

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencias de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica



**EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA ADICIÓN
DE COBRE Y ESTAÑO EN LA RESISTENCIA A LA
CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES
AUSTENÍTICOS**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR**

Mónica Carboneras Chamorro

Bajo la dirección de los Doctores:

María Concepción Merino Casals
Ángel Pardo Gutiérrez del Cid

Madrid, 2004

ISBN: 84-669-2661-5

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES

E INGENIERÍA METALÚRGICA

**EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA ADICIÓN
DE COBRE Y ESTAÑO EN LA RESISTENCIA A LA
CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES
AUSTENÍTICOS**

TESIS DOCTORAL

MÓNICA CARBONERAS CHAMORRO

DIRECTORES

Dra. MARÍA CONCEPCIÓN MERINO CASALS

Dr. ÁNGEL PARDO GUTIÉRREZ DEL CID

MADRID, 2004

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

A mis directores, la Dra. D^{ña}. María Concepción Merino Casals y el Dr. D. Ángel Pardo Gutiérrez del Cid, por depositar su confianza en mí y demostrar en cada momento, con sus sabios consejos, una extraordinaria calidad humana y científica.

A Acerinox S.A., en particular a los doctores D. Jaime Botella, D. José María Baena y D^{ña}. Victoria Matres, por la estrecha colaboración mantenida durante todo el desarrollo de la Tesis Doctoral, basada en una cordial relación personal y científica.

Al Instituto de Materiales de Sevilla, en concreto a los doctores D. José Antonio Odriozola y D. Miguel Ángel Centeno, por colaborar en el estudio de XPS con su inestimable y reconocida actividad investigadora.

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

Al Departamento de Química Analítica de la UCM, por contribuir también en la realización de este estudio efectuando el análisis químico de los electrolitos.

A mis compañeros de trabajo durante estos años, Loli, Fernando, Abdul, Raúl y Emilse, además de por su ayuda, por los buenos momentos vividos y compartidos día a día en el Departamento.

A mis padres, mi hermana y Carlos, por estar siempre a mi lado y porque sin su apoyo todo me habría resultado mucho más difícil.

En definitiva, gracias a todos aquellos que de una u otra forma han colaborado en la realización de esta Tesis Doctoral.

RESUMEN

Los aceros inoxidable austeníticos se utilizan ampliamente por su buena relación prestaciones/precio y constituyen el grupo más extenso de aceros inoxidable actualmente en uso, representando el 65-70% de la producción total durante los últimos años ^[1]. En especial, los aceros inoxidable más destacados dentro de este grupo son los denominados AISI 304 (18Cr8Ni) y AISI 316 (17Cr11Ni2Mo), con un alto nivel de aplicación como materiales estructurales en procesos químicos industriales, donde suelen intervenir medios de elevada corrosividad.

Desde hace algunos años, la fabricación de estos aceros inoxidable se realiza en muchos lugares a partir del reciclado de chatarra, habitualmente contaminada con ciertos niveles de Cu y Sn que son eliminados en el proceso de colada continua hasta los límites que las normas establecen, una operación que podría resultar innecesaria si la presencia en el acero de dichos elementos no perjudicara las propiedades y comportamiento del material ni repercutiera en su viabilidad de fabricación industrial por generar problemas durante los procesos de conformación.

Según este argumento, en el presente trabajo de investigación se evalúa la influencia que ejercen los aleantes Cu y Sn en el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y AISI 316. Así, la obtención de resultados positivos en los estudios realizados podría posibilitar el empleo de chatarras en la fabricación de estas aleaciones sin necesidad de eliminar su contenido en Cu y Sn, pudiendo favorecer incluso el desarrollo de materiales mejorados que podrían ampliar su campo de aplicación en la industria química y en ambientes marinos, donde las propiedades mecánicas de los aceros los hacen insustituibles.

Por ello, se realiza un estudio de la resistencia a la corrosión generalizada de ambos materiales modificados en su composición por la adición de porcentajes variables de Cu y/o Sn en diversos medios ácidos de extensa aplicación industrial (nitrato, fosfórico, clorhídrico, sulfúrico) en condiciones de concentración y temperatura altamente agresivas para los aceros inoxidable austeníticos convencionales, que no contienen adiciones intencionadas de estos elementos.

Por otro lado, puesto que uno de los problemas principales que presentan los aceros inoxidable austeníticos es su gran susceptibilidad al ataque localizado, el trabajo realizado también persigue como objetivo determinar la resistencia a la corrosión por picadura y resquebrajamiento que exhiben estos aceros en medios clorurados, estudiando su comportamiento a temperatura ambiente en cloruro sódico al 3,5%, que simula la composición del agua de mar, y en cloruro férrico. Además, el estudio sobre el ataque localizado se complementa con la evaluación de la resistencia a la corrosión bajo tensión en un medio de elevada agresividad como es el cloruro magnésico a ebullición.

ÍNDICE

1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
1.1. Los aceros inoxidables	3
1.1.1. Introducción	3
1.1.2. Características generales	5
1.1.3. Los aceros inoxidables austeníticos	7
1.1.3.1. Características generales	7
1.1.3.2. Cobre y estaño como elementos de aleación de aceros inoxidables austeníticos	14
1.2. Corrosión de aceros inoxidables	19
1.2.1. Procesos de corrosión generalizada	20
1.2.1.1. Corrosión generalizada en medios ácidos	21
A) Resistencia a la corrosión en ácidos inorgánicos	24
a.1) Ácido nítrico	24
a.2) Ácido fosfórico	25
a.3) Ácido clorhídrico	27
a.4) Ácido sulfúrico	28
B) Resistencia a la corrosión en ácidos orgánicos	30
1.2.2. Procesos de corrosión localizada	30
1.2.2.1. Corrosión por picadura	30
1.2.2.2. Corrosión en resquicio	39
1.2.2.3. Corrosión bajo tensión	42
1.2.2.4. Comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos aleados con cobre y estaño.....	46
2. <u>OBJETIVOS</u>	57

3. <u>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u>	63
3.1. Materiales objeto de estudio	65
3.1.1. Composición química y fabricación	65
3.1.2. Tratamiento inicial de las muestras	66
3.2. Estudio de la resistencia a la corrosión	70
3.2.1. Resistencia a la corrosión generalizada en medios ácidos	70
3.2.1.1. Ensayos gravimétricos	70
A) Estudio cinético del proceso de corrosión	70
B) Estudios de caracterización microestructural y analítica .	73
b.1) Microscopía Electrónica de Barrido y	
Espectroscopía de Energías Dispersivas	73
b.2) Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X	73
b.3) Marcha Analítica del Carbonato	74
3.2.1.2. Ensayos electroquímicos	75
a) Ensayos electroquímicos potenciodinámicos.....	77
b) Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	78
3.2.2. Resistencia a la corrosión localizada en medios clorurados	81
3.2.2.1. Corrosión por picadura en cloruro sódico.....	82
a) Ensayos potenciodinámicos de polarización cíclica.....	82
b) Ensayos potencioestáticos.....	84
c) Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	85
3.2.2.2. Corrosión por picadura y resquicio en cloruro férrico.....	85
3.2.2.3. Corrosión bajo tensión en cloruro magnésico.....	87
4. <u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	91
4.1. Resistencia a la corrosión en medios ácidos inorgánicos	91
4.1.1. Comportamiento en ácido nítrico	91
4.1.1.1. Estudio cinético del proceso de corrosión	91

a) Efecto de la adición de cobre	91
b) Efecto de la adición de estaño	96
c) Efecto de la adición de cobre y estaño	99
d) Conclusiones del estudio cinético	103
4.1.1.2. Estudio metalográfico	105
4.1.2. Comportamiento en ácido fosfórico	107
4.1.2.1. Estudio cinético del proceso de corrosión	107
a) Efecto de la adición de cobre	107
b) Efecto de la adición de estaño	112
c) Efecto de la adición de cobre y estaño	116
d) Conclusiones del estudio cinético	119
4.1.2.2. Estudio metalográfico	121
4.1.3. Comportamiento en ácido clorhídrico	123
4.1.3.1. Estudio cinético del proceso de corrosión	123
a) Efecto de la adición de cobre	123
b) Efecto de la adición de estaño	126
c) Efecto de la adición de cobre y estaño	128
d) Conclusiones del estudio cinético	131
4.1.3.2. Estudio metalográfico	132
4.1.4. Comportamiento en ácido sulfúrico	134
4.1.4.1. Estudio cinético del proceso de corrosión	134
a) Efecto de la adición de cobre	134
b) Efecto de la adición de estaño	144
c) Efecto de la adición de cobre y estaño	152
d) Conclusiones del estudio cinético	161
4.1.4.2. Estudios de caracterización microestructural y analítica	164
a) Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energías Dispersivas	164
b) Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X	173

c) Marcha Analítica del Carbonato	181
d) Conclusiones del estudio de caracterización microestructural y analítica	182
4.1.4.3. Estudio electroquímico	183
4.1.4.3.1. Polarización Anódica	183
a) Efecto de la adición de cobre	183
b) Efecto de la adición de estaño	187
c) Efecto de la adición de cobre y estaño	190
4.1.4.3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica..	193
a) Efecto de la adición de cobre	193
b) Efecto de la adición de estaño	199
c) Efecto de la adición de cobre y estaño	204
d) Conclusiones del estudio electroquímico	208
4.1.4.4. Discusión de los resultados	211
4.2. Resistencia a la corrosión en medios clorurados	217
4.2.1. Corrosión por picadura en cloruro sódico	217
4.2.1.1. Ensayos potenciodinámicos de polarización cíclica.....	217
a) Efecto de la adición de cobre	217
b) Efecto de la adición de estaño	223
c) Efecto de la adición de cobre y estaño	227
d) Conclusiones de los ensayos potenciodinámicos de polarización cíclica	231
4.2.1.2. Ensayos potencioestáticos	232
a) Efecto de la adición de cobre	232
b) Efecto de la adición de estaño	234
c) Efecto de la adición de cobre y estaño	235
d) Conclusiones de los ensayos electroquímicos potencioestáticos	237
4.2.1.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	237

4.2.2. Corrosión por picadura y resquicio en cloruro férrico	240
4.2.2.1. Corrosión por picadura	240
a) Efecto de la adición de cobre	240
b) Efecto de la adición de estaño	245
c) Efecto de la adición de cobre y estaño	250
4.2.2.2. Corrosión por resquicio	255
a) Efecto de la adición de cobre	255
b) Efecto de la adición de estaño	259
c) Efecto de la adición de cobre y estaño	265
4.2.2.3. Conclusiones de los ensayos de corrosión en cloruro férrico	269
4.2.3. Corrosión bajo tensión en cloruro magnésico	271
a) Efecto de la adición de cobre	271
b) Efecto de la adición de estaño	272
c) Efecto de la adición de cobre y estaño	274
d) Conclusiones del estudio de corrosión bajo tensión	275
4.2.4. Estudio metalográfico	275
4.2.5. Discusión de los resultados	282
5. <u>CONCLUSIONES</u>	285
5.1. Efecto de la adición de cobre y estaño en la resistencia a la corrosión generalizada	287
5.2. Efecto de la adición de cobre y estaño en la resistencia a la corrosión localizada	289
6. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	291



1. INTRODUCCIÓN

1.1 LOS ACEROS INOXIDABLES

1.1.1 INTRODUCCIÓN

Sin duda alguna, los aceros inoxidable han ocupado un lugar preponderante, no sólo dentro de los materiales de interés tecnológico desarrollados en el siglo XX, sino también porque han influido notablemente sobre la vida cotidiana de la civilización actual al ser empleados en una gran variedad de aplicaciones: industria química, petroquímica, plantas de desulfuración de gases de combustión, plantas de blanqueo de pulpa, industria alimentaria, transporte, construcción, ingeniería civil, plantas desalinizadoras, accesorios domésticos y electrodomésticos,... [2].

Aunque los aceros inoxidable se desarrollaron durante las primeras décadas del siglo XX en Gran Bretaña y Alemania, su historia se remonta hacia 1820, cuando Stordart y Faraday [3] consiguen crear las primeras aleaciones de hierro con cromo.

En 1821 Berthier [4] comienza a realizar observaciones de las propiedades inoxidable de dichas aleaciones, demostrando su elevada resistencia en determinados medios ácidos cuando contienen un alto porcentaje de cromo, lo que le lleva a producir el denominado “ferrocromo”, aleación con 40-80% en masa de cromo, sin valor como metal estructural debido a su fragilidad y elevado contenido en carbono.

En los años posteriores varios investigadores producen aleaciones Fe-Cr, de elevada resistencia mecánica y dureza atribuidas al cromo, pero no observan su inherente resistencia a la corrosión debido principalmente a que su elevado contenido en carbono perjudica las propiedades anticorrosivas. Sólo en 1904

Guillet ^[5] logra producir aleaciones Fe-Cr de bajo contenido en carbono con carácter inoxidable, estableciendo la estructura metalúrgica y propiedades mecánicas de dichas aleaciones así como de las Fe-Cr-Ni, actualmente conocidas como aceros inoxidables austeníticos.

Sin embargo, el conocimiento de las excelentes propiedades de resistencia a la corrosión de estas aleaciones, que deben contener un mínimo de 12% en masa de cromo, no es descrito, según parece, hasta 1908 por Monnartz ^[6], destacando el efecto beneficioso en la resistencia a la corrosión de los medios oxidantes en comparación con los reductores y la necesidad de mantener bajos contenidos de carbono, así como los efectos de pequeñas cantidades de elementos de aleación, por ejemplo, titanio, vanadio, molibdeno y wolframio.

En general, durante el periodo comprendido entre 1904 y 1920 se realizan importantes trabajos de laboratorio que impulsan el desarrollo de estos materiales, aunque no logran alcanzar un estado realmente industrial hasta la mitad del siglo XX, gracias a la puesta en marcha de técnicas de producción y fabricación altamente optimizadas.

Desde finales del siglo XX los aceros inoxidables vienen experimentando un importante desarrollo orientado hacia la búsqueda de mejores características que amplíen sus prestaciones y satisfagan las nuevas exigencias que demanda la sociedad actual. De hecho, aunque sus primeras aplicaciones estuvieron vinculadas a su característica más típica - la resistencia a la corrosión -, el desarrollo de diferentes tipos de aceros inoxidables y la profundización en el conocimiento de sus propiedades, junto a la buena soldabilidad, conformabilidad, tenacidad, resistencia a la abrasión, etc., han favorecido notablemente su consumo, que en la actualidad muestra un incremento medio aproximado de un 5% al año, siendo empleados en una amplia gama de aplicaciones que van desde los usos industriales hasta los domésticos.

1.1.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES

Los aceros inoxidable son esencialmente aleaciones hierro-carbono (acero) a las que se adiciona cromo, como principal elemento, en porcentajes comprendidos entre 12 y 30% en masa, además de otros elementos aleantes como níquel, molibdeno, manganeso, silicio, cobre, aluminio, titanio, nitrógeno, azufre, estaño,....

En comparación con los aceros al carbono ordinarios, aunque algunas de las propiedades mecánicas y físicas (densidad, módulo de elasticidad,...) son similares [2], los aceros inoxidable se caracterizan fundamentalmente por su extraordinaria resistencia a la corrosión, propiedad que les otorga una duración excepcional en la mayoría de los medios y que añadida a su elevada resistencia mecánica, ductilidad y tenacidad les capacita para ser empleados en un gran número de aplicaciones [7].

Así, cuando un acero al carbono convencional es expuesto a la atmósfera se origina la formación de una capa de óxido de hierro pulverulento que, si no se combate, sigue creciendo hasta que el acero se encuentre completamente corroído. Por su parte, los aceros inoxidable también se oxidan, pero en lugar de óxido de hierro lo que se forma espontáneamente en presencia de oxígeno es una invisible y adherente película denominada “capa pasiva”, rica en óxido de cromo (Cr_2O_3), muy densa y de espesor nanométrico, que cuando se encuentra limpia y adecuadamente formada es bastante inerte bajo la mayoría de las condiciones ambientales o de proceso y protege al material del avance de la oxidación; se dice entonces que el acero es inoxidable y se halla en estado pasivo.

En lo que respecta a la composición del acero, el contenido mínimo de cromo requerido para la formación de la capa pasiva es del 12% en masa. Así, como se observa en la Figura 1, cuando solamente actúan los agentes

atmosféricos, la presencia de un 12% de cromo en el acero es suficiente para que se forme una capa pasiva continua que impide la corrosión atmosférica y la acción agresiva de agentes corrosivos débiles. Sin embargo, en presencia de medios más agresivos, donde aumenta la intensidad del ataque, para que se pueda formar una capa de óxido suficientemente protectora es necesario un mayor

porcentaje de este elemento, aunque esto ocurre hasta un cierto límite a partir del cual ya no se aumenta la resistencia a la corrosión y es necesario adicionar otros aleantes como níquel, molibdeno, titanio,...., según se requiera.

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 en oxígeno del aire así como de la mayoría de soluciones acuosas aireadas es suficiente para la creación y mantenimiento de la pasividad, lo que justifica la extraordinaria resistencia a la corrosión de estos materiales en numerosos medios. Por ello, si la capa pasiva resulta dañada química o mecánicamente, el sólo contacto con el oxígeno de la atmósfera ambiente origina su regeneración de un modo espontáneo, permitiendo al material recuperar la resistencia a la corrosión que poseía antes de sufrir el daño.

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^+ desestabiliza la película pasiva. Por

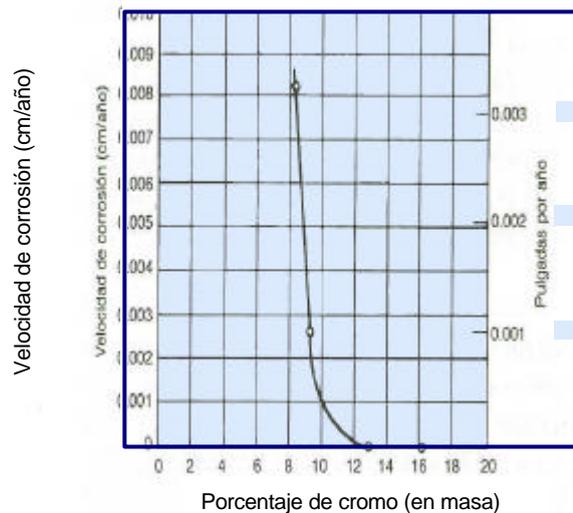


Figura 1. Influencia del contenido en cromo en la velocidad de corrosión de aleaciones Fe-Cr en contacto con la atmósfera.

consiguiente, para cada medio existe un pH crítico por debajo del cual se produce la destrucción de la capa de pasivación y se origina la activación a la corrosión del material inicialmente pasivo. Este pH crítico depende de la resistencia de la capa pasiva, es decir, de la composición del acero y más precisamente de su contenido en cromo.

En consecuencia, el empleo de aceros inoxidable siempre se encuentra bajo la dependencia de las características oxidantes del medio, resultando más adecuados en ambientes oxidantes, neutros o débilmente reductores, donde es más factible la formación de una capa pasiva estable que proteja al material, que en ambientes fuertemente reductores, donde dicha película tiende a ser destruida o no puede formarse con facilidad, dejando al metal base expuesto a la corrosión.

1.1.3 LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

1.1.3.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

Dentro de la familia de los aceros inoxidable, los que presentan microestructura austenítica son los más corrientes en el mercado por su amplia variedad de propiedades. En general, se trata de materiales con una extraordinaria resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica a temperaturas tanto criogénicas como elevadas, óptima apariencia basada en un buen factor de higienicidad-limpieza, bajo coste de mantenimiento, excelente ductilidad, buenas propiedades de soldabilidad, mecanizado, corte, doblado y plegado, endurecen por deformación en frío pero no por tratamiento térmico, son amagnéticos y reciclables.

Los aceros inoxidable austeníticos contienen como elementos de aleación principales Cr (16-26% en masa) y Ni (6-22% en masa), elementos que ejercen un importante efecto sinérgico en estos materiales ya que el cromo aporta la

inoxidabilidad y el níquel favorece su microestructura austenítica (solución sólida intersticial de C en Fe- γ). Además, pueden incluir menores porcentajes de otros aleantes como Mn, Si, C, Mo, N, Ti, Nb, que proporcionan al material importantes características mecánicas y de resistencia a la corrosión. Como impurezas suelen incluir elementos tales como P y S.

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, de forma que si la concentración de Cr es superior al 12%, en ausencia de otros aleantes, se obtiene un acero monofásico ferrítico, según

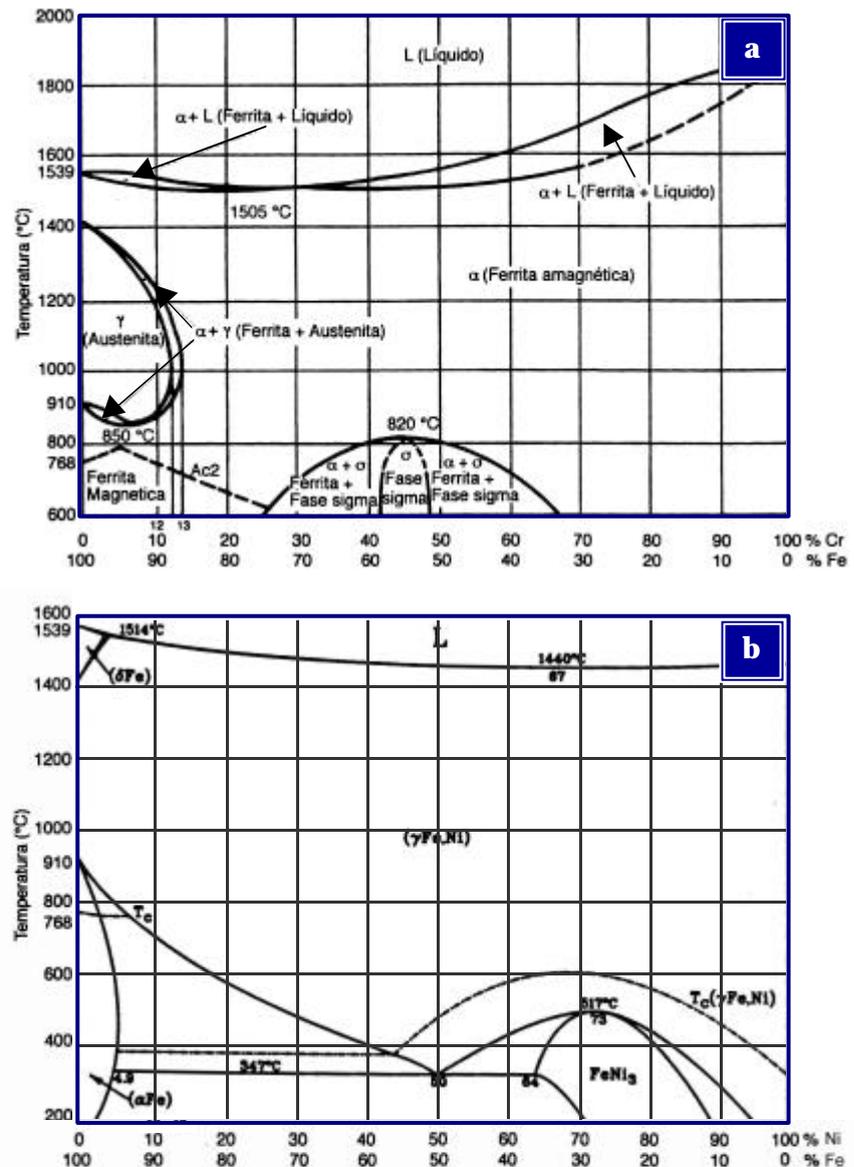


Figura 2. a) Diagrama Fe-Cr, b) Diagrama Fe-Ni.

muestra el diagrama Fe-Cr (Figura 2a). Por el contrario, el níquel es un aleante de carácter gammágeno y aumenta el dominio de existencia de la fase austenítica, convirtiéndola prácticamente en estable (Figura 2b). En consecuencia, la adición de ciertos porcentajes de Ni permite un mayor contenido de Cr en el acero, al contrarrestar 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 [8,9].

Por tanto, puesto que la microestructura de estos materiales se encuentra especialmente influenciada por los elementos aleantes que contienen, su composición es equilibrada 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 [10]. La Figura 3 representa una sección a temperatura ambiente del diagrama ternario de una aleación Fe-Cr-Ni en la que se pueden determinar los porcentajes de hierro, cromo y níquel necesarios para que el acero inoxidable posea una microestructura austenítica (zona coloreada del diagrama).

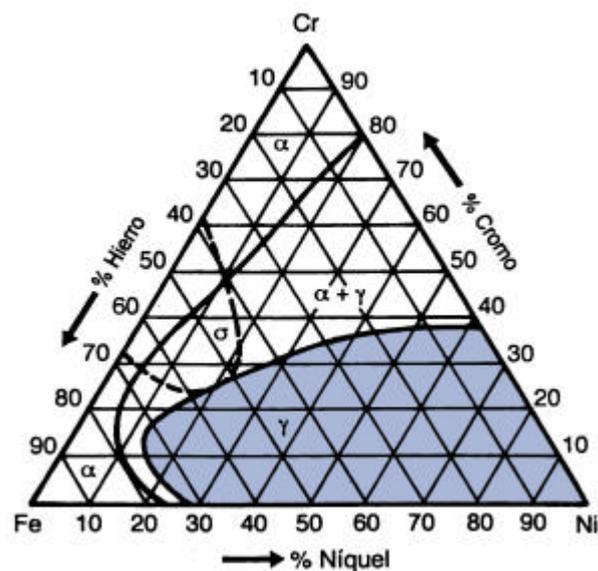


Figura 3. Sección a temperatura ambiente del diagrama ternario Fe-Cr-Ni.

No obstante, en función de los elementos aleantes y de los tratamientos térmicos realizados existe la posibilidad de que aparezcan otras fases que aporten sus particulares características a la aleación, pudiendo afectar, entre otros aspectos, a la resistencia a la corrosión. Entre las fases que suelen aparecer con mayor frecuencia se encuentran carburos, nitruros, carbonitruros, fase sigma y fase chi. Así, la precipitación en límite de grano de carburos ricos en cromo del tipo $M_{23}C_6$ genera fundamentalmente procesos de corrosión intergranular. Por su parte, la presencia de nitruros y carbonitruros puede afectar al comportamiento del material, al inhibir el crecimiento de grano y provocar endurecimiento por precipitación. La formación de fase sigma (fase intermedia frágil y dura, de estructura tetragonal) en los límites de grano del acero confiere fragilidad y produce sensibilización a la corrosión intergranular en algunos medios. Asimismo, la precipitación de fase chi (fase intermedia cúbica centrada en el cuerpo) en aleaciones con alto contenido en Mo, que operan a altas temperaturas y en aleaciones susceptibles a la precipitación de la fase sigma puede ejercer un efecto perjudicial en el material, al nuclear heterogéneamente de forma inter e intragranular [2,11].

Las composiciones de los distintos aceros así como las características de diseño de los componentes e instalaciones se rigen por una serie de normas nacionales e internacionales, publicadas por distintas organizaciones, que son revisadas periódicamente. Una de las más comunes es la nomenclatura AISI (*American Iron and Steel Institute*) [2], que emplea tres números para designar la serie característica del acero inoxidable, con algún sufijo en ocasiones para indicar características adicionales. Según esta clasificación los aceros inoxidables austeníticos figuran generalmente como serie 200 y 300. Dentro de este grupo, los aceros más representativos por su extensa aplicación son los denominados AISI 304 y AISI 316, cuyas propiedades más importantes se resumen en la Tabla 1 mostrada a continuación.

Tabla 1. Propiedades de los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y AISI 316.

PROPIEDADES		AISI 304	AISI 316
Eléctricas	Resistividad Eléctrica ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	70-72	70-78
Físicas	Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) Punto de Fusión ($^{\circ}\text{C}$)	7,93 1400-1455	7,96 1370-1400
Mecánicas	Alargamiento (%) Dureza Brinell Impacto Izod ($\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$) Módulo de Elasticidad (GPa) Resistencia a la Tracción (MPa)	<60 160-190 20-136 190-210 460-1100	<60 160-190 20-136 190-210 460-860
Térmicas	Coefficiente de Expansión Térmica 20-100 $^{\circ}\text{C}$ ($\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) Conductividad Térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	18,0 16,3	16-18 16,3

El acero AISI 304, también denominado 18-8 por su composición en cromo y níquel en proporciones 18% y 8% en masa respectivamente, es el acero inoxidable más corriente de los fabricados en la actualidad. Resiste adecuadamente la acción de numerosos agentes corrosivos y por su gran ductilidad puede ser trabajado en frío por muy diversos procedimientos y obtenerse con él las formas y perfiles más variados. Es muy utilizado en la fabricación de equipamiento para la industria química, farmacéutica, alimenticia, textil, papel y celulosa, etc.

En lo que se refiere al acero inoxidable AISI 316, los porcentajes de cromo y níquel son muy similares a los del AISI 304 pero contiene además un 2% en masa de molibdeno, que mejora la estabilidad de la capa pasiva y eleva muy sensiblemente la resistencia a la corrosión del material en medios ácidos reductores o neutros, así como en presencia de iones cloruro. Además, en condiciones desfavorables de operación, como en el caso de altas presiones o elevadas temperaturas de trabajo, presenta buen comportamiento, siendo el acero más empleado en elementos de maquinaria e instalaciones en plantas químicas y en ambientes oxidantes.

En la actualidad, las excelentes propiedades que presentan los aceros inoxidable austeníticos en un amplio rango de temperaturas permiten su óptima utilización en un gran número de aplicaciones orientadas a satisfacer la mayoría de las necesidades fundamentales del hombre, englobadas básicamente en los sectores de la alimentación, construcción, energía, medio ambiente, salud y transporte, originando que el consumo aparente del mercado español durante su década de los noventa se haya incrementado hasta multiplicarse por un factor de 2,6 [12].

En la Tabla 2 se resumen los principales sectores de aplicación de los aceros inoxidable austeníticos y las propiedades que los convierten en idóneos para ello. Como se puede observar, además de la excelente resistencia a la corrosión, entre las características más importantes que presentan estos materiales cabe destacar su capacidad para ser trabajados mediante el empleo de las técnicas habituales de deformación en frío (plegado, embutición...) y de unión (soldadura), lo que permite fabricar una extensa variedad de componentes, con formas particularmente complejas, en los que el aspecto de los acabados (rugoso, pulido...) juega un papel primordial. Por otro lado, su estructura cúbica centrada en las caras proporciona una excelente resistencia a elevada temperatura y tenacidad a baja temperatura, siendo de hecho el grupo de aceros más importante para aplicaciones criogénicas. Además, al no alterar las propiedades organolépticas de los alimentos y ser fácil de limpiar, desinfectar y esterilizar, es considerado un material muy adecuado para las aplicaciones alimentarias y médicas.

Tabla 2. Principales sectores de aplicación de los aceros inoxidable austeníticos.

APLICACIÓN	CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL
<p><u>Industria química</u> <i>Elementos de maquinaria e instalaciones (hornos, calderas, bombas, filtros, válvulas, tanques de almacenamiento, ejes de agitadores)</i></p>	<p>Elevada resistencia a la corrosión en numerosos medios (ácido nítrico, fosfórico, sulfúrico, compuestos orgánicos, alcalinos,...), alta resistencia mecánica a temperaturas tanto criogénicas como elevadas, excelente ductilidad, buena soldabilidad y mecanizado.</p>
<p><u>Industria alimentaria</u> <i>Leche, agua, zumos, vino, aceite, cervezas, azúcares, carnes,...</i></p>	<p>Elevada resistencia a la corrosión, compacidad superficial, alta resistencia a choques, tensiones mecánicas y variaciones térmicas, ausencia de recubrimientos protectores deteriorables (lacas, pinturas,...), óptima capacidad de limpieza.</p>
<p><u>Transporte</u> <i>Contenedores para el transporte a granel de alimentos o sustancias químicas, cisternas, vagones,...</i></p>	<p>Elevada resistencia mecánica, ligereza, resistencia a la corrosión, resistencia a altas temperaturas, soldabilidad y deformabilidad, ausencia de revestimientos protectores, capacidad de limpieza.</p>
<p><u>Industria de la construcción</u> <i>Exterior de edificios, ascensores, pasadizos, piscinas,...</i></p>	<p>Resistencia a la corrosión, buenas características mecánicas y físicas, capacidad de diseño (elaboración, acabado, unión,...), resistencia al fuego.</p>
<p><u>Mobiliario urbano</u> <i>Esculturas, marquesinas, bancos, barandillas, farolas, papeleras,...</i></p>	<p>Acabado atractivo, resistencia a la corrosión, bajo coste de mantenimiento.</p>
<p><u>Accesorios domésticos y electrodomésticos</u> <i>Vajillas, cuberterías, fregaderos, encimeras, lavadoras, lavavajillas, frigoríficos, acumuladores de agua,...</i></p>	<p>Nuevos acabados con alto valor estético, nuevos formatos, alta resistencia mecánica, elevada resistencia a la corrosión.</p>
<p><u>Aplicaciones médicas</u> <i>Equipamiento hospitalario, instrumental quirúrgico, prótesis y medios de fijación,...</i></p>	<p>Elevada resistencia mecánica y a la corrosión, higiénicidad, ausencia de recubrimientos protectores deteriorables.</p>
<p><u>Medio ambiente</u> <i>Depuradoras de aguas residuales,...</i></p>	<p>Resistencia mecánica y a la corrosión, bajo coste en mantenimiento y explotación.</p>

1.1.3.2 COBRE Y ESTAÑO COMO ELEMENTOS DE ALEACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

Los estudios llevados a cabo sobre los efectos del cobre como elemento aleante en las propiedades mecánicas y en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos son muy numerosos en comparación con el reducido número de investigaciones realizadas sobre la influencia ejercida por la adición de estaño.

El mayor interés de los investigadores hacia el cobre como elemento de aleación de aceros inoxidable austeníticos podría justificarse teniendo en consideración los argumentos que se exponen a continuación:

a) El cobre es un elemento de aleación estabilizador de la austenita, donde es soluble en cantidades relativamente elevadas (~4%) [13]. Estudios recientes [14] han demostrado que debido a la gran solubilidad del cobre en la fase austenítica (en la fase ferrítica la solubilidad es significativamente menor, aproximadamente 0,2% [15]), el cobre adicionado a los aceros inoxidable austeníticos del tipo 18-8 se halla fundamentalmente en solución sólida y no formando fases ricas en dicho elemento. No obstante, puesto que la ductilidad en caliente de estos materiales disminuye con el incremento del porcentaje de Cu adicionado [16], a pesar de la elevada solubilidad del Cu no son recomendables contenidos superiores al 3% ya que pueden repercutir en la conformabilidad del acero al dificultar los procesos de deformación. Así, teniendo en cuenta la potencia gammágena del Cu como promotor de la fase γ frente a la δ en la solidificación y en los tratamientos térmicos de homogeneización, la presencia de por ejemplo un 3% de Cu en la composición de la aleación podría permitir una reducción de su contenido en níquel entre un 1 y un 3%, lo que conllevaría un abaratamiento de los costes de fabricación del acero al disminuir los niveles de un elemento de precio elevado y fluctuante en el mercado como es el níquel, elemento que en los últimos años se

ha logrado reducir en un elevado porcentaje en aceros inoxidables austeníticos por la adición de otros aleantes gammágenos como manganeso y nitrógeno [17-21].

b) Conocido el carácter estabilizador del cobre frente a las transformaciones martensíticas [22,23], que tienen lugar en los aceros inoxidables austeníticos por enfriamiento (efecto térmico) o por deformación (efecto mecánico) y que originan el endurecimiento del material [24], la introducción de ciertos porcentajes de dicho elemento favorecería la obtención de austenitas de mayor estabilidad estructural frente a este tipo de transformación, lo que según la mayoría de los autores [25-27] es un aspecto importante a considerar en los procesos de conformado de aceros inoxidables austeníticos metaestables, donde pueden formarse las fases martensíticas α' (estructura cúbica centrada en el cuerpo o tetragonal) y ϵ (estructura hexagonal compacta) [28]. En esta línea, estudios realizados han determinado que el cobre afecta a la estabilidad de la austenita de un modo semejante al níquel [29] y que ambos elementos favorecen de forma similar la conformabilidad de alargamiento de estos materiales, permitiendo mayores alargamientos y más uniformes al ejercer un efecto ablandador en el acero y reducir la velocidad de endurecimiento por deformación [27,30]. En consecuencia, la sustitución de fracciones aleantes de Ni por Cu puede permitir el desarrollo de aceros inoxidables austeníticos, no sólo más viables económicamente, sino también con mayor capacidad de conformación [27,31].

c) Asimismo debe tenerse en cuenta la acción positiva del cobre en el incremento de la energía de los defectos de apilamiento de la austenita [32-36], considerado uno de los factores más relevantes que controlan las características de los mecanismos de deformación. En este caso, la adición de níquel también ha demostrado elevar la energía de los defectos de apilamiento del acero AISI 304, aunque el efecto asociado a la presencia de cobre es muy superior, ya que duplica al del níquel [35]. En particular, estudios realizados por Choi y Jin [36] han concluido que el aumento de la energía de los defectos de apilamiento como

consecuencia de la adición de importantes cantidades de Cu (3,21% en masa) en este tipo de acero contribuyen a suprimir la formación de martensita ϵ , lo que se encuentra en total acuerdo con los resultados obtenidos por Fukase y col. [37], según los cuales la capacidad para formar martensita ϵ es mayor en los aceros con baja energía de defectos de apilamiento. Además, esta energía controla la fina estructura de la martensita α' y la velocidad de endurecimiento por deformación de la austenita [38]. Asimismo, altas energías de defectos de apilamiento en el acero disminuyen la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión [39].

d) Como ya se comentó anteriormente, los aceros inoxidables presentan en general un buen comportamiento a la corrosión en medios ácidos oxidantes pero se muestran altamente susceptibles a la corrosión cuando se enfrentan a la acción de ácidos reductores. No obstante, la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables que operan en contacto con medios ácidos no oxidantes puede incrementarse en gran medida mediante la denominada técnica de modificación catódica, consistente en la adición de determinados porcentajes de elementos metálicos nobles o seminobles que aumentan la efectividad del proceso de reducción de protones que se produce sobre ellos (reacción catódica), al reducir la sobretensión para la descarga de hidrógeno, y retardan la disolución anódica del acero al que se adicionan, favoreciendo así la transición del estado activo al pasivo [40-43]. Según este argumento, la adición de Cu como elemento aleante de aceros inoxidables constituye un claro ejemplo de aplicación de la técnica de modificación catódica, proporcionando una mayor resistencia a la corrosión generalizada del material en medios ácidos no oxidantes [44-46]. Además, entre los elementos de carácter noble que pueden ser adicionados, el cobre posee especial importancia debido a su capacidad para depositarse sobre la superficie [47]. Por otro lado, si el acero contiene Mo, el cobre intensifica sus efectos en la mejora de la resistencia a la corrosión generalizada en medio sulfúrico, participando en la sinergia positiva Cu-Mo [48]. Con relación al comportamiento frente a otros tipos de corrosión, numerosos autores reconocen que la presencia de Cu en la

composición del acero inoxidable favorece la repasivación e inhibe el crecimiento de las picaduras activas formadas durante procesos de ataque localizado [49-51]. Por otra parte, cuando el material se expone a elevada temperatura el cobre también contribuye a una mayor adherencia de la película pasiva.

e) Determinadas industrias en las que se emplean los aceros inoxidables (industria química, extractiva del petróleo, del papel, de la alimentación,...) se ven afectadas por problemas de corrosión microbiana, inducida por ambientes bacterianos, que harían aconsejable el empleo de aceros con un cierto poder antimicrobiano. En base al hecho de que dicha propiedad se encuentra estrechamente relacionada con la presencia de Cu [52], elemento relativamente barato y muy efectivo como agente antimicrobiano por ser bien conocido que los metales de transición (especialmente Fe y Cu) actúan como importantes catalizadores en procesos biológicos de oxidación-reducción, su acción puede aprovecharse al ser introducido en ciertos niveles de concentración en la matriz del inoxidable tradicional, dando lugar a la formación de una fase rica en Cu (ϵ -Cu), inhibidora del crecimiento bacteriano sobre la superficie del metal a partir de una determinada proporción en volumen, tras ser sometido a determinados tratamientos térmicos de envejecimiento y precipitación en intervalos de tiempo y temperatura adecuados [53]. Así, en la actualidad se están desarrollando aceros inoxidables antimicrobianos que vienen demostrando una elevada resistencia a la adhesión bacteriana, por ejemplo los *NSS AM: 1-4* fabricados por *Nisshin steel* [54].

Expuestos los argumentos que justifican la adición de porcentajes de Cu en la composición de los aceros inoxidables austeníticos, el estudio de los efectos del Sn como elemento aleante se plantea por el propio proceso de fabricación de la aleación, ya que el empleo de las materias primas convencionales de acería implica la presencia en el material de determinados niveles de Sn, As y P que, aunque no resultan relevantes en la ductilidad en caliente del AISI 304 clásico (no aleado especialmente con Cu), en caso de adicionar Cu pueden deteriorar

seriamente la ductilidad por la actuación de un importante efecto sinérgico Cu-Sn, agravado por el efecto negativo del par As-P ^[55], lo que desde el punto de vista de la fabricación industrial supone un factor decisivo, ya que aleaciones potencialmente atractivas por su comportamiento a la corrosión podrían no ser viables debido a su bajo rendimiento de conformabilidad en caliente.

De hecho, diversos estudios ^[55-57] cuantifican los efectos que ejercen los elementos Cu y Sn sobre la ductilidad en caliente y la deformación por compresión a altas temperaturas del acero AISI 304. Así, uno de los trabajos realizados ^[55] revela los graves efectos observados sobre la ductilidad a 1300°C para contenidos de Cu del 3% y las importantes reducciones de ductilidad a 1000°C para contenidos a partir de un 2%. Además, dicho estudio asevera que el efecto del Sn en la disminución de la ductilidad resulta muy acusado, deduciendo que a 1000°C la potencia reductora de la ductilidad en caliente del Sn es unas 20 veces la del Cu. En cuanto a los efectos combinados del Cu y el Sn, el estudio determina que no son aditivos sino multiplicativos y que varían en función de la temperatura, de forma que a 1000 y 1200°C el deterioro de la ductilidad es creciente con el aumento del producto de las concentraciones de ambos elementos hasta llegar a unos límites a partir de los cuales el deterioro no progresa aunque se eleve el valor $Cu \times Sn$, fenómeno que sin embargo no ocurre a 900 y 1300°C, ya que a estas temperaturas el deterioro de la ductilidad crece continuamente con el incremento del producto $Cu \times Sn$. Por otro lado, el estudio de los efectos aislados de ambos aleantes en el agrietamiento superficial del AISI 304 durante la deformación por compresión a altas temperaturas revela que concentraciones de Cu hasta un 2% y de Sn hasta 0,05% no producen deterioros ni a 1000°C ni a 850°C, mientras que contenidos de 3% Cu y de 0,08 ó 0,16% Sn generan importantes agrietamientos a 1000°C, muy agravados a 850°C ^[56,57].

En el caso del acero AISI 316, aunque se ha realizado algún estudio al respecto, los efectos de la adición de Cu y Sn no han sido estudiados con la

misma profundidad que en el AISI 304 [58]. Muy posiblemente las sinergias existentes entre los elementos adicionados sean distintas a las observadas en el AISI 304, al tratarse de aleaciones con distinto comportamiento aún no conteniendo porcentajes de Cu y Sn [55]. En particular, la presencia de Mo en la aleación hace que el AISI 316 requiera, en igualdad de condiciones (temperatura, velocidad de deformación,...) mayores cargas deformantes en caliente para los mismos grados de deformación que el AISI 304 y que su ductilidad en caliente sea menor, por lo que dichos factores deberían ser contemplados en el caso de efectuar adiciones intencionadas o casuales de Cu y Sn en el acero AISI 316.

En consecuencia, a partir de los aspectos planteados surge la posibilidad de investigar aceros inoxidable austeníticos del tipo AISI 304 y AISI 316 aleados con porcentajes de Cu y Sn tales que proporcionen aceros colables y laminables en caliente, sin problemas imputables a fallos de ductilidad, y que muestren a su vez buena resistencia a la corrosión. Así, se podrían fabricar aceros inoxidable a partir del reciclado de chatarras sin la necesidad de eliminar estos elementos en el proceso de fabricación hasta los límites que las normas establecen.

1.2 CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES

Los procesos de corrosión tienen lugar bajo condiciones muy diversas y aparecen en una amplia variedad de morfologías que, en líneas generales, pueden clasificarse en dos grandes grupos bien diferenciados:

- a) Corrosión generalizada o uniforme: Se caracteriza por un adelgazamiento uniforme del material sin mostrar ataque localizado apreciable.
- b) Corrosión localizada: El ataque se localiza en zonas específicas y se propaga con gran rapidez, por lo que se considera más peligroso que el de tipo generalizado.

1.2.1 **PROCESOS DE CORROSIÓN GENERALIZADA**

La corrosión generalizada es la forma más simple y benigna de la corrosión y se caracteriza por ocasionar una pérdida de material en toda la superficie o en partes de ella relativamente grandes.

Este tipo de ataque se produce cuando el acero no posee unos niveles suficientemente elevados de elementos estabilizadores de la capa pasiva y el ambiente circundante en esas circunstancias es demasiado agresivo, como es el caso, fundamentalmente, de ácidos y bases fuertes. Se origina entonces el debilitamiento y rotura de la capa pasiva en toda la superficie del acero inoxidable, quedando así expuesto al ataque del medio, que se extiende homogéneamente en la superficie con una penetración media muy similar en todos los puntos, generando un adelgazamiento progresivo y uniforme del componente que lo sufre y, por consiguiente, una disminución de su resistencia mecánica. 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 [59,60].

Como en todo proceso de corrosión electroquímica o acuosa, el ataque se produce por la acción de dos semirreacciones redox que intercambian electrones en la superficie del metal en contacto con un electrolito, formándose una pila con dos zonas características:

- a) La superficie del metal con mayor tendencia a la disolución (*zona anódica*) es corroída en un proceso en que los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como iones positivos:



- b) La superficie del metal con menor tendencia termodinámica a la disolución (*zona catódica*) permanece inmune al ataque y recibe a través de la masa metálica los electrones liberados en el ánodo, que son suministrados a un captador (oxidante) presente en el electrolito en los procesos de reducción catódica. Como captador de electrones puede actuar cualquier oxidante, aunque en la mayoría de los casos actúa como tal el O₂ disuelto en el electrolito en medios neutros y alcalinos, o el H⁺ en medio ácido [61]:



De todos modos, este tipo 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, por lo que 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 [61,62].

1.2.1.1 CORROSIÓN GENERALIZADA EN MEDIOS ÁCIDOS

En general, los aceros inoxidable austeníticos se emplean extensamente como materiales estructurales para una industria que suele enfrentarse a unos medios muy agresivos - la industria química -, donde se presenta una gran

diversidad de medios (ácidos, básicos o neutros, con iones en solución, a altas y bajas temperaturas, con sólidos en suspensión, con sales disueltas, velocidades variables de desplazamiento de fluidos,...) que pueden propiciar fenómenos de corrosión en materiales metálicos. Consecuentemente, uno de los factores más importantes a considerar en la industria química es la resistencia al medio de los componentes y equipos implicados, por lo que la correcta elección de materiales con buenas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión resulta primordial.

En particular, en procesos industriales que implican la presencia de ácidos suelen emplearse aceros inoxidable, aunque cada tipo de acero presenta sus limitaciones. Normalmente, la resistencia a la corrosión generalizada representa el factor limitante, en ambientes ácidos, al ser con frecuencia el proceso de corrosión dominante, aunque no el único posible [63].

En los procesos de corrosión generalizada de aceros inoxidable en medios ácidos, la temperatura y concentración del ácido son las variables más importantes, resultando útil la utilización como guía 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.

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.

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.

Además, la presencia de impurezas puede influir drásticamente en el grado de corrosividad de las soluciones ácidas. Así, la presencia de agentes reductores como H₂S o SO₂ incrementan la agresividad del medio en lo que a corrosión generalizada se refiere. Por el contrario, la adición de oxidantes tales como el ácido nítrico, iones Fe³⁺ y Cu²⁺ 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 [64].

En definitiva, en la selección de materiales es importante considerar todas las posibles variaciones de temperatura y composición química que pudiera experimentar el ambiente de proceso, ya que las condiciones durante los periodos de puesta en marcha, parada y otras alteraciones del proceso pueden diferir considerablemente de las condiciones propias de las operaciones normales. Del mismo modo, deben tenerse en cuenta los efectos de los productos químicos empleados para la limpieza de equipos.

Por su importancia industrial se dedica a continuación atención más detallada al comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos en contacto con diferentes medios ácidos.

A) RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ÁCIDOS INORGÁNICOS

a.1) Ácido nítrico

El ácido nítrico es un ácido fuertemente oxidante que da lugar a capas de óxido muy estables y adherentes, jugando un papel primordial en la fabricación de productos como fertilizantes, tintes, pirotecnia y explosivos.

Los aceros inoxidable que contienen un 18% de cromo en su composición suelen exhibir un comportamiento pasivo en ácido nítrico en un amplio rango de concentraciones y temperaturas, como demuestra el diagrama de isocorrosión representado en la Figura 4 para una velocidad de degradación de 0,1 mm/año. Según se observa en el diagrama, los aceros inoxidable austeníticos del tipo AISI 304 (18-10) y AISI 316 (17-12-2,5) presentan una buena resistencia a la corrosión en este medio, siendo aplicables en un intervalo de concentraciones definido entre 0 y 90%, y hasta el 50% a temperaturas por encima del punto de ebullición.

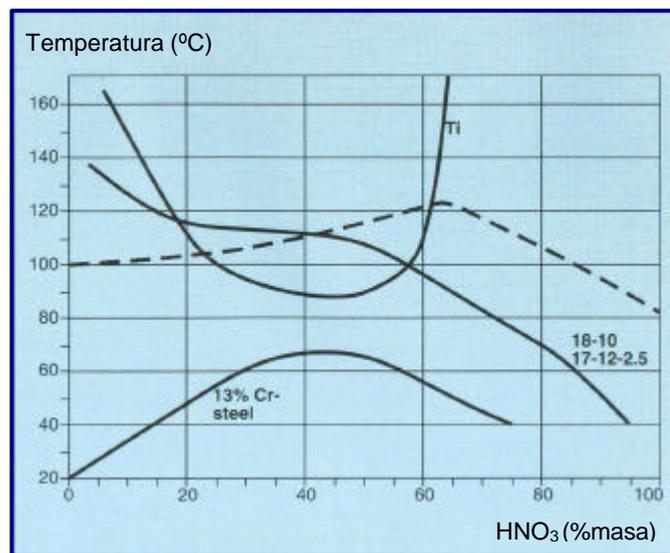


Figura 4. Diagrama de isocorrosión en ácido nítrico (velocidad de corrosión de 0,1 mm/año). La línea discontinua corresponde al punto de ebullición.

En general, el aumento de la temperatura y/o de la concentración de la solución nítrica eleva la velocidad de corrosión de estos materiales [65]. Asimismo, la presencia de cloruros y fluoruros en la solución tiende también a incrementar la velocidad de corrosión. Además, para condiciones altamente oxidantes en las que el ataque ocurre en el rango transpasivo, la corrosión de los aceros inoxidables austeníticos se encuentra acompañada por la formación de cromo hexavalente (Cr^{6+}), especie que puede aumentar de forma importante la corrosividad de la solución nítrica [65-68]. El ataque localizado en límite de grano suele ser la forma habitual de corrosión en los aceros inoxidables austeníticos expuestos a HNO_3 [65].

