



ABRIR 4.2. ESTUDIO DEL... (inicio)

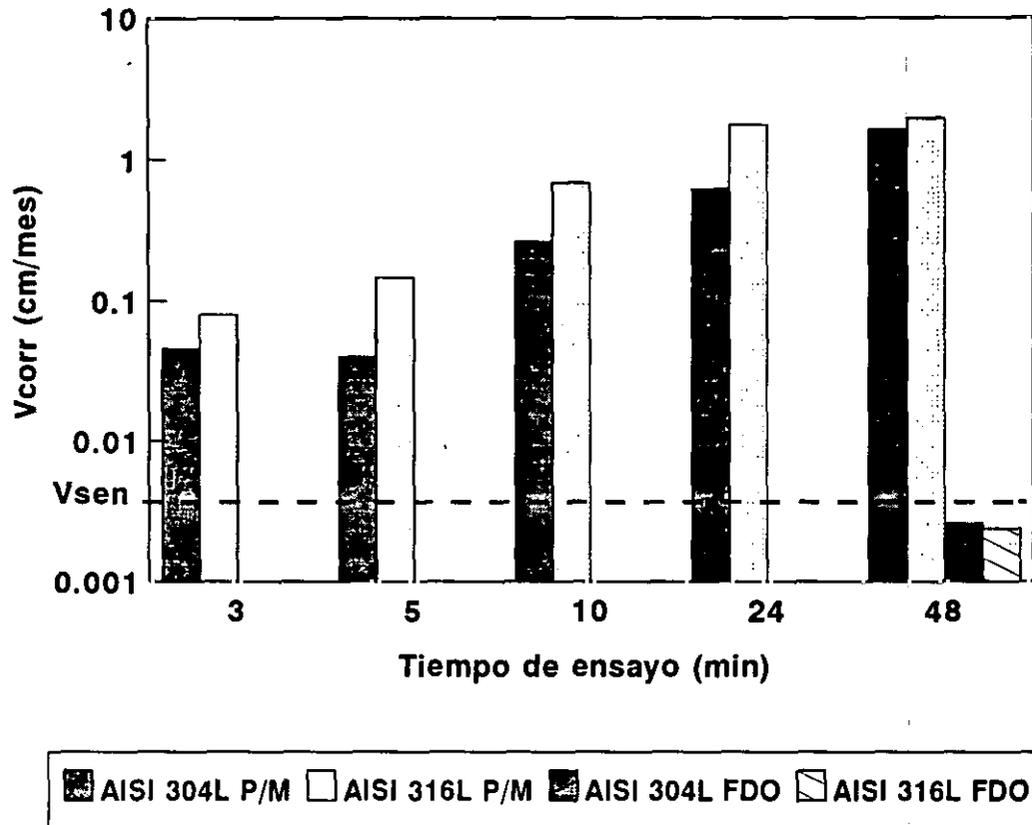
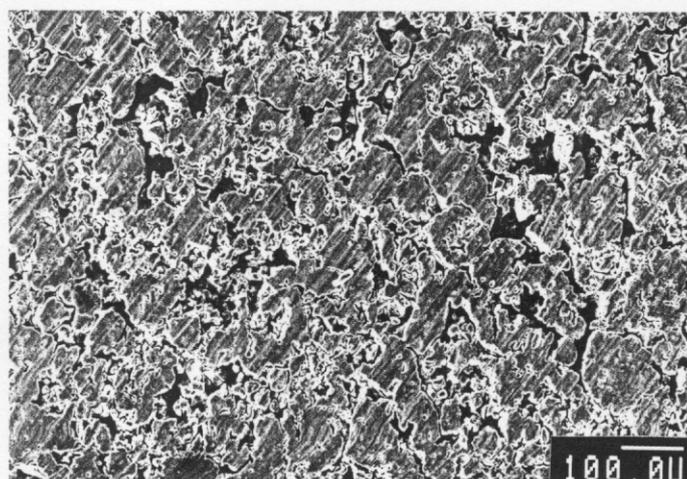


Figura 148: Influencia del tiempo de exposición en HNO_3 al 65% en ebullición en el comportamiento de los aceros AISI 304L y AISI 316L solubilizados, obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M).



(a)

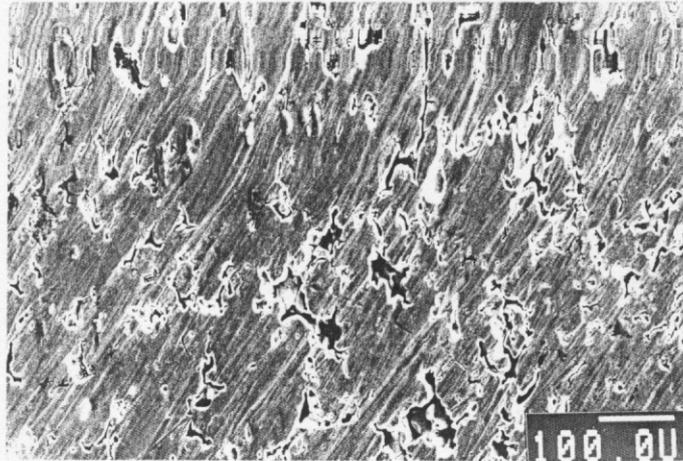


(b)

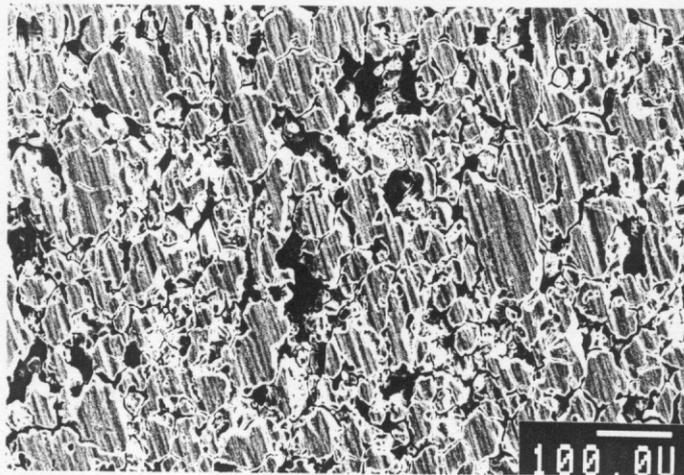


(c)

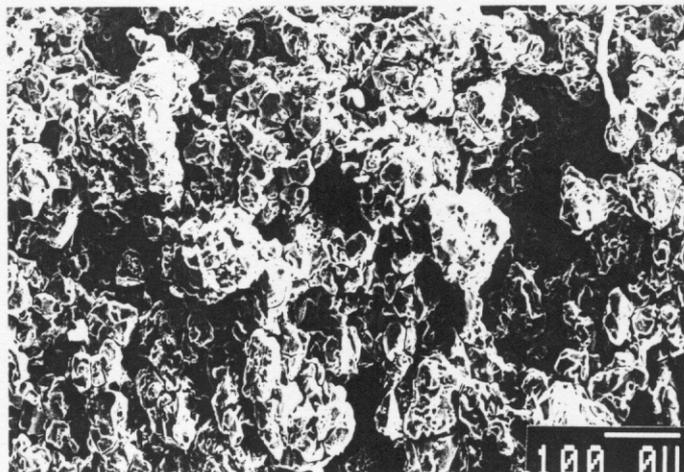
Figura 149: Microestructura del acero AISI 304L P/M, en estado de solubilización, sometido a HNO_3 al 65%, en ebullición, a los tiempos de ensayo de (a) 3 h; (b) 10 h; (c) 24 h.



(a)



(b)



(c)

Figura 150: Microestructura del acero AISI 316L P/M, en estado de solubilización, sometido a HNO_3 al 65%, en ebullición, a los tiempos de ensayo de (a) 3 h; (b) 10 h; (c) 24 h.

4.2.3.2. Influencia de la concentración de HNO_3 en ebullición para un tiempo de exposición de 48 h.

a) Aceros inoxidables en estado de solubilización.

