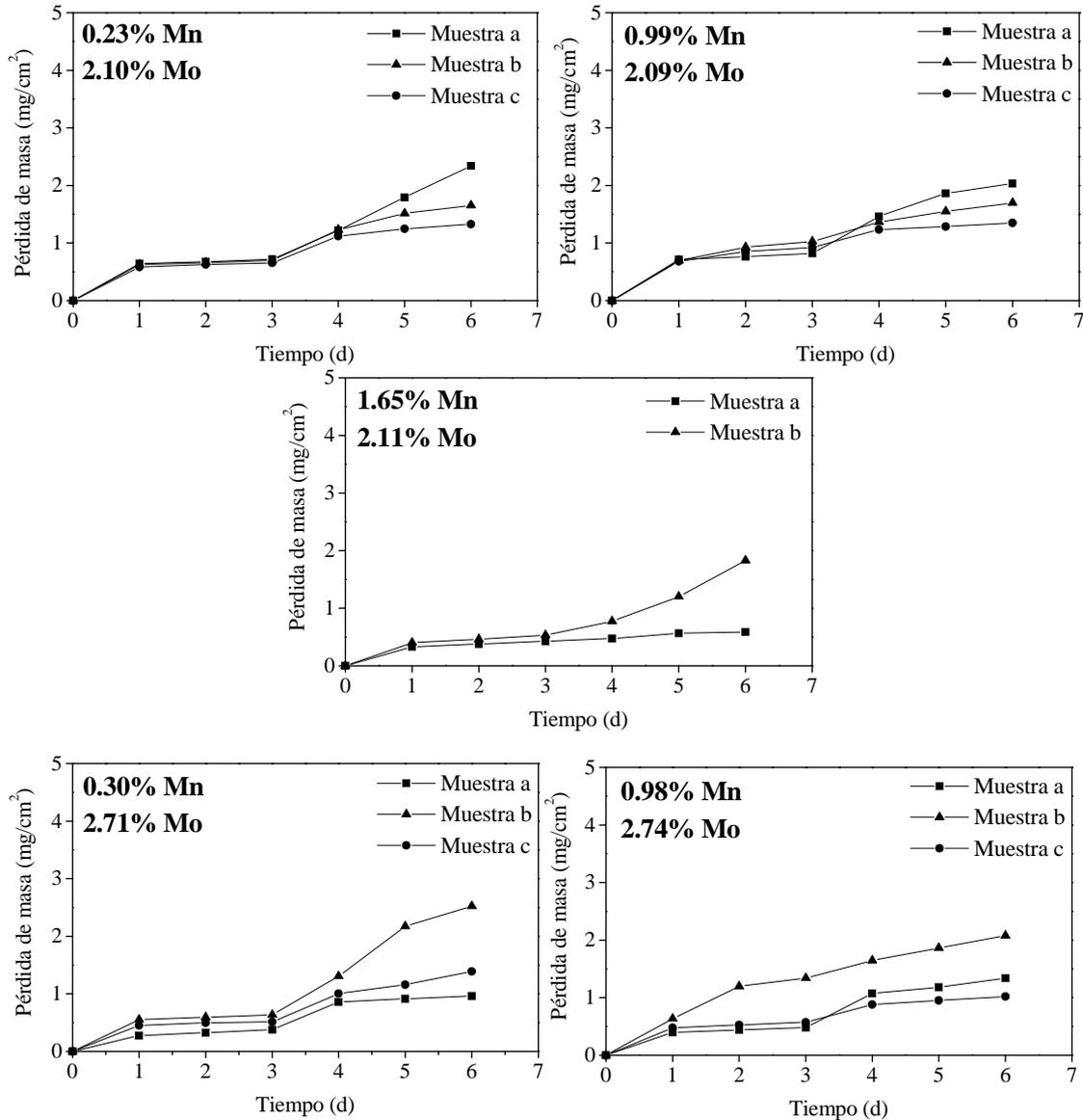


Figura 33. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones variables de Mo y Mn.

A continuación, la Tabla 9 muestra las leyes cinéticas que rigen el proceso de corrosión en estos aceros, las cuales han sido calculadas mediante la realización de ajustes lineales de las curvas que representan la pérdida media de masa frente al tiempo de inmersión.

Los valores de las constantes cinéticas (velocidades de corrosión), se representan en la Figura 34 en función de los porcentajes de Mn y Mo, en la que se aprecia el efecto positivo que ejerce la adición de Mo al acero (AISI



316), al disminuir el valor de velocidad de corrosión de 0.428 (Material A) a 0.192 (Material I) mg/cm^2 para un porcentaje similar de Mn. El efecto de la adición de este último elemento no es tan evidente, ya que prácticamente no se modifican las cinéticas con la variación de su porcentaje.

Tabla 9. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con variación en los contenidos de Mn-Mo en H_3PO_4 al 50% a ebullición.

| Tipo | Material | Mn (% en masa) | Mo (% en masa) | Ley cinética $y = kt$ [$y(\text{mg}/\text{cm}^2)$; $t(\text{d})$] $t \leq 6$ días | r^2 |
|----------|----------|-------------------|-------------------|---|-------|
| AISI 304 | A | 0.28 | 0.29 | 0.428 t | 0.98 |
| | B | 0.99 | 0.30 | 0.419 t | 0.98 |
| | C | 1.70 | 0.29 | 0.430 t | 0.99 |
| | D | 0.33 | 0.64 | 0.345 t | 0.99 |
| | E | 0.98 | 0.64 | 0.321 t | 0.98 |
| AISI 316 | F | 0.23 | 2.10 | 0.232 t | 0.96 |
| | G | 0.99 | 2.09 | 0.228 t | 0.94 |
| | H | 1.65 | 2.11 | 0.179 t | 0.96 |
| | I | 0.30 | 2.71 | 0.192 t | 0.97 |
| | J | 0.98 | 2.74 | 0.181 t | 0.96 |

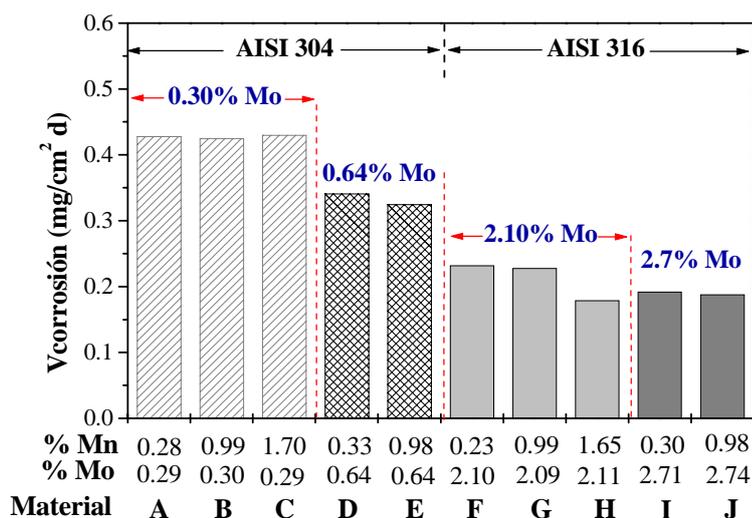


Figura 34. Variación de la velocidad de corrosión en función de los porcentajes de Mo y Mn para los aceros AISI 304 Y AISI 316 en H_3PO_4 al 50% a ebullición.



b) Estudio metalográfico de la morfología de ataque

Finalizados los ensayos, los materiales fueron examinados mediante SEM, con objeto de observar la morfología de ataque producida en la superficie y estudiar su relación con la velocidad de corrosión calculada a partir de los resultados gravimétricos. Así, la Figura 35 muestra de manera general y detallada el aspecto superficial que presentan los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con porcentajes variables de Mo (0.29, 2.64, 2.10, 2.71%) y porcentajes similares de Mn (0.30% aprox.), transcurridos los seis días de inmersión en el medio fosfórico.

Aunque el ataque es más agresivo en el acero AISI 304, podría decirse que en general, los aceros muestran una morfología superficial poco degradada en la cual se puede apreciar claramente las rayas de desbaste dejadas en la etapa de preparación, en especial en los aceros AISI 316. Esto, sumado a la ausencia de productos de corrosión durante la exposición al medio agresivo, resulta indicativo del buen comportamiento que presentan estos materiales frente a la corrosión en ácido fosfórico a ebullición.

En relación con los elementos de aleación, los materiales con bajo contenido en Mo presentan mayor deterioro de la superficie comparada con la de los materiales con porcentajes más altos de este elemento aleante. Para el caso del Mn no se observaron variaciones significativas, razón por la cual no se ha considerado necesario presentar las micrografías correspondientes.

Los resultados obtenidos del estudio metalográfico y de caracterización de los materiales muestran una total correspondencia con los datos cinéticos obtenidos mediante la realización de los ensayos gravimétricos, demostrando el efecto que ejerce la adición de Mo en el comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidable AISI 304 y 316 en este medio y justificando también las bajas velocidades que presentan estos aceros.

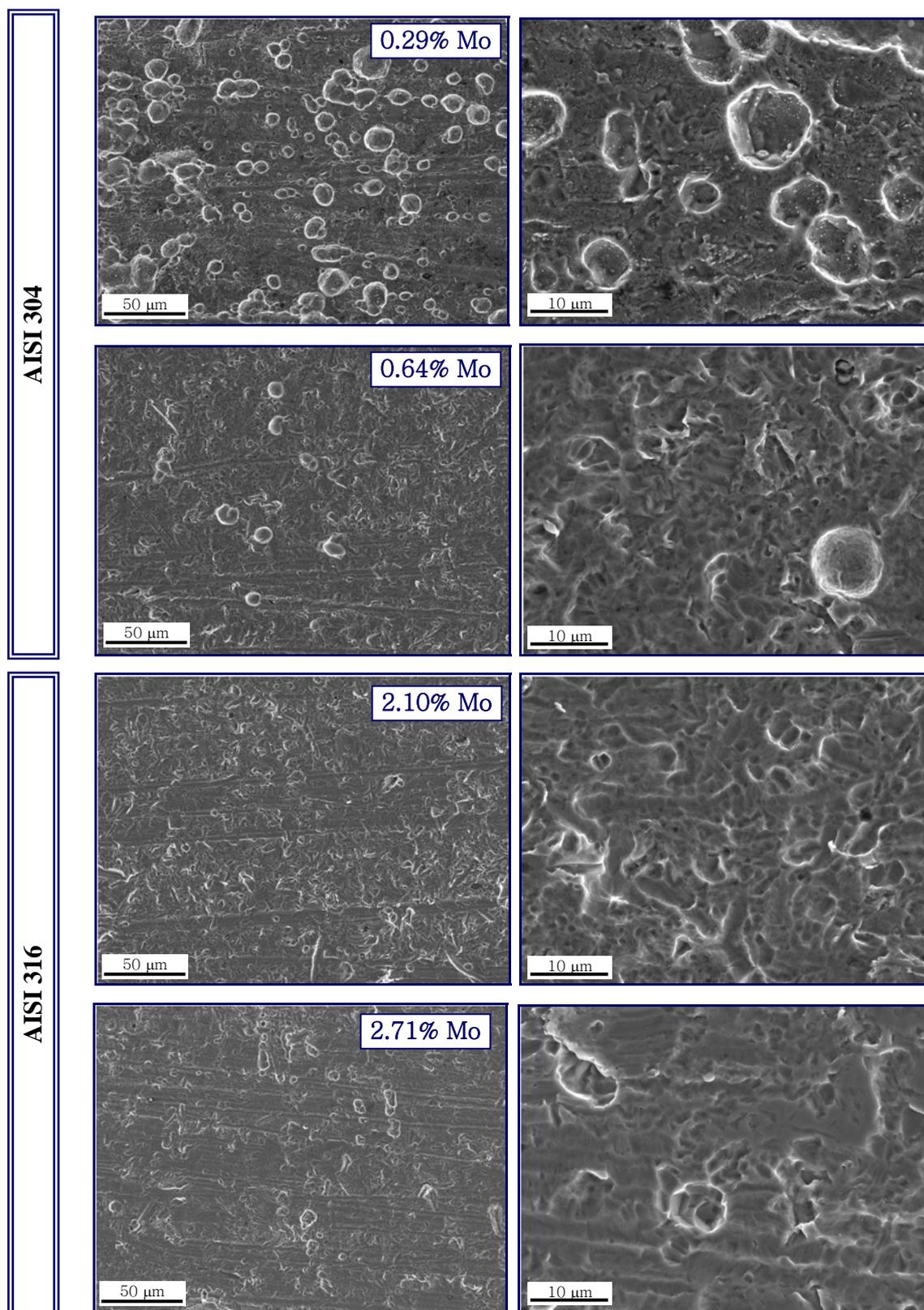


Figura 35. Morfología de ataque por corrosión de los aceros inoxidables AISI 304 Y AISI 316 con cantidades variables de Mo, y similares en Mn (0.30% aprox.) en H_3PO_4 al 50% a ebullición.

4.1.1.2 Comportamiento en ácido sulfúrico

a) Estudio cinético del proceso de corrosión

Las Figuras 36 y 37 muestran las pérdidas de masa por unidad de superficie, producidas en los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 con diferentes contenidos en Mo y Mn en función del tiempo de inmersión en una solución de H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$.

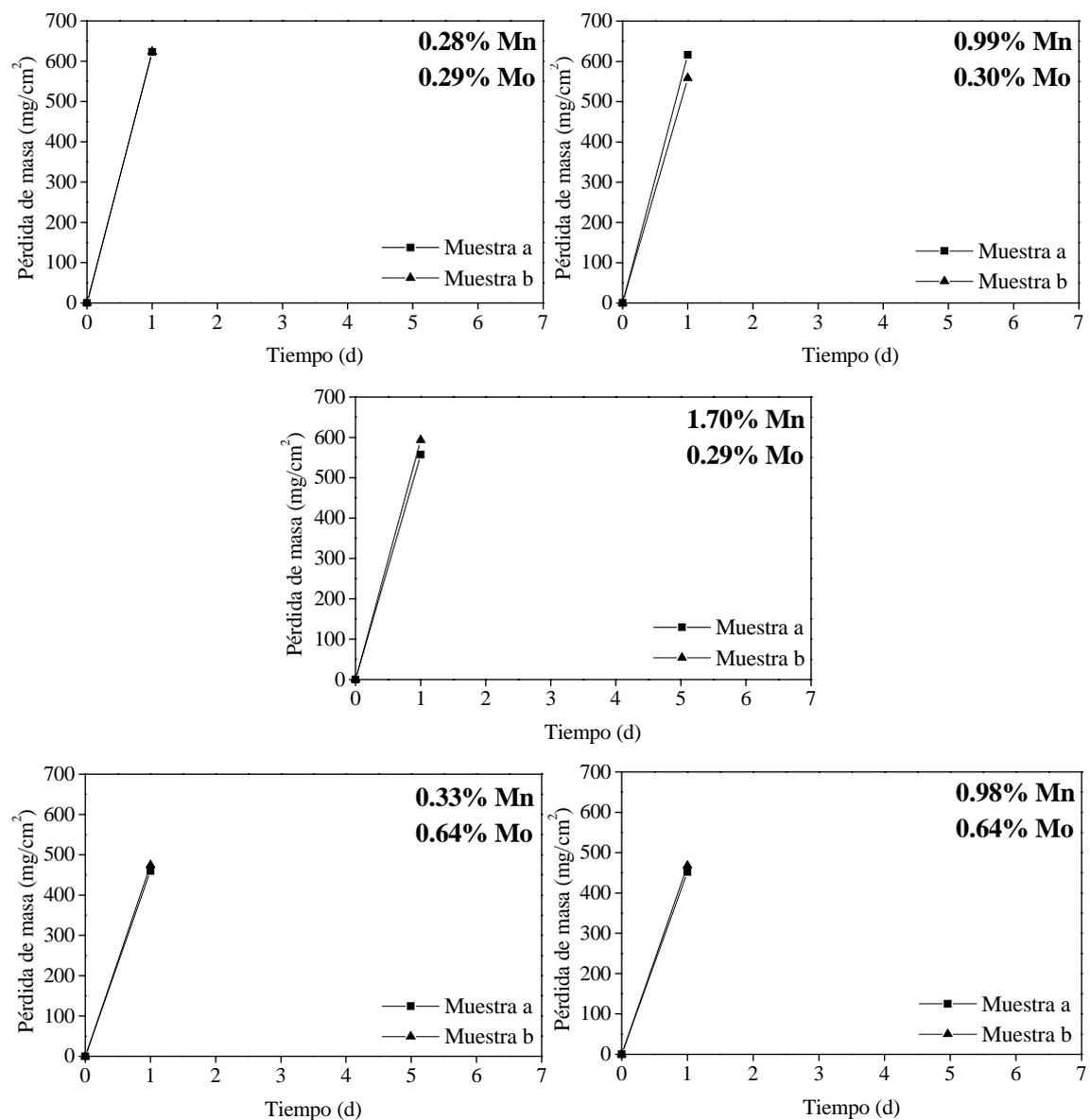


Figura 36. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$ para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones variables de Mo y Mn.

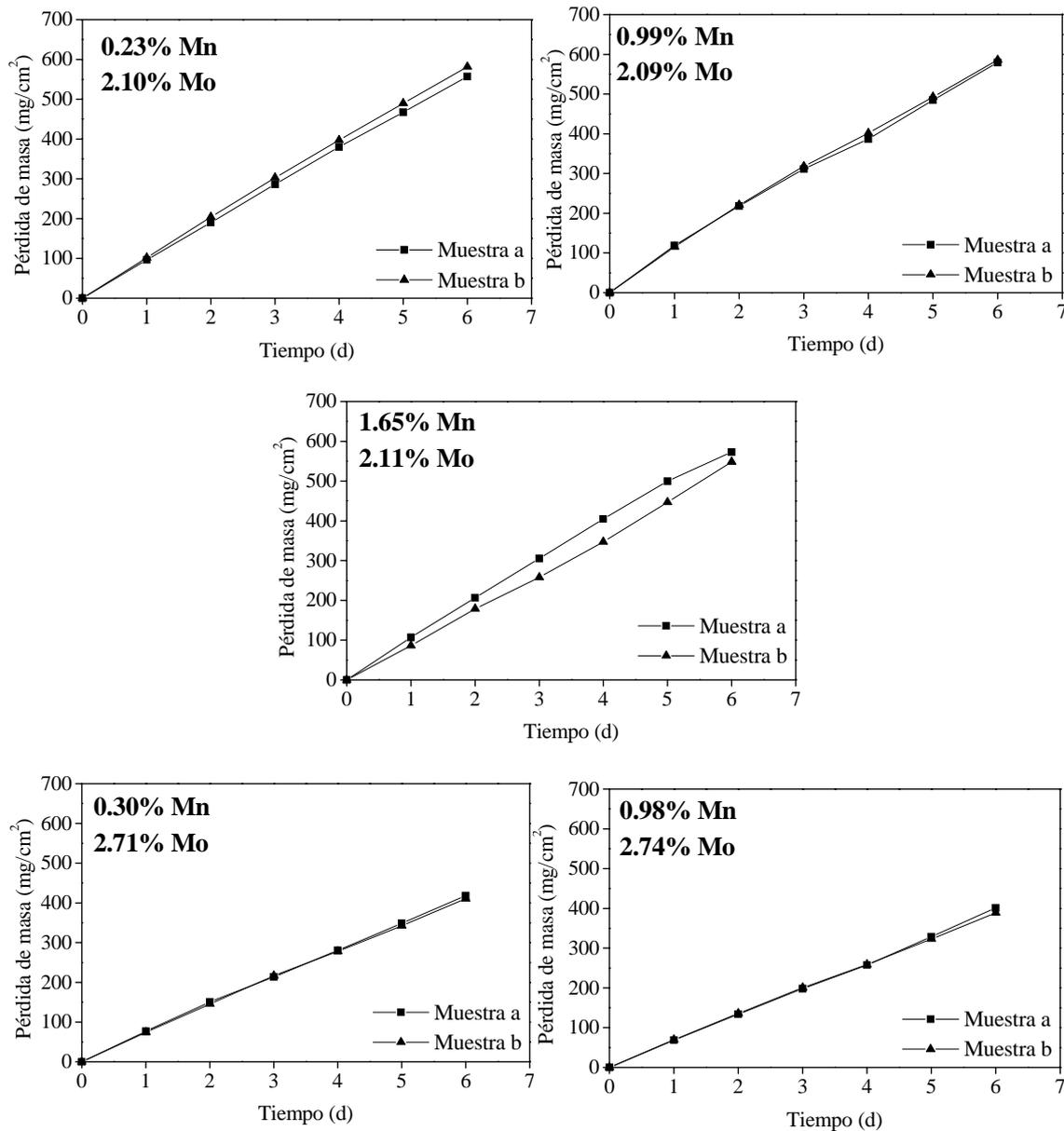


Figura 37. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 50°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones variables de Mo y Mn.

En general, los resultados gravimétricos obtenidos para ambos tipos de acero ponen de manifiesto la elevada agresividad del medio sulfúrico, ya que las pérdidas de masa producidas tras la realización de estos ensayos son extremadamente altas y unas 200 veces superiores a las que presentan dichos materiales en ácido fosfórico en las condiciones de concentración y temperatura estudiadas.



En el caso del acero AISI 304, se observa que ninguno de los materiales llega a superar el primer día de exposición, debido a que probablemente la disolución de la película pasiva comienza en los primeros instantes de inmersión, facilitando el contacto del material desnudo con el medio agresivo, provocando disolución casi total.

Los materiales con porcentajes de Mo alrededor de 0.3% experimentan pérdidas de masa superiores a los 600 mg/cm² en las 24 horas que resisten el ensayo, mientras que los aceros con 0.64% en Mo no alcanzan los 500 mg/cm². En el caso de la adición Mn, no se aprecian cambios significativos en los valores de pérdida de masa.

En cuanto a los materiales correspondientes al acero inoxidable AISI 316, estos presentan un mejor comportamiento que el mostrado por el AISI 304, y aunque las pérdidas de masa son elevadas, estos superan los seis días de ensayo. Los materiales que experimentan el mayor ataque son también los de menor contenido en Mo (2.10% aprox.), mostrando pérdidas de masa de unos 564 mg/cm². De nuevo, la adición de molibdeno mejora ligeramente el comportamiento a la corrosión de los materiales en el medio sulfúrico, ya que para contenidos del orden de 2.7%, las pérdidas de masa producidas se ven reducidas a un valor aproximado de 396 mg/cm² después de los seis días de ensayo.

El ajuste lineal de las curvas representadas en dichas gráficas permite obtener las leyes cinéticas de corrosión mostradas en la Tabla 10. Como se puede observar, las ecuaciones que rigen el proceso de corrosión en cada uno de los materiales ensayados son de tipo lineal y muestran una buena correlación, con valores de r^2 iguales o próximos a la unidad. Como dato más significativo cabe destacar la notable disminución del valor de la constante cinética al aumentar el porcentaje de molibdeno de 0.29 a 2.74%, mientras que el caso del manganeso, aunque se aprecia una ligera disminución de la constante, su influencia no es tan significativa.



Tabla 10. Leyes cinéticas para los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con variaciones en los porcentajes de Mo y Mn en H₂SO₄ al 30% a 50°C.

| Tipo | Material | Mn (% en masa) | Mo (% en masa) | Ley cinética $y=kt$ [$y(\text{mg}/\text{cm}^2)$; $t(\text{d})$] | r^2 | |
|----------|----------|----------------|----------------|--|-------------------|------|
| AISI 304 | A | 0.28 | 0.29 | 623.08 t | $0 \leq t \leq 1$ | 1 |
| | B | 0.99 | 0.30 | 587.57 t | $0 \leq t \leq 1$ | 1 |
| | C | 1.70 | 0.29 | 575.01 t | $0 \leq t \leq 1$ | 1 |
| | D | 0.33 | 0.64 | 466.93 t | $0 \leq t \leq 1$ | 1 |
| | E | 0.98 | 0.64 | 459.90 t | $0 \leq t \leq 1$ | 1 |
| AISI 316 | F | 0.23 | 2.10 | 95.04 t | $0 \leq t \leq 6$ | 0.99 |
| | G | 0.99 | 2.09 | 94.85 t | $0 \leq t \leq 6$ | 0.99 |
| | H | 1.65 | 2.11 | 93.50 t | $0 \leq t \leq 6$ | 0.99 |
| | I | 0.30 | 2.71 | 68.36 t | $0 \leq t \leq 6$ | 0.99 |
| | J | 0.98 | 2.74 | 65.04 t | $0 \leq t \leq 6$ | 0.99 |

La Figura 38 representa la variación de la velocidad de corrosión de los aceros estudiados en función del porcentaje de Mo y Mn.

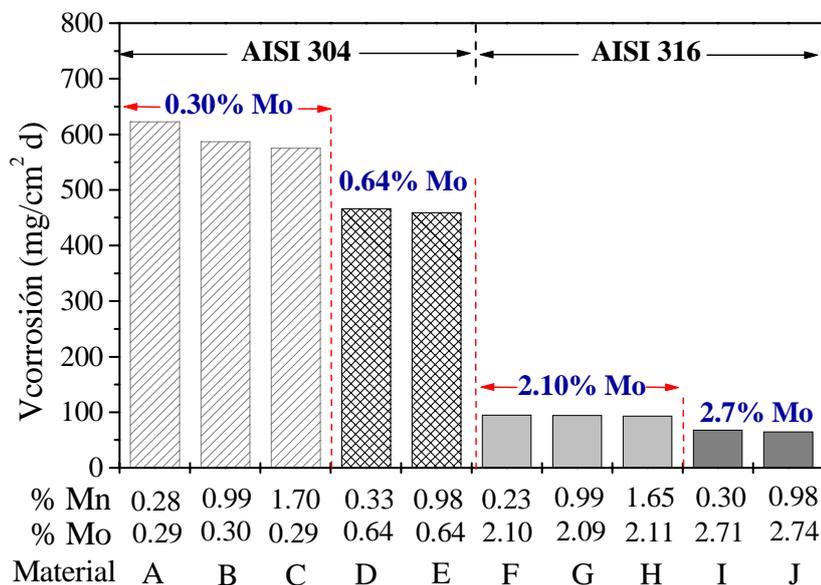


Figura 38. Variación de la velocidad de corrosión de los acero inoxidable AISI 304 y AISI 316 en H₂SO₄ al 30% a 50°C en función del contenido en Mn y Mo.

Se puede observar que el aumento del contenido de molibdeno de 0.28 a 2.71% eleva de forma significativa su resistencia a la corrosión en el medio



sulfúrico, al lograr disminuir la velocidad de corrosión en un 89%, no teniendo un efecto tan marcado las adiciones de Mn, cuya influencia apenas se aprecia en los materiales con bajos porcentajes de Mo, ya que la velocidad de ataque solo disminuye en un 6.9% cuando se aumenta su contenido de 0.28 a 1.70%. No obstante, y a pesar del efecto positivo que ejercen los elementos de aleación estudiados, la velocidad de corrosión de los dos tipos de aceros inoxidable se mantiene aún demasiado elevada.

Una vez determinado el efecto que ejercen el molibdeno y el manganeso en la resistencia a la corrosión generalizada de los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y AISI 316 en H₂SO₄ al 30% a 50°C se realizó el estudio del comportamiento de estos aceros cuando operan en una solución de ácido sulfúrico con la misma concentración pero a menor temperatura, 25°C.

Así, en las Figuras 39 y 40 se representan las pérdidas de masa por unidad de superficie de estos aceros inoxidable con diferentes adiciones de Mo y Mn, en función del tiempo de inmersión en H₂SO₄ al 30% a 25°C.

De manera general, se puede apreciar que el acero AISI 316 presenta un mejor comportamiento comparado con el AISI 304 mostrando, tras finalizar los ensayos, mínimos valores de pérdida de masa. La adición sucesiva de cantidades superiores de Mo mejora la resistencia a la corrosión del acero en este medio ácido y a esta temperatura, como lo pone de manifiesto las mínimas pérdidas de masa experimentadas por el material con el máximo contenido en molibdeno estudiado (2,74%).

Se observa que el proceso de disolución, para los dos tipos de acero, se da en dos estadios. En el primero, correspondiente al primer día de inmersión, el material experimenta elevadas pérdidas de masa, las cuales disminuyen al aumentar el porcentaje de Mo, desde un valor mayor de 60 mg/cm² para el acero AISI 304 con 0.28 en %Mo, hasta 100 veces menor, 0.6mg/cm², para el acero AISI 316 con 2.74% de este elemento aleante. En el segundo estadio,



correspondiente a los siguientes cinco días de exposición, todos los aceros alcanzan un estado estacionario donde se minimiza las pérdidas de masa y se mantienen constantes durante todo el ensayo.

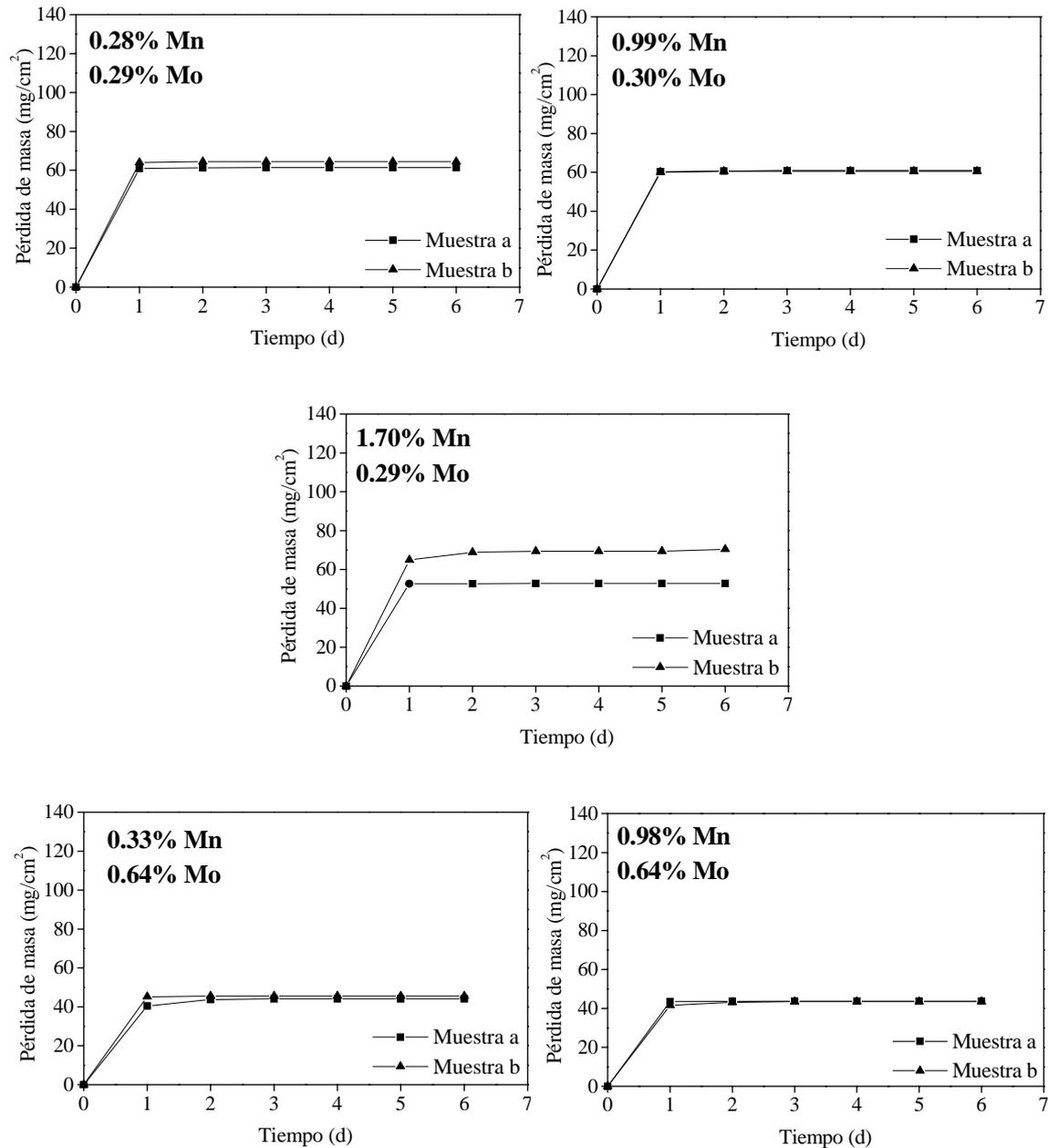


Figura 39. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H₂SO₄ al 30% a 25°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones variables de Mo y Mn.

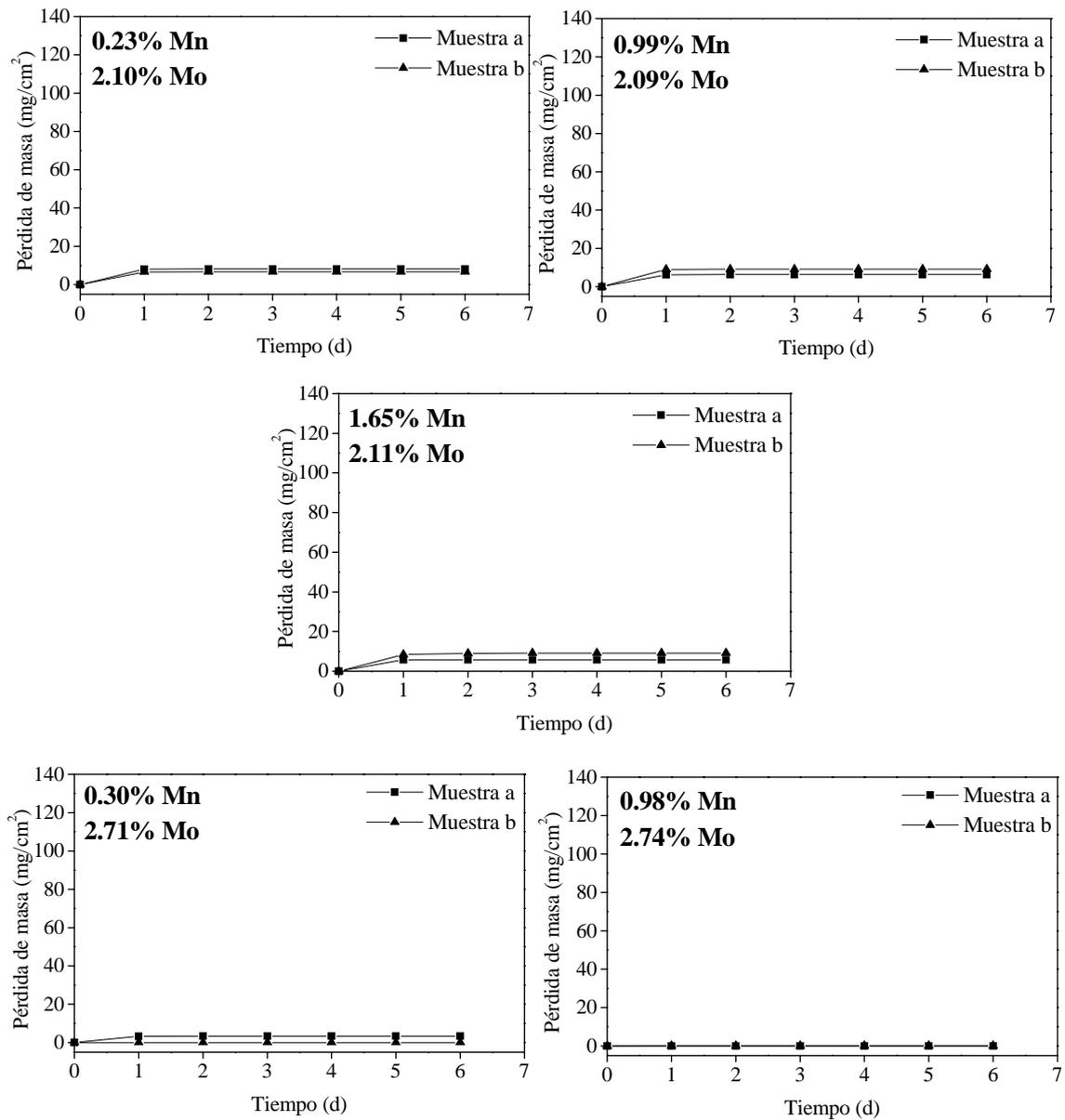


Figura 40. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 25°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones variables de Mo y Mn.

En la Tabla 11 se presentan las leyes cinéticas obtenidas mediante el ajuste lineal de las curvas, realizado sobre las pérdidas de masa medias correspondientes al primer día de inmersión, donde se pueden apreciar cambios significativos, dado que para los días posteriores el proceso de disolución prácticamente se inhibe en todos los casos.



Tabla 11. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 con variaciones en los porcentajes de Mo y Mn en H₂SO₄ al 30% a 25°C.

| Tipo | Material | Mn (% en masa) | Mo (% en masa) | Ley cinética $y=kt$ [$y(\text{mg}/\text{cm}^2)$; $t(\text{d})$] $T < 1$ | r^2 |
|----------|----------|-------------------|-------------------|---|-------|
| AISI 304 | A | 0.28 | 0.29 | 62.42 t | 1 |
| | B | 0.99 | 0.30 | 60.21 t | 1 |
| | C | 1.70 | 0.29 | 58.74 t | 1 |
| | D | 0.33 | 0.64 | 42.80 t | 1 |
| | E | 0.98 | 0.64 | 42.54 t | 1 |
| AISI 316 | F | 0.23 | 2.10 | 7.62 t | 1 |
| | G | 0.99 | 2.09 | 7.51 t | 1 |
| | H | 1.65 | 2.11 | 7.10 t | 1 |
| | I | 0.30 | 2.71 | 1.63 t | 1 |
| | J | 0.98 | 2.74 | 0.60 t | 1 |

Como se puede observar, las ecuaciones que rigen el proceso de corrosión en cada uno de los materiales ensayados son de tipo lineal y muestran una buena correlación, con valores de r^2 iguales a la unidad. Como dato más significativo cabe destacar la notable disminución del valor de la constante cinética al aumentar el porcentaje de Mo adicionado. También se puede ver que la adición de manganeso no ejerce ninguna influencia, al mantenerse casi invariables los valores de dichas constantes.

La Figura 41 pone de manifiesto el efecto claramente beneficioso que ejerce el molibdeno en el comportamiento de estos aceros frente al ácido sulfúrico. Como se puede observar, la adición del máximo porcentaje de Mo logra reducir la velocidad de corrosión de los aceros AISI 304 y 316 un 32% y un 79% respectivamente, con respecto a la mostrada cuando poseen un bajo contenido de este elemento. En especial, cabe destacar la elevada resistencia del acero AISI 316 con la mayor adición de Mo (2,74%), donde el proceso de corrosión se encuentra prácticamente inhibido en comparación con el resto de materiales.

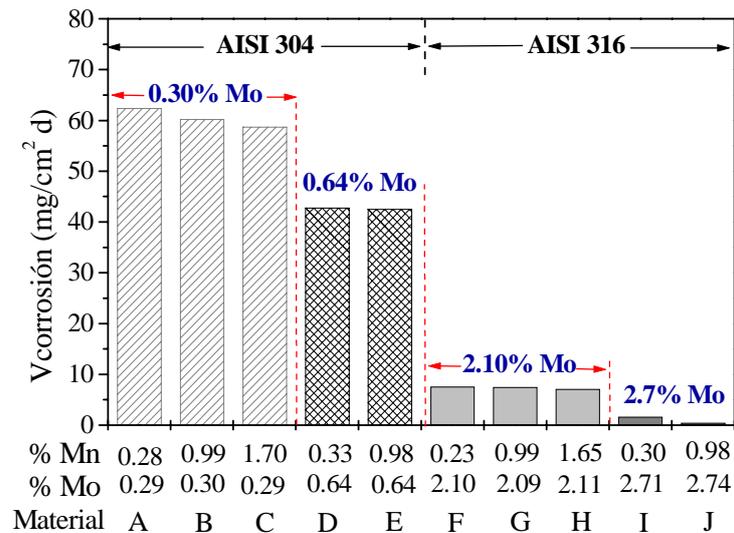


Figura 41. Variación de la velocidad de corrosión de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$ en función del contenido en Mn y Mo.

El comportamiento presentado por los materiales estudiados, los cuales experimentan elevadas pérdidas de masa durante el primer día de inmersión y una drástica reducción del proceso de degradación en los días posteriores, hace suponer que durante la disolución del material se forman productos de corrosión que traen consigo una disminución de la velocidad de ataque.

Algunos estudios realizados sobre aceros inoxidables aleados con Mo ^[221] indicaron que existe un enriquecimiento de elementos aleantes durante un periodo inicial en el cual el hierro se disuelve selectivamente. Posteriormente se alcanza un estado estacionario donde la disolución de cada elemento aleante corresponde con su composición en la aleación. Los estudios de metales puros muestran que la velocidad de disolución del Mo es menor que la del hierro explicando así su enriquecimiento en la superficie.

Waklyn ^[222] consideró que en un intervalo activo de potenciales de corrosión se forma un óxido protector hidratado de MoO_2 y concluyó que en la



disolución de la aleación el Mo probablemente pasa directamente de la aleación a la película protectora. Similarmente Yang y colaboradores ^[223], basándose en experimentos realizados sobre aceros inoxidable y la influencia de los elementos de aleación, propusieron que el Mo forma una película protectora o un producto hidratado de MoO_2 permaneciendo pasivo a valores de pH bajos en los que el Cr es activo.

El diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema Mo- H_2O a 25°C de la Figura 42, permite apreciar el intervalo de pH y potenciales a los que el MoO_2 es estable. Estudios realizados por Wu Yang, y revisados y discutidos por Pourbaix ^[223], sobre aceros inoxidable en soluciones cloruradas a pH extremadamente bajos y otros estudios a pH entre 0 y 3.4 ^[73], muestran que la región pasiva del Mo se extiende a pH mucho más ácidos que los indicados por el dominio de MoO_2 de la Figura 42. Pozdeeva y colaboradores ^[224] concluyeron que el óxido en el cual el molibdeno pasiva en soluciones ácidas es una fase γ $\text{MoO}_{2.65}$ - $\text{MoO}_{2.75}$. Más recientemente Goldberg ^[225] atribuyó la buena resistencia del Mo a bajos pH a la formación de Mo_4O_{11} . Sin embargo, se considera al MoO_2 la principal especie pasiva del Mo.

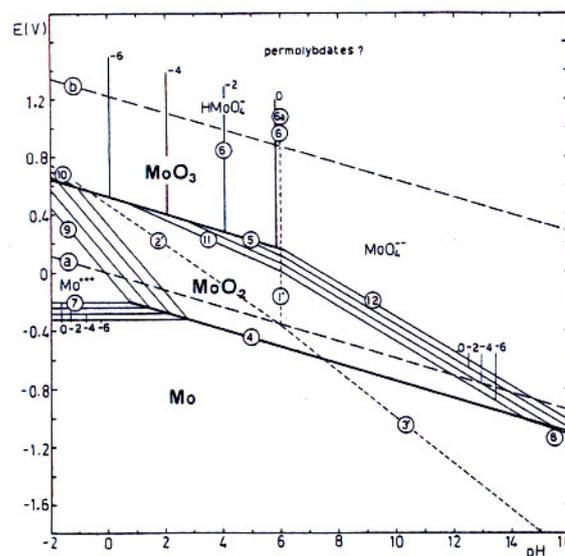


Figura 42: Diagrama E-pH del Mo en soluciones acuosas a 25°C.



b) Estudio metalográfico de la morfología del ataque

La morfología del ataque por corrosión producida en los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 durante los ensayos de inmersión en ácido sulfúrico al 30% a 50 y a 25°C fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido y se muestra de manera general y detallada en las Figuras 43 y 44 respectivamente. Dado que con adiciones progresivas de manganeso los materiales objeto de estudio no mostraron cambios relevantes en su morfología de ataque, las micrografías mostradas en las dos Figuras corresponden a aceros con una concentración constante de manganeso del orden de 0.30% y variaciones en el contenido de molibdeno desde 0.28 a 2.74%.

Como se puede comprobar, los resultados cinéticos obtenidos se encuentran totalmente reflejados en todas las micrografías expuestas. Así, la Figura 43 permite apreciar la severidad del proceso de corrosión que experimenta el acero AISI 304 a 50°C con 0.29% de Mo, motivando la aparición de una superficie agrietada y muy deteriorada, en la que se observa desprendimiento de los productos de corrosión. Un aumento del porcentaje de Mo hasta 0.64% mejora en algo su comportamiento, presentando una capa más homogénea. Sin embargo, el ataque sigue siendo severo ya que las micrografías observadas son tomadas tras sólo un día de inmersión en la solución agresiva, dado que no logra resistir los seis días de ensayo previstos.

Según se observa, la adición progresiva de Mo mejora notablemente la resistencia a la corrosión de la aleación. Así, para concentraciones de 2.10 y 2.71% de este elemento aleante, correspondientes a los aceros AISI 316, la superficie sufre menos deterioro, mostrando una capa más continua y menos agrietada; además cabe recordar que estos aceros fueron ensayados durante seis días.

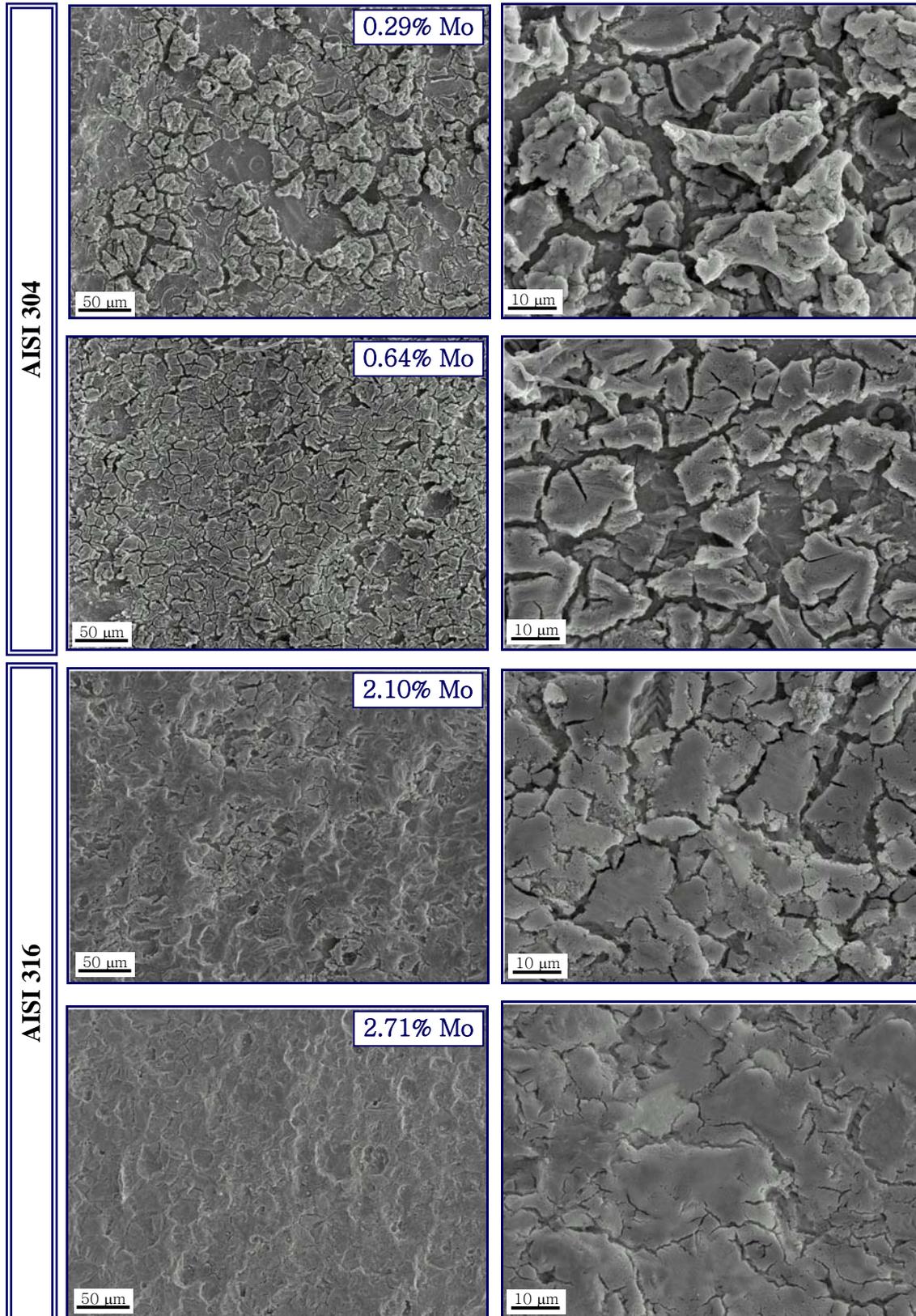


Figura 43. Morfología de ataque por corrosión de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 después de un día de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$, en función de la concentración de Mo para aceros con 0.30% Mn.

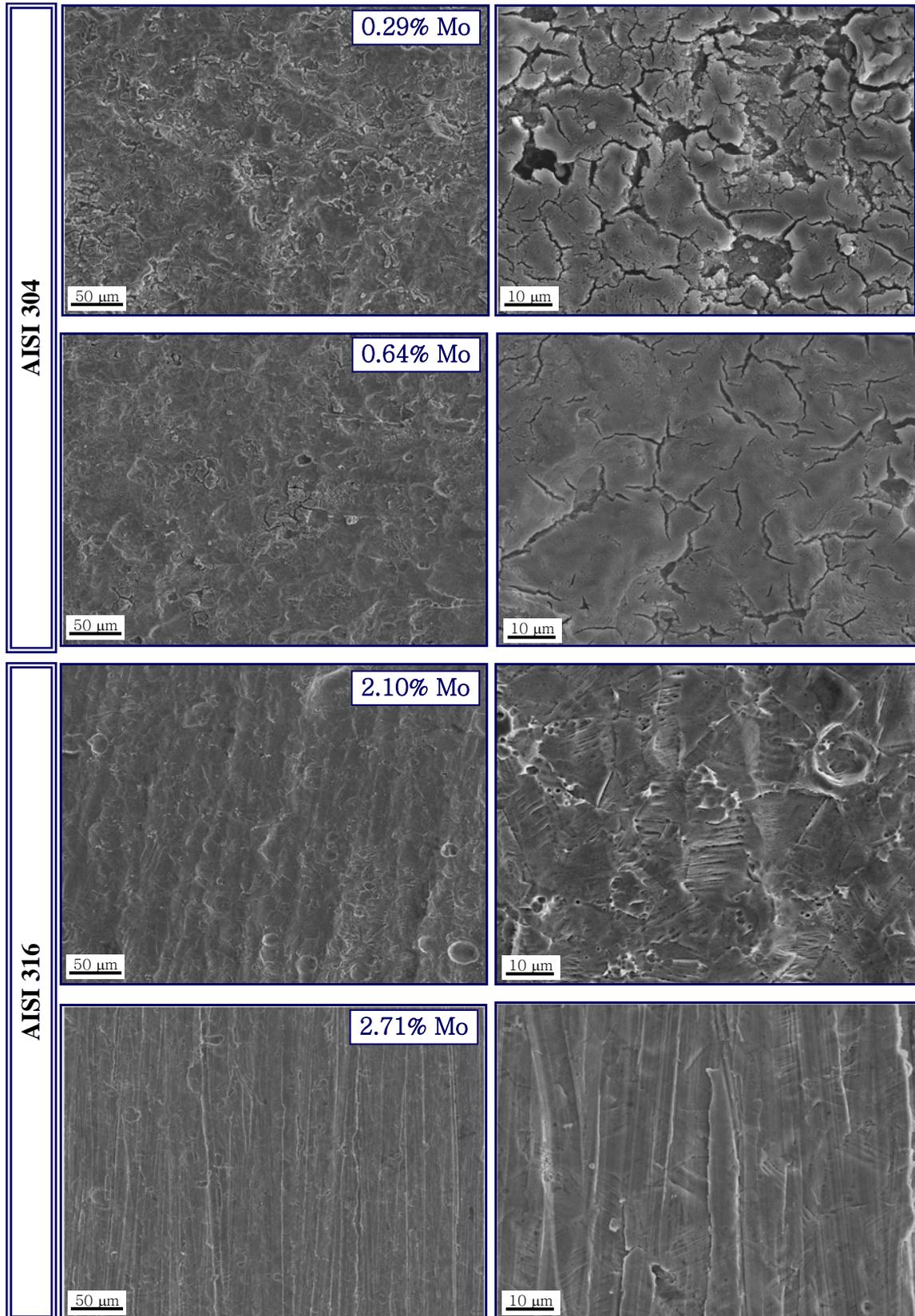


Figura 44. Morfología de ataque por corrosión de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 después de seis días de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$, en función de la concentración de Mo para aceros con 0.30% Mn.



La disminución de la temperatura de ensayo a 25°C, reduce notablemente el grado de ataque de los aceros, como se aprecia en la Figura 44.

Así, la morfología de ataque del AISI 304 muestra una superficie más homogénea, con una capa superficial ligeramente agrietada, comparable incluso con la presentada por el inoxidable AISI 316 con mayor contenido en Mo y que mostró el mejor comportamiento a la temperatura de 50°C. En el caso del AISI 316 se aprecia una superficie poco deteriorada, se podría decir incluso que inerte frente al ataque ácido para el acero con la mayor concentración en Mo (2.71%), observándose las líneas de desbaste dejadas en la etapa de preparación.

Podemos concluir que la adición de manganeso no afecta significativamente la resistencia a la corrosión, mientras que la presencia de elevados porcentajes de molibdeno en la composición de la aleación, disminuye en gran medida la magnitud de la degradación y prolonga el tiempo de vida del material cuando se halla en contacto con ácido sulfúrico. El comportamiento mejora significativamente con la disminución de la temperatura de la solución agresiva.

El mapa de rayos X mostrado en la Figura 45 presenta la distribución de los elementos presentes en la superficie de acero tras la exposición a 25°C en la que se observa que la capa de productos de corrosión esta enriquecida en Mo, Cu, O y S con ausencia de Cr.

Kashimoto y colaboradores ^[133] analizaron las películas superficiales de aceros inoxidables después de la disolución activa en medio ácido y encontraron un enriquecimiento de Mo en la película, comparado con el Cr y el Fe.

Los resultados obtenidos por Carboneras ^[24] al exponer aceros inoxidables austeníticos en una solución sulfúrica a 50°C, muestran un enriquecimiento de cobre en la superficie degradada, así como también de Mo y productos derivados del proceso de corrosión como óxidos y sulfatos.

Las aportaciones hechas por diversos autores y los resultados obtenidos hasta ahora hacen suponer que el comportamiento del acero en dicho medio se debe a la aparición de un óxido complejo con contenidos de Mo y Cu, y con presencia de sulfatos que impiden la acción progresiva del ataque. Considerando que el Cu se mantiene constante para todos los materiales, se le atribuye principalmente al Mo la acción “protectora” mediante la posible formación de MoO_2 , especie estable en medios ácidos (Figura 42).

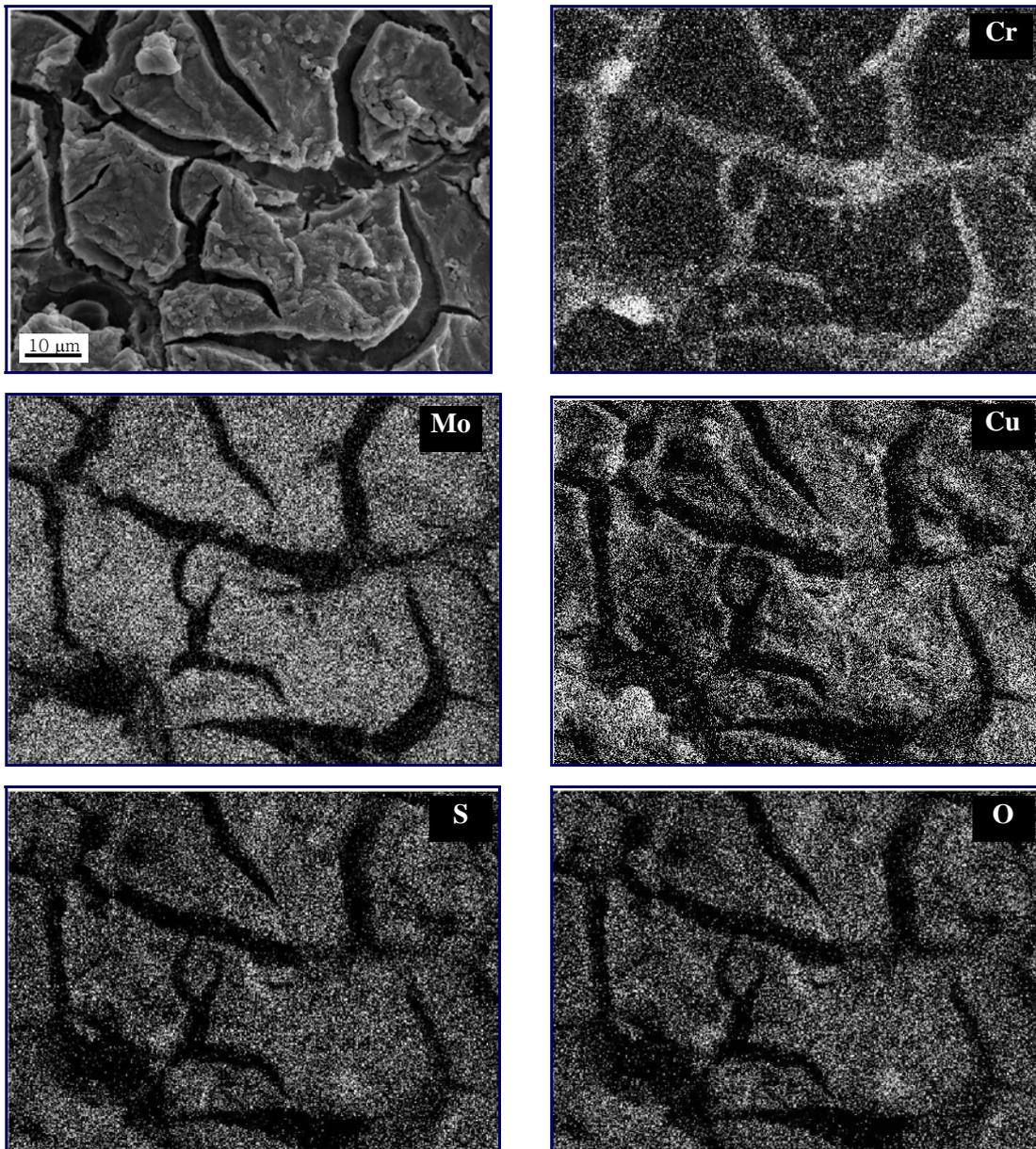


Figura 45. Mapa de rayos X del cromo, molibdeno, cobre oxígeno y azufre de un acero austenítico tras su inmersión en H_2SO_4 al 30% a 25°C

c) Estudio electroquímico➤ Polarización anódica

Con objeto de obtener información adicional sobre el efecto que ejerce el molibdeno y el manganeso en el comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidable estudiados cuando operan en medio sulfúrico, se realizaron ensayos de polarización anódica en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

La Figura 46 muestra las curvas de polarización que presentan los aceros AISI 304 y AISI 316 en función de la concentración de Mn manteniendo en cada caso el porcentaje de Mo constante.

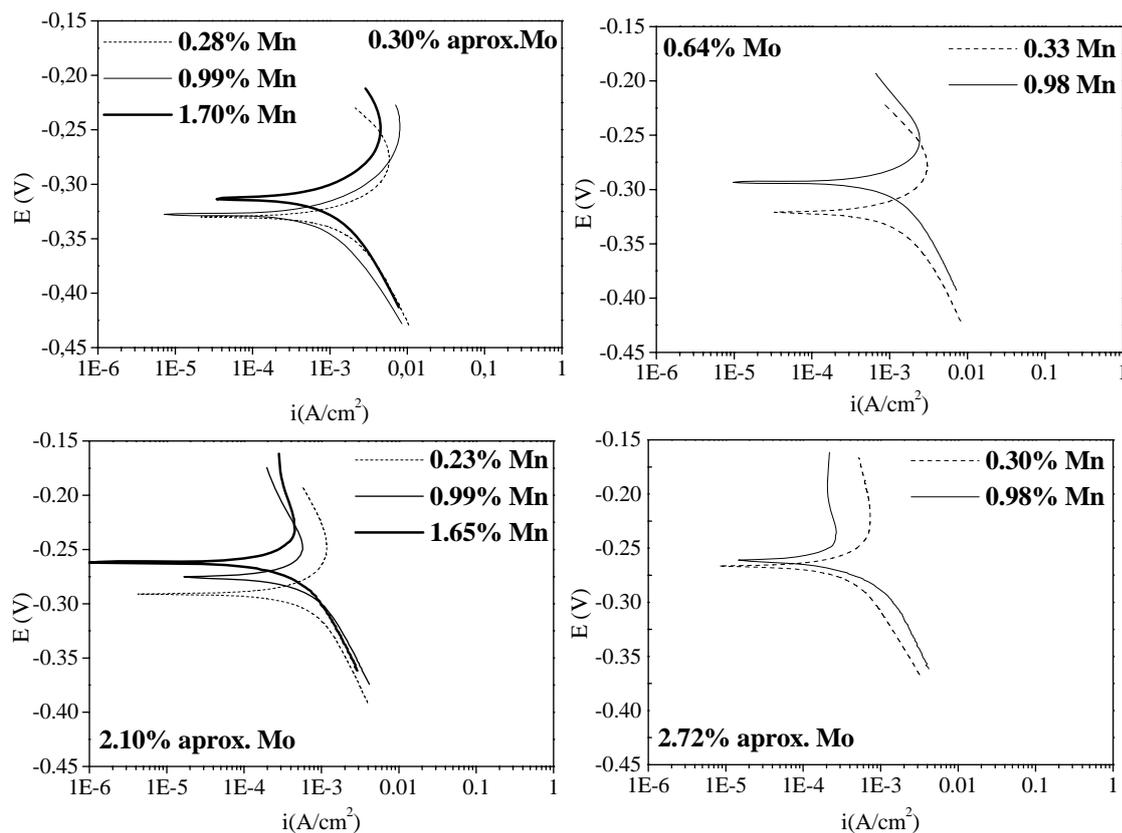


Figura 46. Curvas de polarización en H_2SO_4 al 30% a 25°C para el acero inoxidable AISI 304 y AISI 316 con contenido variable de Mn y Mo.

Los materiales siguen presentando el mismo comportamiento que el mostrado en los ensayos gravimétricos en los que no se apreciaban cambios



considerables con la adición de Mn. Las curvas de polarización muestran que con la adición este elemento de aleación, la corriente anódica no varía significativamente y aunque el potencial de corrosión tiende a desplazarse hacia valores más nobles, su modificación es insignificante.

Para poder apreciar el efecto que ejerce la variación de la concentración de molibdeno, se presentan en la Figura 47 las curvas de polarización, fijando el contenido de Mn y dejando como variable la concentración de Mo. Como se observa, el potencial de corrosión cambia positivamente (ennoblecendo al material) y la corriente anódica disminuye con la adición de este elemento aleante, dejando claro, una vez más, el efecto positivo que ejerce en la resistencia a la corrosión en el medio sulfúrico.

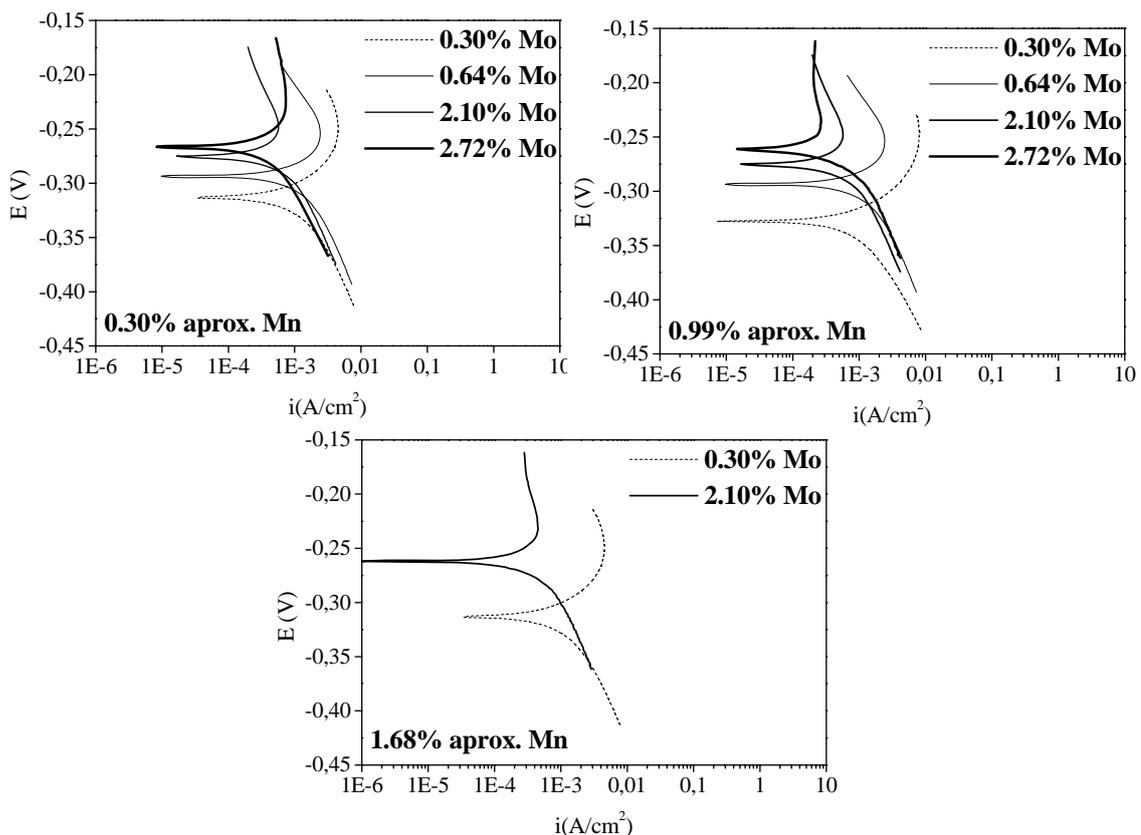


Figura 47. Curvas de polarización en H_2SO_4 al 30% a 25°C para el acero inoxidable AISI 304 y AISI 316 con contenido variable de Mn y Mo



Resulta importante apreciar el efecto que tiene la adición de Mo en las curvas de polarización, especialmente a altas concentraciones. Según se observa en la rama anódica, la curva no sigue un comportamiento típico de un proceso regido por activación, ya que existe una tendencia a disminuir la corriente con el aumento del potencial, confirmando que en el momento de la disolución anódica debe formarse productos de corrosión que tienden a mejorar el comportamiento del material frente a la solución agresiva y con ello a disminuir ligeramente la agresividad del ataque.

Considerando que el proceso no se rige netamente por activación, la constante de Stearn-Geary utilizada para hallar las densidades de corriente, se halla mediante la siguiente ecuación recomendada por la norma ^[191].

$$B = \frac{b}{2.303}$$

Donde b es la pendiente Tafel controlada por activación en V/decada.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 12, donde se observa las variaciones del potencial de corrosión (E_{corr}), de la resistencia a la polarización (R_p) y de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función del porcentaje de los elementos aleantes.

Tabla 12. Resultados del análisis de las curvas de polarización para los aceros inoxidable con contenidos variables en Mn y Mo.

| Tipo | Material | Mn (% en masa) | Mo (% en masa) | E_{corr} | R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | i_{corr} (A/cm^2) |
|----------|----------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|--|
| AISI 304 | A | 0.28 | 0.29 | -0.329 | 9.03 | 0.00291 |
| | B | 0.99 | 0.30 | -0.327 | 9.37 | 0.00271 |
| | C | 1.70 | 0.29 | -0.314 | 10.02 | 0.00269 |
| | D | 0.33 | 0.64 | -0.312 | 12.07 | 0.00219 |
| | E | 0.98 | 0.64 | -0.294 | 12.87 | 0.00212 |
| AISI 316 | F | 0.23 | 2.10 | -0.291 | 24.84 | 0.00144 |
| | G | 0.99 | 2.09 | -0.279 | 25.16 | 0.00136 |
| | H | 1.65 | 2.11 | -0.272 | 26.05 | 0.00127 |
| | I | 0.30 | 2.71 | -0.265 | 30.13 | 9.03E-4 |
| | J | 0.98 | 2.74 | -0.260 | 31.69 | 8.1E-4 |

Para una mejor interpretación, los datos obtenidos se muestran de manera gráfica en la Figura 48. Si bien, los valores de R_p no son extremadamente altos, cabe resaltar que la adición progresiva de Mo aumenta la resistencia de polarización y disminuye la densidad de corriente, fenómeno que no se produce o que resulta ser inapreciable con la adición de Mn. Los materiales I y J muestran los mejores resultados, mientras que los peores lo presentan los materiales A, B y C con la concentración de Mo más baja de todos los aceros estudiados. De esta forma se confirman los resultados obtenidos por Bojinov y colaboradores^[226] quienes encontraron que durante la polarización anódica de aleaciones Fe-Cr en 1M de H_2SO_4 , la adición de Mo reduce significativamente la densidad de corriente en la disolución activa y en regiones de disolución prepasiva.

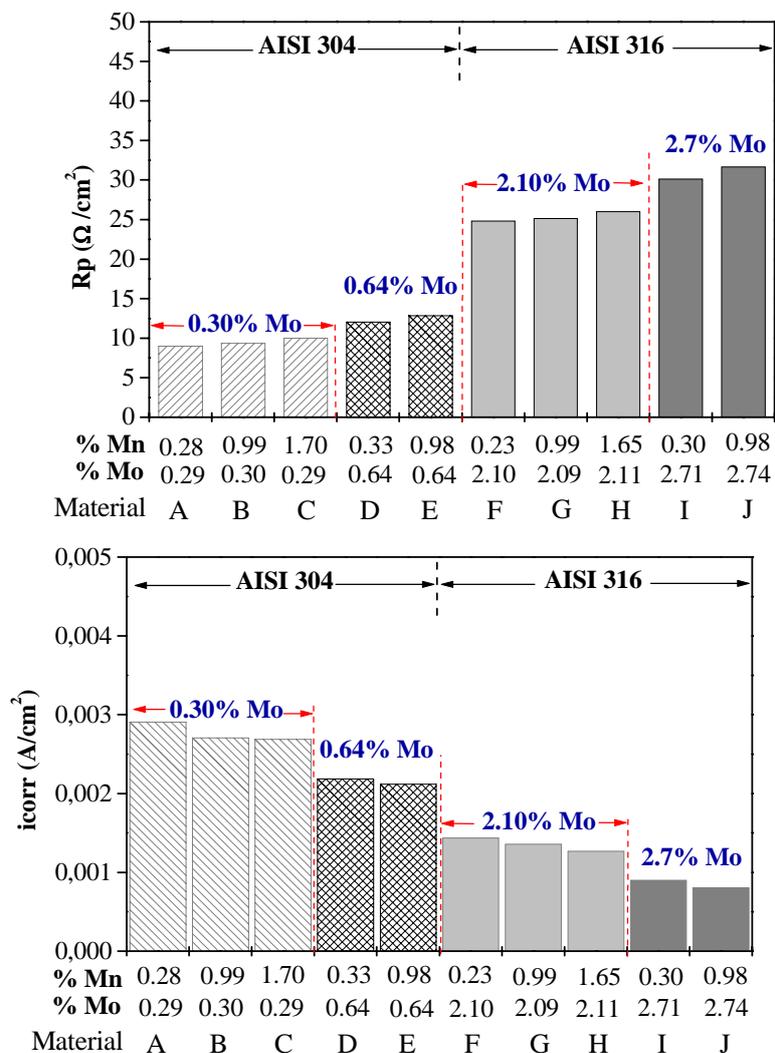


Figura 48. Variación de R_p e i_{corr} para los aceros AISI 304 y AISI 316 en función de la concentración de Mn y Mo, expuestos en H_2SO_4 al 30% a 25°C



➤ **Espectroscopia de impedancia electroquímica**

La Figura 49 muestra el diagrama de Nyquist para los aceros AISI 304 en función de la adición de Mn y Mo cuando se encuentran en contacto con una solución de H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$ en reposo y aireada, durante 1 hora de exposición.

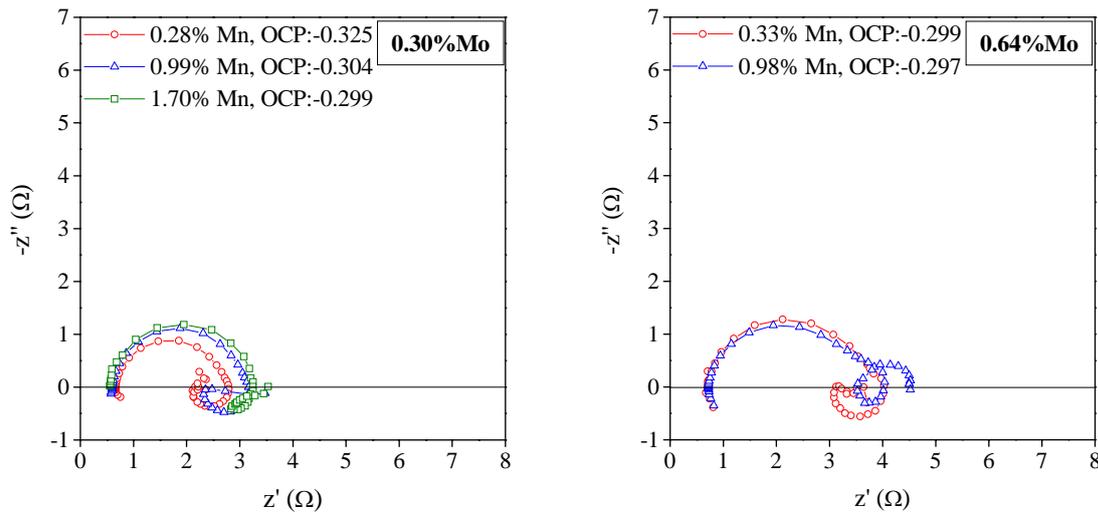


Figura 49. Diagramas de Nyquist de los aceros AISI 304 en función de la concentración de Mn y Mo, expuestos en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$ durante 1 hora.

Se aprecia, en general, un arco capacitivo a altas y medias frecuencias (AF/MF), que se transforma en un pequeño arco o semicírculo inductivo en la región de bajas frecuencias (BF).

El arco capacitivo, cuyo diámetro está relacionado con la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} en la intercara metal/electrolito, es mayor al aumentar la concentración de Mo, pasando de un valor medio de 3.8 a $5.8 \Omega/cm^2$ para concentraciones de 0.30 y 0.64% de Mo, respectivamente. Si bien, se puede notar un cierto efecto positivo de este elemento frente a la resistencia a la corrosión, los bajos valores de R_{tc} indican que los materiales experimentan un fuerte ataque por el medio ácido, como consecuencia de la disolución de la capa pasiva.



Los resultados presentados por Jargelius y Pound ^[227] al estudiar el papel del Mo en la pasivación de aceros inoxidable mediante EIS, mostraron que las adiciones de Mo aumentan la R_{tc} y por tanto disminuyen la velocidad de disolución del acero. Propusieron además, que el valor de la R_{tc} corresponde probablemente a un valor compuesto, representando la disolución no sólo del hierro, sino también de otros elementos aleantes como el Cr. Sin embargo, no encontraron posible resolver los estados de relajación para cada uno de los elementos y propusieron que esa R_{tc} estaría gobernada por la disolución del hierro, debido a que este elemento es el componente mayoritario de los aceros inoxidable y a que es un metal altamente activo en soluciones fuertemente ácidas.

En consecuencia, la R_{tc} se trata en términos de disolución del hierro y se relaciona con un paso inicial que acepta la oxidación de Fe a $Fe(I)_{ads}$. Por otro lado Annergren ^[228] basado en el modelo propuesto por Keddam y colaboradores ^[229,230], plantea un camino de disolución primaria de aleaciones Fe-Cr en H_2SO_4 considerando la formación de la especie intermedia de Fe (II), la cual sufre posteriormente disolución química.

En cuanto al semicírculo inductivo presentado en la región de bajas frecuencias (Figura 49), éste se relaciona habitualmente con procesos de adsorción y desorción de especies intermedias de reacción sobre la superficie del metal ^[231,232]. Este arco fue observado por Keddam y colaboradores ^[229] en la región activa del hierro y aleaciones Fe-Cr, y encontraron además, que este arco desaparece al aumentar la concentración de Cr del 17 al 22%, sugiriendo así, que la formación de especies $Cr(III)_{ads}$ bloquean la disolución del hierro. Su mecanismo propone que la formación de un intermedio de Cr tiene lugar en paralelo con la disolución del hierro y que la resistencia de este lazo inductivo puede ser un parámetro compuesto que relaciona las dos reacciones.

La Figura 50 muestra el diagrama de Nyquist para los aceros AISI 316 en función de la adición de Mn y Mo cuando se encuentran en contacto con una



solución de H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$ en reposo y aireada, durante 1 hora de exposición.

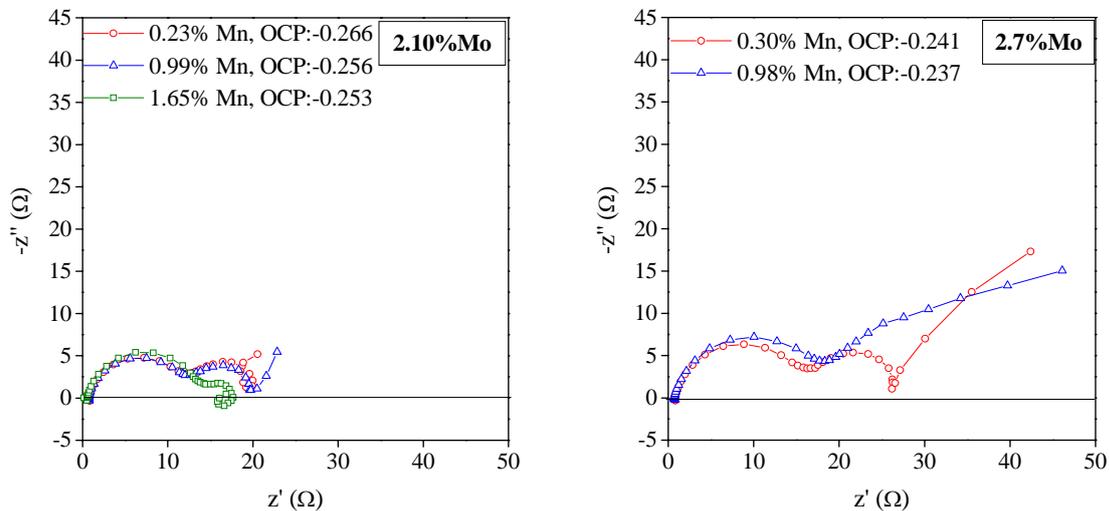


Figura 50. Diagramas de Nyquist de los aceros AISI 316 en función de la concentración de Mn y Mo, expuestos en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$ durante 1 hora.

Estos diagramas difieren de los anteriores, en que en estos, el arco inductivo tiende a desaparecer y se forma un segundo semicírculo capacitivo, asociado a la posible formación de productos intermedios de Mo que suprimen la actividad de los intermedios de Fe. Así la aparición del primer semicírculo estaría asociada a la disolución de Fe y el segundo estaría relacionado con una segunda disolución mediante la interacción de especies de Mo adsorbidas ^[233].

Este comportamiento fue observado por Jargelius ^[227], al adicionar Mo a aleaciones Fe-20Cr y exponerlas al ácido sulfúrico. Sus resultados fueron complementados mediante curvas de polarización anódica encontrando que la adición de Mo producía una transición activa-pasiva, comportamiento que se considera característico de procesos de adsorción.

En el caso en que se formen dos semicírculos capacitivos, la resistencia a la transferencia de carga, sigue estando dada por el diámetro del semicírculo a altas frecuencias ^[234]. De acuerdo con esto, se puede observar que al aumentar

la concentración de Mo de 2.1 a 2.7%, la R_{tc} aumenta ligeramente de 23 a 35 Ω/cm^2 .

El arco o cola formado a BF (Figura 50), posiblemente esté asociado a un proceso controlado por difusión en una capa de espesor finito ^[235,236] y a la formación de una película de productos de corrosión. Según los resultados es probable que actúe un mecanismo complejo de transporte de masa en el sistema formado por la solución agresiva, la película de productos de corrosión y el acero, tanto en la fase líquida, como a través de la capa de productos de corrosión que recubre la superficie metálica.

En las Figura 51 y 52 se muestra los diagramas de Nyquist para los aceros AISI 304 y 316, respectivamente, para un tiempo de inmersión de seis días en la solución agresiva.

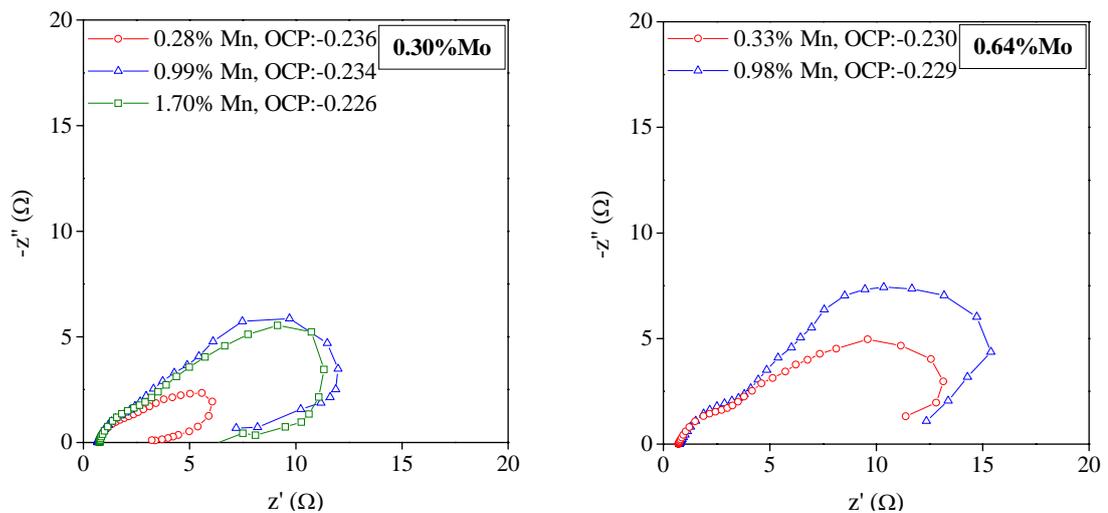


Figura 51. Diagramas de Nyquist de los aceros AISI 304 en función de la concentración de Mn y Mo, expuestos en H_2SO_4 al 30% a 25°C durante 6 días.

