



ABRIR 4.1 ESTUDIO COMPARATIVO... (inicio)

4.1.4. Estudio del comportamiento de las aleaciones objeto de estudio en los medios de ensayo y su relación con las características microestructurales. Comparación entre los resultados obtenidos en el ensayo Huey y el Strauss modificado.

En primer lugar es importante destacar que los diagramas obtenidos para los ensayos Strauss modificado y Huey son diferentes, en cuanto a su distribución dentro de las coordenadas temperatura- tiempo de tratamiento. Por lo que en esta parte del estudio comparativo de los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y Bajo en Níquel se tratará de justificar, mediante el estudio microestructural, el distinto comportamiento de los materiales en los medios de ensayo.

La discusión de resultados se realizará desde el punto de vista de la presencia o no de zonas empobrecidas en Cr, asociadas a la precipitación de carburos, carbonitruros o nitruros que al precipitar en límite de grano consumen cantidades importantes de Cr, lo que genera zonas empobrecidas en este metal. En el caso del acero AISI 304, debido a los muy bajos contenidos en N, no es previsible la precipitación de nitruros y carbonitruros, mientras que en el acero Bajo en Níquel existe la posibilidad de que se produzca la precipitación de los tres compuestos mencionados.

a) Acero de referencia AISI 304.

Las curvas Temperatura-Tiempo-Sensibilización, obtenidas mediante los ensayos Huey y Strauss modificado, son diferentes, presentando el ensayo Huey una zona mayor de sensibilización, que abarca a la del ensayo Strauss. Esta circunstancia demuestra que el ensayo Strauss modificado es más específico en cuanto a la causa de sensibilización, confirmándose lo encontrado en las referencias bibliográficas descritas en el primer capítulo de este trabajo. Estos resultados llevan a afirmar que si un material se encuentra sensibilizado mediante el ensayo Strauss modificado, lo estará también en el ensayo Huey, pero no se cumple la implicación inversa. Otra observación de interés, es que la temperatura de la "nariz" de la curva, para el ensayo Huey, es 150 K más elevada que

para el ensayo Strauss modificado, y, en cuanto a tiempo, la sensibilización se produce con un desfase de unos 50 min entre los dos ensayos normalizados empleados.

Para ambos ensayos se presenta el fenómeno de desensibilización, al aumentar el tiempo de tratamiento por encima de una temperatura determinada. La desensibilización observada en el ensayo Strauss modificado no implica que el material debe mostrar desensibilización frente al ensayo Huey, ni tampoco se producirá el efecto contrario. Es también destacable que las mayores velocidades de corrosión obtenidas mediante el ensayo Huey corresponden a temperaturas cercanas a la "nariz" de la curva obtenida mediante el ensayo Strauss.

Al realizar el estudio microestructural a distintas condiciones de tratamiento térmico, se observa que para que se produzca ataque durante el ensayo Huey no es requisito fundamental que existan zonas empobrecidas en Cr. Esta afirmación se comprueba al estudiar la microestructura presentada para el estado de solubilización mostrada en las figuras 30 y 31, donde se observó límites de grano libres de precipitados produciéndose sin embargo ataque químico tanto en los límites como en el interior de los granos austeníticos; ataque que no llega a producir V_{corr} mayores a las consideradas de sensibilización.

El estudio de las distintas microestructuras muestra, como se irá comprobando, que a bajas temperaturas se forman precipitados muy pequeños, mientras que al ir aumentando la temperatura inicialmente el tamaño de los carburos ricos en Cr se hace progresivamente mayor hasta que por encima de la temperatura de 1 173 K dejan de formarse. Además a bajas temperaturas, para que los carburos aumenten de tamaño y puedan observarse mediante microscopía electrónica de barrido, es necesario aumentar el tiempo de tratamiento. A elevadas temperaturas se forman pocos carburos, que al ir aumentando el tiempo de tratamiento aumentan en tamaño.

En la figuras 103 y 104, se observa la microestructura que presenta el AISI 304, para un tratamiento de 773 K/120 min y para 1 173 K/8 min, en las que al igual que en el

estado de solubilización el material no presenta precipitación de carburos. La evaluación de estas muestras mediante los ensayos Huey y Strauss modificado no produce sensibilización.

La figura 105 muestra que cuando el tratamiento térmico se efectúa a una temperatura baja pero dentro del intervalo que produce sensibilización en el ensayo Huey, pero no en el ensayo Strauss, la microestructura no presenta precipitación apreciable en límite de grano, sin embargo existe ataque tanto en límite de grano como ataque químico en el interior de los mismos, siendo pequeño el grado de sensibilización.

Al estudiar las microestructuras mostradas en las figuras 106 y 107, para las condiciones de tratamiento de 873 K/120 min y 908 K/90 min, se observa la presencia de carburos finos, y muy cercanos entre si, distribuidos a lo largo de los límites de grano. Al ensayarse estas muestras mediante el ensayo Strauss modificado, se observa sensibilización, presentándose grietas continuas, lo que quiere decir que para esas condiciones de tratamiento se forman precipitados entrelazados y continuos a lo largo del límite de grano, empobreciendo las zonas adyacentes en Cr, las que al someterse a un medio agresivo y estar desprotegidas por bajos niveles en Cr, se corroen preferentemente y al momento de someterse a una sollicitación mecánica se produce la fisuración del material. Para las mencionadas condiciones de tratamiento se observan elevadas velocidades de corrosión.