En cuanto al efecto de la composición, la resistencia a la corrosión del acero en contacto con ácido nítrico tiende a aumentar al elevar el contenido en cromo. Además, son recomendables bajos contenidos en carbono y silicio [61], aunque en soluciones muy concentradas (>95%) la adición de Si resulta beneficiosa [65].

a.2) 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 inoxidables en soluciones de ácido fosfórico exhiben comportamiento activo-pasivo. La Figura 5 muestra el diagrama de isocorrosión para varios aceros inoxidables 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%.

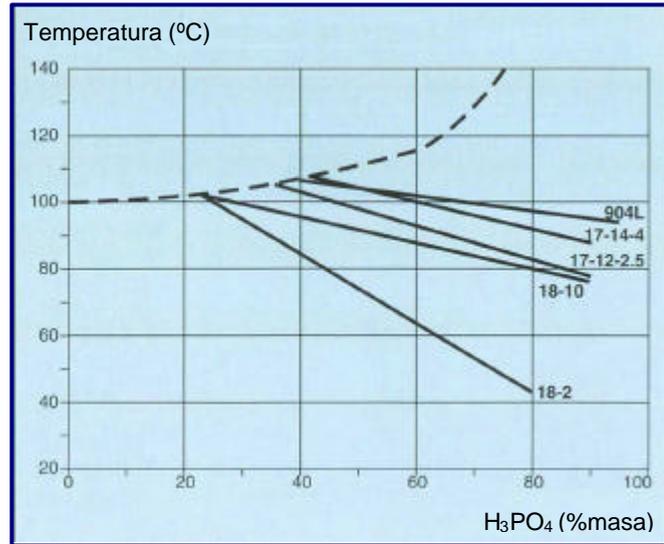


Figura 5. Diagrama de isocorrosión en ácido fosfórico (velocidad de corrosión de 0,1 mm/año). La línea discontinua corresponde al punto de ebullición.

La presencia de oxidantes tales como 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 inoxidables 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 [69,70].

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 [71] 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 [72,73]. 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

por la fabricación y utilización del ácido fosfórico [61], 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.

a.3) Ácido clorhídrico

El ácido clorhídrico es un ácido fuertemente reductor y extremadamente agresivo, muy empleado como reactivo químico en los procesos de fabricación en la industria papelera, del azúcar, productos farmacéuticos, cuero y textil, así como en la limpieza y desengrasado de materiales metálicos y tratamiento de grasas y aceites.

La Figura 6 muestra el diagrama de isocorrosión en ácido clorhídrico. En general, los aceros inoxidable austeníticos presentan una resistencia a la corrosión moderada en contacto con HCl cuando su temperatura y concentración son bajas, sobre todo si en la composición del material se incluye Ni, Mo o Cu [61,65], ya que la adición de dichos elementos aumenta la resistencia en soluciones muy diluidas, donde es posible alcanzar la pasividad, aunque pueden existir riesgos de ataque localizado por picadura y corrosión bajo tensión. A temperaturas superiores a la temperatura ambiente se presentan velocidades de corrosión demasiado elevadas, de forma que en contacto con ácido diluido

caliente resulta adecuado el empleo de aceros inoxidable austeníticos con alto contenido en Mo y Cu, mientras que para altas concentraciones de ácido y elevada temperatura se sugiere el empleo de aleaciones al níquel-molibdeno como posible alternativa a la utilización de aceros inoxidable.

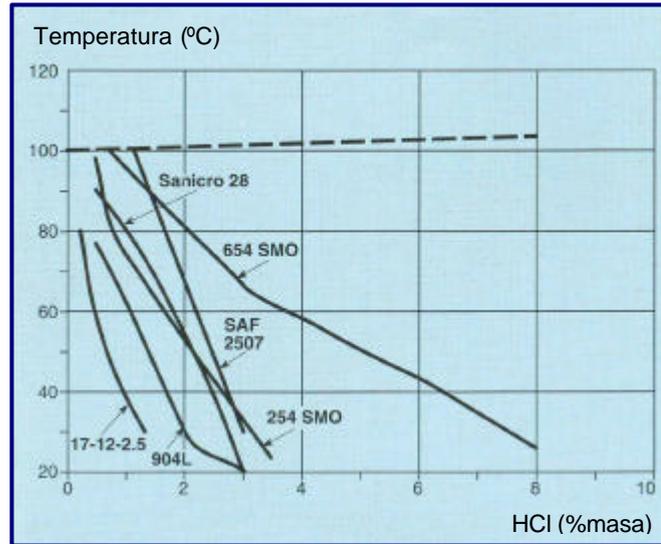


Figura 6. Diagrama de isocorrosión en ácido clorhídrico (velocidad de corrosión de 0,1 mm/año). La línea discontinua corresponde al punto de ebullición.

a.4) 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.

El comportamiento de los aceros inoxidable 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 [74]. 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 [61]. 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 [65]. Por el contrario, la presencia de impurezas reductoras y despasivantes, como los iones Cl^- , disminuyen drásticamente la resistencia a la corrosión [75]. 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,....

La Figura 7 muestra el diagrama de isocorrosión para varios aceros en contacto con H_2SO_4 . En general, los aceros inoxidables 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 [65]. En particular, el acero AISI 304 resiste

adecuadamente en concentraciones superiores al 93% a temperatura

ambiente. La adición de pequeñas cantidades de Mo mejora la resistencia, como consecuencia de la ampliación del campo de estabilidad de la capa pasiva, 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 inoxidables por encima de 100°C . En ácido diluido

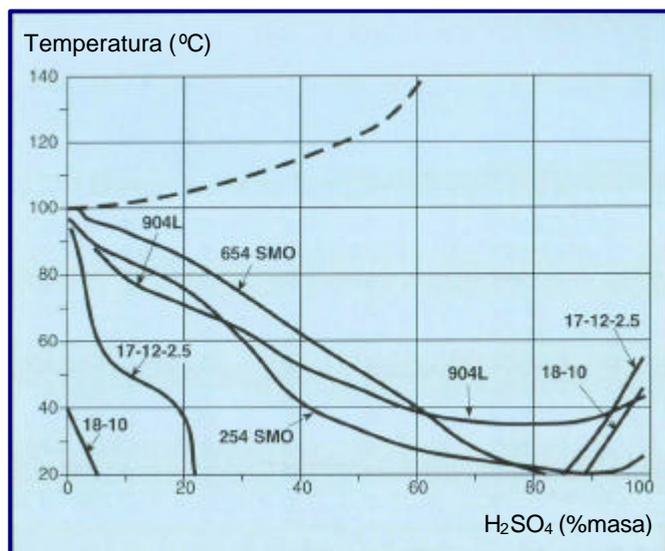


Figura 7. Diagrama de isocorrosión en ácido sulfúrico aireado (velocidad de corrosión de $0,1 \text{ mm/año}$). La línea discontinua corresponde al punto de ebullición.

sólo son recomendables los grados 316 y 317, resultando más apropiados en soluciones aireadas. En soluciones desaireadas muestran escasa resistencia [65].

B) RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN ÁCIDOS ORGÁNICOS

En general, los ácidos orgánicos son más débiles que los inorgánicos puesto que se encuentran menos ionizados, pero pueden resultar muy corrosivos para los aceros inoxidable. Así, el ácido fórmico es considerado uno de los más agresivos, por ser el más ionizado, mientras que el acético no es tan corrosivo.

Cuando los ácidos orgánicos se encuentran en soluciones acuosas pueden hacer que los aceros inoxidable exhiban comportamiento activo-pasivo, existiendo datos electroquímicos en ácido acético y soluciones de ácido fórmico que así lo demuestran [76]. Habitualmente, el comportamiento pasivo se favorece por la presencia de oxidantes y el activo por el aumento de la temperatura [65].

Generalmente, el acero 18-8 es un material adecuado para situar en contacto con estos medios. En situaciones extremas, como soluciones hirvientes o cuando se requiere que la contaminación del catión metálico en el medio sea prácticamente nula, se puede recurrir a aceros austeníticos con molibdeno del tipo 904L o simplemente del tipo 316, según la agresividad del ácido [61].

1.2.2 PROCESOS DE CORROSIÓN LOCALIZADA

1.2.2.1 CORROSIÓN POR PICADURA

El proceso de corrosión por picadura constituye el caso límite en cuanto a la localización del fenómeno de corrosión, ya que el ataque se centra en un área muy reducida respecto a la superficie total expuesta (no suele superar más de 1 ó 2 mm² por cada picadura) y profundiza hacia el interior del metal, formando

pequeños túneles, con mayor rapidez que en el caso de procesos de corrosión uniforme. Por ello, la corrosión por picadura representa una limitación importante en cuanto a la seguridad de muchas aleaciones empleadas en la industria y es considerada una de las formas de corrosión más destructiva ya que en un caso extremo puede causar la perforación del material durante su uso [77], siendo causa habitual de fallo en servicio en la industria química [78].

Aunque esta forma de ataque se encuentra favorecida por la presencia de heterogeneidades macroscópicas o microscópicas, en la superficie del metal o en el electrolito con el que mantiene contacto, el fenómeno suele producirse en materiales de elevada resistencia a la corrosión por su carácter pasivable, como son los aceros inoxidable, sin que aparentemente presenten heterogeneidades ni en la superficie ni en el medio, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura local de la película pasiva.

Especialmente, el riesgo de que esto ocurra aumenta en soluciones con pH cercano a la neutralidad y en condiciones electroquímicas que sitúan al material en la zona de estabilidad de películas pasivas de acuerdo con el diagrama de Pourbaix. Así, la Figura 8 muestra el diagrama de Pourbaix del hierro, señalándose las zonas de corrosión, pasivación e inmunidad según la estabilidad de las distintas formas que presenta este elemento cuando se disuelve en agua.

Además, estos fenómenos de ataque localizado en superficies aparentemente homogéneas tienen lugar en presencia de determinados aniones agresivos contenidos en el electrolito que provocan la ruptura de la capa pasiva, entre los

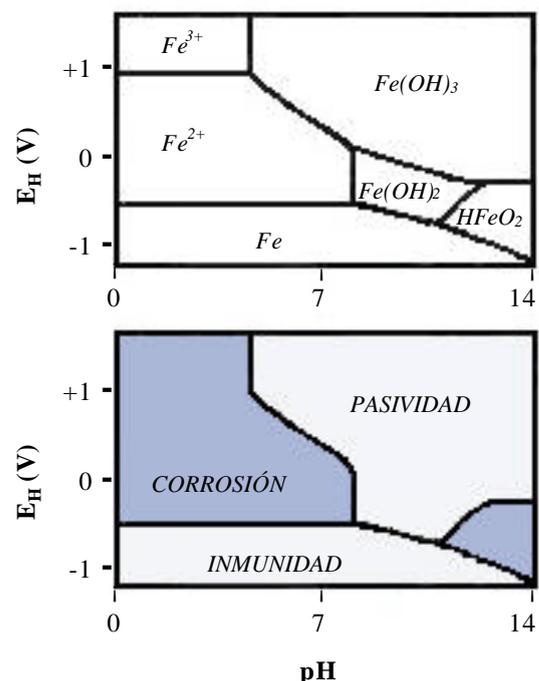


Figura 8. Diagrama de Pourbaix del hierro.

que se encuentran los iones Cl^- , F^- , I^- , Br^- y ClO_3^- . El más importante de todos ellos por su abundancia en la naturaleza es el ión cloruro, presente en aguas naturales y numerosos fluidos industriales. En las extensas aplicaciones que requieren el contacto con estos medios la concentración de cloruros constituye un factor limitante para el empleo de componentes de acero inoxidable, ya que existe una concentración límite mínima por encima de la cual se origina el proceso de picadura [59]. Por ejemplo, el acero inoxidable AISI 304 puede emplearse en medios donde la concentración de cloruros es inferior a 200 ppm, mientras que entre 200 y 1.000 ppm resulta más adecuado el AISI 316 por su mayor contenido en molibdeno. Sin embargo, estos niveles pueden cambiar en función de determinados factores, de forma que el acero AISI 316 puede emplearse en instalaciones por las que circula agua de mar, cuya concentración aproximada de cloruros es de 35.000 ppm, siempre que se encuentre en continuo movimiento [79]. En líneas generales, no sólo las elevadas concentraciones de cloruros aumentan el riesgo de ataque localizado por picadura en estos materiales, sino también las condiciones de reducido pH, alta temperatura y estanqueidad [64].

En cuanto al mecanismo del proceso, diversos modelos han sido propuestos con objeto de explicar el fenómeno corrosión por picadura que tiene lugar en los aceros inoxidables [80], aunque la mayoría de los investigadores coinciden en señalar su desarrollo en dos etapas fundamentales, una de nucleación y otra de propagación o crecimiento.

La etapa de nucleación se inicia cuando, por alguna causa, se produce la ruptura local de la capa pasiva. Ambientes con iones agresivos, así como discontinuidades y defectos de la aleación pueden provocar el inicio de la picadura. En general, el estado de la superficie (preparación y tratamiento, rugosidad,...), la presencia de impurezas e inclusiones y la microestructura y composición del acero (precipitados, fases secundarias,...) son aspectos

importantes a tener en cuenta en los procesos de corrosión localizada [81-83]. Así, la probabilidad de que se inicie la formación de picaduras en estos materiales aumenta con la rugosidad superficial del acero o con la presencia de inclusiones pero disminuye con la adición de molibdeno [84-87]. 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 sulfuro [88-91]. También, otro de los posibles lugares de inicio de picaduras en estos aceros se relaciona con la formación de ferrita delta [92], fase de conocidos efectos negativos en la resistencia a la picadura [93].

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, siendo propuestos mayoritariamente tres modelos de interacción que justifican bajo diferentes hipótesis la acción del ión Cl^- en el inicio del ataque [94]:

- a) La adsorción de cloruros en lugares energéticamente preferentes de la superficie del acero conduce a la disolución local de la película de óxido protectora.
- b) Los aniones Cl^- penetran a través de la capa pasiva, esto es, desde la interfase óxido/electrolito a la interfase óxido/metal, y la migración de cationes o de sus vacantes origina el debilitamiento de los enlaces de la capa protectora.
- c) La ruptura de la capa pasiva se produce en zonas de la superficie del material donde existe la presencia de defectos, tales como grietas y dislocaciones, dando acceso directo a los cloruros hacia el interior de la aleación base.

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% [54]. Estudios realizados mediante análisis XPS y AES han demostrado que los cloruros enriquecen la superficie de la capa pasiva, al igual que ocurre con los iones sulfato [95-98], aunque la distribución en espesor es más homogénea en el caso de los cloruros [99], especialmente a elevadas temperaturas [100]. Según Mischler y col. [101], el enriquecimiento superficial en cloruros y sulfatos es aún más reducido en los aceros inoxidable aleados con Mo.

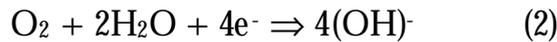
La rotura local de la capa pasiva origina la formación de una pila activa-pasiva constituida por una pequeña área anódica, asociada a la zona desnuda (con menor valor de potencial de reducción), y una gran área catódica, correspondiente a la región con capa pasiva estable. Puesto que las intensidades de corriente anódica y catódica son iguales, la diferencia de áreas hace que la densidad de corriente anódica sea superior a la catódica, lo que justifica las altas velocidades de disolución en el interior de la picadura.

Una vez iniciada la picadura, las condiciones electroquímicas que existen dentro de ella difieren de las de la superficie, favoreciendo el progreso autocatalítico del ataque hacia el interior del material. Los cationes metálicos procedentes de la reacción anódica se incorporan al electrolito en el interior de la picadura y se hidrolizan a través de sucesivas reacciones del tipo



provocando una reducción local de pH en la cavidad que impide la regeneración de la capa pasiva en esta región al situarse en la zona de corrosión ácida del

diagrama de Pourbaix. 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) la reacción que tiene lugar:



La Figura 9 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

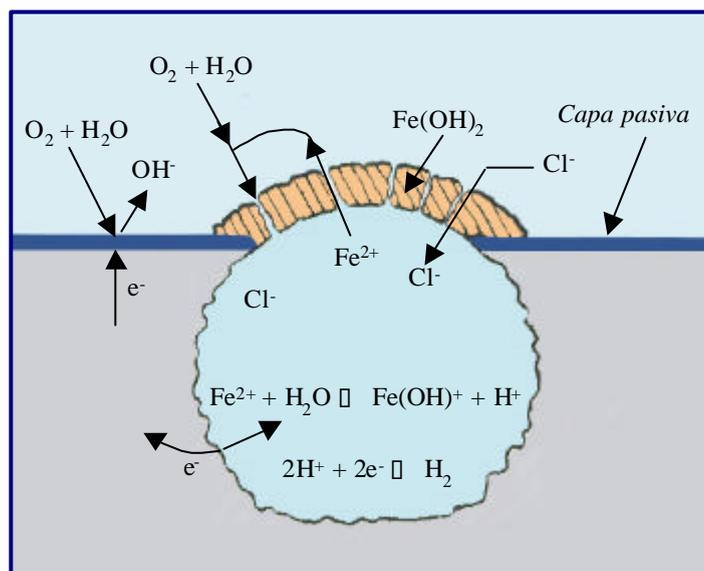


Figura 9. Representación esquemática del proceso de corrosión por picadura en el acero.

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 el 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.

En cuanto a la etapa de propagación, numerosos autores [102-105] 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 respectivamente. En ambos estados el crecimiento se encuentra sometido a un control por difusión. La barrera de difusión en el estado metaestable se debe a la presencia de una película remanente de la capa pasiva sobre la boca de la picadura suficientemente porosa como para permitir la difusión iónica entre el interior de la cavidad y el electrolito, favoreciendo con ello el crecimiento [105,106], mientras que en el estado de crecimiento estable la barrera es debida a la profundidad de la picadura, que permite mantener las condiciones necesarias para la continua disolución del metal [106]. Las inestabilidades debidas a las picaduras metaestables tienen el perfil característico de un incremento lento de la corriente con un agudo decrecimiento de la misma. 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 (los tiempos de vida observados se encuentran entre 5 y 15 segundos, e incluso por debajo de 5 segundos) y la corriente rápidamente decrece a los niveles de la corriente pasiva original (las variaciones de corriente se sitúan entre 20 pA hasta 20 μ A) [103,107], o bien, las picaduras se convierten en estables y pueden crecer de forma autocatalítica, con un crecimiento controlado por la despolarización de las áreas catódicas.

Siendo bien conocido que la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables 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 ^[108] señalaran por primera vez el efecto sinérgico del cromo y molibdeno, potenciado por el nitrógeno según investigaciones posteriores de Herbsleb ^[109], 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-} en el caso del molibdeno) ^[110-112].

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 ^[113-116]. Una de las más empleadas permite ordenar los aceros inoxidable austeníticos de acuerdo con su resistencia a la corrosión por picadura expresada como el número PREN (siglas del inglés *Pitting Resistance Equivalent Number*) mediante la ecuación:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \cdot \% \text{Mo} + 30 \cdot \% \text{N}$$

Con relación al factor PREN, estudios realizados revelan su importancia como criterio a efectos de evaluar la resistencia a la corrosión por picadura por encontrarse estrechamente relacionado y ser función de parámetros relevantes en el proceso de corrosión, como son el potencial de picadura, el tiempo para la inducción del ataque, la velocidad de corrosión,... ^[109,117].

Como dato orientativo, se supone que un material con un PREN superior a 38 podría considerarse altamente resistente a la corrosión en un medio tan agresivo como es el agua de mar ^[118]. En el caso particular de los aceros inoxidable AISI 304 (18Cr8Ni) y AISI 316 (17Cr11Ni2Mo), suponiendo en ambos un contenido de 500 ppm de N, se obtiene un PREN de 19,5 y 25,1

respectivamente, lo que confirma la mayor resistencia al ataque localizado que presenta el AISI 316 frente al 304 debido a su contenido en Mo. De hecho, es absolutamente indiscutible el papel del molibdeno como aleante específico en la lucha contra la corrosión localizada en los aceros inoxidable en contacto con soluciones cloruradas [119,120]. Al respecto, son varios los modelos que se han propuesto con objeto de justificar el efecto beneficioso de este elemento, entre los que se encuentra el aumento de la resistencia a la ruptura local de la capa pasiva [110,120-122], la mejora de las características de la repasivación [111,123], 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 [85,124]. Así, 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 [61]), así como también aumenta la temperatura crítica de picadura y resquecio [125].

Aparte 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 y de la susceptibilidad a la picadura [126,127], aunque la disminución de la solubilidad de oxígeno disuelto a determinada temperatura podría reducir el proceso.

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 inoxidable. Así, basándose en la determinación de la temperatura mínima que origina ataque por picadura en el material, Brigham y Tozer [128,129] 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 por picadura que tiene lugar en el acero inoxidable, sino que sólo resultan útiles para comparar el comportamiento de distintos materiales en un medio agresivo determinado [59].

Desde el punto de vista experimental, los valores de TCP suelen determinarse mediante ensayos en soluciones altamente cloruradas, aunque resultan ser independientes de la concentración de la solución cuando se encuentra comprendida entre 0,01 y 5 M [130,131] y del pH cuando se halla entre 1 y 7 [130]. Por el contrario, los valores de TCP pueden resultar afectados por otros factores, como la presencia de altas concentraciones de sulfatos [132] o tiosulfatos [133] en el medio de ensayo, llegando a obtener resultados totalmente distintos en caso de emplear soluciones bromuradas en lugar de cloruradas [134]. Asimismo, la TCP medida en un determinado acero disminuye a medida que aumenta su rugosidad superficial [135], lo cual es lógico si se tiene en cuenta que la susceptibilidad a este tipo de ataque se encuentra fuertemente influenciada por las características de la superficie en contacto con el medio agresivo (existencia de defectos, heterogeneidades morfológicas, cambios de composición,...).

1.2.2.2 CORROSIÓN EN RESQUICIO

El fenómeno de corrosión en resquicio es una de las formas de ataque localizado más comunes, severas y difíciles de controlar que afecta a estructuras en las que existen espacios confinados como pueden ser uniones, intersticios, áreas de solape, zonas roscadas, es decir, regiones mal aireadas o en las que la renovación del medio corrosivo se encuentra condicionada por mecanismos de difusión y resulta en general difícil.

Por tratarse de aleaciones pasivables, los aceros inoxidable presentan una mayor tendencia a experimentar procesos de corrosión en resquicio que los materiales con comportamiento más activo.

En particular, la probabilidad de que se inicie un proceso de ataque localizado en resquicio en la superficie de un acero inoxidable depende del tipo de resquicio formado (metal/metal, metal/no metal,...) y sus características geométricas (profundidad, anchura,...), así como de diversos factores metalúrgicos (elementos aleantes e impurezas de la aleación, microestructura, estado superficial, propiedades de la capa pasiva,...) y ambientales (contenido en cloruros del medio, temperatura, pH, agitación,...) [83,136]. Por ejemplo, con relación al efecto de la composición química del acero, la adición de cromo y molibdeno aumenta de forma significativa la resistencia al inicio y propagación del ataque en resquicio, mientras que el níquel sólo disminuye la velocidad de propagación. Por el contrario, la presencia de impurezas en el material perjudica su resistencia a la corrosión en resquicio, especialmente cuando son de tipo sulfuro. En cuanto a las características del medio, el proceso de corrosión suele producirse habitualmente en soluciones neutras y ácidas con contenidos en cloruros.

Respecto al mecanismo del proceso, el fenómeno de corrosión en resquicio puede describirse a través de las cuatro etapas que se señalan a continuación [83,140,141]:

- 1) El proceso se produce en regiones del acero con acceso restringido del oxígeno disuelto, por lo que la solución agresiva atrapada en el resquicio se empobrece en O_2 , creando una pila de aireación diferencial. Así, en el resquicio se llega a consumir el oxígeno, mientras que las zonas aireadas de la superficie del acero tienen acceso inmediato al oxígeno y se convierten en regiones de comportamiento catódico.

2) Según se muestra en la Figura 10, la composición de la solución en el interior del resquicio va cambiando gradualmente frente a la solución en contacto con la superficie libre del acero. Por un lado, la liberación de cationes metálicos genera una disminución del pH en el interior del resquicio como resultado de reacciones de hidrólisis del

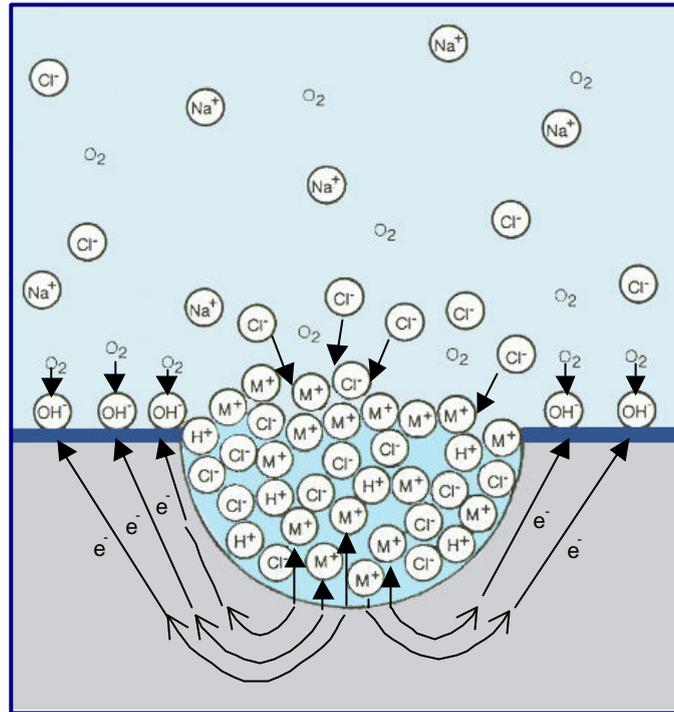


Figura 10. Representación esquemática donde se muestra la elevada concentración de cationes metálicos, protones e iones cloruro en el interior del resquicio.

tipo $M^{n+} + H_2O \Rightarrow M(OH)^{(n-1)+} + H^+$. Por otro lado, la acumulación de iones H^+ dentro del resquicio origina un aumento de la concentración de iones Cl^- , que migran desde el exterior de la fisura para mantener la electroneutralidad.

3) La acumulación de protones e iones cloruro en el interior de la fisura genera un ambiente lo suficientemente agresivo como para que se produzca la ruptura irreversible de la capa pasiva protectora.

4) La rotura de la capa pasiva permite la propagación de la corrosión localizada en el metal base.

En general, se puede observar que la corrosión en resquicio comparte numerosas similitudes con la corrosión por picadura [64]. Así, ambos fenómenos se encuentran especialmente favorecidos por bajos valores de pH, elevadas concentraciones de Cl^- y altas temperaturas, aunque en el caso de la corrosión en

resquicio las condiciones requeridas para inducir el ataque son menos severas. De igual manera, la resistencia a la corrosión en resquicio suele expresarse en función de la denominada temperatura crítica de resquicio (TCR), análoga a la TCP en los procesos de corrosión por picadura, que permite comparar el comportamiento de distintos aceros frente a este tipo de corrosión. De hecho, basándose en las similitudes existentes entre ambos procesos, numerosos autores [137-139] han concluido que los mecanismos de propagación de la corrosión por picadura y resquicio son prácticamente los mismos, considerando a la picadura como un caso especial de resquicio o al resquicio como una gran picadura, aunque los mecanismos de inicio pueden ser diferentes, estando cinéticamente más favorecida la corrosión en resquicio, es decir, si se produjeran simultáneamente ambos procesos el ataque en resquicio se iniciaría en primer lugar [83,140,142]. Por tanto, ante la existencia de similitudes obvias entre ambos mecanismos de corrosión, no es extraño que algunos autores [143,144] señalen que sería incluso más apropiado evaluar la resistencia a la corrosión localizada del material por medio de un único parámetro denominado potencial de ruptura, E_b (*breakdown potential*), que establecería el valor de potencial al que tendría lugar el fenómeno de ataque por picadura, resquicio o ambos.

1.2.2.3 CORROSIÓN BAJO TENSION

La corrosión bajo tensión es un proceso de ataque localizado, originado por la participación conjunta de factores de tipo mecánico y electroquímico, que experimentan algunos aceros inoxidable, especialmente los aceros de la serie 300, cuando se encuentran sometidos a la acción de tensiones mecánicas. La aparición de este proceso en un componente en servicio supone un problema bastante grave puesto que origina la formación de múltiples fisuras que se propagan hacia el interior del acero, en dirección aproximadamente normal a la de aplicación de la tensión, a velocidades comprendidas entre unos pocos milímetros por año y varios milímetros por hora, ocasionando el debilitamiento

de la pieza y el acortamiento de su vida útil al provocar la rotura a una tensión muy inferior a la tensión de rotura propia del acero.

Para que tenga lugar la aparición de este fenómeno de corrosión se requiere la confluencia de tres factores:

- a) Un acero inoxidable metalúrgicamente susceptible al agrietamiento, esto es, que pueda fragilizarse localmente por su composición química, microestructura, tamaño de grano,....
- b) La actuación de tensiones, aplicadas o residuales, superiores a un cierto umbral en el componente de acero inoxidable.
- c) Un medio agresivo específico (soluciones de cloruros, fluoruros, sulfuros, altas temperaturas,...).

En el caso de los aceros inoxidables austeníticos, las tensiones residuales producidas por la deformación plástica y las modificaciones microestructurales ocurridas durante el trabajado en frío han sido identificadas como las principales causas del aumento de la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión ^[145].

En cuanto al mecanismo, la corrosión bajo tensión puede describirse a través de dos etapas diferenciadas: la etapa de incubación, en la que tiene lugar formación de una cavidad inicial por efecto electroquímico, mecánico o ambos, y la etapa de desarrollo, en la que la grieta incubada prosigue su crecimiento:

1) Etapa de incubación

Habitualmente, la grieta suele iniciarse en una picadura, por lo que las causas de origen de la picadura descritas anteriormente también son aplicables a la incubación de la grieta.

La incubación también puede ser consecuencia de un mecanismo metalúrgico y mecánico. Así, cuando el acero se encuentra sometido a una tensión mecánica sufre deformación, las dislocaciones comienzan a desplazarse y emergen a la superficie formando escalones de dislocación. Si el escalón es pequeño o si los productos oxidados que constituyen la capa pasiva son plásticos no se observarán efectos importantes en el comportamiento a la corrosión, mientras que si el escalón es alto o los productos oxidados frágiles el movimiento de las dislocaciones producirá la ruptura de la capa pasiva. En este caso, si la repasivación es cinéticamente rápida se producirá la regeneración de la capa pasiva y no habrá efectos visibles de corrosión, si es lenta o nula se iniciará la formación de picaduras sobre el escalón, y si la formación de la capa pasiva se produce a una velocidad moderada, el material presentará un cierto grado de corrosión en el escalón. Antes de la repasivación total, la llegada de nuevas dislocaciones permitirá que el ataque continúe de forma muy localizada y genere fisuras por corrosión bajo tensión.

Además, la cavidad inicial puede ser consecuencia del acabado superficial del acero, ya que las características geométricas de la superficie pueden propiciar la incubación de grietas al originarse sobre discontinuidades, capas pasivas con zonas de espesores distintos,....

2) Etapa de desarrollo de la grieta

No existe una teoría unificada que describa el progreso de la grieta, pudiendo ser explicado a través de distintos modelos, entre los que se encuentra el mecanismo exclusivamente electroquímico, consistente en la disolución rápida a partir del vértice de la cavidad incubada, el mecanismo básicamente mecánico favorecido por aspectos electroquímicos, y el mecanismo de movilidad superficial, que unifica el fenómeno con otros procesos de agrietamiento, como la fragilización por hidrógeno.

Los procesos de corrosión por picadura y corrosión bajo tensión son fenómenos de ataque localizado estrechamente relacionados ^[146].

Al igual que los procesos de corrosión por picadura y resqueño, el fenómeno de corrosión bajo tensión suele producirse más frecuentemente cuando el acero inoxidable opera en medios con contenidos en cloruro, como el agua de mar y determinados procesos industriales, por lo que cualquier factor que propicie una concentración local del anión agresivo puede actuar como desencadenante del proceso. Por ello, el comportamiento a la corrosión bajo tensión que presentan los aceros inoxidables austeníticos ha sido extensamente estudiado en medios clorurados ^[147-151], donde el componente en servicio experimenta una fractura macroscópica de tipo frágil, tanto transgranular como intergranularmente ^[152], lo que resulta altamente peligroso.

Además, la temperatura del medio es un factor determinante en el riesgo de aparición de este fenómeno, ejerciendo un efecto combinado con la concentración de Cl⁻ que determina las condiciones de formación de picaduras o agrietamiento por corrosión bajo tensión en los aceros inoxidables austeníticos.

Asimismo, el contenido en oxígeno se considera otra variable relevante en el proceso, aunque su presencia en una cantidad inferior a 1 ppm elimina la susceptibilidad al ataque del inoxidable.

Con relación a la composición química del acero, cabe destacar el efecto reductor del tiempo necesario para el fallo asociado a determinados elementos aleantes. Por ejemplo, según estudios realizados sobre aleaciones basadas en el sistema Fe-Cr-Ni en cloruro magnésico al 42% a ebullición, la incorporación a la red metálica de elementos más electronegativos que los tres reseñados da lugar a la intervención de procesos de corrosión transgranular y a la rotura del material en tiempo menor que el necesario para romperlo cuando no le son adicionados

dichos componentes. Tal es el caso de elementos como C y Mo [153-155]. Por otro lado, otros autores [156] señalan como positivos a los elementos estabilizadores de la austenita (Cu, Ni) y como negativos a los estabilizadores de la ferrita (Mo, Cr, Ti). En particular, en el caso del níquel, el tiempo para la rotura aumenta cuando se incrementa su porcentaje por encima del 10% en masa [61].

1.2.2.4 COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS ALEADOS CON COBRE Y ESTAÑO

Como ya se comentó anteriormente, los estudios llevados a cabo sobre los efectos del cobre como elemento aleante de aceros inoxidable austeníticos son muy numerosos en comparación con el reducido número de investigaciones realizadas en torno al estaño.

De acuerdo con Verneau y col. [157], el cobre siempre aumenta la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable que operan en medios ácidos, aunque su grado de influencia depende del poder oxidante de la solución, atribuyendo su efecto beneficioso a la formación de una capa protectora de Cu metálico en el rango de potenciales de -100 a 200 mV/SHE debido a la dismutación del cobre.

En especial, según Takizawa y col. [45], la adición de cobre proporciona una mayor resistencia a la corrosión a los aceros inoxidable sometidos a la acción de los ácidos sulfúrico y fosfórico.

Con relación al comportamiento en contacto con soluciones sulfúricas, se ha establecido que la adición de Cu como elemento de aleación muestra un efecto indudablemente protector, produciendo drásticas disminuciones de la velocidad de corrosión del acero inoxidable, que se rebaja aproximadamente unas

10^3 veces en contacto con soluciones de ácido en concentraciones de 60 y 70%, aunque aumenta en concentraciones de 80% a 140°C para el mismo porcentaje de Cu adicionado [65].

En particular, estudios realizados por Hermas y col. [158] han revelado el efecto que ejerce el porcentaje de Cu adicionado en la tendencia a la pasivación del acero AISI 304 en función de la temperatura y pH de la solución sulfúrica en la que opera, observando una elevada supresión de la disolución anódica en H_2SO_4 1N en un rango de temperaturas comprendido entre 20 y 80°C por efecto de la adición de Cu en porcentajes comprendidos entre 0,5 y 2%.

De igual modo, el efecto beneficioso del cobre como elemento de aleación permitió a Sugimoto y col. [159,160] llevar a cabo el desarrollo de un acero inoxidable austenítico con la misma resistencia a la corrosión que el acero AISI 316 pero con menor contenido en molibdeno (18Cr10Ni1Mo3Cu).

En esta misma línea de investigación, Fujiwara y col. [48] desarrollaron la aleación 18Cr15Ni4Mo3Cu0,15N0,01C especialmente resistente en medio sulfúrico, tras ensayar aceros inoxidables austeníticos clásicos y experimentales en H_2SO_4 a distintas concentraciones y temperaturas y observar un claro efecto del cobre en la mejora de la resistencia a la corrosión, además de una importante sinergia positiva entre el cobre y el molibdeno.

Así, Lofberg [161] observó una importante mejora de la resistencia a la corrosión en ácido sulfúrico de los aceros Cr-Ni con 1-2% de Cu y 2-5% de Mo.

Por su parte, Lunarska [162] estableció que si los contenidos de Cu y Mo son inferiores a 0,6% y 2,3% respectivamente no se mejora la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables austeníticos en soluciones de H_2SO_4 con pH comprendido entre 0,9 y 2,7 y a temperatura entre 35 y 96°C .

Según Ogura y col. [163], la presencia de Mo (1%), junto con Si (2-3%) y P (0,02-0,03%), en el acero AISI 304 aleado con 2% de Cu intensifica los efectos beneficiosos de este elemento, favoreciendo el comportamiento pasivo del material en H₂SO₄ a temperaturas superiores a 50°C.

Por otro lado, El Hajjaji y col. [73] comprobaron el efecto beneficioso de los elementos Cr, Mo y Cu en el aumento de la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable inmersos en soluciones de ácido fosfórico contaminadas con iones sulfato, cuya presencia dificulta la formación de la capa pasiva.

Radovici y col. [164] también observaron una notable resistencia a la corrosión de los aceros Cr-Ni-Mo-Cu en soluciones de H₃PO₄ en un amplio intervalo de concentraciones y temperaturas, estableciendo además que el comportamiento a temperatura ambiente en este y otros medios, como AcOH, NaCl, Na₂SO₄, se encuentra controlado por la formación de una capa pasiva estable.

Por otra parte, Liou y col. [44] comprobaron el efecto beneficioso de la adición de Cu, junto con Mo y N, en el aumento de la resistencia a la corrosión en ácidos reductores, llegando a plantear una ecuación de resistencia a la corrosión en ácidos reductores, RARE (*Reducing Acid Resistance Equivalent*), que incluye el efecto asociado a la participación de estos elementos:

$$\text{RARE} = 0,15 \cdot (\%Ni) + (\%Mo) + 10 \cdot (\%N) + 2 \cdot (\%Cu) - 0,2 \cdot (\%Cr) - 0,5 \cdot (\%Mn)$$

No obstante, los citados autores observaron que la mejora del comportamiento a la corrosión de los aceros con dichos elementos se producía en detrimento de sus propiedades mecánicas, disminuyendo el límite elástico y la resistencia a la tracción.

Con relación a los efectos ejercidos por la adición conjunta de Cu y Sn, el reducido número de estudios realizados al respecto apunta a la existencia, en algunos casos, de ciertos efectos positivos.

Así, Osozawa ^[46] estableció la existencia de ciertas sinergias positivas entre el cobre y el estaño en la resistencia a la corrosión en soluciones sulfúricas diluidas del acero inoxidable 18Cr20Ni2Mo.

De igual modo, Takizawa y col. ^[165] también observaron efectos sinérgicos positivos de ambos elementos en el acero AISI 304 en contacto con diversos medios ácidos orgánicos a ebullición (láctico, tartárico, cítrico, acético, glucónico), planteando como posible causa de la mejora la disolución preferente del cobre y el estaño hasta formar una película estable sobre la superficie del acero inoxidable que estaría formada fundamentalmente por cobre metálico y óxidos de estaño (SnO, SnO₂).

Respecto al mecanismo por el cual se produce la mejora del comportamiento a la corrosión generalizada de los aceros inoxidables austeníticos por efecto de la adición de Cu, numerosos estudios realizados señalan que, entre los elementos de aleación de carácter noble que pueden ser adicionados, el cobre posee una especial importancia en lo que respecta al comportamiento a la corrosión por encontrarse formando solución sólida y por su capacidad para depositarse rápidamente sobre la superficie del acero durante el proceso de disolución activa.

Por un lado, la presencia de aleantes nobles en solución sólida promueve extraordinariamente la pasividad del acero inoxidable ^[40,93,166], favoreciendo la transición del estado activo al pasivo de dos formas: facilitando el proceso catódico, ya que al tratarse de componentes catódicos de la aleación reducen la sobretensión para la descarga de hidrógeno, y disminuyendo la velocidad de

disolución anódica mediante el bloqueo de los centros activos de la estructura cristalina [41,42,167], de forma que el aumento del número de átomos de Cu contenidos en la red cristalina del acero eleva significativamente la nobleza de la aleación, aumentando su tendencia a la pasivación y disminuyendo la velocidad de corrosión [158].

No obstante, a pesar de estar totalmente aceptado el efecto asociado a los elementos nobles en la transición activa-pasiva por actuar como componentes catódicos de la aleación, el complejo papel del cobre en la estabilidad de la capa pasiva de los aceros inoxidable no se encuentra suficientemente aclarado, conduciendo a algunos resultados aparentemente contradictorios [14,168,169], los cuales podrían estar relacionados con factores que afectan a la naturaleza y composición de la capa pasiva como son la naturaleza del medio corrosivo y los efectos sinérgicos entre los distintos elementos que componen la aleación. Así, Mazurkiewicz y Banas [170,171] afirman que la presencia de Cu no afecta a la estabilidad de la capa pasiva de los aceros inoxidable austeníticos. Del mismo modo, Moskowitz y col. [172] sostienen que la presencia en solución sólida de Cu y Sn, entre otros elementos, no promueve la pasividad ni ejerce efectos sustanciales en la resistencia a la corrosión de estos aceros. Por el contrario, Wilde y Greene [43,173,174] señalan que el cobre es beneficioso para la pasividad del acero inoxidable en medio ácido no oxidante, puesto que disminuye la densidad de corriente crítica, parámetro importante a la hora de evaluar la tendencia a la pasividad. Asimismo, Ramchandran y col. [175] también destacan el efecto positivo del cobre en la pasividad del acero cuando opera en ácido sulfúrico, mientras que, por el contrario, Seo y col. [169] determinan que la adición de este elemento puede resultar perjudicial, a pesar de comprobar que Cu y Mo suprimen la disolución anódica de las aleaciones Fe-26Cr en H₂SO₄ 1M. Por su parte, Lizlovs [176] establece que el cobre reduce la estabilidad de la capa pasiva de aceros inoxidable conteniendo un 1% de Mo, aunque elevando este nivel hasta el 3% la estabilidad de la capa pasiva aumenta.

Por otro lado, el mecanismo que describe el efecto del cobre en la resistencia a la corrosión del acero inoxidable se encuentra fundamentado en la supresión de la disolución anódica del material en contacto con el medio agresivo por la deposición de Cu metálico sobre la superficie del acero corroído [158,176-178]. La formación de estos depósitos superficiales mejoran notablemente el comportamiento del material frente al medio agresivo puesto que aminoran el proceso de disolución, ya que disminuyen progresivamente el área de comportamiento anódico e impiden, por un mecanismo de apantallamiento, que el medio agresivo entre en contacto con el acero desnudo, así como desplazan el potencial de corrosión hacia valores más nobles al disminuir la sobretensión de la reacción catódica. Por el contrario, también se señala la posibilidad de que los depósitos de cobre metálico formados puedan establecer en ocasiones cierto efecto galvánico con el acero, que aumente la disolución de la película pasiva cuando el acero inoxidable inmerso en el medio ácido se encuentra en estado activo [158]. Según Higginson y col. [179], dependiendo de las condiciones bajo las cuales se produce el proceso de corrosión (pH, temperatura, concentración de la solución,...) el acero experimenta un proceso de reconstrucción superficial que determina la participación efectiva del cobre en el aumento o descenso de la velocidad de corrosión. En este sentido, Hermas y col. [158] también establecen que, junto al porcentaje de Cu adicionado al material, la naturaleza del medio corrosivo es un aspecto importante a considerar en la efectividad del cobre en la resistencia a la corrosión, ya que puede alterar la solubilidad de las distintas especies superficiales o incluso el estado de oxidación por reacción entre el Cu^0 depositado y el Cu^{2+} presente en la disolución.

En definitiva, después de esta revisión no cabe duda del interés del cobre como elemento protector de la corrosión generalizada en los aceros inoxidables, especialmente en medio sulfúrico, aunque también es cierto que sus efectos en la resistencia al ataque localizado no se encuentran suficientemente establecidos a juzgar por las aparentes controversias halladas en la bibliografía.

Así, algunos investigadores [180,181] sostienen que el cobre actúa negativamente en la velocidad de corrosión y el potencial de picadura en medios clorurados, mientras que otros [181-184] destacan su efecto beneficioso en la velocidad de corrosión y en los potenciales de picadura y de corrosión por resquicio.

En esta línea, algunos autores [184-187] han señalado que el efecto del Cu sobre el potencial de picadura y resquicio en medios clorurados depende del rango de potencial, siendo beneficioso cuando la picadura se produce en un intervalo de potenciales activo y perjudicial cuando tiene lugar en un rango de potenciales suficientemente noble.

Por otro lado, estudios realizados revelan que la adición de Cu como elemento de aleación eleva la resistencia del acero a la corrosión por resquicio [188,189]. En especial, Audouard [190] sugiere que adiciones simultáneas de Cu y Mo disminuyen el ataque por resquicio en los aceros inoxidable austeníticos.

Fujiwara y col. [191] no mencionan el efecto sinérgico Cu-Mo, aunque confirman el efecto positivo del Mo en la resistencia a la corrosión por picadura del acero AISI 304 y destacan que adiciones de 1% Cu no influyen prácticamente en el potencial de picadura del acero, o en todo caso lo disminuyen.

En opinión de Verneau y col. [157], el cobre no puede considerarse un elemento protector frente a la acción agresiva de medios clorurados, aunque tampoco se habría observado que fuera perjudicial.

También, ante los estudios realizados sobre los efectos que los elementos de aleación en solución sólida ejercen en la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidable austeníticos, Sedriks y col. [192] señalan una cierta incertidumbre en lo relativo al cobre.

Moskowitz y col. [172] establecen que el cobre ejerce efectos beneficiosos en la corrosión por picadura del AISI 301 cuando se adiciona en concentraciones de 0,2-0,5%, pero no muestra ninguna influencia para niveles comprendidos entre 1 y 1,9%.

Por su parte, Dundas y col. [193] observaron que adiciones de Cu del 1,5% resultaban perjudiciales en cuanto a la resistencia al ataque localizado por picadura de aleaciones 20Cr25Ni4,5Mo mientras que adiciones inferiores a 0,8% mejoraban el comportamiento al dar lugar a la formación de pequeñas picaduras repasivadas.

Malik y col. [194], estudiando aceros inoxidables convencionales y de alta aleación en agua de mar, señalan un mejor comportamiento cuanto mayor es la aleación, de forma que los aceros con 3 y 4% de cobre demuestran mayor resistencia en este medio que el AISI 304L y 316L.

Asimismo, el estudio de la adición de Cu como elemento aleante también ofrece resultados contradictorios en referencia a procesos de corrosión bajo tensión [195-197].

Respecto a este tipo de ataque en medios con cloruros, numerosas investigaciones revelan que la adición de porcentajes de Cu en los aceros inoxidables austeníticos aumenta su resistencia a la corrosión bajo tensión en medios débilmente clorurados [119,198-202]. Así, Sone y col. [203] señalan al cobre como aleante de aceros AISI 304 aplicables en términos de agua caliente con concentraciones de cloruros. Por otro lado, Adachi [204] desarrolla el acero 18,5Cr12Ni3Si2Cu0,8Mo low N, muy resistente a la corrosión bajo tensión debido a la sinergia positiva Cu-Si y a su relativamente bajo contenido en Mo, para que no intervenga la sinergia negativa asociada al Mo frente a la corrosión bajo tensión, pero con un nivel suficiente para que la resistencia a la corrosión

por resqueicio fuera comparable a la del AISI 316. Por su parte, Tsujikawa y col. [205] hallaron una extraordinaria sinergia positiva en la resistencia a la corrosión bajo tensiones al incrementar el contenido de Cu hasta el 2% y disminuir el de P hasta 11 ppm. A su vez, Tsuzuku y col. [206] destacan la buena resistencia a la corrosión bajo tensiones del acero 18Cr10Ni1Mo3Cu en condición soldada debido a la disolución y reducción del cobre.

Por el contrario, estudios realizados demuestran que la adición de Cu resulta negativa en soluciones con alta concentración de cloruros, como es el caso de soluciones de cloruro magnésico por encima del 45% a ebullición, donde la presencia de este elemento reduce considerablemente el tiempo para la rotura de los aceros Fe-Cr-Ni [207,208].

Por su parte, la influencia que ejerce la adición de Sn en el comportamiento frente a la corrosión bajo tensión en soluciones con cloruros parece depender de su concentración en el acero, siendo beneficioso en porcentajes comprendidos entre 0,001 y 0,02%, y no mostrando efectos significativos en concentraciones de 0,4% [65].

Con relación al papel que juega el cobre en el proceso de corrosión localizada, no ha podido ser propuesto aún un mecanismo que permita explicar los diferentes resultados obtenidos en la bibliografía acerca de su efecto en la resistencia a la picadura de los aceros inoxidable austeníticos, que parece depender tanto de las condiciones experimentales [176,184,209,210] (pH, temperatura, concentración de iones Cl⁻,...) como de la composición del acero estudiado (son especialmente importantes los contenidos en molibdeno y azufre).

En general, siendo conocido el efecto del cobre en la disminución de la velocidad de disolución anódica del acero en medio ácido, la mayoría de autores coinciden en señalar sus consecuentes efectos en la disminución de la velocidad

de crecimiento de la picadura, cuyo interior se encuentra localmente acidificado, y su capacidad para depositarse en las zonas localmente afectadas por el ataque.

Así, Posco ^[211] establece en sus estudios que la adición de Cu mejora la resistencia a la corrosión localizada, tanto por picadura como por resquicio, debido a la redeposición del cobre previamente disuelto.

En esta línea, Ujiro y col. ^[212] señalan que el efecto beneficioso del cobre debería resultar más efectivo en la corrosión por resquicio debido a que su potencial es más activo que el correspondiente a la picadura. Consecuentemente, los iones de cobre procedentes de la disolución del acero se concentrarían más fácilmente en el resquicio, favoreciendo así su deposición.

Por su parte, Heinke y col. ^[213] señalan que, en algunos casos posiblemente sinérgicos, el cobre actuaría reduciendo la velocidad de corrosión del acero inoxidable, al disminuir la densidad de corriente de disolución, una vez alcanzado el potencial de picadura. En este caso, la mejora del comportamiento podría estar fundamentada en un mecanismo de pasivación de las picaduras activas por enriquecimiento en Cu metálico sobre la superficie del acero inoxidable ^[14,49,214].

Asimismo, según Yazawa y col. ^[50], la adición de Cu y/o Mo disminuye la densidad de corriente crítica de aceros inoxidables superferríticos en medio atmosférico, inhibiendo de modo efectivo el crecimiento de las picaduras nucleadas por un mecanismo basado en la formación de molibdato ferroso (FeMoO_4) y la deposición de Cu metálico en el interior de la cavidad.

En este sentido, Qvarfort y col. ^[51] corroboran dichos resultados, detectando elevadas concentraciones de Cu y Mo en las paredes de las picaduras de un acero inoxidable superaustenítico inmerso en NaCl 1M.