En el caso del AISI 304, superpuestos al proceso de corrosión, y enmascarando sus efectos en el diagrama de impedancia, se desarrollan procesos de difusión, controlados por transferencia de masa. A bajas frecuencias, la difusión deforma la parte derecha de la semicircunferencia, y su cola, inicialmente de pendiente unidad, se curva hacia el eje real a frecuencias



decrecientes y finalmente toma un comportamiento de tipo ligeramente inductivo. Esto hace pensar que se esté desarrollando un complejo proceso de corrosión, con la formación de una capa de productos que tiende a disminuir la velocidad de disolución, pero que no la inhiben, permitiendo finalmente el contacto de la aleación con el electrolito.

La extrapolación del semicírculo presente en la región de altas frecuencias permite obtener los valores de la R_{tc} , los cuales, para una misma concentración de Mn (0.98% aprox.), aumentan ligeramente con la adición de Mo, siendo de $8.16 \Omega/\text{cm}^2$ para el acero con 0.30%Mo y de $11.02 \Omega/\text{cm}^2$ para el acero con 0.64%Mo.

Para el caso del acero AISI 316 expuesto durante seis días en la solución sulfúrica (Figura 52), a diferencia de los diagramas obtenidos cuando estuvieron expuestos durante una hora, los semicírculos se observan mucho más solapados y el diámetro del arco de AF/MF aumenta, indicando que la reacción de transferencia de carga se encuentra menos favorecida; fenómeno posiblemente asociado a que la formación de la capa de productos de corrosión se hace más estable con el tiempo de inmersión del material.

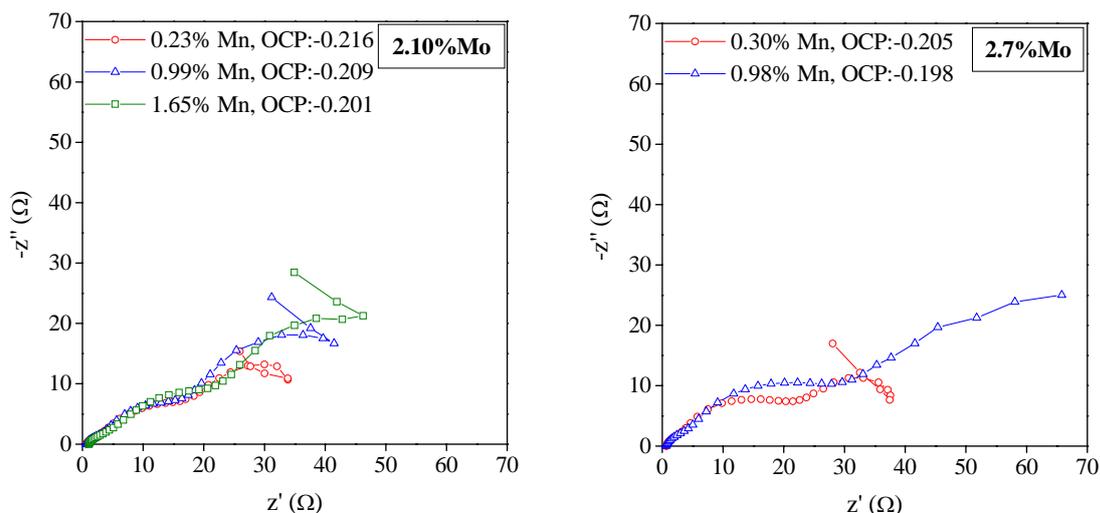


Figura 52. Diagramas de Nyquist de los aceros AISI 316 en función de la concentración de Mn y Mo, expuestos en H_2SO_4 al 30% a 25°C durante 6 días.



La Tabla 13 muestra la evolución de los valores de resistencia de transferencia de carga para los aceros AISI 304 y 316, en función tanto de la concentración de los elementos aleantes objeto de estudio, como del tiempo de inmersión en el medio agresivo, estimado a partir de los semicírculos capacitivos a altas frecuencias del diagrama Nyquist

En lo que respecta a la influencia de los elementos aleantes, la R_{tc} es del orden de 10 veces superior para los materiales con la mayor concentración de Mo (2.75%), comparada con los de menor concentración (0.3%); lo que pone de manifiesto que las pérdidas de masa que experimentan estos aceros son menores cuanto mayor es la cantidad adicionada de este elemento. En cuanto a la adición de Mn, si bien, los cambios mostrados en los valores de la R_{tc} no son tan evidentes como los que muestra la adición de Mo, hay una ligera tendencia a aumentar la resistencia a la transferencia de carga y con ello a disminuir la velocidad de corrosión. Dicho comportamiento puede estar asociado a la elevada sobretensión para la descarga de hidrógeno que presenta este elemento aleante^[237], reduciendo la velocidad de corrosión ácida del metal base.

Tabla 13. Valores de R_{tc} para los aceros inoxidable con variaciones en Mo y Mn en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 25°C

| Tipo | Mat. | Mn (%masa) | Mo (%masa) | R_{tc} ($\Omega \cdot cm^2$) | | | | |
|----------|------|---------------|---------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | 1 hora | 1d | 3d | 6d | 9d |
| AISI 304 | A | 0.28 | 0.29 | 3.88 | 4.42 | 6.86 | 7.46 | 8.23 |
| | B | 0.99 | 0.30 | 4.01 | 4.54 | 7.17 | 8.16 | 11.70 |
| | C | 1.70 | 0.29 | 4.19 | 4.94 | 8.19 | 8.66 | 12.35 |
| | D | 0.33 | 0.64 | 5.65 | 6.86 | 8.68 | 9.65 | 13.40 |
| | E | 0.98 | 0.64 | 5.88 | 7.25 | 8.82 | 11.02 | 13.53 |
| AISI 316 | F | 0.23 | 2.10 | 22.62 | 22.62 | 26.27 | 44.02 | 50.91 |
| | G | 0.99 | 2.09 | 22.50 | 23.70 | 28.56 | 46.84 | 51.31 |
| | H | 1.65 | 2.11 | 25.27 | 27.01 | 30.12 | 51.76 | 52.91 |
| | I | 0.30 | 2.71 | 30.15 | 34.55 | 51.12 | 52.04 | 77.01 |
| | J | 0.98 | 2.74 | 34.98 | 36.63 | 55.36 | 71.05 | 80.27 |



Por otro lado, el valor de la R_{tc} de todos los materiales aumenta ligeramente al aumentar el tiempo de exposición en el medio agresivo, siendo de dos a tres veces superior para los materiales expuestos durante 9 días comparados con los de una hora. Sin embargo, estos valores siguen siendo muy bajos, indicando con esto, que los aceros sufren un alto grado de degradación y que las velocidades de corrosión siguen siendo muy elevadas.

En cuanto a la capacidad de la doble capa electroquímica, C_{dc} , en la Tabla 14, se muestra la variación de sus valores para los 10 materiales evaluados, en función de la concentración de Mn y Mo y del tiempo de inmersión. En un proceso electroquímico dicha capacidad se encuentra directamente relacionada con la fracción de material expuesto al medio agresivo y su rugosidad superficial.

Tabla 14. Valores de C_{dc} para los aceros inoxidable con variaciones en Mo y Mn en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$

| Tipo | Mat. | Mn (%masa) | Mo (%masa) | $C_{dl} (\mu F/cm^2) \times 10^4$ | | | | |
|----------|------|---------------|---------------|-----------------------------------|------|------|------|------|
| | | | | 1 hora | 1d | 3d | 6d | 9d |
| AISI 304 | A | 0.28 | 0.29 | 6.2 | 6.74 | 5.32 | 4.80 | 4.11 |
| | B | 0.99 | 0.30 | 6.1 | 6.17 | 5.22 | 4.73 | 4.64 |
| | C | 1.70 | 0.29 | 5.9 | 5.70 | 5.19 | 4.24 | 4.07 |
| | D | 0.33 | 0.64 | 5.7 | 4.57 | 4.49 | 3.49 | 3.75 |
| | E | 0.98 | 0.64 | 5.5 | 4.44 | 4.35 | 3.30 | 3.72 |
| AISI 316 | F | 0.23 | 2.10 | 1.8 | 1.72 | 1.69 | 1.70 | 1.65 |
| | G | 0.99 | 2.09 | 1.7 | 1.65 | 1.61 | 1.55 | 1.45 |
| | H | 1.65 | 2.11 | 1.3 | 1.31 | 1.28 | 1.27 | 1.24 |
| | I | 0.30 | 2.71 | 0.8 | 0.88 | 0.78 | 0.75 | 0.72 |
| | J | 0.98 | 2.74 | 0.6 | 0.68 | 0.67 | 0.64 | 0.62 |

Para todos los materiales estudiados, la adición de Mo origina una disminución de los valores de C_{dc} , que pone de manifiesto su efecto positivo. En el caso del acero AISI 304 la C_{dc} tiende a disminuir con el tiempo de inmersión,



lo que sugiere que la película formada se hace más compacta, impidiendo de esta forma el contacto del acero con el medio agresivo. Para el caso del AISI 316 estos valores son menores que para el AISI 304, y no muestran cambios significativos con el tiempo de inmersión, lo que confirma, que estos materiales, con mayor concentración de Mo, presentan mayor estabilidad de la superficie en el medio sulfúrico.

En resumen, los resultados obtenidos, ponen de manifiesto que el Mn aunque tiene un ligero efecto positivo en la resistencia a la corrosión en medio sulfúrico, no es tan significativo, como si lo es la adición de Mo. Sin embargo, las velocidades de corrosión continúan siendo muy elevadas, mostrando con ello la agresividad del medio sulfúrico. Los resultados están en total consonancia con los obtenidos mediante los ensayos gravimétricos.

Se observó en todos los casos que durante el proceso de disolución activa, los productos de corrosión formados ricos en Mo y Cu tienen un carácter “aislante” que impiden la evolución del proceso corrosivo. Algunos autores sugieren que el Mo tiene un efecto pasivante en medios ácidos fuertemente oxidantes debido a la formación de MoO_2 , aunque también se ha comprobado la formación de este óxido en medios débilmente reductores como el ácido sulfúrico diluido ^[222,223,237].

Otros autores, atribuyen la mejora en la resistencia a la corrosión a la formación de Cu metálico en la superficie atacada ^[238]. De acuerdo con la Figura 45 no se descarta la existencia de este fenómeno, aunque considerando que todos los aceros estudiados contienen bajos porcentajes en Cu (0.2%), es más probable pensar que cualquier cambio en el comportamiento a la corrosión de estos materiales se deba a la variación del contenido de Mo.

Estos razonamientos han llevado a plantear un posible mecanismo de disolución para los aceros evaluados en medio ácido, el cual se representa de manera gráfica en la Figura 53.

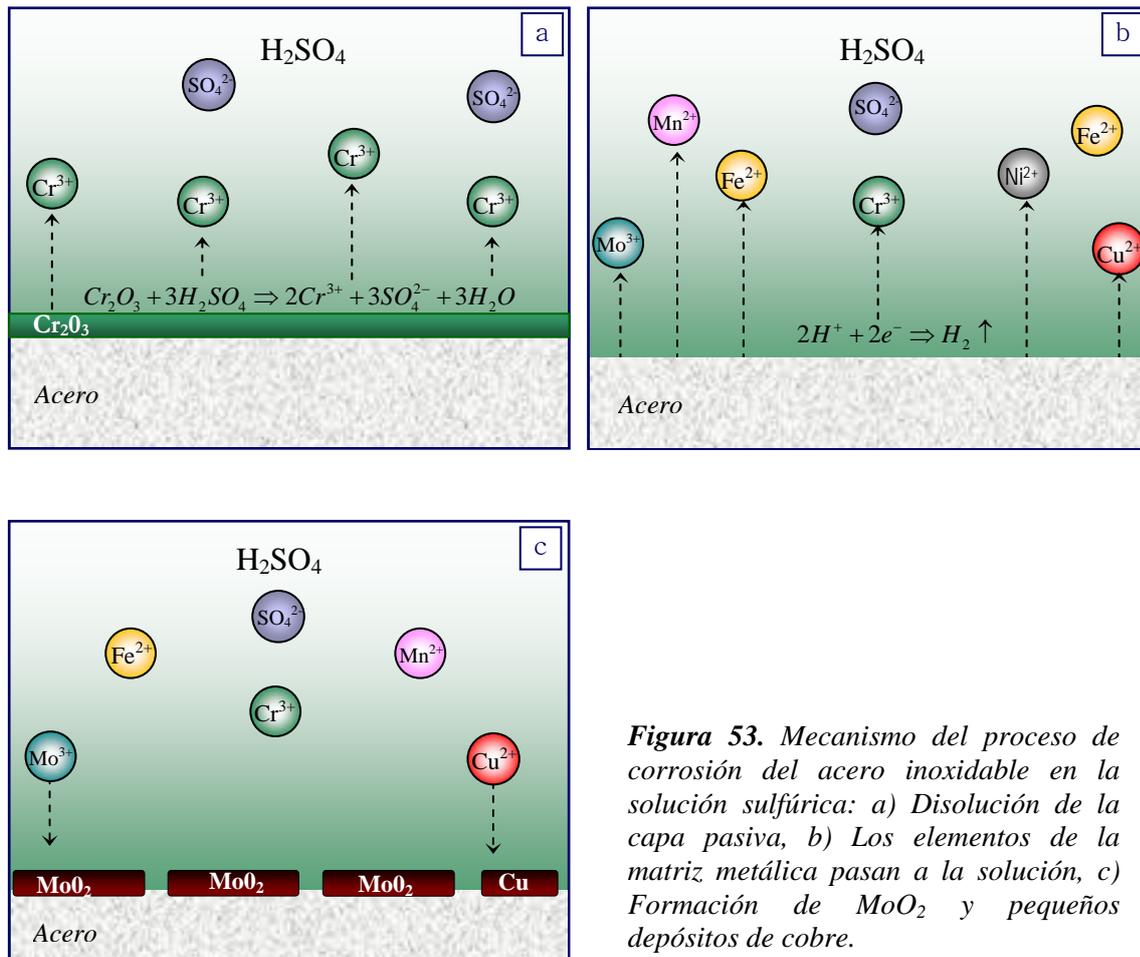


Figura 53. Mecanismo del proceso de corrosión del acero inoxidable en la solución sulfúrica: a) Disolución de la capa pasiva, b) Los elementos de la matriz metálica pasan a la solución, c) Formación de MoO_2 y pequeños depósitos de cobre.

Cuando el acero es expuesto a la solución de ácido sulfúrico, hay disolución de la capa pasiva (Figura 53a), produciéndose la reacción:



La presencia de la especie Cr^{3+} , hace que la disolución, inicialmente incolora, comience a adquirir una tonalidad verde azulado que va tomando mayor intensidad a medida que aumenta el grado de ataque.

Una vez atacada la capa pasiva, el acero desnudo entra en contacto con el medio agresivo y se inicia el ataque severo del material (Figura 53b). Como consecuencia del proceso de corrosión, probablemente el primer elemento que pasa a la disolución aparte del Cr es el Fe y posteriormente el Ni debido a su

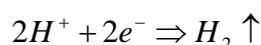


menor velocidad de disolución; los potenciales de reducción de las principales reacciones anódicas se muestran en la Tabla 15.

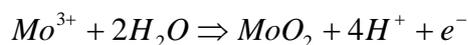
Tabla 15. Potenciales de reducción a 25°C.

| Equilibrio | E°_{red} |
|------------------------------------|--------------------------|
| $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}$ | 0.3419 |
| $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{\circ}$ | -0.200 |
| $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{\circ}$ | -0.257 |
| $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}$ | -0.447 |
| $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{\circ}$ | -0.744 |
| $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{\circ}$ | -1.185 |

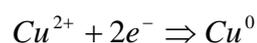
constituyendo la reacción de reducción de protones, la reacción catódica principal.



A medida que avanza el proceso de corrosión, la solución se enriquece en cationes generando otras posibles reacciones. Así, el catión Mo^{3+} de carácter reductor, presente en el medio ácido, se oxida fácilmente formando un óxido insoluble MoO_2 en la superficie del acero, según la reacción:



mientras que los escasos cationes Cu^{2+} , moderadamente oxidantes, pueden reducirse fácilmente a su estado elemental así:



teniendo lugar la deposición de cobre metálico sobre la superficie del material como lo propuso Pardo y colaboradores ^[238] en estudios realizados de aceros inoxidables austeníticos expuestos al ácido sulfúrico.



De esta forma se genera una capa de productos ricos en MoO_2 , siendo posible también la deposición de algunos núcleos de Cu° y otros derivados del proceso de corrosión en ácido sulfúrico como sulfatos, que protegen parcialmente la superficie expuesta al medio, impidiendo que la solución agresiva establezca contacto con el acero desnudo, disminuyendo con esto las pérdidas de masa y por tanto, las velocidades de corrosión (Figura 53c).

4.1.1.3 Conclusiones parciales

1. Los resultados cinéticos obtenidos tras exponer los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con contenidos variables de Mo y Mn a la acción agresiva del ácido fosfórico al 50% a ebullición, revelan que estos materiales presentan una buena resistencia a la corrosión en este medio, si se compara con la que presentan los aceros inoxidable austeníticos convencionales, que exhiben velocidades de corrosión superiores a los $2.2 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{día}$, bajo las mismas condiciones de concentración y temperatura ^[40].
2. En cuanto al efecto que tiene la adición de Mo y Mn, en el comportamiento frente a la corrosión en este medio ácido, no se experimentan variaciones sustanciales. Sin embargo, hay una tendencia a disminuir la velocidad de corrosión mediante adiciones progresivas de Mo, presentando el acero AISI 316 mayor resistencia a la corrosión que el AISI 304.
3. Los resultados cinéticos obtenidos de los ensayos gravimétricos realizados en ácido sulfúrico al 30% a 25 y 50°C han mostrado que la adición de Mo como elemento de aleación, mejora de manera importante la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 cuando operan en este medio ácido, mientras que el Mn no ejerce influencia significativa, según se puede observar en la representación gráfica mostrada en la Figura 54.

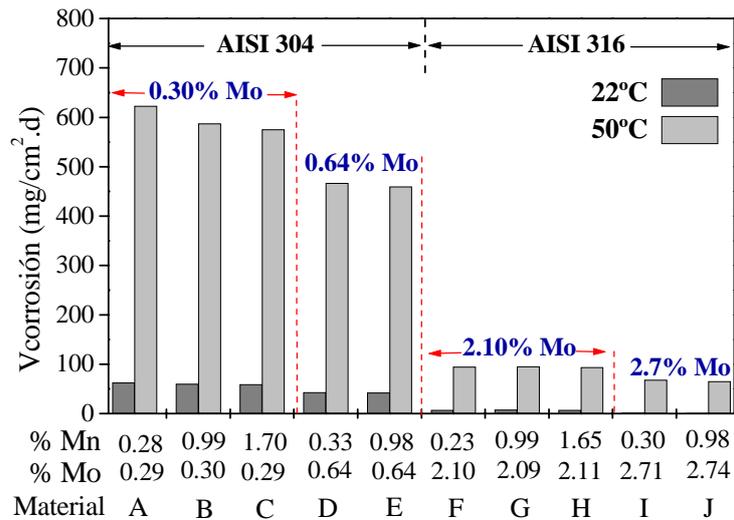


Figura 54. Variación de la velocidad de corrosión de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 en H_2SO_4 al 30% a 25 y 50°C en función del contenido en Mn y Mo.

- Por otro lado, el notable incremento producido en la velocidad de corrosión de estos aceros al aumentar la temperatura del medio, revela el efecto sumamente importante de dicha variable en el comportamiento frente a la corrosión. Así, al elevar la temperatura de la solución desde 25 hasta 50°C, la velocidad muestra un incremento aproximado de un orden de magnitud en todos los materiales estudiados.
- Según los ensayos de polarización anódica en H_2SO_4 al 30% y 25°C, la adición de Mo tiende a desplazar el potencial de corrosión de los aceros hacia valores más nobles y a reducir la densidad de corriente en la disolución activa. Aumentos progresivos de Mn no mostraron efectos importantes.
- Por otra parte, los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica han demostrado que los aceros austeníticos estudiados mejoran su comportamiento a la corrosión por efecto de la adición de Mo, originando un aumento en la resistencia de transferencia de carga, así como una reducción de los valores de capacidad interfacial respecto a



los materiales con bajo contenido en dicho elemento. En cuanto al Mn, los resultados muestran que su adición ejerce un efecto poco relevante.

7. En general, los resultados obtenidos de los ensayos electroquímicos realizados se encuentran en total concordancia con los cinéticos extraídos de los ensayos gravimétricos.
8. El efecto positivo que ejerce el Mo en el comportamiento frente a la corrosión en ácido sulfúrico al 30%, puede deberse a dos mecanismos diferentes. Uno, es el aumento de la estabilidad de la capa pasiva y el otro, en caso de existir disolución activa del material, estaría relacionado con la formación de un óxido protector de molibdeno (MoO_2) que asila el material del medio agresivo, impidiendo la acción progresiva del ataque.
9. En el caso del Mn, no se ha observado ningún efecto significativo de este elemento aleante sobre la estabilidad de la capa pasiva de los aceros inoxidable y tampoco se ha detectado la formación de compuestos similares a los del Mo, debido a la escasa tendencia que tiene el Mn (II) a formar compuestos insolubles en medio ácido.
10. Considerando el efecto positivo que ejerce el Mo en el comportamiento la corrosión en el medio sulfúrico, podría plantearse un aumento de su contenido en el acero inoxidable, de no ser por su carácter alfégeno que tiende a desestabilizar la austenita. Sin embargo, adiciones de elementos débilmente gammágenos como el Mn, neutralizarían su efecto. Teniendo en cuenta, según los resultados obtenidos, que este elemento no afecta la resistencia a la corrosión en medio sulfúrico, podría plantearse la posibilidad de utilizarlo en su máxima concentración (1.7%) con el fin de obtener una estructura austenítica metalúrgicamente equilibrada, económicamente viable y con buenas propiedades de resistencia a la corrosión en medios agresivos como el sulfúrico.



4.1.2 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS

4.1.2.1 Corrosión por picadura en cloruro sódico

a) Ensayos potenciodinámicos de polarización cíclica

La Figura 55 muestra las curvas de polarización cíclica para los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 en NaCl al 3.5% a 22°C en función de su contenido en Mn y Mo. Se aprecia que el aumento en la concentración de Mn tiende a disminuir el potencial de picadura (E_{pic}), tanto en el acero AISI 304 como en el AISI 316, debido probablemente a la presencia de inclusiones de tipo MnS, y a desplazar ligeramente las curvas a densidades de corriente mayores, mostrando una tendencia a favorecer el ataque localizado.

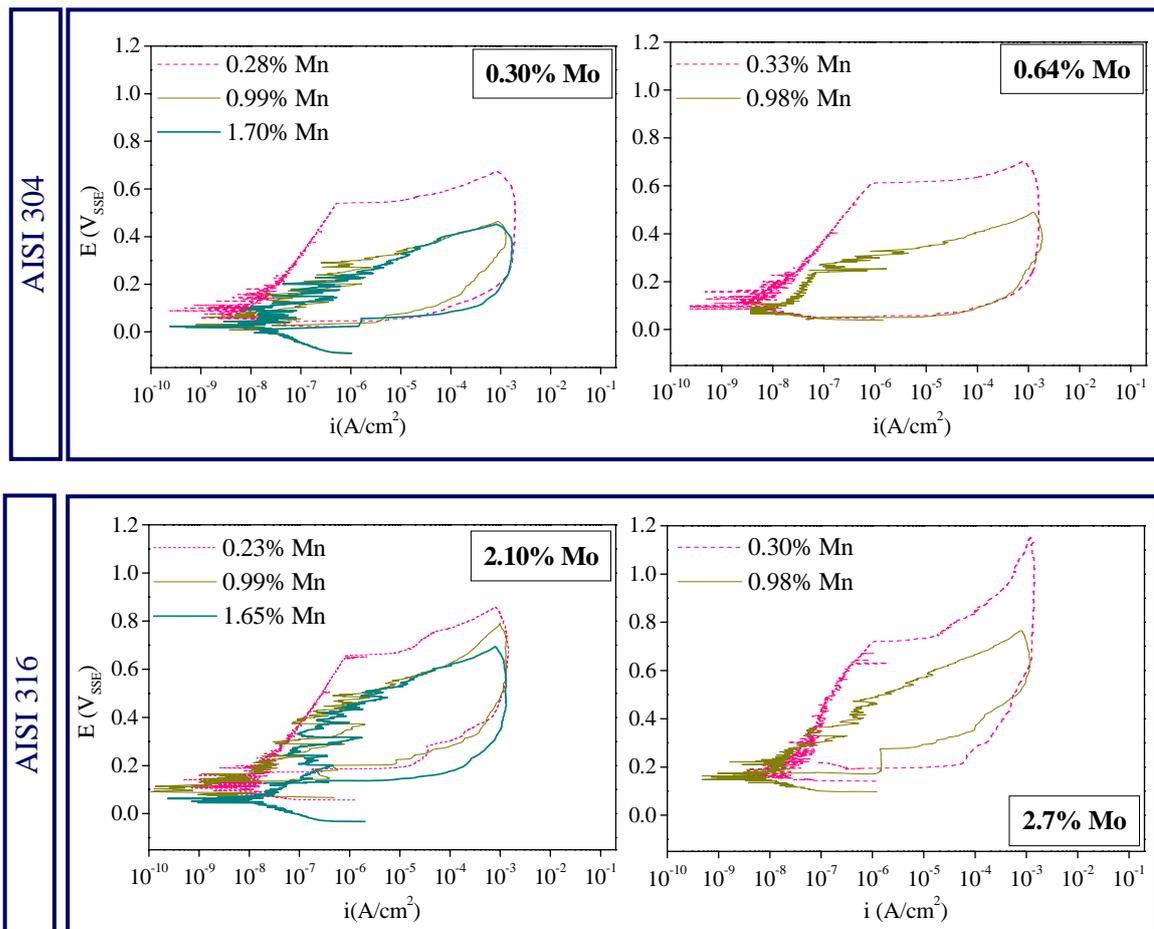


Figura 55. Curvas de polarización cíclica para los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316, en función del contenido en Mn y Mo, en NaCl al 3.5% a 22°C.



Los resultados obtenidos del análisis de las curvas se recogen en la Tabla 16; en ella se muestra la variación que experimenta no sólo el potencial de picadura (E_{pic}), sino también el de corrosión (E_{corr}) y repasivación (E_{rep}), en función del contenido en Mn y Mo de los aceros inoxidable objeto de estudio, así como los intervalos definidos entre dichos potenciales, que permiten evaluar la susceptibilidad del material al ataque localizado y la capacidad de repasivación una vez iniciado el crecimiento de picaduras estables. La representación gráfica de los valores obtenidos se presenta en la Figura 56.

Tabla 16. Potenciales obtenidos para los aceros inoxidables con contenidos variables en Mn y Mo en NaCl al 3.5% a 22°C.

| Tipo | Mat. | %Mn | %Mo | E_{corr} (V) | E_{pic} (V) | E_{rep} (V) | $E_{pic}-E_{corr}$ (V) | $E_{pic}-E_{rep}$ (V) | $E_{rep}-E_{corr}$ (V) |
|----------|------|------|------|----------------|---------------|---------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| AISI 304 | A | 0.28 | 0.29 | 0.087 | 0.590 | 0.040 | 0.50 | 0.55 | -0.047 |
| | B | 0.99 | 0.30 | 0.031 | 0.408 | 0.021 | 0.38 | 0.39 | -0.010 |
| | C | 1.70 | 0.29 | 0.023 | 0.400 | 0.014 | 0.38 | 0.39 | -0.009 |
| | D | 0.33 | 0.64 | 0.090 | 0.630 | 0.050 | 0.54 | 0.58 | -0.040 |
| | E | 0.98 | 0.64 | 0.071 | 0.421 | 0.049 | 0.35 | 0.37 | -0.022 |
| AISI 316 | F | 0.23 | 2.10 | 0.120 | 0.770 | 0.167 | 0.65 | 0.60 | 0.047 |
| | G | 0.99 | 2.09 | 0.090 | 0.630 | 0.136 | 0.54 | 0.49 | 0.046 |
| | H | 1.65 | 2.11 | 0.076 | 0.609 | 0.122 | 0.53 | 0.49 | 0.146 |
| | I | 0.30 | 2.71 | 0.170 | 0.840 | 0.211 | 0.67 | 0.63 | 0.041 |
| | J | 0.98 | 2.74 | 0.138 | 0.686 | 0.172 | 0.55 | 0.51 | 0.034 |

Los resultados muestran que la adición de porcentajes crecientes de Mn a los aceros tiende a disminuir los valores de E_{corr} y E_{pic} , haciéndolos más activos, y más susceptibles al inicio del ataque por picadura, mientras que adiciones de Mo ejercen un efecto contrario, aumentando el valor del E_{pic} de 0.590 a 0.840V, para concentraciones de 0.29 a 2.71% Mo. El potencial de repasivación sigue la misma tendencia, disminuye con la adición de Mn y aumenta con la adición de Mo.

En relación con los intervalos de protección, se observa que la resistencia a la corrosión por picadura, dada por la diferencia entre E_{pic} y E_{corr} , disminuye ligeramente con la adición de Mn y aumenta con la adición de Mo. Si se modificaran las condiciones del entorno y se iniciara un proceso de corrosión por picadura, todos estos aceros disminuirían notablemente su resistencia a la



corrosión frente al medio agresivo, puesto que la capacidad de crecimiento de las picaduras formadas sería alta, como demuestran las elevadas diferencias entre E_{pic} y E_{rep} . Además, una vez nucleadas, el nivel de protección del acero frente al medio se consideraría bajo, ya que las diferencias entre E_{rep} y E_{corr} , que definen el intervalo de potencial en el que las picaduras existentes pierden su actividad debido a su repasivación, son muy pequeñas e incluso negativas para los aceros con bajo porcentaje de Mo (AISI 304), en cuyo caso la cavidad no regeneraría la capa pasiva y, en consecuencia, las picaduras estables no se repasivarían.

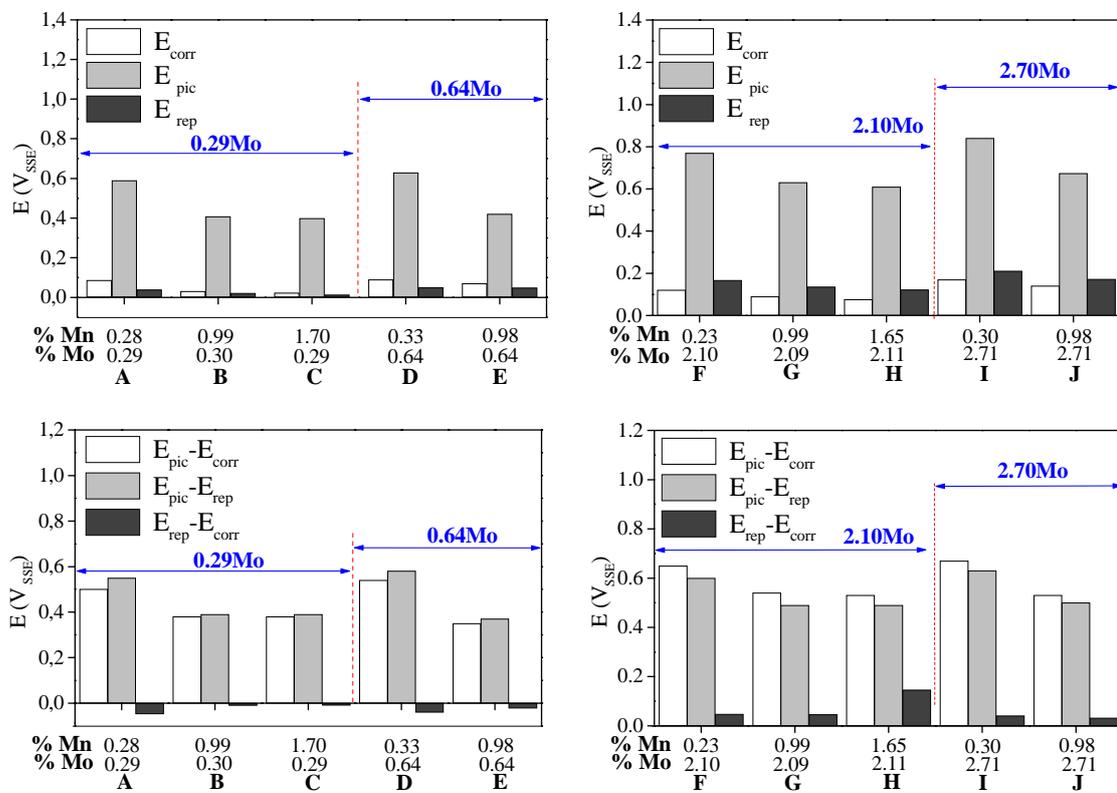


Figura 56. Variación de los potenciales característicos en función de la concentración en Mn y Mo en NaCl al 3.5% a 22°C.

Por otro lado, en las curvas de polarización anódica mostradas en la Figura 55, se observan oscilaciones en la densidad de corriente en valores de potencial inferiores al de picadura (region de pasividad). Esta inestabilidad es mayor en las aleaciones con alto contenido en Mn. Fenómeno posiblemente asociado, a que este elemento de aleación no se encuentra totalmente disuelto



en la solución sólida, sino que forma inclusiones de sulfuro tipo MnS, las cuales no son termodinámicamente estables a los potenciales de pasivación del acero y tienden a disolverse, permitiendo la iniciación del ataque en la intercara inclusión/matriz.

Por otra parte, teniendo en cuenta que es en la región pasiva donde se produce la nucleación de picaduras de carácter metaestable^[125], puede decirse que el Mo ejerce un efecto importante en este tipo de picaduras, ya que éstas tienden a repasivarse impidiendo su propagación, como lo evidencian las caídas de densidad de corriente en el intervalo de pasivación, evitando su transformación en picaduras de carácter estable, corroborando este hecho los altos valores de E_{pic} alcanzados por los materiales con mayores porcentajes de Mo.

b) Ensayos potencioestáticos

Con objeto de determinar el efecto de la adición de Mn y/o Mo en los valores de temperatura crítica de picadura (TCP) de los aceros inoxidable objeto de estudio, se efectuaron ensayos potencioestáticos en NaCl al 3.5%. Se fijó un potencial de 0.25 V, ya que al presentar los aceros un elevado grado de protección frente al inicio de la corrosión por picadura, determinado en el estudio electroquímico de polarización cíclica, se consideró este valor como el más adecuado.

Las curvas potencioestáticas de la Figura 57, muestran la variación de la densidad de corriente con la temperatura del medio y el tiempo de inmersión, para los aceros AISI 304 y AISI 316 con contenidos variables de Mn y Mo. Se determinan los valores de TCP para cada acero fijando la densidad de corriente en $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Los valores obtenidos de la TCP se representan gráficamente en la Figura 58.

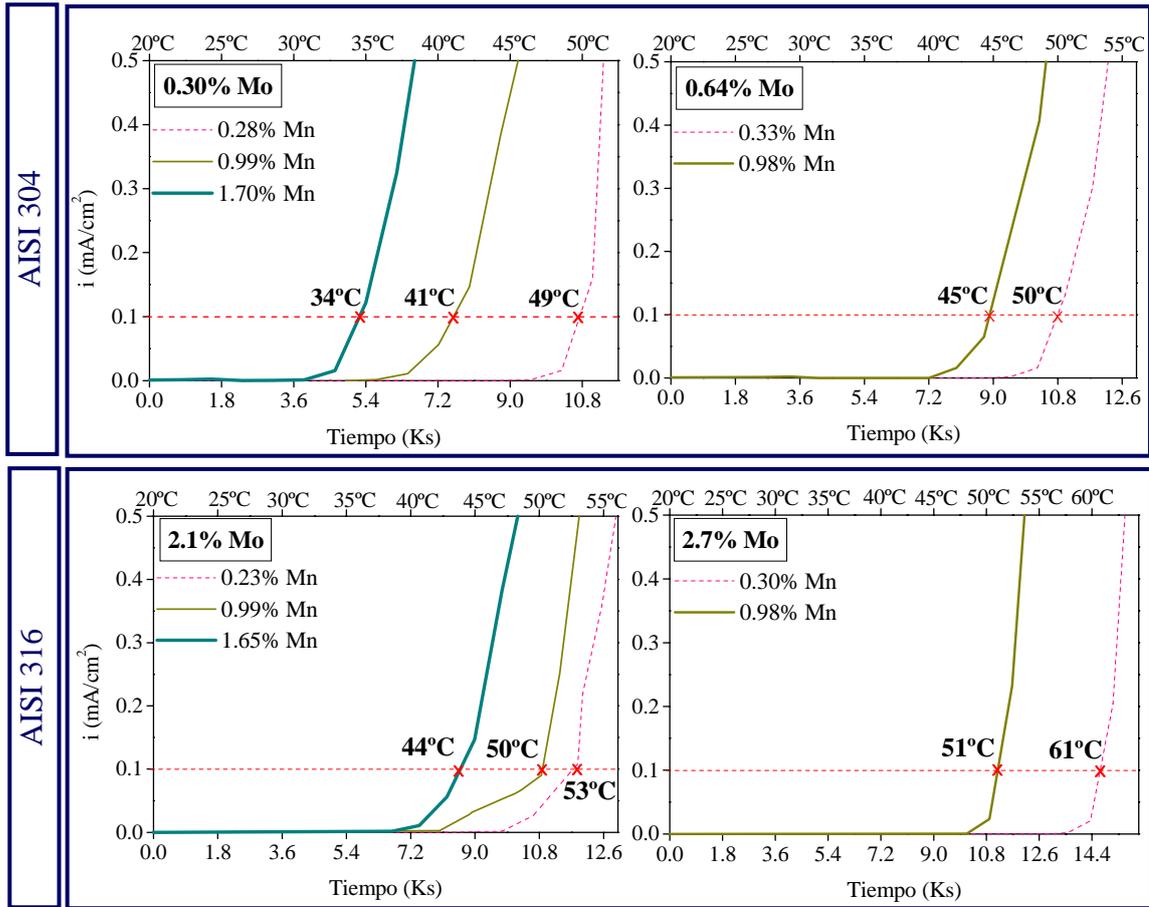


Figura 57. Temperaturas críticas de picadura en NaCl al 3.5% para los aceros inoxidable objeto de estudio, con variación en los contenidos de Mn y Mo.

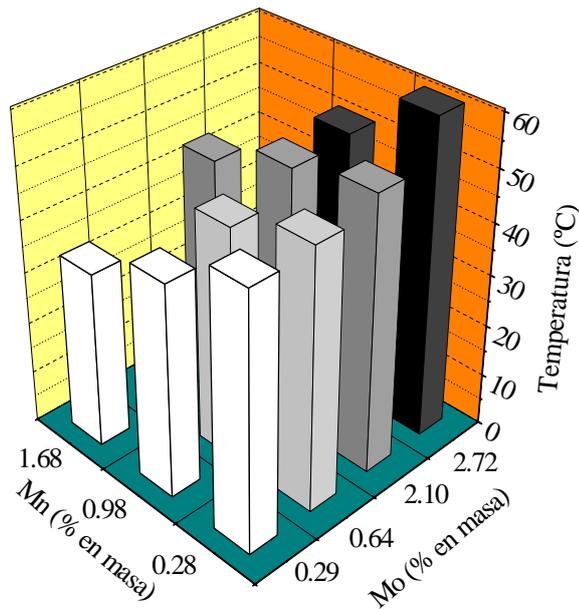


Figura 58. Variación de la TCP de los aceros inoxidable objeto de estudio, en función de los contenidos de Mn y Mo.



Se observa que la adición de manganeso ejerce un efecto reductor de la TCP en los dos aceros inoxidable estudiados, AISI 304 y AISI 316, cuando se ensayan en NaCl al 3.5%, lo que revela un efecto negativo de este elemento en la resistencia al inicio de la corrosión localizada.

En el caso del molibdeno, su adición aumenta progresivamente la TCP. Es así como el mejor comportamiento lo presenta el material con alto porcentaje en Mo (2.7%) y bajo en Mn (0.28%), mientras que el que registra el inicio y estabilidad de picaduras a más baja temperatura, es el que tiene la menor concentración en Mo (0.29%) y la más alta en Mn (1.68%). Estos resultados están en total correspondencia con los obtenidos de los ensayos potenciodinámicos en los que se aprecia claramente la influencia negativa del Mn y la acción positiva del Mo en el potencial de picadura.

c) Estudio metalográfico de la morfología del ataque

Con objeto de completar el estudio del proceso de ataque localizado que tiene lugar en estos aceros inoxidable cuando se hallan inmersos en soluciones de cloruro sódico al 3.5%, las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido, una vez finalizados los ensayos de corrosión.

La Figura 59 muestra las picaduras formadas en los aceros que contienen la menor y mayor concentración en Mo, y porcentajes en Mn cercanos al 0.98%, tras los ensayos de polarización en cloruro sódico.

Las diferencias mostradas radican básicamente en su forma y tamaño. Así, las picaduras presentadas por los materiales con bajo porcentaje en molibdeno muestran una morfología alargada, irregular y con ausencia de productos de corrosión. Sus dimensiones oscilan entre los $500 \pm 5 \mu\text{m}$ de longitud y unos $150 \pm 5 \mu\text{m}$ en su parte más ancha. Mientras que las picaduras mostradas por los materiales con mayor porcentaje de molibdeno presentan una forma semiesférica con pequeñas perforaciones de la película pasiva, alcanzando un diámetro total aproximado de $220 \pm 5 \mu\text{m}$ y cerca de $100 \pm 5 \mu\text{m}$ en

la boca de picadura. Las diferencias de tamaño mostradas ponen de manifiesto que la presencia de Mo tiende a dificultar la propagación de la picadura una vez nucleada.