Es importante hacer notar que la presencia de carburos visibles y cercanos, no es condición suficiente para que se produzca sensibilización en el ensayo Strauss modificado, esta afirmación se demuestra al observar la figura 108, para un tratamiento térmico 943 K/60 min, donde pueden verse carburos precipitados en límite de grano pero el material tratado no presenta sensibilización. Por lo que parece que un primer requisito que deben cumplir los materiales para encontrarse sensibilizados de acuerdo al ensayo Strauss modificado, es que las zonas empobrecidas en Cr se encuentren entrelazadas, lo que a priori es difícil de determinar. Una referencia con la que se podrá trabajar con buenos márgenes de seguridad para evaluar a un material posiblemente sensibilizado, mediante

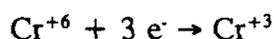
microscopia, será observar la presencia de los carburos, si se encuentran cercanos, es posible que el material se encuentre sensibilizado.

En la figura 109, que corresponden a un tratamiento de 973 K/120 min, se puede observar la presencia de carburos en límite de grano, de mayor tamaño a los mostrados anteriormente. Una primera evaluación, llevaría a pensar que el material se encuentra sensibilizado a la corrosión intergranular mediante el ensayo Strauss modificado, sin embargo al ensayarlo se determinó que el material para las condiciones de tratamiento no está sensibilizado. Esta circunstancia induce dos posibles consideraciones: las zonas empobrecidas en Cr no se encuentran entrelazadas, por lo que no se producirá fisuración al momento de doblar la muestra a 180°. Esta primera posibilidad se descarta, ya que de acuerdo a esta consideración se producirá sensibilización si se aumenta el tiempo de tratamiento permitiendo la continuidad de las zonas empobrecidas en Cr y por lo tanto el material se encontrará sensibilizado, este fenómeno no se observó en la figura 69 para la temperatura de 973 K y los distintos tiempos ensayados, por lo que esta primera posibilidad quedaría descartada. La segunda consideración, se basa en que un aumento de la temperatura mejora los procesos de difusión produciéndose posiblemente restitución de Cr desde el interior del grano y/o probablemente a partir del carburo (asociado a algún cambio de estequiometría), que no permitan que el empobrecimiento en Cr alcance niveles tales que se produzca corrosión intergranular en el ensayo Strauss modificado. Esta última consideración puede explicar asimismo el fenómeno de desensibilización que se produce en un material al aumentar el tiempo de tratamiento, pasando por el estado de sensibilización a no sensibilización. Posiblemente la explicación de éste comportamiento sea más compleja y escapa a los objetivos trazados para este estudio. Como un último aspecto es importante observar que para todas las condiciones antes mostradas se observó sensibilización de acuerdo al ensayo Huey.

Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico hasta 1 023 y 1 073 K, se observa la presencia de carburos gruesos a tiempos cortos de tratamiento, como se aprecia en las figuras 110 y 111, condiciones para las que se aprecia sensibilización de acuerdo al ensayo Huey. Estos carburos aumentan de tamaño al aumentar el tiempo de tratamiento

(figura 111), cambiando posiblemente de estequeometría, presentándose el fenómeno de desensibilización, antes comentado, al ser evaluado el material tratado térmicamente mediante el ensayo Huey.

De acuerdo a lo discutido podemos afirmar que al evaluar un material, tratado térmicamente, mediante microscopía óptica o electrónica, la existencia de carburos de Cr no será condición suficiente para que se produzca sensibilización en el ensayo Huey. De igual forma la ausencia de carburos de Cr tampoco será condición suficiente para afirmar que el material tratado térmicamente no se encuentra sensibilizado. El fenómeno de sensibilización evaluado mediante ácido nítrico es más complejo, por la posible presencia del catión Cr^{+6} , producido por la disolución del metal, el cual despolariza la reacción catódica activando los procesos de reducción mediante la siguiente reacción:



el Cr^{+3} producto de la disolución de la capa de óxido y en las condiciones de ensayo producidas por el ácido nítrico en ebullición, se oxida a Cr^{+6} , activándose cada vez más los procesos de corrosión. Además en el material, debido a la presencia de impurezas, se pueden formar compuestos o segregarse aquellas hacia el límite de grano, en función de la temperatura de tratamiento, y al someterse al ácido nítrico pueden disolverse en el electrolito, generando espacios en límite de grano en los cuales se puede localizar el ataque. El ácido nítrico, por lo tanto ataca no solamente a las zonas empobrecidas en Cr, sino también a los carburos precipitados situados en el interior de los granos que contienen impurezas. El límite de sensibilización que se utiliza para este ensayo, para obtener el diagrama TTS, expresa no solo la corrosión intergranular producida por el ataque en las zonas empobrecidas en Cr, sino que incluye además la pérdida de material por ataque en segregaciones y compuestos que se forman en límite de grano y dentro del grano. En el caso del ensayo Strauss modificado, un resultado positivo a la sensibilización se corresponde con la presencia de zonas empobrecidas en Cr, que se encuentran entrelazadas entre sí. Una configuración distinta no conducirá a un resultado positivo respecto a la sensibilización mediante este ensayo.