Por otro lado, Hermas y col. ^[14] concluyen que adiciones de un 2% de cobre disminuyen la velocidad de corrosión y la disolución activa del acero AISI 304 en soluciones ácidas diluidas de cloruros como resultado de la acumulación de Cu metálico sobre la superficie y posterior reacción de formación de cloruro de cobre (CuCl) que logra proteger a la película de óxido de una posterior oxidación.

Por el contrario, Permpoon ^[215] determina que la adición de Cu como elemento de aleación de aceros inoxidable austeníticos no ejerce efectos negativos en el inicio de la picadura ni en su propagación pero sí en su repasivación, puesto que considera que los depósitos de cobre metálico acumulados en las paredes de la picadura impiden la posterior regeneración de la capa pasiva en el interior de la cavidad.

En cuanto a la supresión de la disolución anódica del acero por la deposición de Cu metálico sobre la superficie, Ujira y col. ^[212] señalan que es menos efectiva en medios clorurados que en soluciones de ácido sulfúrico puesto que el aumento de la concentración de iones Cl⁻ hace más activo el potencial de disolución del cobre metálico y disminuye la estabilidad de los depósitos formados, que únicamente resultan efectivos en el intervalo de potenciales donde son estables. Por encima de dicho intervalo, el cobre depositado se disolvería como CuCl₂⁻ en soluciones de bajo pH y alta concentración de cloruros, que constituyen las condiciones locales del medio en el interior de la picadura o el resquicio.



2. OBJETIVOS

En la actualidad, numerosas empresas productoras de acero inoxidable basan su producción en el reciclado de chatarra, habitualmente contaminada por la presencia de ciertos niveles de Cu y Sn que son eliminados en el proceso de fabricación hasta los límites establecidos por las normas, una operación que no sería estrictamente necesaria en el caso de que ambos elementos no ejercieran efectos que pudieran perjudicar las propiedades y el comportamiento del material.

Por ello, el objetivo principal de este trabajo consiste en evaluar la influencia del cobre y el estaño como elementos aleantes y el efecto combinado de ambos en el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos AISI 304 y AISI 316.

Así, se investiga la resistencia a la corrosión, tanto generalizada como localizada, de aceros inoxidables austeníticos AISI 304 y AISI 316 modificados en su composición por la adición de cantidades variables de Cu y/o Sn mediante la realización de diversos ensayos de corrosión. En particular, se evalúa el efecto de cantidades variables de Cu desde 0,5% hasta un máximo de 3% en el acero AISI 304 y 2,5% en el acero AISI 316. Las adiciones de Sn varían desde 0,01% en el AISI 304 y 0,04% en el AISI 316 hasta un máximo de 0,2% en ambos aceros. Además, Cu y Sn se añaden simultáneamente en cantidades variables hasta 2% y 0,1%, respectivamente, con el fin de analizar su efecto combinado.

Mediante la realización de ensayos gravimétricos en diversos medios ácidos se lleva a cabo un estudio cinético del proceso corrosivo de los materiales objeto de esta investigación, determinando la velocidad de corrosión y la ley cinética que rige dicho proceso en función del contenido de Cu y/o Sn. Las soluciones de ensayo seleccionadas se corresponden con medios en los cuales los aceros inoxidables convencionales no se comportan satisfactoriamente: ácido nítrico al 65% y ácido fosfórico al 50%, ambos a ebullición, ácido clorhídrico al

3% a 23°C (sólo para el acero AISI 316) y ácido sulfúrico al 30% a 25°C y 50°C. Además, puesto que los resultados más interesantes se obtienen cuando el medio de ensayo corresponde a la solución sulfúrica, el estudio gravimétrico en dicho medio se complementa con la realización de diversos ensayos electroquímicos tanto de corriente continua (polarización anódica) como de corriente alterna (espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)).

Por otro lado, con el fin de evaluar el efecto de la adición de Cu y/o Sn en la resistencia al ataque localizado por picadura y resquebrajamiento, se efectúan ensayos de inmersión en cloruro férrico al 6% según la norma ASTM G-48 (Prácticas A y B). Además, se realizan medidas electroquímicas en cloruro sódico al 3,5%, que simula la composición del agua de mar, mediante técnicas de corriente continua (ensayos potenciodinámicos de polarización cíclica, ensayos potencioestáticos para la determinación de la temperatura crítica de picadura) y de corriente alterna (EIS). Por último, el estudio sobre el ataque localizado se complementa con la evaluación de la resistencia a la corrosión bajo tensión mediante la realización de ensayos normalizados en cloruro magnésico a ebullición.

Paralelamente, el trabajo de investigación realizado se completa mediante el empleo de diversas técnicas de caracterización microestructural (microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM)) y analítica (espectroscopía de energías dispersivas (EDS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), marcha analítica del carbonato), que permiten detectar aquellas modificaciones que genera el proceso de corrosión en la capa de pasivación inicial del acero inoxidable en función del contenido en Cu y/o Sn adicionado.

La obtención de resultados positivos en los estudios propuestos posibilitaría el empleo de chatarras en la fabricación de aceros inoxidables sin necesidad de eliminar su contenido en Cu y Sn, pudiendo favorecer incluso el desarrollo de nuevos materiales mejorados que podrían ampliar su campo de

aplicación en la industria química y en ambientes marinos, donde las propiedades mecánicas de los aceros los hacen insustituibles. En especial, la disminución de la velocidad de corrosión de estas aleaciones permitiría reducir la contaminación del ambiente en el que operan, pudiendo ser empleados bajo requerimientos de baja contaminación, fácil limpieza y esterilidad. No obstante, para la consecución de dichos objetivos debe garantizarse que la concentración de Cu y Sn no modifique el balance austenítico, no actúe en detrimento de las propiedades mecánicas del acero ni perjudique su viabilidad de fabricación, ya que son conocidos ciertos efectos de estos elementos en el deterioro de la ductilidad en caliente de los aceros inoxidables austeníticos, lo que implica la disminución del rendimiento de conformabilidad durante el procesado industrial del material.

El presente estudio se enmarca en el ámbito de *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 de PROFIT (Programa de Fomento de la Investigación Técnica). El trabajo de investigación se ha llevado a cabo en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), manteniendo una estrecha colaboración con la empresa suministradora de los materiales investigados, *ACERINOX S.A.*, que con tecnología propia fabrica aceros inoxidables prácticamente a partir del reciclado de chatarra, y con la participación del centro mixto Universidad de Sevilla-Instituto de Materiales de Sevilla (USE/ICMSE) en la realización de los estudios de XPS.

Además, en el desarrollo de este trabajo ha prestado su colaboración el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), en el estudio mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, así como el Departamento de Química Analítica de la UCM, en la realización de los análisis químicos efectuados en los electrolitos.



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES OBJETO DE ESTUDIO

3.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y FABRICACIÓN

Los estudios realizados se llevaron a cabo sobre muestras rectangulares de dimensiones 50x25x2 mm de acero inoxidable austenítico AISI 304 y AISI 316 con diferentes contenidos en Cu y Sn, 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 cascarilla originada como consecuencia de los tratamientos térmicos se eliminó mediante la aplicación de una solución decapante (HNO_3 15%- HF 3% (p/p) durante 5 minutos a 60°C).

Las Tablas 3 y 4 muestran la composición química, expresada en porcentajes en masa, de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 estudiados, veinticinco materiales en total en los que se ha evaluado el efecto de las siguientes adiciones aproximadas de Cu y Sn:

- a) Porcentajes variables de Cu desde 0,5% hasta un máximo de 3% en el acero AISI 304 y 2,5% en el acero AISI 316.
- b) Cantidades de Sn desde 0,01% en el acero AISI 304 y 0,04% en el acero AISI 316 hasta un máximo de 0,2% en ambos aceros.

- c) Adiciones simultáneas de Cu y Sn, hasta cantidades de 2% y 0,1% respectivamente, con el fin de evaluar el efecto combinado de estos elementos en ambos aceros.

3.1.2 TRATAMIENTO INICIAL DE LAS MUESTRAS

Previamente a la realización de los ensayos de corrosión todas las muestras se sometieron a un mismo tratamiento inicial consistente en la aplicación del siguiente protocolo:

- 1) Decapado con solución HNO₃ 15%- HF 2% (p/p) durante 2 minutos a 60°C (elimina la posible contaminación superficial del acero).
- 2) Lavado con agua destilada a temperatura ambiente.
- 3) Secado con papel de celulosa.
- 4) Pasivación con solución HNO₃ 65% (p/p) durante 1 minuto a 60°C (favorece la generación de la capa pasiva).
- 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.

Tabla 3. Composición química de los aceros inoxidables AISI 304 objeto de estudio (% en masa).

Colada	Cu	Sn	C	Si	Mn	Ni	Cr	P	S	Mo	N
290	0,50	0,009	0,060	0,41	1,07	8,13	18,21	0,028	0,002	0,10	0,0288
291	1,01	0,008	0,052	0,39	1,73	8,02	18,07	0,027	0,001	0,10	0,0400
292	1,98	0,009	0,053	0,41	1,42	8,02	17,98	0,027	0,001	0,10	0,0337
293	3,10	0,008	0,050	0,42	1,67	7,98	17,63	0,029	0,001	0,10	0,0423
294	0,560	0,023	0,053	0,430	1,52	8,05	18,110	0,028	0,001	0,100	0,0404
295	0,991	0,073	0,062	0,411	1,75	8,01	17,932	0,028	0,001	0,102	0,0421
296	1,997	0,113	0,043	0,335	1,56	7,80	17,648	0,030	0,001	0,311	0,0360
297	0,280	0,012	0,046	0,344	1,599	8,056	18,101	0,030	0,001	0,320	0,0393
298	0,267	0,049	0,042	0,308	1,668	8,035	18,022	0,030	0,001	0,323	0,0424
299	0,268	0,100	0,048	0,330	1,719	8,075	17,986	0,030	0,001	0,323	0,0482
300	0,267	0,142	0,045	0,355	1,640	8,071	18,091	0,029	0,002	0,328	0,0402
301	0,262	0,188	0,044	0,354	1,487	8,094	17,978	0,030	0,002	0,329	0,0381

Tabla 4. Composición química de los aceros inoxidable AISI 316 objeto de estudio (% en masa).

Colada	Cu	Sn	C	Si	Mn	Ni	Cr	P	S	Mo	Ti	Nb	Co	N
302	0,500	0,012	0,022	0,38	1,562	10,326	17,345	0,033	0,001	2,151	0,010	0,009	0,119	0,0365
303	0,980	0,012	0,034	0,402	1,438	10,228	17,325	0,032	0,001	2,158	0,007	0,009	0,120	0,0345
304	1,474	0,011	0,041	0,343	1,463	10,036	17,105	0,032	0,001	2,117	0,006	0,007	0,123	0,0352
305	1,988	0,011	0,037	0,366	1,381	10,170	17,148	0,034	0,001	2,107	0,005	0,009	0,119	0,0367
306	2,479	0,011	0,041	0,369	1,505	10,091	17,017	0,034	0,001	2,083	0,006	0,009	0,116	0,0392
307	0,404	0,041	0,042	0,375	1,593	10,317	17,348	0,032	0,001	2,149	0,004	0,009	0,117	0,0382
308	0,401	0,091	0,038	0,384	1,538	10,207	17,187	0,033	0,003	2,157	0,004	0,008	0,123	0,0362
309	0,401	0,132	0,033	0,368	1,555	10,214	17,152	0,033	0,001	2,140	0,004	0,008	0,125	0,0366
310	0,402	0,185	0,039	0,378	1,555	10,164	17,154	0,031	0,001	2,147	0,004	0,007	0,123	0,0370
311	0,734	0,057	0,048	0,378	1,632	10,103	17,194	0,033	0,001	2,137	0,004	0,007	0,123	0,0538
312	0,988	0,078	0,034	0,376	1,482	10,075	17,171	0,034	0,001	2,140	0,004	0,007	0,125	0,0330
313	1,483	0,090	0,045	0,376	1,531	9,987	16,958	0,032	0,001	2,120	0,003	0,007	0,123	0,0420
314	1,990	0,114	0,028	0,376	1,532	9,905	16,956	0,032	0,001	2,111	0,003	0,007	0,125	0,0327

En cuanto a la microestructura inicial que presentan los materiales objeto de estudio, la Figura 11 muestra la morfología superficial observada por microscopía electrónica de barrido en los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 antes de ser sometidos a los ensayos de corrosión, esto es, una vez aplicado el tratamiento inicial de decapado y pasivación anteriormente descrito. Como se puede observar, ambos materiales presentan una estructura de bandas que es característica del proceso de laminación efectuado durante su fabricación. Además, las micrografías obtenidas permiten apreciar ligeramente la microestructura monofásica de granos equiaxiales austeníticos propia de estos aceros inoxidable, mostrándose revelada por efecto del ácido nítrico empleado en el tratamiento inicial de las muestras, ya que se trata de un reactivo químico que ataca preferentemente el límite de grano de estos materiales.

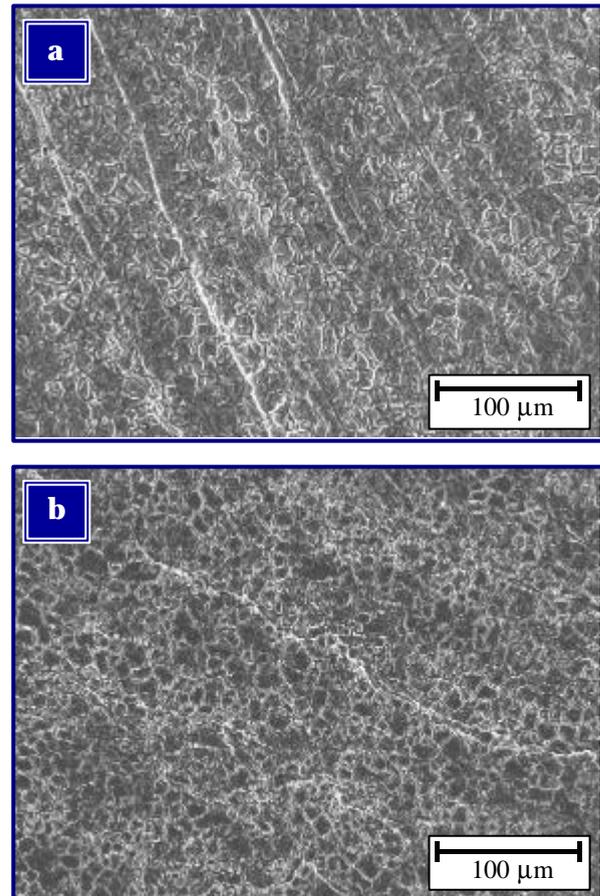


Figura 11. Microestructura de los materiales objeto de estudio antes de ser sometidos a los ensayos de corrosión: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

3.2 ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

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 Cu y/o Sn fue evaluada mediante la realización de ensayos normalizados de corrosión en los siguientes medios ácidos:

- a) Ácido nítrico al 65% en masa, a ebullición.
- b) Ácido fosfórico al 50% en masa, a ebullición.
- c) Ácido clorhídrico al 3% en masa, a 23°C (sólo para el acero AISI 316).
- d) Ácido sulfúrico al 30% en masa, a 25°C y 50°C.

3.2.1.1 ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

A) Estudio cinético del proceso de corrosión

Se realizaron ensayos gravimétricos de corrosión para los veinticinco materiales objeto de este estudio bajo las especificaciones impuestas por las normas ASTM G 1 ^[216] y G 31 ^[217].

Se ensayaron dos muestras de cada material para garantizar la fiabilidad de los resultados. Cuando éstos no eran repetitivos se ensayó una tercera muestra, siendo incluso necesario en algunos casos ensayar hasta cuatro.

Por cada probeta a ensayar se utilizó una placa calefactora modelo *Selecta Combimax* y un matraz erlenmeyer de 1.000 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 clorhídrico y sulfúrico (Figura

12a), efectuados a una temperatura inferior a la de ebullición, 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

de los ácidos nítrico y fosfórico (Figura 12b), por tratarse de ensayos 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 una ebullición más rápida y homogénea.

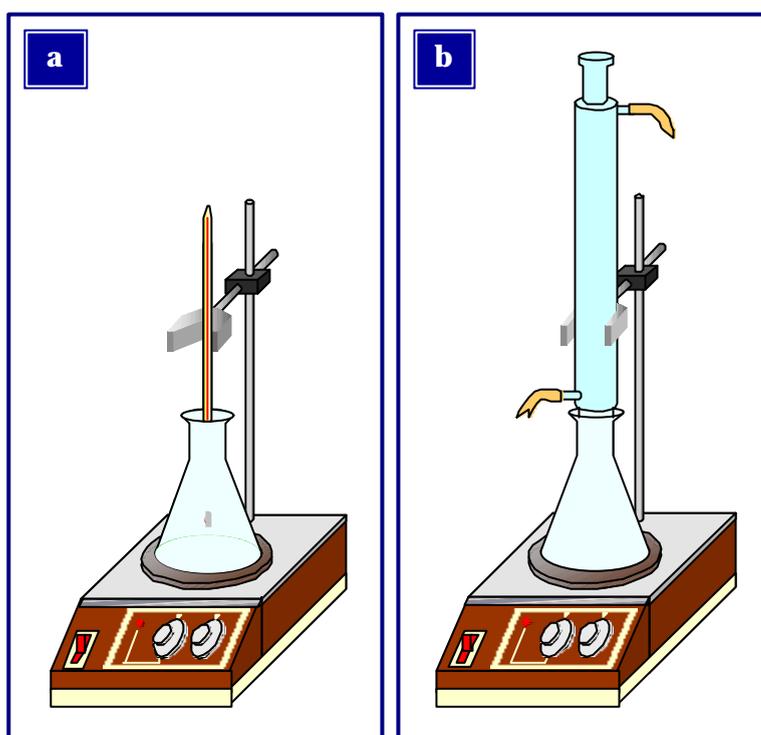


Figura 12 Montaje experimental de los ensayos de corrosión gravimétricos: a) Ensayos a temperatura inferior a la de ebullición (ácidos clorhídrico y sulfúrico), b) Ensayos a la temperatura de ebullición (ácidos nítrico y fosfórico).

Una vez realizado el correspondiente protocolo inicial de decapado, 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 cambiaba 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 CaCl₂, 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 inoxidables objeto de estudio cuando se hallan en contacto con los diferentes medios ácidos seleccionados.

B) Estudios de caracterización microestructural y analítica

b.1) Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energías Dispersivas

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.

Se realizaron mapas de rayos X para estudiar la distribución superficial de los principales elementos presentes en los materiales ensayados. Asimismo, el analizador de energías dispersivas *Oxford Link Pentafet 6506* incorporado al microscopio permitió realizar análisis elementales de constituyentes sobre la superficie de las probetas.

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.

b.2) Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X

Como complemento al estudio de caracterización microestructural realizado, la superficie de los aceros inoxidable fue examinada por la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) antes y después de ser sometidos a los ensayos gravimétricos en ácido sulfúrico, el medio más agresivo de los estudiados, con objeto de detectar las modificaciones producidas en la

capa de pasivación y los productos de corrosión generados como consecuencia del ataque.

Los espectros de XPS se realizaron en el Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla. Las muestras fueron introducidas sin ningún tratamiento adicional en la precámara, donde se mantuvieron al menos durante 5 horas a un vacío previo de 10^{-7} torr antes de ser transferidas a la cámara de análisis a $7 \cdot 10^{-10}$ torr, dotada de un analizador de energía de electrones *VG 100 AX*. Se empleó como fuente de excitación la radiación K_{α} de Mg trabajando a 15 kV y 20 mA. Para la obtención de los resultados de cuantificación a partir del espectro original, tras la sustracción de una línea base no lineal de tipo Shirley, se llevó a cabo el ajuste y descomposición de la curva experimental mediante un programa comercial específico para ajustes de curvas XPS (*Presents*® de VG), empleando curvas de ajuste de tipo mezcla Gaussiana/Lorentziana en relación 85/15. Las energías de enlace de los elementos estudiados fueron corregidas ajustando la posición de las curvas obtenidas referenciándolas a la posición del nivel 1s del carbono de contaminación, fijado a 284,6 eV. Las relaciones atómicas de cada elemento/especie fueron calculadas a partir de las intensidades relativas corregidas por el factor de sensibilidad elemental de cada átomo [218].

b.3) Marcha analítica del carbonato

Paralelamente al estudio de XPS realizado sobre las muestras sometidas a los ensayos de inmersión en el medio sulfúrico se efectuó un análisis químico cualitativo del electrolito con objeto de determinar aquellas especies contenidas en la solución con especial relevancia en el proceso.

Los análisis fueron realizados por la técnica de marcha analítica del carbonato en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

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% por ser la solución de ensayo más agresiva de las estudiadas en este trabajo.

En todos los casos, las medidas electroquímicas se llevaron a cabo mediante el empleo de una celda de tres electrodos constituida por los siguientes elementos:

- Electrodo de referencia: Ag/AgCl con una disolución KCl de concentración 3M en el puente salino.
- Electrodo auxiliar o contraelectrodo: grafito.
- Electrodo de trabajo: muestra del material metálico objeto de estudio, que establece contacto eléctrico con la celda electroquímica a través de una pinza metálica unida a un cable conductor de cobre.

La Figura 13 muestra el diferente montaje de la celda electroquímica en función de la técnica experimental utilizada. Los ensayos electroquímicos de corriente continua se efectuaron sumergiendo los electrodos en la disolución agresiva contenida en un vaso de precipitados de vidrio, mientras que en los de corriente alterna se empleó una celda con un diseño diferente fabricada en metacrilato. Por ello, aunque en todos los ensayos se utilizaron probetas con una superficie aproximada de 28 cm², sólo establecen contacto directo con el electrolito unos 14 cm² en los ensayos de corriente continua y 1,9 cm² en los de corriente alterna.

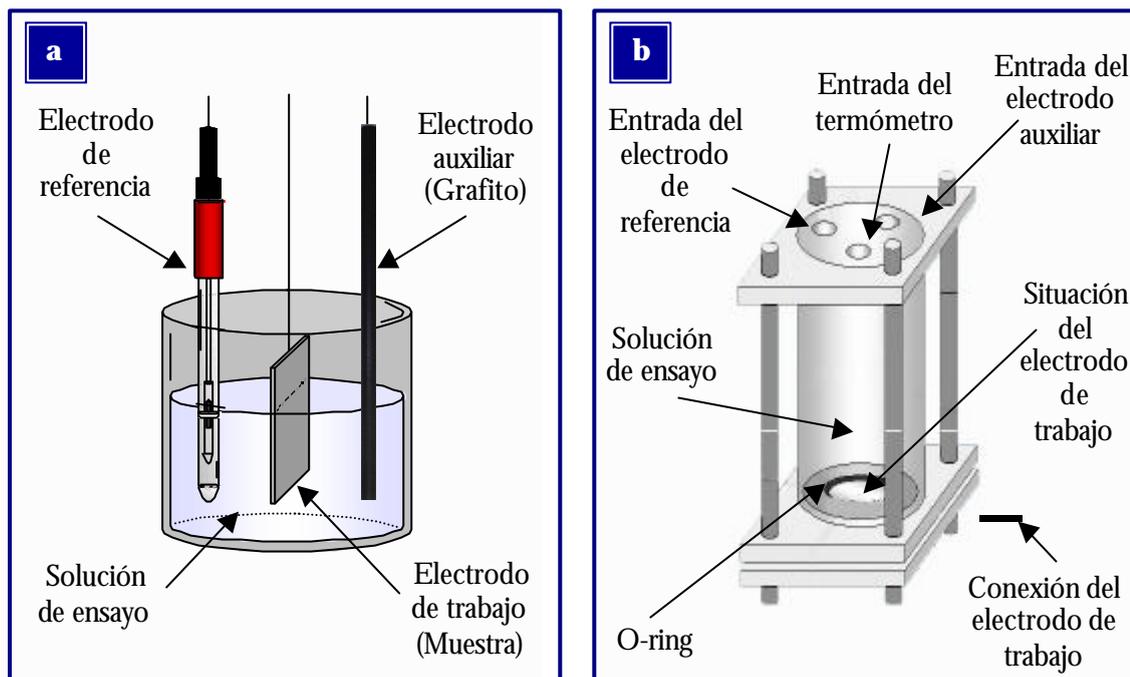


Figura 13. Celda de tres electrodos empleada en los ensayos electroquímicos: a) Ensayos por técnicas de corriente continua, b) Ensayos por técnicas de corriente alterna.

Las medidas electroquímicas se efectuaron conectando los electrodos a un potencióstato-galvanostato *EG&G Princeton Applied Research 273A* para los ensayos de corriente continua y a un potencióstato-galvanostato *PGSTAT 30 Ecochemie AUTOLAB®* para los de corriente alterna. La adquisición y análisis de los resultados obtenidos en la celda electroquímica se llevaron a cabo mediante un ordenador, conectado al potencióstato, que permite controlar el funcionamiento del sistema de medida a través de un software especialmente diseñado para desempeñar dicha función (*Model 352/252 Corrosion Analysis Software 2.01* para los ensayos de corriente continua, y *Frequency Response Analyzer (FRA)* para los de corriente alterna).

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.

a) Ensayos electroquímicos potenciodinámicos

Se realizaron ensayos de polarización potenciodinámicos para los aceros AISI 304 y AISI 316 con el menor y mayor contenido en Cu, Sn y Cu+Sn expuestos durante una hora en una solución de H₂SO₄ al 30% a 25°C, con objeto de analizar la influencia de dichos elementos en el potencial de corrosión (E_{corr}) y en la velocidad de corrosión que presentan estos materiales cuando operan en medio sulfúrico. Además, con el fin de evaluar el efecto que ejerce el tiempo de exposición al medio en el comportamiento del acero se realizaron sucesivos ensayos de polarización transcurridos 1, 3 y 6 días de inmersión.

Los ensayos realizados consistieron en el trazado de curvas potencial vs densidad de corriente a partir del registro de la corriente eléctrica generada entre la muestra estudiada y el contraelectrodo ante la imposición de un potencial eléctrico dado variable entre dicha muestra y el electrodo de referencia. En este caso, las curvas de polarización se obtuvieron aplicando un barrido de potencial a la velocidad de 0,1mV/s desde -100 mV hasta +100 mV, referidos ambos valores respecto al potencial de corrosión.

Así, 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 [219]:

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

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.

b) 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.

En la Figura 14 se muestra el circuito propuesto por Randles [220] para representar un sistema electroquímico simple y su respuesta en frecuencia representada en el plano complejo en forma de diagrama de Nyquist, 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 y de posibles películas superficiales y la resistencia de los conductores empleados

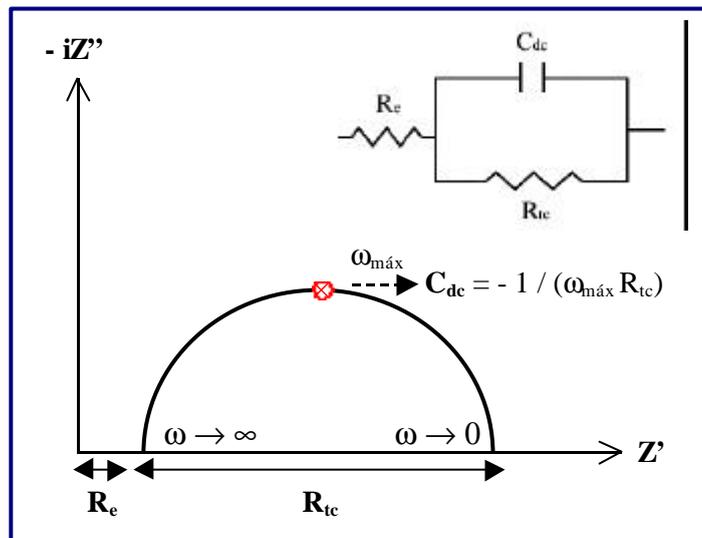


Figura 14. Circuito equivalente de Randles simplificado y su respuesta en frecuencia, representada en el plano complejo en forma de diagrama de Nyquist.

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_{dc} , 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.

Aparte de esta semicircunferencia formada a altas y medias frecuencias, la cual es atribuida 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 el menor y mayor porcentaje adicionado de Cu, Sn y Cu+Sn en H₂SO₄ al 30% a 25°C, empleando como perturbación una señal sinusoidal de 10 mV de amplitud y entre frecuencias de 10⁵ Hz y 10⁻³ Hz siguiendo un barrido de 5 puntos por década.

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_{dc}) a fin de determinar la influencia que ejerce la adición de Cu y Sn 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 transcurridos 1, 3, 7 y 14 días de inmersión.

Asimismo, se llevó a cabo una estimación de la pérdida de masa total producida en cada material durante la realización del ensayo mediante la aplicación de la ley de Faraday en el intervalo de tiempo estudiado:

$$W = K \cdot P_{eq} \int_t i_{corr} \cdot dt$$

donde:

- W = pérdida de masa [mg/cm^2]
- $K = 8,95 \cdot 10^{-4}$ [$\text{mg} \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{d}$]
- P_{eq} = peso equivalente de la aleación (adimensional en estos cálculos)
- i_{corr} = densidad de corriente de corrosión [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$], calculada según la expresión:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_{\text{tc}}}$$

siendo:

- B (constante de Stern-Geary) = $\frac{(\beta_a \cdot \beta_c)}{2,3 (\beta_a + \beta_c)}$ [V], siendo β_a y β_c las pendientes de Tafel anódica y catódica obtenidas a partir de los ensayos de polarización descritos en el apartado anterior.
- R_{tc} = resistencia de transferencia de carga [$\Omega \cdot \text{cm}^2$], obtenida de los ensayos de espectroscopía electroquímica.

3.2.2 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN LOCALIZADA EN MEDIOS CLORURADOS

La resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con contenidos variables en Cu y/o Sn fue estudiada mediante la realización de diversos ensayos de corrosión en diferentes medios clorurados:

- a) Ensayos electroquímicos por técnicas de corriente continua y alterna en NaCl al 3,5% en masa (simula la composición del agua de mar) a 22°C.
- b) Ensayos gravimétricos en FeCl_3 al 6% en masa a 22°C.
- c) Ensayos de corrosión bajo tensión en MgCl_2 al 42% en masa a ebullición.

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.

En este trabajo se realizaron ensayos de polarización cíclica para todos los aceros inoxidable objeto de estudio tras ser expuestos durante una hora en una solución de NaCl al 3,5% en masa a 22°C, con el fin de determinar el efecto que ejerce la adición de Cu, Sn y Cu+Sn en el comportamiento a la corrosión por picadura en función de las variaciones observadas en los parámetros característicos extraídos de dichas curvas, estos son, los potenciales de corrosión (E_{corr}), picadura (E_{pic}) y repasivación (E_{rep}). Para evaluar la variación de dichos parámetros electroquímicos con el tiempo de inmersión se trazaron curvas de polarización cíclica transcurridos 1, 3 y 6 días de exposición en el medio agresivo.

La Figura 15 representa una curva de polarización cíclica en la que se señalan los potenciales característicos a determinar a partir de estos ensayos electroquímicos:

- 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.

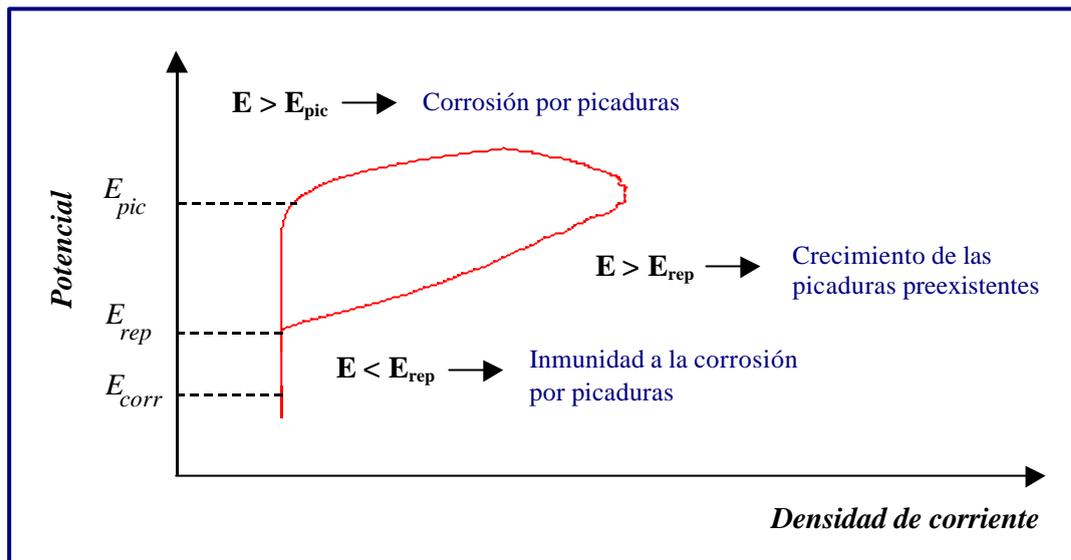


Figura 15. Curva de polarización cíclica en la que se señalan los potenciales característicos.

El potencial de picadura, que se corresponde con el valor al que se registra un aumento brusco de la densidad de corriente, se determinó para una densidad de corriente de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [92,142,221,222]. No obstante, puesto que en otros trabajos también se fija el valor de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [77,223,224], se realizó un estudio comparativo de los resultados obtenidos cuando se consideran ambos criterios.

Las curvas de polarización cíclica se realizaron registrando la respuesta del material en densidad de corriente ante la aplicación de un barrido de potencial a la velocidad constante de $0,5 \text{ mV}/\text{s}$ desde -100 mV hasta $+600 \text{ mV}$ con respecto a E_{corr} , seguido del correspondiente barrido en sentido inverso hasta alcanzar de nuevo el potencial de corrosión.

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 asegurar la existencia de picaduras sobre la superficie, siendo despreciadas 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

Con objeto de determinar el efecto de la adición de Cu, Sn y Cu+Sn en los valores de temperatura crítica de picadura (TCP) de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 estudiados se efectuaron ensayos potencioestáticos en NaCl al 3,5% mediante la aplicación del método propuesto por Brigham [128,129], 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 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Análogamente a lo establecido en los ensayos de polarización cíclica, se realizó un estudio comparativo de los resultados obtenidos cuando se considera el valor crítico de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

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 , siendo incrementada a la velocidad constante de $0,16^\circ\text{C}/\text{min}$, esto es, 5°C cada 30 minutos. Asimismo, se estableció un valor de potencial de $0,25 \text{ V}$ con respecto a E_{corr} .

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

c) **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica**

Se realizaron medidas de impedancia electroquímica en una solución de NaCl al 3,5% a $22 \pm 2^\circ\text{C}$ para los aceros AISI 304 y AISI 316 con bajo y alto contenido en Cu, Sn y Cu+Sn, siguiendo un procedimiento experimental totalmente análogo al descrito para el medio sulfúrico, excepto en lo referente al tiempo de ensayo establecido. En este caso, debido a la mayor resistencia a la corrosión que presentan los materiales en cloruro sódico, el tiempo máximo de exposición de las muestras se amplió hasta 90 días, realizando sucesivas medidas en intervalos de tiempo regulares con el fin de observar la evolución de los diagramas de impedancia por efecto del proceso de corrosión. Cada 15 días de ensayo se cambiaba la disolución por otra recién preparada para evitar posibles alteraciones en el electrolito. Transcurridos los 90 días de ensayo, las probetas fueron examinadas con lupa a bajos aumentos para determinar si se había producido ataque por picadura, después de ser lavadas con agua destilada y secadas en estufa a 105°C durante 30 minutos.

3.2.2.2 CORROSIÓN POR PICADURA Y RESQUICIO EN CLORURO FÉRRICO

Como complemento al estudio realizado en cloruro sódico se llevaron a cabo ensayos de corrosión localizada, tanto por picadura como por resquicio, 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 debido a su 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. En particular, todos los materiales objeto de esta investigación fueron sometidos a ensayos de inmersión en cloruro férrico, según las especificaciones impuestas por la norma ASTM G 48 (Prácticas A y B) [225].

El medio de ensayo consistió en una disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 6% en masa a 22°C , preparada disolviendo 100 g de reactivo en 900 ml de agua destilada con empleo continuo de agitación, ya que el cloruro férrico es una sal poco soluble, y filtrada a fin de que no presentara impurezas sólidas no solubles.

Realizado el correspondiente protocolo inicial de decapado, pasivación, medición del área y pesada, cada muestra se introdujo, 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 $\pm 1^\circ\text{C}$. En el caso de los ensayos en resquicio, éste se simuló con la colocación en cada probeta de dos gomas elásticas de diámetro calibrado en posición transversal, generando así un área de resquicio similar para todas las muestras.

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. Además, a fin de profundizar en el fenómeno de corrosión localizada producido, la morfología superficial de las muestras sometidas a ensayo se examinó más detalladamente mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energías dispersivas. Asimismo, a partir de las variaciones de masa registradas se efectuó un estudio cinético comparativo del proceso de corrosión que presentan los dos aceros inoxidable austeníticos estudiados en función del porcentaje de Cu y/o Sn adicionado.

3.2.2.3 CORROSIÓN BAJO TENSIÓN EN CLORURO MAGNÉSICO

Como complemento al estudio sobre el efecto que ejerce la presencia de ciertos porcentajes de Cu y/o Sn en la resistencia al ataque localizado de estos aceros inoxidable se realizaron ensayos de corrosión bajo tensión en contacto con una solución de $MgCl_2$ al 42% en masa a ebullición ($155^{\circ}C$) según las especificaciones impuestas por la norma ASTM G 36 [226].

Para la realización de estos ensayos se emplearon probetas como la mostrada en la Figura 16, preparadas según el procedimiento descrito en la norma ASTM G 30 [227]. Inicialmente se parte de muestras de dimensiones $100 \times 25 \times 2$ mm, perforadas en sus dos extremos. Con objeto de generar el estado de tensión necesario para que se produzca corrosión bajo tensión, las muestras son dobladas en una máquina de tracción hasta adquirir forma de "U" mediante el empleo de

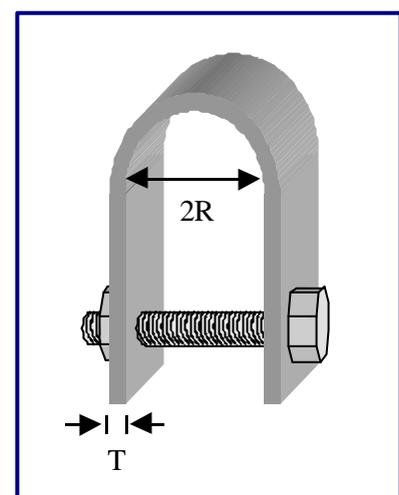


Figura 16. Probeta en forma de "U" empleada en los ensayos de corrosión bajo tensión.

un mandrino de 5 mm de radio, por ser éste el adecuado para el espesor de las probetas (10 mm) según dicta la ecuación que define la deformación total producida por la tensión aplicada (ε):

$$\varepsilon = \frac{T}{2R} \quad (\text{cuando } T \ll R)$$

siendo $\varepsilon = 0,20$, T = espesor de la muestra y R = radio en la zona de doblado. Una vez doblada, la probeta permanece tensionada durante el ensayo de corrosión por medio de un tornillo de teflón que fija los dos extremos de la muestra, manteniendo el radio de curvatura requerido en la zona de doblado, en este caso 5 mm. Previamente a la realización de los ensayos, las probetas fueron sometidas al correspondiente tratamiento de decapado y pasivación.

Por lo demás, el montaje experimental es análogo al descrito para el estudio del proceso de corrosión generalizada en ácido nítrico y fosfórico a ebullición. Se ensayaron dos probetas de cada uno de los materiales objeto de estudio para garantizar la fiabilidad de los resultados. Por cada muestra a ensayar se utilizó una placa calefactora y un matraz erlenmeyer con 400 ml de disolución agresiva, preparada a partir de 600 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y 15 ml de agua destilada, unido a un refrigerante con circulación de agua.

Durante el ensayo, las probetas se mantuvieron totalmente sumergidas en la solución agresiva suspendidas en soportes de vidrio, siendo extraídas y lavadas con agua destilada a temperatura ambiente cada 24 horas de exposición para ser examinadas en lupa binocular a 25 aumentos con objeto de detectar y contabilizar las grietas formadas en su superficie hasta observar una estabilización en su número. El estudio comparativo de la evolución del número de grietas detectadas con el tiempo de inmersión en los distintos aceros permite analizar el efecto del contenido en Cu y/o Sn al ser obtenida información acerca del tiempo para la nucleación de grietas y para la rotura del material debido al proceso de corrosión bajo tensión.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS ÁCIDOS INORGÁNICOS

4.1.1 COMPORTAMIENTO EN ÁCIDO NÍTRICO

4.1.1.1 ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE CORROSIÓN

a) Efecto de la adición de cobre

En las Figuras 17 y 18 se representan las pérdidas de masa por unidad de superficie de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con diferentes adiciones de Cu (coladas 290-293 y 302-306 respectivamente) en función del tiempo de inmersión en HNO₃ al 65% a ebullición.

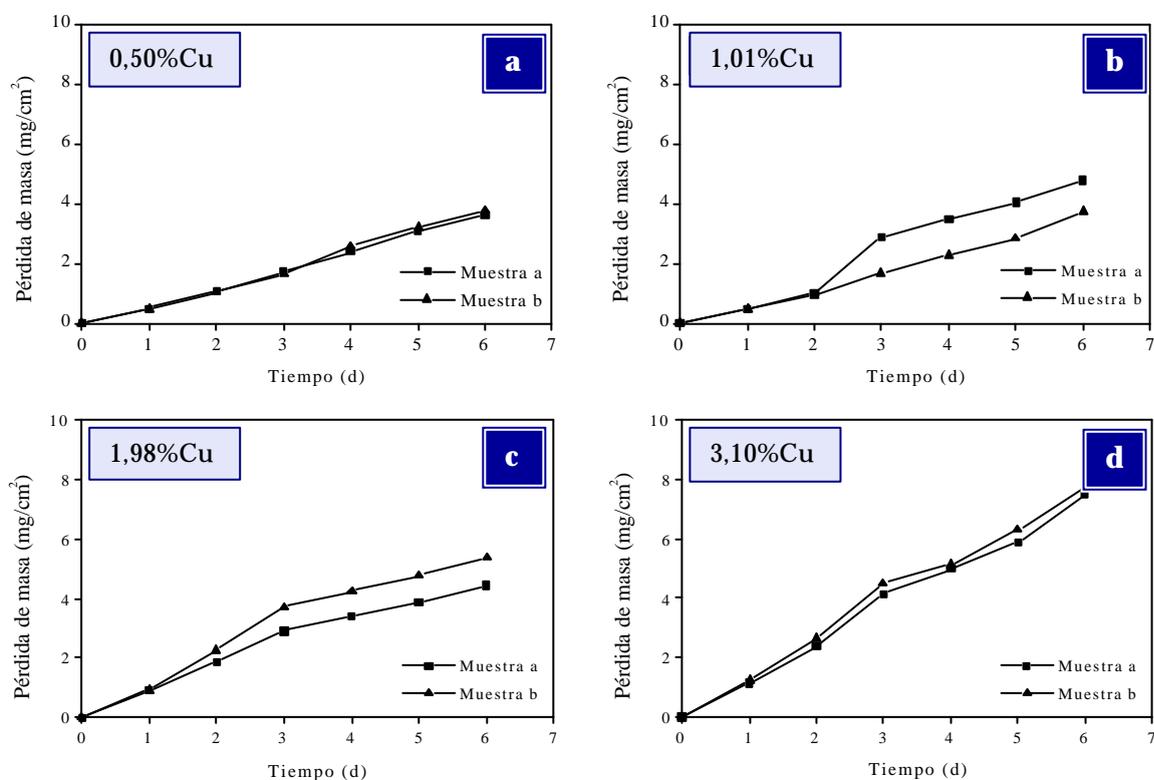


Figura 17. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en HNO₃ al 65% a ebullición para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 290), b) 1,01% Cu (colada 291), c) 1,98% Cu (colada 292), d) 3,10% Cu (colada 293).

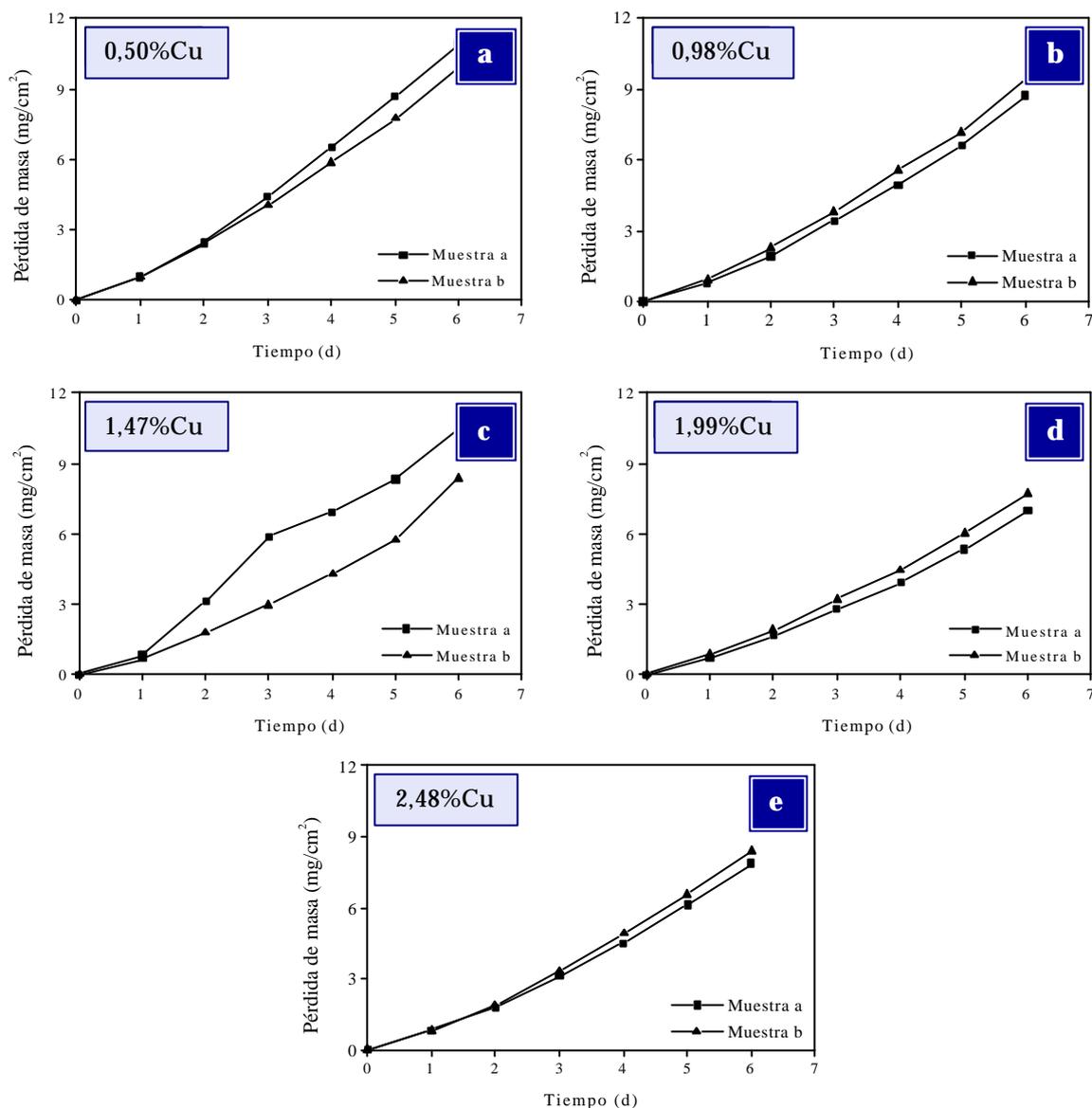


Figura 18. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en HNO₃ al 65% a ebullición para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 302), b) 0,98% Cu (colada 303), c) 1,47% Cu (colada 304), d) 1,99% Cu (colada 305), e) 2,48% Cu (colada 306).

En general, cabe destacar que todos los materiales ensayados muestran una elevada resistencia a la corrosión, ya que las pérdidas de masa producidas tras los ensayos son muy pequeñas, sobre todo en el acero AISI 304, en el que se registran valores comprendidos entre 4 y 8 mg/cm². En particular, en este acero se observa que las mayores pérdidas de masa se producen para el material con el mayor porcentaje de Cu (3,10%), aunque su diferencia con las pérdidas mostradas para las demás adiciones estudiadas es muy pequeña, unos 2 mg/cm² aproximadamente. Por su parte, el acero AISI 316 muestra pérdidas de masa

finales ligeramente superiores a las registradas en el AISI 304, variando entre 7 y 10 mg/cm², lo que conduce a considerar un pequeño efecto del molibdeno en el aumento de la susceptibilidad al ataque, que pudiera actuar sinérgicamente con el cobre, aunque no debe considerarse excesivamente perjudicial puesto que la resistencia de la aleación se mantiene elevada. Al contrario de lo que sucede en el AISI 304, el acero AISI 316 presenta las máximas pérdidas de masa por corrosión cuando contiene el menor porcentaje de Cu (0,50%), que tienden a disminuir ligeramente con la adición de este elemento.

Con objeto de facilitar el estudio comparativo entre los distintos materiales se representan en la Figura 19 los valores medios de la pérdida de masa producida en los diferentes aceros ensayados durante el tiempo de inmersión en la solución nítrica. Como se ha comentado anteriormente, la adición de Cu como aleante no produce variaciones importantes en los valores de pérdida de masa, es decir, no modifica sustancialmente el buen comportamiento frente a la corrosión que presentan los aceros austeníticos estudiados cuando operan en la solución de HNO₃ al 65% a ebullición.

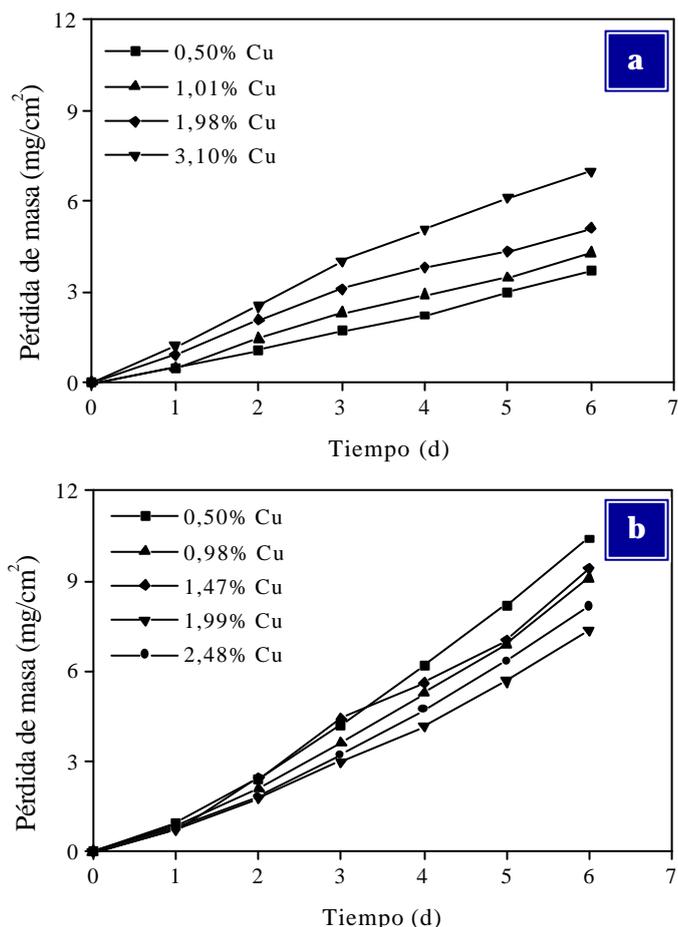


Figura 19. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en HNO₃ al 65% a ebullición para los materiales con contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Respecto al estudio cinético, a la vista de las gráficas obtenidas es posible plantear para cada material una relación lineal del tipo

$$y = K \times t$$

que constituye su ley cinética para el proceso de corrosión, ya que relaciona la pérdida de masa por unidad de área (y) con el tiempo de inmersión en el medio agresivo (t). En este caso la constante cinética (K), o lo que es lo mismo, la pendiente de la curva que representa la pérdida de masa frente al tiempo se corresponde con la velocidad de corrosión del material.