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

En la figura 151, se puede apreciar la influencia de la concentración de HNO_3 en el comportamiento de los aceros inoxidables fundidos AISI 304L y AISI 316L, solubilizados. Las mayores V_{corr} se obtienen a la mayor de las concentraciones, al disminuir la concentración desde el 65% hasta el 10%, la V_{corr} disminuye en un orden de magnitud. Para cada concentración de ensayo, no existen diferencias significativas entre las velocidades de corrosión para los dos materiales estudiados.

En las figuras 152 y 153, se puede apreciar el resultado del ataque superficial en función de la concentración de HNO_3 . A bajas concentraciones el ataque sobre la superficie del material es mínimo, a concentraciones del 65% el ataque no es excesivamente acusado.

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

Al observar la figura 151, se aprecia que al disminuir la concentración de ácido nítrico desde un 65% hasta un 10%, y evaluar su efecto en la V_{corr} , se observa una disminución en más de dos ordenes de magnitud entre la exposición al 10% y al 65%. El cambio mas significativo en la V_{corr} se presenta al disminuir la concentración desde el 65% hasta el 35%. La diferencia entre las velocidades de corrosión entre ambos materiales a cada una de las concentraciones de HNO_3 , para el tiempo de ensayo de 48 h es similar. Por lo que se puede concluir que de acuerdo al mecanismo de corrosión que se presenta en estos materiales y para las condiciones de ensayo, que el efecto que pueda tener inicialmente el Mo, es despreciable.

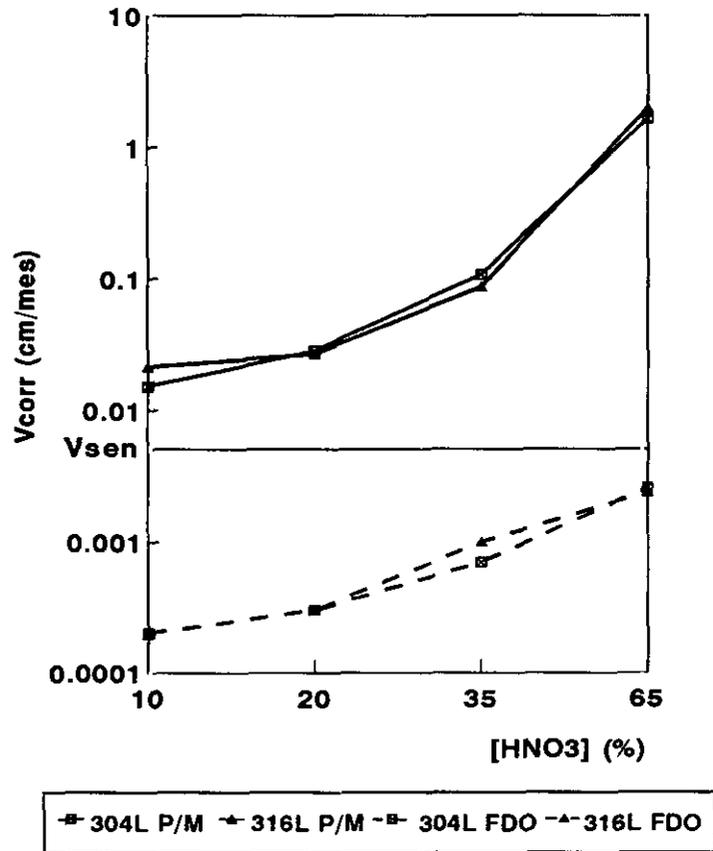
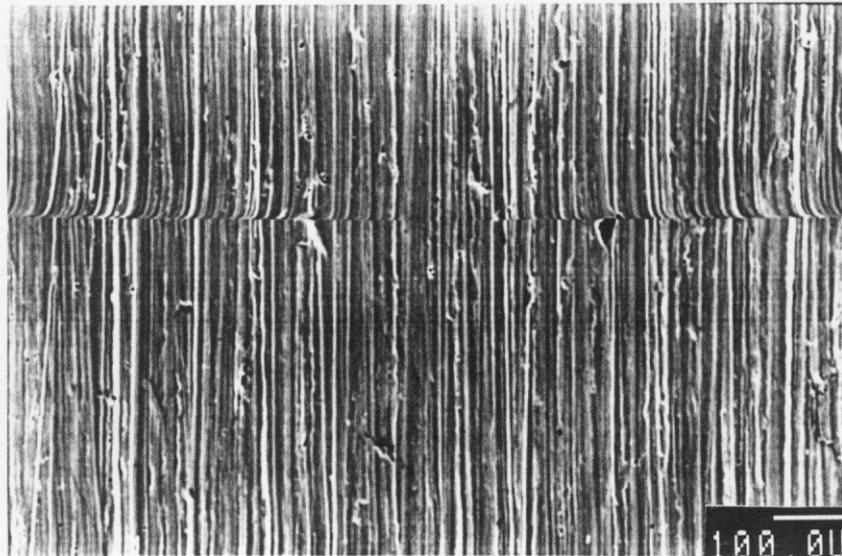
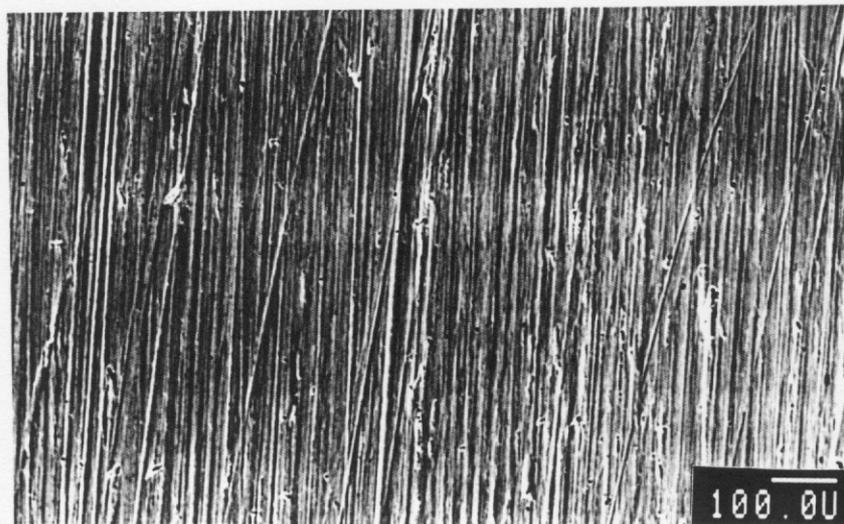


Figura 151: Influencia de la concentración de HNO_3 en ebullición en el comportamiento de los aceros AISI 304L y AISI 316L, solubilizados, obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M), para un tiempo de ensayo de 48 h.

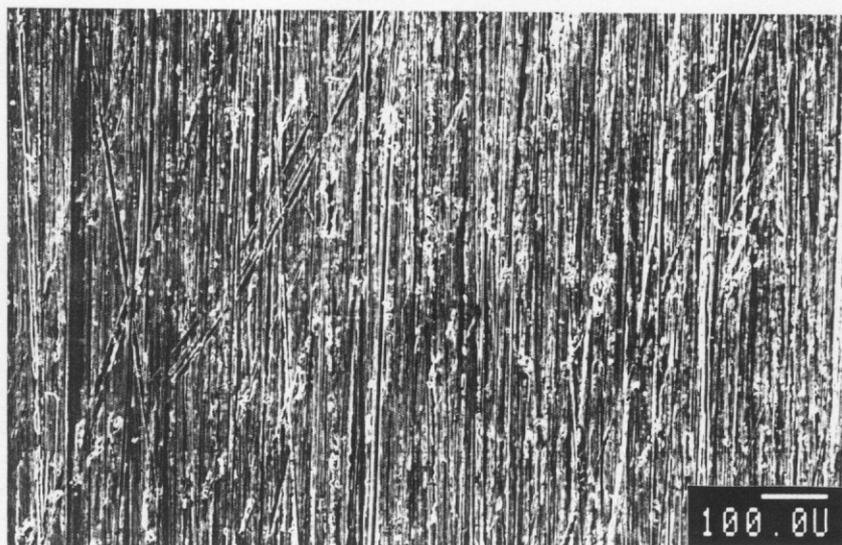


(a)



(b)

Figura 152: Microestructura del acero AISI 304L fundido, en estado de solubilización, sometido a un tiempo de ensayo de 48 h en HNO_3 en ebullición a las concentraciones de (a) 10%; (b) 65%.