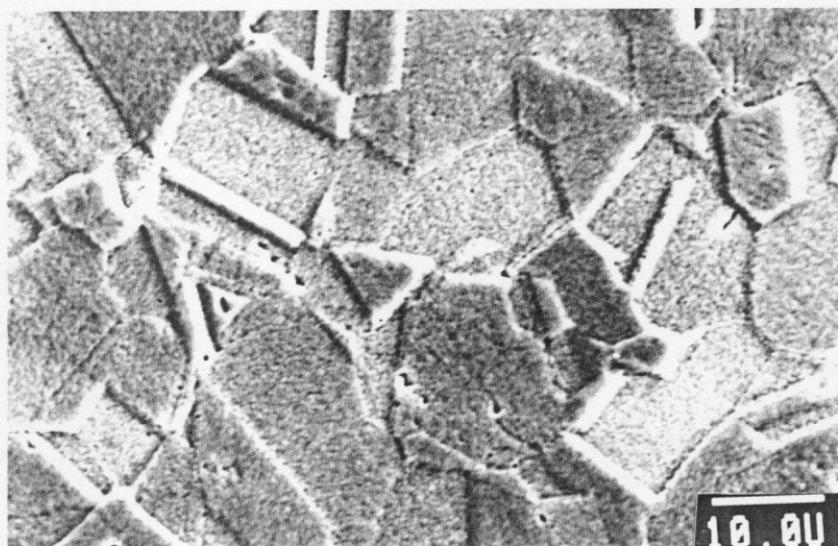


Figura 103: Microestructura del acero AISI 304 tratado a 773 K durante 120 min.

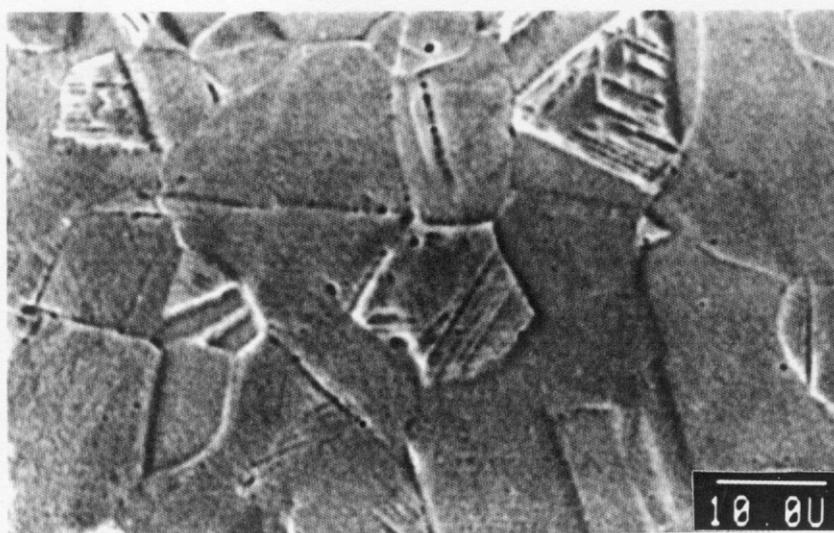


Figura 104: Microestructura del acero AISI 304 tratado a 1 173 K durante 8 min.

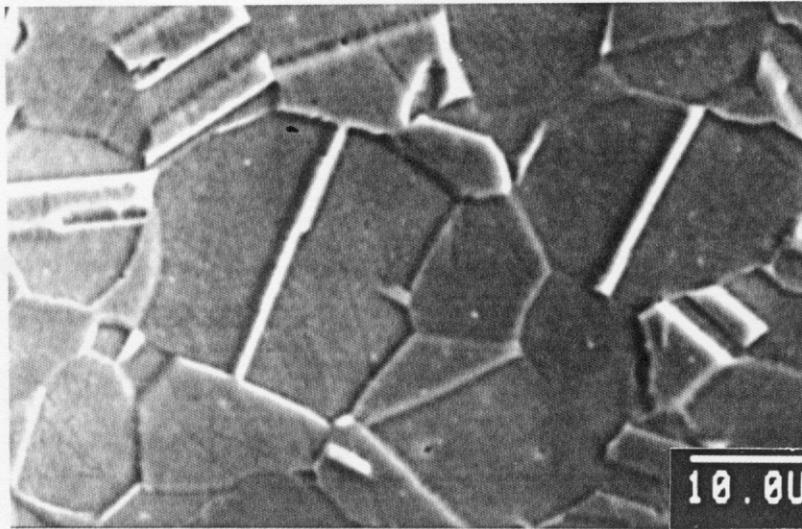


Figura 105: Microestructura del acero AISI 304 tratado a 873 K durante 30 min.



Figura 106: Microestructura del acero AISI 304 tratado a 873 K durante 120 min.

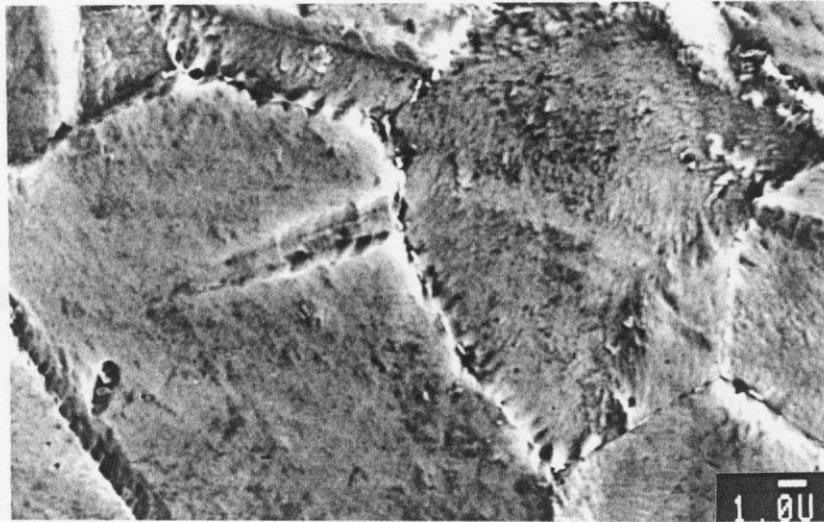


Figura 107: Microestructura del acero AISI 304 tratado a 908 K durante 90 min.