Se observa también la presencia de un producto de corrosión adyacente a la picadura que pudiera estar asociado con algún producto de repasivación. Sin embargo, aunque su análisis cuantitativo se ve muy limitado dadas las características del producto, el análisis EDS de la Figura 59c hace pensar que este producto puede estar ligeramente enriquecido en Mo.

En cuanto a la influencia del manganeso, no se aprecian diferencias significativas en la morfología de las picaduras, como lo ponen de manifiesto las micrografías tomadas en los materiales con la mayor y menor concentración de este elemento de aleación, para una concentración de Mo de 2.10%. Sin embargo observaciones realizadas bajo lupa, una vez finalizados los ensayos mostraban un ligero aumento en su cantidad por unidad de superficie.

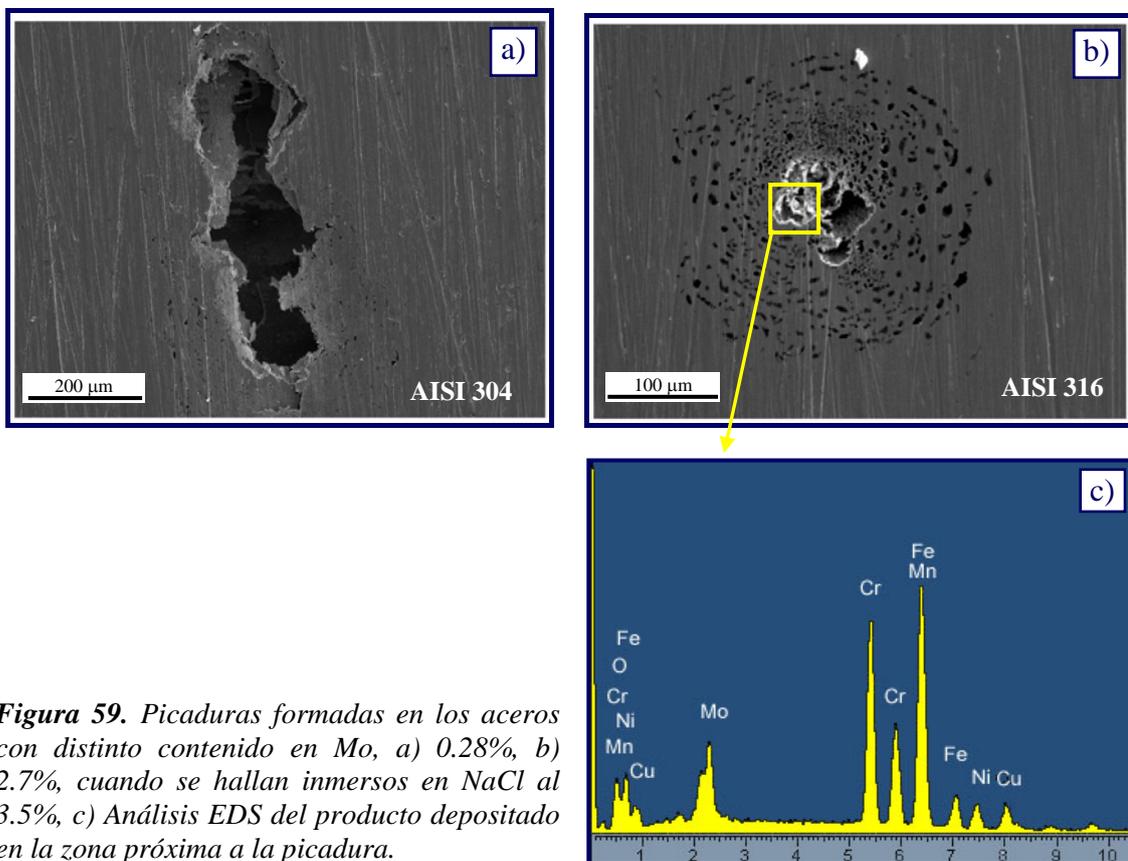


Figura 59. Picaduras formadas en los aceros con distinto contenido en Mo, a) 0.28%, b) 2.7%, cuando se hallan inmersos en NaCl al 3.5%, c) Análisis EDS del producto depositado en la zona próxima a la picadura.

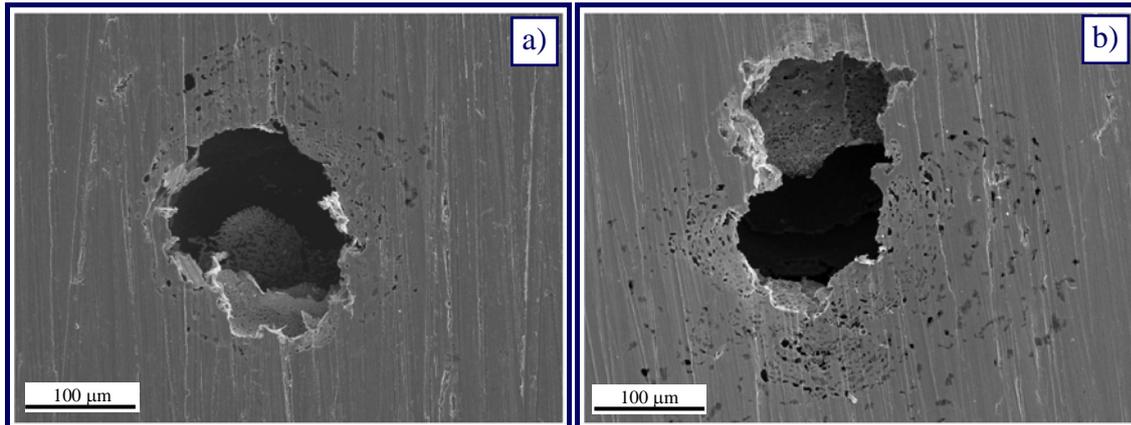


Figura 60. Picaduras formadas en los aceros AISI 316 con distinto contenido en Mn, a) 0.23%, b) 1.65%, para una misma concentración de Mo (2.10%), cuando se hallan inmersos en NaCl al 3.5%.

4.1.2.2 Corrosión por picadura en cloruro férrico

La lenta cinética del proceso de corrosión, así como las amplias diferencias entre E_{pic} y E_{corr} inducen a pensar que los aceros estudiados presentan una elevada resistencia a la corrosión por picadura en NaCl al 3.5%, por lo que se realizaron ensayos de inmersión según la norma ASTM G-48 para evaluar el comportamiento en un medio más agresivo.

La Figura 61 muestra los valores medios de la pérdida de masa experimentadas por los aceros estudiados en función de los contenidos de Mn y Mo, y registradas a las 6, 24, 48 y 72 horas de inmersión en $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ al 6% en masa a 22°C.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la adición progresiva de Mn tiende a aumentar las pérdidas de masa de forma similar tanto para el acero AISI 304, como para el 316. Por otro lado, se aprecia el efecto importante y beneficioso del Mo, al reducir de manera significativa dichas pérdidas, desde valores cercanos a los 6 mg/cm² para aceros con concentraciones de 0.30% de



Mo, hasta valores de 0.4 mg/cm^2 para aceros con 2.7% de Mo, después de 72 horas de ensayo.

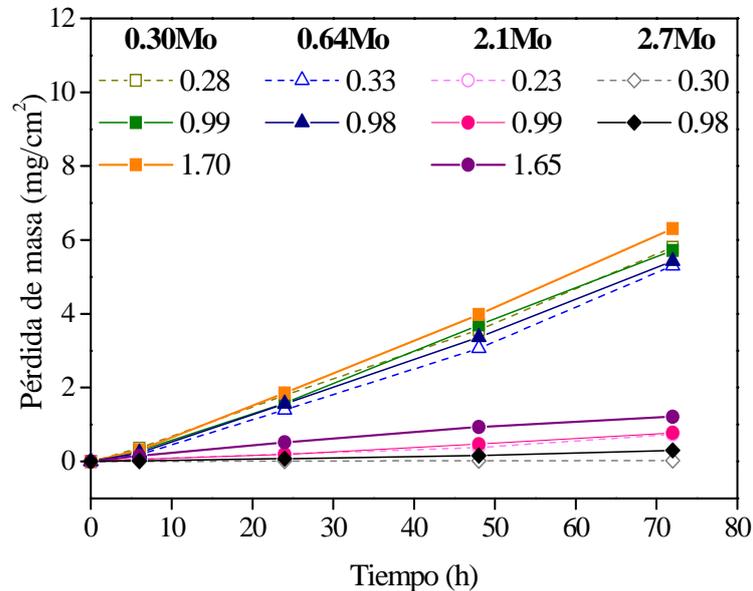


Figura 61. Pérdida media de masa en función tanto del tiempo de inmersión en FeCl_3 al 6% a 22°C , como de los porcentajes de Mn y Mo para los materiales objeto de estudio.

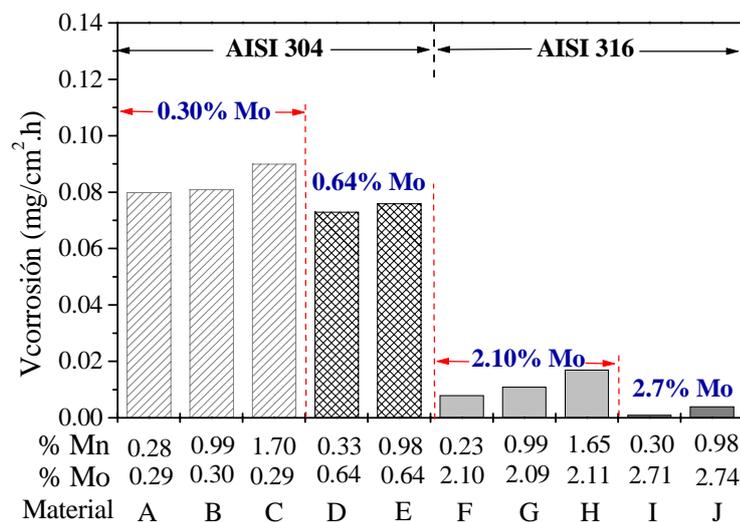
La Tabla 17 muestra las leyes cinéticas que rigen el proceso de corrosión de estos aceros, las cuales han sido calculadas mediante la realización de ajustes lineales de las curvas representadas en la Figura 61.

Los valores de las constantes cinéticas estimadas, es decir de las velocidades de corrosión, se representan en la Figura 62 en función de los porcentajes de Mn y Mo.

Como se puede apreciar, el aumento del contenido en Mn produce un ligero aumento de los valores de las velocidades de corrosión en los dos aceros, mientras que adiciones de Mo disminuyen de manera importante dichos valores, mejorando notablemente el comportamiento frente a la corrosión localizada por picadura en este medio clorurado.

**Tabla 17.** Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Mn y Mo en FeCl₃ al 6% a 22°C.

| Tipo | Material | Mn (% en masa) | Mo (% en masa) | Ley cinética $y=kt$ [$y(\text{mg}/\text{cm}^2)$; $t(\text{h})$] $T < 72$ | r^2 |
|----------|----------|-------------------|-------------------|---|-------|
| AISI 304 | A | 0.28 | 0.29 | 0.080 t | 0.99 |
| | B | 0.99 | 0.30 | 0.081 t | 0.99 |
| | C | 1.70 | 0.29 | 0.090 t | 0.99 |
| | D | 0.33 | 0.64 | 0.073 t | 0.99 |
| | E | 0.98 | 0.64 | 0.076 t | 0.99 |
| AISI 316 | F | 0.23 | 2.10 | 0.008 t | 0.98 |
| | G | 0.99 | 2.09 | 0.011 t | 0.99 |
| | H | 1.65 | 2.11 | 0.017 t | 0.99 |
| | I | 0.30 | 2.71 | 0.0003 t | 0.98 |
| | J | 0.98 | 2.74 | 0.004 t | 0.98 |

**Figura 62.** Variación de la velocidad de corrosión en FeCl₃ al 6% a 22°C en función del contenido en Mn y Mo para los aceros inoxidables AISI 304 y 316.

Por otra parte, el examen superficial de las probetas, una vez finalizados los ensayos normalizados de picadura (Figura 63), confirma los resultados extraídos del estudio cinético, ya que los aceros con el menor contenido en Mo son los que presentan un grado de ataque más elevado, evidenciado por la formación de grandes picaduras, mientras que la magnitud de la degradación tiende a disminuir a medida que aumenta el porcentaje de este elemento. La observación bajo lupa permitió comprobar que al aumentar el contenido en manganeso se eleva ligeramente el número de picaduras formadas.



Figura 63. Morfología del ataque localizado por picadura en los aceros inoxidable AISI 304 y 316 en función del contenido en Mn y Mo, inmersos en $FeCl_3$ al 6 %.

Los resultados obtenidos de los ensayos realizados, tanto gravimétricos como electroquímicos, indican el efecto positivo del Mo y el negativo del Mn en la resistencia a la corrosión por picadura en los dos medios clorurados.

Varios modelos han sido propuestos para explicar el efecto de los elementos de aleación de los aceros inoxidables; en la mayoría de los casos, estos modelos están basados en una composición determinada de la película pasiva y las propiedades de los compuestos formados en su superficie.

De los mecanismos planteados, se considera que el modelo de película bipolar propuesto por Clayton y colaboradores ^[30] y considerado recientemente por otros autores ^[70,239], es el que más se ajusta al fenómeno de corrosión estudiado. Teniendo en cuenta esto y de acuerdo con los resultados obtenidos se propone un posible mecanismo que permita entender los fenómenos ocurridos en el proceso de corrosión por picadura de las aleaciones objeto de estudio cuando se les modifica la concentración de molibdeno y manganeso.

Considerando la electroquímica del Mo, es evidente que este elemento puede disolverse a relativamente bajos potenciales debido a la formación de especies solubles de molibdatos como el MoO_4^{2-} ^[239]. El potencial en el cual se puede dar esta reacción está situado en el intervalo de potenciales correspondientes a la zona de pasividad de las aleaciones ferrosas.

En aceros inoxidable que contienen Mo, se ha detectado que durante el proceso de pasivación, este elemento de aleación se oxida a molibdato según la reacción:



el cual es adsorbido en la superficie como se esquematiza en la Figura 64.

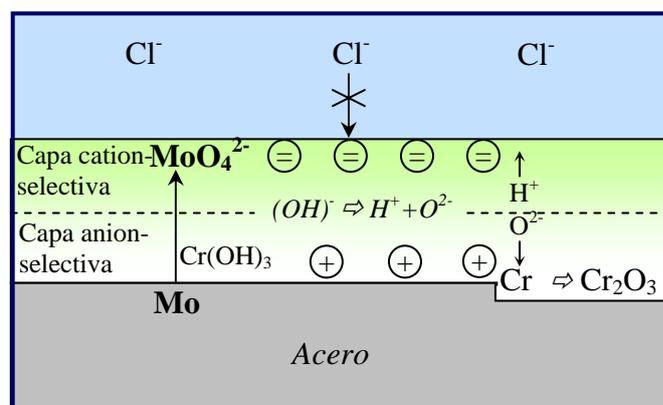


Figura 64. Representación esquemática del comportamiento bipolar debido a la acción de molibdatos, como mecanismo de protección frente a la corrosión por picadura.



Su efecto inhibitor está relacionado con el cambio de la permeabilidad ion selectiva de la película pasiva ^[121], generando una membrana catión selectiva. La fuerte bipolaridad debida a la incorporación de iones MoO_4^{2-} , que actúan disminuyendo la adsorción y/o penetración de iones Cl^- hacia la capa pasiva. Por otro lado el elevado campo eléctrico incrementa la desprotonación de iones OH^- , provocando la salida de protones a través de la capa catión selectiva y la incorporación de los aniones remanentes de O^{2-} hacia la interfase metal/película, donde tiene lugar la reacción con Cr, promoviendo de esta forma el desarrollo de la película pasiva (Figura 64).

Se asume que el mecanismo propuesto supone que la aleación está exenta de inclusiones de tipo MnS o que su contenido es mínimo, como es el caso de los materiales estudiados con los más bajos porcentajes en Mn (0.3%).

Sin embargo, según lo observado en la región pasiva de las curvas de polarización cíclica, un aumento de la concentración de Mn ocasiona inestabilidad de dicha capa, como se mostró en las variaciones en la densidad de corriente. Este comportamiento puede estar asociado a la disolución de inclusiones de sulfuros de tipo MnS que pudieran estar presentes en el acero, dado que el contenido de S supera el límite de solubilidad en los aceros inoxidables y en presencia de altos contenidos de manganeso precipita en forma de inclusiones no metálicas.

Bajo esta premisa, se establece un posible mecanismo del proceso de disolución y repasivación de los aceros objeto de estudio con altos porcentajes en Mn y que se representa de manera esquemática en la Figura 65a.

Es sabido que la presencia de inclusiones de tipo MnS, representan sitios preferenciales para el inicio y desarrollo de picaduras, dado que a los potenciales de pasivación del acero, en presencia de iones Cl^- y a pH cerca de la neutralidad, son termodinámicamente inestables y tienden a disolverse, como puede apreciarse en el diagrama de Pourbaix de la Figura 65b.

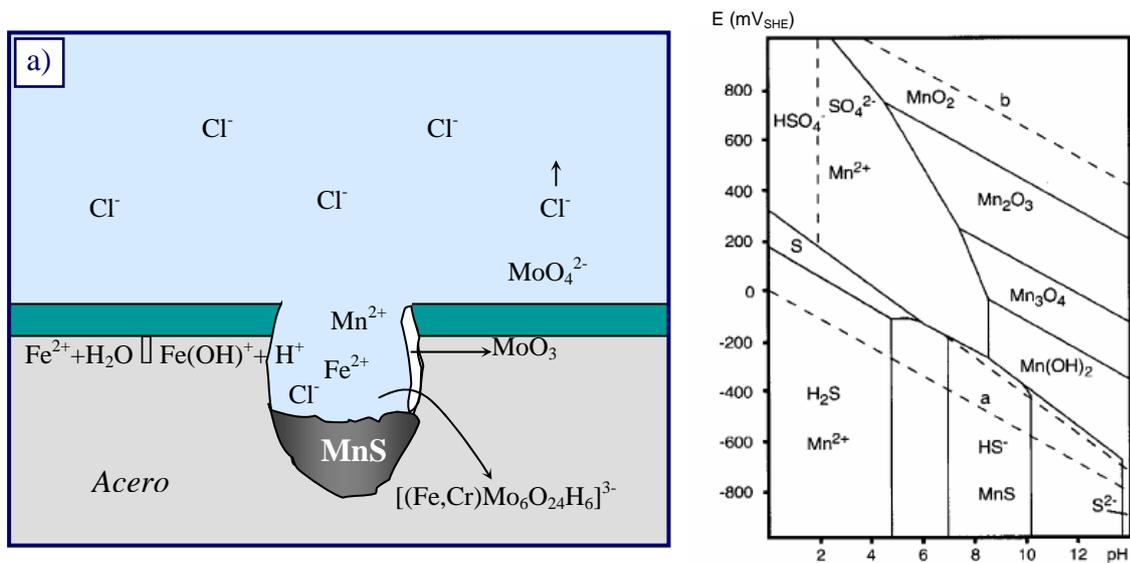


Figura 65. a) Representación esquemática del proceso de corrosión por picadura de aceros inoxidables aleados con Mo, en presencia de inclusiones de sulfurote tipo MnS, b) Diagrama potencial- pH para el sistema MnS-H₂O-Cl⁻.

Su disolución hace que el acero desnudo quede expuesto a la solución, produciéndose el inicio de un ataque local, generando aniones del tipo Fe²⁺ y la posterior reacción de hidrólisis. El Mo puede disolverse fácilmente y reaccionar con el ambiente agresivo de la picadura, bien sea formando complejos de molibdato como por ejemplo el [(Fe,Cr)Mo₆O₂₄H₆]³⁻, que reducen la acidez de la solución al disminuir la concentración de protones libres y de aniones, que en el caso normal tienden a hidrolizar aumentando la acidez [70,239], o bien, repasivando la picadura, inhibiendo su crecimiento, al formar compuestos estables como FeMoO₄ o MoO₃, dado que en la mayoría de los casos el potencial de picadura es tan alto que el Mo se encuentra en su estado más alto de oxidación (Mo (VI)).

Tobler y colaboradores [239] realizaron medidas microelectroquímicas en inclusiones de tipo MnS para observar la diferencia en el mecanismo de actuación de Mo cuando está presente en el acero, o cuando es adicionado a la solución en forma de molibdatos. Encontraron que la influencia del Mo como



elemento aleante es más importante, debido a que una vez generada la picadura, el Mo se disuelve rápidamente, siendo más fácil conseguir una alta concentración de especies inhibitoras por disolución que por transporte de la misma a través de la solución de los molibdatos.

Cualquiera que sea el proceso de actuación del molibdeno, queda claro que este elemento de aleación juega un papel importante en la resistencia a la corrosión por picadura, mejorando la pasividad de la aleación e incrementando la repasivación de picaduras metaestables evitando su posterior transformación a picaduras de carácter estable, mientras que el manganeso ejerce un efecto negativo, asociado a la formación de inclusiones de sulfuros de tipo MnS.

4.1.2.3 Conclusiones parciales

1. Los resultados obtenidos de los ensayos de polarización cíclica han mostrado que los aceros inoxidables con mayores contenidos en Mo exhiben un alto grado de protección frente al inicio del ataque por picadura en NaCl al 3.5% a 22°C, presentando elevadas diferencias entre el E_{pic} y E_{corr} . No obstante, si por circunstancias externas se indujeran picaduras, estos aceros disminuirían notablemente su resistencia a la corrosión frente al medio agresivo, puesto que la capacidad de crecimiento de las picaduras formadas sería elevada y su capacidad de repasivación baja. Sin embargo, los aceros que presentaron mayor capacidad de repasivación son aquellos que contienen mayor porcentaje en Mo.
2. La adición de Mn influye negativamente en la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros estudiados, ya que un aumento en su concentración disminuye drásticamente sus potenciales de corrosión y picadura, haciéndolos más activos y más susceptibles al inicio del ataque.



3. Los ensayos potencioestáticos realizados han mostrado que la adición de Mn disminuye la temperatura crítica de picadura, mientras que adiciones progresivas de Mo la aumentan; registrando la mayor temperatura (61°C), el acero con 0.23% de Mn y 2.7% de Mo.
4. Los resultados obtenidos de los ensayos normalizados en cloruro férrico al 6% a 22°C, han revelado que la adición de molibdeno disminuye la magnitud el ataque localizado por picadura, tanto en el acero AISI 304 como en el 316, mientras que las adiciones de Mn perjudican notablemente su resistencia, mostrando un mayor número de picaduras.
5. Así, tanto los ensayos electroquímicos como gravimétricos se corresponden y ponen de manifiesto el efecto negativo que ejerce la adición progresiva de Mn, el cual puede estar asociado con la presencia de inclusiones del tipo MnS, conocidas como sitios preferenciales para el inicio y desarrollo de picaduras, dado que el contenido de azufre en todos los materiales supera su límite de solubilidad en el acero.
6. El efecto extraordinariamente positivo del Mo en la resistencia a la corrosión por picadura, se puede asociar a la formación de molibdatos, los cuales son adsorbidos en la región externa de la película pasiva, aumentando su naturaleza catión selectiva e impidiendo de esta forma la penetración de iones agresivos como el Cl⁻.
7. En el ambiente agresivo de la picadura, su efecto puede estar relacionado con la formación de complejos que reducen la acidez de la solución y/o mediante la repasivación de la misma, por la formación de compuestos estables como FeMoO₄ o MoO₃.

4.2 EVALUACIÓN DE LA MODIFICACIÓN DE MANGANESO

4.2.1 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS

4.2.1.1 Corrosión por picadura en cloruro sódico

a) Ensayos potenciodinámicos de polarización cíclica

La Figura 66 muestra las curvas de polarización cíclica para los aceros inoxidables AISI 304, de composición intermedia y AISI 316. Se aprecia que un aumento en el contenido de Mn disminuye ligeramente los potenciales de corrosión y repasivación, y significativamente el potencial de picadura.

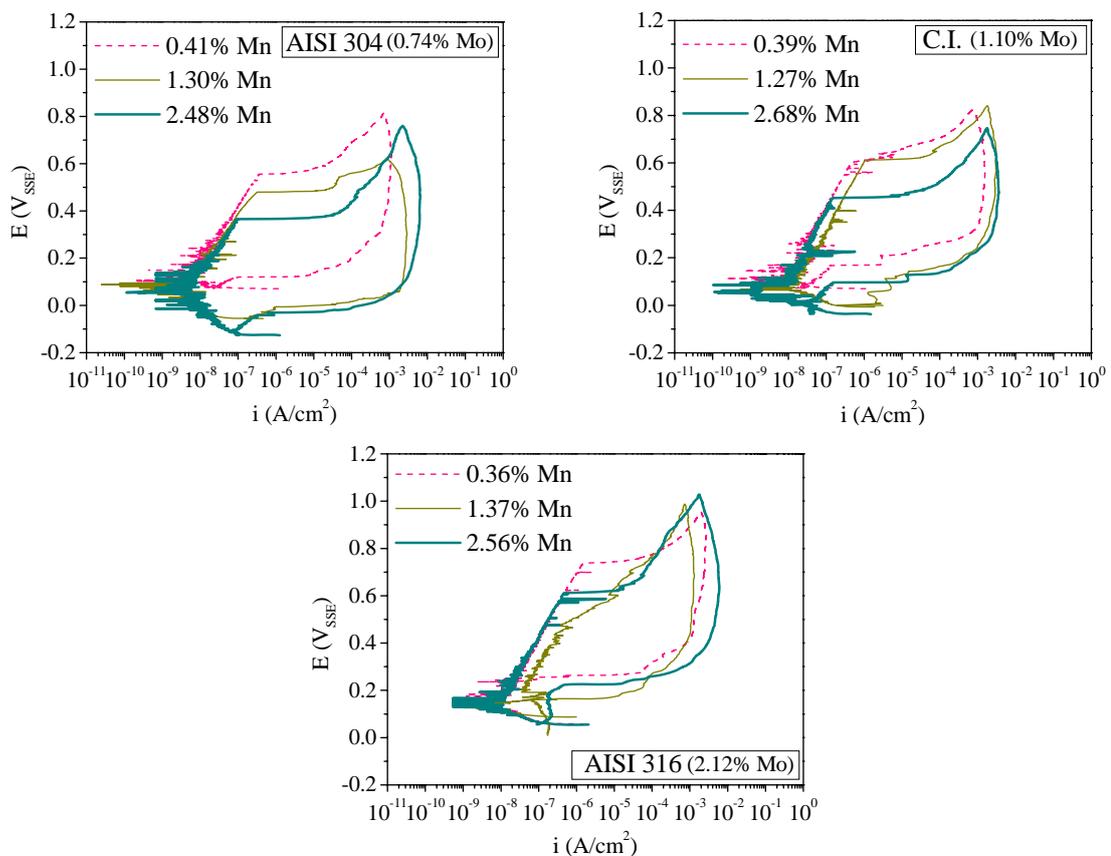


Figura 66. Curvas de polarización cíclica en NaCl al 3.5% a 22°C, para los aceros inoxidables AISI 304, de composición intermedia y AISI 316.



Los resultados que se obtienen del análisis de las curvas se recogen en la Tabla 18; en ella se muestra la variación que experimentan los potenciales de corrosión (E_{corr}), picadura (E_{pic}), y repasivación (E_{rep}), en función del contenido en Mn de los aceros inoxidable objeto de estudio con bajo contenido en S, así como los intervalos definidos entre dichos potenciales, que permiten evaluar la susceptibilidad del material al ataque localizado y la capacidad de repasivación una vez iniciado el crecimiento de picaduras estables. La representación gráfica de los valores obtenidos se muestra en la Figura 67.

Tabla 18. Potenciales obtenidos para los aceros inoxidable con contenidos variables en Mn, en NaCl al 3.5% a 22°C.

| Tipo | Mat. | % Mo | % Mn | E_{corr} (V) | E_{pic} (V) | E_{rep} (V) | $E_{\text{pic}}-E_{\text{corr}}$ (V) | $E_{\text{pic}}-E_{\text{rep}}$ (V) | $E_{\text{rep}}-E_{\text{corr}}$ (V) |
|----------|-------|------|-------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---|--|---|
| AISI 304 | I-1 | | 0.41 | 0.104 | 0.678 | 0.091 | 0.574 | 0.587 | -0.013 |
| | I-2 | 0.74 | 1.30 | 0.081 | 0.547 | -0.041 | 0.466 | 0.588 | -0.122 |
| | I-3 | | 2.48 | 0.057 | 0.468 | -0.121 | 0.411 | 0.589 | -0.178 |
| C.I | II-1 | | 0.39 | 0.121 | 0.693 | 0.099 | 0.571 | 0.594 | -0.022 |
| | II-2 | 1.10 | 1.27 | 0.084 | 0.622 | 0.026 | 0.538 | 0.596 | -0.058 |
| | II-3 | | 2.68 | 0.065 | 0.599 | 0.001 | 0.534 | 0.598 | -0.064 |
| AISI 316 | III-1 | | 0.36 | 0.151 | 0.779 | 0.251 | 0.628 | 0.528 | 0.101 |
| | III-2 | 2.12 | 1.37 | 0.136 | 0.762 | 0.161 | 0.626 | 0.601 | 0.025 |
| | III-3 | | 2.56 | 0.133 | 0.743 | 0.062 | 0.610 | 0.681 | -0.071 |

Los resultados muestran que la adición de porcentajes crecientes de Mn, tiende a disminuir los valores de E_{corr} , E_{pic} y E_{rep} de los tres tipos de acero haciéndolos más activos y más susceptibles al inicio del ataque por picadura. Cabe anotar, que el acero AISI 316 presenta el mejor comportamiento al registrar potenciales de picadura superiores a 0.74 V, comparado con los aceros AISI 304, cuyos potenciales de picadura se sitúan entre 0.468V y 0.678V. El acero de composición intermedia registra valores intermedios entre el AISI 304 y el AISI 316.

En relación con los intervalos de protección, se observa que la resistencia a la corrosión por picadura, dada por la diferencia entre E_{pic} y E_{corr} , disminuye ligeramente con la adición de Mn y aumenta significativamente con la adición de Mo. La adición de Mn es más negativa en aceros con bajo porcentaje

en Mo (AISI 304); aunque, lo elevado de la diferencia entre el E_{pic} y E_{corr} indica que todos los aceros presentan una buena resistencia al ataque localizado por picadura.

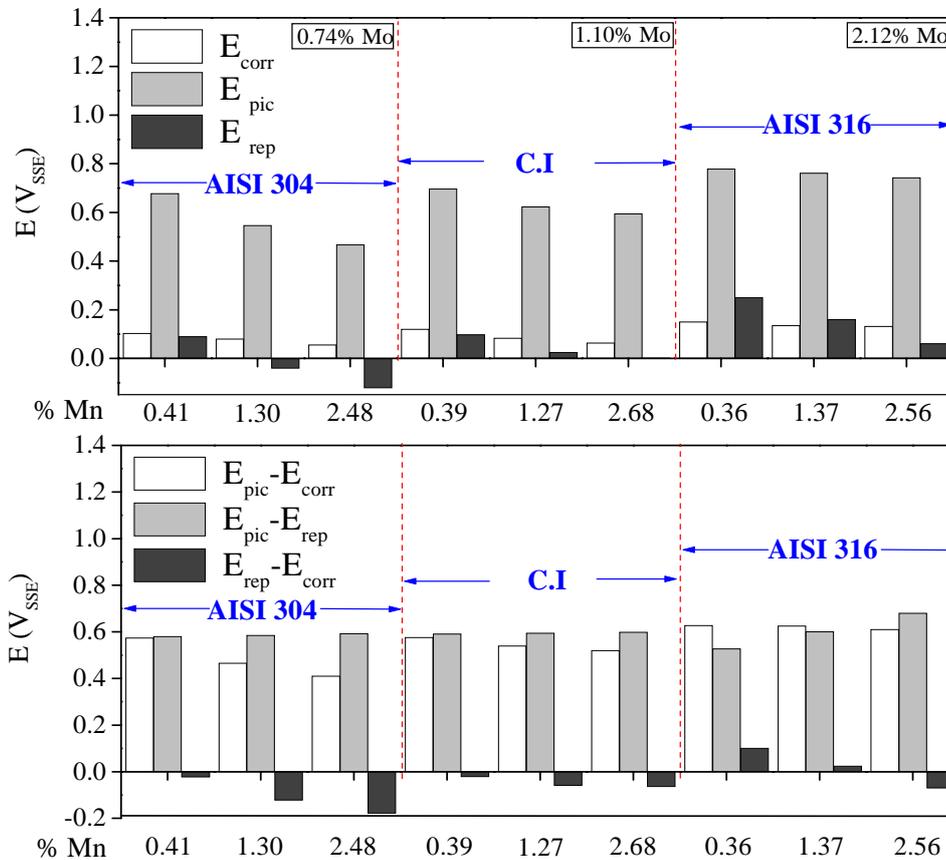


Figura 67. Variación de los potenciales característicos en función de la concentración en Mn en NaCl 3.5% a 22°C

Si se produjera la rotura de la capa pasiva y se iniciara un proceso de corrosión por picadura, todos los aceros disminuirían notablemente su resistencia a la corrosión frente al medio agresivo, puesto que la capacidad de crecimiento de las picaduras formadas sería alta, como demuestran las elevadas diferencias entre E_{pic} y E_{rep} . Además, una vez nucleadas, el nivel de protección del acero frente al medio se consideraría bajo, ya que las diferencias entre E_{rep} y E_{corr} , que definen el intervalo de potenciales en el que las picaduras existentes pierden su actividad debido a su repasivación, son muy pequeñas e incluso negativas, en cuyo caso la picadura formada no regeneraría la capa pasiva y, en consecuencia, no se repasarían. No se observa una sinergia positiva Mn/Mo en el comportamiento de estos aceros frente a la corrosión localizada en NaCl al 3.5%.

b) Ensayos potencioestáticos

Para determinar el efecto que ejerce la adición de Mn en los valores de temperatura crítica de picadura (TCP) de los aceros inoxidable objeto de estudio, se efectuaron ensayos potencioestáticos en NaCl al 3.5%, fijando un potencial de 0.25 V.

En la Figura 68 se muestran las curvas potencioestáticas obtenidas, que representan la variación de la densidad de corriente con la temperatura del medio y el tiempo de inmersión, para los aceros AISI 304, los de composición intermedia y AISI 316, con variación en el porcentaje en Mn, así como la modificación que experimentan los valores de TCP determinados a partir de dichas curvas, a la densidad de corriente de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La Figura 69 muestra de manera gráfica las temperaturas críticas de picadura registradas.

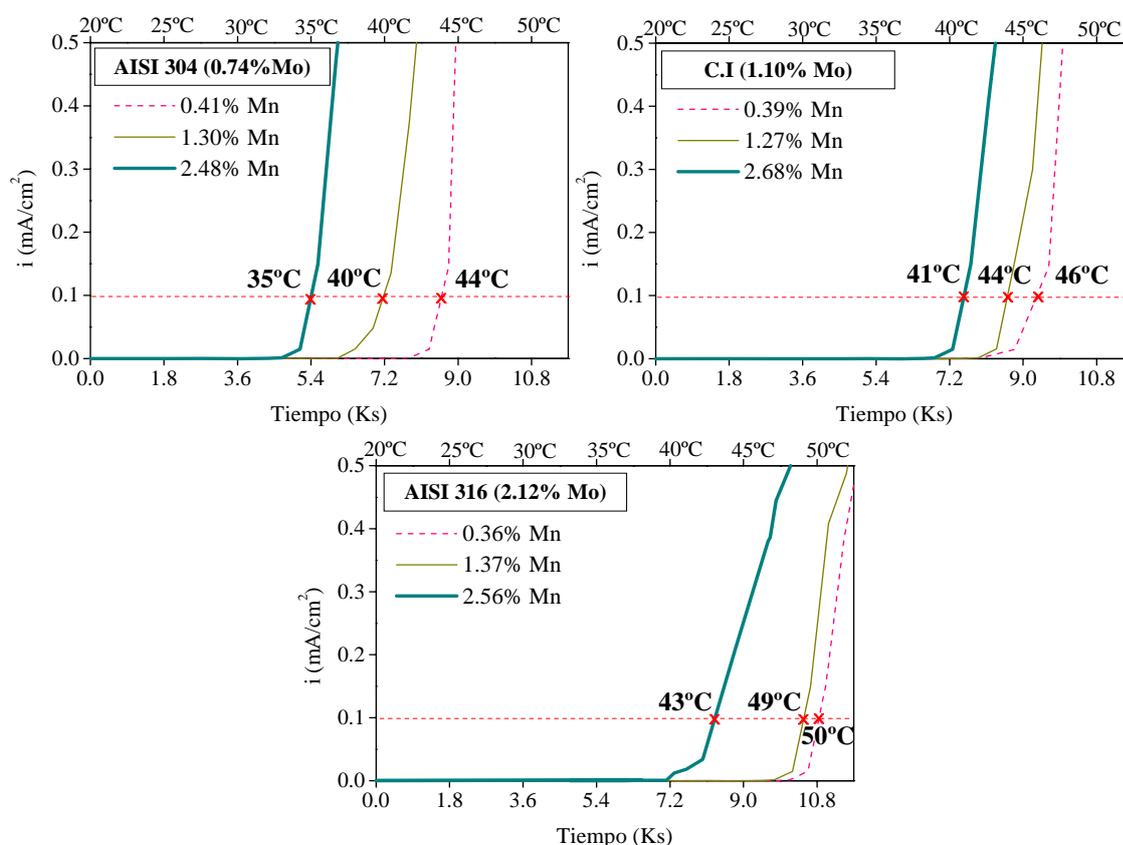


Figura 68. Temperaturas críticas de picadura en NaCl al 3.5% para los aceros inoxidable objeto de estudio, con variación en el contenido en Mn.

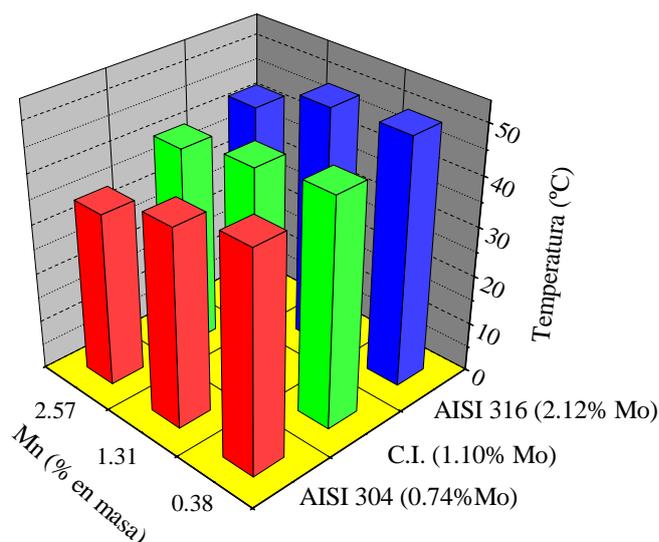


Figura 69. Variación de la TCP de los aceros inoxidable AISI 304, AISI 316 y de composición intermedia, en función del contenido en Mn.

Se observa que la adición de Mn disminuye progresivamente la TCP. Así, el mejor comportamiento lo presentan los materiales con el más bajo porcentaje en Mn (0.38%), mientras que los que registran el inicio y estabilidad de picaduras a más baja temperatura, son los que tienen la mayor concentración en Mn (2.57%). Estos resultados están en total correspondencia con los obtenidos de los ensayos potenciodinámicos en los que se aprecia claramente el efecto negativo del Mn en la resistencia al inicio de la corrosión localizada. De nuevo no se observa una sinergia positiva Mn/Mo en el comportamiento de estos aceros a la corrosión localizada por picadura.

Por otro lado, al comparar los resultados de los tres tipos de acero para concentraciones similares en Mn, puede decirse que el AISI 316 es el que ofrece los mejores resultados al mostrar mayores valores de TCP, mientras que los menores valores los presenta el AISI 304, situándose en un valor medio la temperatura crítica correspondiente al acero de composición intermedia, poniendo de manifiesto, el efecto positivo que ejerce el Mo como elemento de aleación en la resistencia a la corrosión por picadura.

c) Estudio metalográfico de la morfología del ataque

Una vez finalizados los ensayos de corrosión en NaCl al 3.5%, las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido, con objeto de determinar la morfología y tamaño de las picaduras existentes.

La Figura 70 muestra comparativamente picaduras formadas en los aceros que contienen la menor y mayor concentración en Mn, tras los ensayos de polarización en cloruro sódico.