(a)



(b)

Figura 153: Microestructura del acero AISI 316L fundido, en estado de solubilización, sometido a un tiempo de ensayo de 48 h en HNO_3 en ebullición a las concentraciones de (a) 10%; (b) 65%.

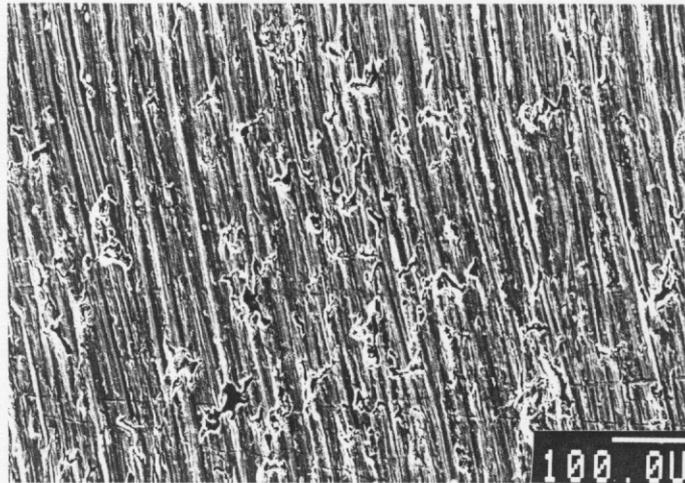
En las figuras 154 y 155, se puede observar las diferencias entre la magnitud del ataque en las muestras en función de las distintas concentraciones de ensayo. A bajas concentraciones el ataque se centra principalmente en los poros, por lo que las líneas de desgaste se aprecian con toda claridad. Al aumentar la concentración el ataque se extiende progresivamente a través de los poros hacia toda la superficie del material. El mayor ataque corresponde a concentraciones de HNO_3 del 65%.

La figura 156 muestra un corte transversal de un sinterizado de acero AISI 304L P/M, en estado de solubilización, sin haberse sometido al ensayo en HNO_3 , se aprecia el tamaño forma y distribución de los poros a lo largo de la sección transversal. Una comparación con la figura 134 muestra una morfología similar encontrándose que la forma de los extremos de los poros es redondeada. En la figura 157, se muestra un corte transversal para el mismo material después de someterlo a un tiempo de ensayo de 24 h en HNO_3 en ebullición, en ella se aprecia el fuerte ataque producido hacia el interior de la muestra solubilizada, los poros a los que ha llegado el ácido dejan de tener extremos redondeados y se extienden interconectándose entre si, y avanzando hacia el interior del material. Superficialmente se observa el desmoronamiento de algunas partículas.

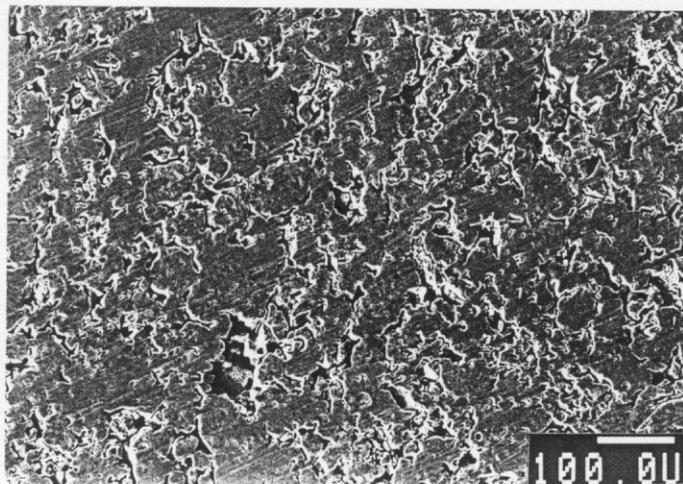
En la figura 158, se aprecia un corte transversal de un acero AISI 316L P/M, sometido a un tiempo de ensayo de 48 h, en HNO_3 al 20% en ebullición, en ella se aprecia que el ataque se localiza y progresa principalmente por los poros, observándose que la superficie se mantiene uniforme. En la figura 159, se puede apreciar un corte transversal para una muestra del mismo material sometido a HNO_3 al 65%, observándose que la superficie se encuentra fuertemente atacada habiéndose producido desmoronamiento de la estructura. El electrolito se introduce en los poros y el ataque progresa a largo de los mismos.

Al comparar las V_{corr} entre los materiales obtenidos por fundición y pulvimetalurgia, se observa que los segundos presentan V_{corr} mayores hasta en dos ordenes de magnitud respecto a los primeros, para cada concentración de ensayo, lo que demuestra la existencia de un mecanismo de corrosión distinto, y mas agresivo para todas las condiciones de ensayo, asociado a la presencia de poros. La presencia de Mo en las condiciones de

ensayo utilizados no conduce a diferencias apreciables en el comportamiento de los materiales estudiados. Al comparar la microestructura que presentan los materiales estudiados después de ser ensayados (figuras 152 a 155), se observan diferencias importantes en el grado de ataque, consecuencia de presentar mecanismos de corrosión distintos.



(a)

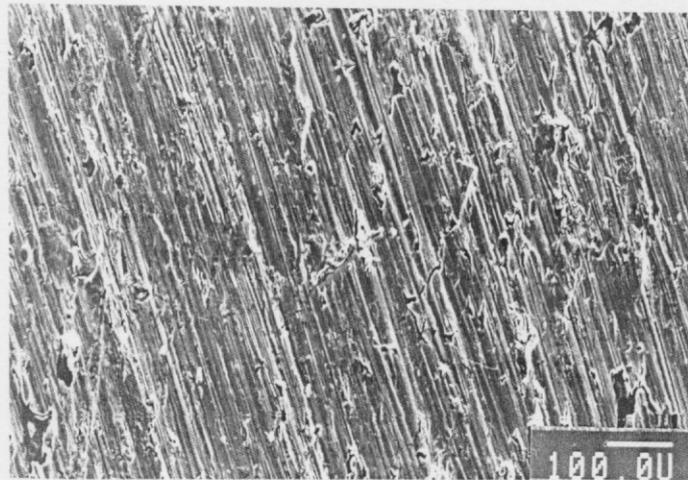


(b)

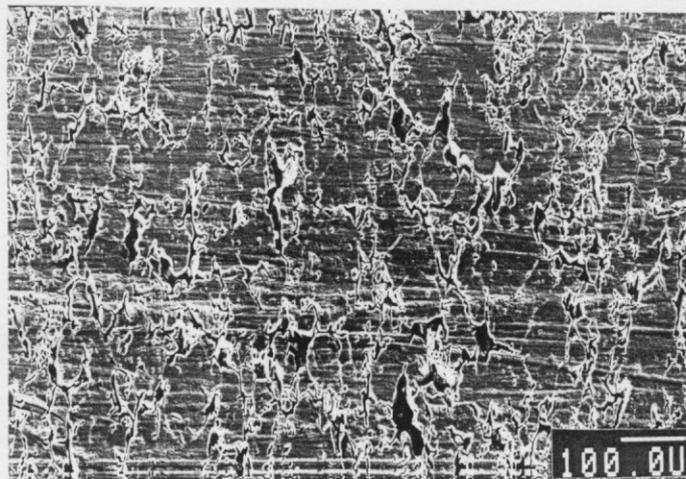


(c)