Así, la Tabla 5 muestra las ecuaciones cinéticas de tipo lineal que rigen el proceso de corrosión producido en los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316, presentando en todos los casos una buena correlación, ya que los valores del coeficiente r^2 se encuentran muy próximos a la unidad. El pequeño valor de la constante cinética estimada para los porcentajes de Cu adicionados resulta indicativo de la buena resistencia a la corrosión de ambos aceros en contacto con el medio nítrico estudiado. En particular, las constantes cinéticas obtenidas son sensiblemente mayores en el AISI 316, lo que revela el peor comportamiento de este material en comparación con el mostrado por el AISI 304.

Tabla 5. Leyes cinéticas para los aceros inoxidable con Cu en HNO_3 al 65% a ebullición.

	Colada	Cu (% masa)	Ley cinética (y [mg/cm ²], t [d])	r^2
AISI 304	290	0,50	$y = 0,640 t - 0,213$ ($t \leq 6$)	0,996
	291	1,01	$y = 0,739 t - 0,163$ ($t \leq 6$)	0,986
	292	1,98	$y = 0,833 t + 0,264$ ($t \leq 6$)	0,970
	293	3,10	$y = 1,192 t + 0,166$ ($t \leq 6$)	0,987
AISI 316	302	0,50	$y = 1,763 t - 0,665$ ($t \leq 6$)	0,988
	303	0,98	$y = 1,518 t - 0,581$ ($t \leq 6$)	0,985
	304	1,47	$y = 1,592 t - 0,514$ ($t \leq 6$)	0,986
	305	1,99	$y = 1,221 t - 0,416$ ($t \leq 6$)	0,987
	306	2,48	$y = 1,369 t - 0,533$ ($t \leq 6$)	0,985

En la Figura 20 se representan las velocidades de corrosión de los aceros estudiados en función de su contenido en cobre, las cuales se corresponden con las constantes cinéticas extraídas de las leyes lineales de corrosión calculadas a partir de los datos gravimétricos. Aunque se observa que la adición de Cu tiende a aumentar la velocidad de corrosión en el acero AISI 304 y a disminuirla en el AISI 316, globalmente puede decirse que la adición de este elemento no modifica de una forma demasiado significativa la resistencia frente al medio agresivo, que se mantiene elevada para todos los porcentajes adicionados ya que las velocidades de corrosión estimadas no son excesivamente altas. Comparativamente, los resultados obtenidos ponen de manifiesto el efecto negativo del molibdeno en el comportamiento frente al ácido nítrico. Así, mientras que el acero AISI 304 presenta unas velocidades de corrosión comprendidas entre 0,7 y 1,2 mg/cm²·d aproximadamente, el acero AISI 316 muestra una mayor susceptibilidad al ataque en este medio al presentar velocidades que oscilan entre 1,2 y 1,8 mg/cm²·d, dependiendo del porcentaje de Cu adicionado.

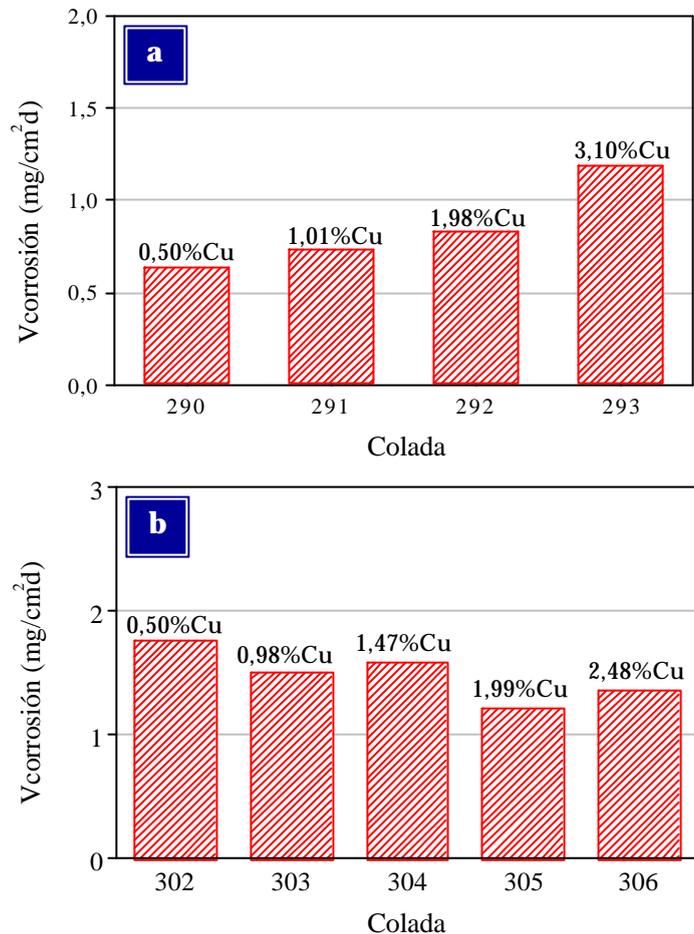


Figura 20. Variación de la velocidad de corrosión en HNO₃ al 65% a ebullición en función del contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

b) Efecto de la adición de estaño

Las Figuras 21 y 22 muestran las pérdidas de masa por unidad de superficie producidas en los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 con diferentes contenidos en Sn (coladas 297-301 y 307-310 respectivamente) durante los ensayos gravimétricos de corrosión en una solución de HNO_3 al 65% a ebullición.

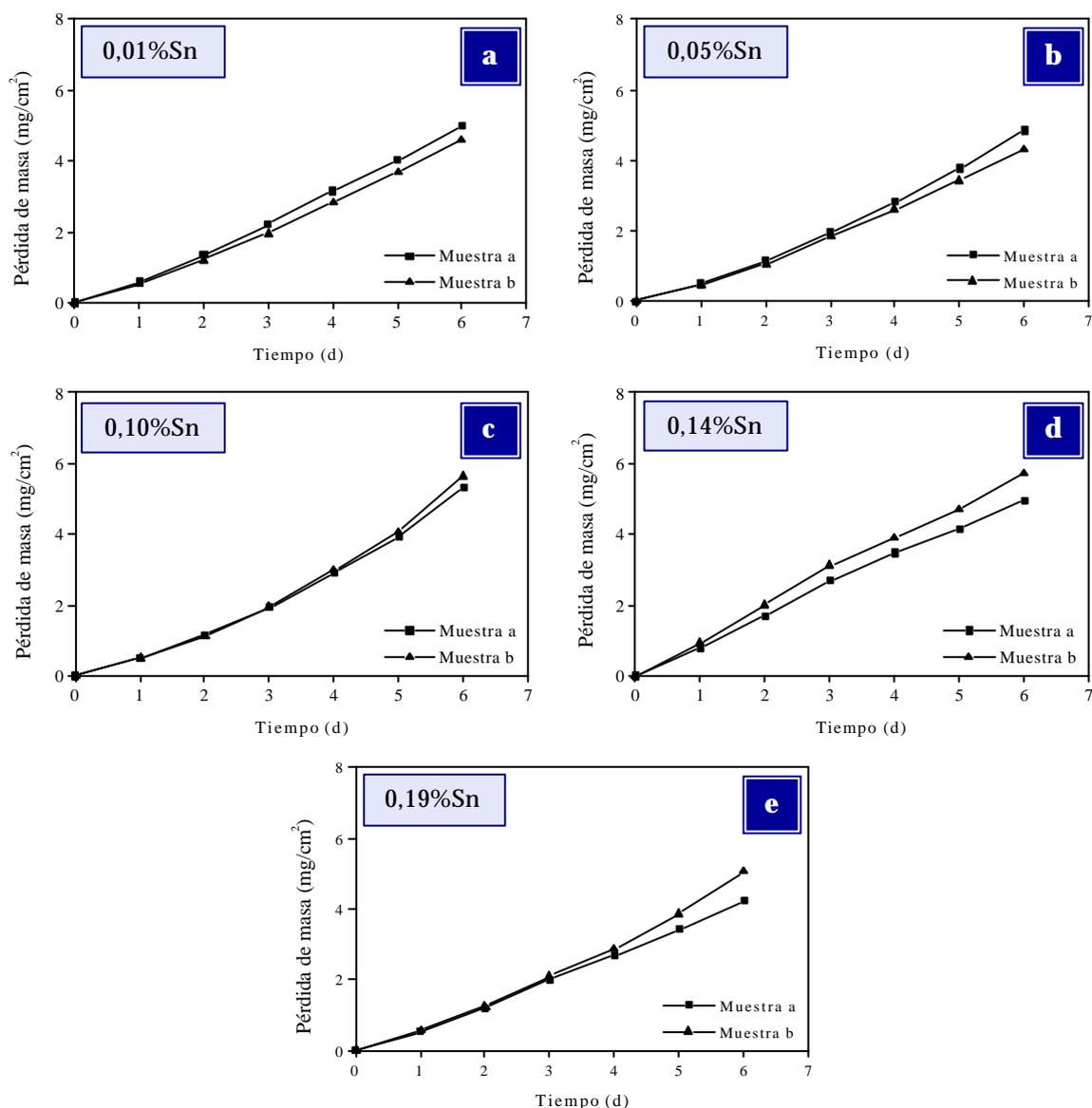


Figura 21. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en HNO_3 al 65% a ebullición para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Sn: a) 0,01% Sn (colada 297), b) 0,05% Sn (colada 298), c) 0,10% Sn (colada 299), d) 0,14% Sn (colada 300), e) 0,19% Sn (colada 301).

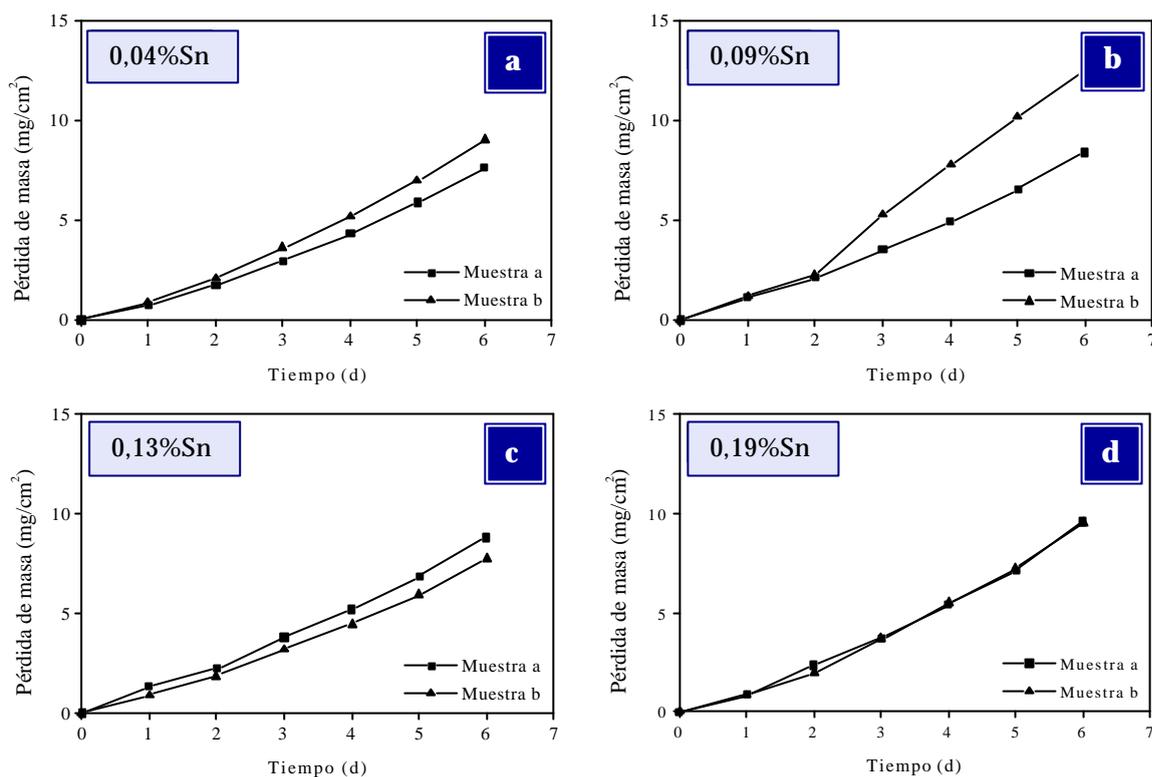


Figura 22. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en HNO₃ al 65% a ebullición para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Sn: a) 0,04% Sn (colada 307), b) 0,09% Sn (colada 308), c) 0,13% Sn (colada 309), d) 0,19% Sn (colada 310).

Como se puede observar, las pérdidas de masa producidas tras los seis días de inmersión en el medio de ensayo son muy pequeñas (unos 5 mg/cm² en el acero AISI 304 y en torno a 10 mg/cm² en el AISI 316), lo que revela la elevada resistencia a la corrosión de ambos tipos de acero cuando se encuentran expuestos a la acción del ácido nítrico a ebullición. De nuevo, los resultados obtenidos ponen de manifiesto el efecto negativo del molibdeno en la resistencia a la corrosión en este medio, ya que las pérdidas de masa generadas en el acero AISI 316 son superiores a las que se producen en el AISI 304. Además, al igual que ocurría con la adición de Cu, los resultados gravimétricos reflejan que la adición de Sn como elemento de aleación no ejerce una incidencia destacada en el comportamiento frente a la corrosión de estos materiales en medio nítrico, produciéndose pérdidas de masa muy similares en todas las muestras pertenecientes a cada uno de los dos aceros inoxidable estudiados, independientemente de su contenido en este elemento.

En la Figura 23 se observa de modo comparativo que la pérdida media de masa originada no experimenta variaciones significativas con la adición de Sn. Así, las correspondientes cinéticas de corrosión (Tabla 6), que se ajustan en todos los casos a una ley lineal con una buena correlación, presentan unas constantes cinéticas muy similares para todos los porcentajes de Sn en cada acero, duplicando su valor en el AISI 316 con respecto al AISI 304.

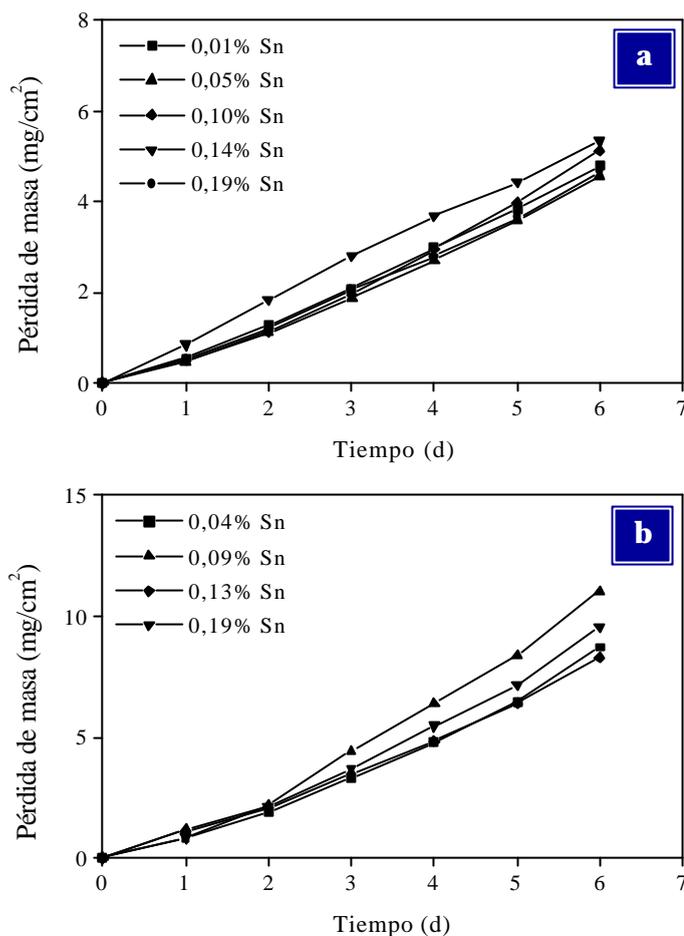


Figura 23. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en HNO_3 al 65% a ebullición para los materiales con contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 6. Leyes cinéticas para los aceros inoxidable con Sn en HNO_3 al 65% a ebullición

	Colada	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm²); t (d)]	r^2
AISI 304	297	0,01	$y = 0,810 t - 0,211$ (t ≤ 6)	0,994
	298	0,05	$y = 0,770 t - 0,261$ (t ≤ 6)	0,989
	299	0,10	$y = 0,901 t - 0,416$ (t ≤ 6)	0,972
	300	0,14	$y = 0,892 t + 0,064$ (t ≤ 6)	0,994
	301	0,19	$y = 0,815 t - 0,373$ (t ≤ 6)	0,996
AISI 316	307	0,04	$y = 1,438 t - 0,606$ (t ≤ 6)	0,978
	308	0,09	$y = 1,846 t - 0,751$ (t ≤ 6)	0,981
	309	0,13	$y = 1,363 t - 0,352$ (t ≤ 6)	0,989
	310	0,19	$y = 1,591 t - 0,653$ (t ≤ 6)	0,982

Finalmente, la representación gráfica de la velocidad de corrosión que presentan los aceros AISI 304 y AISI 316 en función de su contenido en Sn (Figura 24) permite concluir que la variación del porcentaje adicionado de este elemento no modifica apreciablemente el comportamiento a la corrosión del material cuando se halla inmerso en el medio nítrico a ebullición. En particular, las velocidades de corrosión estimadas se consideran bajas en todas las muestras, sobre todo en el acero inoxidable AISI 304, donde en ningún caso superan el valor de $0,9 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$. En comparación, el proceso de corrosión que tiene lugar en el AISI 316 se produce a velocidades que prácticamente duplican a las obtenidas en el AISI 304 (se encuentran comprendidas entre $1,4$ y $1,8 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$), lo que demuestra el efecto negativo del molibdeno en este medio.

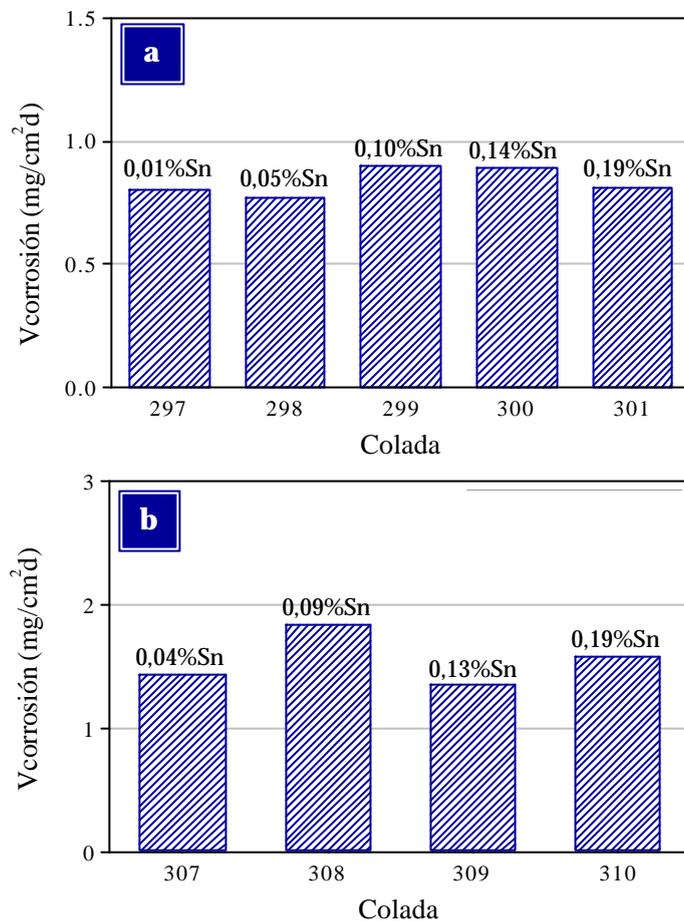


Figura 24. Variación de la velocidad de corrosión en HNO_3 al 65% a ebullición en función del contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

c) Efecto de la adición de cobre y estaño

En las Figuras 25 y 26 se representan las pérdidas de masa de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con contenidos variables en Cu y Sn (coladas

294-296 y 311-314 respectivamente) en función del tiempo de inmersión en HNO_3 al 65% a ebullición.

Al igual que en los casos anteriores, se puede observar que las pérdidas de masa producidas tras los ensayos gravimétricos son muy pequeñas en los materiales con adiciones simultáneas de Cu y Sn, especialmente en el acero AISI 304, donde se presentan pérdidas por corrosión comprendidas entre 4 y 6 mg/cm^2 aproximadamente. De nuevo, el acero inoxidable AISI 316 muestra unos valores de pérdida de masa que son superiores a los registrados en el AISI 304, estando comprendidos entre 8 y 12 mg/cm^2 , aunque la resistencia a la corrosión frente al medio nítrico puede considerarse igualmente elevada para ambos aceros.

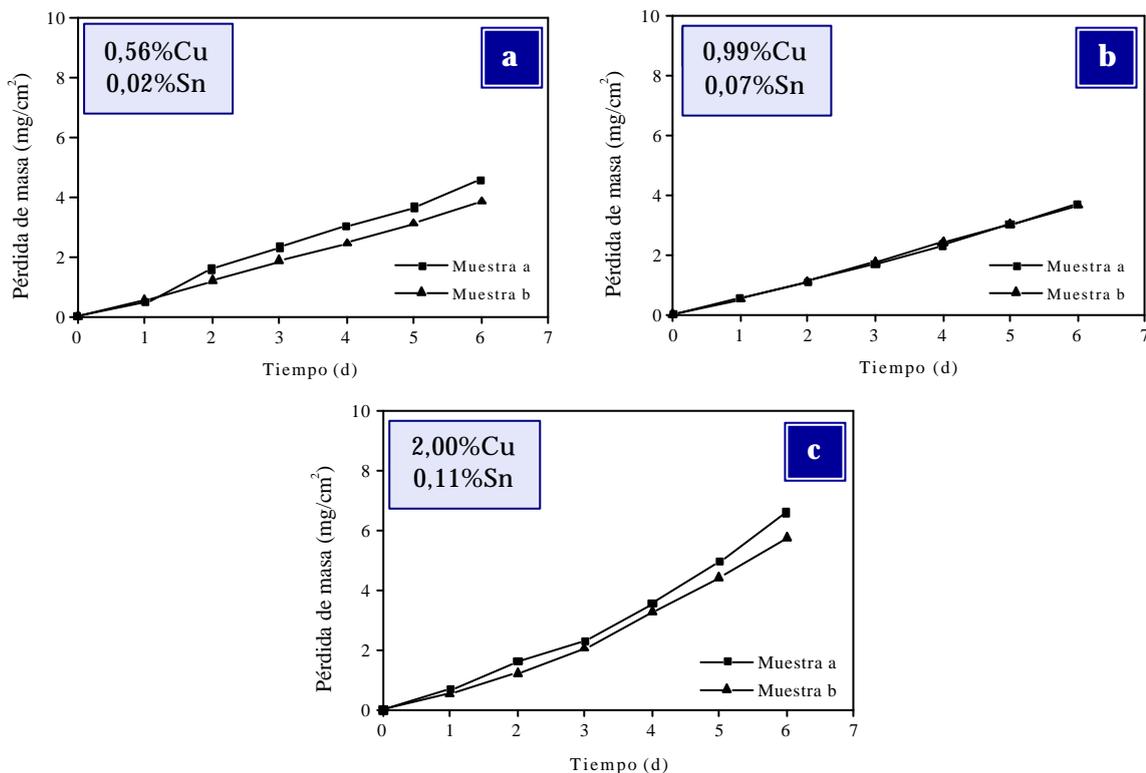


Figura 25. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en HNO_3 al 65% a ebullición para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,56% Cu, 0,02% Sn (colada 294), b) 0,99% Cu, 0,07% Sn (colada 295), c) 2,00% Cu, 0,11% Sn (colada 296).

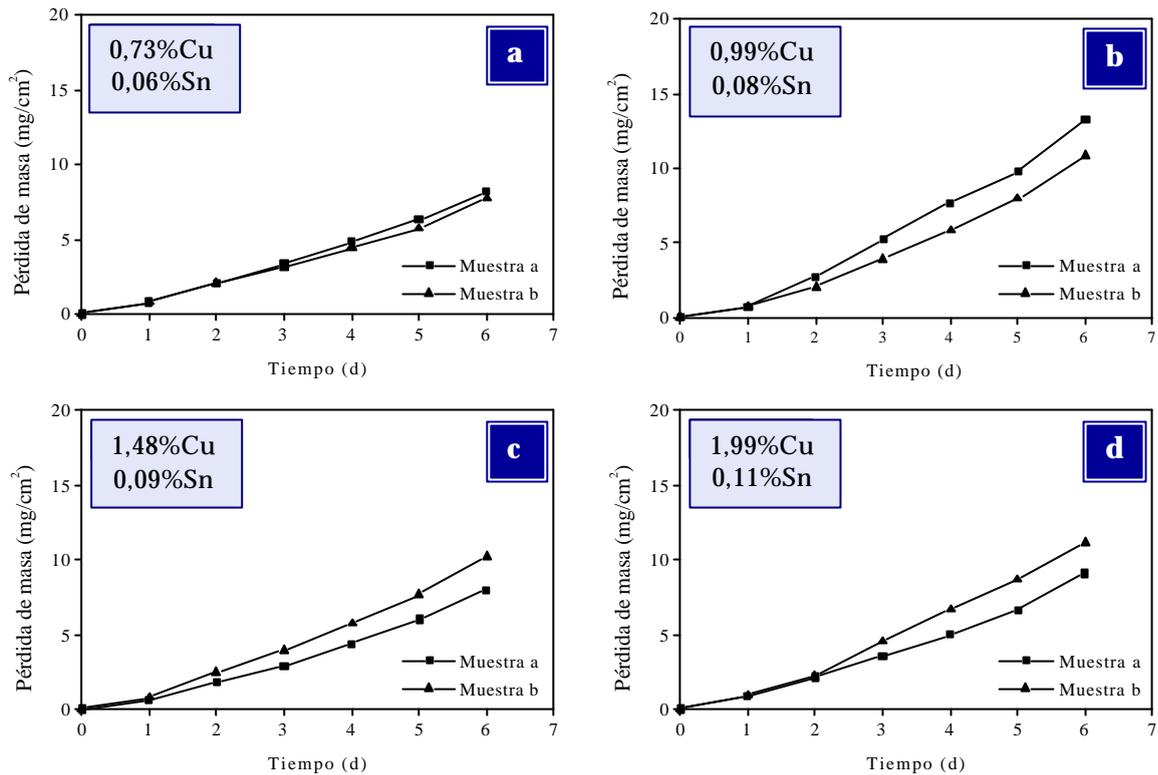


Figura 26. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en HNO_3 al 65% a ebullición para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,73% Cu, 0,06% Sn (colada 311), b) 0,99% Cu, 0,08% Sn (colada 312), c) 1,48% Cu, 0,09% Sn (colada 313), d) 1,99% Cu, 0,11% Sn (colada 314).

En cuanto a los efectos derivados de la presencia de Cu y Sn en la composición de estos materiales, los resultados obtenidos reflejan que, del mismo modo que ocurría con la adición de Cu y Sn por separado, la adición conjunta de ambos elementos en la aleación no ejerce una influencia destacada en la resistencia a la corrosión de los aceros AISI 304 y AISI 316 cuando se encuentran inmersos en ácido nítrico al 65% a ebullición, mostrando un buen comportamiento para todas las concentraciones estudiadas.

Así, según se observa en la Figura 27, los valores medios de la pérdida de masa producida no se muestran significativamente afectados por la variación del porcentaje de Cu y Sn adicionado. Asimismo, la Tabla 7 presenta las ecuaciones de tipo lineal que rigen la cinética del proceso de corrosión en los materiales

estudiados, mostrando en todos los casos una buena correlación, con coeficientes de regresión muy próximos a la unidad. Como se puede observar, las constantes cinéticas obtenidas tanto para el acero AISI 304 como para el AISI 316 se modifican muy ligeramente con la variación del contenido de Cu y Sn de la aleación, siendo de nuevo superiores en el AISI 316, lo que pone de manifiesto una vez más el efecto negativo que ejerce el molibdeno en la resistencia a la corrosión de estos aceros cuando se encuentran inmersos en ácido nítrico a ebullición.

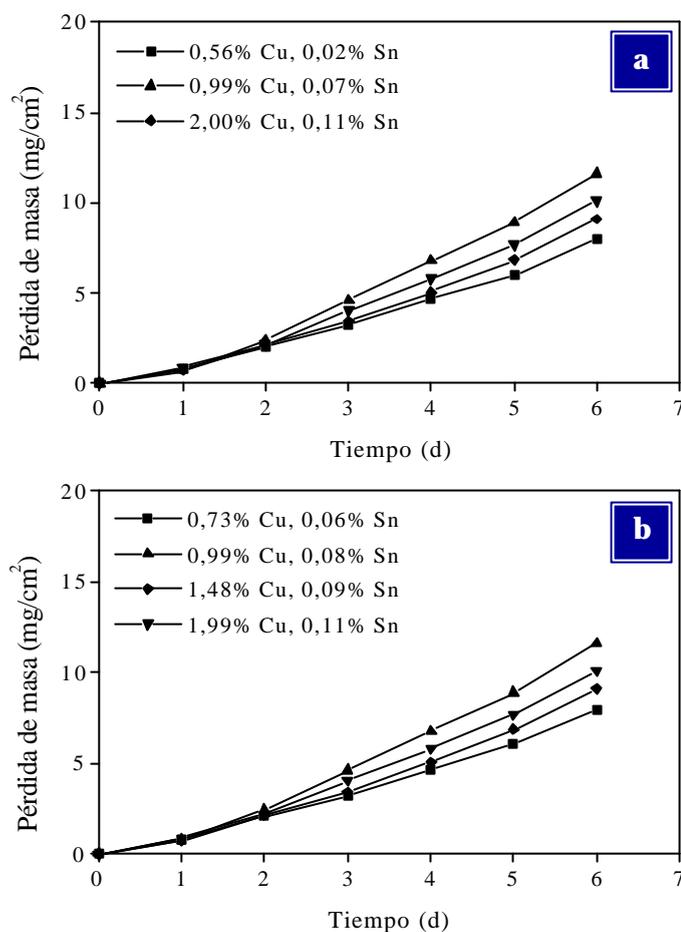


Figura 27. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en HNO_3 al 65% a ebullición para los materiales con contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 7. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Cu y Sn en HNO_3 al 65% a ebullición.

	Colada	Cu (% masa)	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm²); t (d)]	r²
AISI 304	294	0,56	0,02	$y = 0,840 t - 0,088$ (t ≤ 6)	0,988
	295	0,99	0,07	$y = 0,618 t - 0,071$ (t ≤ 6)	0,999
	296	2,00	0,11	$y = 1,028 t - 0,432$ (t ≤ 6)	0,976
AISI 316	311	0,73	0,06	$y = 1,319 t - 0,428$ (t ≤ 6)	0,988
	312	0,99	0,08	$y = 1,979 t - 0,938$ (t ≤ 6)	0,982
	313	1,48	0,09	$y = 1,516 t - 0,661$ (t ≤ 6)	0,980
	314	1,99	0,11	$y = 1,699 t - 0,719$ (t ≤ 6)	0,983

Para finalizar, la Figura 28 muestra el efecto poco significativo que ejerce el porcentaje de Cu y Sn adicionado en la velocidad de corrosión de los aceros estudiados en este medio. Comparando estos resultados con los obtenidos anteriormente se puede llegar a la conclusión de que las velocidades de corrosión estimadas para los materiales con adiciones conjuntas de Cu y Sn son del mismo orden que las mostradas cuando dichos elementos se adicionan por separado. Así, mientras que el AISI 304 muestra valores de velocidad entre 0,6 y 1 mg/cm²·d, el AISI 316 presenta velocidades que duplican nuevamente las obtenidas en el AISI 304, estando comprendidas entre 1,3 y 2 mg/cm²·d.

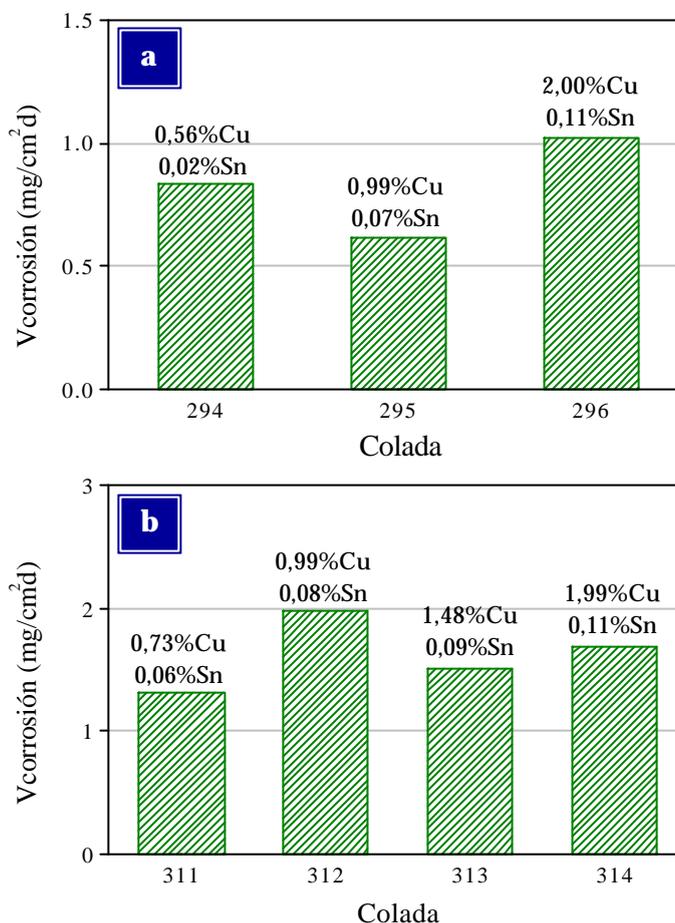


Figura 28. Variación de la velocidad de corrosión en HNO₃ al 65% a ebullición en función del contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

d) Conclusiones del estudio cinético

Los resultados cinéticos obtenidos a partir de los ensayos de inmersión realizados ha mostrado que los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 modificados en su composición por la adición de porcentajes variables de Cu y/o Sn presentan una buena resistencia a la corrosión en ácido nítrico al 65% a ebullición, independientemente del contenido de Cu y/o Sn adicionado.

Así, la Figura 29 permite observar que la adición de Cu y Sn, por separado o conjuntamente, no afecta de una forma significativa a la velocidad de corrosión tanto del material AISI 304 como del AISI 316, manteniendo un valor prácticamente constante para los porcentajes de Cu y Sn evaluados. En comparación, el acero AISI 316 presenta en este medio velocidades de corrosión que son superiores a las

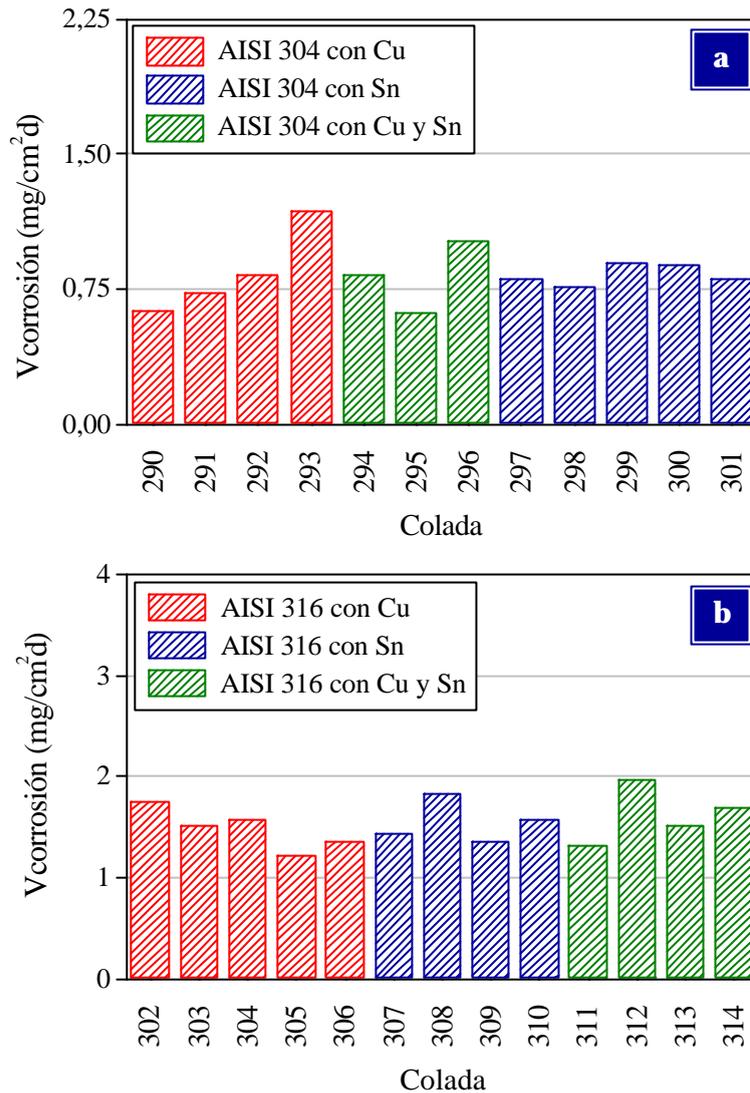


Figura 29. Variación de la velocidad de corrosión en HNO_3 al 65% a ebullición: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

mostradas por el AISI 304, lo que pone de manifiesto que el mayor contenido en molibdeno aumenta la susceptibilidad del material al ataque en medio nítrico. Además, teniendo en cuenta que los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 convencionales suelen exhibir en HNO_3 al 65% a ebullición velocidades de corrosión comprendidas entre 0,2 y 2,2 $\text{mg/cm}^2\cdot\text{d}$ [64], puede decirse que la adición de Cu y/o Sn como elementos de aleación no sólo no se consideraría perjudicial sino que, en algunos casos, podría incluso mejorar ligeramente la resistencia a la corrosión de estos aceros en el medio nítrico.

4.1.1.2 ESTUDIO METALOGRAFICO

Finalizados los ensayos, los aceros inoxidables fueron examinados por SEM con objeto de observar la morfología del ataque producido en la superficie y estudiar su correspondencia con la velocidad de corrosión calculada a partir de los resultados gravimétricos. Así, la Figura 30 muestra el aspecto superficial que presentan los aceros AISI 304 y 316 transcurrido el tiempo de inmersión en el medio nítrico. En ambos casos se puede observar que los materiales no han sufrido daños importantes por la intervención de procesos de corrosión generalizada, ya que las micrografías revelan una microestructura mínimamente degradada en la que no se detectan productos de corrosión originados por el deterioro de la capa pasiva. Sin embargo, según se muestra en la Figura 31, la observación a mayores aumentos muestra un claro ataque localizado en límite de grano, característico de los aceros inoxidables austeníticos que son expuestos a la acción del ácido nítrico, además de producirse el desprendimiento de partículas e inclusiones. No obstante, el ataque en límite de grano producido no se puede asociar en magnitud a un proceso de corrosión intergranular sino que, posiblemente, se encuentre relacionado con el estado superficial que presentan las muestras previamente a la realización de los ensayos.

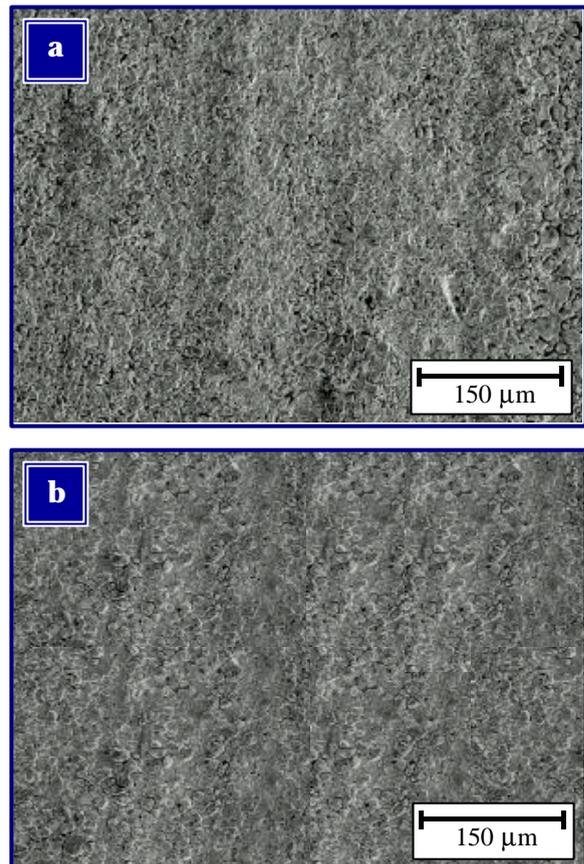


Figura 30. Morfología del ataque por corrosión de los aceros con 0,50%Cu inmersos en HNO_3 al 65% a ebullición: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

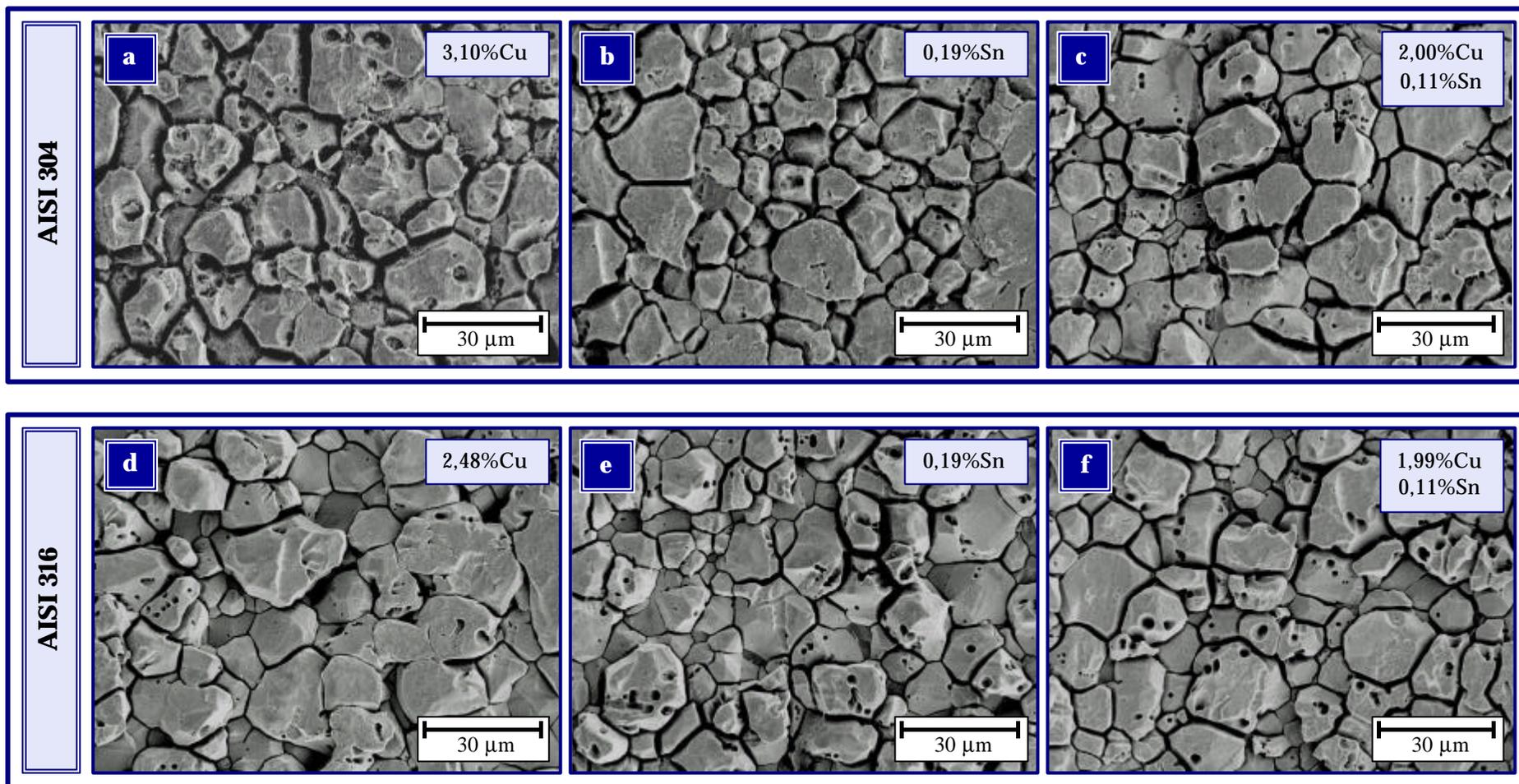


Figura 31. Morfología del ataque por corrosión de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 en HNO₃ al 65% a ebullición: a) 3,10% Cu (colada 293), b) 0,19% Sn (colada 301), c) 2,00% Cu, 0,11% Sn (colada 296), d) 2,48% Cu (colada 306), e) 0,19% Sn (colada 310), f) 1,99% Cu, 0,11% Sn (colada 314).

Asimismo, en la Figura 31 se puede observar que todos los materiales sometidos al ensayo exhiben la misma morfología superficial independientemente del tipo de acero al que corresponden (AISI 304 o AISI 316) y de su contenido en Cu y/o Sn, lo que demuestra que la adición de dichos elementos no modifica apreciablemente el comportamiento de estos materiales frente a la corrosión en HNO₃ al 65% a ebullición.

En definitiva, la morfología de ataque observada tras el ensayo permite establecer una adecuada correspondencia entre el grado de deterioro superficial producido y las bajas velocidades de corrosión estimadas en el estudio cinético, pudiendo estar asociadas fundamentalmente a las pequeñas pérdidas de masa que tienen lugar a lo largo de los límites de grano, al ser las zonas de ataque preferente en medio nítrico, así como al desprendimiento de inclusiones que se han formado durante el proceso de fabricación de los materiales.

4.1.2 COMPORTAMIENTO EN ÁCIDO FOSFÓRICO

4.1.2.1 ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE CORROSIÓN

a) Efecto de la adición de cobre

En las Figuras 32 y 33 se representan las pérdidas de masa por unidad de superficie de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con adiciones de Cu (coladas 290-293 y 302-306) en función del tiempo de inmersión en una solución de H₃PO₄ al 50% a ebullición.

Como resultado más significativo cabe destacar la extraordinaria resistencia a la corrosión que presenta el acero AISI 304 en este medio, claramente superior a la mostrada en medio nítrico, ya que las pérdidas de masa

registradas tras los ensayos son prácticamente despreciables, alcanzando un valor máximo aproximado de 0,8 mg/cm². Por el contrario, el comportamiento del acero AISI 316 en el medio fosfórico parece ser más similar al exhibido en la solución de ácido nítrico anteriormente estudiada, mostrando pérdidas de masa de hasta 8 mg/cm², un orden de magnitud superiores a las obtenidas en el acero AISI 304, aunque su resistencia a la corrosión también se puede considerar elevada. De nuevo, los resultados obtenidos ponen de manifiesto los efectos negativos derivados de la presencia de Mo en la aleación.

Asimismo se puede observar que la adición de Cu como elemento aleante no altera de forma sustancial el comportamiento frente a la corrosión que presentan los dos aceros inoxidable austeníticos estudiados cuando se hallan inmersos en ácido fosfórico a ebullición.

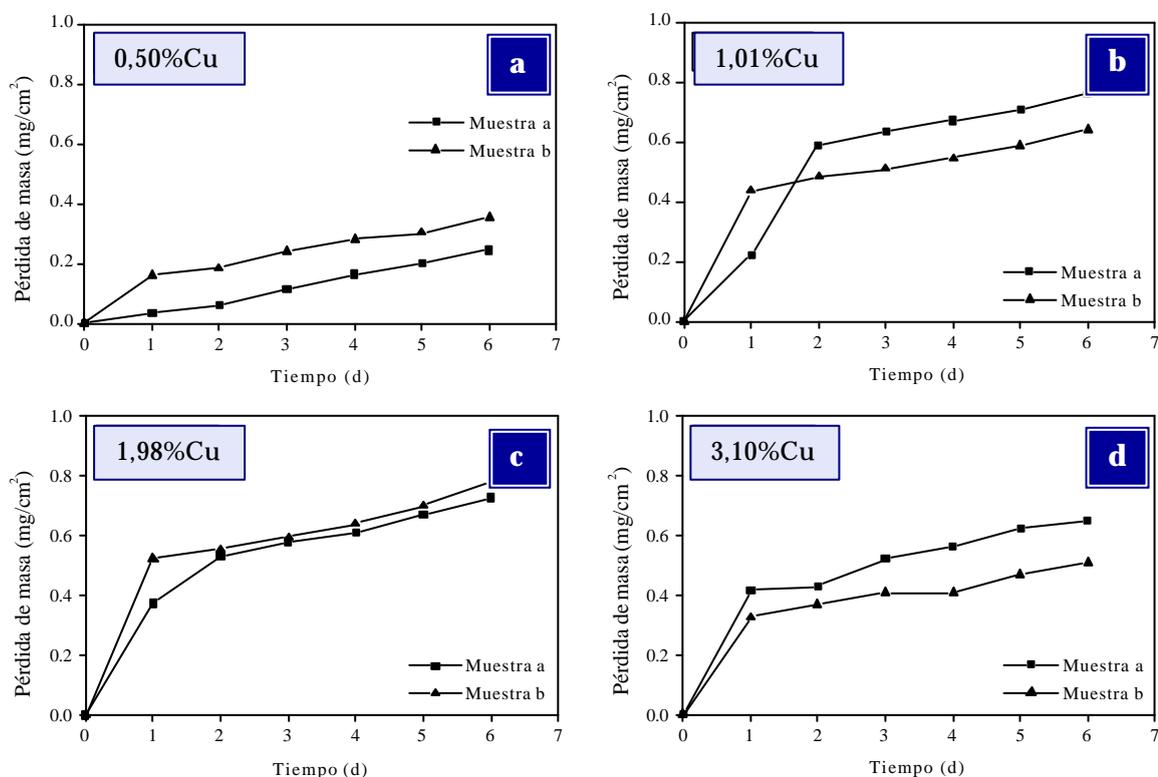


Figura 32. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H₃PO₄ al 50% a ebullición para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 302), b) 0,98% Cu (colada 303), c) 1,47% Cu (colada 304), d) 1,99% Cu (colada 305), e) 2,48% Cu (colada 306).