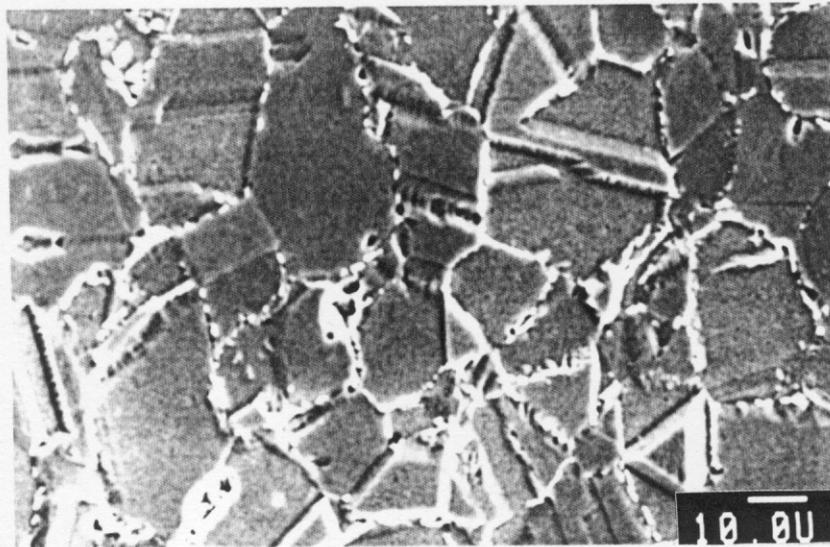


Figura 108: Microestructura del acero AISI 304 tratado a 943 K durante 60 min

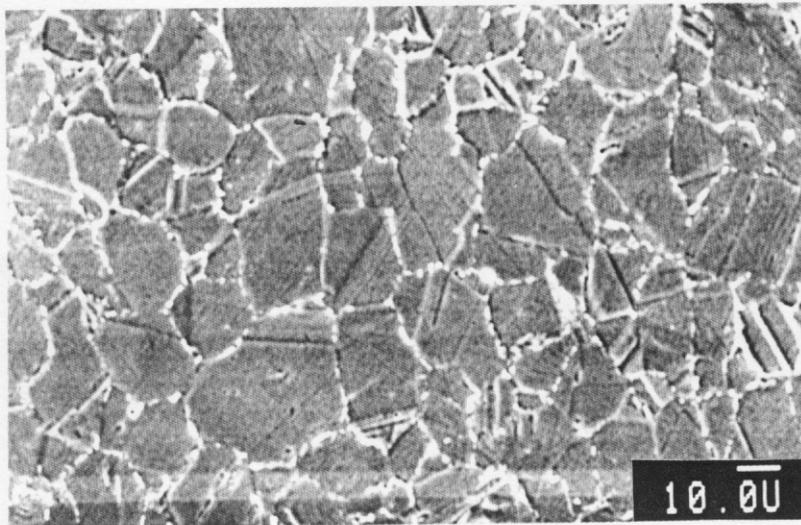


Figura 109: Microestructura del acero AISI 304 tratado a 973 K durante 120 min.

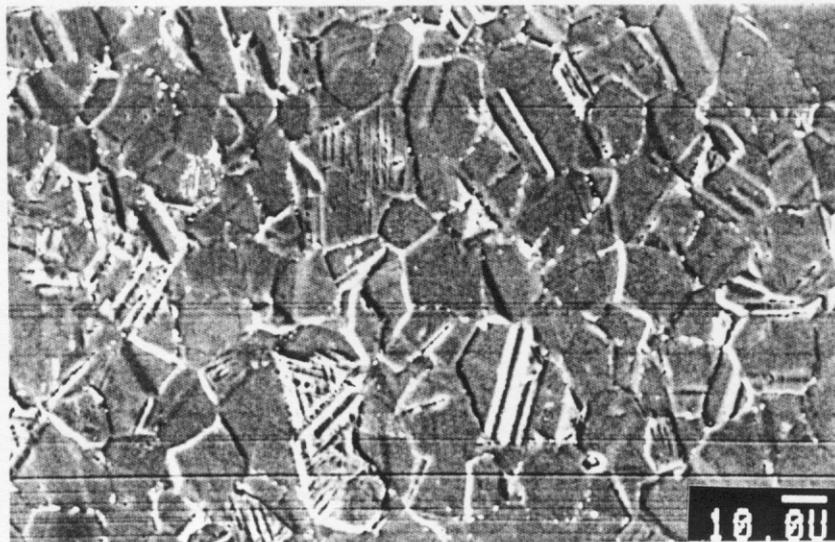


Figura 110: Microestructura del acero AISI 304 tratado a 1 023 K durante 4 min.