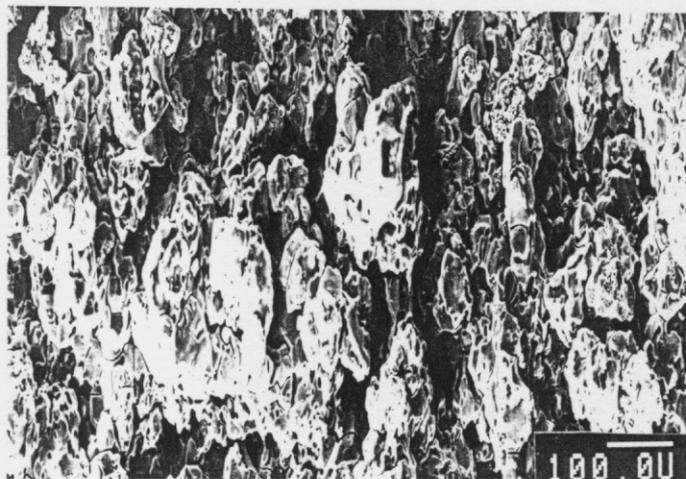
Figura 154: Microestructura del acero AISI 304L P/M, en estado de solubilización, sometido a un tiempo de ensayo de 48 h en HNO_3 en ebullición a las concentraciones de (a) 10%; (b) 35% y (c) 65%.



(a)



(b)



(c)

Figura 155: Microestructura del acero AISI 316L P/M, en estado de solubilización, sometido a un tiempo de ensayo de 48 h en HNO_3 en ebullición a las concentraciones de (a) 10%; (b) 35% y (c) 65%.

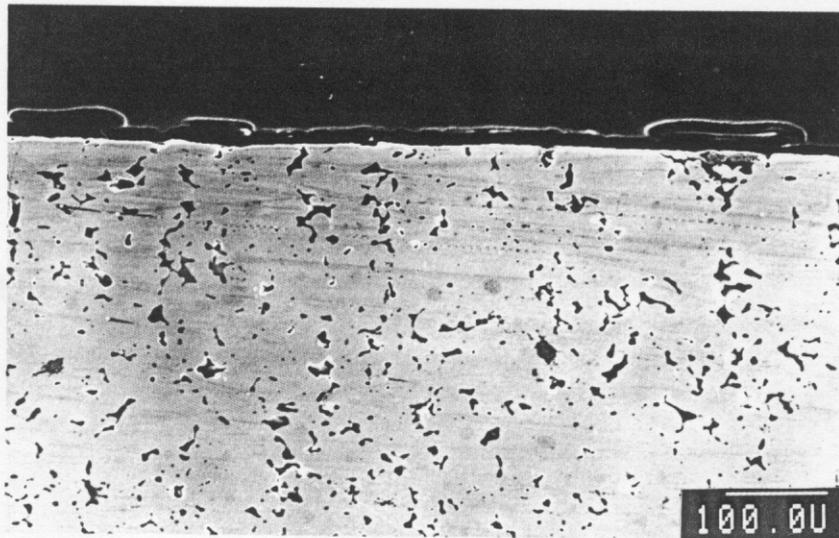


Figura 156: Microestructura del acero AISI 304L P/M, en estado de solubilización, sin ser sometido a ensayo HNO_3 . Corte transversal.

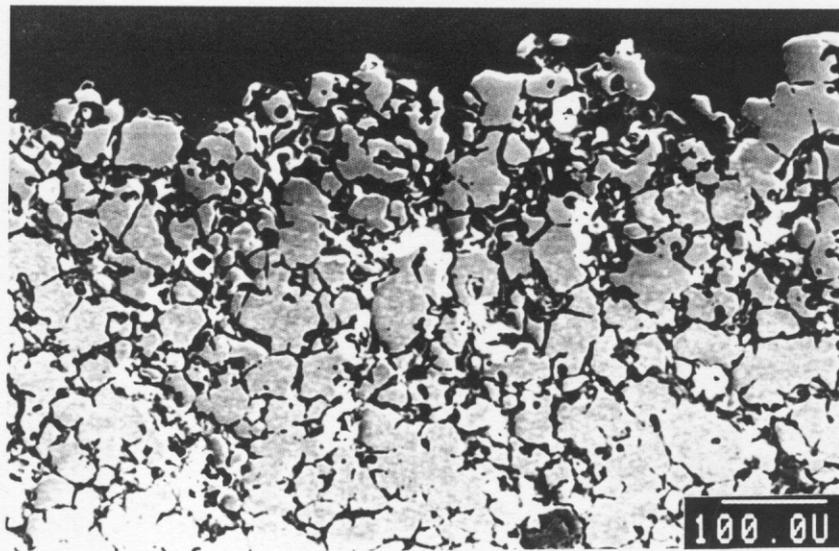


Figura 157: Microestructura del acero AISI 304L P/M, en estado de solubilización, sometido a un tiempo de ensayo de 48 h en HNO_3 al 65%, en ebullición. Corte transversal.

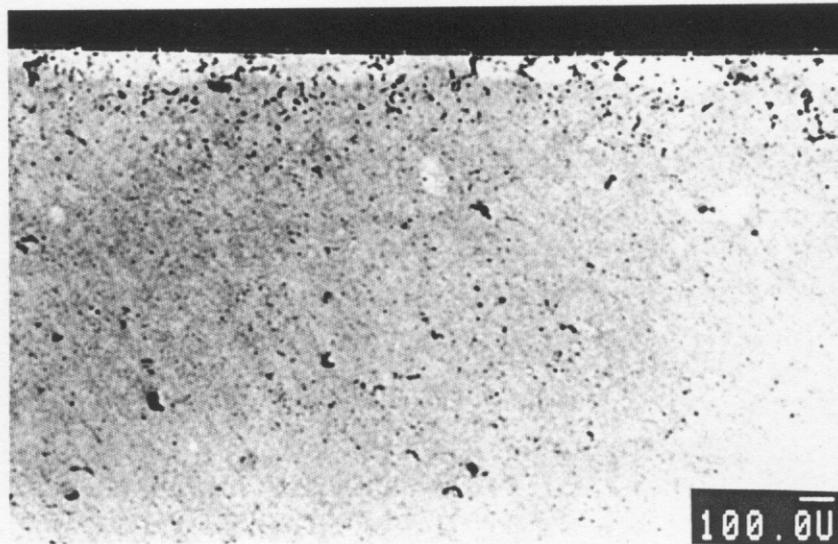


Figura 158: Microestructura del acero AISI 316L P/M, en estado de solubilización sometido a un tiempo de ensayo de 48 h en HNO_3 al 20% en ebullición. Corte transversal.

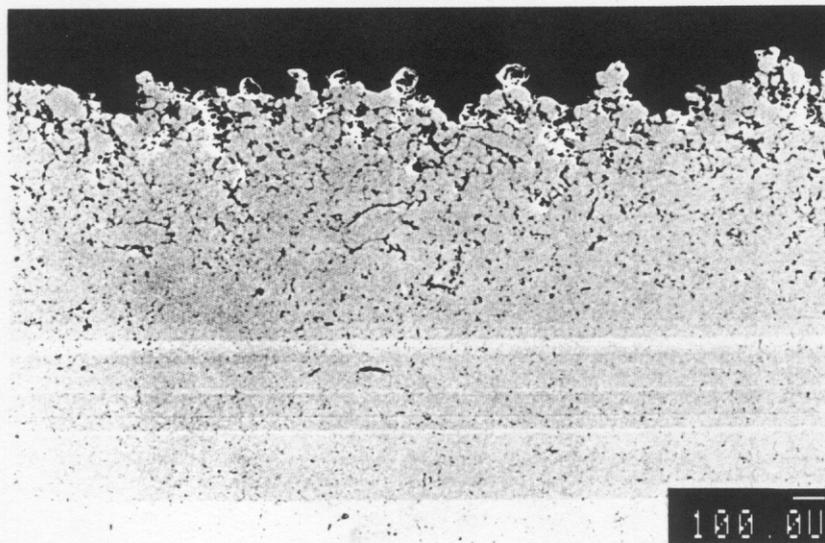


Figura 159: Microestructura del acero AISI 316L P/M, en estado de solubilización, sometido a un tiempo de ensayo de 48 h en HNO_3 al 65%, en ebullición. Corte transversal.