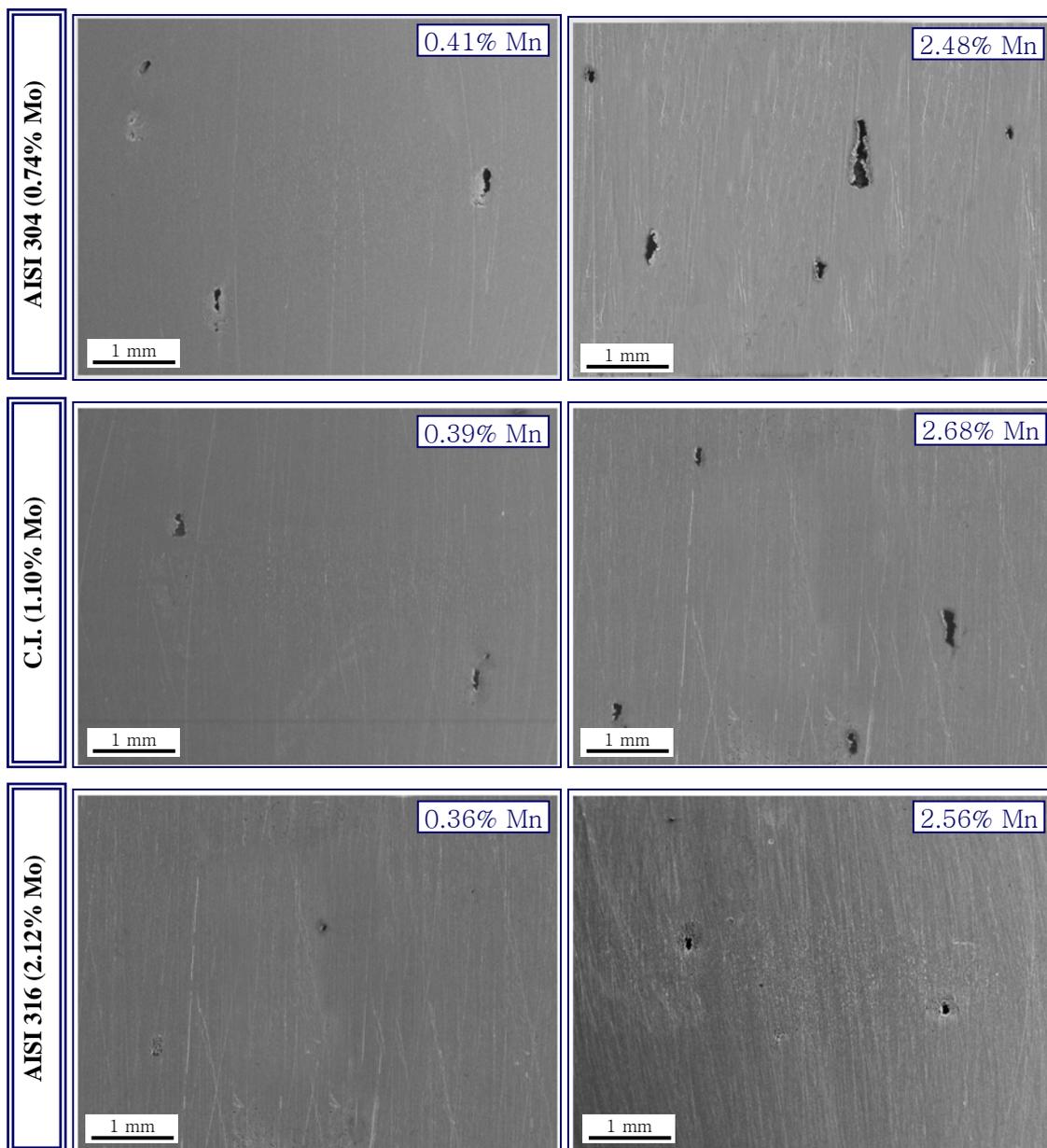


Figura 70. Picaduras formadas en los aceros inoxidables objeto de estudio con el menor y mayor porcentaje de Mn, tras el ensayo de polarización cíclica en NaCl al 3.5% a 22°C.



Las diferencias mostradas radican tanto en la cantidad de picaduras como en su tamaño. Así, los materiales con bajo porcentaje en Mn muestran menor número de picaduras. Mientras que los aceros con mayor porcentaje de este elemento de aleación presentan mayor número. Las dimensiones de las picaduras generadas oscilan alrededor de los 100 μm de diámetro para el caso del AISI 316, y 200 μm de ancho y cerca de 1mm de longitud para el caso de los aceros AISI 304 y de composición intermedia. Un aumento de la concentración de Mo reduce tanto el número como el tamaño de las picaduras.

Todos los materiales presentan picaduras en mayor o menor grado, pero los mejores resultados los presenta el acero AISI 316 con el más bajo porcentaje en Mn (0.36%), destacando de esta manera el efecto perjudicial del Mn y el beneficioso del Mo en este tipo de corrosión.

En la Figura 71a se muestra la micrografía correspondiente al material de composición intermedia (III-3) con alto contenido en Mn (2.68%), después de realizarle un barrido potenciodinámico en NaCl al 3.5% a 22°C hasta valores muy próximos la potencial de picadura. En este caso, se puede apreciar el inicio de un ataque localizado en la intercara inclusión/matriz austenítica.

El análisis EDS de la inclusión que se muestra en la Figura 71b, señala que puede tratarse de un silicato complejo enriquecido en Mn, Fe y Cr, con algo de S como contaminante. La presencia de estas partículas interrumpen la continuidad de la capa pasiva y favorecen el inicio del ataque localizado.

Así, podría pensarse que la causa del inicio y desarrollo de picaduras en aceros con bajo porcentaje en S (menor al límite de solubilidad), puede estar asociada a la presencia de tipos de inclusiones diferentes a los sulfuros, bien sea óxidos o silicatos complejos, cuya formación podría estar favorecida al aumentar el contenido de Mn en el acero.

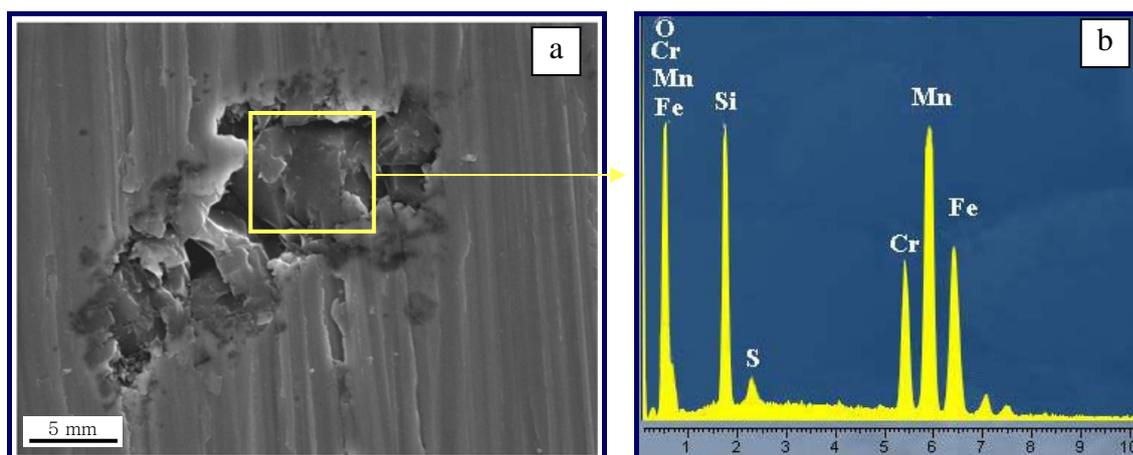


Figura 71. a) Detalle del inicio de ataque localizado por picadura en la intercara inclusión/matriz del material de composición intermedia con alto contenido en Mn (2.68%) tras ser sometido a un barrido potenciodinámico en NaCl al 3.5% a 22°C b) Análisis EDS de la inclusión.

4.2.1.2 Corrosión por picadura en cloruro férrico

La Figura 72 muestra las pérdidas de masa producidas en los aceros inoxidables AISI 304, AISI 316 y de composición intermedia, con contenidos variables en Mn, cuando son sometidos al ensayo de inmersión en $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 6% en masa a 22°C, según las especificaciones impuestas por la norma ASTM G-48.

Los resultados gravimétricos obtenidos de los ensayos de inmersión realizados ponen de manifiesto, que la adición de Mn tiende a aumentar las pérdidas de masa producidas por corrosión en los tres tipos de acero, efecto que se ve extraordinariamente reducido al aumentar el contenido de Mo, como lo señalan las bajas pérdidas de masa registradas por el acero AISI 316, siendo en un 93% menores que las presentadas por el acero AISI 304.

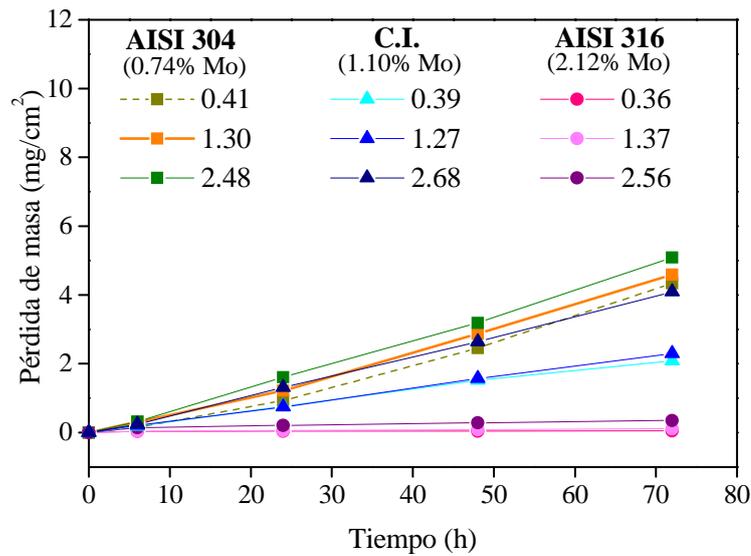


Figura 72. Pérdida media de masa en función, tanto del tiempo de inmersión en FeCl₃ al 6% a 22°C, como de los porcentajes de Mn para los materiales objeto de estudio.

Así mismo, las leyes cinéticas lineales que rigen el proceso de corrosión (Tabla 19), muestran el progresivo aumento que se produce en el valor de la constante cinética estimada a medida que se eleva el porcentaje de Mn en el acero inoxidable.

Tabla 19. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Mn en FeCl₃ al 6% a 22°C.

| Tipo | Material | Mn (% en masa) | Ley cinética $y=kt$ [$y(\text{mg}/\text{cm}^2)$; $t(\text{h})$] | $t < 72$ | r^2 |
|----------------------|----------|----------------|---|----------|-------|
| AISI 304 (0.74Mo) | I-1 | 0.41 | 0.0603 t | | 0.99 |
| | I-2 | 1.30 | 0.0638 t | | 0.99 |
| | I-3 | 2.48 | 0.0705 t | | 0.99 |
| C.I. (1.10Mo) | II-1 | 0.39 | 0.0294 t | | 0.99 |
| | II-2 | 1.27 | 0.0320 t | | 0.99 |
| | II-3 | 2.68 | 0.0571 t | | 0.99 |
| AISI 316 (2.12Mo) | III-1 | 0.36 | 0.0005 t | | 0.99 |
| | III-2 | 1.37 | 0.0013 t | | 0.96 |
| | III-3 | 2.56 | 0.0042 t | | 0.96 |

Por último, en la Figura 73 se puede observar de un modo gráfico que la velocidad de corrosión de los aceros AISI 304, AISI 316 y de composición intermedia en cloruro férrico aumenta con el incremento del contenido en Mn.

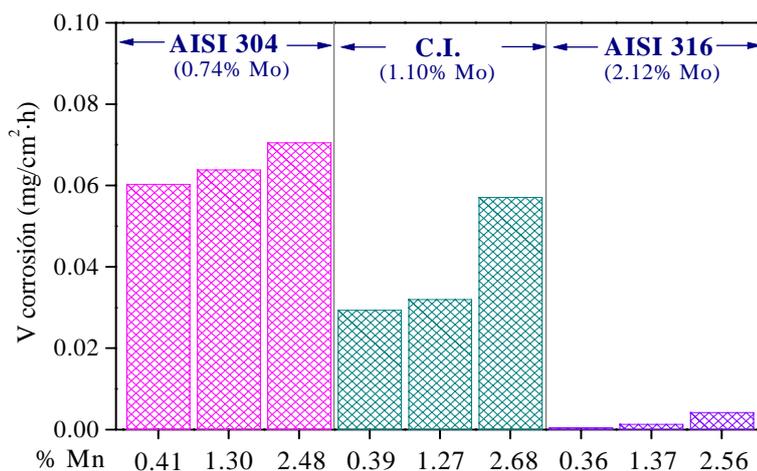


Figura 73. Variación de la velocidad de corrosión en FeCl_3 al 6% a 22°C en función del contenido en Mn y Mo para los aceros inoxidable AISI 304 y 316.

En todos los casos, los materiales correspondientes al acero AISI 316 presentan las menores velocidades de corrosión, correspondiendo la más baja al material con bajo porcentaje en Mn (0.36%). El acero de composición intermedia, que ha mostrado durante todo el estudio un comportamiento frente a la corrosión medio entre los otros dos aceros, muestra en este caso, que al aumentar el porcentaje de Mn a 2.68% puede alcanzar valores cercanos a los presentados por el AISI 304, mostrando una vez más el efecto negativo de este elemento de aleación.

La Figura 74 muestra la morfología del ataque producido en los aceros inoxidable con contenidos variables en Mn, tras las 72 horas de inmersión en FeCl_3 al 6% a 22°C . Como se puede observar, el grado de ataque producido en los aceros estudiados, aunque es muy bajo, se encuentra ligeramente influenciado por la variación del porcentaje de Mn adicionado. Así, los materiales con el mayor contenido en Mn presentan el mayor ataque localizado por picadura, mostrando un número de picaduras algo superior que las reveladas en los aceros con un bajo porcentaje de este elemento de aleación. También se puede apreciar el efecto beneficioso del Mo en el acero AISI 316 cuya morfología superficial indica el alto grado de protección frente al ataque por picadura en este medio agresivo.

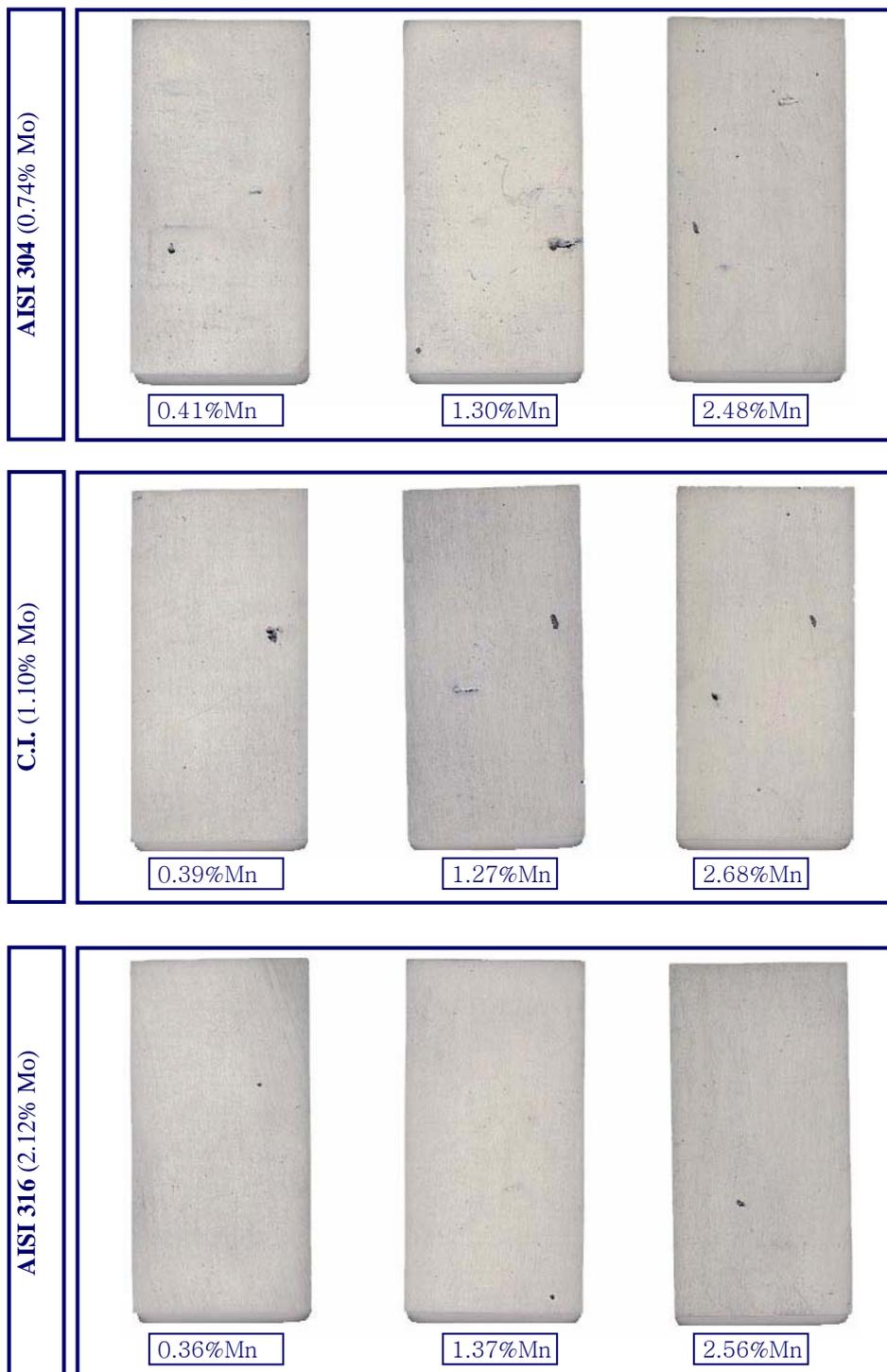


Figura 74. Morfología del ataque localizado por picadura en los aceros inoxidables AISI 304, de composición intermedia y AISI 316, en función del contenido en Mn, inmersos en $FeCl_3$ al 6% a $22^\circ C$.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, y asumiendo que no existe formación de sulfuros del tipo MnS , dado que los niveles de azufre de los



aceros estudiados se mantienen dentro del rango de solubilidad de este elemento en el acero, y que los análisis de caracterización no revelaron la presencia aislada de este tipo de inclusión, es preciso hacer notar, que el manganeso ejerce una influencia ligeramente negativa en la resistencia a la corrosión por picadura que no está asociada a la formación de sulfuros del tipo MnS. Sin embargo, cabe señalar, que aunque este elemento es ligeramente perjudicial en este tipo de corrosión localizada, los resultados muestran que los aceros con bajo contenido en S presentan buena resistencia a la corrosión por picadura.

De lo anteriormente expuesto, se podría proponer el diseño de un nuevo material tomando como base un acero convencional y modificando su composición química, de modo que presente sustanciales mejoras en la resistencia a la corrosión por picadura. Se propone, por tanto, una composición química basada en los materiales que han mostrado los mejores resultados de todo el estudio así: un contenido de $S < 0.001\%$, $Mn < 0.3\%$ para evitar la formación de inclusiones principalmente de tipo MnS, y alear con Mo con contenidos superiores al 2%.

4.2.1.3 Conclusiones parciales

1. Los resultados obtenidos de los ensayos de polarización cíclica en NaCl han mostrado que un aumento en el contenido de Mn disminuye ligeramente los potenciales de corrosión y repasivación, y significativamente el potencial de picadura. Sin embargo, puede decirse que todos los materiales presentan una buena resistencia a la nucleación de la picadura dadas las elevadas diferencias entre los potenciales de picadura y corrosión.



2. Si por modificaciones externas, los materiales sufren ataque localizado por picadura, la capacidad de repasivación es extremadamente baja, al presentar diferencias $E_{pic}-E_{rep}$ muy altas y $E_{rep}-E_{corr}$ que tienden a cero o incluso negativas.

3. Los ensayos potencioestáticos realizados han mostrado que la adición de Mn disminuye la temperatura crítica de picadura de todos los materiales ensayados cuando operan en soluciones de cloruro sódico al 3.5%, lo que pone de manifiesto el efecto negativo de este elemento de aleación en la resistencia al inicio de la corrosión por picaduras. También se ratifica el efecto positivo del Mo, al presentar los mayores valores de TCP los aceros AISI 316, mientras que los menores los mostraron los AISI 304, registrando valores medios los aceros de composición intermedia.

4. Los resultados obtenidos de los ensayos normalizados en cloruro férrico al 6% a 22°C, han mostrado que la adición de Mn favorece el ataque localizado en los tres tipos de acero.

5. Se encuentra concordancia entre los resultados de los ensayos electroquímicos y gravimétricos, los cuales ponen de manifiesto el efecto negativo que ejerce la adición de Mn en la resistencia a la corrosión localizada por picadura de los aceros inoxidable austeníticos, no asociado a la formación aislada de inclusiones del tipo MnS. Así mismo no se detecta una sinergia positiva Mn/Mo para este tipo de ataque.



4.3 EVALUACIÓN DE LA MODIFICACIÓN DE TITANIO

Como se ha mencionado en la introducción, la variación en la composición química de los materiales influye significativamente en el comportamiento frente a la sensibilización de los aceros inoxidables estabilizados con Ti, al cambiar tanto la termodinámica como la cinética de la formación del carburo $Cr_{23}C_6$ en límite de grano y el posterior empobrecimiento en cromo. De este modo, la variación de los contenidos en carbono y nitrógeno son variables importantes que controlan la cinética de sensibilización. Por tanto, el estudio de la influencia del Ti no se ha hecho de manera aislada, sino conjunta con estos dos elementos. La gran influencia que ejercen ambos elementos en la corrosión intergranular se hace evidente ya que, en los aceros estabilizados, el porcentaje de Ti de la aleación es función del contenido de C y N, y en la práctica su adición se realiza en una proporción de:

$$\%Ti = 5[(\%C + N)]$$

La Tabla 20 muestra los porcentajes en peso de Ti, C y N presentes en los aceros estudiados, y además del porcentaje de Ti teórico determinado mediante la anterior ecuación. La diferencia entre el porcentaje de Ti real y el Ti teórico corresponde a un valor de Ti residual que, junto con los contenidos en C y N permitirán un mejor análisis de la resistencia a la corrosión intergranular de los aceros inoxidables en presencia de estos aleantes.

Tabla 20. Valor teórico y real del contenido de Ti de los aceros AISI 316Ti y AISI 321.

| Tipo | Material | Elementos aleantes (%en peso) | | | %Ti= 5[(%C + N)] | %Ti residual |
|------------|----------|-------------------------------|-------|--------|------------------|--------------|
| | | Ti | C | N | | |
| AISI 316Ti | A1 | 0.14 | 0.016 | 0.0225 | 0.1925 | -0.0525 |
| | A2 | 0.22 | 0.018 | 0.0198 | 0.1890 | 0.0310 |
| | A3 | 0.30 | 0.035 | 0.0200 | 0.2750 | 0.0250 |
| | A4 | 0.39 | 0.042 | 0.0174 | 0.2970 | 0.0930 |
| AISI 321 | B1 | 0.15 | 0.029 | 0.0170 | 0.2300 | -0.0800 |
| | B2 | 0.21 | 0.022 | 0.0179 | 0.1995 | 0.0105 |
| | B3 | 0.32 | 0.031 | 0.0134 | 0.2220 | 0.0980 |
| | B4 | 0.37 | 0.047 | 0.0169 | 0.3195 | 0.0505 |



4.3.1. EVALUACIÓN DEL GRADO DE SENSIBILIZACIÓN MEDIANTE EL ENSAYO ELECTROQUÍMICO DE REACTIVACIÓN POTENCIODINÁMICA DE BARRIDO DOBLE (DL-EPR)

4.3.1.1 Aceros inoxidables AISI 316Ti

Las curvas de polarización del material A1 obtenidas mediante el ensayo DL-EPR, en estado solubilizado y tratado térmicamente a diferentes condiciones de tiempo y temperatura, se presentan en la Figura 75. Se aprecia que en todas las condiciones de tiempo y temperatura el material presenta un amplio intervalo de pasividad, que se inicia en valores cercanos a los $-0.05V$ hasta aproximadamente $+0.250 V$, siendo éste último, el valor de pasividad más estable y que se encuentra a densidades de corriente anódica cercanas a $1 \times 10^{-4} A/cm^2$.

La curva de retorno (desde $+0.250V$ hasta el potencial de corrosión inicial) correspondiente al material solubilizado, no muestra aumento en la densidad de corriente, lo cual indica que el material mantiene la pasividad, poniendo de manifiesto la ausencia de zonas empobrecidas en cromo, y por tanto, de precipitados intergranulares ricos en este elemento de aleación.

El mismo comportamiento lo presenta el material tratado térmicamente a $550^{\circ}C$ durante 400h, indicando que para estas condiciones de temperatura y tiempo el material no se encuentra sensibilizado.

Si se fija el tiempo (400h), y se evalúa la influencia de la temperatura, se ve que un aumento de la temperatura de $50^{\circ}C$, ($600^{\circ}C$), ocasiona una ligera reactivación de la curva de retorno; sin embargo, la densidad de corriente máxima no supera la de pasivación, y la relación $(I_r/I_a)*100$, que indica el grado de sensibilización (DOS), es menor el 1%; con lo cual, se considera que el material no se encuentra sensibilizado.

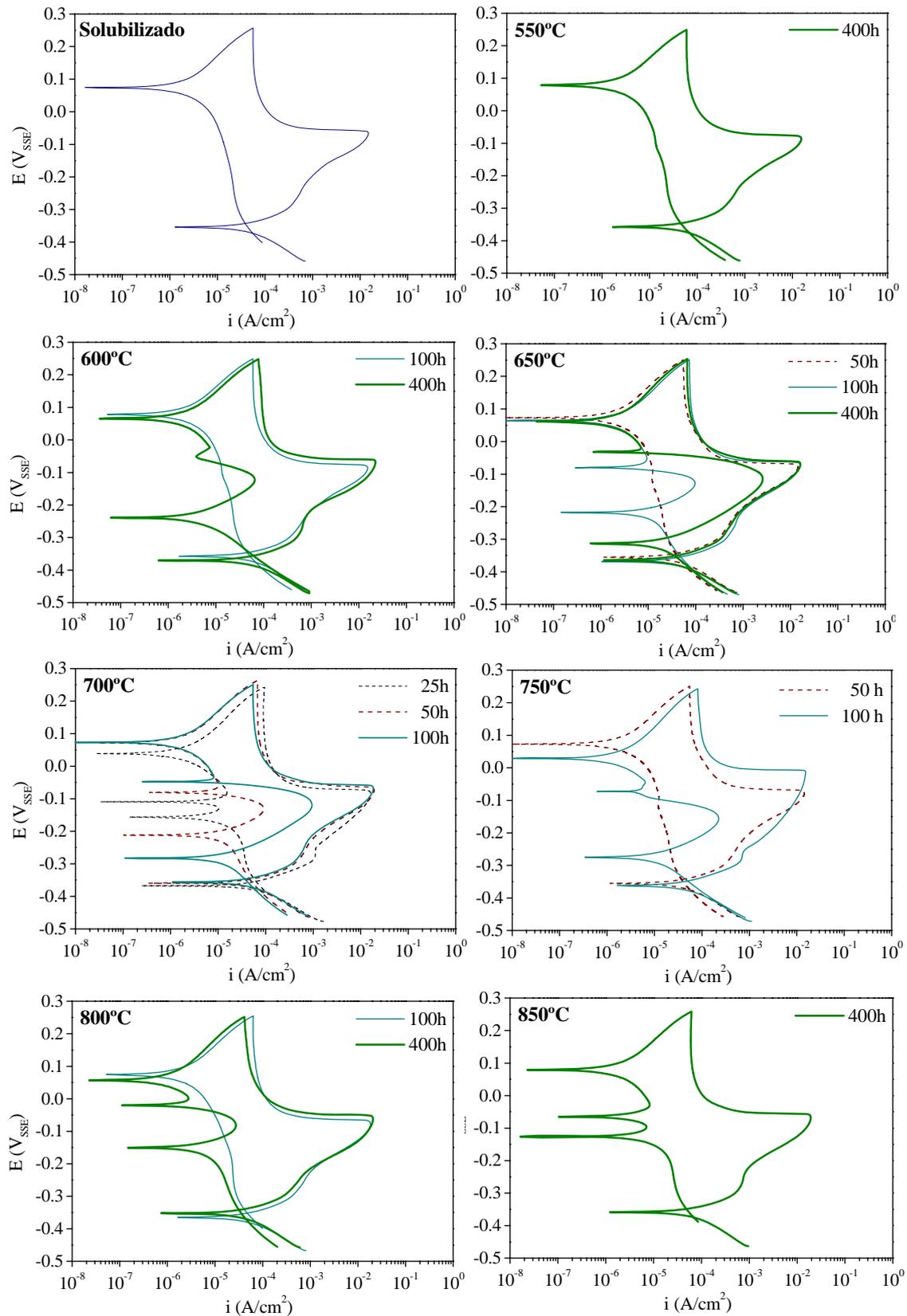


Figura 75. Curvas de polarización obtenidas mediante el ensayo DL-EPR, para el material Al solubilizado y tratado térmicamente a diferentes condiciones de temperatura y tiempo.



A 650°C y 400h, el pico de reactivación es superior, con un DOS de 16.14%, lo que indica que para estas condiciones el material se encuentra sensibilizado y que el ataque se localiza en las zonas de límite de grano empobrecidas en Cr. Este mismo efecto lo muestra con un tratamiento de sólo 100 h a 700°C.

A temperaturas más altas (750–850°C), el pico máximo de la curva tiende a disminuir presentándose un fenómeno de desensibilización, el cual puede estar asociado a la disolución parcial o total de los precipitados o a la redistribución de cromo hacia la zona empobrecida de la matriz austenítica como consecuencia del aumento en los coeficientes de difusión sustitucional de este elemento a altas temperaturas^[240].

El tiempo de tratamiento térmico también influye de manera importante en la sensibilización y su efecto se aprecia claramente en las curvas de polarización obtenidas. Así, por ejemplo, a 700°C, se muestra claramente que un aumento del tiempo ocasiona una mayor reactivación de la curva, poniendo de manifiesto una mayor tendencia del material a sufrir ataque intergranular.

Los resultados obtenidos del análisis de las curvas de polarización para los materiales A1, A2, A3 y A4, se recogen en la Tabla 21; en ella se muestran los valores del grado de sensibilización (DOS) para las diferentes condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento térmico. La representación gráfica de los valores se muestra en la Figura 76.

Se aprecia, que los materiales A1 y A2 presentan el mejor comportamiento, como lo evidencian los menores valores de DOS y los tiempos más largos para alcanzar la sensibilización.

**Tabla 21.** Grado de sensibilización (DOS) de los materiales A1, A2, A3 y A4 correspondientes al acero 316Ti, tratados térmicamente a diferentes condiciones de temperatura y tiempo.

| Mat. | Elementos %en peso | Tª(°C) | Tiempo (h) | | | | |
|------|--|--------|------------|------|-------|-------|-------|
| | | | 10 | 25 | 50 | 100 | 400 |
| A1 | Ti: 0.14 C: 0.016 N: 0.0225 Ti _{res} : -0.0525 | 550 | - | - | - | nr | nr |
| | | 600 | - | - | - | nr | 0.29 |
| | | 650 | - | - | nr | 0.62 | 16.14 |
| | | 700 | - | nr | 0.47 | 5.10 | - |
| | | 750 | - | - | nr | 1.53 | - |
| | | 800 | - | - | - | nr | 0.13 |
| | | 850 | - | - | - | nr | nr |
| A2 | Ti: 0.22 C: 0.018 N: 0.0198 Ti _{res} : 0.0310 | 550 | - | - | - | nr | nr |
| | | 600 | - | - | - | nr | nr |
| | | 650 | - | - | - | nr | 2.64 |
| | | 700 | - | - | nr | 1.4 | - |
| | | 750 | - | - | nr | 2.77 | - |
| | | 800 | - | - | - | nr | 0.04 |
| | | 850 | - | - | - | nr | nr |
| A3 | Ti: 0.30 C: 0.035 N: 0.0200 Ti _{res} : 0.0250 | 550 | - | - | - | nr | nr |
| | | 600 | - | - | nr | 0.40 | 0.67 |
| | | 650 | 0.16 | 4.89 | 11.35 | 27.68 | - |
| | | 700 | 0.25 | 2.10 | 6.91 | 19.55 | - |
| | | 750 | - | nr | 0.23 | 3.32 | - |
| | | 800 | - | nr | nr | nr | 0.12 |
| | | 850 | - | - | - | nr | 0.09 |
| A4 | Ti: 0.39 C: 0.042 N: 0.0174 Ti _{res} : 0.0930 | 550 | - | - | - | nr | nr |
| | | 600 | - | nr | 1.19 | - | - |
| | | 650 | 0.17 | 1.37 | 7.25 | - | - |
| | | 700 | nr | 0.53 | 1.23 | 5.01 | - |
| | | 750 | - | nr | 0.03 | 3.90 | - |
| | | 800 | - | - | nr | 0.33 | - |
| | | 850 | - | - | - | nr | nr |

nr: no reactiva

Una de las razones de su buena resistencia al ataque intergranular, puede estar asociada al menor contenido en carbono que tienen estos materiales y que, como lo han establecido diversos autores, aumenta el tiempo necesario para la sensibilización, debido a que la concentración de carbono en la austenita llega a ser insuficiente para formar carburos ricos en cromo^[84,95,100].

Por otro lado, es preciso señalar que el mayor contenido de Ti residual en el material A2, al compararlo con el A1, (Tabla 21), reduce el grado de sensibilización del material.

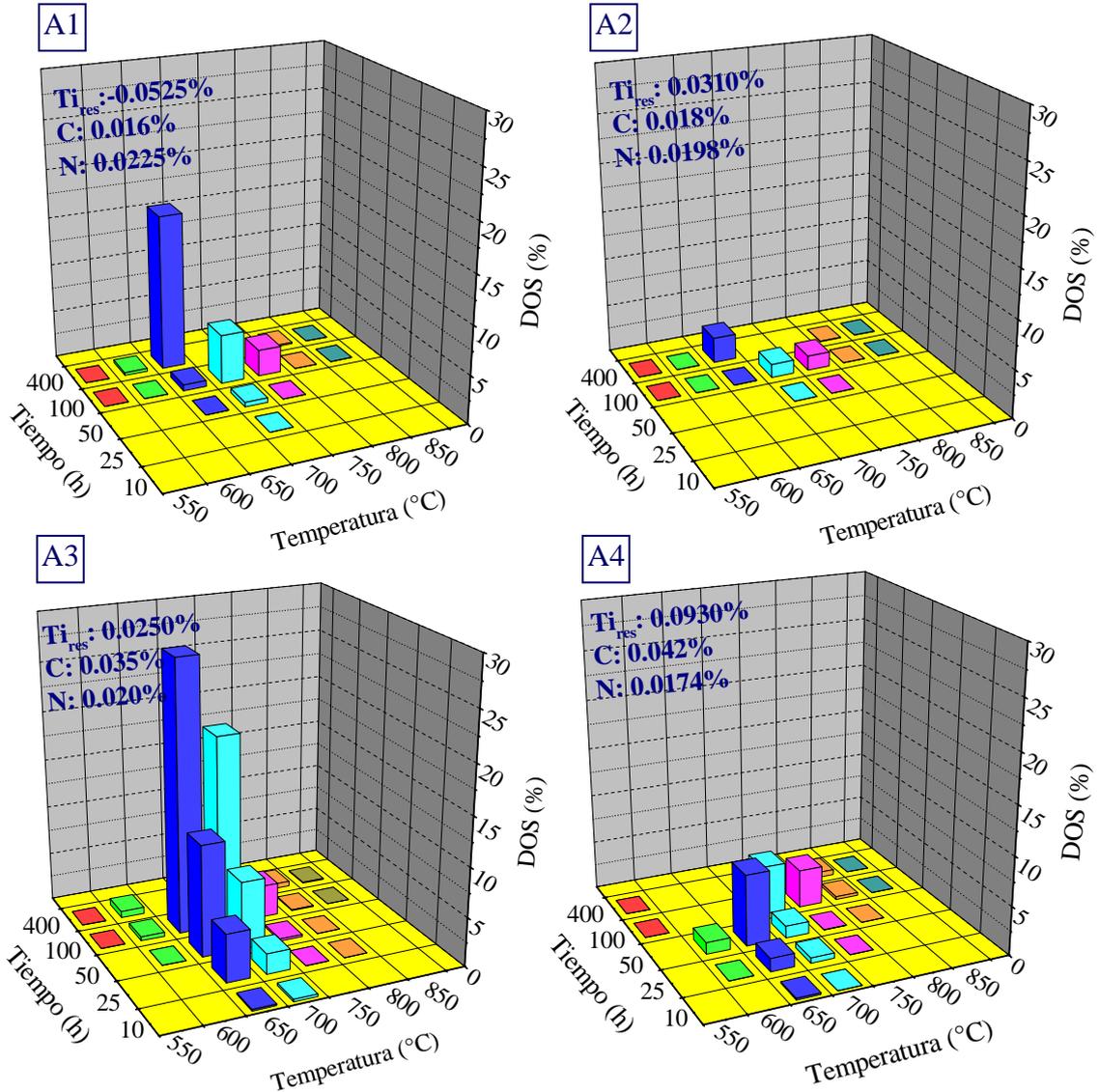


Figura 76. Grado de sensibilización (DOS) de los materiales A1, A2, A3 y A4 tratados térmicamente a diferentes condiciones de temperatura y tiempo.

En lo referente a los materiales A3 y A4 (aceros con mayor contenido en carbono), el material A4, cuyo contenido residual de titanio es mayor que el del material A3, muestra valores más bajos de DOS, indicando un mejor comportamiento a la corrosión intergranular.

Es evidente, que para concentraciones similares de C, un aumento del contenido de Ti mejora la resistencia a corrosión intergranular. Además, según los resultados obtenidos, la disminución del porcentaje en carbono por debajo de valores del 0.03% mejora de forma más significativa el comportamiento frente a la sensibilización, que el mayor o menor contenido en Ti residual.



4.3.1.2 Aceros inoxidables AISI 321

Las curvas de polarización obtenidas del ensayo DL-EPR para el material B1, solubilizado y tratado térmicamente a diferentes condiciones de tiempo y temperatura se muestran en la Figura 77.

Se aprecia que para cualquier condición de tiempo y temperatura, los materiales alcanzan un valor de pasividad estable alrededor de +0.350 V, indicado por una baja densidad de corriente anódica ($1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$).

La curva de polarización correspondiente al material solubilizado no muestra signos de reactivación, lo que se asocia a la inexistencia de zonas empobrecidas en Cr.

Dentro de los materiales tratados térmicamente, este material presenta indicios de reactivación a 550°C para tiempos de 100 y 400h, aunque no se considera sensibilizado, ya que la relación $(I_r/I_a) \times 100$ es menor del 1%. A partir de temperaturas de 600°C y tiempos de 50h es donde el material registra un grado de sensibilización superior al 1%, establecido como crítico para considerar al material susceptible de sufrir ataque intergranular. A medida que aumenta la temperatura el tiempo necesario para alcanzar la sensibilización se hace menor, y llega a ser mínimo a 700°C. A partir de esta temperatura, la densidad de corriente de reactivación comienza a disminuir hasta que a 850°C y para el tiempo máximo establecido de 400h, el material no se sensibiliza.

Los valores del grado de sensibilización, calculados a partir de las curvas de polarización, se registran en la Tabla 22 y su representación gráfica se muestra en la Figura 78.

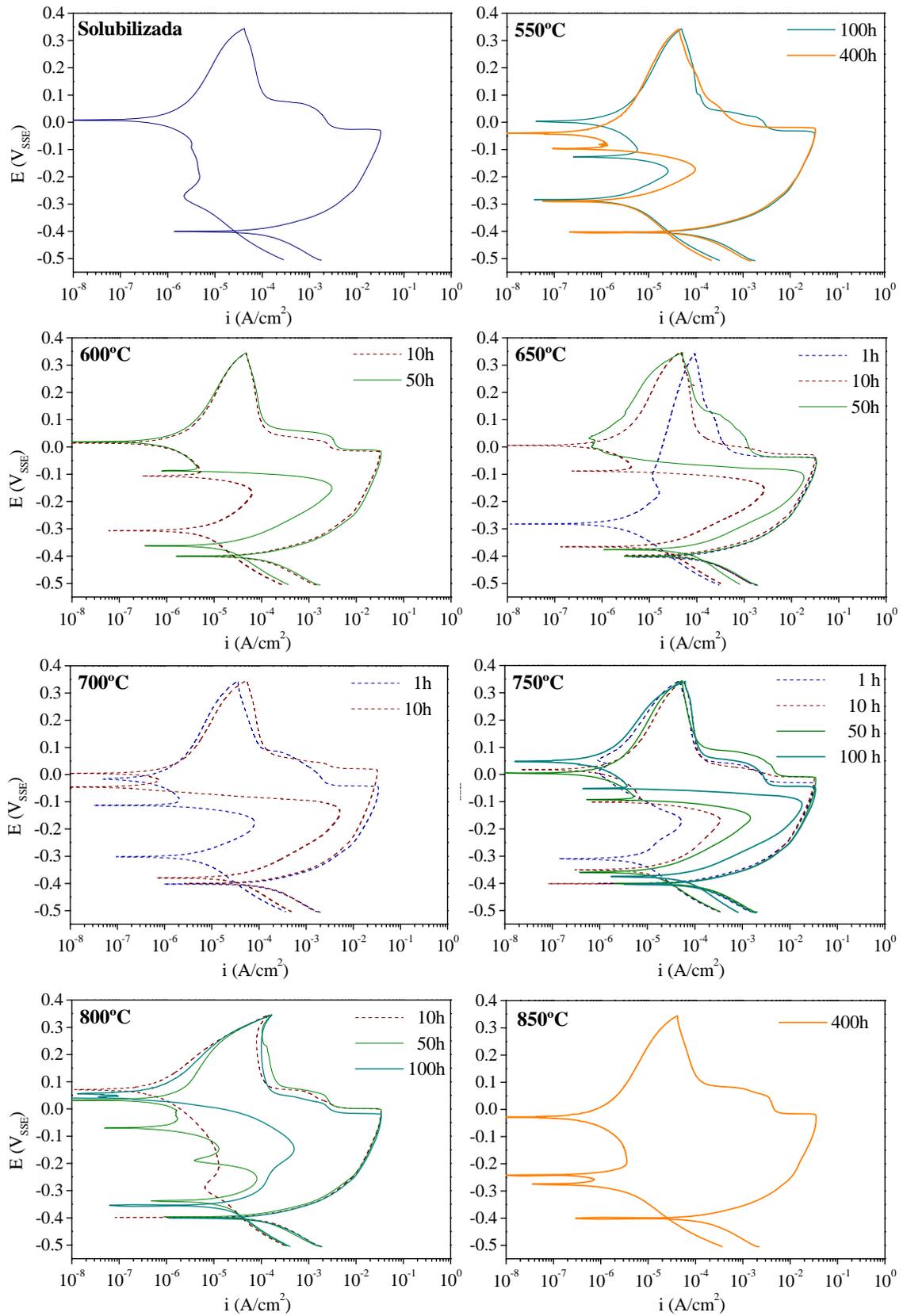


Figura 77. Curvas de polarización obtenidas mediante el ensayo DL-EPR, para el material B1 solubilizado y tratado térmicamente a diferentes condiciones de temperatura y tiempo.