Figura 111: Microestructura del acero AISI 304 tratado a 1 023 K durante 400 min.

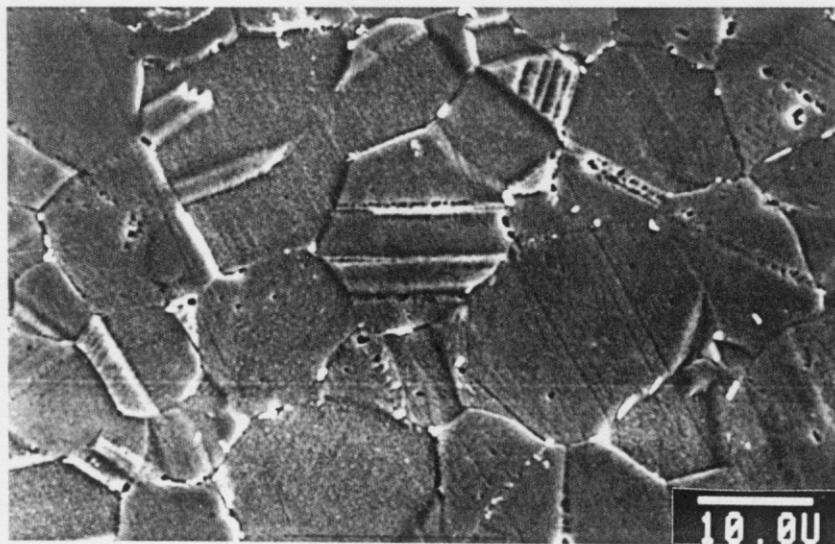


Figura 112: Microestructura del acero AISI 304 tratado a 1 073 K durante 8 min.

b) Acero de muy Bajo contenido en Níquel.

Como se mencionó en la parte correspondiente al ensayo Huey, el acero Bajo en Níquel, presenta dos mecanismos claros de corrosión, que se expresan inicialmente en forma de corrosión generalizada para distintos tratamientos, incluido el previo de solubilización, lo que produce, desde el inicio, velocidades de corrosión elevadas y mayores a las sugeridas como límite de sensibilización, por lo que no es posible obtener el diagrama TTS asociado al fenómeno de corrosión intergranular para este material. El material tratado finalmente presenta un mecanismo de corrosión principalmente debido a ataque intergranular. Al cortar transversalmente dos muestras con distinto tratamiento térmico se observa, que para 923 K/15 min, el ataque es casi uniforme en toda la superficie de ensayo expuesta, mientras que a 1 023 K/6 000 min, presenta un ataque que progresa fundamentalmente a través del límite de grano (figuras 113 y 114).

Aparte de lo mencionado para el ensayo Huey, en el ensayo Strauss modificado la microestructura y el comportamiento frente a este ensayo sigue los mismos pasos que los expuestos anteriormente para el acero AISI 304. El ensayo Strauss modificado, es un ensayo más específico y se centra en las zonas fuertemente empobrecidas en Cr, como se aprecia en la figura 115, en las que se ataca preferentemente el límite de grano. Por lo que para el acero Bajo en Níquel la elaboración del diagrama TTS de acuerdo al ensayo Strauss modificado no reviste ningún problema.

Al observar la microestructura del acero Bajo en Níquel tratado térmicamente se observa que a 823 K tanto a 600 min como a 6 000 min, se presentan carburos finamente distribuidos en límite de grano, formando los denominados rosarios de carburos como se puede apreciar en las figuras 116 y 117, por lo que presenta sensibilización al someterse al ensayo Strauss modificado.

Al aumentar la temperatura de tratamiento hasta 923 K, se obtiene, para 15 min, una estructura que no presenta precipitados observables en límite de grano (figura 118). Al

aumentar el tiempo de tratamiento los carburos aumentan de tamaño para, a 6 000 min, formar una estructura que presenta un límite de grano cubierto de carburos (figura 119), encontrándose el material sensibilizado al ataque intergranular. Al aumentar el tiempo de tratamiento, y transcurrir la precipitación de la segunda fase por mecanismos de nucleación y crecimiento, se produce el ataque intergranular de forma más acusada en la zona de temperaturas donde los dos fenómenos están favorecidos, esto puede justificar el comportamiento observado en las muestras ensayadas mediante el ensayo Strauss modificado que presentan, por ejemplo para 923 K, una marcada diferencia pasando de sensibilizada a no sensibilizada en tan sólo un intervalo de 15 min (figuras 98 - 99).

A 973 K/60 min se aprecia (figura 120), la presencia de carburos en límite de grano aunque para ello fue necesario utilizar elevados aumentos; para 6 000 min de tratamiento, se obtiene una configuración que muestra continuidad de los mismos en límite de grano (figura 121).

A mayores temperaturas el efecto de la precipitación de carburos gruesos y aislados, como se muestra en la figura 122, es también similar al producido en el acero AISI 304. Para esa configuración de carburo no se produce corrosión intergranular, de acuerdo al ensayo Strauss modificado.