b) Aceros inoxidables con tratamiento térmico de sensibilización

Siendo uno de los objetivos de este trabajo estudiar la influencia que pueden tener distintos tratamientos térmicos de sensibilización en el comportamiento de los aceros objeto de estudio expuestos al ácido nítrico a ebullición, se estudia a continuación, y de forma comparativa, el comportamiento de los aceros obtenidos por pulvimetalurgia respecto a los obtenidos por fundición. Los resultados obtenidos para cada una de las condiciones de ensayo se muestran en la tabla XXVII, tanto para los aceros obtenidos por fundición como para los obtenidos por pulvimetalurgia. Con los datos de esa tabla se elaboraron las figuras 160 y 161. A partir de estos datos se puede concluir lo siguiente:

- Las V_{corr} son mayores hasta en dos órdenes de magnitud para los aceros preparados por pulvimetalurgia respecto a los preparados por fundición, para todas las concentraciones estudiadas, fenómeno asociado al efecto que produce la porosidad, que se discutirá mas adelante..
- La V_{corr} de los aceros P/M son mayores hasta en un orden de magnitud respecto a la V_{sen} propuesta para determinar la sensibilización a la corrosión intergranular, debido a que la presencia de los poros activa el proceso de corrosión intergranular facilitando el acceso del electrólito a mas límites de grano.
- Al aumentar la concentración de HNO_3 aumenta la V_{corr} para todas las condiciones ensayadas y para todos los materiales estudiados (figuras 162 y 163).

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

En la figura 162, correspondiente al acero inoxidable AISI 304L FDO, se observa que para cada concentración de ensayo las velocidades de corrosión son bastante similares para los distintos tratamientos térmicos. Las diferencias microestructurales no se pueden apreciar debido al corto tiempo de ensayo. A la concentración de 65% tampoco se aprecian diferencias entre las V_{corr} , además se puede observar que para todas las

condiciones de ensayo y tratamiento térmico, la V_{corr} es menor a la V_{sen} . Este hecho de tener V_{corr} menores a la V_{sen} para todos los tratamientos térmicos, puede dar una primera orientación en el sentido que el acero no presenta sensibilización para las condiciones de tratamiento térmico ensayadas. Al observar la tabla XXVI, elaborada a partir de los resultados obtenidos para el ensayo Huey, se puede observar que el acero AISI 304L FDO no presenta sensibilización.

En la figura 163, se aprecia que para el acero AISI 316L FDO, concentraciones de ácido menores al 35% no expresan mayores diferencias en las V_{corr} (que son bajas y menores a 0,001 cm/mes), por lo que tampoco al observarse al microscopio muestran diferencias microestructurales en el ataque. En cambio con concentraciones del 65% existen diferencias notorias según el tratamiento térmico aplicado, observándose que a la temperatura de 923 K las V_{corr} se mantienen con el tiempo de sensibilización y es mayor a la V_{sen} . Al aumentar la temperatura de tratamiento la V_{corr} disminuye con el tiempo de tratamiento pasando de un estado de sensibilización a uno de no sensibilización más rápidamente en el caso del tratamiento a 1 023 K. Esta tendencia muestra que el acero AISI 316L FDO, puede presentar desensibilización para temperaturas mayores a 973 K, y tiempos de 600 min. Estos resultados se correlacionan con los encontrados para el ensayo Huey completo, mostrados en la tabla XXVI, donde se aprecia que el mencionado material presenta desensibilización para las condiciones de tratamiento térmico de 1 023 K/6 000 min.

Al comparar los aceros FDOs, se observa que para $[\text{HNO}_3] \leq 20\%$, el comportamiento de ambos aceros es similar, a $[\text{HNO}_3] \geq 35\%$, el acero AISI 316L FDO sufre V_{corr} mayores.

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

En la figura 162 se puede observar que a $[\text{HNO}_3] < 65\%$, la V_{corr} varía con el tratamiento térmico, lo que puede indicar que cambios microestructurales (presencia de precipitados) u otras transformaciones en el material sean las responsables del cambio de

la V_{corr} . Estas diferencias no se aprecian a la concentración de 65%, donde el ataque es mucho más agresivo. En el tratamiento a la temperatura de 1 023 K y 6 000 min, se observa un descenso en la V_{corr} que puede estar relacionado con el fenómeno de desensibilización que se producen en estos materiales a esas condiciones de tratamiento como se puede apreciar en la tabla XXVI. El acero FDO no presenta una $V_{\text{corr}} > V_{\text{sen}}$, sin embargo el P/M presenta $V_{\text{corr}} > V_{\text{sen}}$, como consecuencia de diferencias en el mecanismo de ataque debido a la presencia de poros.

En la figura 163, para el acero AISI 316L P/M, a $[\text{HNO}_3] \geq 35\%$, la influencia del tratamiento térmico no se aprecia siendo la V_{corr} casi constante. A concentraciones menores se observan cambios más apreciables, aumentando la V_{corr} con el tiempo de tratamiento. Es importante destacar que existe un comportamiento disimilar entre los aceros obtenidos por pulvimetalurgia y por fundición, ya que estos últimos tienden a desensibilizarse al aumentar la temperatura y tiempo de tratamiento. Este hecho se puede explicar por el distinto mecanismo de corrosión que puede presentar el acero P/M, donde la presencia de Mo puede desempeñar un papel diferente al que representa en el FDO, también existen diferencias importantes respecto al comportamiento mostrado por el AISI 304L P/M para el cual a temperaturas y tiempos de tratamiento elevados se produce un descenso en la V_{corr} .

Ensayo Huey Modificado. Electrólito: HNO ₃ al 10% en ebullición. Tiempo de ensayo 48 h.				
Tratamiento térmico	AISI 304L		AISI 316L	
	Pulvimetalúrgico	Fundido	Pulvimetalúrgico	Fundido
Solubilizado	0,0153	0,0002	0,0215	0,0002
923 K/ 30 min	0,0303	0,0001	0,0274	0,0001
/ 60 min	0,0221	0,0001	0,0233	0,0001
/ 600 min	0,0270	0,0002	0,0246	0,0001
/ 3 000 min	0,1063	0,0002	0,0662	0,0001
/ 6 000 min	0,1215	0,0002	0,0767	0,0002
973 K/ 30 min	0,0267	0,0001	0,0237	0,0001
/ 60 min	0,0451	0,0001	0,0166	0,0002
/ 600 min	0,0557	0,0001	0,0187	0,0002
/ 3 000 min	0,0618	0,0001	0,0545	0,0001
/ 6 000 min	0,0999	0,0001	0,0849	0,0001
1 023 K/ 30 min	0,0337	0,0001	0,0396	0,0001
/ 60 min	0,1713	0,0001	0,0320	0,0001
/ 600 min	0,0401	0,0001	0,0648	0,0001
/ 3 000 min	0,0528	0,0001	0,0443	0,0001
/ 6 000 min	0,0160	0,0001	0,0543	0,0001

Tabla XXVII: Resultados de los ensayos modificados Huey, para los aceros AISI 304L y AISI 316L, obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M). (Continúa.....).