**Tabla 22.** Grado de sensibilización (DOS) de los materiales B1, B2, B3 y B4 correspondientes al acero 321, tratados térmicamente a diferentes condiciones de temperatura y tiempo.

| Mat. | Elementos %en peso | Tª(°C) | Tiempo (h) | | | | | |
|------|--|--------|------------|------|-------|-------|-------|------|
| | | | 0.5 | 1 | 10 | 50 | 100 | 400 |
| B1 | Ti: 0.15 C: 0.029 N: 0.0170 Ti _{res} : -0.0800 | 550 | - | - | - | - | 0.08 | 0.30 |
| | | 600 | - | - | 0.20 | 9.01 | - | - |
| | | 650 | - | 0.05 | 7.56 | 40.94 | - | - |
| | | 700 | - | 0.23 | 15.80 | - | - | - |
| | | 750 | - | 0.16 | 1.2 | 6.1 | 39.76 | - |
| | | 800 | - | - | 0.04 | 0.24 | 1.44 | - |
| | | 850 | - | - | - | - | nr | nr |
| B2 | Ti: 0.21 C: 0.022 N: 0.0179 Ti _{res} : 0.0105 | 550 | - | - | - | - | 0.39 | 0.69 |
| | | 600 | - | - | 0.12 | 5.51 | - | - |
| | | 650 | - | - | 0.30 | 12.05 | - | - |
| | | 700 | - | 0.04 | 2.47 | 17.52 | - | - |
| | | 750 | - | 0.06 | 3.21 | 10.31 | 15.55 | - |
| | | 800 | - | - | 0.14 | 0.51 | 0.70 | 1.1 |
| | | 850 | - | - | - | - | nr | nr |
| B3 | Ti: 0.32 C: 0.031 N: 0.0134 Ti _{res} : 0.0980 | 550 | - | - | - | - | 0.53 | - |
| | | 600 | - | - | 0.30 | 8.30 | - | - |
| | | 650 | - | 0.05 | 1.31 | 23.67 | - | - |
| | | 700 | - | 0.06 | 1.19 | 19.73 | - | - |
| | | 750 | - | 0.14 | 1.06 | 4.98 | 14.82 | - |
| | | 800 | - | - | 0.03 | 0.36 | 0.09 | - |
| | | 850 | - | - | - | - | nr | nr |
| B4 | Ti: 0.37 C: 0.047 N: 0.0169 Ti _{res} : 0.0505 | 550 | - | - | - | 0.27 | 1.41 | - |
| | | 600 | - | 0.30 | 2.33 | 27.39 | - | - |
| | | 650 | - | 0.41 | 22.73 | 49.41 | - | - |
| | | 700 | 0.25 | 1.16 | 19.16 | - | - | - |
| | | 750 | - | 0.86 | 11.53 | 19.47 | 42.65 | - |
| | | 800 | - | - | 0.25 | 0.43 | 0.99 | 1.3 |
| | | 850 | - | - | - | - | nr | nr |

nr: no reactiva

Como se puede observar, los materiales B2 y B3 exhiben los grados de sensibilización más bajos, y son muy similares. Esto se asocia a que el material B2, pese a tener bajos valores de Ti residual, presenta un contenido en carbono notablemente inferior al material B3, para el cual, el mayor porcentaje en este elemento (0.031%C), se ve contrarrestado por el aumento significativo porcentaje de Ti residual.

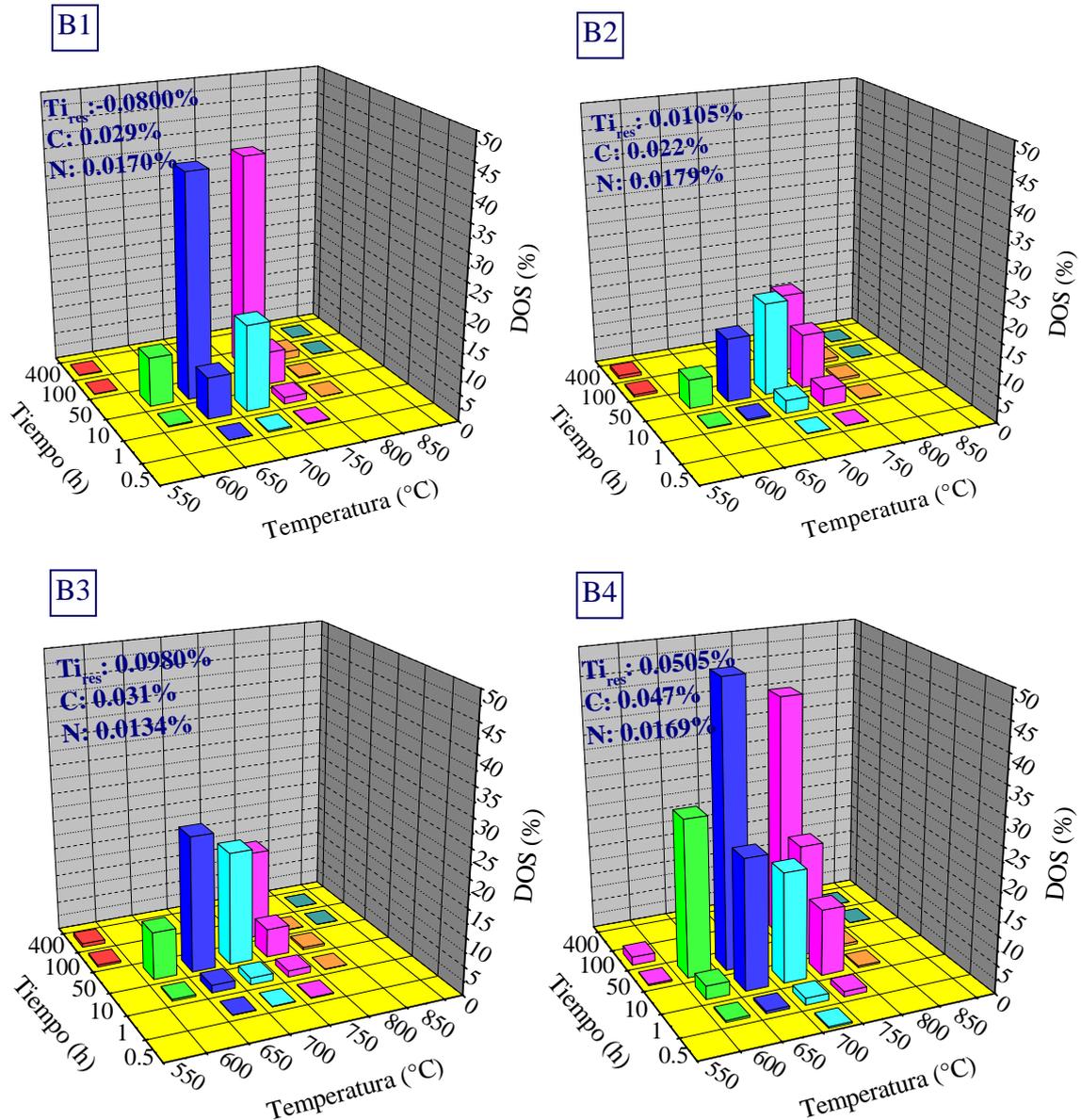


Figura 78. Grado de sensibilización (DOS) de los materiales B1, B2, B3 y B4 tratados térmicamente a diferentes condiciones de temperatura y tiempo.

Si se compara el material B3 con el B1, cuyos porcentajes en C son muy parecidos y se encuentran alrededor de 0.03%, se puede apreciar que un aumento del porcentaje de Ti residual mejora significativamente el comportamiento del inoxidable frente a la sensibilización. Finalmente, los mayores contenidos en C del material B4, junto con el bajo contenido de titanio residual, provocan que sea éste el material que presente el peor comportamiento de resistencia frente a la corrosión intergranular.

4.3.1.3 Diagramas Temperatura-Tiempo-Sensibilización (TTS)

A partir de los valores del grado de sensibilización, obtenidos de las curvas de polarización realizadas mediante los ensayos de reactivación electroquímica, y de acuerdo con el criterio de sensibilización establecido, se han obtenido los diagramas TTS que se muestran en la Figura 79a y 79b para los aceros AISI 316Ti y AISI 321, respectivamente.

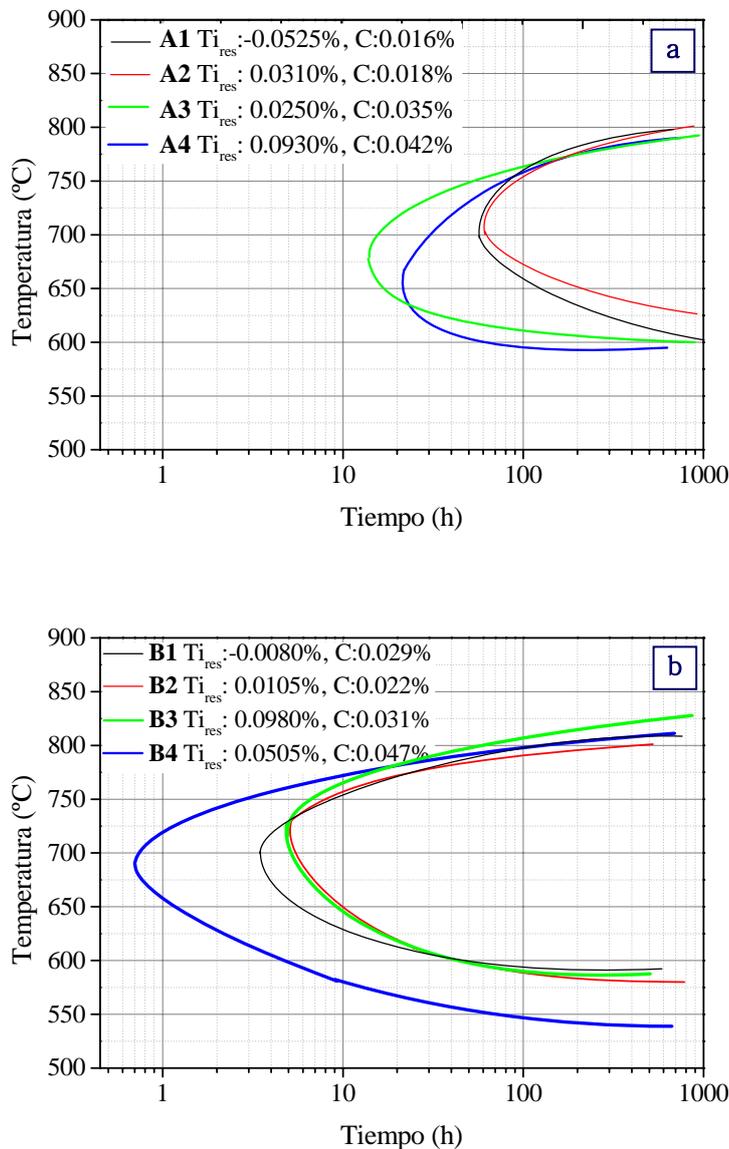


Figura 79. Diagramas de Temperatura-Tiempo-Sensibilización (TTS) obtenidos mediante el ensayo DL-EPR para los materiales correspondientes a los aceros inoxidables: a) AISI 316Ti y b) AISI 321.



Para el caso de los materiales correspondientes al acero AISI 316Ti (Figura 79a), se observa que una disminución en el porcentaje de carbono desplaza las curvas hacia la derecha, requiriendo mayores tiempos para producir la sensibilización a intervalos de temperatura ligeramente menores. Así, mientras la nariz de la curva para los materiales A1 y A2 se encuentra a tiempos cercanos a las 50h, en el caso de A3 y A4 ésta se sitúa en un intervalo de tiempo entre 10 y 25h. De esta forma, se aprecia el efecto beneficioso que tiene la disminución del contenido en C en la resistencia a la corrosión intergranular.

En el caso del Ti, se observa que su adición ejerce un efecto ligeramente positivo que se hace más evidente en los materiales con alto contenido en C.

El mismo comportamiento lo presentan los materiales correspondientes al acero AISI 321 como se muestra en la Figura 79b, donde la curva TTS correspondiente al material B4 con el mayor porcentaje en C (0.047%) muestra el tiempo más corto de sensibilización, mientras que las curvas para el resto de materiales, cuyos porcentajes en carbono son menores (próximos a 0.03%), se desplazan a tiempos ligeramente mayores y tienden a superponerse.

El ligero desplazamiento a tiempos menores que sufre la curva TTS perteneciente al material B1 con respecto al B2 y B3, está asociado a su bajo porcentaje de titanio residual.

Finalmente se podría concluir, que aunque el titanio ejerce un efecto positivo en la resistencia a la corrosión intergranular, es la reducción en el contenido en C la que resulta ser más efectiva en lo que respecta a la sensibilización frente a este tipo de ataque.

Por otra parte, según se aprecia en los diagramas TTS de los aceros estudiados, los materiales correspondientes al acero AISI 316Ti requieren mayores tiempos para producir la sensibilización que aceros AISI 321.



Teniendo en cuenta que la diferencia entre estos dos aceros radica básicamente en el porcentaje de molibdeno, podría atribuírsele a este elemento un efecto positivo en la resistencia a la corrosión intergranular.

Hall y colaboradores ^[240,241] asignaron un efecto beneficioso al Mo, al encontrar que los aceros estudiados que contenían este elemento de aleación, requerían de mayores tiempos de tratamiento térmico para alcanzar la sensibilización, y señalaron que su efecto está relacionado con la mejora que ejerce este elemento en las propiedades pasivas del acero.

También utilizaron el concepto de cromo efectivo Cr_{eff} , creado por Cihal^[242] y desarrollado por Fullman ^[243], en el que se tiene en cuenta como variable importante para determinar el tiempo requerido para la sensibilización, la actividad local del Cr en la interfase carburo/matriz, y formularon una ecuación empírica derivada de la Fullman, en la que se le asigna un valor significativo al Mo:

$$Cr_{eff} = \%Cr + 1.42\% Mo$$

El valor calculado sólo debe tomarse como un dato comparativo que proporciona una idea acerca de la mayor o menor tendencia que puede tener un acero inoxidable austenítico a sufrir sensibilización. Si el valor de Cr_{eff} disminuye, la sensibilización ocurrirá más rápidamente.

Para el caso que nos ocupa, y aplicando este concepto, es evidente que el acero AISI 316 Ti requiere de tiempos más largos para alcanzar la sensibilización al compararse con el AISI 321.

Por otro lado, basado en el concepto de que la sensibilización se produce por la existencia de zonas empobrecidas en Cr debido a la precipitación de carburos ricos en este elemento, y desarrollando las teorías propuestas por



Cihal ^[244], Korostelev y colaboradores ^[245] llegaron a la conclusión de que una adición de Mo en un 2% es equivalente a la adición habitual de Ti (5x%C).

Diversas teorías y mecanismos acerca de la influencia de Ti, C y Mo han sido planteados; sin embargo, existen ciertas contradicciones en lo referente a su efecto en la sensibilización frente a la corrosión intergranular, especialmente en relación a la adición de Mo, lo cual ha hecho necesario el desarrollo de un estudio más exhaustivo acerca de la morfología de ataque y de los precipitados presentes, con el fin de establecer un posible mecanismo de sensibilización de los aceros objeto de estudio, en presencia de estos elementos de aleación.

4.3.2 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

4.3.2.1 Morfología de ataque

a) Aceros inoxidables AISI 316 Ti

La Figura 80 muestra la correlación existente entre las curvas de reactivación electroquímica y la morfología de ataque del material A4, solubilizado y tratado térmicamente a 700°C a diferentes tiempos.

Se observa que a medida que se incrementa el tiempo de exposición, la corriente de reactivación aumenta, dando lugar a un mayor grado de sensibilización.

El material solubilizado no presenta signos de ataque intergranular y, aunque a 25 horas hay indicios de reactivación, la definición del límite de grano es insignificante registrando un DOS de 0.53%, de tal manera que el material no llega a considerarse sensibilizado. A las 50 y 100h de tratamiento térmico a 700°C, el ataque se hace más evidente, y el material sensibiliza, como lo pone de manifiesto, los valores de DOS de 1.23 y 5.01%, respectivamente, además



del mayor delineamiento sufrido por el grano austenítico, junto con la mayor profundidad del ataque.

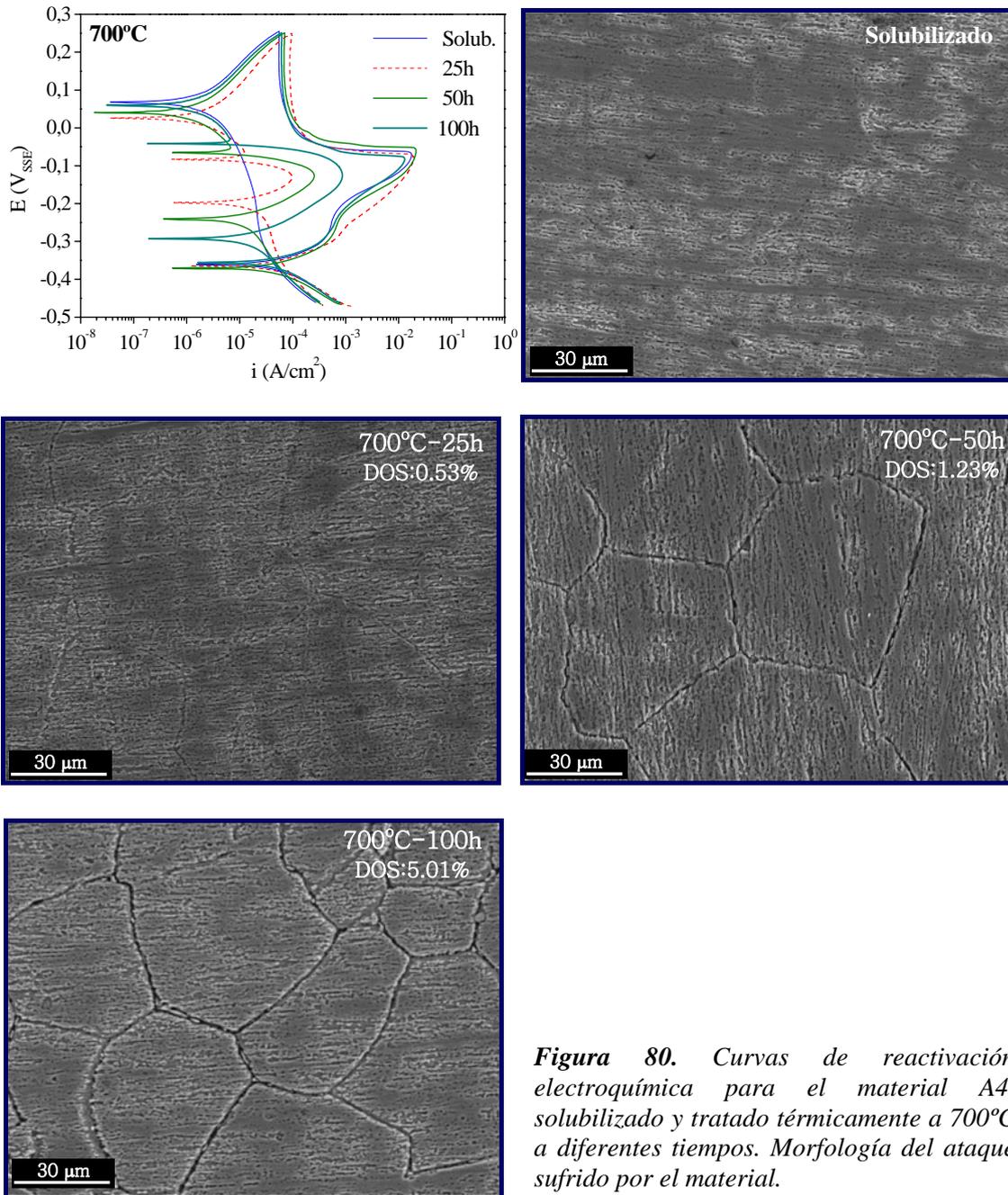


Figura 80. Curvas de reactivación electroquímica para el material A4, solubilizado y tratado térmicamente a 700°C a diferentes tiempos. Morfología del ataque sufrido por el material.

La Figura 81 muestra comparativamente el grado de ataque intergranular presentado por los materiales A1, A2, A3 y A4, tratados térmicamente a 750°C durante 100h, después de realizado el ensayo de reactivación electroquímica.

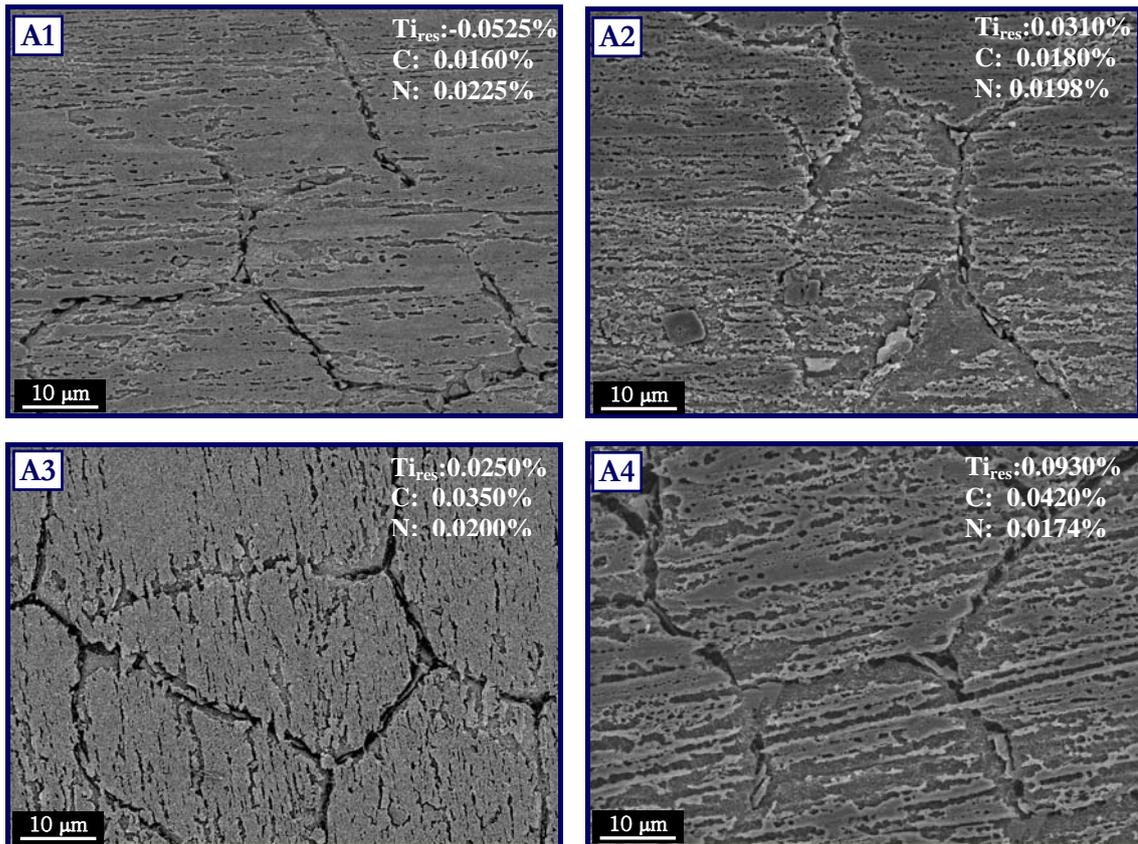


Figura 81. Morfología de ataque presentada por los materiales A1, A2, A3 y A4 sometidos al ensayo DL-EPR, tras un tratamiento térmico de 750°C y 100h.

Se puede ver que todos los materiales presentan un ligero ataque intergranular cuya anchura es inferior a 1 μm. Los materiales A1 y A2 con bajo porcentaje en C, experimentan un grado de ataque ligeramente menor que el presentado por los materiales A3 y A4, en los que el límite grano está bastante más atacado.

También se puede observar la presencia de pequeños precipitados en los límites de grano, cuyo tamaño y morfología se muestra con mayor detalle en las micrografías de la Figura 82.

Aunque su forma y tamaño varían, en especial los precipitados formados en la confluencia de tres granos, su longitud no llega a superar los 2 μm en ningún caso.

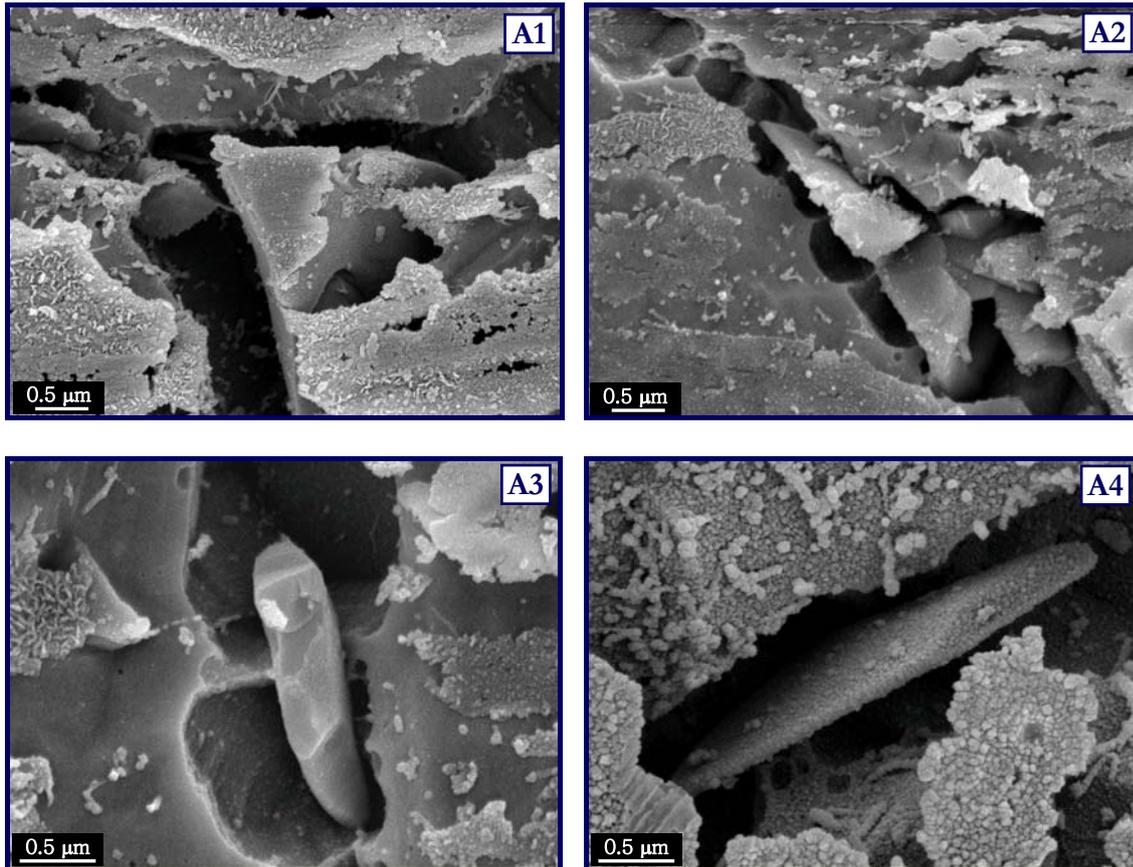


Figura 82. Morfología y tamaño de los precipitados presentes en los límites de grano causantes del ataque intergranular, tras someter a los materiales a un tratamiento térmico de 750°C y 100 h y evaluarlos mediante el ensayo DL-EPR.

Se aprecia claramente que el ataque se localiza en la zona adyacente al precipitado (límite de grano), y dado que el mecanismo de sensibilización está asociado a la formación de carburos $M_{23}C_6$, podría pensarse que estos precipitados intergranulares corresponden a carburos de ese tipo. Sin embargo, la presencia de otros elementos de aleación en los aceros, como el Ti y el Mo, pueden favorecer la precipitación de fases intermetálicas Sigma y Chi, y afectar la resistencia a la corrosión intergranular, aunque en menor grado que los carburos $M_{23}C_6$, como se demostró en anteriores investigaciones^[246].

El estudio analítico de estos precipitados, realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), se muestra detalladamente en un apartado posterior.

b) Aceros inoxidables AISI 321

La Figura 83 muestra la correlación existente entre las curvas de reactivación electroquímica potenciodinámica del material B4, solubilizado y tratado térmicamente a 700°C a diferentes tiempos, y la morfología de ataque desarrollada.

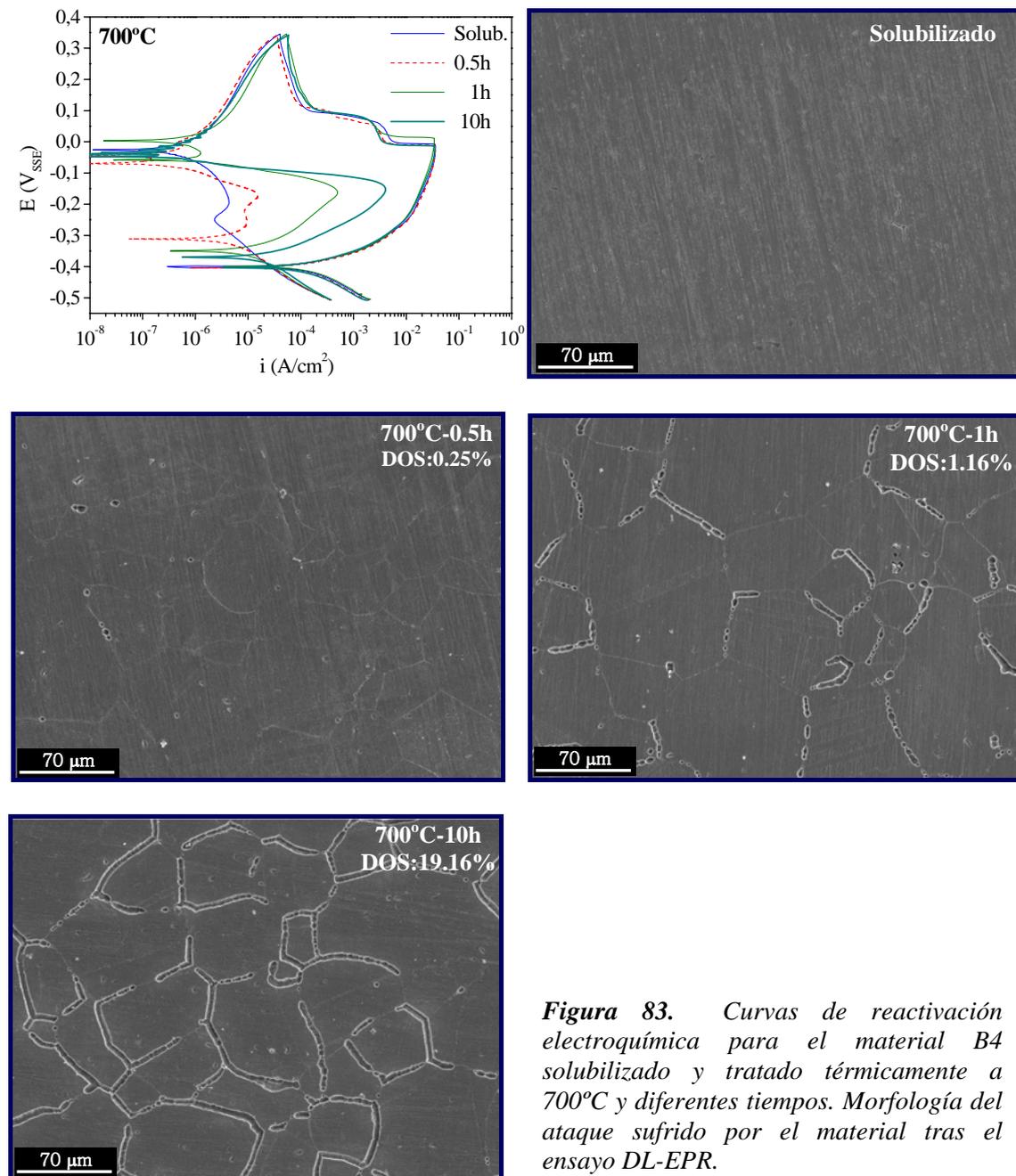


Figura 83. Curvas de reactivación electroquímica para el material B4 solubilizado y tratado térmicamente a 700°C y diferentes tiempos. Morfología del ataque sufrido por el material tras el ensayo DL-EPR.



El estado superficial después del ensayo muestra que el ataque, cuando se produce, se localiza en los límites de grano, y que la mayor o menor reactivación de la curva potenciodinámica, está directamente relacionada con la severidad del ataque generado por el empobrecimiento en Cr. Así, a medida que se incrementa el tiempo de exposición en el tratamiento térmico, la corriente de reactivación aumenta, y el ataque intergranular se hace más evidente.

El material solubilizado no muestra signos de ataque intergranular. Además, tampoco se aprecia un efecto significativo del tratamiento térmico realizado a 0.5 h, como lo señala la baja corriente de reactivación y la morfología de ataque revelada. A partir de 1h el ataque se hace más evidente, y el material se sensibiliza. El mayor grado de sensibilización a esta temperatura se alcanza a las 10 h de tratamiento térmico, como se muestra por la elevada corriente de reactivación alcanzada y el grado de ataque que experimenta el material, al presentar un profundo ataque de los límites de grano.

La morfología de ataque presentada por los materiales B1, B2, B3 y B4, correspondientes al acero AISI 321, tratados térmicamente a 750°C y 100 h, y después de ser sometidos al ensayo de reactivación electroquímica, se muestra comparativamente en la Figura 84. Todos los materiales exhiben ataque intergranular característico del empobrecimiento causado por la formación de precipitados ricos en cromo en límite de grano.

La diferencia entre los cuatro materiales radica tanto en la profundidad como en la continuidad del ataque, presentando la mayor degradación el material con mayor porcentaje en carbono (material B4). De los materiales que contienen porcentajes similares en C, alrededor de 0.03%, el que presenta el mejor comportamiento es el material B3.

Estos resultados están en total consonancia con los revelados por las medidas electroquímicas, los cuales permiten concluir que la disminución del contenido en C minimiza el riesgo de sensibilización, al igual que el aumento en

el porcentaje de titanio residual, siendo este último más evidente entre aceros con alto porcentaje en C.

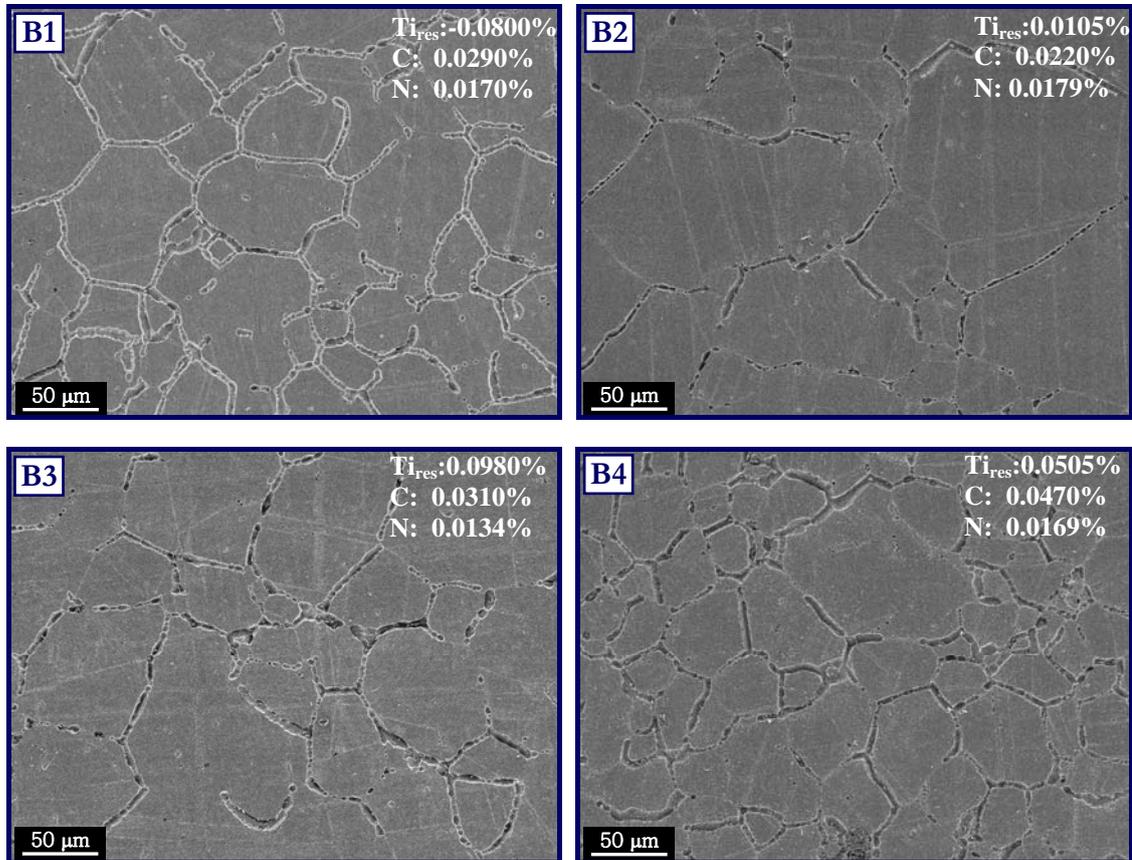


Figura 84. Morfología de ataque sufrida por los materiales B1, B2, B3 y B4 sometidos al ensayo DL-EPR, tras un tratamiento térmico de 750°C y 100h.

El ataque experimentado por estos materiales se muestra con mayor detalle en la Figura 85. En ésta se aprecia la existencia de una región intergranular mucho más sensibilizada (hasta 5μm de amplitud), que la experimentada por los aceros AISI 316Ti, señalando de esta forma que los materiales han sufrido un mayor empobrecimiento en cromo en los límites de grano, como consecuencia de la formación de precipitados muy ricos en este elemento de aleación. Se confirma por tanto, el papel beneficioso del Mo en el aumento de la resistencia a la corrosión intergranular en los aceros inoxidable.

Se observa la presencia de pequeños precipitados, cuyas dimensiones no superan los 200 nm de ancho y una longitud variable inferior a 2μm.

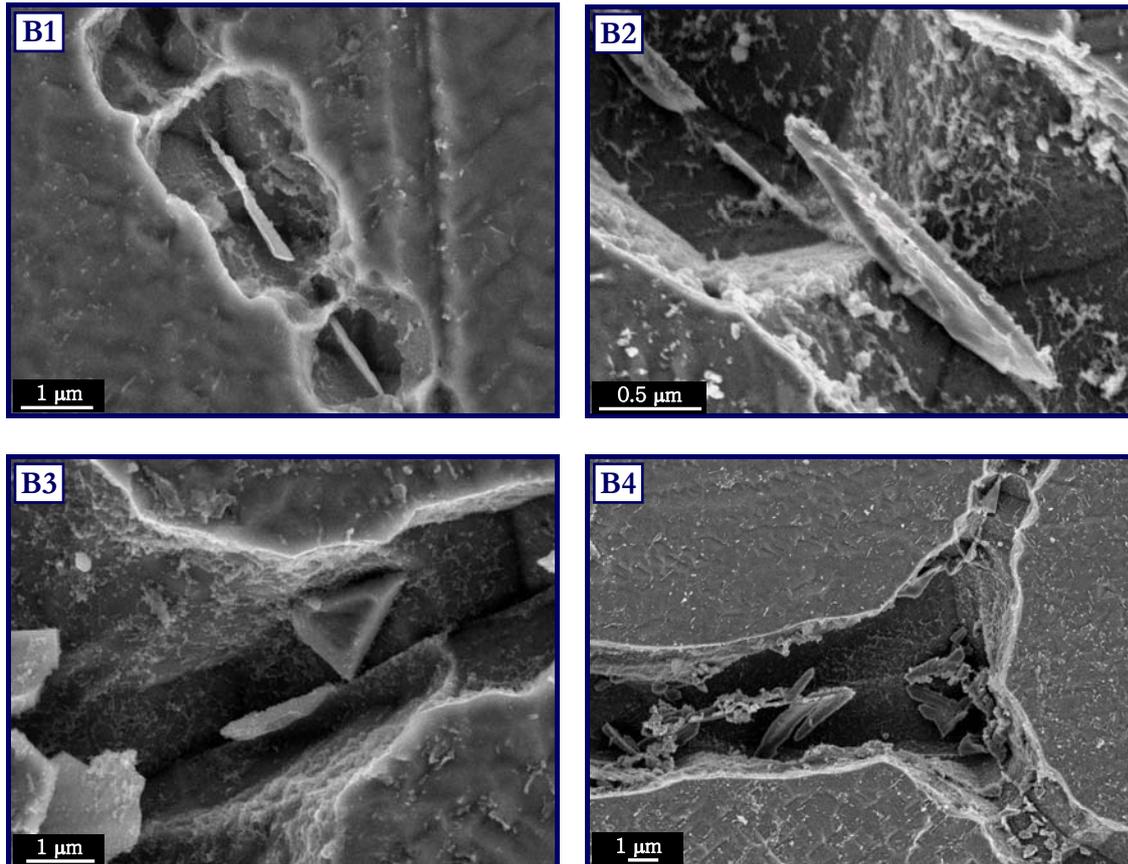


Figura 85. Morfología y tamaño de los precipitados presentes en los límites de grano causantes del ataque intergranular, tras someter a los materiales a un tratamiento térmico de 750°C y 100 h y evaluarlos mediante el ensayo DL-EPR.