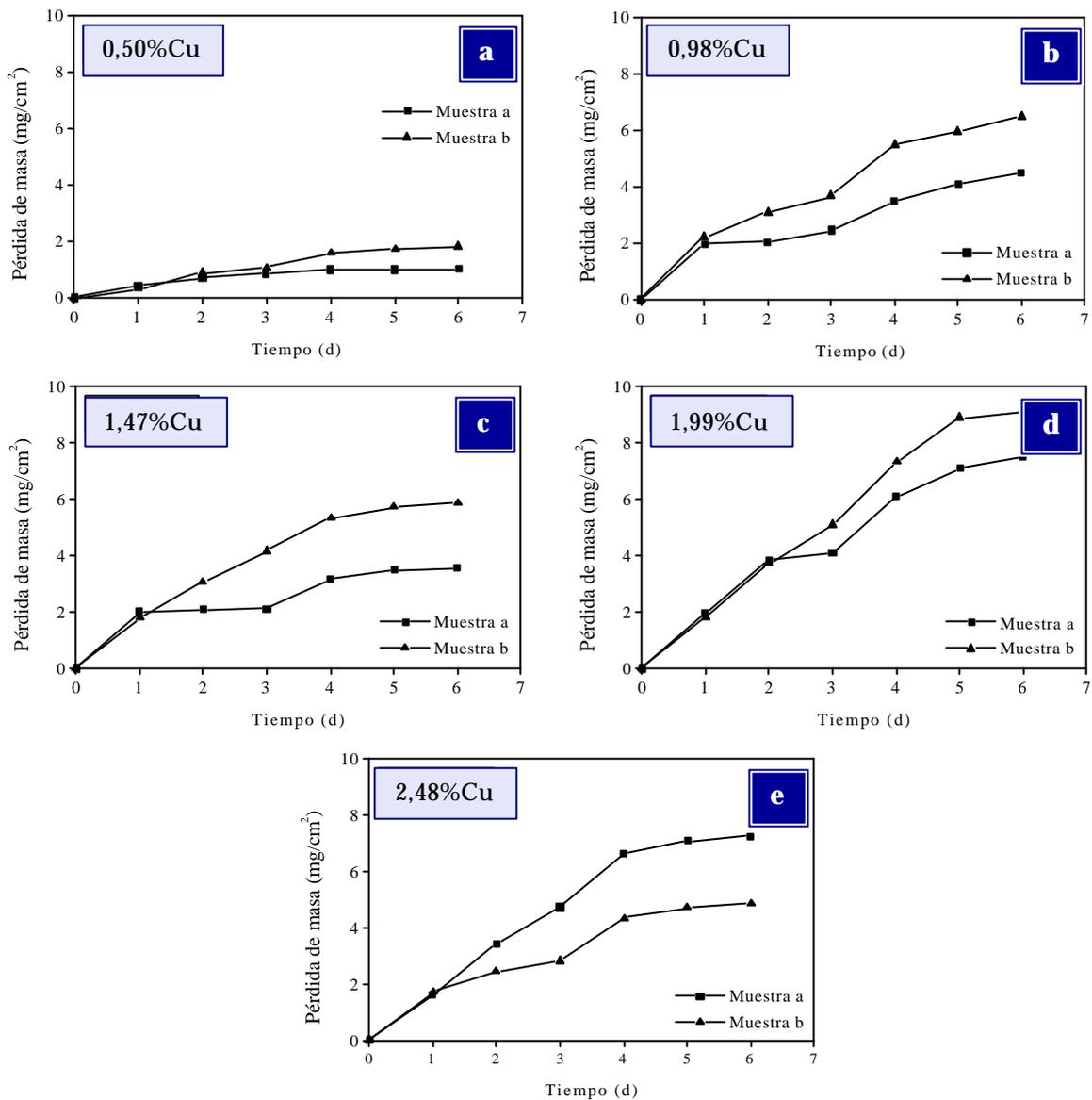


Figura 33. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 302), b) 0,98% Cu (colada 303), c) 1,47% Cu (colada 304), d) 1,99% Cu (colada 305), e) 2,48% Cu (colada 306).

En la Figura 34 se representan las variaciones producidas en los valores medios de pérdida de masa en función del contenido en Cu para los aceros AISI 304 y 316 estudiados. Como se puede observar, el acero AISI 304 presenta pérdidas de masa muy pequeñas para todos los porcentajes de Cu adicionados, realmente insignificantes, especialmente en el caso del acero con la mínima cantidad de Cu (0,50%), que pierde tan solo $0,3 \text{ mg/cm}^2$ tras finalizar el ensayo

de inmersión. Por su parte, el acero AISI 316 muestra pérdidas de masa notablemente superiores a las registradas en el AISI 304, aunque la resistencia a la corrosión aún se considera elevada ya que dichas pérdidas no superan los 9 mg/cm^2 para las adiciones de Cu evaluadas. En este caso, el acero que presenta el mejor comportamiento frente al medio fosfórico es también el de menor contenido en Cu (0,50%), en el que la pérdida de masa se reduce hasta $1,5 \text{ mg/cm}^2$. A continuación, la Tabla 8

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, sin tomar en consideración los tramos iniciales asociados muy posiblemente a heterogeneidades superficiales derivadas de la fabricación de las muestras. Como dato más significativo cabe destacar el pequeño valor que presentan las constantes cinéticas obtenidas en el acero AISI 304, que prácticamente no se modifican con la variación del porcentaje de Cu adicionado. Comparativamente, las constantes cinéticas calculadas para el acero AISI 316 no son demasiado elevadas, aunque son un orden de magnitud superiores a las del AISI 304.

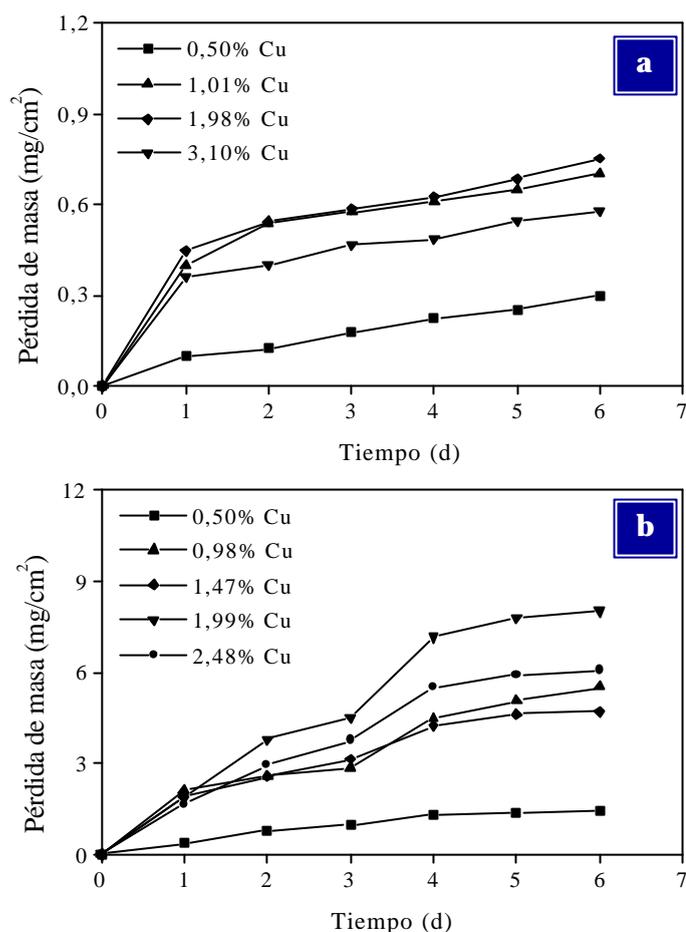
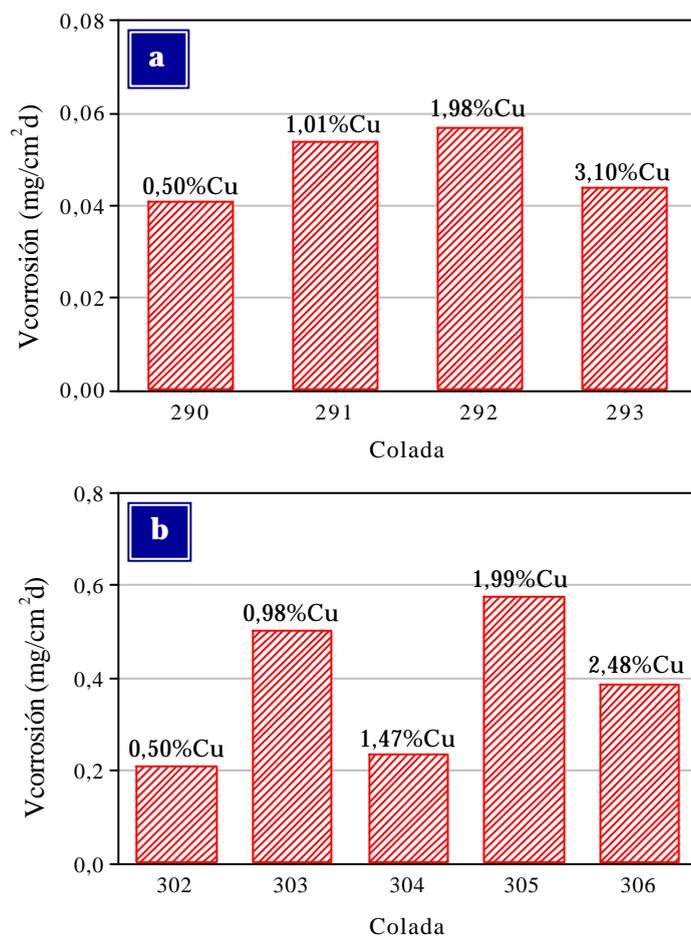


Figura 34. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición para los materiales con contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 8. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Cu en H_3PO_4 al 50% a ebullición.

	Colada	Cu (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (d)]	r^2
AISI 304	290	0,50	$y = 0,041 t + 0,052$ ($1 \leq t \leq 6$)	0,993
	291	1,01	$y = 0,054 t + 0,391$ ($1 \leq t \leq 6$)	0,919
	292	1,98	$y = 0,057 t + 0,409$ ($1 \leq t \leq 6$)	0,982
	293	3,10	$y = 0,044 t + 0,318$ ($1 \leq t \leq 6$)	0,988
AISI 316	302	0,50	$y = 0,210 t + 0,304$ ($1 \leq t \leq 6$)	0,917
	303	0,98	$y = 0,506 t + 2,491$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,997
	304	1,47	$y = 0,236 t + 3,345$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,889
	305	1,99	$y = 0,577 t + 4,550$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,940
	306	2,48	$y = 0,388 t + 3,883$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,960

La Figura 35 muestra que la adición de Cu no modifica de modo sustancial la resistencia a la corrosión de los aceros AISI 304 y 316 en H_3PO_4 al 50% a ebullición, que se mantiene elevada para los porcentajes adicionados, especialmente en el AISI 304, donde se presentan velocidades de corrosión extremadamente bajas (0,04-0,06 mg/cm²·d). Por su parte, el acero AISI 316 también exhibe velocidades bajas, aunque son un orden de magnitud superiores a las del 304.

**Figura 35.** Variación de la velocidad de corrosión en H_3PO_4 al 50% a ebullición en función del contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

b) Efecto de la adición de estaño

Las Figuras 36 y 37 muestran las pérdidas de masa producidas en los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 con contenidos variables de Sn (coladas 297-301 y 307-310) durante los ensayos de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición.

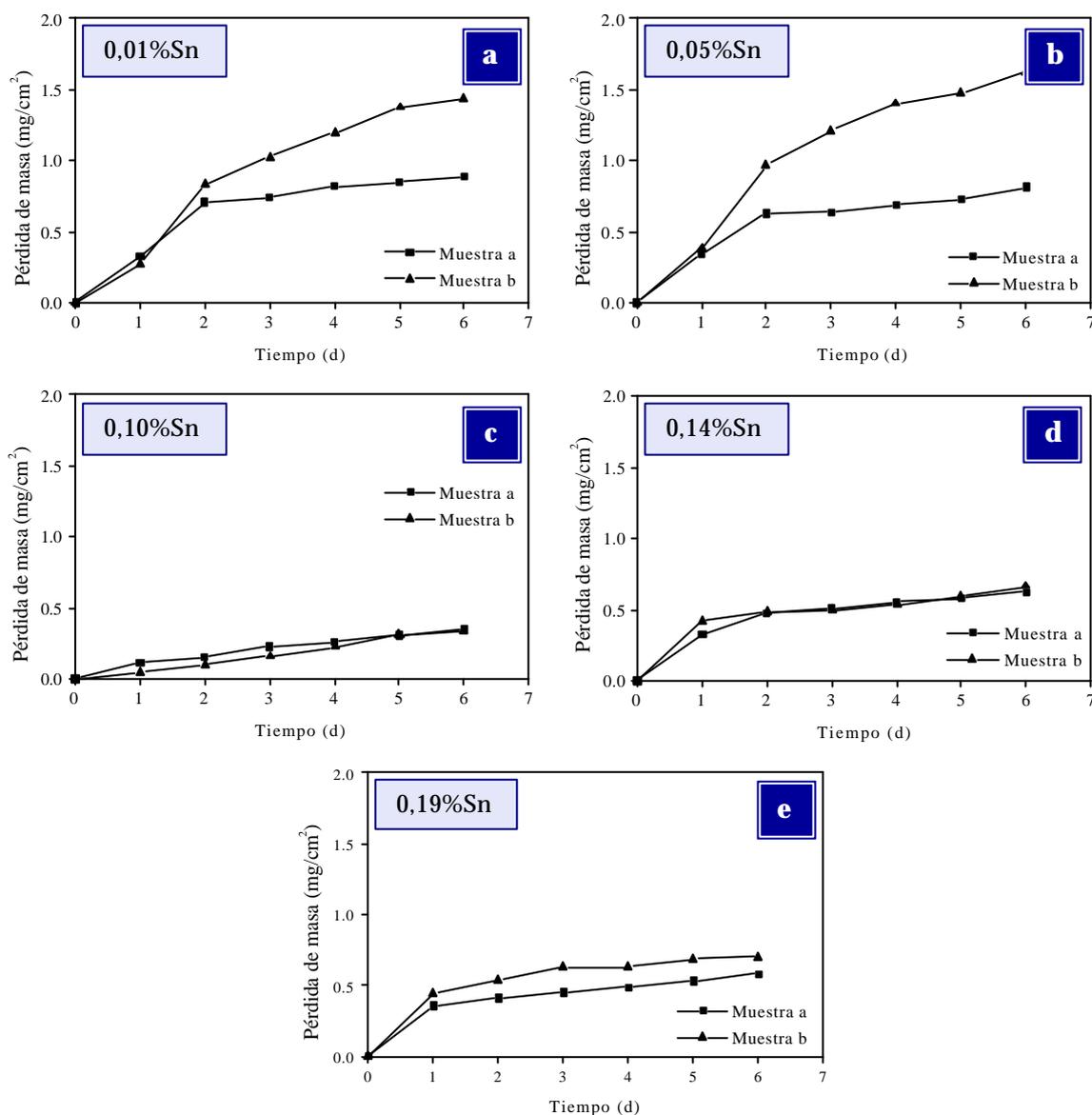


Figura 36. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Sn: a) 0,01% Sn (colada 297), b) 0,05% Sn (colada 298), c) 0,10% Sn (colada 299), d) 0,14% Sn (colada 300), e) 0,19% Sn (colada 301).

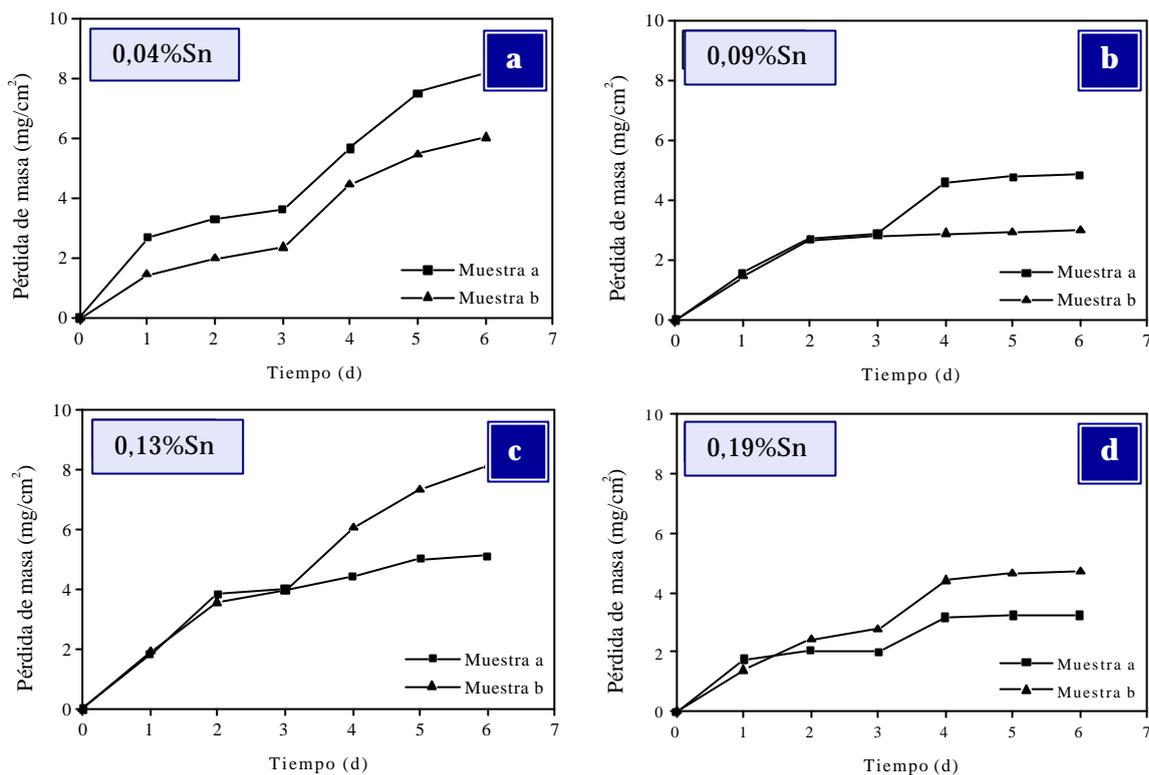


Figura 37. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Sn: a) 0,04% Sn (colada 307), b) 0,09% Sn (colada 308), c) 0,13% Sn (colada 309), d) 0,19% Sn (colada 310).

Como se puede observar, las pérdidas de masa producidas en el acero AISI 304 tras los seis días de inmersión en el medio agresivo son muy reducidas (entre 0,5 y 1,5 mg/cm²), lo que pone de manifiesto la elevada resistencia a la corrosión de este acero en el medio fosfórico a ebullición. En lo que respecta al acero AISI 316, al igual que ocurría cuando se adicionaba Cu como elemento de aleación, los resultados gravimétricos demuestran que su resistencia a la corrosión en este medio es claramente inferior a la mostrada por el AISI 304 por el efecto negativo del molibdeno, aunque las pérdidas de masa tampoco se consideran muy elevadas, hallándose por debajo de 8 mg/cm² en todos los casos. Por otra parte, los resultados obtenidos reflejan que la adición de Sn no ejerce una incidencia demasiado destacada en el comportamiento frente a la corrosión en medio fosfórico de los aceros AISI 304 y AISI 316, que se mantiene elevada para todos los porcentajes de Sn estudiados.

En la Figura 38 se representa la pérdida media de masa producida en función del porcentaje de Sn. Se puede observar que los aceros AISI 304 con contenidos de estaño por debajo de un 0,05% presentan la menor resistencia en este medio, mientras que su presencia en una concentración del 0,10% otorga el mejor comportamiento. En

cuanto al acero AISI 316, también se observa que el material con el menor contenido en Sn (0,04%) presenta la mayor pérdida de masa total tras el ensayo, siendo rebajada al adicionar cantidades de Sn superiores. La realización de ajustes lineales en las curvas de pérdida media de masa representadas

permite obtener las ecuaciones mostradas en la Tabla 9, que rigen el proceso de corrosión producido en los aceros AISI 304 y AISI 316. En general cabe destacar que las constantes cinéticas estimadas para todas las adiciones de Sn estudiadas son pequeñas en ambos aceros, siendo sensiblemente mayores en el caso del AISI 316. Además, teniendo en cuenta el reducido valor de dichas constantes, se puede decir que no experimentan variaciones demasiado significativas con el porcentaje de Sn, aunque la adición de este elemento tiende a disminuir su valor en el AISI 304, mientras que no ejerce una incidencia clara en el AISI 316.

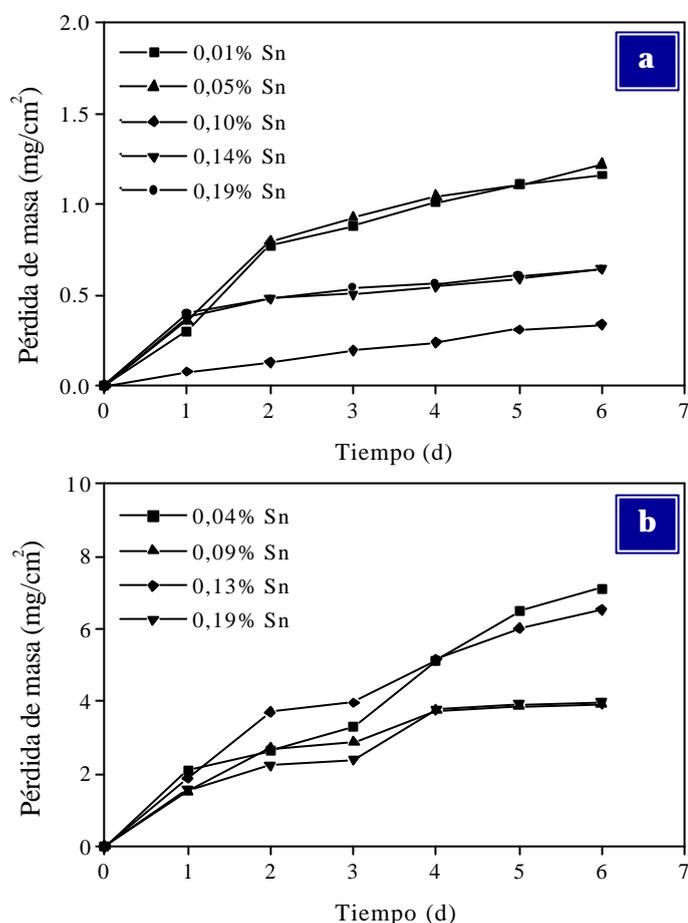
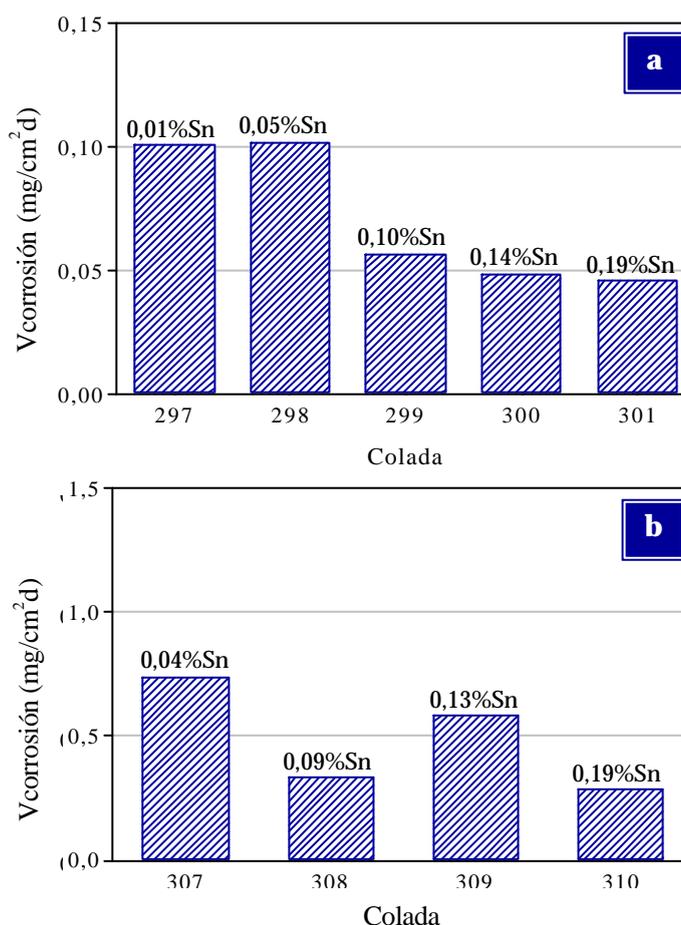


Figura 38. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición para los materiales con contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 9. Leyes cinéticas para los aceros inoxidable con Sn en H_3PO_4 al 50% a ebullición.

	Colada	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (d)]	r^2
AISI 304	297	0,01	$y = 0,101 t + 0,580$ ($2 \leq t \leq 6$)	0,981
	298	0,05	$y = 0,102 t + 0,610$ ($2 \leq t \leq 6$)	0,987
	299	0,10	$y = 0,057 t + 0,014$ ($0 \leq t \leq 6$)	0,992
	300	0,14	$y = 0,049 t + 0,351$ ($1 \leq t \leq 6$)	0,960
	301	0,19	$y = 0,046 t + 0,375$ ($1 \leq t \leq 6$)	0,967
AISI 316	307	0,04	$y = 0,737 t + 2,596$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,937
	308	0,09	$y = 0,335 t + 2,335$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,985
	309	0,13	$y = 0,591 t + 2,871$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,957
	310	0,19	$y = 0,290 t + 2,445$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,984

La Figura 39 pone de manifiesto que la adición de Sn no perjudica el comportamiento de los aceros AISI 304 y AISI 316 en este medio. De hecho, ambos aceros exhiben la mayor velocidad de corrosión cuando poseen el menor contenido de Sn, velocidad que se reduce hasta su valor mínimo al adicionar este elemento en el porcentaje más elevado (0,19%). Nuevamente, la velocidad de corrosión del acero AISI 316 supera en un orden de magnitud a la mostrada por el AISI 304.

**Figura 39.** Variación de la velocidad de corrosión en H_3PO_4 al 50% a ebullición en función del contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

c) Efecto de la adición de cobre y estaño

En las Figuras 40 y 41 se representan las pérdidas de masa de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 con contenidos variables de Cu y Sn (coladas 294-296 y 311-314) en función del tiempo de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición.

Al igual que en los casos anteriores, las pérdidas de masa registradas tras los ensayos gravimétricos son pequeñas, especialmente en el acero AISI 304, donde son inferiores a 2 mg/cm^2 . De nuevo, el acero AISI 316 presenta unos valores de pérdida de masa por corrosión superiores a los producidos en el AISI 304, estando comprendidos entre 4 y 8 mg/cm^2 , aunque su resistencia frente al medio fosfórico también se considera elevada.

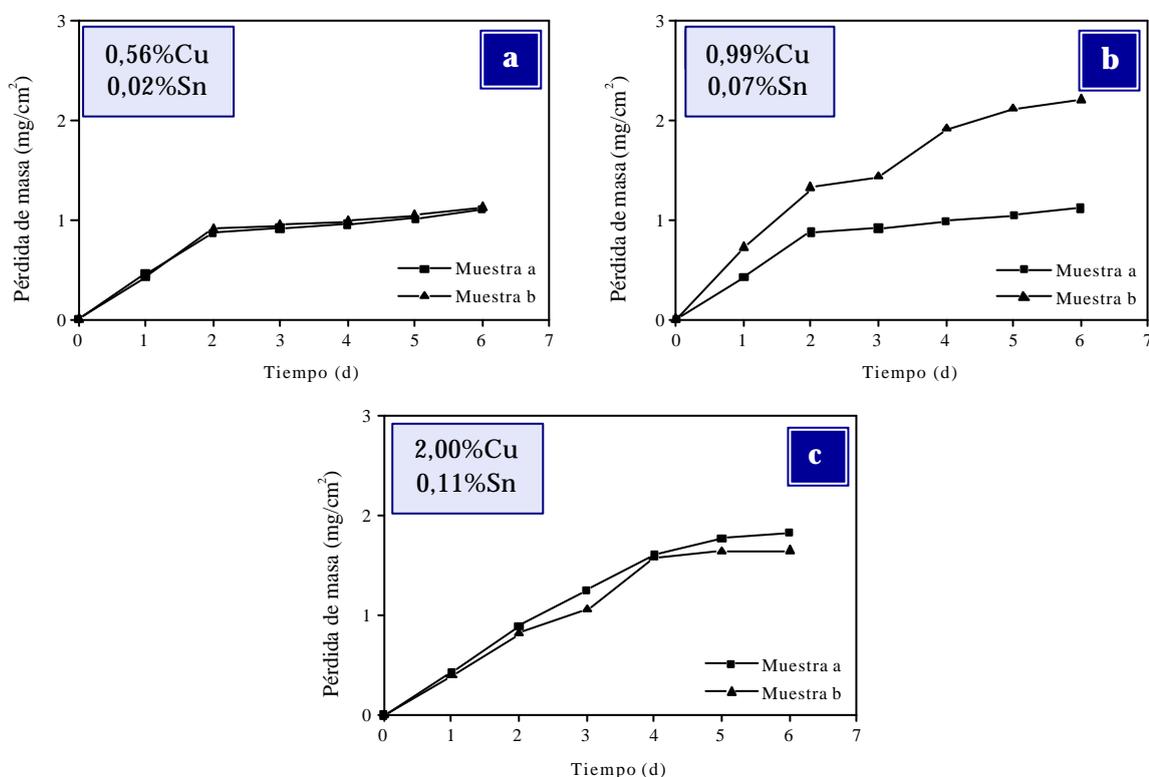


Figura 40. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,56% Cu, 0,02% Sn (colada 294), b) 0,99% Cu, 0,07% Sn (colada 295), c) 2,00% Cu, 0,11% Sn (colada 296).

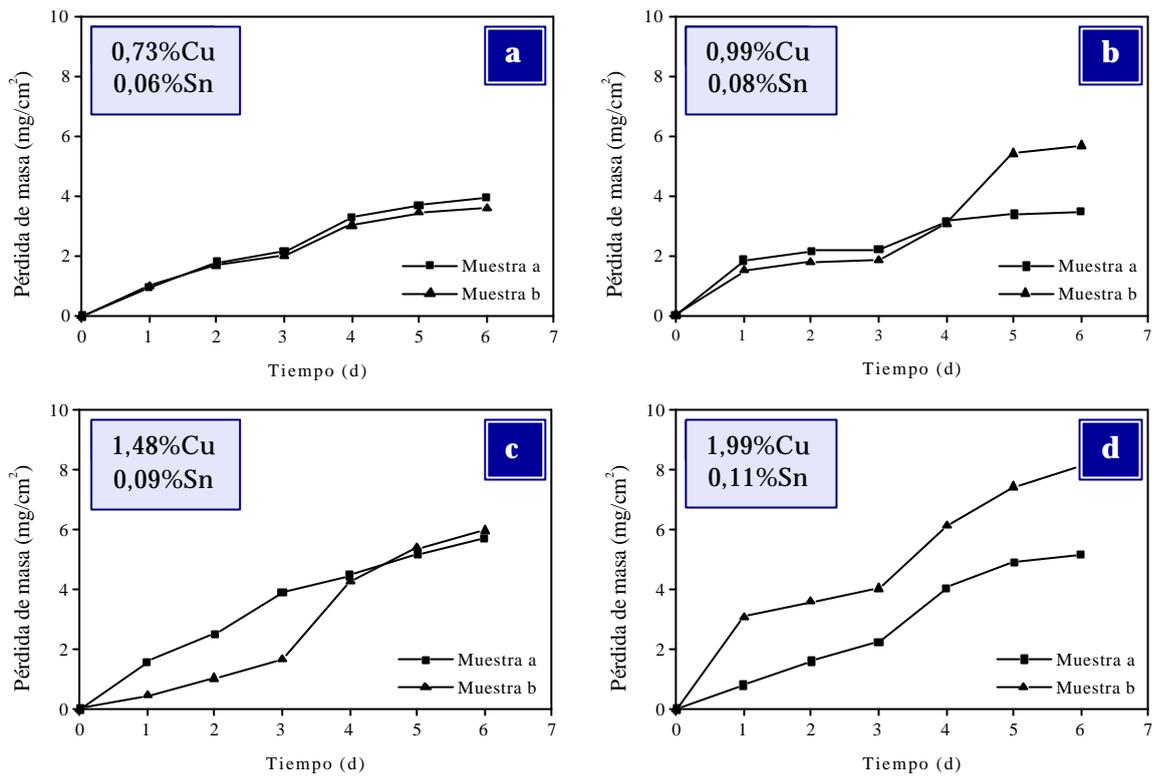


Figura 41. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,73% Cu, 0,06% Sn (colada 311), b) 0,99% Cu, 0,08% Sn (colada 312), c) 1,48% Cu, 0,09% Sn (colada 313), d) 1,99% Cu, 0,11% Sn (colada 314).

En cuanto a los efectos derivados de la presencia de Cu y Sn en la composición de ambos aceros, los resultados obtenidos reflejan que la adición conjunta de dichos elementos no ejerce una influencia demasiado relevante en la resistencia a la corrosión que presentan estos materiales cuando se hallan en contacto con la solución fosfórica a ebullición, mostrando en todos los casos un buen comportamiento. Así, en la Figura 42 se representa la pérdida media de masa que experimentan los aceros AISI 304 y 316 en función de su contenido en Cu y Sn. En líneas generales se observa que la adición de cantidades variables de estos elementos no modifica la resistencia a la corrosión de los aceros estudiados de un modo especialmente significativo, ya que las pequeñas pérdidas de masa originadas en las diferentes muestras no difieren entre sí en gran medida. No obstante, dentro de la pequeña magnitud de la degradación producida, los datos

gravimétricos revelan que la presencia de Cu y Sn tiende a perjudicar el comportamiento frente a la corrosión de ambos aceros, ya que las pérdidas de masa se elevan con la adición de porcentajes crecientes de estos elementos. Las leyes de corrosión estimadas (Tabla 10) muestran que las constantes cinéticas tienden a aumentar con la adición de estaño, especialmente en el AISI 316, donde son un orden de magnitud superiores que en el AISI 304.

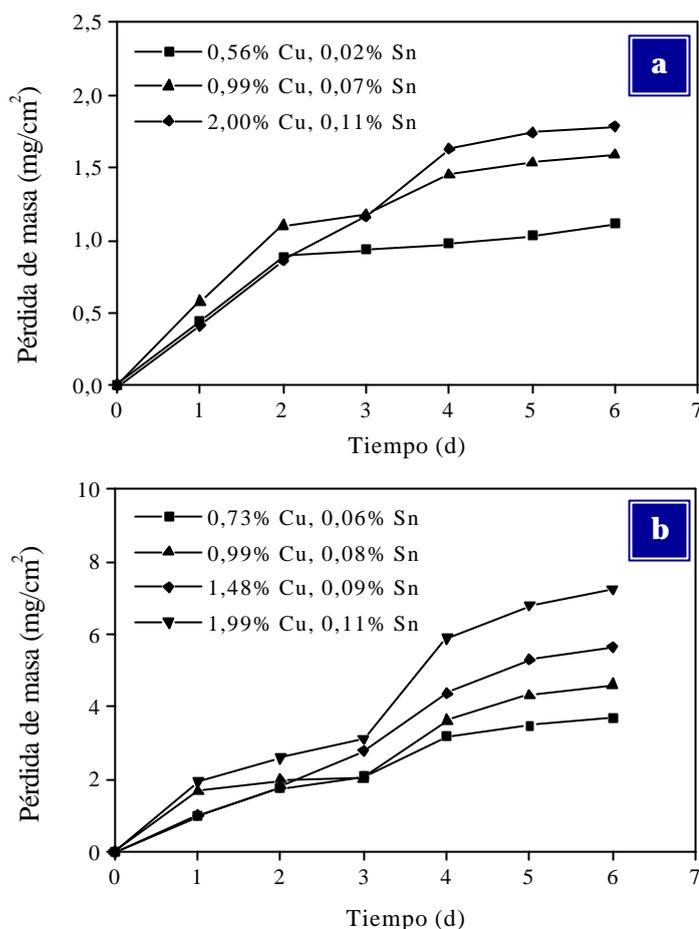


Figura 42. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición para los materiales con contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 10. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Cu y Sn en H_3PO_4 al 50% a ebullición.

	Colada	Cu (% masa)	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm²); t (d)]	r²
AISI 304	294	0,56	0,02	$y = 0,055 t + 0,768$ ($2 \leq t \leq 6$)	0,975
	295	0,99	0,07	$y = 0,069 t + 1,182$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,982
	296	1,98	0,11	$y = 0,079 t + 1,321$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,939
AISI 316	311	0,73	0,06	$y = 0,253 t + 2,191$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,982
	312	0,99	0,08	$y = 0,497 t + 1,697$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,942
	313	1,48	0,09	$y = 0,639 t + 1,914$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,935
	314	1,99	0,11	$y = 0,681 t + 3,242$ ($4 \leq t \leq 6$)	0,969

Así, la Figura 43 pone de manifiesto que la adición conjunta de Cu y Sn, aunque tiende a aumentar la velocidad de corrosión, no ejerce una influencia especialmente relevante en el comportamiento de los aceros AISI 304 y 316 en el medio fosfórico a ebullición, donde ambos materiales presentan una elevada resistencia. De nuevo, la velocidad de corrosión del acero AISI 316 es un orden de magnitud superior a la del AISI 304.

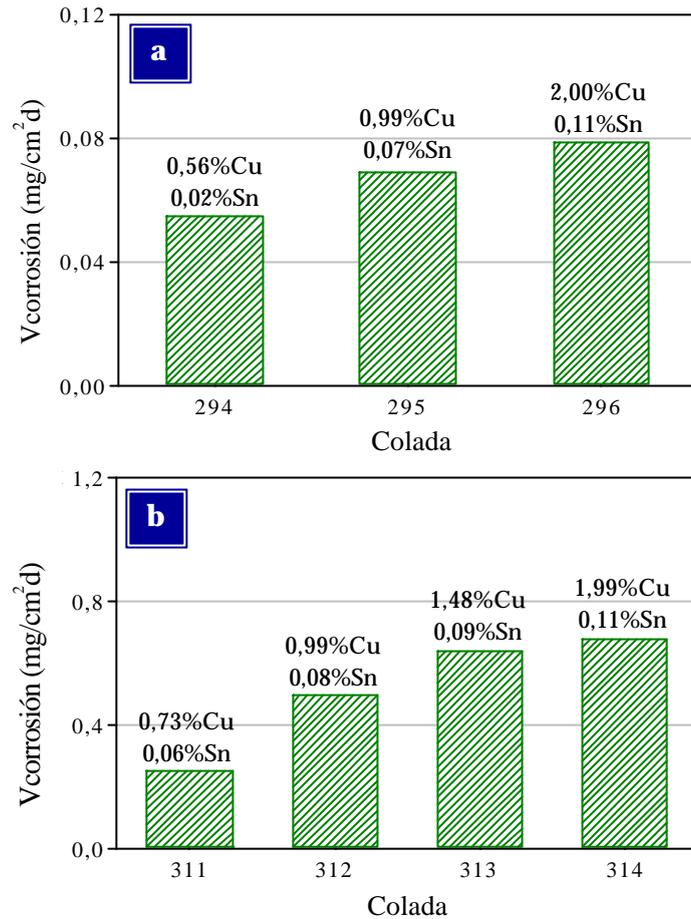


Figura 43. Variación de la velocidad de corrosión en H_3PO_4 al 50% a ebullición en función del contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

d) Conclusiones del estudio cinético

Los resultados gravimétricos obtenidos han revelado que los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con contenidos variables en Cu y/o Sn presentan una buena resistencia a la corrosión en ácido fosfórico al 50% a ebullición, siendo incluso superior a la mostrada en la solución nítrica. En cuanto al efecto de los elementos Cu y Sn en el comportamiento de estos aceros, la Figura 44 pone de manifiesto que la velocidad de corrosión en este medio se mantiene elevada en todos los casos y no experimenta modificaciones sustanciales por la variación del porcentaje adicionado de dichos elementos.

Además, los resultados obtenidos demuestran que el acero inoxidable AISI 304 presenta mayor resistencia a la corrosión en el medio fosfórico que el acero AISI 316, mostrando unas velocidades de corrosión que son, aproximadamente, un orden de magnitud inferiores. No obstante, la resistencia a la corrosión de los dos aceros estudiados se puede considerar igualmente elevada si se compara con la

que presentan los aceros inoxidables austeníticos AISI 304 y AISI 316 convencionales, que exhiben velocidades de corrosión superiores a los 2,2 mg/cm²·d cuando se hallan inmersos en H₃PO₄ al 50% a ebullición [64]. En consecuencia, la presencia de los elementos Cu y/o Sn en la composición de estas aleaciones no se consideraría perjudicial para la resistencia a la corrosión sino que podría resultar claramente beneficiosa para aquellos aceros destinados a operar en contacto con este medio.

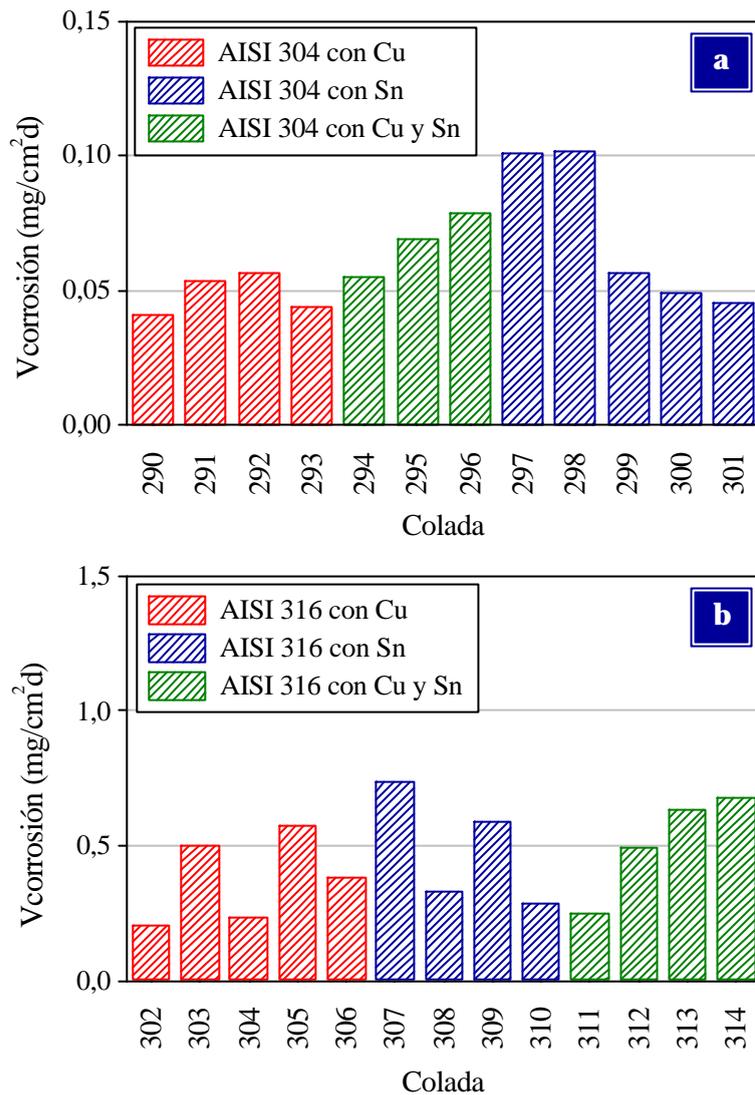


Figura 44. Variación de la velocidad de corrosión en H₃PO₄ al 50% a ebullición: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

4.1.2.2 ESTUDIO METALOGRAFICO

La Figura 45 muestra las micrografías correspondientes a los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con los mayores porcentajes de Cu, Sn y Cu+Sn una vez finalizados los ensayos de inmersión en H_3PO_4 al 50% a ebullición.

En general, las microestructuras observadas tras los ensayos gravimétricos tanto en los aceros AISI 304 como en los 316 revelan que la solución fosfórica apenas produce ataque por corrosión en estos materiales, ya que su capa pasiva puede permanecer estable por el fuerte poder oxidante del medio. De hecho, todos los aceros examinados muestran una morfología superficial mínimamente degradada en la que no se detecta la formación de productos de corrosión originados durante la exposición al medio agresivo, lo que resulta indicativo del buen comportamiento frente a la corrosión de estos aceros inoxidable en ácido fosfórico a ebullición.

Además, al igual que ocurría en medio nítrico, el porcentaje adicionado de Cu y/o Sn no parece mostrar una influencia significativa en la resistencia a la corrosión de estos materiales en medio fosfórico, ya que todos los aceros examinados presentan el mismo tipo de morfología para los distintos contenidos en Cu y Sn estudiados.

Por tanto, los resultados obtenidos del estudio metalográfico y de caracterización de los materiales tras el ensayo muestran una total correspondencia con los datos cinéticos adquiridos por la realización de los ensayos gravimétricos, demostrando el efecto poco destacado que ejerce el porcentaje de Cu y/o Sn en el comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidable AISI 304 y 316 en este medio y justificando también las bajas velocidades de corrosión calculadas.

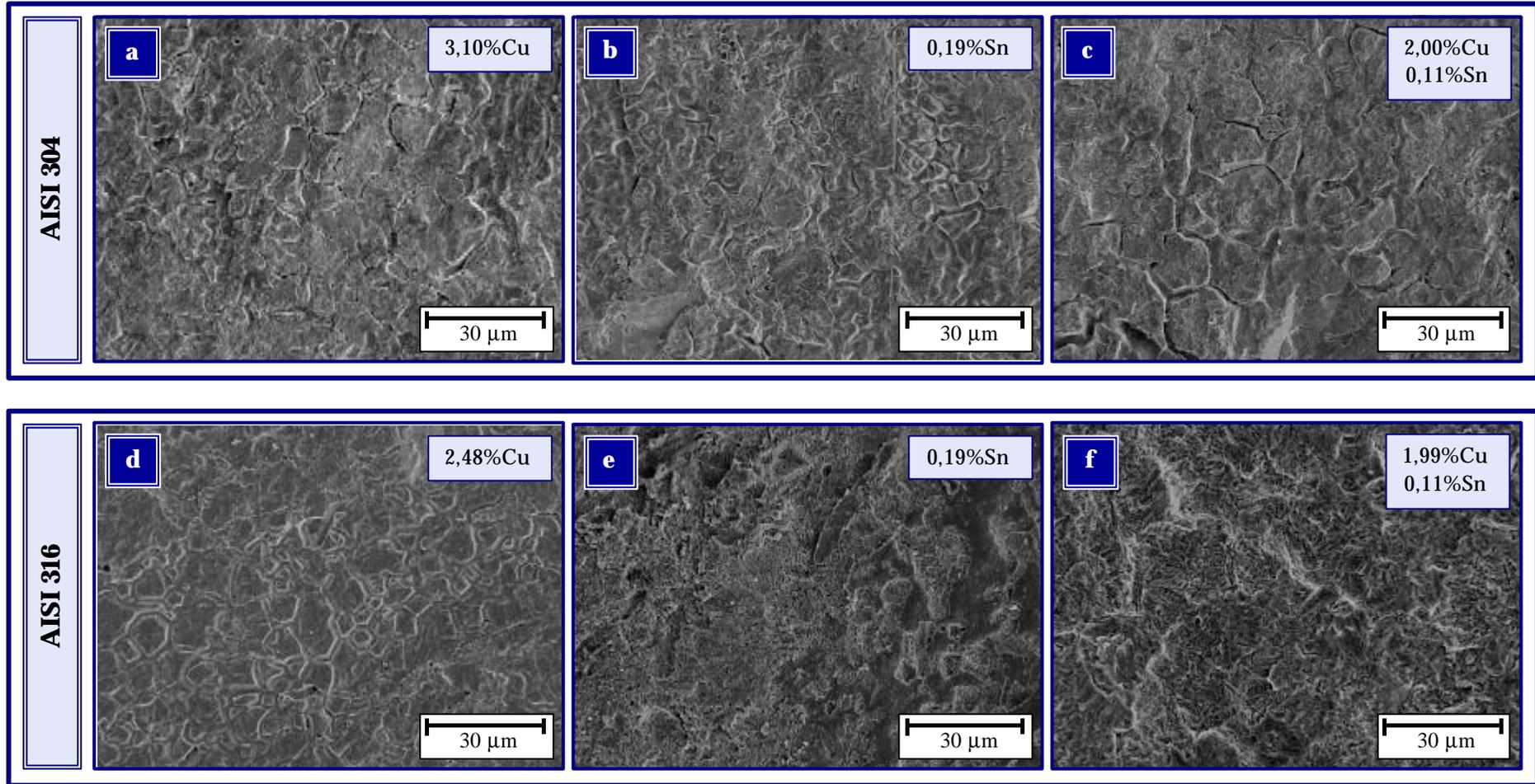


Figura 45. Morfología del ataque por corrosión de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 en H₃PO₄ al 50% a ebullición: a) 3,10% Cu (colada 293), b) 0,19% Sn (colada 301), c) 2,00% Cu, 0,11% Sn (colada 296), d) 2,48% Cu (colada 306), e) 0,19% Sn (colada 310), f) 1,99% Cu, 0,11% Sn (colada 314).

4.1.3 COMPORTAMIENTO EN ÁCIDO CLORHÍDRICO

4.1.3.1 ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE CORROSIÓN

a) Efecto de la adición de cobre

En la Figura 46 se representan las pérdidas de masa por unidad de superficie del acero inoxidable AISI 316 con diferentes adiciones de Cu (coladas 302-306) en función del tiempo de inmersión en una solución de HCl al 3% a 23°C.

Al igual que ocurría en las soluciones de ácido nítrico y fosfórico a ebullición, los resultados gravimétricos reflejan que los materiales ensayados presentan una buena resistencia a la corrosión en este medio, mostrando en todos los casos pérdidas de masa finales muy pequeñas, de unos 2 ó 3 mg/cm² aproximadamente.

En cuanto al efecto del cobre, se observa que su adición disminuye ligeramente las pérdidas de masa producidas en el acero AISI 316 en contacto con el medio clorhídrico, aunque modifica mínimamente el comportamiento de este material, que mantiene una elevada resistencia a la corrosión para todos los porcentajes de Cu adicionados.

En el caso del acero AISI 304, no se realizaron ensayos de inmersión en clorhídrico diluido al tratarse de un material no aplicable en este medio por presentar serios problemas de corrosión a consecuencia de su composición. Comparativamente con el acero AISI 316, el AISI 304 se encuentra libre de molibdeno y su porcentaje en níquel es inferior, siendo conocido el efecto que ejercen ambos elementos en el incremento de la resistencia a la corrosión en soluciones clorhídricas muy diluidas.