Ensayo Huey Modificado. Electrolito: HNO ₃ al 20% en ebullición. Tiempo de ensayo 48 h.				
Tratamiento térmico	AISI 304L		AISI 316L	
	Pulvimetalúrgico	Fundido	Pulvimetalúrgico	Fundido
Solubilizado	0,0286	0,0003	0,0270	0,0003
923 K/ 30 min	0,0787	0,0002	0,0614	0,0002
/ 60 min	0,0654	0,0002	0,0640	0,0003
/ 600 min	0,1139	0,0003	0,0673	0,0003
/ 3 000 min	0,1515	0,0003	0,1243	0,0004
/ 6 000 min	0,1749	0,0005	0,0982	0,0003
973 K/ 30 min	0,0510	0,0001	0,0496	0,0003
/ 60 min	0,0499	0,0003	0,0331	0,0004
/ 600 min	0,0636	0,0003	0,0491	0,0004
/ 3 000 min	0,1733	0,0003	0,1301	0,0005
/ 6 000 min	0,1491	0,0005	0,1502	0,0003
1 023 K/ 30 min	0,0523	0,0003	0,0364	0,0003
/ 60 min	0,0475	0,0003	0,0522	0,0004
/ 600 min	0,1148	0,0003	0,0855	0,0003
/ 3 000 min	0,1327	0,0002	0,0999	0,0002
/ 6 000 min	0,0581	0,0002	0,0810	0,0002

Tabla XXVII: Resultados de los ensayos modificados Huey, para los aceros AISI 304L y AISI 316L, obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M). (Continua.....).

Ensayo Huey Modificado. Electrólito: HNO ₃ al 35% en ebullición. Tiempo de ensayo 48 h.				
Tratamiento térmico	AISI 304L		AISI 316L	
	Pulvimetalúrgico	Fundido	Pulvimetalúrgico	Fundido
Solubilizado	0,1077	0,0007	0,0870	0,0010
923 K/ 30 min	0,1991	0,0009	0,2212	0,0012
/ 60 min	0,1326	0,0008	0,2095	0,0014
/ 600 min	0,3765	0,0010	0,2595	0,0022
/ 3 000 min	0,4324	0,0010	0,2644	0,0032
/ 6 000 min	0,3946	0,0011	0,3888	0,0029
973 K/ 30 min	0,2006	0,0006	0,2243	0,0030
/ 60 min	0,1136	0,0008	0,1374	0,0032
/ 600 min	0,1440	0,0009	0,2030	0,0028
/ 3 000 min	0,2282	0,0007	0,2392	0,0028
/ 6 000 min	0,2070	0,0009	0,2888	0,0031
1 023 K/ 30 min	0,1029	0,0005	0,1814	0,0012
/ 60 min	0,0898	0,0007	0,2128	0,0014
/ 600 min	0,1836	0,0008	0,2021	0,0010
/ 3 000 min	0,3148	0,0008	0,2179	0,0010
/ 6 000 min	0,0708	0,0013	0,2653	0,0010

Tabla XXVII: Resultados de los ensayos modificados Huey, para los aceros AISI 304L y AISI 316L, obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M). (Continua...).

Ensayo Huey Modificado. Electrolito: HNO ₃ al 65% en ebullición. Tiempo de ensayo 48 h.				
Tratamiento térmico	AISI 304L		AISI 316L	
	Pulvimetalúrgico	Fundido	Pulvimetalúrgico	Fundido
Solubilizado	1,63	0,0026	1,96	0,0024
923 K/ 30 min	2,3236	0,0031	≥2,5579	0,0366
/ 60 min	2,4372	0,0029	2,3418	0,0413
/ 600 min	1,8802	0,0031	≥2,4507	0,0366
/ 3 000 min	1,9619	0,0029	≥2,4777	0,0424
/ 6 000 min	2,3116	0,0029	≥2,4659	0,0391
973 K/ 30 min	2,0220	0,0023	2,0390	0,0531
/ 60 min	1,8281	0,0029	2,2401	0,0339
/ 600 min	2,1626	0,0028	2,3521	0,0391
/ 3 000 min	1,9793	0,0029	1,9545	0,0071
/ 6 000 min	2,0274	0,0026	1,9349	0,0048
1 023 K/ 30 min	2,2353	0,0032	1,9574	0,0254
/ 60 min	2,1707	0,0026	≥2,4517	0,0147
/ 600 min	1,8302	0,0027	≥2,5647	0,0054
/ 3 000 min	2,2156	0,0029	≥2,4480	0,0027
/ 6 000 min	2,2992	0,0026	1,8047	0,0027

Tabla XXVII: Resultados de los ensayos modificados Huey, para los aceros AISI 304L y AISI 316L, obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M).

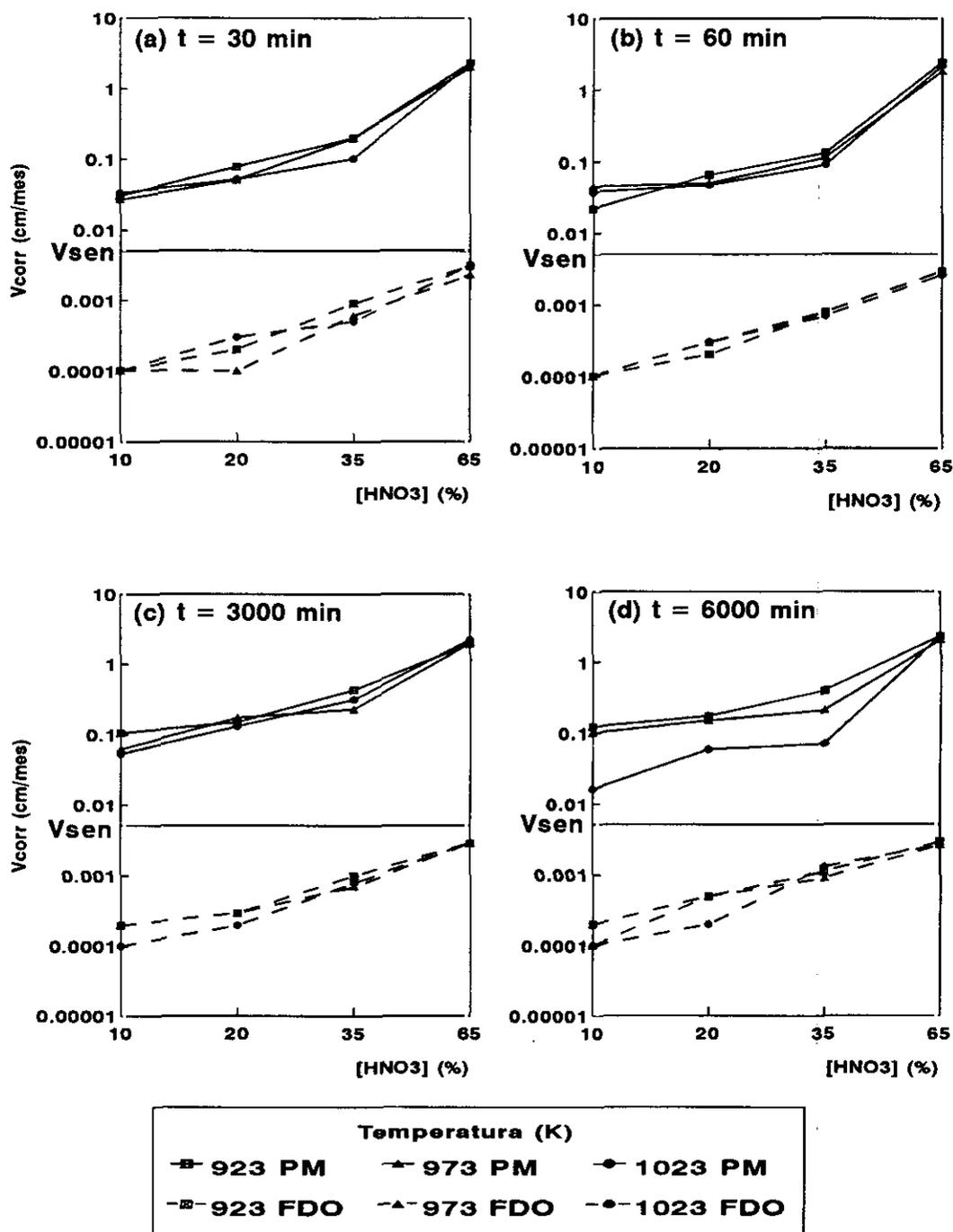


Figura 160: Influencia de la concentración de HNO₃ en la V_{corr} para los aceros inoxidables AISI 304L obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M), sensibilizados a diferentes temperaturas y a los tiempos de tratamiento de: (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 3 000 min y (d) 6 000 min.