4.3.2.2 Caracterización de los precipitados

Los precipitados presentes tanto en límite de grano como en la matriz austenítica de los aceros AISI 316Ti y AISI 321, fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

a) Aceros inoxidables AISI 316

En la Figura 86, se muestra comparativamente las micrografías correspondientes a los materiales A1, A2, A3 y A4 sensibilizados a 750°C durante 100 h, donde se observa la presencia de precipitados intergranulares, presentando mayor cantidad los aceros con mayor contenido en carbono (A3 y A4).

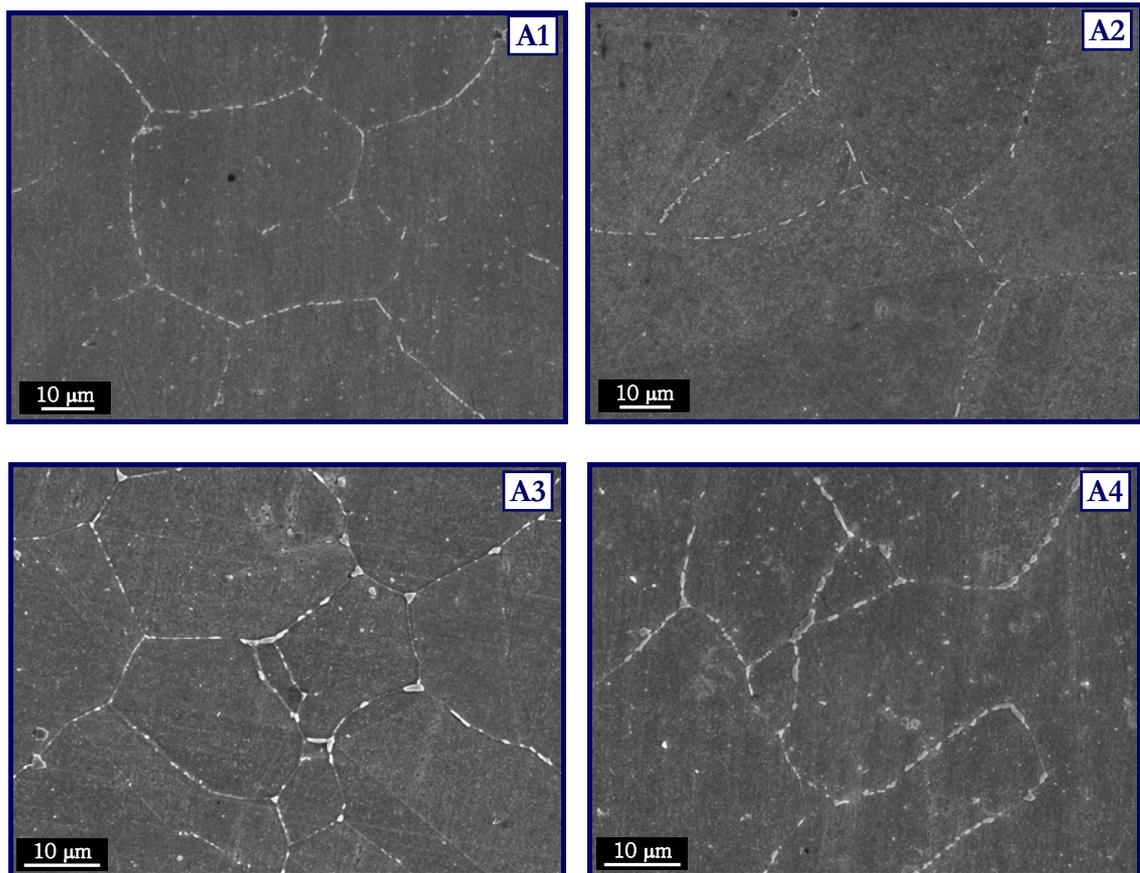


Figura 86. Micrografías obtenidas por SEM de los materiales A1, A2, A3, y A4, sensibilizados a 750°C y 100 h.

Se aprecia gran cantidad de precipitados intergranulares con diferente morfología. Los de mayor tamaño corresponden a los precipitados que se forman en las zonas de mayor energía como las esquinas de tres granos, mientras que los más pequeños se encuentran situados en el límite de dos granos. La determinación de las curvas de concentración por barrido lineal sobre la microestructura del material A3 sensibilizado (Profile-line, Figura 87), muestra la variación de sus elementos constituyentes, y señala básicamente tres tipos de precipitados.

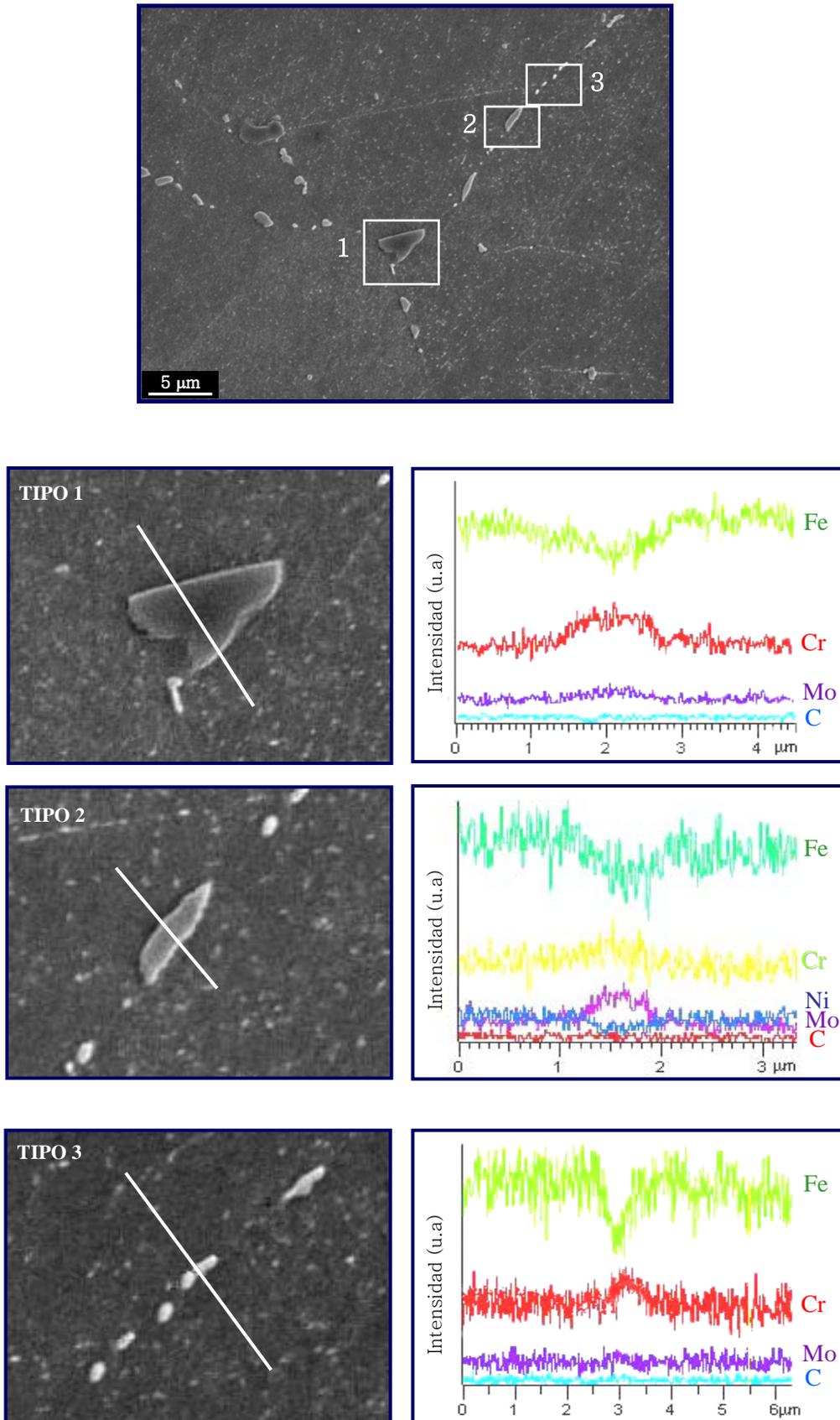


Figura 87. Morfología y distribución de los precipitados presentes en los límites de grano del material A3 sensibilizado a 750°C y 100h. Profile-line de los precipitados.



Las partículas individuales de fases secundarias de tamaño relativamente grande y de forma irregular, y que precipitan predominantemente en esquinas de granos, tienen alta concentración en Cr y algo de Mo (precipitado tipo 1). Sus características morfológicas y de composición indican que puede tratarse de la fase intermetálica sigma. Singhal y Martin^[247] indicaron que la fase sigma requiere para su nucleación altas energías interfaciales tales como límites de tres granos, límites de grano de gran ángulo, maclas coherentes e incoherentes o fases secundarias con alta energía interfacial.

En cuanto a los otros dos tipos de precipitados, el precipitado tipo 2, muestra un mayor enriquecimiento en Mo, mientras que en el precipitado tipo 3 es muy evidente el enriquecimiento en Cr.

La similitud morfológica de las fases intermetálicas y el amplio intervalo de composición, siendo los elementos mayoritarios Fe, Cr y Mo, hace que su identificación sea difícil. Por tanto, para determinar estas fases con mayor exactitud se ha realizado un análisis mediante microscopía electrónica de transmisión, utilizando técnicas EDS y patrones de difracción de electrones de área seleccionada.

La micrografía de la Figura 88, perteneciente al material A1 sensibilizado a 750°C y 100h, muestra la coexistencia de precipitados formados en límite de grano. Mediante análisis EDX se ha podido confirmar que los precipitados tipo 1 son fases ricas en Cr y Mo, mientras que los precipitados tipo 2 son particularmente ricos en Mo. Los patrones de difracción realizados sobre los ejes de zona [001] y [110], han permitido determinar la estructura cristalina, siendo los precipitados tipo 1 correspondientes a la fase Sigma (σ), mientras que los precipitados tipo 2 pertenecen a la fase Chi (χ).

Estas fases han sido ampliamente estudiadas por diversos autores^[248,249], y señalan que los aceros AISI 316 expuestos a temperaturas entre 650 y 900°C son susceptibles a la formación de estas fases secundarias. Además, la

presencia de elementos alfégenos como el Ti y especialmente el Mo favorecen su formación ^[187,250].

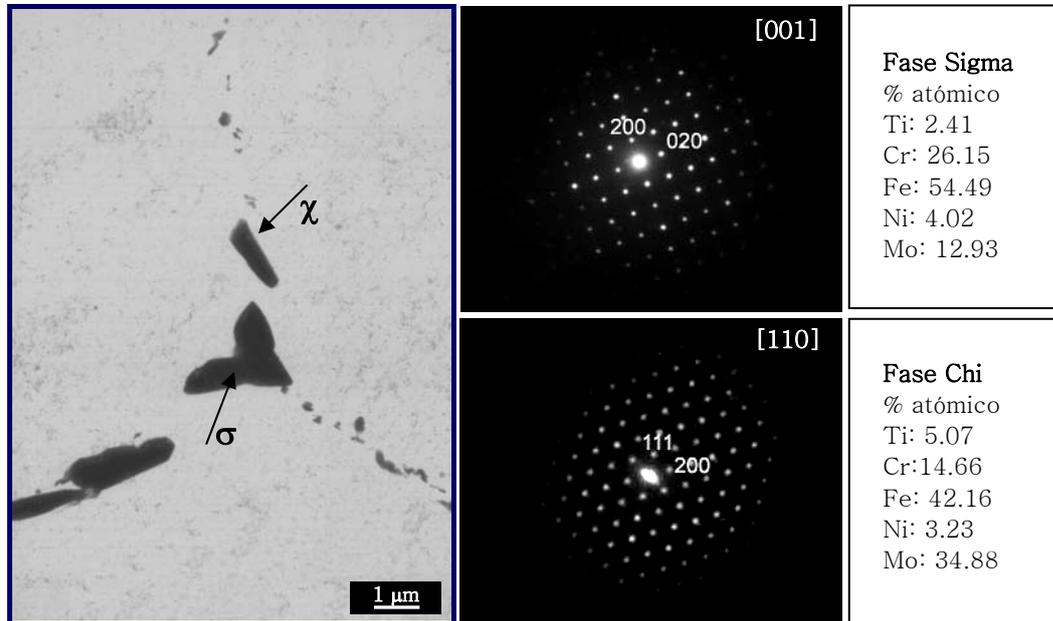


Figura 88. Fases intermetálicas sigma (σ) y Chi (χ) presentes en los límites de grano del material Al Sensibilizado a 750°C y 100h. Diagrama de difracción de electrones y análisis EDX.

Chen y colaboradores ^[251] indican que la fase χ , es considerada una fase mucho más inestable que la σ pudiendo transformarse en fase σ después de un tiempo prolongado de tratamiento térmico.

Es de señalar que estas fases fueron encontradas en todos los materiales sensibilizados correspondientes al acero AISI 316Ti, confirmando estudios anteriormente realizados por Grot y Spruiell ^[174] en este tipo de aceros, quienes detectaron su aparición a solamente unas pocas horas de tratamiento térmico a temperaturas cercanas a 750°C.

Además de la temperatura y el tiempo, la presencia de C y N juegan un papel fundamental en la estabilidad de estas fases. Weiss y Stikler ^[116] han enfatizado la importancia de la disponibilidad del C y su solubilidad en la austenita para controlar la nucleación de estas fases en los aceros inoxidables.

Sus afirmaciones se basaron en parte en lo propuesto por Weigard y Doruk ^[173] quienes señalaron que cuando estos elementos, C y N, están presentes, disminuye considerablemente la precipitación de fase σ , debido a que estos elementos tienen muy baja o ninguna solubilidad en esta fase; sin embargo, la precipitación de carburos y nitruros, retiran C y N de la matriz favoreciendo su formación ^[116,252].

La fase χ , por el contrario, puede disolver elementos intersticiales, en porcentajes relativamente altos; se ha llegado incluso a afirmar que esta fase es un compuesto con carbono disuelto y por tanto, podría ser una fase intermetálica o un carburo del tipo $M_{18}C$. Esta posibilidad de disolver C intersticial favorece la formación de fase χ en los aceros con alto carbono, mientras que la fase σ es la fase secundaria mayoritaria en los aceros de bajo carbono ^[253,254].

Otros precipitados presentes tanto, cerca del límite de grano, como dentro la matriz austenítica, de fácil identificación, incluso por técnicas de microscopía óptica, son los nitruros de titanio. Este precipitado de forma cúbica y dimensiones cercanas a $1\mu\text{m}$ se muestra en la Figura 89, acompañado de las fases intermetálicas σ y χ . El diagrama de difracción de electrones indica que el TiN cristaliza en el sistema cúbico.

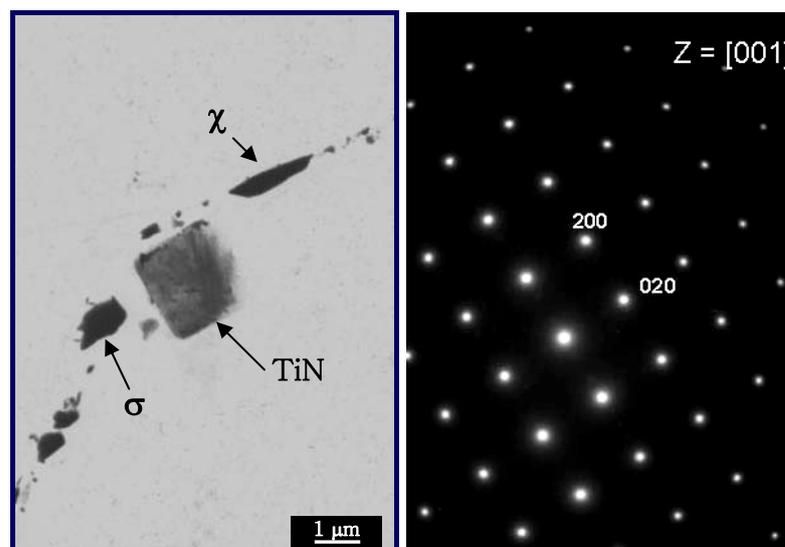


Figura 89. Nitruro de titanio y fases intermetálicas σ y χ presentes en el material A2 sensibilizado a 750°C y 100 h . Diagrama de difracción de electrones.

En la micrografía de la Figura 90 correspondiente al material A3 sensibilizado a 750°C durante 100 h, se detecta la presencia de fase σ , carbonitruros de titanio con estructura cúbica, y algunos pequeños precipitados intergranulares ricos en Fe, Cr y Mo. El diagrama de electrones indica que este último compuesto corresponde a un carburo del tipo $M_{23}C_6$, cuya estructura cristalina también es cúbica.

El elevado contenido en C de este acero hace que se formen carbonitruros de Ti, en lugar de los nitruros presentes en los aceros de menor porcentaje en C (A1 y A2). Además, está favorecida la formación de fases ricas en C, como los carburos $M_{23}C_6$ cuya cinética de nucleación es más rápida que las fases intermetálicas σ o χ . Una vez producida la precipitación tanto de Ti(C,N), como de $M_{23}C_6$ el acero se empobrece en elementos intersticiales C y N y se favorece la formación de fase σ , señalada en la Figura 90.

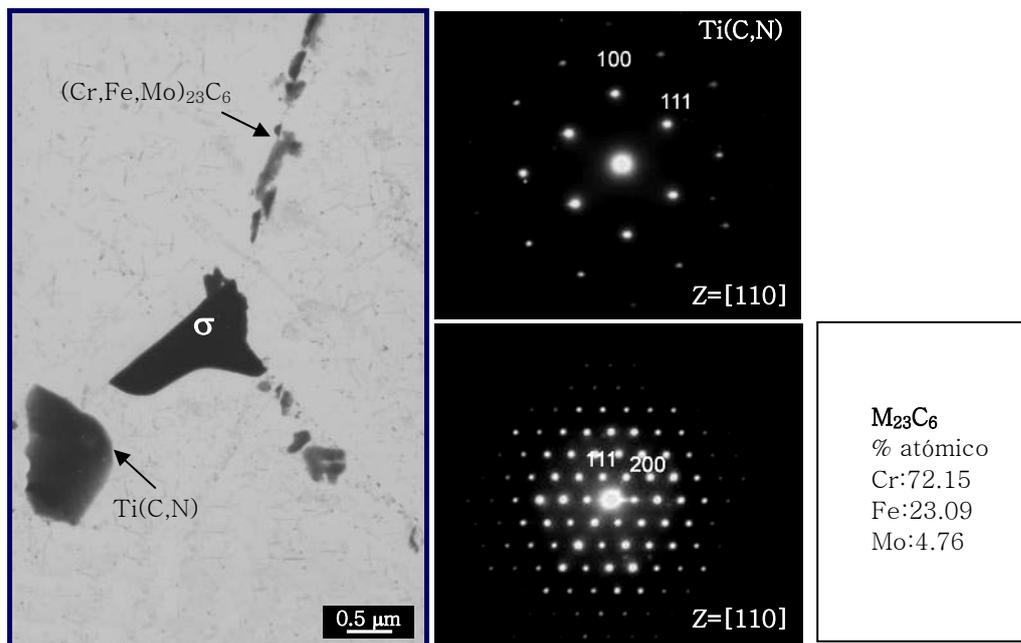


Figura 90. Coprecipitación de carbonitruro de titanio, carburo $M_{23}C_6$ y fase sigma en el material A3 sensibilizado a 750°C y 100h. Diagramas de difracción de electrones y análisis EDX del carburo $M_{23}C_6$.

Por otro lado, todos los materiales (A1, A2, A3 y A4) revelaron la presencia de pequeños cristales precipitados intragranulamente en dislocaciones, como se muestran en la Figura 91. El diagrama de difracción de

electrones de esta muestra, constituido por anillos concéntricos típicos de sistemas policristalinos, señala que se trata de carburos de titanio con Mo, con estructura cristalina cúbica.

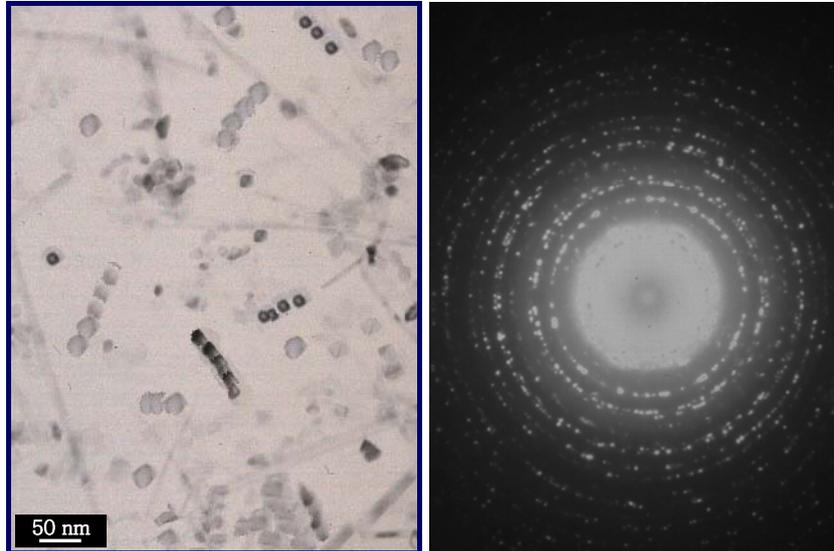


Figura 91. Formación de carburos de titanio con molibdeno precipitados en la matriz austenítica. Diagramas de difracción de electrones.

Además de estos pequeños cristales, se encontraron, también en la matriz, otros de mayor tamaño, aproximadamente 100 nm (Figura 92), igualmente enriquecidos con Mo y que cristalizan en el sistema cúbico.

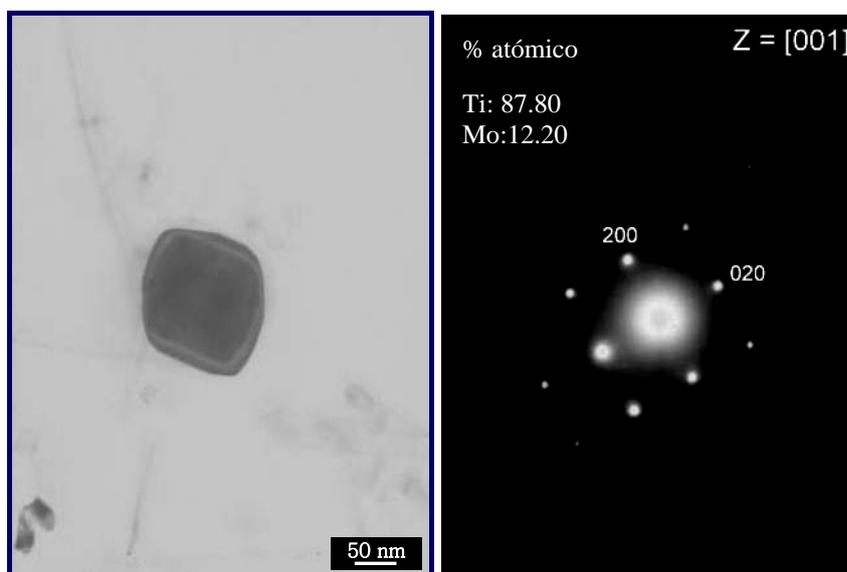


Figura 92. Carburos de titanio con molibdeno precipitados en la matriz austenítica. Diagramas de difracción de electrones y análisis EDX.



Ambas morfologías cristalinas del TiC han sido observadas por varios investigadores [85,96,255]. Además, la tendencia del Mo a formar carburos tipo MC, permite su introducción en la red del TiC [255,256].

La precipitación de estos cristales en la matriz de austenita puede ser la causa de la ligera corrosión generalizada revelada por los aceros AISI 316 Ti, y que puede estar asociada al ataque de la interfase matriz/carburo de titanio-molibdeno, generando el desprendimiento de los mismos. Todos los materiales incluso en estado solubilizado presentaron éste tipo de ataque.

En la Tabla 23 se presenta de forma resumida, los principales precipitados intergranulares encontrados en los aceros AISI 316Ti objeto de estudio, tras ser sometidos a un tratamiento térmico de sensibilización de 750°C y 100h.

Tabla 23. Precipitados intergranulares presentes en los aceros AISI 316Ti objeto de estudio sensibilizados a 750°C durante 100 h.

| Fase | Estructura | Parámetro de red | Composición | | | | |
|--------------------------------|------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-----------|
| | | | Cr | Fe | Mo | Ni | Ti |
| Sigma (σ) | Tetragonal | a=0.880 c=0.454 | 26.15-36.06 | 50.41-54.41 | 6.69-12.93 | 2.97-3.91 | 0.47-3.35 |
| Chi (χ) | BCC | a=0.892 | 14.41-28.93 | 42.16-53.11 | 14.42-35.93 | 2.94-3.69 | 3.43-5.07 |
| M ₂₃ C ₆ | FCC | a=1.06 | 72.15-78.87 | 18.37-23.09 | 2.76-4.76 | | |

Como resumen, los resultados obtenidos señalan que la precipitación de fases secundarias σ , χ y M₂₃C₆ es la principal causa de sensibilización frente a la corrosión intergranular en estos materiales, al generar un empobrecimiento en Cr y Mo en la zona adyacente al precipitado.

b) Aceros inoxidables AISI 321

En la Figura 93, se muestra comparativamente las micrografías correspondientes a los materiales B1, B2, B3 y B4 sensibilizados a 750°C durante 100 h. Se observan, en todas ellas, precipitados intergranulares, aunque están en mayor cantidad en el material B4, probablemente debido al mayor contenido en carbono.

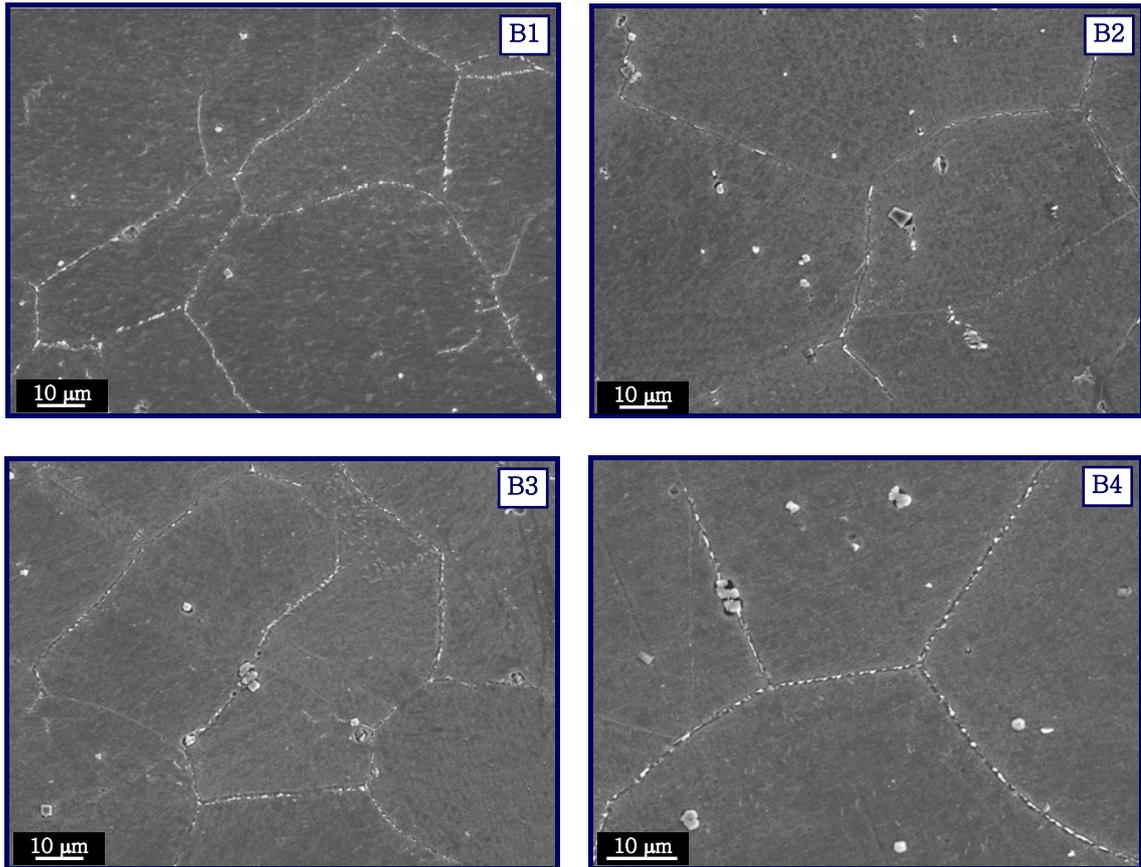


Figura 93. Micrografías obtenidas por SEM de los materiales B1, B2, B3, y B4, sensibilizados a 750°C y 100 h.

Los precipitados intragranulares con formas geométricas cúbicas corresponden a nitruros de titanio, previamente caracterizados, y los de forma irregular, se identifican como carbonitruros de titanio, de acuerdo con el análisis EDS de la Figura 94.

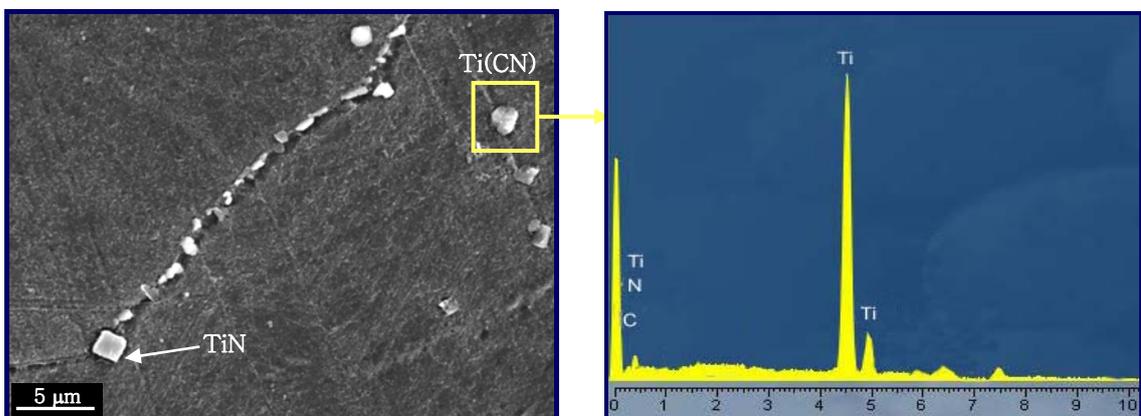


Figura 94. Detalle de la precipitación de fases en límite de grano en el material B4 sensibilizado a 750°C y 100 h y análisis EDS del precipitado.

Las curvas de concentración de Fe, Mo, Cr y C, determinadas mediante barrido lineal sobre uno de los precipitados intergranulares, señalan básicamente que están enriquecidos en Cr y C (Figura 95).

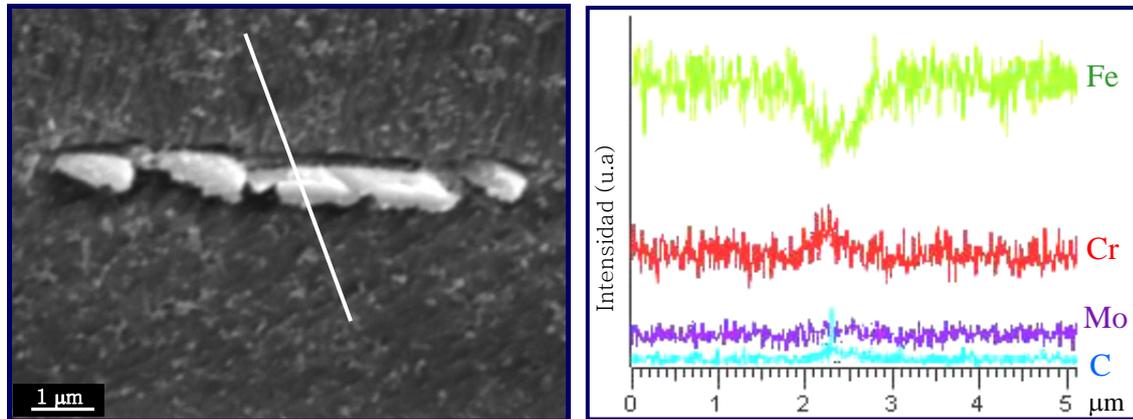


Figura 95. Profile-line del precipitado en límite de grano del material B3 tratado térmicamente a 750°C durante 100h.

Para identificar con mayor exactitud la composición de estos precipitados se realizó, al igual que en el acero AISI 316Ti, un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión.

La Figura 96, muestra las micrografías obtenidas mediante TEM de los precipitados presentes en el material B1 sensibilizado a 750°C y 100h. Los diagramas de difracción de electrones indican que los precipitados de la matriz austenítica son Ti(C,N), mientras que los precipitados intergranulares corresponden a carburos $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ ambos de estructura cristalina cúbica.

Aunque se detectó de forma aislada la presencia de fase sigma, como se señala en la micrografía del material B3 sensibilizado a 750°C y 100h (Figura 97), los precipitados presentes en el límite de grano de los aceros AISI 321 sensibilizados, son en su gran mayoría carburos del tipo $M_{23}C_6$, con contenidos en Cr superiores al 70% en peso, generando con su nucleación un elevado

empobrecimiento en Cr en las áreas adyacentes al mismo y dando como resultado un alto grado de sensibilización.

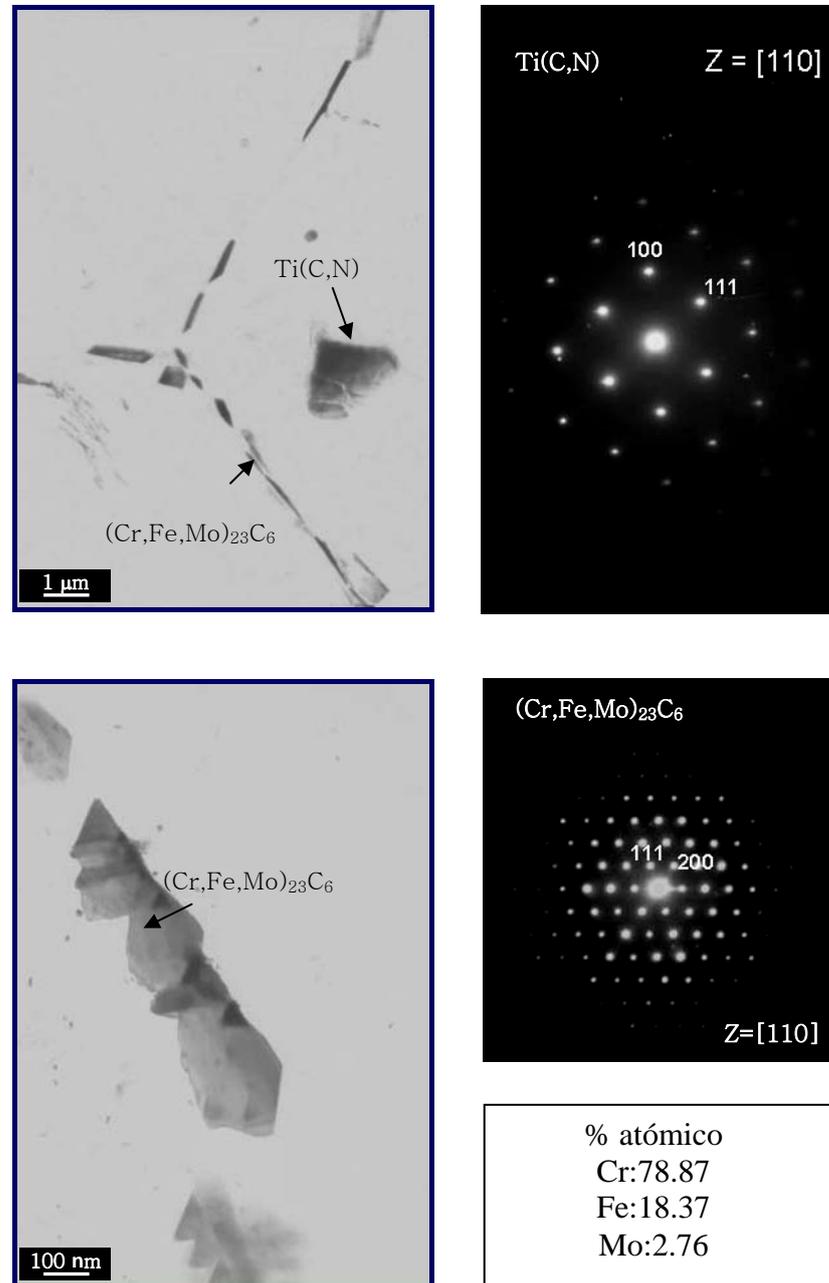


Figura 96. Precipitados presentes en la matriz austenítica y en el límite de grano del material B1 sensibilizado a $750^{\circ}C$ y 100h. Diagramas de difracción de electrones del $Ti(C,N)$ y el carburo $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ y análisis EDX de este último.

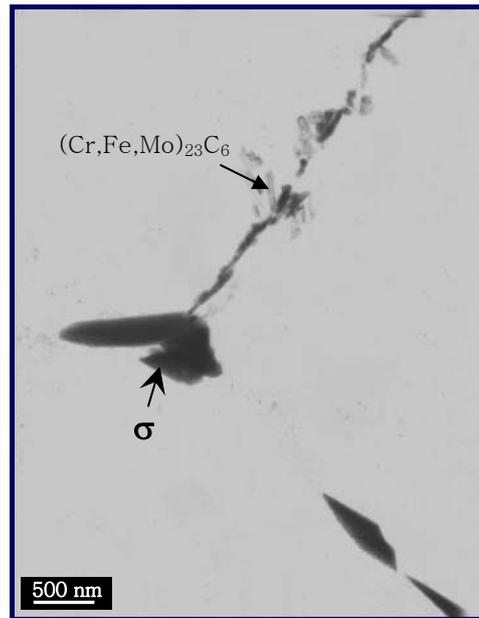


Figura 97. Precipitación de fase sigma y carburos $M_{23}C_6$ en los límites de grano del material B3 sensibilizado a $750^{\circ}C$ y 100h.

Los resultados obtenidos han permitido comprobar la correlación existente entre el grado de sensibilización y el grado de ataque sufrido por los materiales, así como también identificar los precipitados causantes de dicha degradación. Sin embargo, se hace necesario reagrupar ciertos conceptos, que junto con los resultados obtenidos permitan plantear una teoría que explique el mecanismo de sensibilización que presentan los materiales objetos de estudio.

Es sabido que una de las causas fundamentales de la sensibilización del acero a la corrosión intergranular es la precipitación de carburos de cromo en límite de grano que generan un empobrecimiento en Cr en la región adyacente al precipitado y que hace al material susceptible de sufrir ataque intercrystalino. Una de las soluciones es disminuir el contenido de carbono y/o añadir elementos estabilizantes como el Ti para que formen los correspondientes carburos, evitando así la formación de carburos de cromo.

Sin embargo, la presencia de otros elementos aleantes puede afectar negativa o positivamente este comportamiento de estabilización. Así, por

ejemplo, el nitrógeno puede retirar Ti de la solución formando nitruros o carbonitruros de titanio altamente estables, disminuyendo el papel estabilizante del Ti, y dando como resultado la precipitación de carburos ricos en cromo en límites de grano, como es el caso del acero AISI 321.

La Figura 98 muestra un detalle de la microestructura del material B4, con un contenido de carbono de 0.037%, titanio residual de 0.0505% y 0.0169% de nitrógeno en peso, una vez sometido al ensayo EPR. Se observa la presencia de nitruros y carbonitruros de Ti en el límite de grano. Adyacente al nitruro se detecta la precipitación de carburos $M_{23}C_6$ y el correspondiente ataque de la zona empobrecida en Cr. Dicha coprecipitación ratifica la teoría anteriormente planteada, es decir, que el N limita el papel estabilizante del Ti y favorece indirectamente la formación de carburos tipo $M_{23}C_6$. Por tanto, en aceros aleados con N y estabilizados con Ti, debe tenerse en consideración la formación de nitruros cuando se determine la cantidad de titanio requerido para combinar con el C.