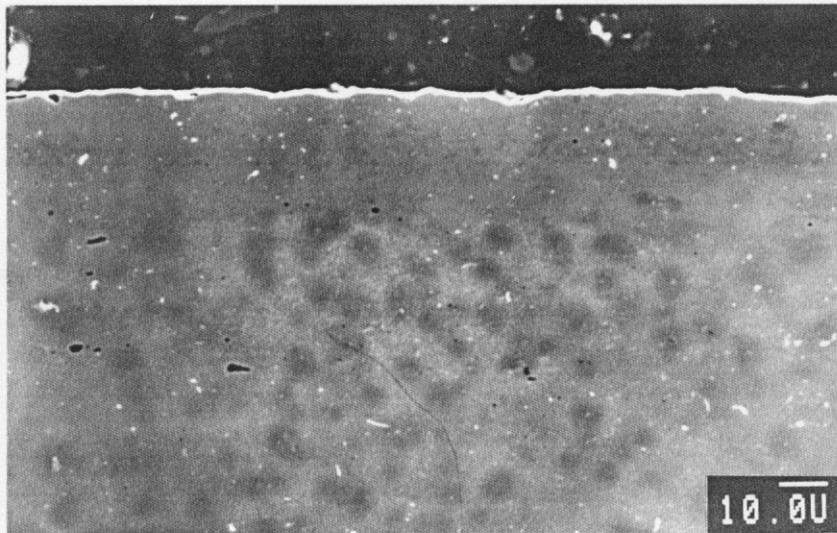


Figura 113: Microestructura del acero Bajo en Níquel tratado a 923 K durante 15 min, sometido al ensayo Huey. Corte transversal.

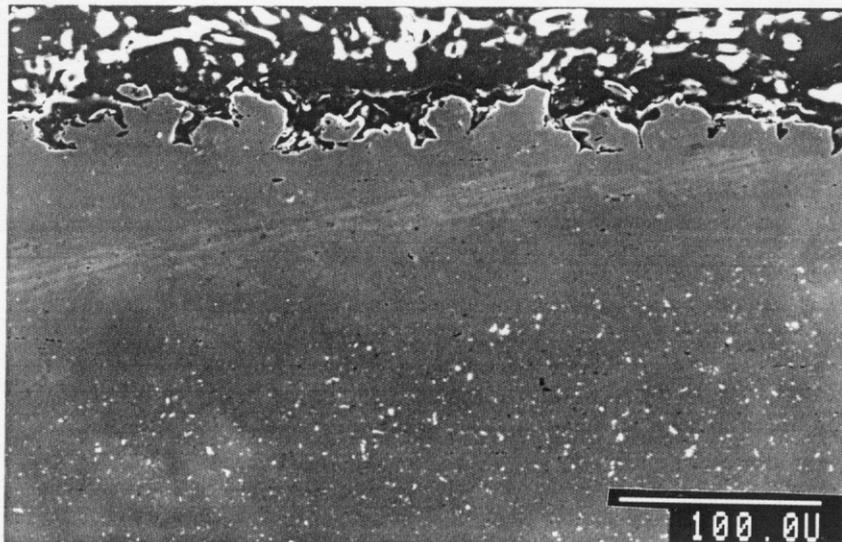


Figura 114: Microestructura del acero Bajo en Níquel tratado a 1 023 K durante 6 000 min, sometido al ensayo Huey. Corte transversal.

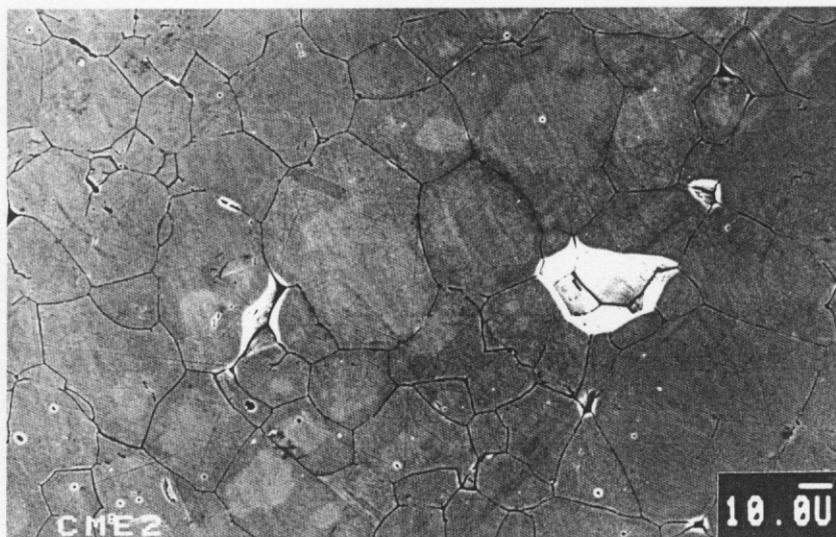


Figura 115: Microestructura del acero Bajo en Níquel tratado a 943 K durante 120 min, sometido al ensayo Strauss modificado. Aspecto de la cara en contacto con el electrolito de ensayo.