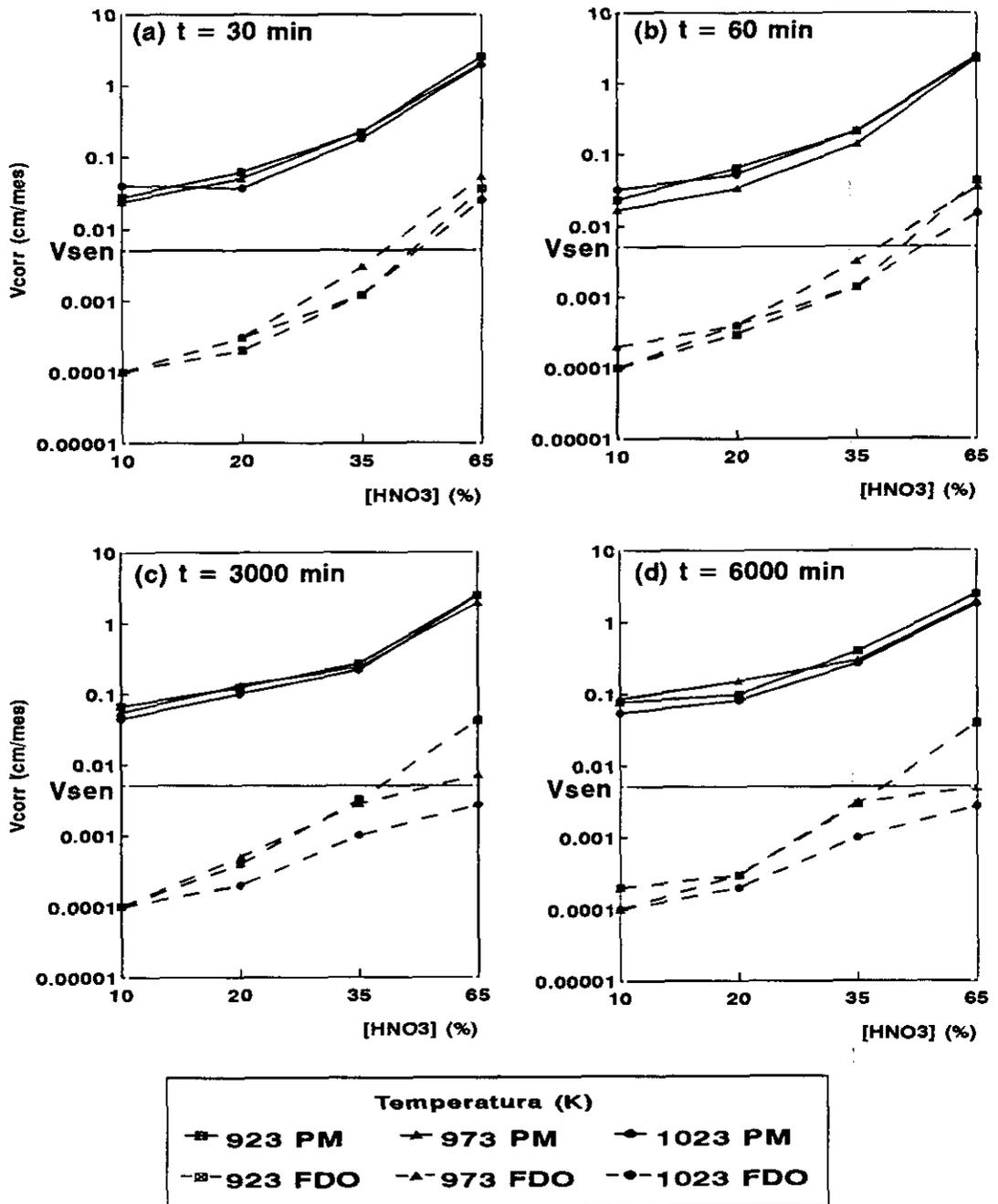


Figura 161: Influencia de la concentración de HNO_3 en la V_{corr} para los aceros inoxidables AISI 316L obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M), sensibilizados a diferentes temperaturas y a los tiempos de tratamiento de: (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 3 000 min y (d) 6 000 min.

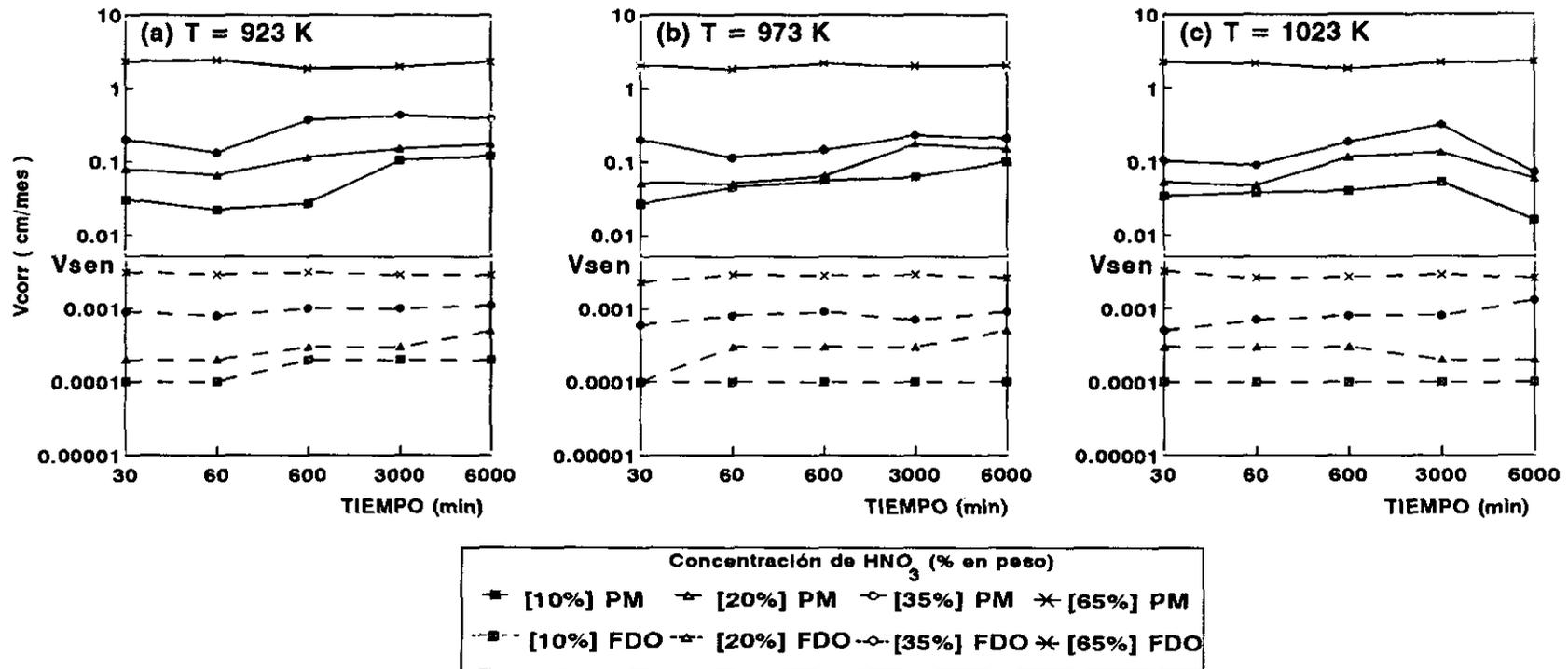


Figura 162: Influencia de la concentración de HNO_3 en la V_{corr} para los aceros inoxidables AISI 304L obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M), sensibilizados a diferentes tiempos de tratamiento y a las temperaturas de sensibilización de: (a) 923 K; (b) 973 K y (c) 1 023 K.