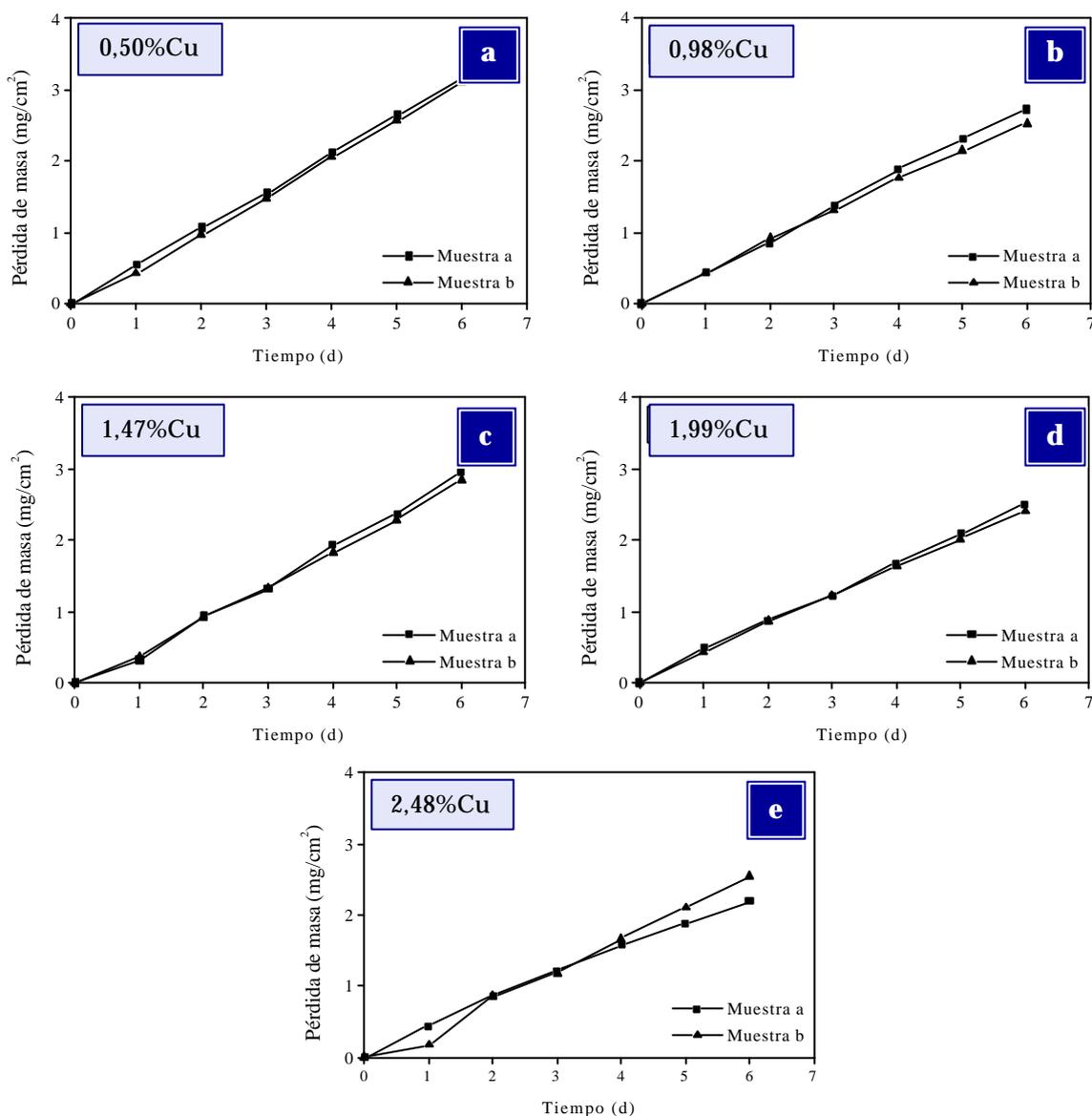


Figura 46. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en HCl al 3% a 23°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 302), b) 0,98% Cu (colada 303), c) 1,47% Cu (colada 304), d) 1,99% Cu (colada 305), e) 2,48% Cu (colada 306).

Los valores medios de la pérdida de masa representados en la Figura 47 muestran una ligera tendencia a disminuir con el aumento del porcentaje de Cu adicionado, aunque la mejora del comportamiento frente a la corrosión se considera mínima, teniendo en cuenta las pequeñas variaciones de masa registradas. El ajuste lineal de las curvas obtenidas permite calcular las ecuaciones cinéticas que se presentan en la Tabla 11. De nuevo, las leyes estimadas son de

tipo lineal para todas las adiciones de Cu, con coeficientes de regresión iguales o próximos a la unidad, pudiendo destacar en ellas el pequeño valor que presenta la constante cinética, que tiende a disminuir ligeramente con la adición de este elemento.

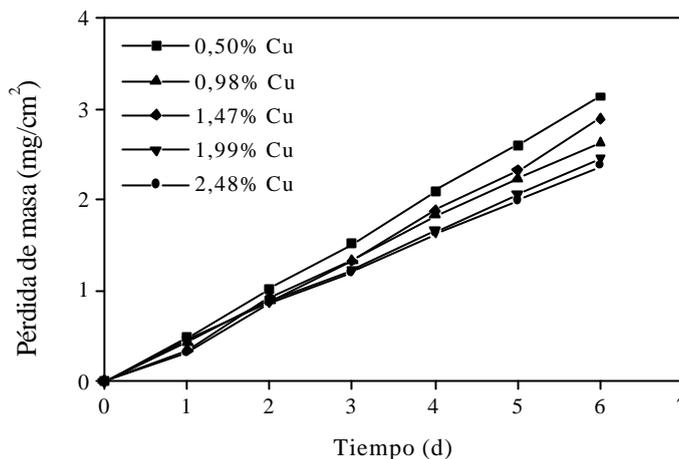


Figura 47. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en HCl al 3% a 23°C para el acero inoxidable AISI 316 con contenido en Cu.

Tabla 11. Leyes cinéticas para aceros inoxidables con Cu en HCl al 3% a 23°C.

	Colada	Cu (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (d)]	r ²
AISI 316	302	0,50	y = 0,526 t - 0,028 (t ≤ 6)	1
	303	0,98	y = 0,445 t - 0,001 (t ≤ 6)	0,999
	304	1,47	y = 0,486 t - 0,074 (t ≤ 6)	0,997
	305	1,99	y = 0,406 t + 0,028 (t ≤ 6)	0,999
	306	2,48	y = 0,401 t - 0,009 (t ≤ 6)	0,997

La Figura 48 muestra la variación de la velocidad de corrosión del acero AISI 316 en función de su contenido en Cu. Se observa que el aumento de la concentración de este elemento tiende a mejorar ligeramente la resistencia a la corrosión del AISI 316 cuando opera en ácido

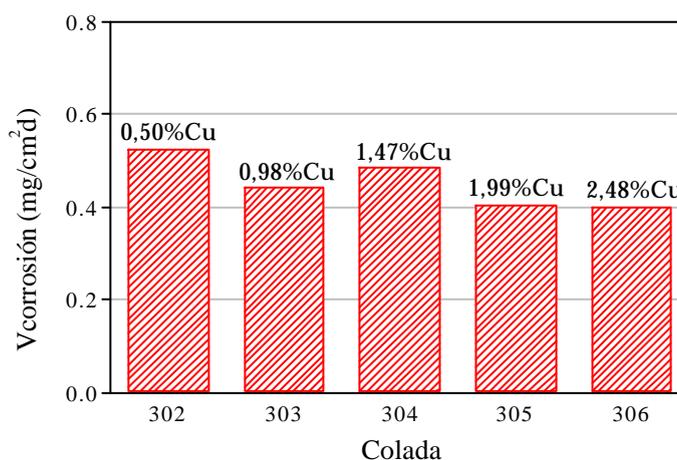


Figura 48. Variación de la velocidad de corrosión del acero inoxidable AISI 316 en HCl al 3% a 23°C en función de la adición de Cu.

clorhídrico al 3% a 23°C. El material presenta en todos los casos una elevada protección, que se refleja en las bajas velocidades de corrosión mostradas, las cuales se encuentran comprendidas entre 0,4 y 0,5 mg/cm²·d. No obstante es previsible que en concentraciones de HCl superiores o a mayores temperaturas el material posea una baja protección en este medio, al ser extremadamente agresivo por su carácter ácido y reductor.

b) Efecto de la adición de estaño

La Figura 49 muestra las pérdidas de masa por unidad de superficie producidas en el acero inoxidable AISI 316 con contenidos variables de Sn (coladas 307-310) durante los ensayos de inmersión en la solución de HCl al 3% a 23°C.

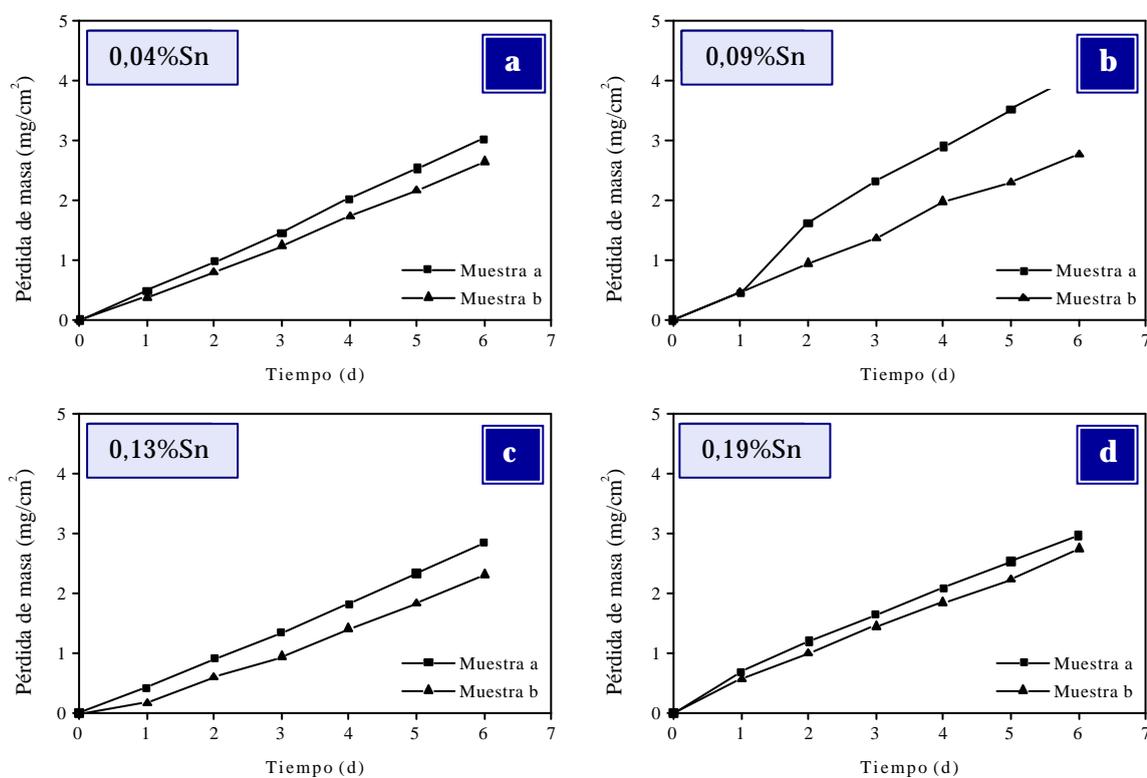


Figura 49. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en HCl al 3% a 23°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Sn: a) 0,04% Sn (colada 307), b) 0,09% Sn (colada 308), c) 0,13% Sn (colada 309), d) 0,19% Sn (colada 310).

Globalmente se observa que las variaciones de masa producidas en los aceros con adiciones de Sn son muy pequeñas y del mismo orden que las registradas al adicionar porcentajes de Cu, experimentando pérdidas totales de unos 3 ó 4 mg/cm² tras los seis días de inmersión. Asimismo, según se muestra en la Figura 50, los resultados obtenidos revelan que la adición de Sn como elemento aleante ejerce un efecto similar al mostrado

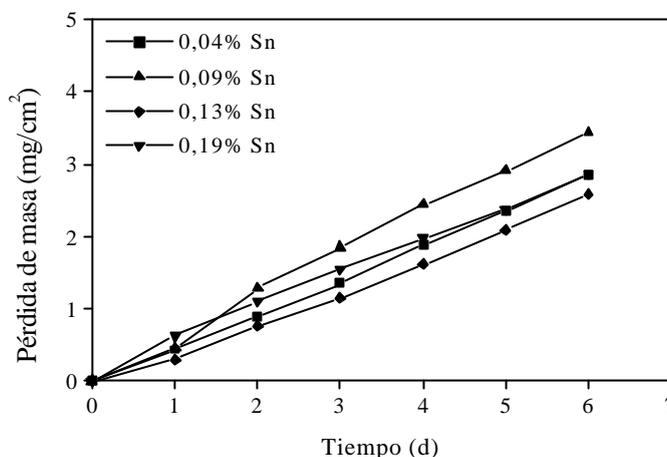


Figura 50. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en HCl al 3% a 23°C para el acero inoxidable AISI 316 con contenido en Sn.

por la adición de Cu, esto es, cantidades variables de este elemento no modifican apreciablemente la resistencia a la corrosión del acero AISI 316 en medio clorhídrico diluido, ya que las pérdidas de masa originadas son muy similares en todas las muestras ensayadas, independientemente de su contenido en Sn. Por tanto, las ecuaciones cinéticas de tipo lineal que rigen el proceso de corrosión en este acero (Tabla 12) presentan una baja constante cinética que no experimenta variaciones demasiado notables para las diferentes adiciones de estaño estudiadas. Nuevamente, los coeficientes de regresión obtenidos son, en todos los casos, muy próximos a la unidad.

Tabla 12. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Sn en HCl al 3% a 23°C.

	Colada	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (d)]	r ²
AISI 316	307	0,04	y = 0,477 t - 0,038 (t ≤ 6)	0,999
	308	0,09	y = 0,585 t + 0,014 (t ≤ 6)	0,994
	309	0,13	y = 0,436 t - 0,096 (t ≤ 6)	0,996
	310	0,19	y = 0,464 t + 0,108 (t ≤ 6)	0,996

La Figura 51 muestra que la presencia de porcentajes de Sn en la composición del acero austenítico estudiado no ejerce una influencia significativa en su comportamiento frente a la corrosión cuando opera en la solución clorhídrica a temperatura ambiente. De hecho, las velocidades de corrosión calculadas son muy bajas para todas las adiciones de este elemento, no superando el valor de 0,6 mg/cm²·d.

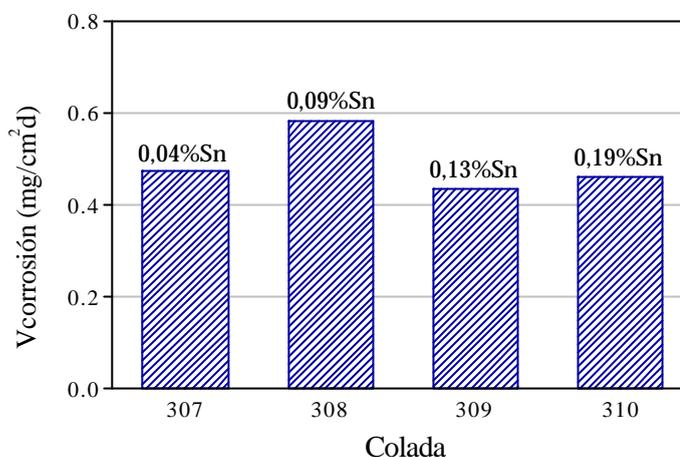


Figura 51. Variación de la velocidad de corrosión del acero inoxidable AISI 316 en HCl al 3% a 23°C en función de la adición de Sn.

c) Efecto de la adición de cobre y estaño

En la Figura 52 se representan las pérdidas de masa por unidad de superficie producidas en el acero inoxidable AISI 316 con diferentes porcentajes de Cu y Sn (coladas 311-314) en función del tiempo de inmersión en HCl al 3% a 23°C.

En general se puede observar que el aumento de la concentración de Cu y Sn tiende a mejorar muy ligeramente la resistencia a la corrosión del acero AISI 316 en este medio, obteniéndose las menores pérdidas de masa para las máximas concentraciones ensayadas de estos elementos. Además, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el efecto sinérgico del cobre y el estaño conduce a las menores pérdidas por corrosión de todos los materiales AISI 316 ensayados en el medio clorhídrico, originando pérdidas de masa comprendidas entre 1,5 y 3 mg/cm² aproximadamente.

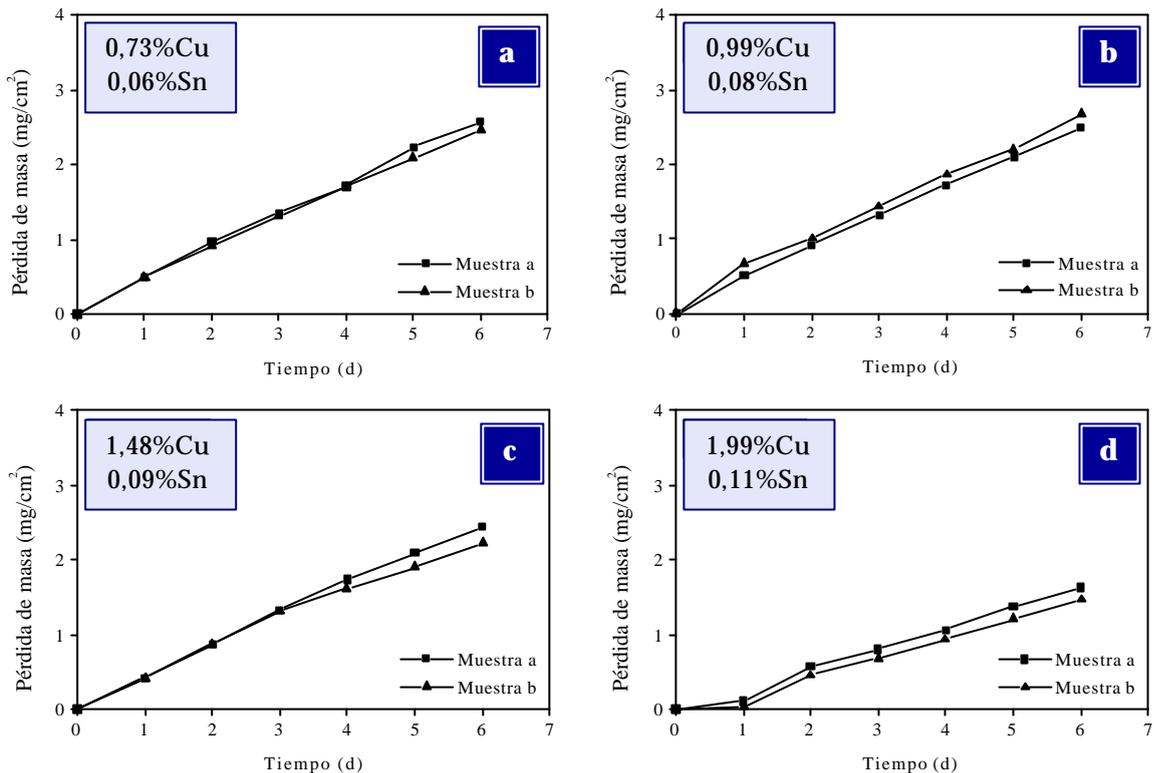


Figura 52. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en HCl al 3% a 23°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,73% Cu, 0,06% Sn (colada 311), b) 0,99% Cu, 0,08% Sn (colada 312), c) 1,48% Cu, 0,09% Sn (colada 313), d) 1,99% Cu, 0,11% Sn (colada 314).

En la Figura 53, donde se representan los valores medios de pérdida de masa, se puede observar que la adición conjunta de Cu y Sn no ejerce un efecto destacado en la resistencia a la corrosión de estos materiales, que se muestra elevada en todos los casos, aunque se obtiene el mejor comportamiento cuando Cu y Sn se adicionan en los porcentajes más elevados (1,99% Cu, 0,11% Sn). Por tanto, las correspondientes leyes cinéticas lineales

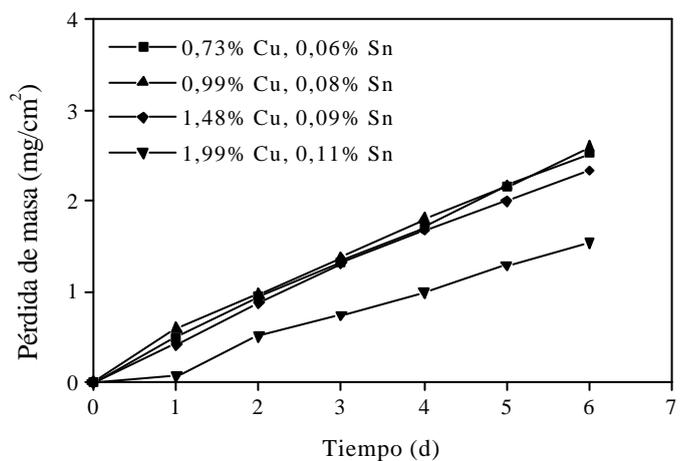


Figura 53. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en HCl al 3% a 23°C para el acero inoxidable AISI 316 con contenido en Cu y Sn.

(Tabla 13) muestran que las constantes cinéticas obtenidas son pequeñas y varían muy ligeramente con la concentración de Cu y Sn, presentando un valor mínimo en el acero con el mayor contenido en ambos elementos (colada 314).

Tabla 13. Leyes cinéticas para los aceros inoxidable con Cu y Sn en HCl al 3% a 23°C.

	Colada	Cu (% masa)	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (d)]	r ²
AISI 316	311	0,73	0,06	y = 0,417 t + 0,088 (t ≤ 6)	0,998
	312	0,99	0,08	y = 0,419 t + 0,097 (t ≤ 6)	0,996
	313	1,48	0,09	y = 0,391 t + 0,056 (t ≤ 6)	0,995
	314	1,99	0,11	y = 0,270 t - 0,074 (t ≤ 6)	0,989

La Figura 54 representa la velocidad de corrosión del acero inoxidable AISI 316 en función del contenido de Cu y Sn presente en su composición. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el efecto ejercido por la variación del porcentaje de Cu y Sn adicionado en la resistencia a la corrosión es muy poco relevante, al no modificar de forma significativa el comportamiento del material en la solución

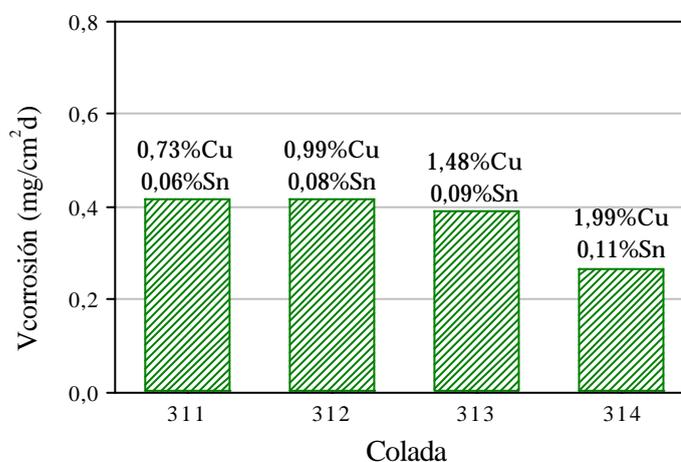


Figura 54. Variación de la velocidad de corrosión del acero inoxidable AISI 316 en HCl al 3% a 23°C en función de la adición de Cu y Sn.

clorhídrica. Así, todos los materiales ensayados muestran una buena resistencia en este medio, ya que las velocidades de corrosión calculadas son muy bajas (se encuentran comprendidas entre 0,3 y 0,4 mg/cm²·d aproximadamente). En particular, se puede observar que el acero AISI 316 muestra el mejor

comportamiento frente a la corrosión cuando los elementos Cu y Sn se adicionan al material en los porcentajes más elevados, estos son 1,99% Cu y 0,11% Sn (colada 314).

d) Conclusiones del estudio cinético

El estudio cinético realizado ha mostrado que el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu y/o Sn presenta una buena resistencia a la corrosión en ácido clorhídrico al 3% a 23°C. Globalmente, las velocidades de corrosión que exhibe este material en la solución clorhídrica son inferiores a las mostradas en ácido nítrico al 65% a ebullición y prácticamente de magnitud similar a las presentadas en ácido fosfórico al 50% a ebullición. Respecto a la influencia de la adición de Cu y/o Sn, en la Figura 55 se puede observar que las velocidades de

corrosión no se modifican de una forma sustancial por efecto del contenido del acero en estos elementos. Además, puesto que el acero AISI 316 convencional en contacto con soluciones de HCl al 3% a temperatura ambiente presenta

velocidades de corrosión que varían entre 0,2 y 2,2 mg/cm²·d, la adición de Cu y/o Sn como elementos aleantes en este material no plantearía problemas de corrosión frente al ácido clorhídrico, pudiendo incluso beneficiar su comportamiento en ciertos casos.

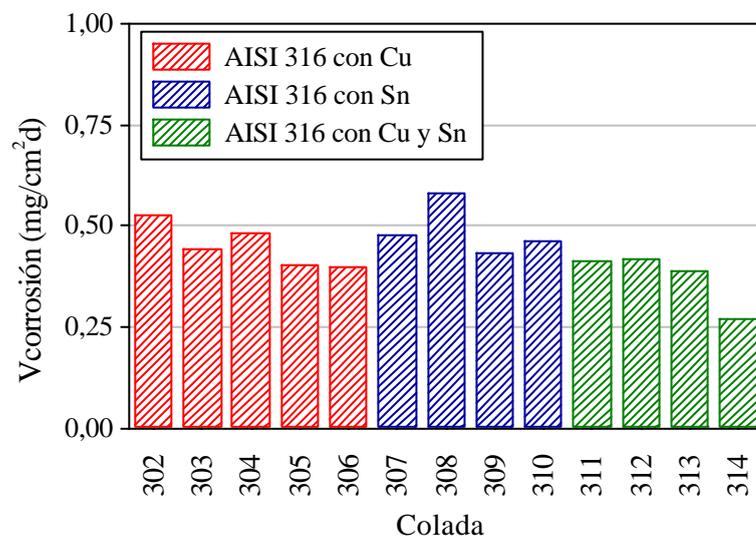


Figura 55. Variación de la velocidad de corrosión del acero inoxidable AISI 316 en HCl al 3% a 23°C.

4.1.3.2 ESTUDIO METALOGRAFICO

La Figura 56 muestra las micrografías correspondientes a los aceros inoxidables AISI 316 con el mayor porcentaje de Cu, Sn y Cu+Sn una vez sometidos a la acción del medio clorhídrico. De nuevo se observa que la magnitud de la degradación tras los ensayos de inmersión es muy similar en todos los aceros examinados, independientemente de su contenido en Cu y/o Sn, lo que demuestra que la adición de dichos elementos no modifica apreciablemente el buen comportamiento frente a la corrosión del acero inoxidable AISI 316 en ácido clorhídrico diluido. Además, la morfología de ataque observada permite establecer en todos los casos una adecuada correspondencia entre el grado de deterioro superficial producido por la acción agresiva de la solución clorhídrica y las bajas velocidades de corrosión obtenidas en el estudio cinético, ya que los materiales

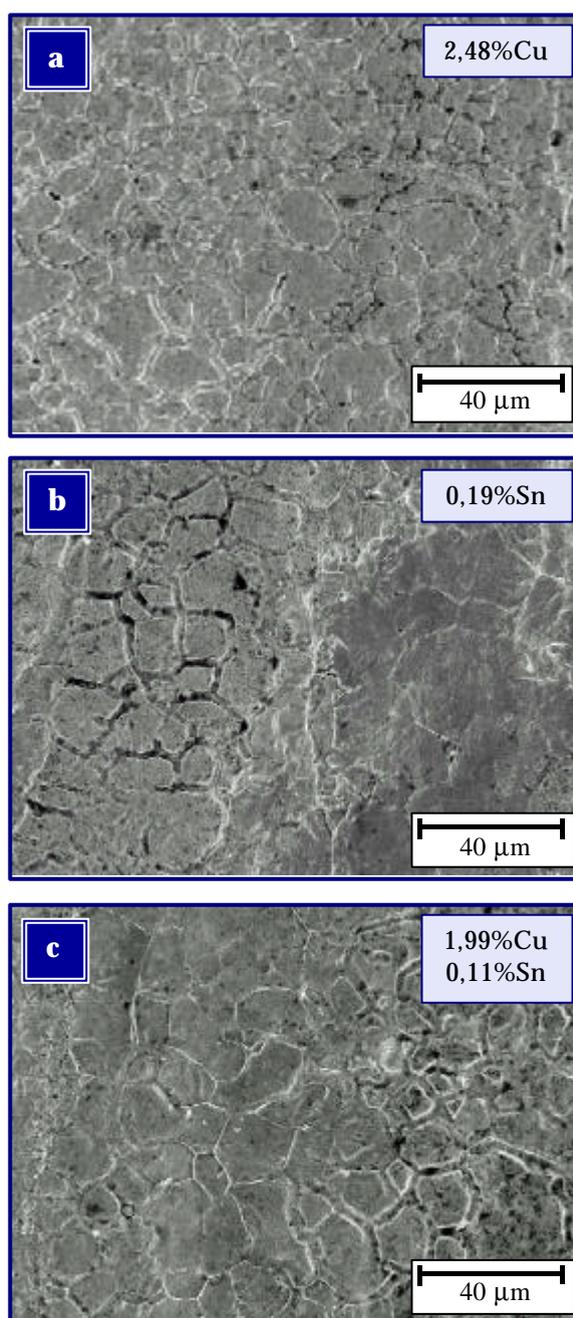


Figura 56. Morfología del ataque por corrosión del acero inoxidable AISI 316 en HCl al 3% a 23°C: a) Colada 306 (2,48%Cu), b) Colada 310 (0,19%Sn), c) Colada 314 (1,99%Cu, 0,11%Sn).

no presentan un deterioro superficial demasiado destacable atribuido a la actuación de procesos de corrosión generalizada.

No obstante, como se puede observar en las micrografías mostradas en la Figura 57, el examen a mayores aumentos de los aceros ensayados revela un dato especialmente significativo en lo que respecta a la resistencia a la corrosión del acero AISI 316 frente al ácido clorhídrico, esto es, la intervención de procesos de ataque localizado por picadura derivados de la actuación del anión Cl^- presente en el electrolito [64], hallando en todos los aceros, independientemente de su contenido en Cu y/o Sn, la formación de un pequeño número de picaduras de reducido tamaño que previamente no pudieron ser detectadas mediante la observación a simple vista de las muestras una vez finalizados los ensayos.

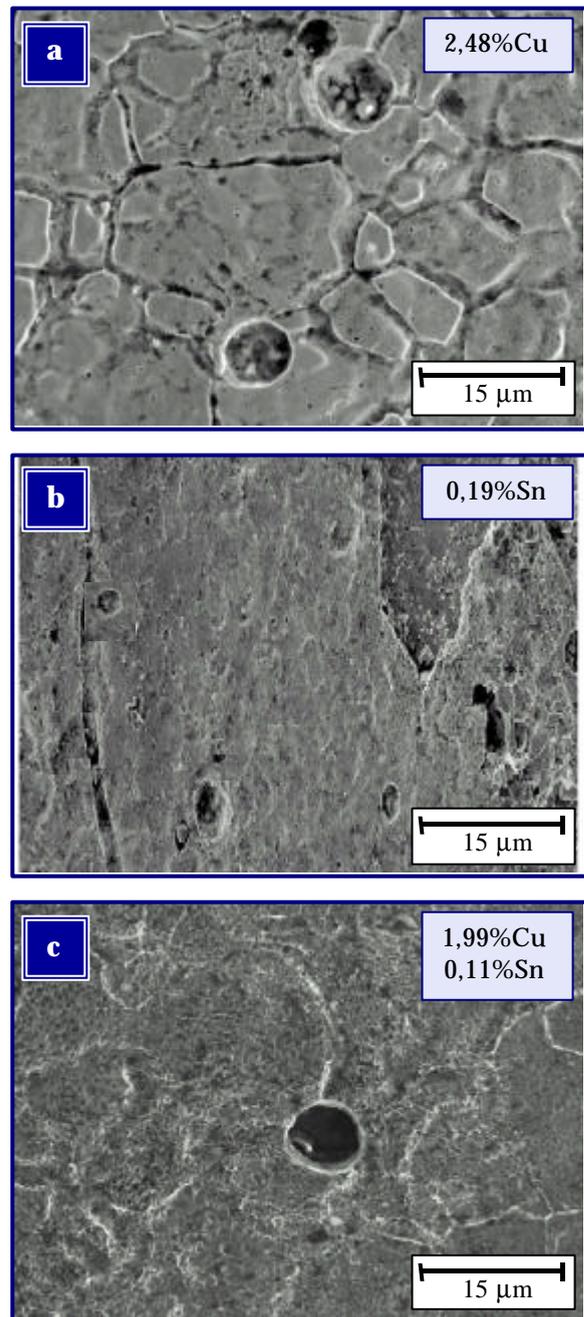


Figura 57. Morfología del ataque por corrosión del acero inoxidable AISI 316 en HCl al 3% a 23°C : a) Colada 306 (2,48%Cu), b) Colada 310 (0,19%Sn), c) Colada 314 (1,99%Cu, 0,11%Sn).

4.1.4 COMPORTAMIENTO EN ÁCIDO SULFÚRICO

4.1.4.1 ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE CORROSIÓN

a) Efecto de la adición de cobre

En las Figuras 58 y 59 se representan las pérdidas de masa por corrosión, por unidad de superficie, producidas en los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 con diferentes contenidos en Cu (coladas 290-293 y 302-306 respectivamente) en función del tiempo de inmersión en una solución de H₂SO₄ al 30% a 50°C.

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 con respecto a la que presentan dichos materiales en las soluciones de ácido nítrico, fosfórico y clorhídrico en las condiciones de concentración y temperatura estudiadas, donde han mostrado un buen comportamiento.

En el caso del acero AISI 304 se observa que el material con bajo contenido en Cu (0,50%) se disuelve a los dos días de exposición tras experimentar una pérdida de masa de unos 700 mg/cm². Probablemente la capa pasiva comenzó su disolución en los primeros instantes de inmersión, facilitando el contacto del material desnudo con la solución agresiva y provocando el ataque severo del material. La adición de 1,01% Cu mejora ligeramente la resistencia a la corrosión, ya que las muestras prácticamente se disuelven en tres días. El sucesivo aumento de la concentración de Cu mejora sustancialmente el comportamiento del acero AISI 304, ya que las muestras resisten los seis días de

ensayo establecidos y los valores de pérdida de masa total producidos se reducen hasta 400 y 140 mg/cm² al adicionar al material porcentajes de cobre de 1,98% y 3,10% respectivamente.

En cuanto al acero inoxidable AISI 316, el material que experimenta el ataque más severo es también el de menor contenido en Cu (0,50%), mostrando una pérdida de masa total de unos 400 mg/cm² al finalizar el ensayo de inmersión. De nuevo, la adición de cantidades crecientes de cobre mejora sustancialmente el comportamiento a la corrosión del material en el medio sulfúrico ya que, para contenidos superiores al 0,98%, las pérdidas de masa producidas se ven reducidas de forma gradual hasta alcanzar un valor mínimo aproximado de 50 mg/cm² al adicionar el porcentaje máximo de Cu estudiado (2,48%).

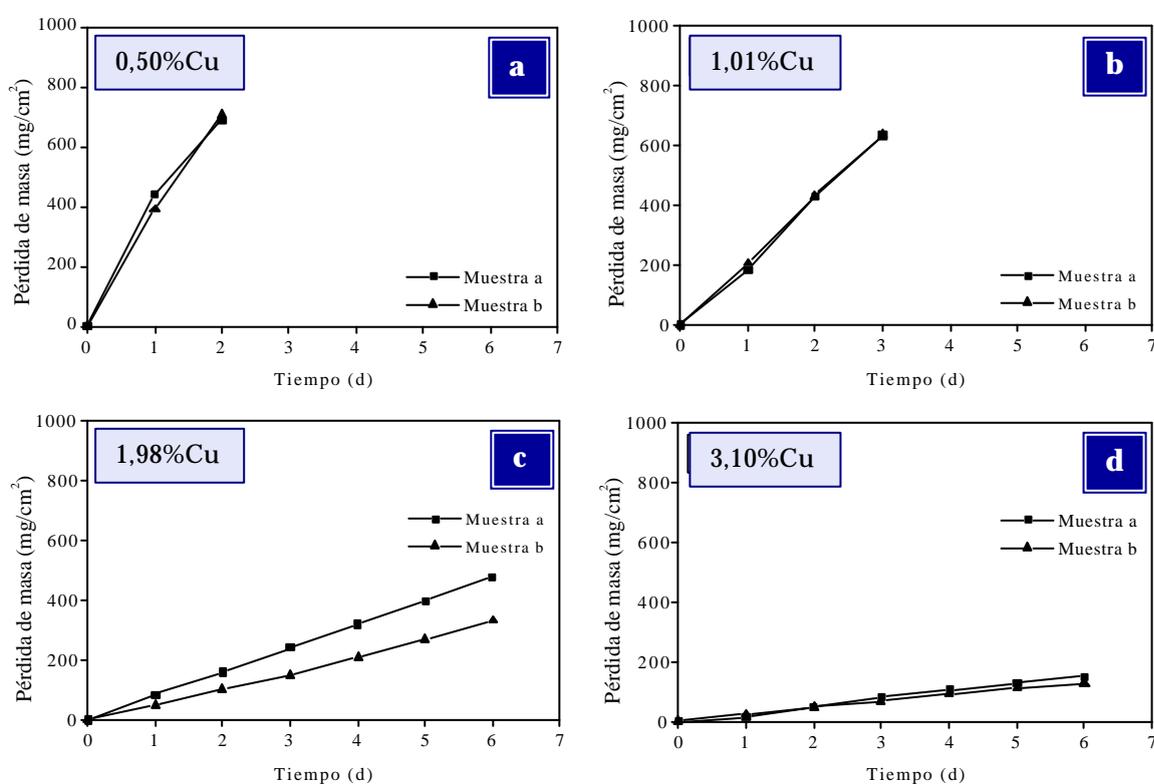


Figura 58. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H₂SO₄ al 30% a 50°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 290), b) 1,01% Cu (colada 291), c) 1,98% Cu (colada 292), d) 3,10% Cu (colada 293).

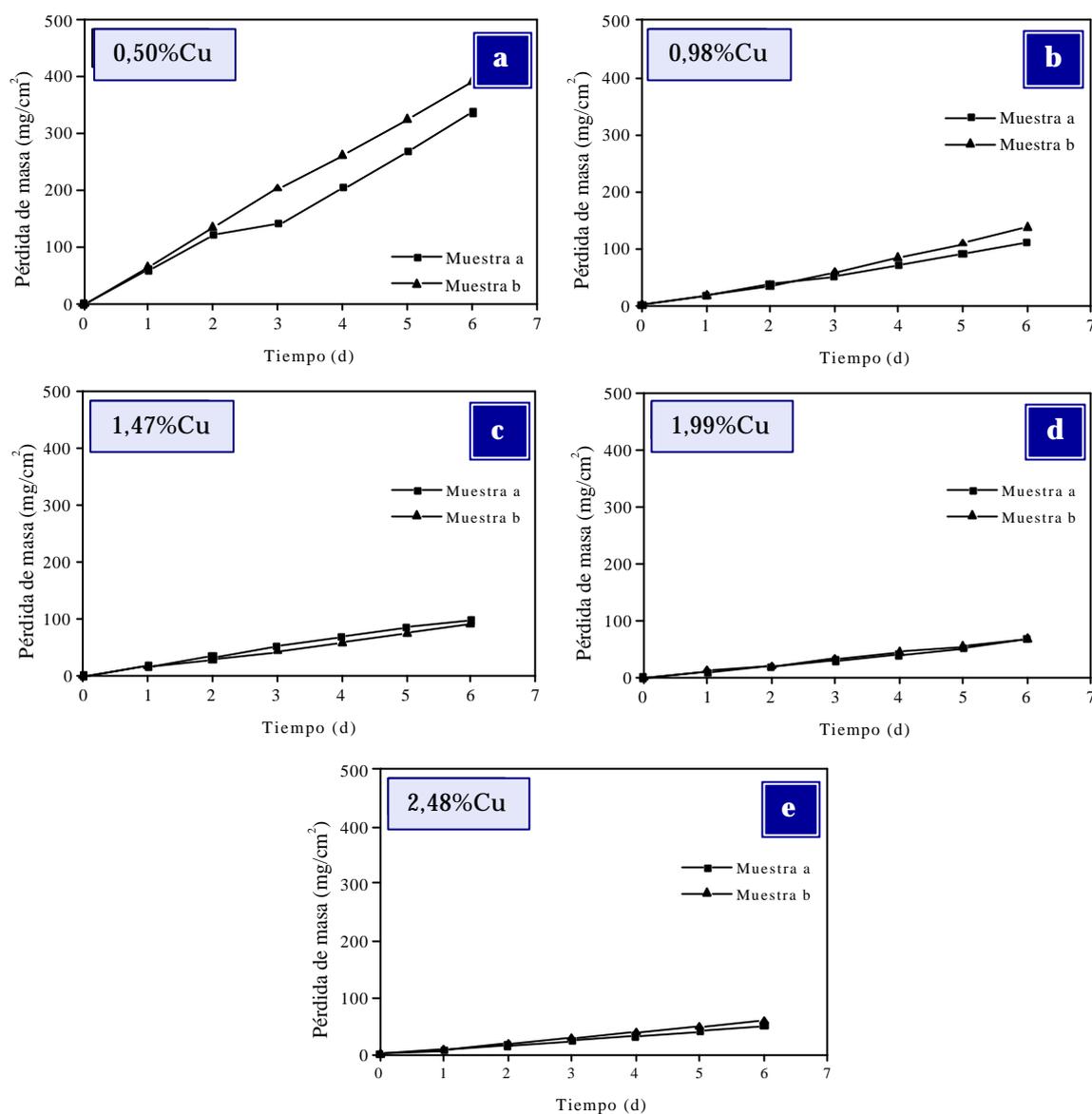


Figura 59. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 50°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 302), b) 0,98% Cu (colada 303), c) 1,47% Cu (colada 304), d) 1,99% Cu (colada 305), e) 2,48% Cu (colada 306).

La Figura 60 representa los valores medios de pérdida de masa que experimentan los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 con contenidos variables en Cu en función del tiempo de inmersión en la solución sulfúrica al 30% a 50°C. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la extraordinaria mejora producida en el comportamiento a la corrosión en medio sulfúrico de

estos aceros a medida que aumenta el porcentaje de cobre en su composición. No obstante, a pesar de la mejora lograda, las pérdidas de masa generadas se consideran elevadas incluso para los máximos porcentajes de Cu estudiados. El ajuste lineal de las curvas representadas en dichas gráficas permite obtener las leyes cinéticas de corrosión mostradas en la Tabla 14. 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 cobre adicionado. En particular, las constantes cinéticas calculadas son sustancialmente menores en el acero AISI 316 que en el AISI 304, un resultado indicativo de un mejor comportamiento frente a la corrosión en este medio que pone de manifiesto la actuación beneficiosa del molibdeno y de la posible sinergia positiva Cu-Mo. Sin embargo, a pesar de disminuir de forma importante con la adición de cobre, los valores de dicha constante, es decir, de la velocidad de corrosión, se consideran aún elevados para los contenidos de cobre estudiados.

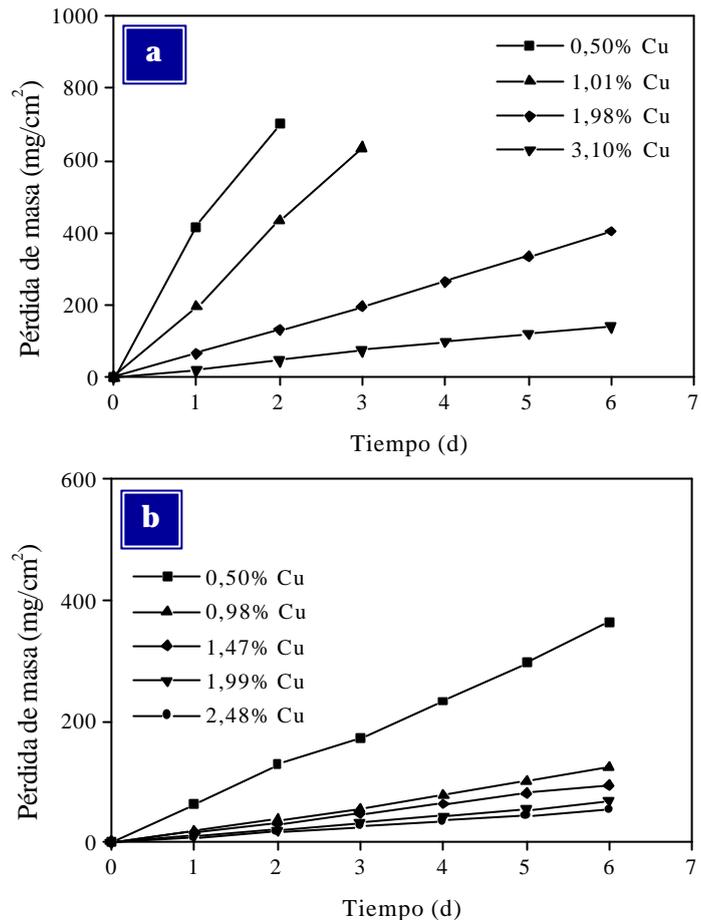
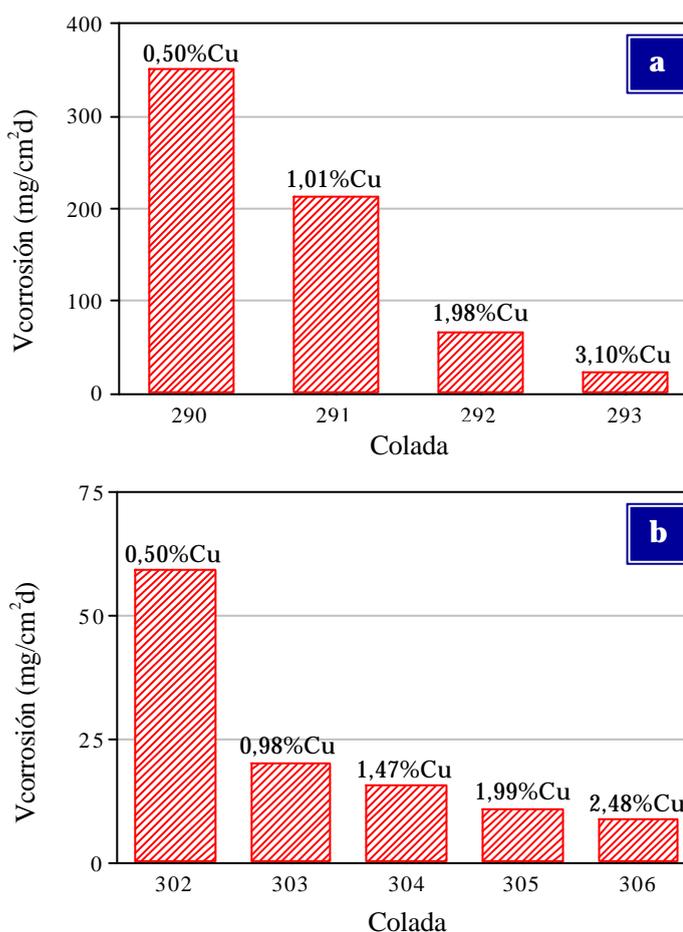


Figura 60. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$ para los materiales con contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 14. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Cu en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$.

	Colada	Cu (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (d)]	r ²
AISI 304	290	0,50	$y = 350,734 t + 22,411$ (t ≤ 2)	0,988
	291	1,01	$y = 214,241 t - 5,275$ (t ≤ 3)	0,999
	292	1,98	$y = 67,312 t - 2,034$ (t ≤ 6)	1
	293	3,10	$y = 23,938 t - 0,427$ (t ≤ 6)	0,997
AISI 316	302	0,50	$y = 59,598 t + 0,815$ (t ≤ 6)	0,998
	303	0,98	$y = 20,470 t - 3,049$ (t ≤ 6)	0,996
	304	1,47	$y = 15,790 t - 0,059$ (t ≤ 6)	0,999
	305	1,99	$y = 11,114 t - 1,173$ (t ≤ 6)	0,997
	306	2,48	$y = 9,002 t - 0,999$ (t ≤ 6)	0,999

La Figura 61 representa la variación de la velocidad de corrosión de los aceros estudiados en función del porcentaje de Cu. Se puede observar que el aumento del contenido de estos materiales en dicho elemento eleva de forma significativa su resistencia a la corrosión en el medio sulfúrico. En particular, la adición de porcentajes de cobre superiores al 1,98% logra rebajar la velocidad de corrosión del AISI 304 hasta en un orden de magnitud, siendo reducida

**Figura 61.** Variación de la velocidad de corrosión en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$ en función del contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

un 93% al aumentar el contenido de Cu de 0,50 a 3,10%. De igual modo, la adición de Cu tiende a ejercer un efecto similar en el comportamiento del AISI 316, aunque en este caso las velocidades de corrosión son un orden de magnitud inferiores a las mostradas por el AISI 304 debido a su contenido en Mo, disminuyendo desde 59,6 hasta 9 mg/cm²·d al elevar el porcentaje de Cu adicionado de 0,50 a 2,48%, lo que supone alrededor de un 85% de reducción. No obstante, como ya se ha comentado anteriormente, la velocidad de corrosión de los dos aceros inoxidable se mantiene aún demasiado elevada para los contenidos de Cu estudiados, siendo previsible que concentraciones mayores mejoren la resistencia a la corrosión, siempre y cuando el efecto del cobre no actúe negativamente durante el proceso de conformación del material.

Una vez determinado el efecto extraordinariamente beneficioso que ejerce el cobre 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 profundizó en el estudio del comportamiento de estos aceros cuando operan en una solución sulfúrica con la misma concentración pero en otras condiciones de temperatura, en particular a la temperatura de 25°C.

Así, en las Figuras 62 y 63 se representan las pérdidas de masa por unidad de superficie de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con diferentes adiciones de Cu en función del tiempo de inmersión en H₂SO₄ al 30% a 25°C.

En el caso del acero AISI 304 se puede observar que el material que experimenta las mayores pérdidas de masa es el que contiene el menor porcentaje en Cu (0,50%), presentando tras los seis días de ensayo una pérdida de masa total de unos 300 mg/cm², valor que se reduce en algo más de la mitad con respecto al registrado cuando el acero se encontraba sumergido durante dos días solamente en el medio a 50°C. De nuevo se observa como el sucesivo aumento del porcentaje de Cu mejora extraordinariamente la resistencia a la corrosión del

AISI 304 en contacto con el medio sulfúrico, rebajando las pérdidas de masa producidas hasta un valor máximo de unos 25 mg/cm² al adicionar 3,10% de Cu.

En comparación con el AISI 304, el acero AISI 316 presenta un mejor comportamiento, mostrando tras finalizar los ensayos valores de pérdida de masa hasta dos órdenes de magnitud inferiores. Por otra parte, la adición de Cu parece ejercer un efecto similar en ambos aceros ya que, una vez más, el material que resulta más atacado es el de menor contenido en dicho elemento (0,50%), alcanzando tras el ensayo de inmersión una pérdida de masa ligeramente superior a 1 mg/cm², un valor que resulta insignificante frente a los 400 mg/cm² registrados a 50°C. Asimismo, la adición sucesiva de cantidades superiores va mejorando la resistencia del AISI 316 en este medio hasta llegar prácticamente a inhibir el proceso de corrosión, mostrando pérdidas inferiores a 0,3 mg/cm² al adicionar el máximo porcentaje (2,48% Cu).