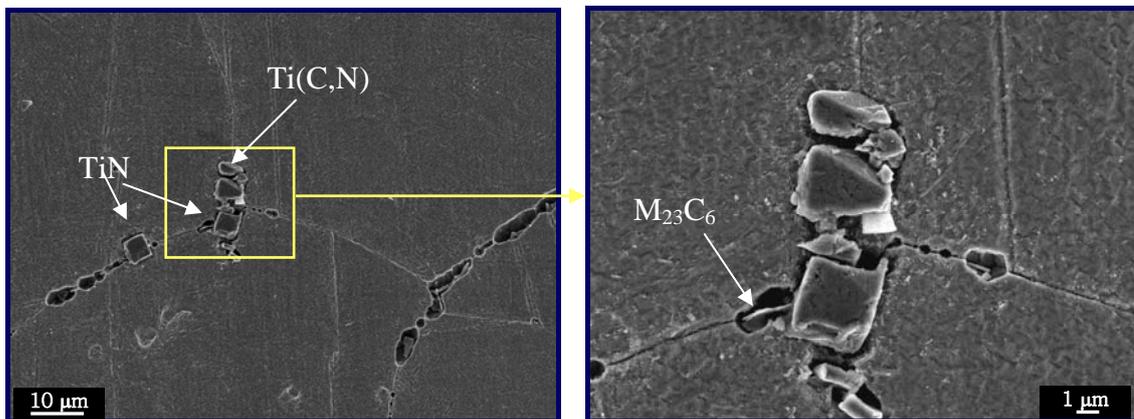


Figura 98. Micrografía del material B4, en la que se señala la coprecipitación de nitruros y carbonitruros de titanio y carburos $M_{23}C_6$, y el ataque producido en la zona empobrecida en Cr, tras ser sometido al ensayo DL-EPR.

Por otro lado se ha observado, mediante los ensayos DL-EPR, un mejor comportamiento de los aceros AISI 316Ti, con relación a los aceros AISI 321



(304+Ti). Cabe recordar, que la diferencia entre estos dos tipos de acero radica básicamente en el porcentaje de Mo, siendo mayor en el AISI 316Ti, con lo cual se justifica que el Mo tiene un efecto importante en la estabilización de los aceros.

El análisis microestructural por SEM y TEM de todos los aceros AISI 316Ti, mostraron la presencia de una gran cantidad de pequeños cristales de carburo de titanio con Mo en la matriz austenítica, mientras que en el acero AISI 321 no se encontraron, detectándose, en cambio, la precipitación de carbonitruros y nitruros de titanio. Esto induce a pensar, que el Mo aumenta la efectividad del Ti como elemento estabilizante al promover la formación de carburos de titanio y evitar la precipitación de carburos de cromo. De hecho sólo se detectó $M_{23}C_6$ en los aceros con el mayor contenido en C, en pequeñas cantidades en límite de grano.

Finalmente, se puede decir que la presencia de fases intermetálicas, con menor concentración en Cr, en el límite de grano en el AISI 316Ti, genera una zona más estrecha de sensibilización comparada con la ocasionada por los carburos $M_{23}C_6$ en el acero AISI 321, debido a que el contenido en Cr de los primeros se encuentra alrededor del 35%, mientras que el de los carburos de cromo supera el 75%, dando como resultado menor grado de sensibilización.

4.3.3 CONCLUSIONES PARCIALES

1. Los resultados obtenidos del ensayo DL-EPR, señalan que la menor sensibilización, tanto en los aceros AISI 316Ti, como en los AISI 321, se consigue mediante la reducción del contenido en C y un aumento en el porcentaje de titanio residual, al desplazar los diagramas TTS a tiempos más largos.
2. El titanio ejerce un efecto positivo en la resistencia a la corrosión intergranular, sin embargo la reducción del contenido en C, resulta ser más efectiva en lo que respecta a la sensibilización frente a este tipo de



ataque. La gran afinidad que tiene el Ti para formar TiN y Ti(C,N) altamente estables, limitan el papel estabilizante de este elemento al dejar gran parte de carbono libre, pudiendo favorecer, por tanto, la precipitación de carburos $(Cr,Fe)_{23}C_6$.

3. El acero AISI 316Ti presenta mayor resistencia a la corrosión intergranular que el acero AISI 321, indicando que el Mo ejerce un efecto positivo en la resistencia a este tipo de ataque.
4. La principal causa de sensibilización en los aceros AISI 316Ti esta asociada a la formación de fases intermetálicas σ y χ , mientras que en el acero AISI 321 lo es la precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$. En el caso del AISI 316 el Ti retira el carbono formando TiC con lo que se evita la formación de $(Cr,Fe)_{23}C_6$. En el AISI 321 al no tener Mo, se favorece la formación de TiN y Ti(C,N) con lo que no se evita la formación de $M_{23}C_6$. Las fases intermetálicas generan una zona más estrecha de sensibilización comparada con la ocasionada por los carburos $M_{23}C_6$, debido a que su contenido en Cr se encuentra alrededor del 35%, mientras que el de los carburos de cromo supera el 75%.
5. El Mo ejerce una sinergia positiva con el Ti en la formación de (Ti,Mo)C lo que contribuye a reducir el riesgo de sensibilización generada por la formación de carburos $(Cr,Fe)_{23}C_6$. Sin embargo, su presencia favorece la precipitación de fases intermetálicas.



5. Conclusiones

“El fin de los estudios debe ser la dirección de la mente para que emita juicios sólidos y verdaderos de todo lo que se presente.”

Descartes



5.1 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL CONTENIDO EN Mo Y Mn EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN GENERALIZADA Y POR PICADURA.

1. La adición de Mo y Mn, en los porcentajes estudiados no ejerce una influencia significativa en el comportamiento frente a la corrosión en ácido fosfórico al 50% a ebullición. Sin embargo, hay una ligera disminución de la velocidad de corrosión con las adiciones de Mo. El acero AISI 316 tiene en todos los casos mayor resistencia a la corrosión que el AISI 304.
2. Estos aceros ensayados en ácido sulfúrico al 30% a 25 y 50°C, muestran que la adición de Mo mejora de manera importante la resistencia a la corrosión de ambos aceros, mientras que el Mn no ejerce influencia significativa.
3. El efecto positivo del Mo en el comportamiento frente a la corrosión en ácido sulfúrico al 30%, puede deberse a dos mecanismos diferentes. Uno es el aumento de la estabilidad de la capa pasiva y el otro, estaría relacionado con la formación de un óxido protector de molibdeno (MoO_2). En el caso del Mn, no se ha observado ningún efecto significativo de este elemento sobre la estabilidad de la capa pasiva y tampoco se ha detectado la formación de compuestos similares a los del Mo, debido a la escasa tendencia que tiene el Mn (II) a formar compuestos insolubles en medio ácido.
4. El Mo aumenta la resistencia a la nucleación de picaduras y eleva la temperatura crítica de picadura, y aunque todos los aceros presentaron una baja capacidad de repasivación, ésta se ve ligeramente favorecida con la adición de Mo. El Mn por el contrario disminuye la temperatura crítica de picadura y favorece su nucleación, su efecto puede estar asociado a la presencia de inclusiones del tipo MnS, dado que el contenido de azufre en todos los materiales supera su límite de



solubilidad en el acero. El efecto positivo del Mo se asocia a la mejora de la estabilidad de la película pasiva y a la formación de molibdatos que impiden la penetración de iones agresivos como el Cl^- , además dentro de la picadura se pueden formar complejos que reducen la acidez o provocan la repasivación de la misma por la formación de compuestos estables.

5.2 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL CONTENIDO EN Mn EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADURA.

1. Un aumento en el contenido de Mn favorece el ataque localizado por picadura y disminuye la temperatura crítica de picadura de los aceros estudiados lo que pone de manifiesto el efecto negativo de este elemento de aleación en la resistencia al inicio de la corrosión por picaduras. Este comportamiento no está asociado a la formación aislada de inclusiones del tipo MnS.

5.3 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL CONTENIDO EN Ti EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR

1. La adición de titanio a estos aceros mejora la resistencia a la corrosión intergranular, sin embargo, es la reducción del contenido en carbono el efecto más importante en la sensibilización frente a este tipo de ataque.
2. La principal causa de sensibilización en los aceros AISI 316Ti está asociada a la formación de fases intermetálicas σ y χ , mientras que en el acero AISI 321 es la precipitación de carburos del tipo $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$.
3. El acero AISI 316Ti presenta mayor resistencia a la corrosión intergranular que el acero AISI 321, lo que indica que el Mo ejerce un efecto importante en la resistencia a este tipo de ataque. Por un lado,



favorece la formación de (Ti,Mo)C retirando carbono, lo que contribuye a reducir el riesgo de sensibilización por formación de carburos $M_{23}C_6$, y por otro, favorece la precipitación de fases intermetálicas que, aunque afectan la resistencia a la corrosión intergranular, provocan menor sensibilización al retirar menos Cr, debido a que su contenido en este elemento se encuentra alrededor del 35%, mientras que el de los carburos de cromo supera el 75%.

4. La gran afinidad que tiene el Ti para formar TiN y Ti(C,N), limitan el papel estabilizante de este elemento al dejar gran parte de carbono libre, pudiendo favorecer, por tanto, la precipitación de carburos $(Cr,Fe)_{23}C_6$, en el AISI 321, mientras que en el AISI 316Ti estos carburos son de (Ti,Mo)C.
5. Sería conveniente optimizar las concentraciones de Ti, C y N con el objetivo de evitar la formación masiva de nitruros y así aumentar el rendimiento metálico del Ti, formulando una posible ecuación que tenga en cuenta aisladamente la cantidad de cada elemento, en vez de la convencional $\%Ti = 5(\%C + \%N)$.



6. Bibliografía

“Los libros antiguos son los libros de la
juventud del mundo, y los nuevos son el
fruto de su tiempo.”

Oliver Wendel Holmes



- [1] P.J. Cunat. Manual de aceros inoxidable. Serie materiales y sus aplicaciones. Vol 1, primera edición, Euroinox. Luxemburgo, (2002).
- [2] G. Di Caprio. Los aceros inoxidable. Segunda edición, Grupinox (1999).
- [3] M.T. Cuesta. Manual 1. Acero inoxidable. Clasificación y características. Centro Nacional para el Desarrollo del Acero Inoxidable, CEDINOX, (2002).
- [4] B.J. Moniz. Stainless steels en: Metallurgy 2nd edition. American Technical publishers, Inc. USA (1994) 253.
- [5] D.L. Piron. The Electrochemistry of Corrosion. NACE International, Houston, (1994) 183.
- [6] W.D. Newell, M. Fleischman. U.S. Patent 2, 118, 683 (1938).
- [7] R.H. Thielemann. Am. Soc. Test. Mat. Proc. **40** (1940) 788.
- [8] H.C. Campbell, R.D. Thomas. Welding Journal, **25**, Research Suppl. (1946) 760.
- [9] O.H. Henry, G.E. Claussen, G.E. Linnest. Welding Metallurgy, 2nd Edition, American Welding Society, New York (1949)
- [10] W.D. Binder, C.M. Brown, R. Franks. Trans. Am. Soc. Met. **41** (1949) 1301.
- [11] A.L. Schaeffler. Met. Prog. **56** (1949) 680.
- [12] W.T. DeLong, G.A Ostrom, E.R. Szumachowski. Welding Journal Suppl. (1956), 521.
- [13] L. Pryce, K.W. Andrews. J. Iron Steel Inst., London, **195** (1960) 145.



- [14] Ferree, Jr., J.A. “ Free Machining Austenitic Stainless Steel” . U.S. Patent 3, 460, 939. (1969).
- [15] P. Guiraldenq. Revue de Métallurgie. Memoires Scientifiques, **64** (11) (1967) 907.
- [16] J. Botella, C. Del Campo, R. Sánchez, T. Fernández. En: Avances en Ciencia y Tecnología del acero. I Jornadas Metalúrgicas de INOX-RED, Ed. J.A. Ordiozola, J. Botella. Instituto Andaluz de Tecnología. Sevilla, España (2001) 135.
- [17] S. Mischler, A. Vogel, H.J. Mathieu, D. Landolt. Corros.Sci. **32** (9) (1991) 925.
- [18] M.G. Fontana. Corrosion, **3** (11) (1947) 567.
- [19] E.M. Mahla, N.A. Nielsen. Trans. Electrochem. Soc. **93** (1) (1948).
- [20] I. Olefjord y B-O Elfström. 6th European Congress on Metallic Corrosión, London (1977) 21.
- [21] I.Olefjord y B-O Elfström. Corrosion **38** (1) (1982) 44.
- [22] V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus. J. Electrochem. Soc. **143** (4) (1996) 1182.
- [23] W.R. Cieslak, D.J. Duquette. Corrosion **40** (10) (1984) 545.
- [24] M. Carboneras. Evaluación de la influencia de la adición de cobre y estaño en la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España, (2004).
- [25] N. Sato. J. Electrochem. Soc. **129** (2) (1982) 255.
- [26] G. Bianchi, A. Cerquetti, F. Mazza, S. Torchio. Corros. Sci. **10** (1) (1970) 19.



- [27] G. Bianchi, A. Cerquetti, F. Mazza, S. Torchio. *Corros. Sci.* **12** (6) (1972) 495.
- [28] A. ROSALES. El V y el Mo en la pasivación y resistencia a la corrosión por picadura de Aceros tipo AISI 316. Tesis Magíster, Universidad Simón Bolívar. Venezuela (1999).
- [29] C. R. Clayton, I. Olefjord. En: “ Corrosion Mechanisms in Theory and Practice” . Edited by P. Marcus, J. Oudan and M. Dekker, Inc. New York, (1995) 175.
- [30] C. R. Clayton, Y. C. Lu. *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 2465.
- [31] A. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, Y. C Lu., *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 2459.
- [32] N. Sato. *Corrosion* **45** (5) (1989) 354.
- [33] N. Sato. *Corros. Sci.* **27** (5) (1987) 421.
- [34] N. Sato. *Electrochim. Acta.* **41** (9) (1996) 1525.
- [35] P. Cofré. Fastpack Piping Products, Boletín Técnico, Marzo (2000).
- [36] Avesta Sheffield. Avesta 904L. UNS NO8904.
- [37] E. Otero Huerta. *Corrosión y degradación de materiales*. Ed. Síntesis, (1997).
- [38] U. Kivisäk, A. Delblanc. Proc. of 15th International Corrosion Congress, Granada, (2002).
- [39] G. Salvago, L. Magagnin, M. Bestetti. *Electrochim. Acta* **47** (2002) 1787.
- [40] E. Alfonsson. Corrosion of Stainless Steels. En: *Corrosion Handbook for Stainless Steel*. Avesta Sheffield. AB Sandvik Steel, Sandviken, (1994) 9.



- [41] R.M. Davison, T. Debold, M.J. Johnson. Corrosion of Stainless Steels. En Metals Handbook. ASM, Ninth edition, Vol. 13. (1990)547.
- [42] E. V. Filimonov, A. Shcherbakov. Protection of Metals, **36** (3) (2000) 296.
- [43] E. V. Filimonov, A. Shcherbakov. Protection of Metals, **38** (1) (2002) 95.
- [44] D. C. Agarwal. Stainless Steel World, (2002) 58.
- [45] M. B. Rockel. Werkst. Korros. **35** (1984) 537.
- [46] S. El Hajjaji, L. Aries, J. P. Audouard, F. Dabosi. Corros. Sci. **37** (6) (1995) 927.
- [47] C.M. Schillmoller. Selection and performance of stainless steels and other nickel-bearing alloys in sulphuric acid. Nickel Development Institute, (1990).
- [48] P. Cofré. Fastpack Piping Products, Boletín Técnico, Enero (2000).
- [49] Metals Handbook. ASM, Ninth edition, Vol. 13, 1994.
- [50] L. Soria y E. J. Herrera, Rev. Metal. Madrid **27** (6) (1991) 371.
- [51] A. Pardo, E. Otero, M. C. Merino, M. D. López, M. V. Utrilla. Rev. Metal. Madrid **37** (2001) 499.
- [52] G. Frankel. J. Electrochem. Soc. **145** (6) (1998) 2186.
- [53] R. Qvarfort. Corros.Sci. **40** (2-3) (1998) 215.
- [54] A. J. Sedriks. Int. Met. Rev., **28** (5), (1983) 295.
- [55] S. E. Lott, R. C. Alkire. J. Electrochem. Soc. **136**, (1989) 1573.
- [56] J. Stewart, D.E. Williams. Corros. Sci. **33** (3) (1992) 457.



- [57] H.H. Strehblow. *Werkstoffe und Korrosion* **27** (1976) 792.
- [58] G.S. Frankel. *J. Electrochem. Soc.* **145** (6) (1998) 2186.
- [59] T.P. Hoar, D.C. Mears, G.P. Rothwell. *Corros. Sci.* **5** (4) (1965) 279.
- [60] H.H. Strehblow. *Proc. International Congress on Metallic Corrosion. National Research Council Canadá*, (1984) 133.
- [61] C.Y. Chao, L.F. Lin y D.D. Macdonald. *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 1187.
- [62] K.J. Vetter, H.H. Strehblow. *Berichte der Bunsen- Gesellschaft für Physikalische Chemie* **74** (1970) 1024.
- [63] C.-O.A. Olsson, D. Landolt. *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1093.
- [64] D. E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann. *J. Electrochem. Soc.* **132** (8) (1985) 1796.
- [65] G. S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, H. Böhni. *Corrosion*, **43** (1987) 429.
- [66] H. S. Isaacs. *Corros. Sci.* **29** (2-3) (1989) 313.
- [67] P. C. Pistorius, G. T. Burstein. *Corros. Sci.* **33** (12)(1992) 1885.
- [68] E.A. Lizlovs, A.P. Bond. *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 719.
- [69] A. Zaragoza. 2nd NACE Latin American Region Corrosion Congress, (1996), LA 96017.
- [70] W. J. Tobler. Influence of molybdenum species on pitting corrosion of stainless steels. Tesis doctoral. Swiss Federal Institute of Technology Zurich, (2004).



- [71] K. Lorenz, G. Medawar. Thyssen Forschung, **1** (3) (1969) 93.
- [72] G. Herbsleb. Werkst. Korros. **33** (1982) 334.
- [73] K. Sugimoto, Y. Sawada. Corros. Sci. **17** (5) (1977) 425.
- [74] R. Merello, F. J. Botana, J. Botella, M. V. Matres, M. Marcos. Corros. Sci. **45** (5) (2003) 909.
- [75] A. U. Malik, S. Al-Fouzan. Desalination, **97** (1994) 199.
- [76] A. M. Al-Ghamdi, Y-H. Nusair, F. H. Cocks. Proc. 7th Middle East Corrosion Conference, Bahrain, 1996, 475-486.
- [77] R. J. Brigham, E. W. Tozer. Corrosion, **29** (1973) 33.
- [78] R. J. Brigham, E. W. Tozer. Corrosion, **30** (1974) 161.
- [79] G. Wrangler, Corros. Sci. **14** (1974) 331.
- [80] Z. Szklarska-Smialowska. Pitting Corrosion of Metals. National Association of Corrosion Engineers, Houston, (1986) 147.
- [81] M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M Rychcik, A. Szummer, Corros. Sci. (**9**) (1969) 123.
- [82] M.B. Ives, S.C.Srivastava, en Advances in Localized Corrosion: Proceedings of The Second International Conference On localized Corrosion. Houston , TX, (1987).
- [83] A.M. Riley, D.B. Wells, and D.E. Williams, Corros. Sci. **32** (1991) 1307.
- [84] M. Matula, L. Hyspecka, M. Svoboda, V. Vodarek, C. Dagbert, J. Galland, Z. Stonawska, L. Tuma. Materials Characterization **46** (2-3) (2001) 203.



- [85] M. Schwind, J. Källqvist, J. O-Nilsson, J.Ágren and H.O. Adrén. *Acta Materialia* **48** (2000) 2473.
- [86] P. Marshall. En: *Austenitic Stainless Steel. Microstructure and Mechanical*. Elsevier Applied Science publishers Ltd. (1984) 32.
- [87] C.L.Briant, C.S. O' Toole, E.L.Hall. *Corrosion* **42** (1986) 15.
- [88] D. N. Wasnik, V. Kain, I. Samajdar, B. Verlinden and P. K. De. *Acta Materialia* **50** (18) (2002) 4587.
- [89] D.N Wasnik, G.K. Dey, V Kain, I. Samajdar. *Scripta Materialia* **49** (2003) 135.
- [90] T. Sourmail, C.H. Too, and H.K.D.H. Bladeshia. *ISIJ International*, **43** (11) (2003).
- [91] R. Jargelius, S. Hertzman, E. Symniotis, H. Hannien, P. Aaltonen. *Corrosion* **47** (6) (1991) 429.
- [92] N. Parvathavarthini, R.K Dayal. *Journal of Nuclear Materials*, **305** (2002) 209.
- [93] E. Otero, A pardo, E Sáenz, M.V. Utrilla y F.J. Rodríguez. *Rev. Metal. Madrid*, **32** (2) (1996) 75.
- [94] E.C. Bain, R.H. Aborn, J.J.B. Rutherford. *Transaction American Society. Steel Treating*, **21** (1933) 481.
- [95] J.R. Davis. *ASM Speciality Handbook, Stainless Steel*. ASM International (1994).
- [96] R.W. Honeycombe. *Austenitic stainless steels*. En: *Steels microstructure and properties* (1981) 211.
- [97] C.M. Younes, P. McIntire. *Proceedings of Eurocorr' 94 UK*. **2** (1994) 82.



- [98] H.K.D.H. Bladeshia. Materials Science Forum, Vols.426-432 (2003) 35.
- [99] C. Merino, A.Pardo. En: Avances en Ciencia y Tecnología del acero. I Jornadas Metalúrgicas de INOX-RED. Ed. J.A. Ordiozola, J. Botella. Instituto Andaluz de Tecnología. Sevilla, España (2001) 75.
- [100] D. Tirado. Estudio de la corrosión intergranular de una nueva familia de aceros inoxidables austeníticos de bajo contenido en níquel y con molibdeno. Tesina de licenciatura. Universidad Complutense de Madrid. España, (1999).
- [101] E. Folkhard. Welding metallurgy of stainless steels, Sringer, Viena, (1988).
- [102] Maehara, Y. Ohmori, J. Murayama, N. Fujino and T. Kunitake. Met. Sci. **17** (11) (1983) 541.
- [103] S. Kasajara, K. Nakata, H. Takahashi. Journal of Nuclear Materials. **239** (1996) 194.
- [104] J. Barcik, B. Brzycka. Met. Sci. **17** (5) (1983) 256.
- [105] D-Y. Lin, T.C. Chang. Mat. Sci. Eng. A, **369** (1-2) (2003) 396.
- [106] J. Tverberg. Use of stainless steels and nickel alloys in the fluid control industry. Part II. Corrosion mechanisms. Flow Control. Entegris U.S.A. (2000).
- [107] T. Sourmail. Mat. Sci. Tech. **17** (2001) 1.
- [108] R. Steigerwald. Metallurgically influenced corrosion, en: Metals Handbook. ASM International, Materials Park, OH, Corrosion **13** (1994)125.
- [109] M Fujiwasa, S. Ishikawa, Y kato, S. Sato y T Ujiro. J. Iron steel Inst. Jnp **83** (1)(1997) 66.



- [110] Jong-Won Kwon, Sang. Kon Ahn, Hee-san Kim, Yong-Deuk Lee. Proceedings of 4th European Stainless Steel. Science and Market Congress, Paris (France) 2002.
- [111] Y. Minami, H.Kimura, Y. Ihara. *Mat. Sci. Tech.* **2** (1986) 795.
- [112] J. Barcik. *Mat. Sci. Tech.* **4** (1988) 5.
- [113] S. Bruemmer. *Corrosion* **42** (1986) 27.
- [114] G.F. Vander Voort. Wrought stainless steels, en: *Metals Handbook, Metallography and Microstructures*, ASM International, Materials Park, OH. **13** (1994) 280-290
- [115] T. Thorvaldsson, J.O. Nilsson, P. Liu. *Micron and Microscópica Acta* **22** (1/2) (1991) 185.
- [116] B. Weiss and R. Stickler. *Met. Trans.* **3** (1972) 851.
- [117] O. Radovici, E. Roman. *Rev. Chim.* **21** (9) (1970) 564.
- [118] A. Lofberg. Chemical industries produce a new stainless steel. *Kim. Sanayi.* **15** (1997) 60, 37.
- [119] E.A. Lizlovs, A.P. Bond. *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 719.
- [120] J.R. Cahoon, R. Bandy, *Corrosion* **38** (1982) 299.
- [121] C.R. Clayton, Y.C. Lu, *Corros. Sci.* **29** (7) (1989) 881.
- [122] J. Baszkiewicz, M. Kaminski, A. Podgorski, J. Jagielski, G. Gawlik, *Corros. Sci.* **33** (5) (1992) 815.
- [123] J. Sedriks. *Corrosion of Stainless Steels, Second Edition*, John Wiley & Sons, New York, (1996) 112.



- [124] R. D. Kane. *Advanced Materials & Process* **7** (1993) 16.
- [125] G.O. Ilevbare, G.T Burstein. *Corros.Sci.* **43** (3) (2001) 485.
- [126] C. Lemaitre, A. A. Moneim, R. Djoudjou, B. Baroux, G. Beranger. *Corros. Sci.* **34** (11) (1993) 1913.
- [127] J. M. Bastidas, C. L. Torres, E. Cano, J. L. Polo. *Corros. Sci.* **44** (3) (2002) 625.
- [128] L. Wegrelius, I. Olefjord, *Mat. Sci. Forum*, **347** (1995) 185.
- [129] H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh, H. Okada. *Corrosion* **34** (1978) 53.
- [130] R. C. Newman. *Corros. Sci.* **25** (5) (1985) 331.
- [131] C. Duret-Thual, C. Chabrol, R. Devaux, A. M. De Becdelièvre. *Proc. Conf. Critical Factors in Localized Corrosion, Phoenix, Arizona, USA, (1992)* 340-351.
- [132] K. Sugimoto, K. Sawada. *Corrosion* **32** (9) (1976) 425.
- [133] K. Hashimoto, K. Asami y K. Teramoto. *Corros. Sci.* **19** (3) (1979).
- [134] K. Ososawa, N. Okato. En: *Passivity and its breakdown on iron base alloys. NACE, Houston, USA (1976)* Eds. R.W. Stahele, H.Okada.
- [135] G.C. Palit, V. Kain, H.S. Gadiyar. *Corrosion* **49** (1993) 977.
- [136] K Ososawa, N. Okato, Y. Fukase, K.Yokota, *Boshoku-Gijyutsu. Corr. Eng.* **24** (1975) 1.
- [137] H. Baba, T. Kodama, T. Kadata. *Corros. Sci.* **44** (2002) 2393.
- [138] Y. C. Lu, M.B. Ives, C.R. Clayton. *Corros. Sci.* **35** (1-4) (1993) 89.
- [139] D.D. MacDonald, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 3434.



- [140] A. Schneider, D. Kuron., S. Hoffman, R. Kirchheim. *Corros. Sci.* **31** (1990) 191.
- [141] L. Wegrelius, F. Falkenberg, I .Olefjord. *J. Electrochem. Soc.* **146** (4) (1999) 1397.
- [142] B. Brox, I. Olefjord, En: M Froment(Ed), *Passivity of metals and semiconductors*, Elsevier, N.Y (1983) 561.
- [143] C.G. Barnes, A.W. Aldag, R.C. Jerner, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 684.
- [144] J.R. Cahoon, R. Bandy, *Corrosion* **38** (1982) 299.
- [145] Yaniv, A.E., J.B. Lumsden, y R.W. Staehle. *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 490.
- [146] G.J. Barnes, A.W. Aldag, R.C. Jerner. *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 684.
- [147] J.R.Galvele., J.B. Lumsden, R.W. Staehle. *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1204.
- [148] J.B. Lumsden. En *Passivity of metals: Proc. of the fourth International Symposium on passivity*. R.P. Frankenthal y J.Kruger, 730 *Proceedings of the Electrochemical society*, Princenton, NJ, (1977).
- [149] C. Quiu. *Metall. Trans. A* **24A** (1993) 629.
- [150] C. Quiu. *Metall. Trans. A* **24A** (1993)2393.
- [151] C.L. Briant. *Surface and interface analysis.* **13** (4) (1998) 209.
- [152] J.S. Stanko, D. Wellbeloved, *Manganese in corrosion resistant steels*. Samancor (1991).



- [153] R.J. Brigham, E.W. Toser. *Corrosion*, **32** (7) (1976) 274.
- [154] B. Vicentini, G. Rondelli, A. Cigada. *Materials and Corrosion* **64** (1995) 628.
- [155] G. Wranglén. Sulfides inclusions in steel: ASM N6, *Materials/metalworking Technology Series*. (1975) 380.
- [156] G.S. Eklund. *J. Electrochem. Soc.* **121** (1979) 457.
- [157] J.O.Park, T.Suter. H. Böhni. *Corrosion* **59** (1) (2003) 59–67.
- [158] J.O.Park, S. Matsch. H. Böhni. *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) B34–B39.
- [159] M.A. Baker, J.E. Castle. *Corr. Sci.* **34** (4) (1993) 667–682.
- [160] R.Djoudjou, C.Lemaitre, G. Beranger . *Corrosion reviews*, **11** (3–4) (1993).
- [161] V. Matres, J. Botella. En: *Avances en Ciencia y Tecnología del Acero Inoxidable. I Jornadas Metalúrgicas de INOX-RED*, Ed. J.A. Ordiozola, J. Botella. Instituto Andaluz de Tecnología. Sevilla, España (2001) 119.
- [162] K.J. Irvine, D.T. Llewellyn, F.B. Pickering. *J. Iron Steel Inst.* **192** (1959) 227.
- [163] F.C. Hull. *Welding Research Suppl.* (1973).193.
- [164] J. Botella, P. Hierro, C. Merino. *Rev. Metal. Madrid*, **33** (4) (1997).
- [165] E.A Schoefer. *Met. Progr., Databook* (1977) 51.
- [166] C. Del Campo, J. Botella, R. Gamboa. En: *Avances en Ciencia y Tecnología del Acero Inoxidable. I Jornadas Metalúrgicas de INOX-RED*,



- Ed. J.A. Ordiozola, J. Botella. Instituto Andaluz de Tecnología. Sevilla, España (2001) 107.
- [167] C.K. Mah. Alloying Titanium in Stainless Steels. Universidad de Saskatchewan, Canadá (2003).
- [168] I. Annergren, D. Thierry, F. Zou. *J. Electrochem. Soc.* **144** (4) (1997)1208.
- [169] C.J. Novak. En: Handbook of Stainless Steels, ed. by D. Peckner and I.M. Bernstein, 4.1-4.77, New York, Mc Graw Hill. (1978).
- [170] S.R. Keown, F.B Pickering, Proc. Conf. on Creep Strength in Steels and High Temp. Alloys, Sheffield, London, Metals Society. (1972) 134.
- [171] M. Deighton. *J. Iron Steel Inst.* (1967) 205.
- [172] F.B. Pickering. *Int. Met. Reviews* **21** (1970) 227.
- [173] H. Weigand, M. Doruk. *Arch. Eisenhuettenwes.* **33** (8) (1962) 559.
- [174] A.S. Grot, J.E. Spruiell. *Metal. Trans. A*, **6A** (1975) 2023.
- [175] M. Kikuchi, M Sakabibara, Y. Ootoguro. M. Mimura, T Kakahashi, T Fugita. Proceedings Int. Conf. on Creep. Tokio (Japón), (1986) 215.
- [176] T.M. Williams, D. R. Harries. Proceedings of meeting on creep strength in steel and high temperature alloys, Sheffield, (1972).
- [177] J.W. Simmons. *Mat. Sci. Eng. A* **207** (1996) 159.
- [178] T. A. Mozhi, H. S. Betrabet, V. Jagannathan, B. E. Wilde and W. A. T. Clark. *Scripta Metallurgica* **20** (5)(1986) 723.
- [179] Hänninen, H. Romu, J. Ilola, R. Tervo, J. Laitinen *Journal of Materials Processing Tehnology* **117** (2001) 424.



- [180] H.S. Betrabet, K Nishimoto, Be. Wilde, W.A.T Clark. Corrosion **43** (2)(1987) 77.
- [181] V.G. Gavrilhuk and H, Berns. High Nitrogen Steels, , Berlin, Springer-Verlag (1999).
- [182] R.S. Dutta, P.K. De, H.S. Gadiyar. Corros. Sci. **34** (1) (1993) 51.
- [183] Y. Jun Oh, J. H. Hong. Journal of nuclear materials **278** (2000) 242.
- [184] H. Thier, A. Baumel. Arch. Eisenhuettenwes. **40** (4) (1969) 333.
- [185] M. Kikuchi, S Wakita, and R. Tanaka: Trans. Iron Steel inst. Jpn. **13** (3) (1973) 226.
- [186] R.F.A. Jargelius-Petterson. Z. Metallkd. **189** (3) (1998) 177.
- [187] S. Heino. Metall. Mat. Trans. A **31A**, (2000) 1893.
- [188] ASTM G 1-90. Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- [189] ASTM G 31-72. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.
- [190] ASTM G 5-94. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [191] ASTM G 102-89. Standard Practice for Calculation Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- [192] J. E. B. Randles. Dis. Faraday Soc. **1** (1947) 11.
- [193] M. Kaneko, H. S. Isaacs. Corros. Sci. **44** (2002) 1825.
- [194] C. Fosca, C. Merino, E. Otero. Rev. Metal. Madrid, **32** (3) (1996) 151.



- [195] V. M. Salinas-Bravo, R. C. Newman. *Corros. Sci.* **36** (1) (1994) 67.
- [196] D. Buxton. *The Technical Journal for Industrial Members of TWI*, **38** (1) (1997) 11.
- [197] ASTM G 48-97. Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by the Use of Ferric Chloride Solution.
- [198] ASTM A262-93. Standard Practice for Detecting to intergranular attack in austenitic Stainless steels.
- [199] J.A. González. Métodos electroquímicos de estudio de la corrosión. En: *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. C.S.I.C. (1984) 625.
- [200] ASTM G-108 Standard method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless steels.
- [201] Iacoviello, F. Casari, S. Gialanella. *Corros. Sci.* **47** (4) (2005) 909.
- [202] Okada, K. Nakata, S. Kasahara. *Journal of Nuclear Materials* **265** (3,1) (1999) 232.
- [203] N. López, M. Cid, M. Puiggali, I. Azkarate. *A Pelayo. Mat. Sci. Eng. A* **229** (1-2) (1997)123.
- [204] L.M. Ramírez, E. Almanza, L.E. Murr. *Materials Characterization*, **53** (1) (2004) 79.
- [205] P. Záhumenský, S. Tuleja, J. Országová, J. Janovec and V. Siládiová *Corrosion Science*, Volume 41, Issue 7, 1 July 1999, Pages 1305-1322.
- [206] V. Cíhal. La corrosion intergranulaire des aciers inoxydable. C.A.F.L. Firminy, Rapport 953, November (1969), published in *Corrosion et Anticorrosion*.



- [207] V. Cíhal, A. Desestret, M. Froment, G.H. Wagner, Propriétés électrochimiques et caractéristiques de dissolution anodique des carbures de titane, de niobium et de chrome, Centre de Recherches de Firminy, C.A.F.L., Rapport 954 (1969).
- [208] V. Cíhal, A. Desestret, M. Froment, G.H. Wagner, Étude de nouveaux tests potentiocinétiques de corrosion intergranulaire des aciers inoxydables, Étude CETIM — Centre de Recherches de Firminy, C.A.F.L., Rapport 958 (1969).
- [209] V.Cíhal, Intergranular corrosion of steel and alloys. Elsevier Science Publishers B.V. (1984)315.
- [210] W.L. Clarke, V.M. Romero, J.C. Danko, Corrosion 77 (1977), Reprint no. 180, NACE, Houston.
- [211] J.C. Charbonier, Rapport IRSID COS. (1974) 74/58.
- [212] P. Novák, R. Stefec and F. Franz Corrosion **31** (1975) 344.
- [213] F. Umemura, T. Kawamoto. Boshoku Gijutsu (Corros. Eng. Jpn.) **28** (1979) 24.
- [214] F. Umemura, M. Akashi, T. Kawamoto. Boshoku Gijutsu (Corros. Eng. Jpn.) **29** (1980)163.
- [215] A. Borello and A. Mignone. Br. Corros. J. **17** (1982) 176.
- [216] A.P. Majidi, M.A. Streicher. Corrosion **40** (11) (1984) 584.
- [217] T.F. Wu, T.P. Cheng, W.T. Tsai. Journal of Nuclear Materials **295** (2-3) (2001) 233.
- [218] T.F. Wu, T.P. Cheng, W.T. Tsai. Materials Chemistry and Physics **70** (2) (2001)208.



- [219] Norma japonesa JIS G0580-1986.
- [220] M. Rühle, Transmisión Electrón Microscopy. En: Metals Handbook, Metallography and Microstructures, ASM International, Materials Park, OH. **9** (1994) 104.
- [221] K. Asami, M. Naka, K. Hashimoto, T. Masumoto. J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 2130.
- [222] J.N. Waklyn. Corros. Sci. **21** (3) (1981) 211.
- [223] Wu Yang, Rui-Cheng Ni and Hui-Zhong Hua and Antoine Pourbaix. Corros Sci. **24** (8) (1984) 691.
- [224] A.A. Podzeva, E.I. Antonovska, A.M. Sukhotin. Corros. Sci. **6** (1966) 149.
- [225] M.M. Goldberc. Private communication (1978).
- [226] M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, G. Sundholm. Electrochim. Acta **46** (9) (2001) 1339.
- [227] R.F.A Jargelius-Peterson, B.G.Pound. J. Eelectrochem. Soc. **145** (5) (1998) 1462.
- [228] Annergren, M. keddam, H. Takenouti, D. Thierry, Electrochim. Acta. **42** (10) (1997) 1595.
- [229] M. Keddama, O.R.Mattos, H. Takenouti. Electrochim. Acta **31** (9) (1986) 1147.
- [230] M. Keddama, O.R.Mattos, H. Takenouti. Electrochim. Acta **31** (9) (1986) 1159.
- [231] R. D. Armstrong, M. Henderson. J. Electroanal. Chem. **40** (1972) 121.
- [232] I. Epelboin, M. Ksouri, R. Wiart. J. Electrochem. Soc. **122** (1975) 1206.



- [233] M. Itagaki, T. Suzuki, K. Watanabe. *Corros. Sci.* **40** (8) (1998) 1255.
- [234] A. Jiménez, J.A. García, J.C. Galván. En: *Ciencia e ingeniería de la superficie de materiales metálicos*. CSIC. Eds. A. J. Vázquez, J.J. De Damborenea. Madrid (2000) 425.
- [235] J.H.W. De Wit, H.J.W Lenderink. *Electrochim. Acta.* **41** (7-8) (1995) 1111.
- [236] F. Viejo. Comportamiento de materiales compuestos A3xx.x/SiCp frente a la corrosión y oxidación. Influencia de la proporción de refuerzo y de la composición de la matriz. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España, (2004).
- [237] M. Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions*. CEBELCOR, NACE, Houston. 1974.
- [238] A. Pardo, M.C. Merino, M. Carboneras, F. Viejo, R. Arrabal, J.A. Muñoz. *Corros. Sci.* In press Available online 20 July 2005.
- [239] W.J. Tobler, S. Virtanen. *Corros. Sci.* In Press, Available online 9 September (2005).
- [240] E.L. Hall, C.L. Briant. *Metall. Trans. A.* **15** (1984) 793.
- [241] C.L. Briant, R.A. Mulford, E.L. Hall, *Corrosion* **38** (9) (1982) 465.
- [242] V. Cíhal. Intergranular corrosion of Cr-Ni Stainless Steel, presented at Unieux Conference, may 5 (1969)
- [243] R.F. Fullman. *Proced. Sem. En: Countermeasures for Pipe Cracking in BWR's*, Palo Alto, Calif. 1980, Electric Power Research Institute, pap. 6.
- [244] V. Cíhal. *Econ. Evaluation of Stainless Steels for their resistance to intergranular Corros. Prog. Understand. and Prev. Corros.* Vol 2. 10th Eur.



- Corros. Congr. Barcelona. July. 1993 (Mechanical Engineering Publications. London. 1993) 1537.
- [245] A.B. Korostelev, V.Ya. Abramos, V.N. Belous. Journal of nuclear Materials **233** (1996) 1361.
- [246] H. Sahlaoui, K. Makhlof, H. Sidhom and J. Philibert. Mat. Sci. Eng. A, **372** (1-2) (2004) 98.
- [247] L.K. Singhal, J.W. Martin. J. Iron Steel Inst. **207** (1969) 1328.
- [248] E.O. Hall, S.H. Algie. Met. Rev **11** (1966) 61.
- [249] M.E. Nilson, C.H. Samans, F.J. Shortsleeve. Trans. ASM **44**(1952)601.
- [250] Y. Song, T.N. Baker, N.A. McPherson. Mat. Sci. Eng. A. **212** (1996) 228.
- [251] T. H. Chen, K. L. Weng and J. R. Yang Mat. Sci. Eng. A, **338** (1-2) (2002) 259.
- [252] J.E. Spruiell, J.A. Scott, C.S. Ary, R.L. Hardin. Metall. Trans. A. **4** (1973) 1533.
- [253] S. Heino, E.M. Knutson-Wedel, B. Karlsson. Proc. High Nitrogen Steels' 98. H. Hänninen, S. Hertzman, J. Romuets. Espoo/Stokolm (1998). Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, (1998) 511.
- [254] T. Lee, S. Kim, Y. Jung. Metall. Mat. Trans. A **31A** (2000) 1713.
- [255] A. Gustavson. Mat. Sci. Eng. A. **287** (2000) 52.
- [256] V. Kuzucu, M. Aksoy, M.H. Korkut. J. Mat. Process. Tech. **82** (1998) 165.