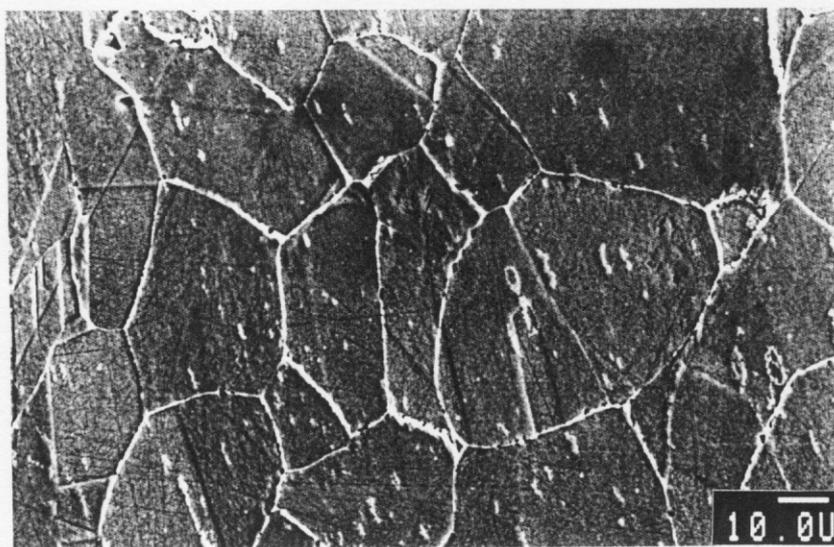


Figura 116: Microestructura del acero Bajo en Níquel tratado a 823 K durante 6 000 min.

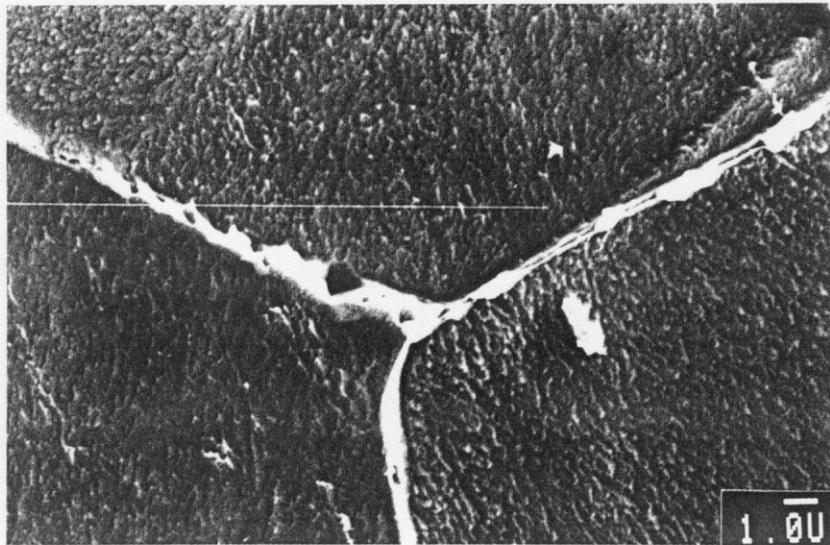


Figura 117: Microestructura del acero Bajo en Níquel tratado a 823 K durante 6 000 min. Detalle de la figura 116.

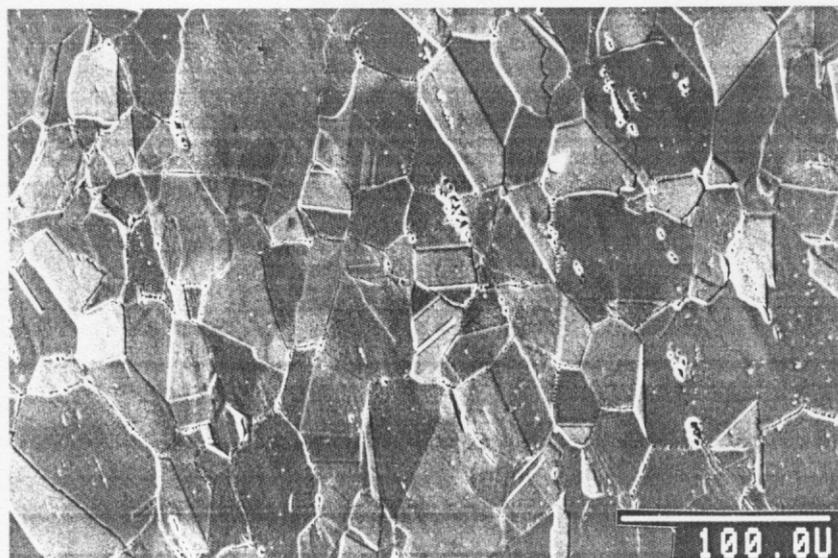


Figura 118: Microestructura del acero Bajo en Níquel tratado a 923 K durante 15 min.

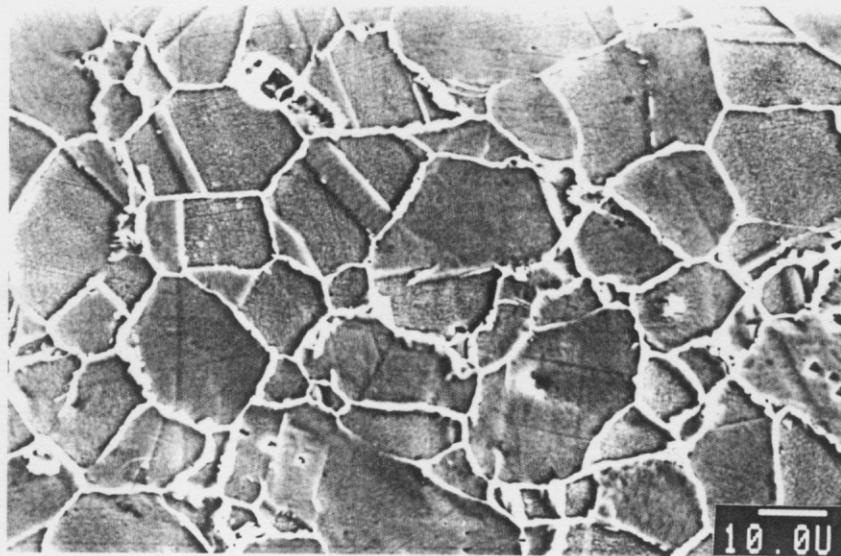


Figura 119: Microestructura del acero Bajo en Níquel tratado a 923 K durante 6 000 min.