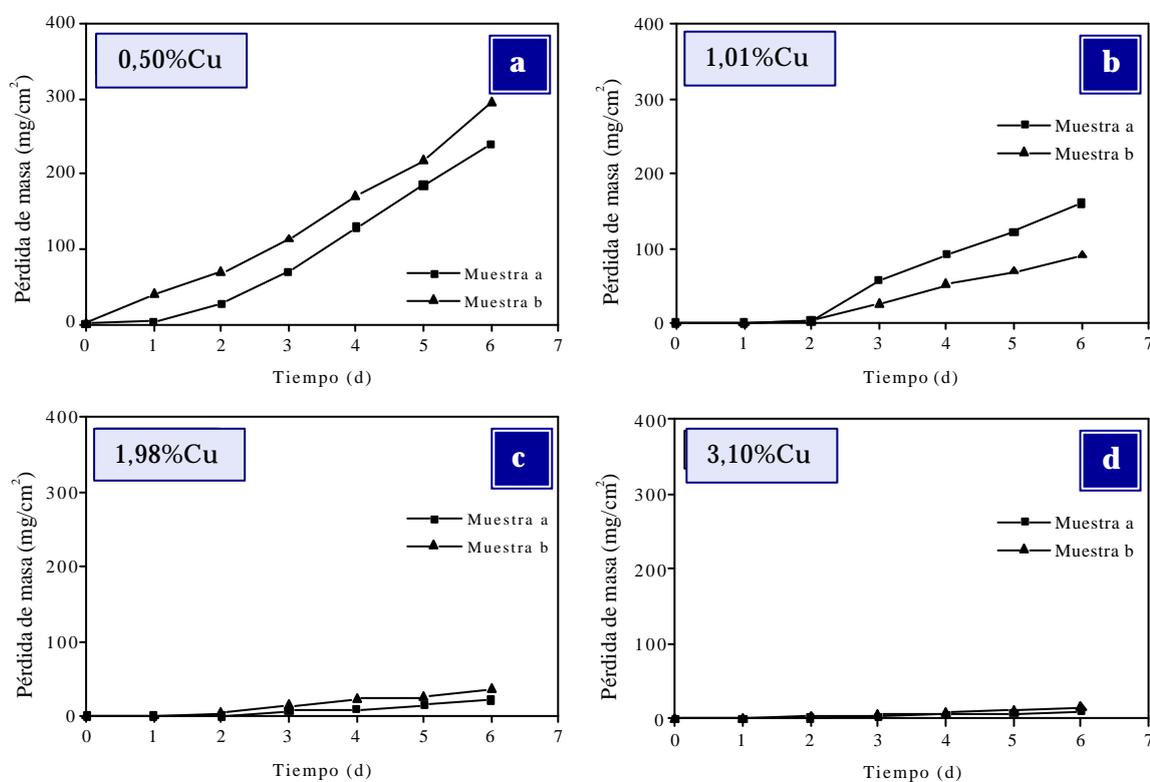


Figura 62. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H₂SO₄ al 30% a 25°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 290), b) 1,01% Cu (colada 291), c) 1,98% Cu (colada 292), d) 3,10% Cu (colada 293).

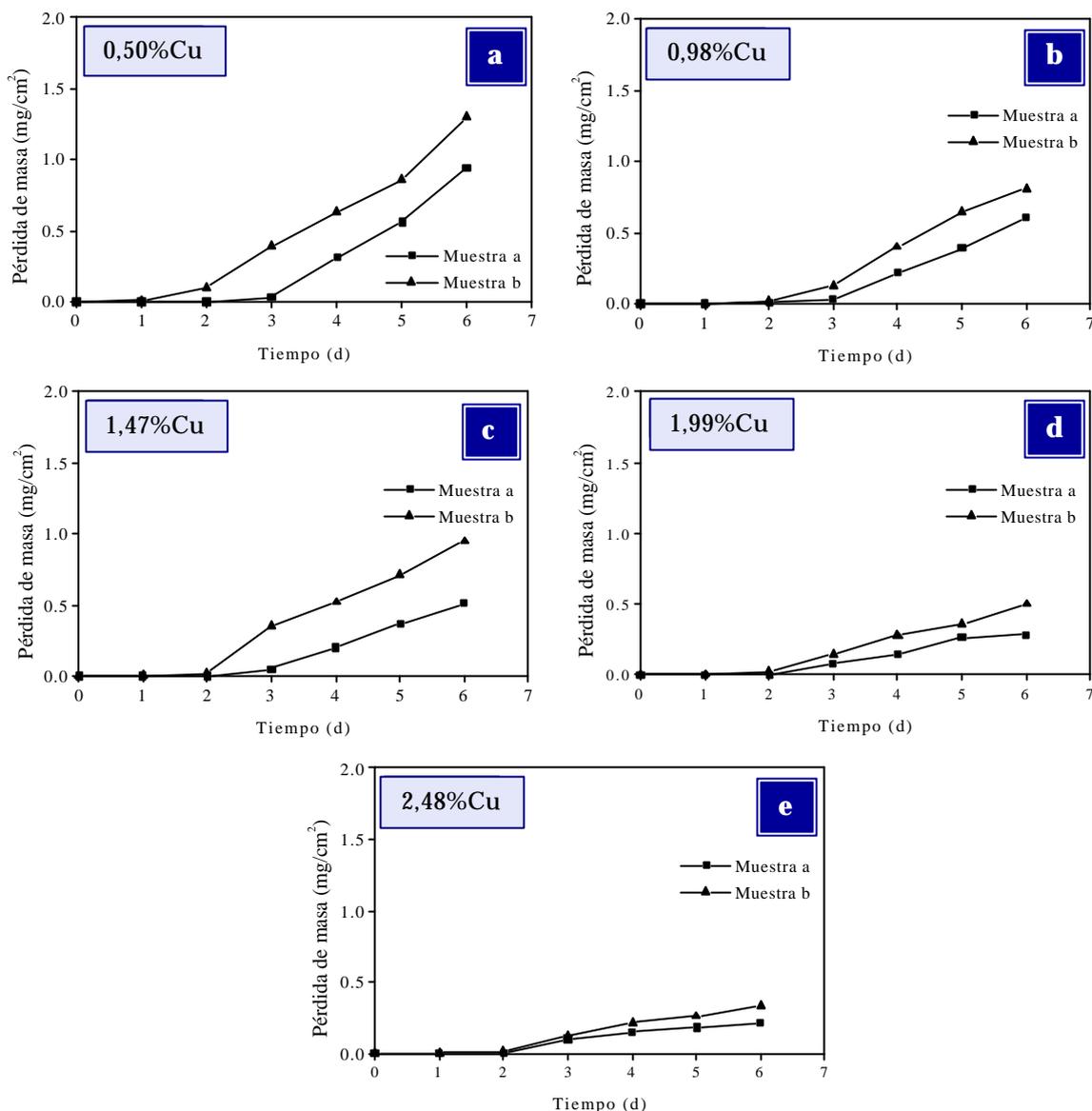


Figura 63. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H₂SO₄ al 30% a 25°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 302), b) 0,98% Cu (colada 303), c) 1,47% Cu (colada 304), d) 1,99% Cu (colada 305), e) 2,48% Cu (colada 306).

Además, a partir de los resultados obtenidos se puede concluir que las pérdidas de masa producidas en ambos aceros son significativamente menores cuando la temperatura del medio desciende desde 50 hasta 25°C, especialmente en el acero AISI 316, donde el proceso de corrosión se encuentra prácticamente inhibido. Por otra parte, la aparición de diferentes tiempos de incubación para la corrosión en las muestras sumergidas en la solución a 25°C también manifiesta el mejor comportamiento de los dos aceros cuando operan a esta temperatura, ya

que señalan la existencia de ciertos periodos iniciales de estabilidad de la capa pasiva que, por el contrario, eran inexistentes en los materiales con Cu ensayados a 50°C, que iniciaban su disolución durante las primeras horas de inmersión.

La Figura 64 representa la pérdida media de masa producida en los aceros AISI 304 y AISI 316 con contenidos variables en Cu durante el tiempo de inmersión en ácido sulfúrico al 30% a 25°C. Como indica la notable disminución de los valores de pérdida de masa registrados durante los ensayos de inmersión, el aumento del porcentaje de Cu adicionado eleva de forma importante la resistencia a la corrosión de estos aceros en contacto con la solución sulfúrica a 25°C. Así, en las ecuaciones cinéticas de tipo lineal calculadas para los materiales ensayados (Tabla 15) se puede observar la notable disminución del valor de la constante cinética a medida que aumenta la concentración

de Cu en ambos tipos de acero. Al igual que ocurría a 50°C, las constantes cinéticas son sustancialmente menores en el acero AISI 316 como consecuencia de su mayor resistencia a la corrosión por su contenido en Mo.

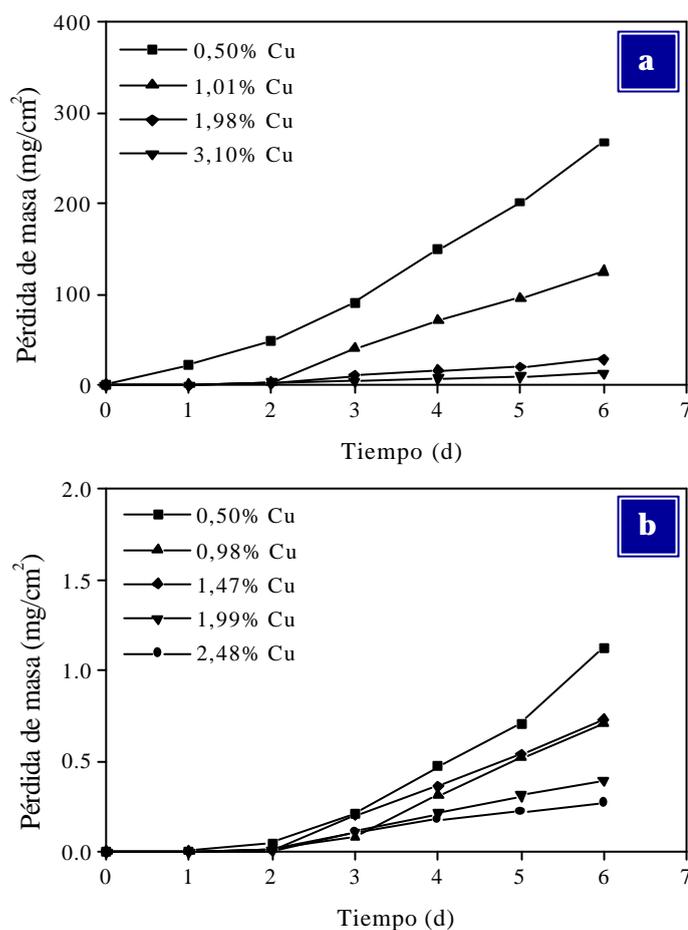
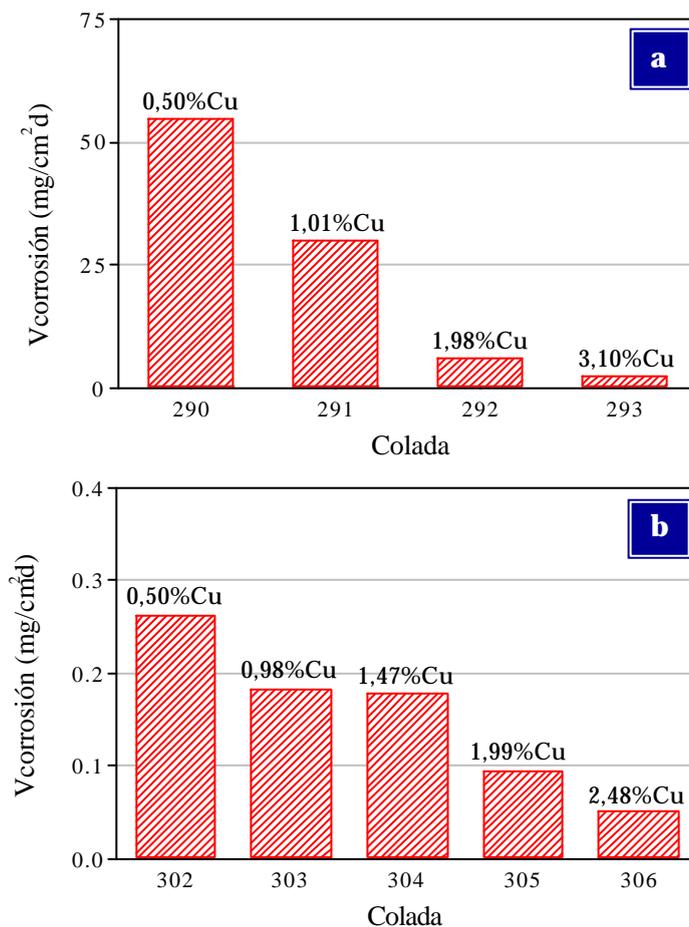


Figura 64. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en H₂SO₄ al 30% a 25°C para los materiales con contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 15. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Cu en H₂SO₄ al 30% a 25°C.

	Material	Cu (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (d)]	r ²
AISI 304	290	0,50	y = 54,894 t - 67,957 (2 ≤ t ≤ 6)	0,995
	291	1,01	y = 30,055 t - 53,101 (2 ≤ t ≤ 6)	0,994
	292	1,98	y = 6,270 t - 9,778 (2 ≤ t ≤ 6)	0,986
	293	3,10	y = 2,509 t - 2,992 (2 ≤ t ≤ 6)	0,985
AISI 316	302	0,50	y = 0,264 t - 0,544 (2 ≤ t ≤ 6)	0,974
	303	0,98	y = 0,183 t - 0,408 (2 ≤ t ≤ 6)	0,978
	304	1,47	y = 0,178 t - 0,345 (2 ≤ t ≤ 6)	0,999
	305	1,99	y = 0,096 t - 0,178 (2 ≤ t ≤ 6)	0,998
	306	2,48	y = 0,052 t - 0,039 (3 ≤ t ≤ 6)	0,987

La Figura 65 pone de manifiesto el efecto claramente beneficioso que ejerce el cobre en el comportamiento de estos aceros frente al ácido sulfúrico. Como se puede observar, la adición del máximo porcentaje de Cu logra reducir la velocidad de corrosión de los aceros AISI 304 y 316 un 95% y un 80% respectivamente, lo que supone un orden de magnitud, con respecto a la mostrada cuando poseen un bajo contenido de este elemento. En especial,

**Figura 65.** Variación de la velocidad de corrosión en H₂SO₄ al 30% a 25°C en función del contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

cabe destacar la elevada resistencia del acero AISI 316 con la mayor adición de Cu (2,48%), donde el proceso de corrosión se encuentra prácticamente inhibido en comparación con el resto de materiales.

b) Efecto de la adición de estaño

Las Figuras 66 y 67 muestran las pérdidas de masa producidas durante los ensayos de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 50°C de los aceros AISI 304 y AISI 316 con contenidos en Sn (coladas 297-301 y 307-310).

En cuanto al acero AISI 304, la aleatoriedad de resultados mostrados en las coladas 297, 298 y 301 no permite determinar claramente el efecto que la adición de Sn ejerce sobre el comportamiento de resistencia a la corrosión de este acero en ácido sulfúrico. Así, a pesar de ensayar varias muestras no se logran resultados repetitivos al obtenerse curvas de pérdida de masa de diferente trazado. Por un lado, aunque las pérdidas de masa producidas tras los ensayos en todas las muestras pertenecientes a cada material son del mismo orden, el tiempo máximo de resistencia a la acción del medio agresivo es distinto para cada una de ellas, siendo siempre inferior a los seis días de inmersión establecidos. Por otro lado, los periodos de estabilidad de la capa pasiva, o lo que es lo mismo, los tiempos de incubación para la corrosión también son diferentes debido probablemente a la tendencia a la segregación del Sn, teniendo en cuenta su baja solubilidad en Fe y su dificultad para difundir, que provocaría diferencias sustanciales entre las capas pasivas de las diversas probetas. Sin embargo, una vez iniciado el proceso de disolución, todas las muestras de cada material presentan la misma velocidad de corrosión ya que las pendientes de las curvas son similares. Por el contrario, las muestras correspondientes a las coladas 299 y 300 muestran un comportamiento repetitivo y permiten confirmar la extrema agresividad de este medio al resistir sólo dos días, aunque la colada 300 presenta pérdidas de masa ligeramente inferiores a las producidas en la colada 299.

En el caso del acero inoxidable AISI 316 se obtienen resultados más repetitivos. En líneas generales se observa que la adición de Sn en los porcentajes estudiados no ejerce una influencia significativa en la resistencia a la corrosión en este medio. De hecho, las pérdidas de masa producidas se encuentran comprendidas entre 350 mg/cm², para adiciones de Sn inferiores a 0,09% (coladas 307 y 308), y 300 mg/cm², al aumentar la concentración de Sn hasta 0,19% (coladas 309 y 310).

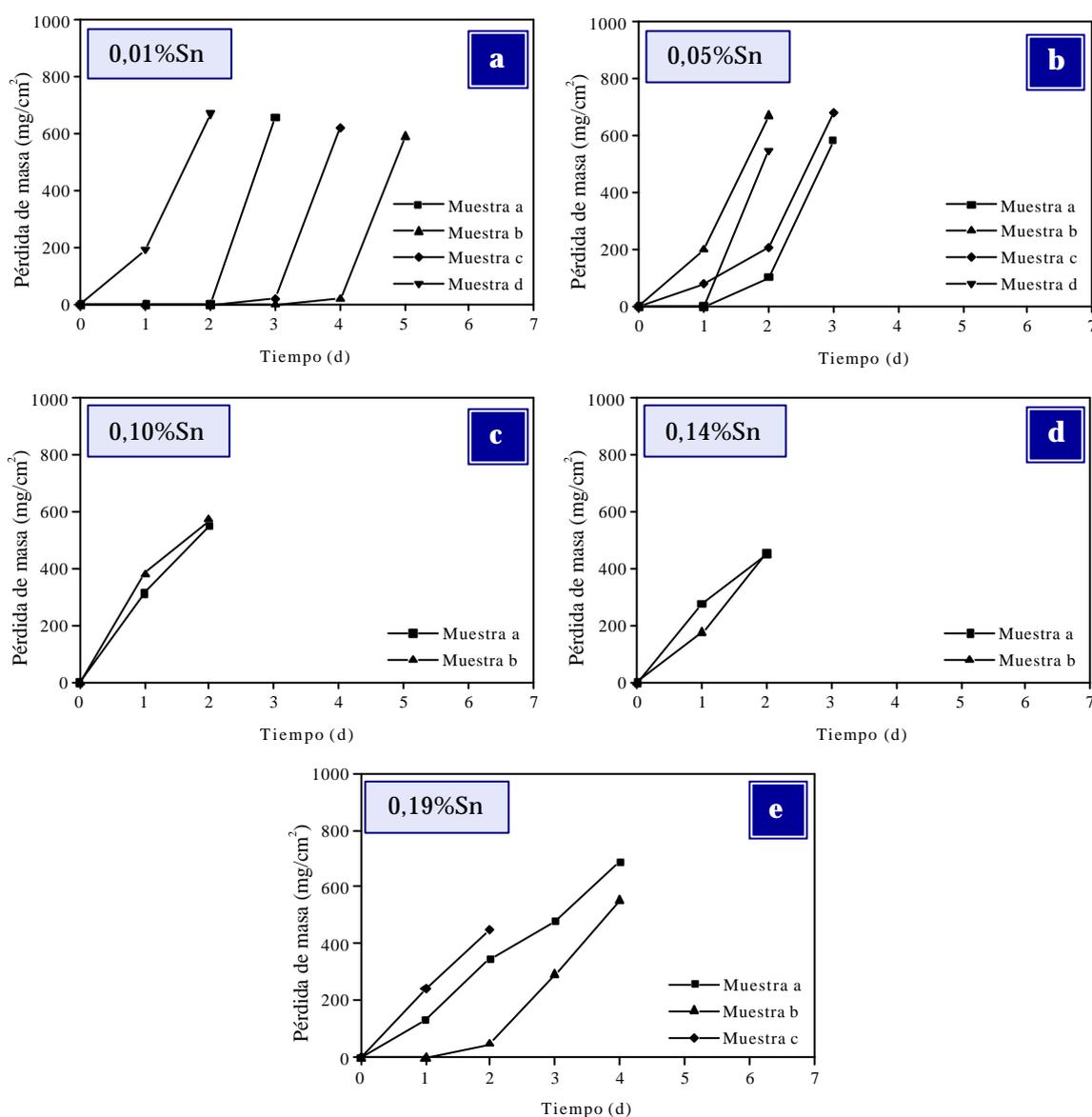


Figura 66. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H₂SO₄ al 30% a 50°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Sn: a) 0,01% Sn (colada 297), b) 0,05% Sn (colada 298), c) 0,10% Sn (colada 299), d) 0,14% Sn (colada 300), e) 0,19% Sn (colada 301).

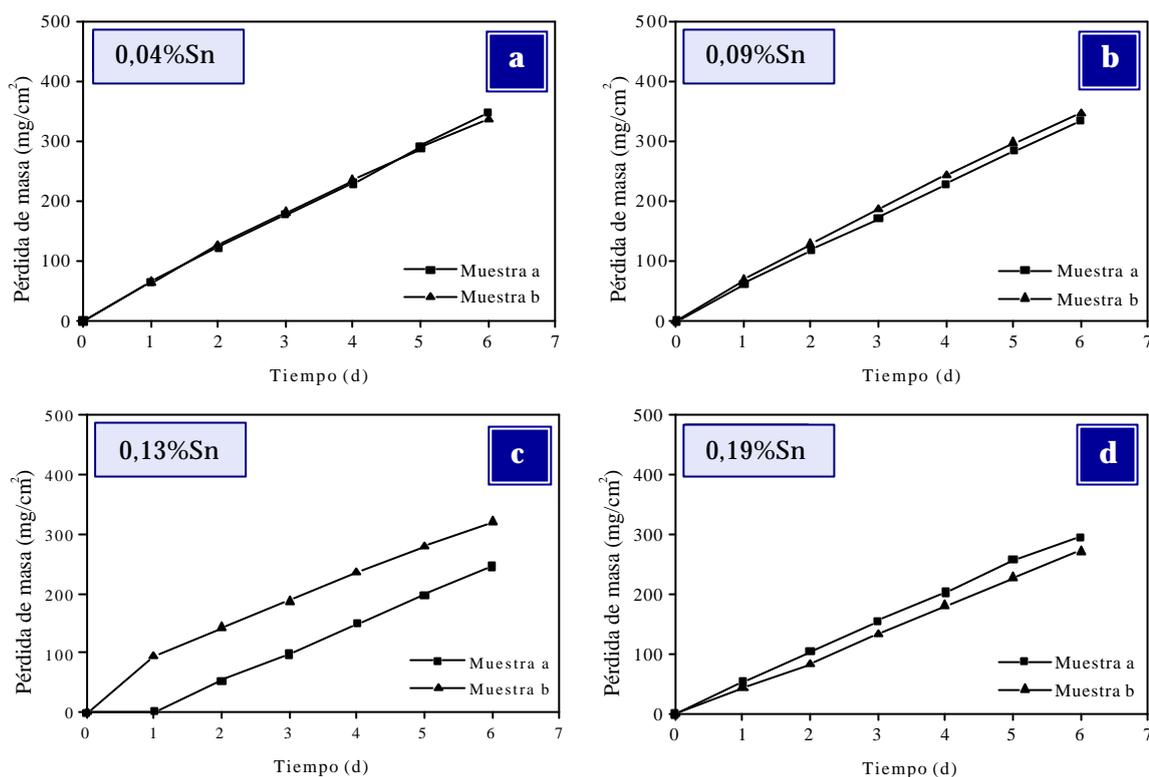


Figura 67. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$ para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Sn: a) 0,04% Sn (colada 307), b) 0,09% Sn (colada 308), c) 0,13% Sn (colada 309), d) 0,19% Sn (colada 310).

La Figura 68 representa la pérdida media de masa que experimentan los aceros AISI 304 y AISI 316 en la solución de ácido sulfúrico al 30% a $50^\circ C$ en función del porcentaje de Sn adicionado como elemento de aleación. Al igual que en los materiales aleados con Cu, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el comportamiento a la corrosión es claramente superior para el acero AISI 316, revelando de nuevo el efecto que ejerce el Mo en el aumento de la resistencia a la corrosión de estos materiales frente al medio sulfúrico. Las correspondientes leyes cinéticas del proceso de corrosión se muestran en la Tabla 16. Como se puede observar, el aumento de la cantidad de estaño en el acero inoxidable AISI 304 disminuye notablemente el valor de la constante cinética estimada, análogamente a lo ocurrido con la adición de cobre, aunque comparativamente el grado de protección obtenido con el estaño es inferior. En

cuanto al acero AISI 316, la variación del porcentaje de estaño también tiende a disminuir, aunque muy ligeramente, el valor de las constantes cinéticas, las cuales son bastante menores que en el AISI 304 debido a su mayor resistencia a la corrosión en el medio sulfúrico. No obstante, a diferencia de lo observado en el AISI 304, la adición de Sn no parece ejercer un efecto relevante en el AISI 316 a juzgar por la pequeña variación producida en dichas constantes.

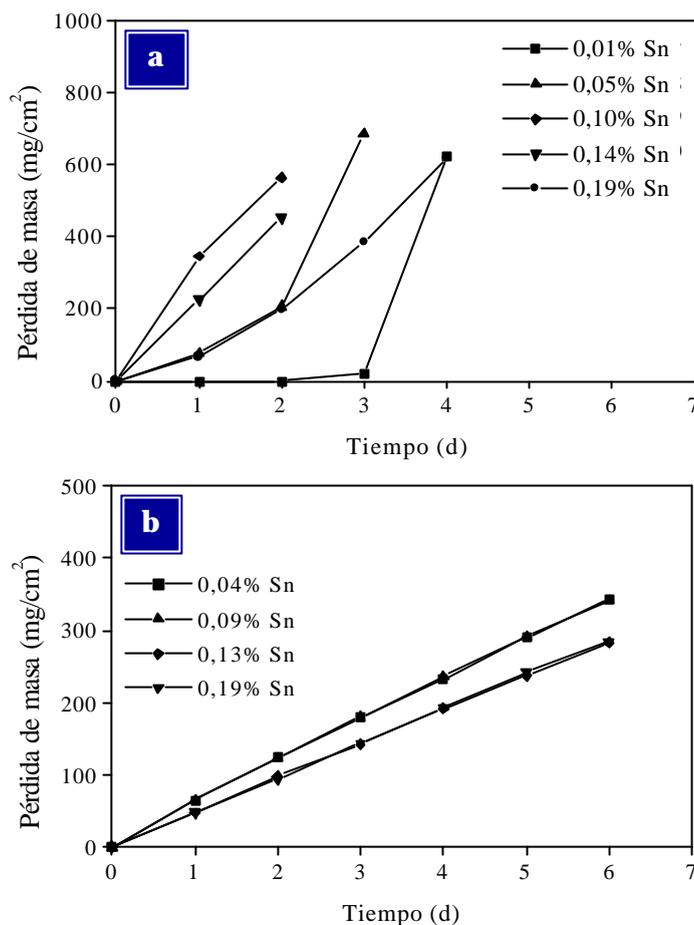


Figura 68. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$ para los materiales con contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 16. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Sn en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$.

	Colada	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm²); t (d)]	r²
AISI 304	297	0,01	$y = 600,132 t - 1778,770$ ($3 \leq t \leq 4$)	1
	298	0,05	$y = 478,760 t - 751,299$ ($2 \leq t \leq 3$)	1
	299	0,10	$y = 281,960 t + 21,562$ ($t \leq 2$)	0,983
	300	0,14	$y = 226,311 t - 0,245$ ($t \leq 2$)	1
	301	0,19	$y = 210,214 t - 229,305$ ($2 \leq t \leq 4$)	0,996
AISI 316	307	0,04	$y = 56,805 t + 6,166$ ($t \leq 6$)	0,999
	308	0,09	$y = 56,778 t + 6,395$ ($t \leq 6$)	0,999
	309	0,13	$y = 47,259 t + 1,425$ ($t \leq 6$)	1
	310	0,19	$y = 47,955 t - 0,081$ ($t \leq 6$)	1

Así, la Figura 69 muestra que la velocidad de corrosión del acero AISI 304 en ácido sulfúrico al 30% a 50°C disminuye con la adición de porcentajes crecientes de estaño, reduciéndose un 65% al aumentar el contenido del acero desde 0,01 hasta 0,19% Sn. Sin embargo, a pesar de la importante reducción conseguida, las velocidades de corrosión continúan siendo muy elevadas incluso para los mayores niveles de Sn, ya que sólo logran disminuir hasta 210 mg/cm²·d. Por el contrario, la velocidad de corrosión del acero AISI 316 no se encuentra especialmente afectada por la variación del porcentaje de estaño y, a pesar de ser inferior a la del AISI 304, aún se puede considerar elevada, mostrando en el mejor de los casos un valor de unos 47 mg/cm²·d, lo que supone una reducción máxima de velocidad de casi un 17%.

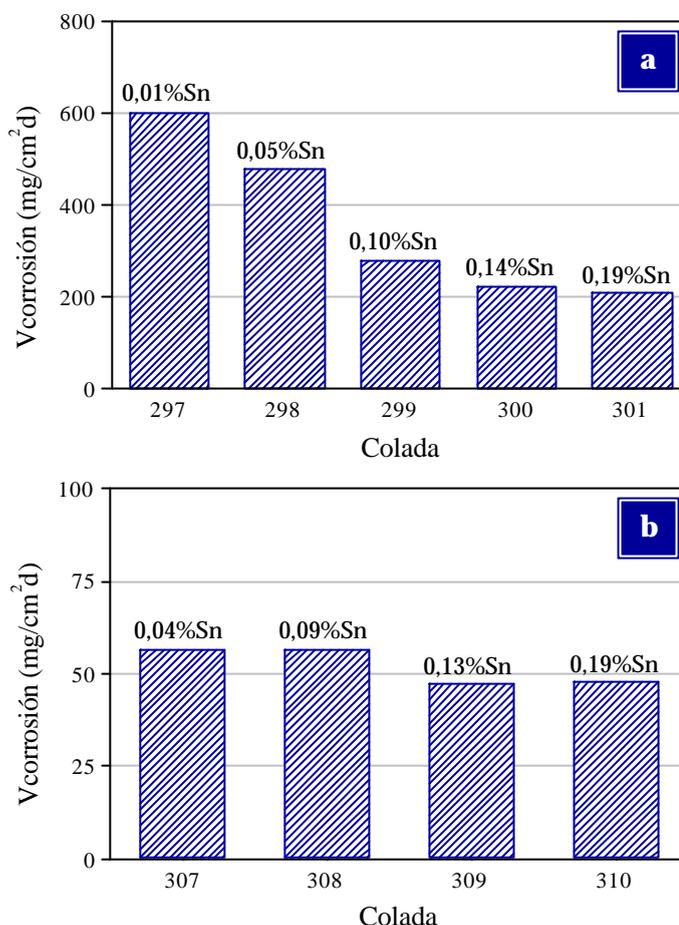


Figura 69. Variación de la velocidad de corrosión en H₂SO₄ al 30% a 50°C en función del contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

En cuanto al comportamiento a temperatura ambiente, en las Figuras 70 y 71 se pueden observar las pérdidas de masa producidas durante los ensayos de inmersión en la solución sulfúrica al 30% a 25°C de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 con contenido en Sn.

Al igual que ocurría cuando la temperatura se fijaba en 50°C, las capas pasivas de las muestras ensayadas exhiben distintos periodos de estabilidad en el medio, debido probablemente a las diferencias existentes entre ellas como consecuencia de la tendencia a la segregación del Sn, aunque una vez iniciado el proceso de disolución las probetas de cada material muestran una velocidad de corrosión muy similar ya que las curvas de pérdida de masa presentan pendientes semejantes dado su trazado aproximadamente paralelo.

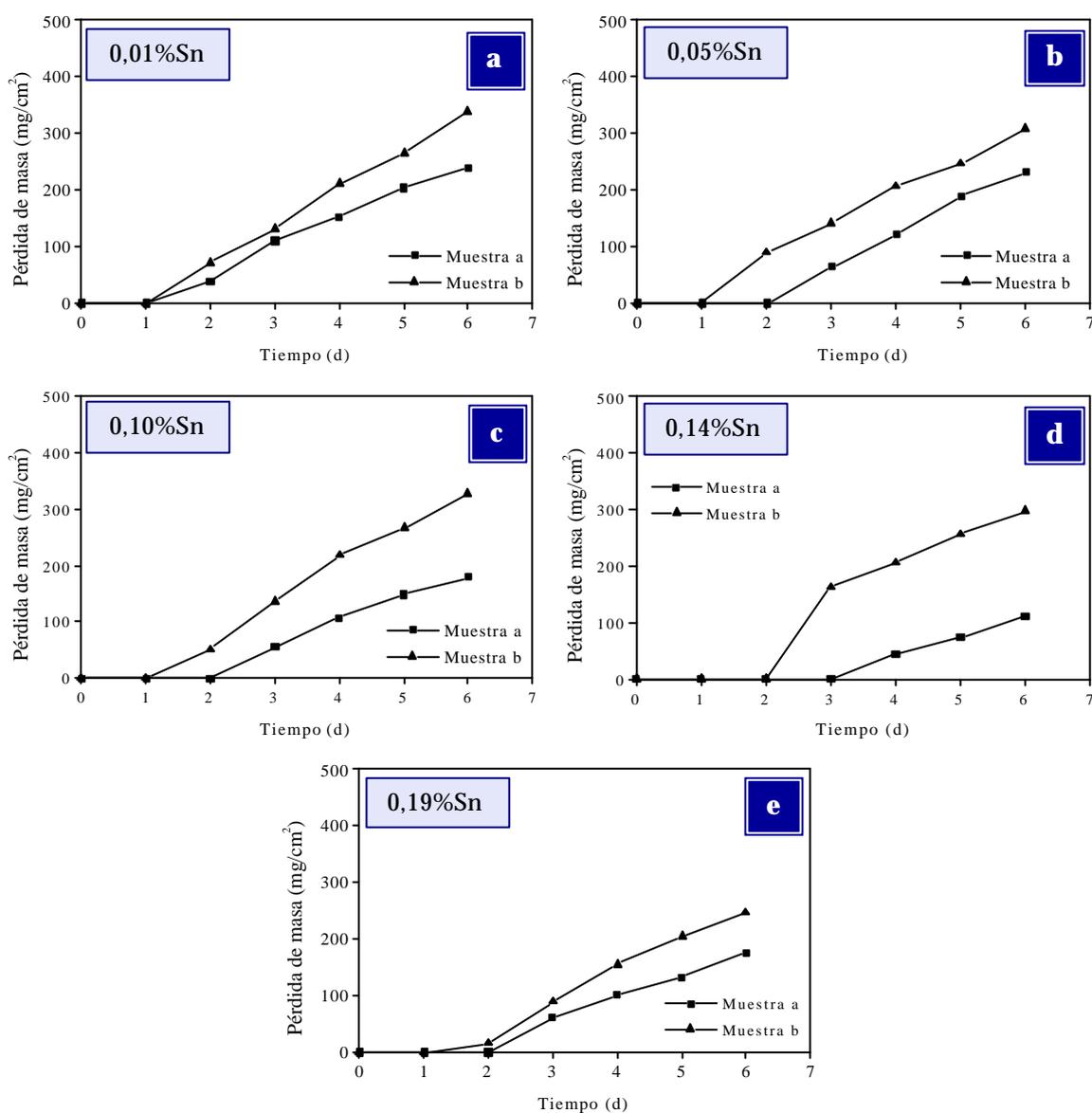


Figura 70. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H₂SO₄ al 30% a 25°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Sn: a) 0,01% Sn (colada 297), b) 0,05% Sn (colada 298), c) 0,10% Sn (colada 299), d) 0,14% Sn (colada 300), e) 0,19% Sn (colada 301).

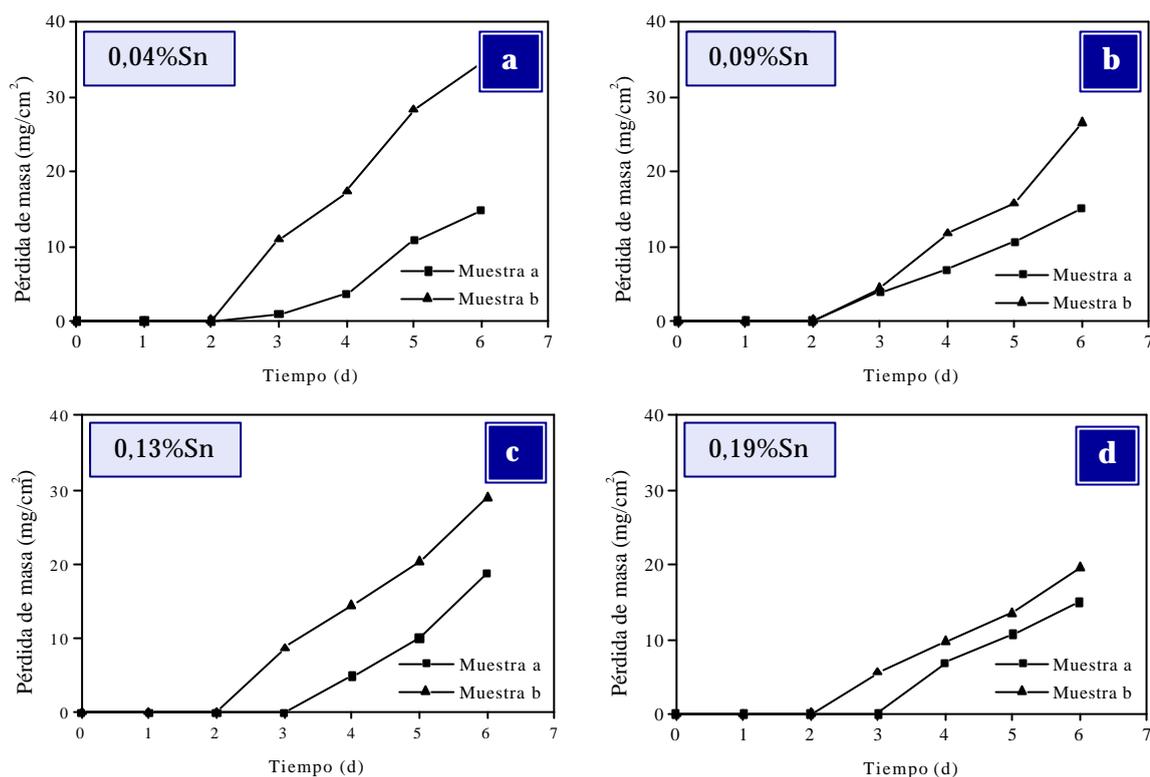


Figura 71. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$ para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Sn: a) 0,04% Sn (colada 307), b) 0,09% Sn (colada 308), c) 0,13% Sn (colada 309), d) 0,19% Sn (colada 310).

Por otro lado, a diferencia del comportamiento observado a $50^\circ C$, cuando la temperatura de la solución de ensayo desciende hasta $25^\circ C$ todos los materiales ensayados resisten los seis días previstos sin llegar a ser disueltos por completo, revelando con ello el efecto negativo que ejerce el aumento de la temperatura del medio en el grado de agresividad. De hecho, en ambos tipos de acero se observa que las pérdidas de masa producidas durante los ensayos gravimétricos son claramente menores cuando la solución sulfúrica se encuentra a $25^\circ C$.

En cuanto al efecto de la adición de Sn, los resultados obtenidos ponen de manifiesto una ligera tendencia a disminuir las pérdidas de masa producidas por corrosión a medida que se adicionan porcentajes crecientes de este elemento en ambos aceros inoxidable.

Así, en la Figura 72 se observa que la presencia de mayores cantidades de Sn en los aceros AISI 304 y AISI 316 tiende a disminuir ligeramente la pérdida media de masa producida, siendo de nuevo un orden de magnitud superior en el AISI 304. Por otra parte, en las leyes cinéticas lineales obtenidas (Tabla 17) se puede observar la ligera disminución que experimenta la constante cinética como resultado del aumento del contenido de ambos aceros en Sn.

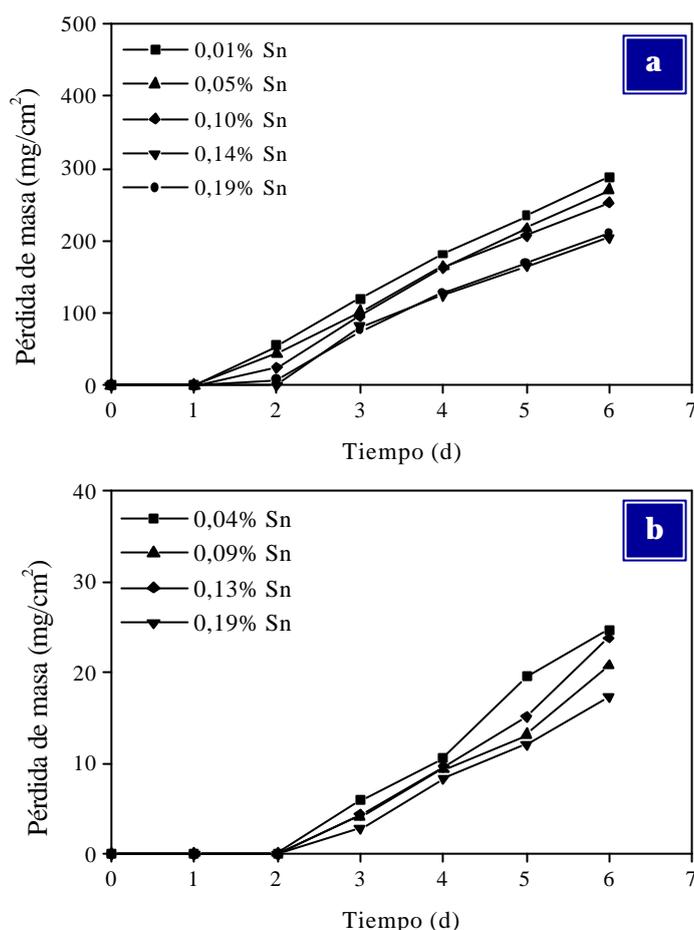


Figura 72. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en H₂SO₄ al 30% a 25°C para los materiales con contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 17. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Sn en H₂SO₄ al 30% a 25°C.

	Colada	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (d)]	r ²
AISI 304	297	0,01	y = 58,435 t - 57,701 (1 ≤ t ≤ 6)	0,999
	298	0,05	y = 55,220 t - 60,026 (1 ≤ t ≤ 6)	0,999
	299	0,10	y = 56,698 t - 77,829 (2 ≤ t ≤ 6)	0,988
	300	0,14	y = 49,253 t - 81,765 (2 ≤ t ≤ 6)	0,972
	301	0,19	y = 50,058 t - 82,149 (2 ≤ t ≤ 6)	0,988
AISI 316	307	0,04	y = 6,302 t - 13,081 (2 ≤ t ≤ 6)	0,990
	308	0,09	y = 5,057 t - 10,751 (2 ≤ t ≤ 6)	0,985
	309	0,13	y = 5,831 t - 12,744 (2 ≤ t ≤ 6)	0,982
	310	0,19	y = 4,961 t - 9,362 (2 ≤ t ≤ 6)	0,996

Por último, la Figura 73 pone de manifiesto la mínima influencia que ejerce el porcentaje de estaño adicionado en la velocidad de corrosión de los aceros AISI 304 y AISI 316 cuando operan en la solución sulfúrica al 30% a 25°C. Una vez más, la representación gráfica mostrada revela que el proceso de corrosión que tiene lugar en el acero AISI 316 se produce a una velocidad un orden de magnitud inferior que en el acero AISI 304.

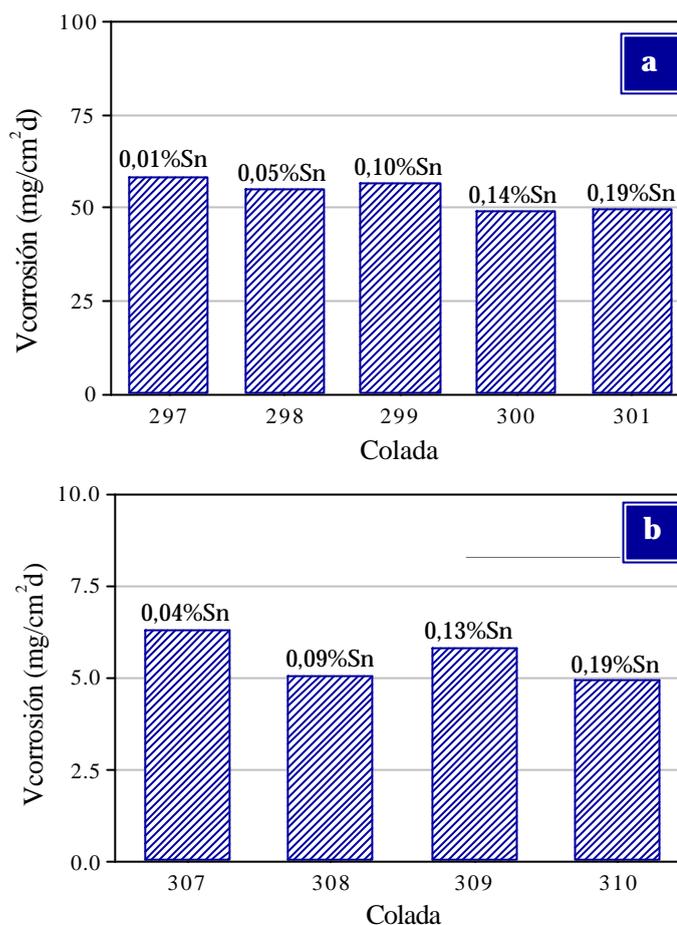


Figura 73. Variación de la velocidad de corrosión en H_2SO_4 al 30% a 25°C en función del contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

c) Efecto de la adición de cobre y estaño

En las Figuras 74 y 75 se representan las pérdidas de masa de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 con diferentes contenidos en Cu y Sn (coladas 294-296 y 311-314 respectivamente) en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 50°C.

En el caso del acero AISI 304 con bajo contenido en Cu y Sn (0,56% Cu, 0,02% Sn) las muestras ensayadas sufren un proceso de corrosión muy severo,

disolviéndose casi totalmente a los dos días de exposición en la solución agresiva tras alcanzar pérdidas de masa de unos 600 mg/cm². Como se puede observar, la adición de 0,99% Cu y 0,07% Sn aumenta sustancialmente la resistencia a la corrosión en este medio, ya que ahora las probetas de ensayo duplican el tiempo de resistencia en la solución sulfúrica, al disolverse transcurridos cuatro días de inmersión frente a los dos días que únicamente resiste el material de bajo contenido en Cu y Sn. Finalmente, el aumento de la concentración de estos elementos aleantes hasta 2,00% Cu y 0,11% Sn permite mejorar aún más la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 304 en el medio sulfúrico, que logra resistir la acción del medio corrosivo durante los seis días de ensayo previstos, reduciéndose la pérdida de masa final hasta un valor aproximado de unos 175 mg/cm².

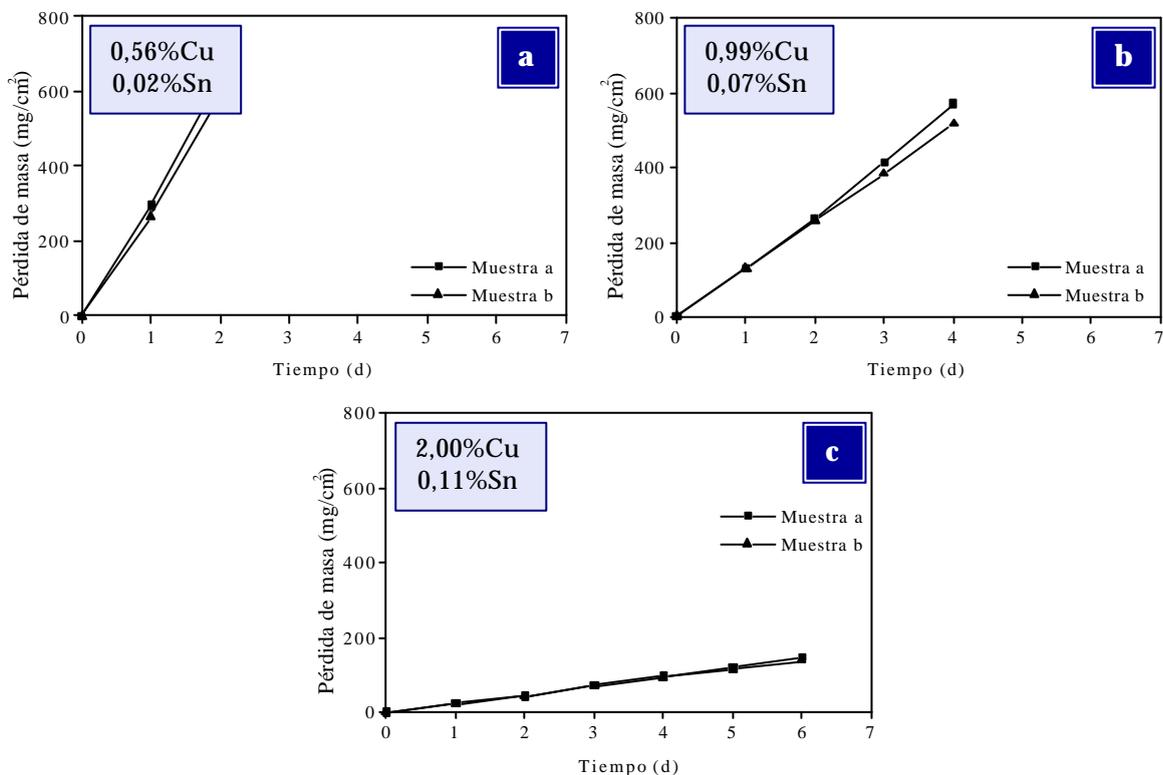


Figura 74. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H₂SO₄ al 30% a 50°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,56% Cu, 0,02% Sn (colada 294), b) 0,99% Cu, 0,07% Sn (colada 295), c) 2,00% Cu, 0,11% Sn (colada 296).