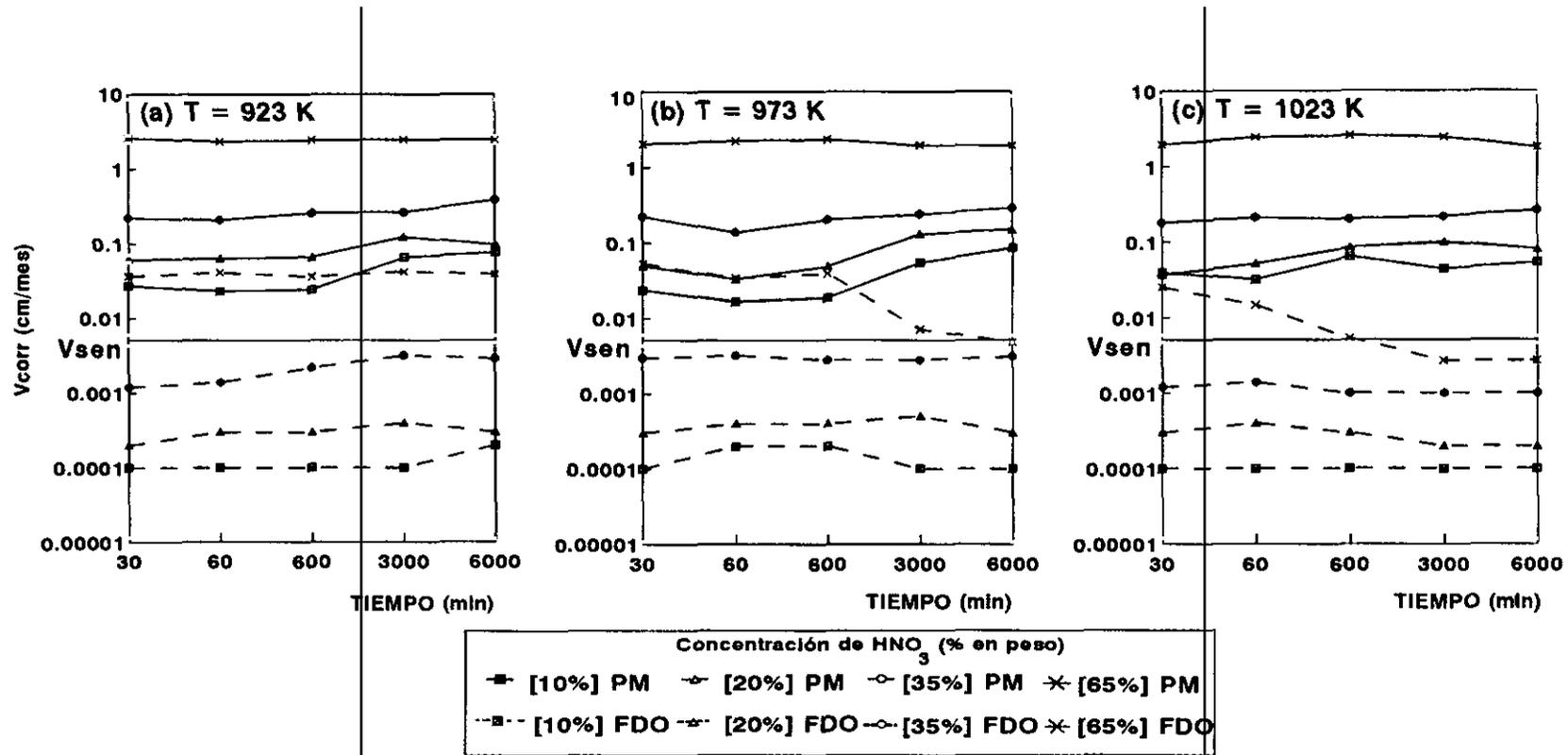


Figura 163: Influencia de la concentración de HNO₃ en la V_{corr} para los aceros inoxidables AISI 316L obtenidos por fundición (FDO) y por pulvimetalurgia (P/M), sensibilizados a diferentes tiempos de tratamiento y a las temperaturas de sensibilización de: (a) 923 K; (b) 973 K y (c) 1 023 K.

4.2.3.3. Influencia del tratamiento térmico de sensibilización en la velocidad de corrosión, V_{corr}

Parte de este estudio se ha realizado en el anterior apartado, a continuación se discutirá la influencia del tratamiento térmico de sensibilización en la V_{corr} de los materiales en contacto con HNO_3 a distintas concentraciones. Los resultados obtenidos para cada una de las condiciones de ensayo se muestran en la tabla XXVII, tanto para los aceros obtenidos por fundición como para los obtenidos por pulvimetalurgia. A partir de estos datos se elaboraron las diferentes figuras que se irán mostrando y discutiendo a continuación.

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

En la figura 164, para todas las condiciones de tratamiento térmico se observa una tendencia al aumento de la V_{corr} al aumentar el tiempo de tratamiento para cada concentración de HNO_3 . Además se puede observar que el acero AISI 304L FDO se encuentra siempre a $V_{corr} < V_{sen}$. En la figura 165, se puede apreciar que para $[HNO_3] < 65\%$, la V_{corr} es menor a la V_{sen} , observándose que las menores velocidades se presentan para la temperatura de tratamiento de sensibilización de 1 023 K; a la concentración de 65% se observa que el material se sensibiliza a tiempos cortos, para tender a desensibilizarse al aumentar el tiempo de tratamiento. En medios a esta concentración de HNO_3 se puede apreciar como a la mayor de las temperaturas ensayadas se produce una rápida desensibilización, mientras que a la menor la tendencia es a mantener elevadas V_{corr} .

En las figuras 166 y 167, se pueden apreciar respectivamente ejemplos de la microestructura de la superficie expuesta a HNO_3 al 20% en ebullición, para el acero AISI 304L tratado térmicamente a 923 K durante 30 min y 6 000 min, se observa que para esas condiciones de ensayo prácticamente no existe ataque. Sin embargo, en las figuras 168 y 169, se puede apreciar para el acero AISI 316L que las diferencias en la forma del ataque se hacen más notorias, se observa que el ataque es ligeramente más severo a

medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico.

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

En la figura 164, se puede observar que para el AISI 304L P/M en HNO₃ al 65%, no es posible apreciar la influencia del tratamiento térmico, debido a que el ataque es sumamente agresivo para todas las condiciones ensayadas. A menores concentraciones es posible apreciar ligeras variaciones en la V_{corr} en función del tratamiento térmico. En el caso del AISI 316L P/M, se puede apreciar cierta influencia del tratamiento térmico a concentraciones de HNO₃ del 10 y 20%, como se ha venido discutiendo hasta este momento. Estas variaciones en la V_{corr} se asocia a la formación de zonas empobrecidas en Cr, por la precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$, a través de estas zonas el ataque también progresa hacia el interior del material.

Al comparar la magnitud del ataque entre los dos aceros P/M estudiados se puede observar que las V_{corr} se encuentran aproximadamente dentro de los mismos intervalos de variación, lo que permite concluir que para demostrándonos de que para las condiciones de ensayo el efecto del Mo no es apreciable.

En las figura 170 se muestra la superficie del acero AISI 316L P/M tratado térmicamente a 973 K/30 min, y sometida al efecto del HNO₃ al 35%. Se observa ataque localizado en los poros que empieza a extenderse hacia las zonas adyacentes de la superficie, el ataque progresa hacia el interior de la muestra a través de los poros como se puede apreciar en el detalle de la figura 171. Al aumentar el tiempo de sensibilización hasta 6 000 min, se observa que (figuras 172 y 173), el ataque ha progresado a lo largo de toda la superficie, penetrando con mas intensidad hacia el interior de la muestra.

ABRIR 4.2. ESTUDIO DEL... (continuación)