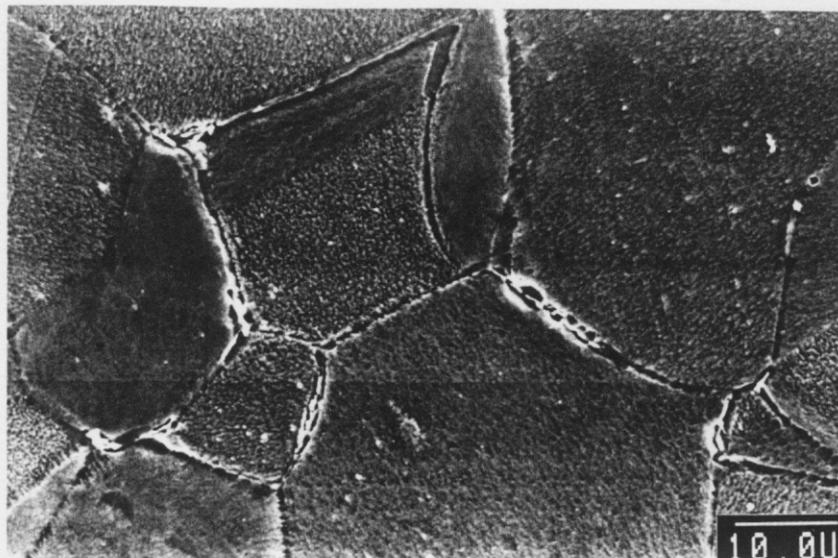


Figura 120: Microestructura del acero Bajo en Níquel tratado a 973 K durante 60 min.

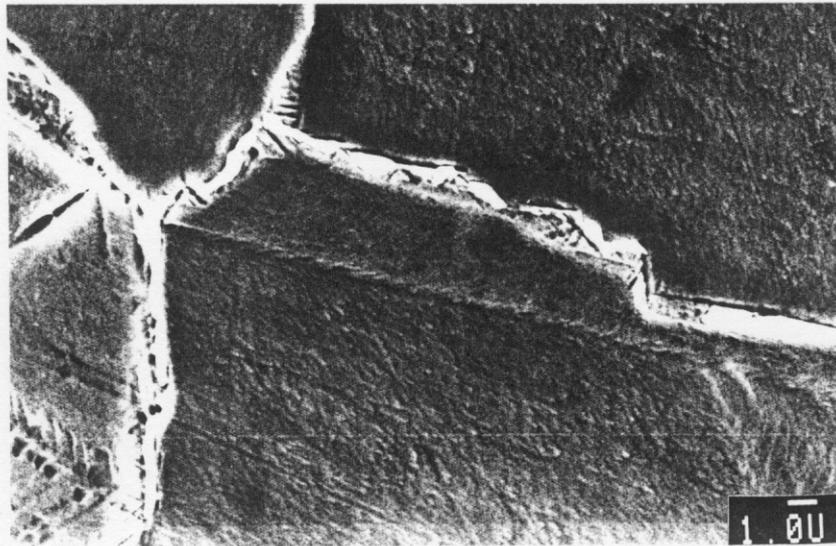


Figura 121: Microestructura del acero Bajo en Níquel tratado a 973 K durante 6 000 min.

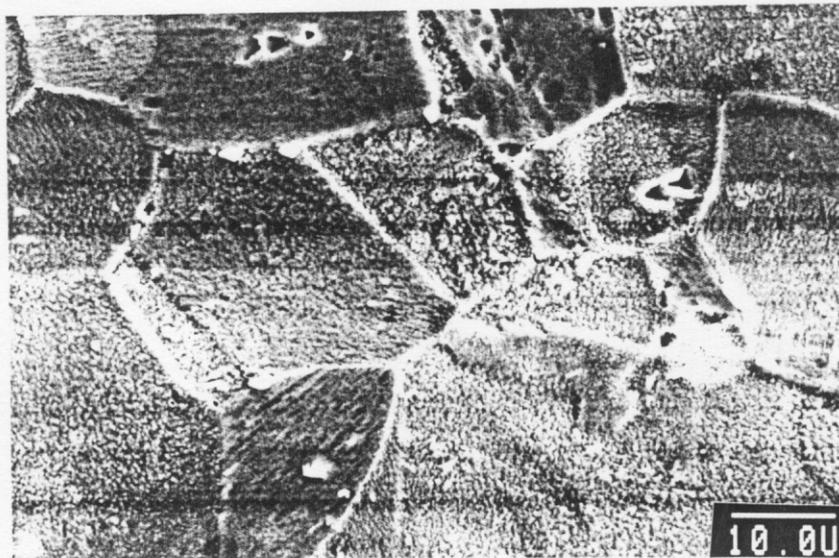


Figura 122: Microestructura del acero Bajo en Níquel tratado a 1 073 K durante 600 min.

ABRIR 4.1 ESTUDIO COMPARATIVO... (continuación)