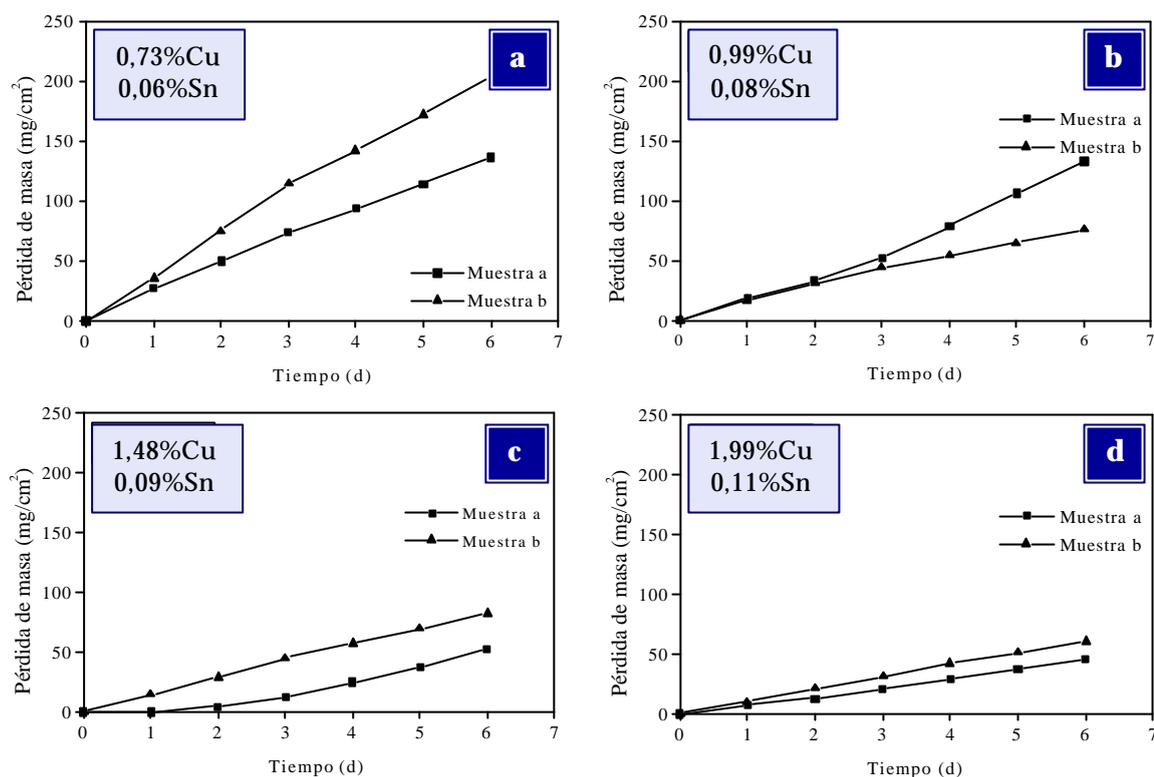


Figura 75. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$ para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,73% Cu, 0,06% Sn (colada 311), b) 0,99% Cu, 0,08% Sn (colada 312), c) 1,48% Cu, 0,09% Sn (colada 313), d) 1,99% Cu, 0,11% Sn (colada 314).

Análogamente, el acero inoxidable AISI 316 con bajo contenido en Cu y Sn (0,73% Cu, 0,06% Sn) experimenta pérdidas de masa notablemente superiores a las de los materiales con mayores porcentajes de dichos elementos en su composición, aunque son muy similares a las registradas en el acero AISI 304 con el mayor contenido en Cu y Sn (unos 175 mg/cm²). De nuevo, el sucesivo aumento de la concentración de ambos aleantes mejora la resistencia a la corrosión del acero en el medio sulfúrico, reduciendo las pérdidas de masa hasta aproximadamente unos 100 mg/cm² para adiciones de 0,99% Cu y 0,08% Sn y hasta unos 50 mg/cm² para 1,48% Cu y 0,09% Sn. Al igual que en el AISI 304, la adición de las mayores cantidades de Cu y Sn estudiadas (1,99% Cu y 0,11% Sn) otorgan el mejor comportamiento a la corrosión, consiguiendo la máxima disminución de las pérdidas de masa producidas.

Así, la Figura 76 permite observar muy claramente el efecto que ejerce la adición de porcentajes crecientes de Cu y Sn en la reducción de los valores medios de pérdida de masa de los aceros AISI 304 y 316 en contacto con la solución de ácido sulfúrico al 30% a 50°C. En particular, según las leyes cinéticas lineales obtenidas (Tabla 18), el aumento del contenido en cobre y estaño disminuye el valor de la constante cinética en una magnitud similar al cobre por separado.

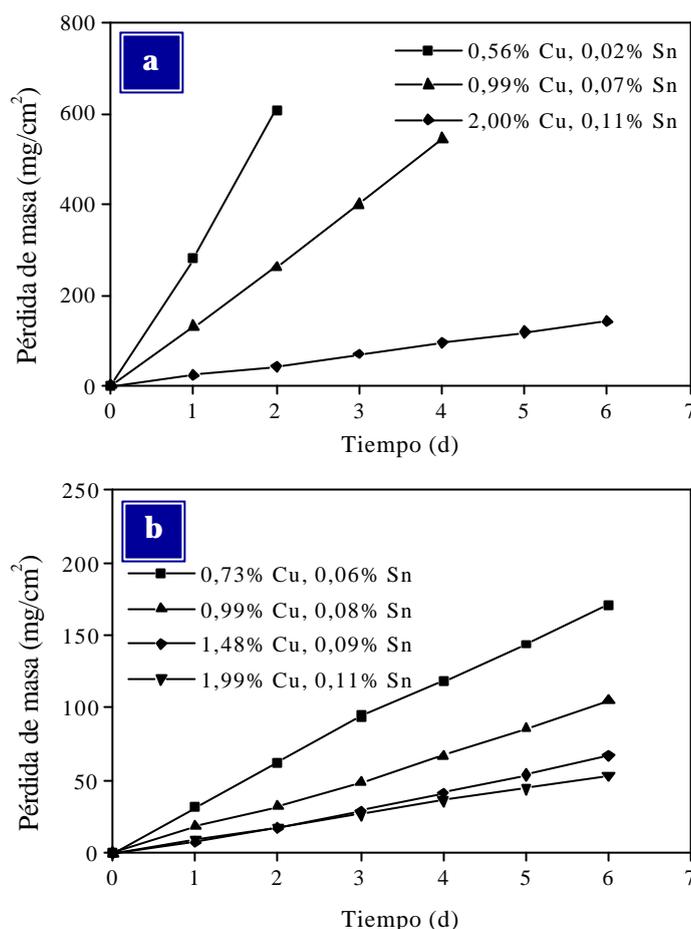


Figura 76. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 50°C para los materiales con contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 18. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Cu y Sn en H_2SO_4 al 30% a 50°C.

	Colada	Cu (% masa)	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm²); t (d)]	r²
AISI 304	294	0,50	0,02	$y = 304,334 t - 7,706$ (t ≤ 2)	0,998
	295	1,01	0,07	$y = 135,810 t - 4,526$ (t ≤ 4)	0,999
	296	1,98	0,11	$y = 23,908 t - 1,889$ (t ≤ 6)	0,999
AISI 316	311	0,73	0,06	$y = 28,334 t + 3,811$ (t ≤ 6)	0,997
	312	0,99	0,08	$y = 17,334 t - 1,112$ (t ≤ 6)	0,998
	313	1,48	0,09	$y = 11,410 t - 3,480$ (t ≤ 6)	0,992
	314	1,99	0,11	$y = 8,936 t - 0,264$ (t ≤ 6)	1

La Figura 77 refleja la sustancial mejora producida en el comportamiento a la corrosión de los aceros inoxidable estudiados por efecto de la presencia de Cu y Sn en su composición. Como se puede observar, la adición conjunta de elevados porcentajes de Cu y Sn disminuye extraordinariamente la velocidad de corrosión que presentan los aceros con bajo contenido en estos dos elementos, logrando una reducción máxima de un 92% en el

acero AISI 304 y un 69% en el AISI 316. De hecho, la adición conjunta de cobre y estaño muestra un efecto muy similar al ejercido por el cobre, ya que la velocidad de corrosión de los aceros AISI 304 y 316 desciende hasta 24 y 9 mg/cm²·d, respectivamente, cuando se adicionan los mayores porcentajes tanto de Cu como de Cu y Sn. Una vez más, la resistencia a la corrosión frente al medio sulfúrico es superior en el acero AISI 316, debido al efecto positivo del Mo y a la posible actuación sinérgica del par Cu-Mo.

Por otro lado, el comportamiento frente a la corrosión que presentan los dos aceros austeníticos estudiados cuando se hallan en contacto con la solución

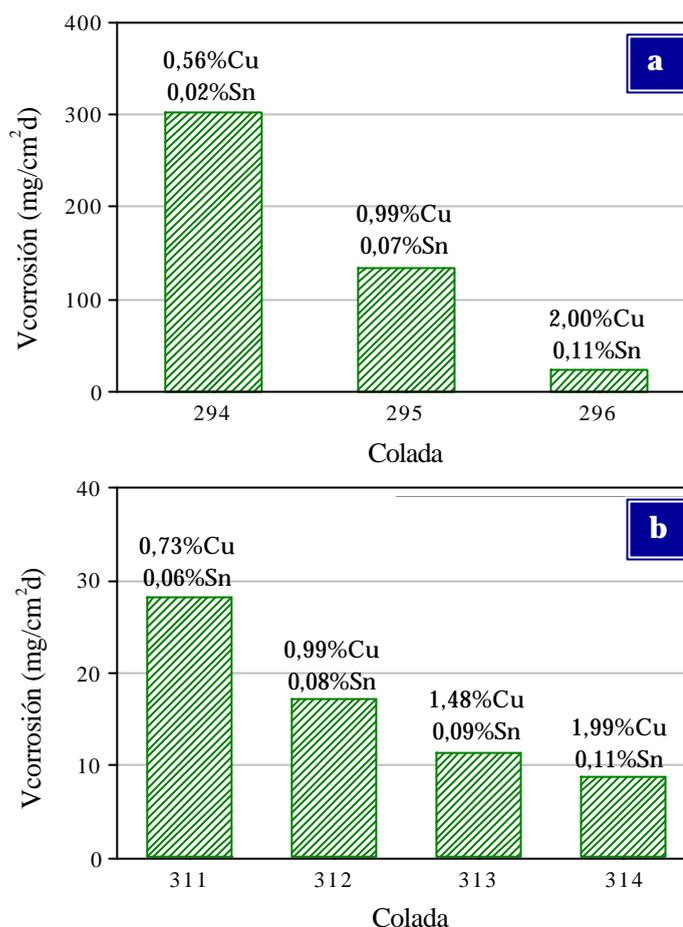


Figura 77. Variación de la velocidad de corrosión en H_2SO_4 al 30% a 50°C en función del contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

sulfúrica al 30% a 25°C se muestra en las Figuras 78 y 79 que se exponen a continuación, donde se representan las pérdidas de masa producidas durante los seis días de inmersión en el medio agresivo en función del contenido en Cu y Sn adicionado al material.

Al igual que ocurría cuando la temperatura del medio se establecía en 50°C, los resultados gravimétricos obtenidos evidencian el importante aumento que se produce en la resistencia a la corrosión de los aceros AISI 304 y AISI 316 por efecto de la presencia de cobre y estaño, observándose la progresiva disminución que experimentan las pérdidas de masa registradas a medida que se eleva el porcentaje de estos elementos en la composición de ambos aceros inoxidable.

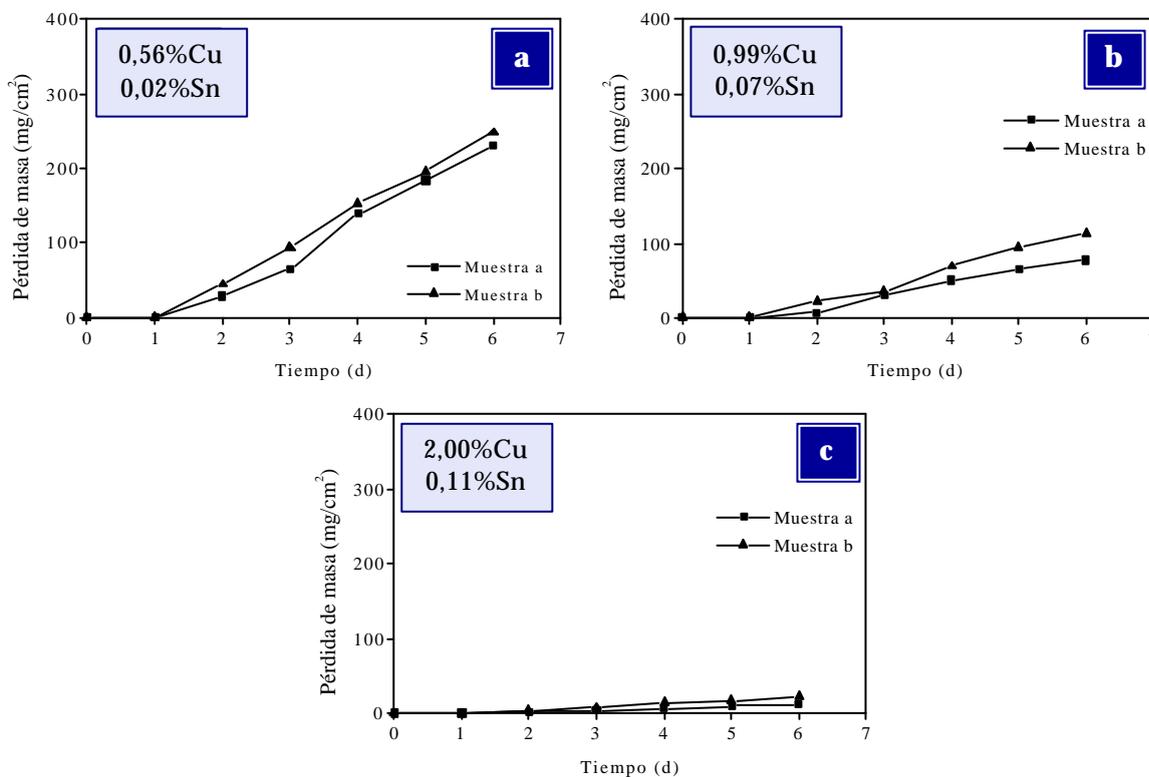


Figura 78. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H₂SO₄ al 30% a 25°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,56% Cu, 0,02% Sn (colada 294), b) 0,99% Cu, 0,07% Sn (colada 295), c) 2,00% Cu, 0,11% Sn (colada 296).

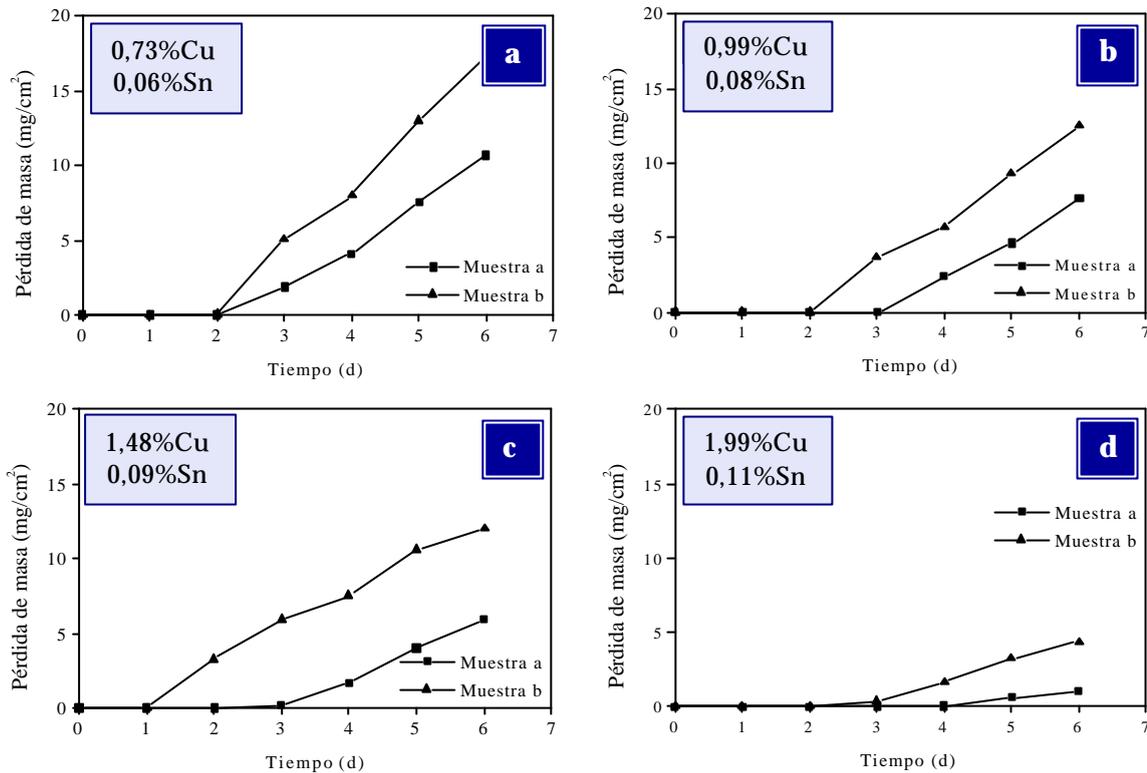


Figura 79. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$ para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,73% Cu, 0,06% Sn (colada 311), b) 0,99% Cu, 0,08% Sn (colada 312), c) 1,48% Cu, 0,09% Sn (colada 313), d) 1,99% Cu, 0,11% Sn (colada 314).

Además, en comparación con el comportamiento mostrado a $50^\circ C$, se puede comprobar la mayor resistencia a la corrosión que presentan estos materiales cuando la temperatura de la solución sulfúrica en la que se encuentran sumergidos desciende hasta $25^\circ C$, produciéndose una importante disminución en los valores de pérdida de masa registrados. De hecho, a consecuencia del descenso de la temperatura no sólo se reducen notablemente las pérdidas de masa en ambos aceros sino que, además, las capas de pasivación de las muestras ensayadas exhiben determinados periodos de estabilidad inicial en el medio de ensayo, que justifican su buen comportamiento durante los primeros días al retrasar el inicio del proceso de disolución anódica del material.

Comparativamente, en la Figura 80 se representan los valores medios de la pérdida de masa producida en los aceros AISI 304 y AISI 316, en función del contenido en Cu y Sn, frente al tiempo de inmersión en la solución de H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$. Como se puede observar, los resultados obtenidos ponen de manifiesto la disminución producida en los valores de pérdida de masa de ambos aceros como consecuencia de la adición de porcentajes crecientes de Cu y Sn, por

lo que puede llegarse a la conclusión de que el efecto positivo ejercido por estos elementos en la solución sulfúrica a $50^\circ C$ se mantiene igualmente efectivo cuando la temperatura desciende hasta $25^\circ C$, con la diferencia de que, en este caso, las pérdidas de masa son sustancialmente menores. Por otro lado, puede observarse una vez más que las pérdidas de masa generadas por el proceso de corrosión son inferiores en el acero inoxidable AISI 316 debido a su contenido en molibdeno. Asimismo, las leyes cinéticas lineales que rigen el comportamiento de los materiales ensayados (Tabla 19) revelan la clara disminución de la constante cinética a medida que se incrementa el porcentaje de Cu y Sn adicionado.

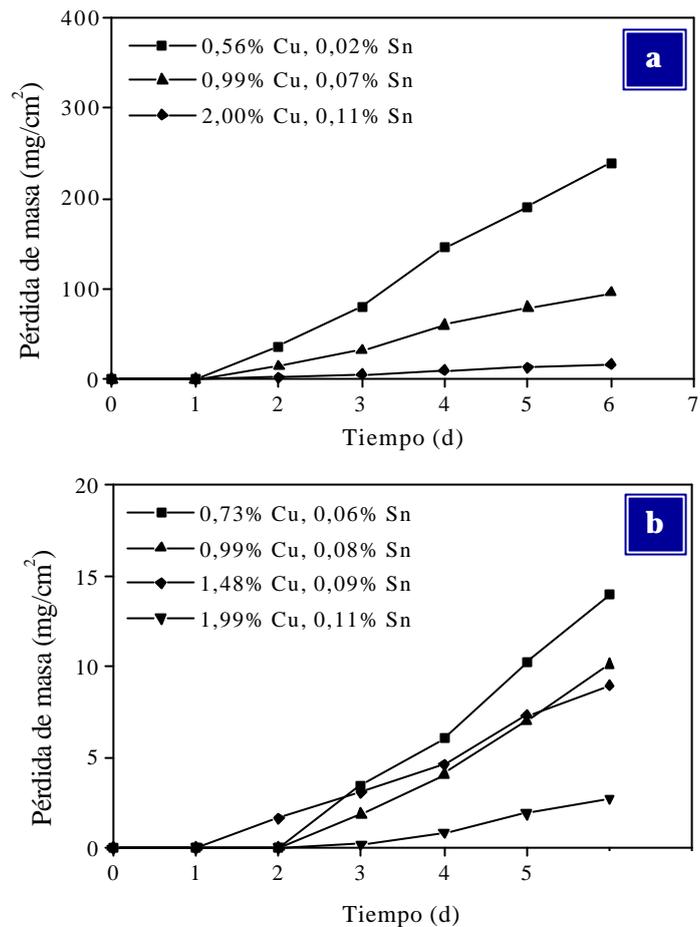
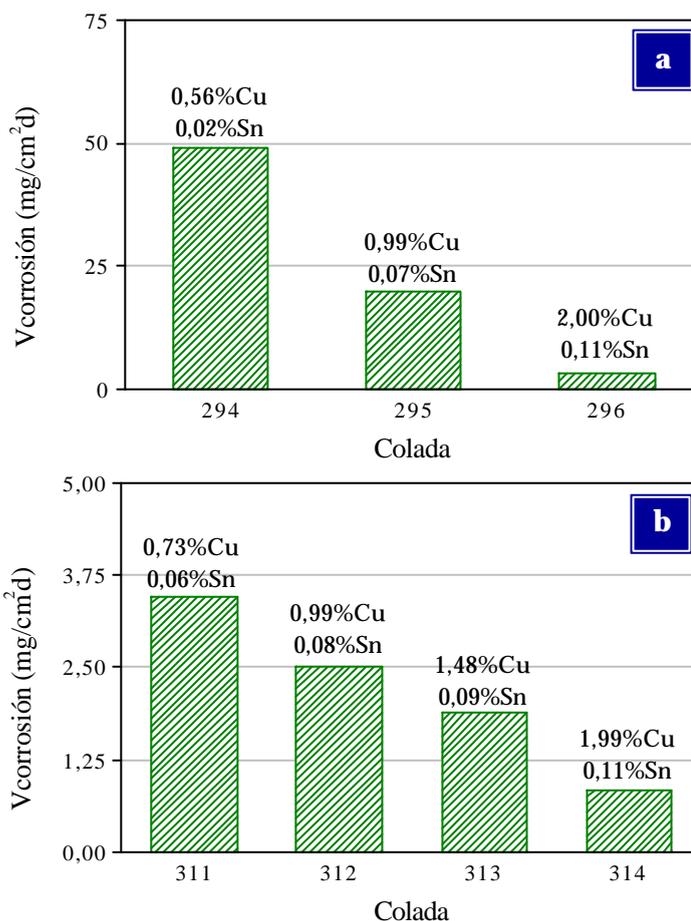


Figura 80. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$ para los materiales con contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 19. Leyes cinéticas para los aceros inoxidable con Cu y Sn en H₂SO₄ al 30% a 25°C.

	Colada	Cu (% masa)	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (d)]	r ²
AISI 304	294	0,56	0,02	y = 49,249 t - 56,903 (1 ≤ t ≤ 6)	0,994
	295	0,99	0,07	y = 19,914 t - 22,798 (1 ≤ t ≤ 6)	0,993
	296	1,98	0,11	y = 3,440 t - 4,099 (1 ≤ t ≤ 6)	0,993
AISI 316	311	0,73	0,06	y = 3,484 t - 7,173 (2 ≤ t ≤ 6)	0,994
	312	0,99	0,08	y = 2,530 t - 5,517 (2 ≤ t ≤ 6)	0,988
	313	1,48	0,09	y = 1,891 t - 2,460 (2 ≤ t ≤ 6)	0,986
	314	1,99	0,11	y = 0,859 t - 2,455 (3 ≤ t ≤ 6)	0,992

En la Figura 81 se representa el efecto que ejerce la cantidad de Cu y Sn en la reducción de la velocidad de corrosión de los dos aceros estudiados cuando se hallan en H₂SO₄ al 30% a 25°C. Se observa que la adición de los mayores porcentajes de Cu y Sn produce la máxima disminución de la velocidad, siendo rebajada un 93% en el AISI 304 y un 75% en el AISI 316 con respecto a la mostrada al adicionar bajos porcentajes de dichos elementos.

**Figura 81.** Variación de la velocidad de corrosión en H₂SO₄ al 30% a 25°C en función del contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

d) Conclusiones del estudio cinético

Los resultados cinéticos obtenidos de los ensayos gravimétricos realizados ha mostrado que la adición de Cu y Sn como elementos de aleación mejora sustancialmente la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 que operan en ácido sulfúrico al 30% tanto a 25 como a 50°C, según se puede observar en la representación gráfica mostrada en la Figura 82.

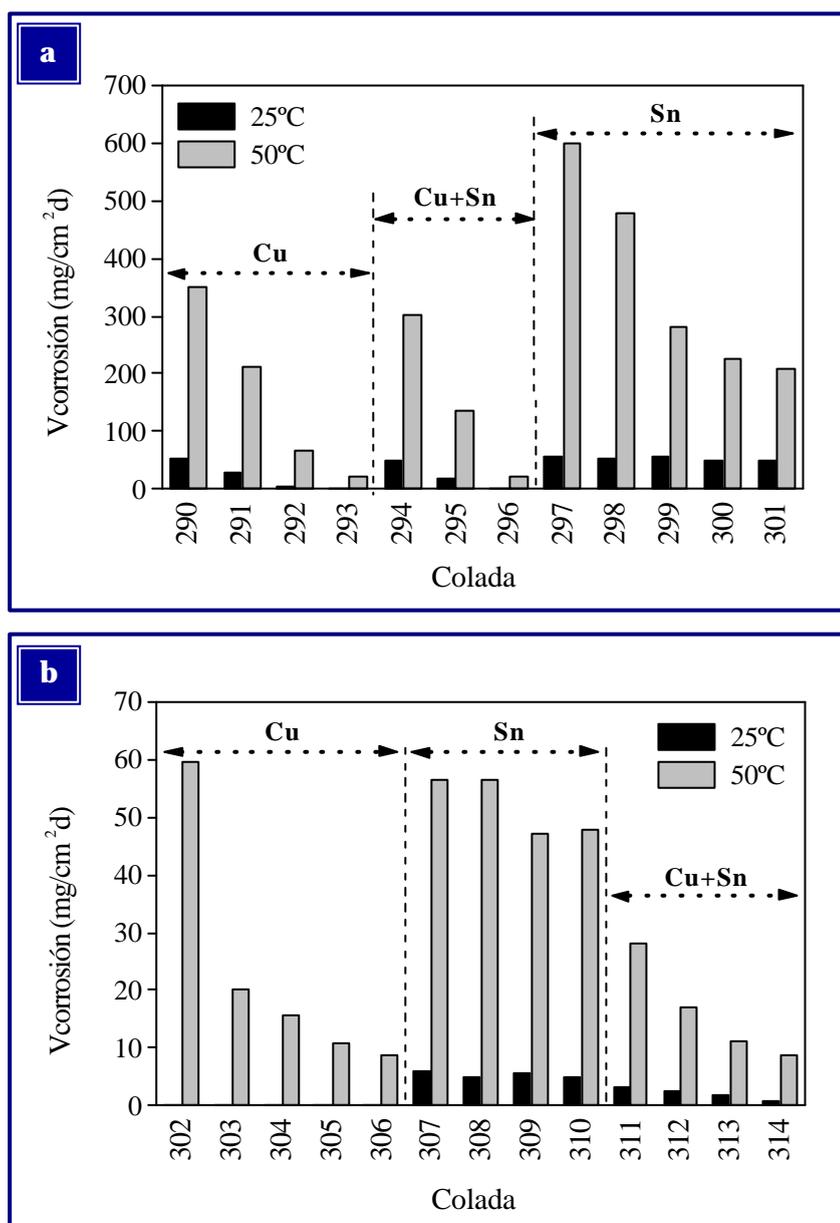


Figura 82. Variación de la velocidad de corrosión en H_2SO_4 al 30% a 25 y 50°C: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

En general, las velocidades de corrosión que presenta el acero AISI 316 son notablemente inferiores a las del AISI 304, como consecuencia de su contenido en Mo y su posible actuación sinérgica con los elementos Cu y/o Sn.

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 relevante 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, a excepción de los aceros AISI 316 con contenidos en Cu, donde llegan a producirse diferencias de unos dos órdenes de magnitud.

En cuanto al efecto que ejerce el porcentaje de Cu adicionado, se observa que la velocidad de corrosión mostrada por ambos aceros experimenta una extraordinaria reducción a medida que se eleva el contenido del material en este elemento. En el caso del acero AISI 316, la adición de cobre prácticamente inhibe la corrosión en la solución sulfúrica a temperatura ambiente. Por su parte, la adición de Sn como aleante también disminuye la velocidad de corrosión del acero AISI 304 en el medio sulfúrico, aunque el efecto protector de este elemento es notablemente inferior al atribuido al cobre, ya que la velocidad del proceso es comparativamente mayor y se mantiene elevada para todas las concentraciones de Sn estudiadas. En el caso del AISI 316, la adición de Sn no parece ejercer una influencia demasiado significativa en el comportamiento frente a la corrosión en este medio. Por último, el efecto de la adición conjunta de Cu y Sn aumenta la resistencia a la corrosión de los aceros AISI 304 y 316 en un orden comparable al Cu por separado, debido al efecto extraordinariamente positivo de dicho elemento en la sinergia Cu-Sn.

Para finalizar, la Figura 83 representa de modo comparativo la velocidad de corrosión de los aceros AISI 304 y AISI 316, en función de su contenido en Cu y/o Sn, cuando se hallan en contacto con los medios ácidos estudiados.

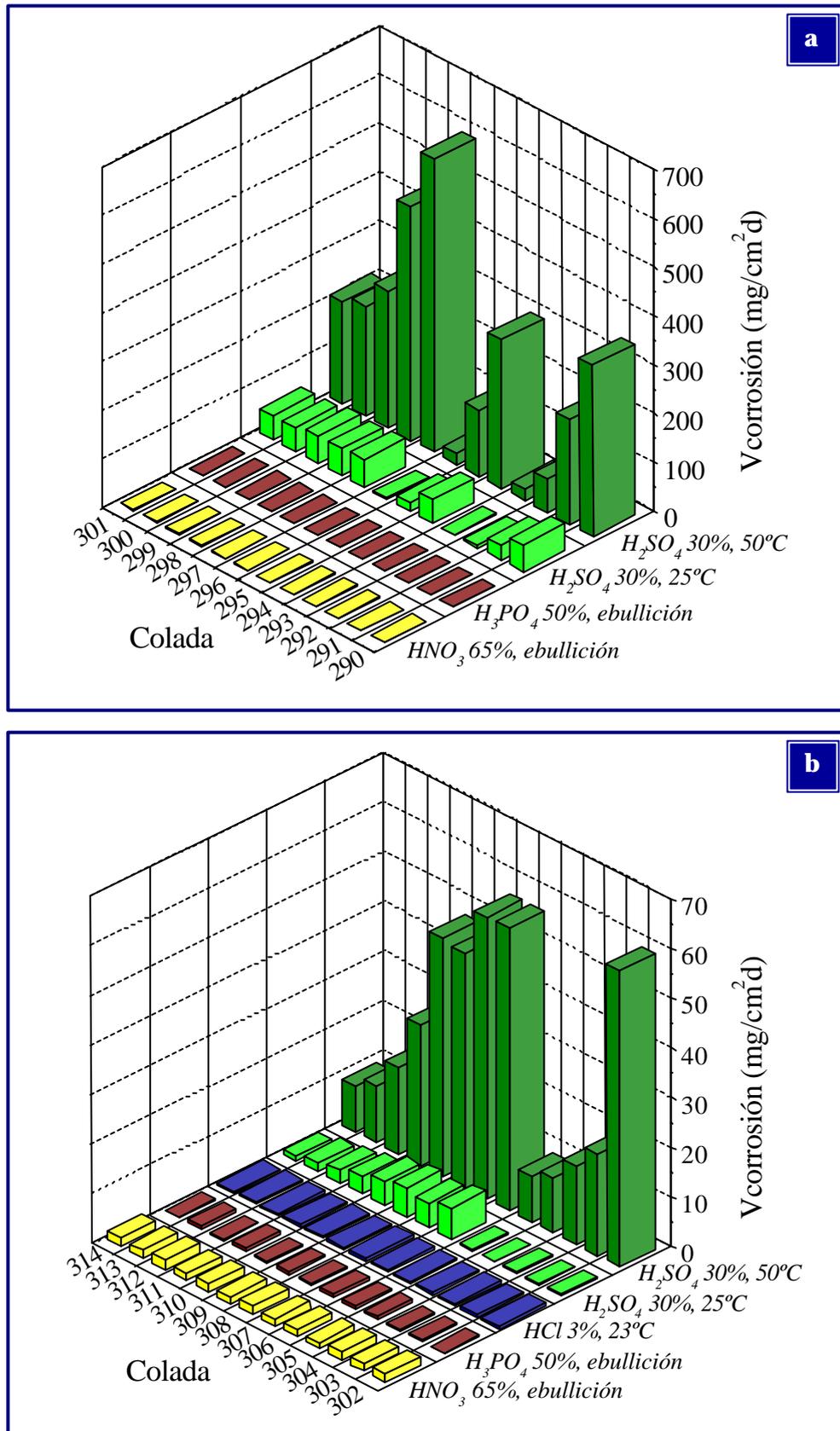


Figura 83. Variación de la velocidad de corrosión de los aceros inoxidables estudiados en los distintos medios ácidos: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

En general, los resultados obtenidos ponen de manifiesto la elevada agresividad del ácido sulfúrico ya que, aunque la resistencia a la corrosión en este medio aumenta notablemente con la adición de Cu y Sn, las velocidades mostradas son altas con respecto a la que presentan dichos materiales en las soluciones de ácido nítrico, fosfórico y clorhídrico en las condiciones de concentración y temperatura estudiadas, donde han mostrado un buen comportamiento.

4.1.4.2 ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ANALÍTICA

a) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energías Dispersivas (EDS)

La morfología del ataque por corrosión producido en los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 durante los ensayos de inmersión en ácido sulfúrico al 30% a 50°C fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido.

En primer lugar se presentan las micrografías en las que se puede observar el comportamiento frente a la corrosión que exhiben los aceros inoxidables austeníticos objeto de este estudio en la solución sulfúrica de ensayo cuando contienen cobre como elemento de aleación.

En lo que respecta al acero AISI 304, según se concluyó en el estudio cinético, se trata de un material que sufre un ataque muy severo cuando se halla en contacto con ácido sulfúrico, dadas las elevadas velocidades de corrosión mostradas durante los ensayos gravimétricos realizados, especialmente cuando se adiciona el menor porcentaje de cobre a la aleación.

Como se puede comprobar a continuación, los resultados cinéticos obtenidos se encuentran totalmente reflejados en todas las micrografías expuestas. Así, la Figura 84a pone de manifiesto la severidad del proceso de corrosión que experimenta el acero AISI 304 con 1,01% de cobre tras sólo tres días de inmersión en la solución de H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$, ya que no logra resistir los seis días de ensayo previstos. Según se observa, la acción agresiva del medio disminuye notablemente la resistencia a la corrosión de la aleación, motivando la aparición de una superficie muy deteriorada, poco homogénea y de elevada rugosidad. Sin embargo, según se refleja en la micrografía mostrada en la Figura 84b, correspondiente al acero con 3,10% de cobre sumergido durante seis días en el medio de ensayo, la presencia de elevados porcentajes de cobre en la composición de la aleación aumenta significativamente su resistencia a la corrosión, disminuyendo en gran medida la magnitud de la degradación y prolongando el tiempo de vida del material cuando se halla en contacto con la solución sulfúrica.

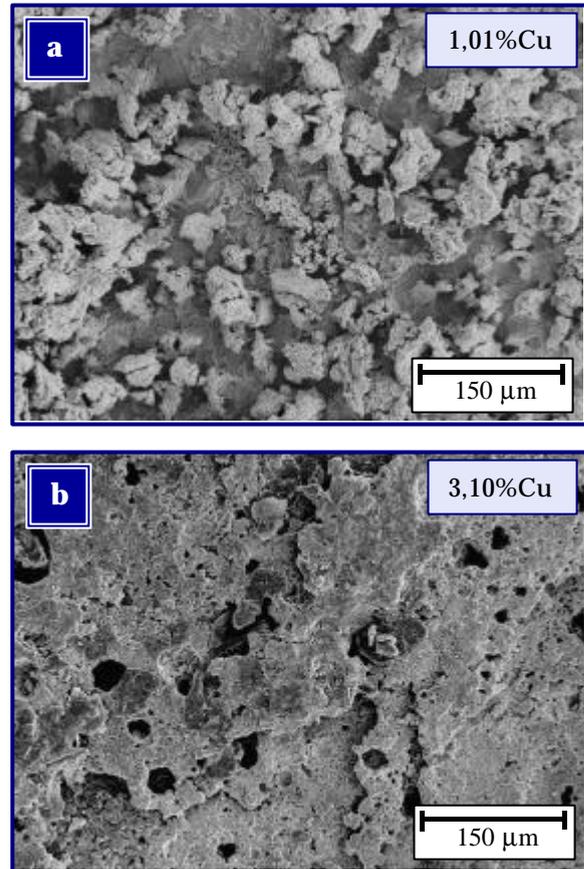


Figura 84. Morfología del ataque por corrosión del acero inoxidable AISI 304 con contenido en Cu en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$: a) 1,01% Cu (colada 291), 3 días, b) 3,10% Cu (colada 293), 6 días.

Por otra parte, la observación metalográfica de los aceros ensayados a aumentos más elevados permitió visualizar la formación de numerosos depósitos

superficiales de cobre metálico, precipitados a partir de la disolución del acero inoxidable en el medio corrosivo, cuya morfología de crecimiento dendrítico puede observarse en detalle en la Figura 85. Asimismo, los análisis por espectroscopía de energías dispersivas realizados confirmaron estos resultados, al revelar, como dato más destacado, la presencia de importantes cantidades de cobre sobre la superficie del acero corroído.

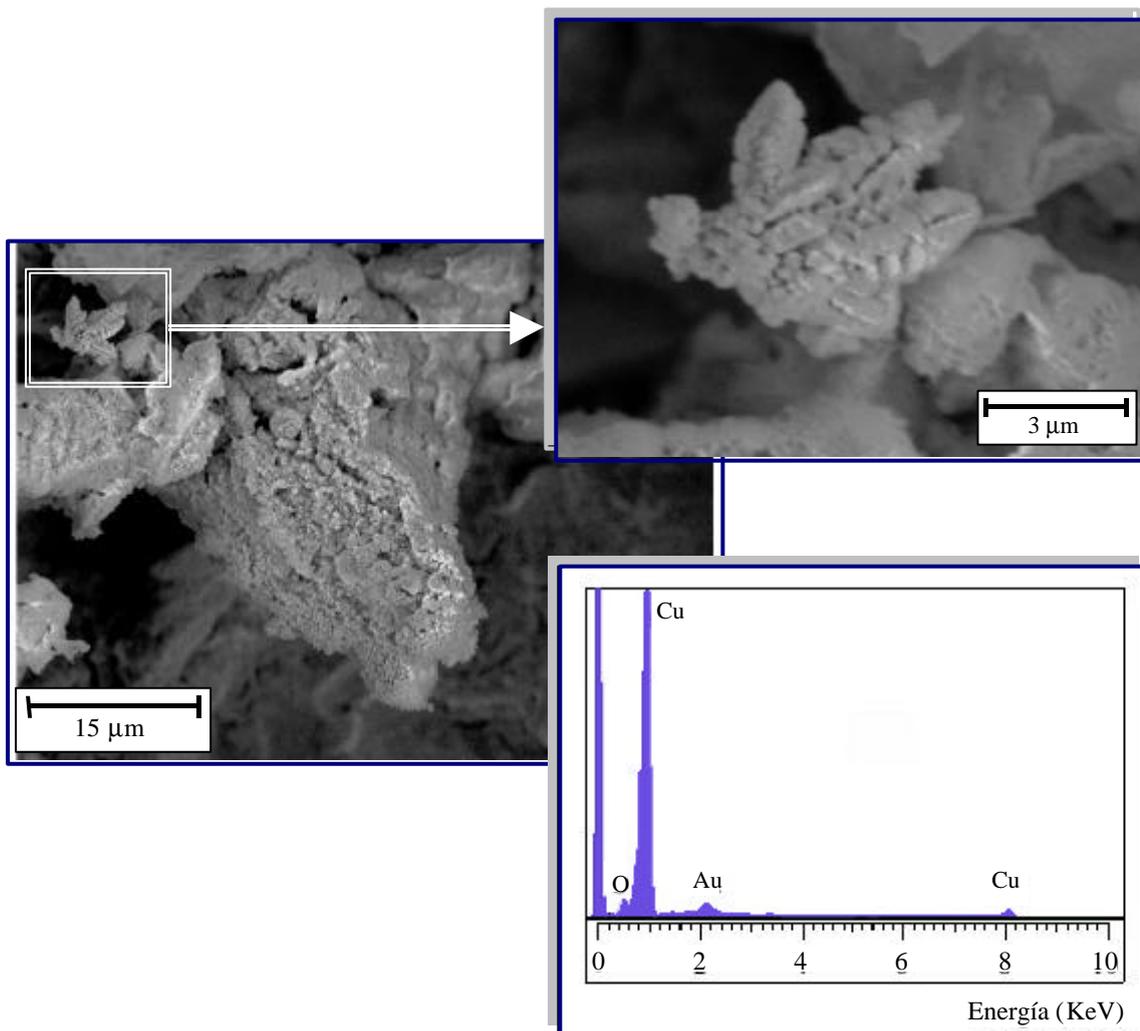


Figura 85. Ataque por corrosión del acero inoxidable AISI 304 con 1,01% Cu (colada 291) en H_2SO_4 al 30% a 50°C, destacando a mayores aumentos la morfología de crecimiento dendrítico del cobre metálico depositado sobre el material. El análisis EDS confirma la presencia de Cu en la superficie del acero ensayado.

El mapa de rayos X mostrado en la Figura 86 presenta la distribución superficial de los elementos Cu, O, Cr y Fe en el acero inoxidable AISI 304 con elevado contenido en Cu y Sn (2,00% Cu, 0,11% Sn) una vez sometido al ensayo de inmersión en la solución sulfúrica a 50°C. De nuevo, como resultado más relevante cabe destacar la deposición no uniforme de cobre sobre la superficie del material.

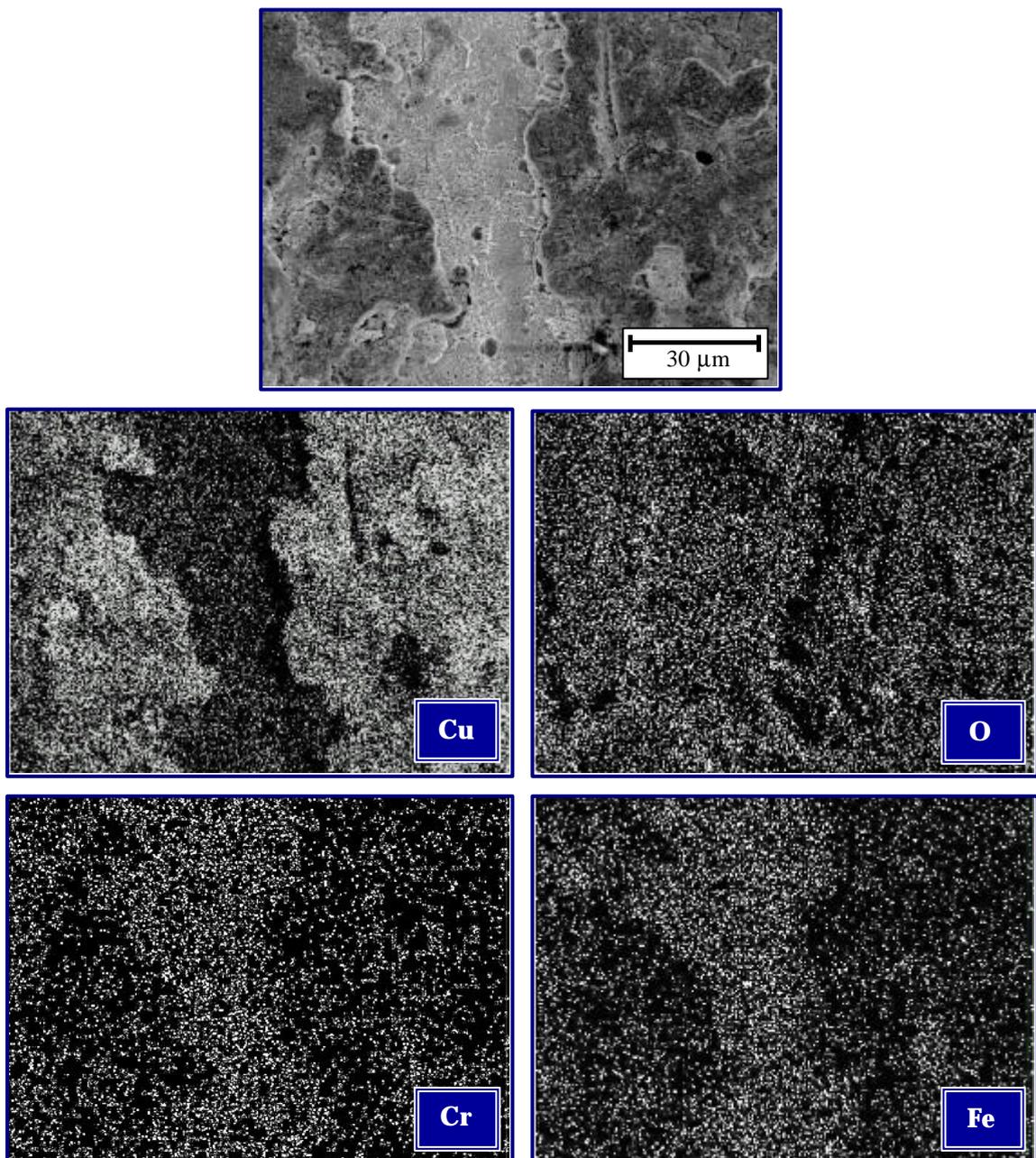


Figura 86. Mapa de rayos X del cobre, oxígeno, cromo y hierro del acero inoxidable AISI 304 con 2,00% Cu y 0,11% Sn (colada 296) tras su inmersión en H_2SO_4 al 30% a 50°C.

Asimismo, como se puede observar en la Figura 87, los análisis EDS realizados confirmaron los resultados obtenidos en el mapa de rayos X mostrado en la figura anterior, detectando la presencia de una gran cantidad de cobre en las regiones más oscuras de la micrografía (zona a) y estableciendo la correspondencia de las regiones claras (zona b) con el propio acero inoxidable desprovisto de dichos depósitos superficiales.

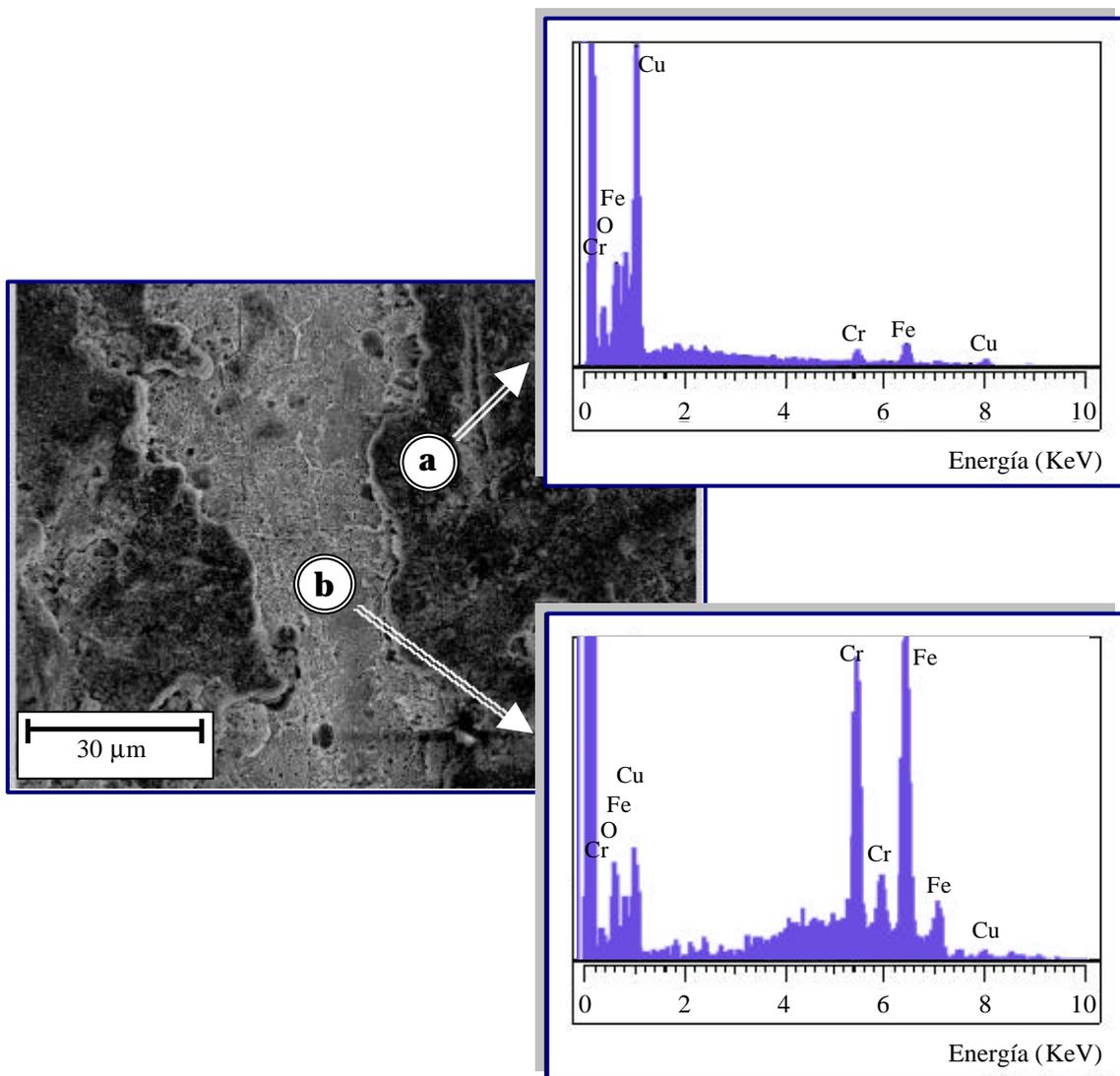


Figura 87. Análisis EDS de las regiones (a) y (b) señaladas en la micrografía correspondiente al acero inoxidable AISI 304 con alto contenido en Cu y Sn tras su inmersión en H₂SO₄ al 30% a 50°C: a) Región rica en Cu, b) Región desprovista de depósitos de Cu.

En cuanto al acero inoxidable AISI 316, la Figura 88 muestra la morfología del ataque por corrosión que presenta el material con adiciones de Cu en bajo y alto porcentaje (0,50 y 2,48%) cuando se encuentra sumergido durante seis días en la solución sulfúrica al 30% a 50°C. En líneas generales, el menor deterioro que tiene lugar en este material en comparación con el observado anteriormente en el acero AISI 304 pone de manifiesto, como resultado más significativo, el efecto positivo del molibdeno y de la sinergia Cu-Mo en el comportamiento a la corrosión de estos aceros frente al ácido sulfúrico. Respecto a la influencia que ejerce la concentración de cobre en la magnitud de la degradación producida, según muestran las micrografías obtenidas, la variación del porcentaje adicionado de dicho elemento parece manifestar un efecto menos acusado en el acero AISI 316 debido al menor ataque originado en este material.

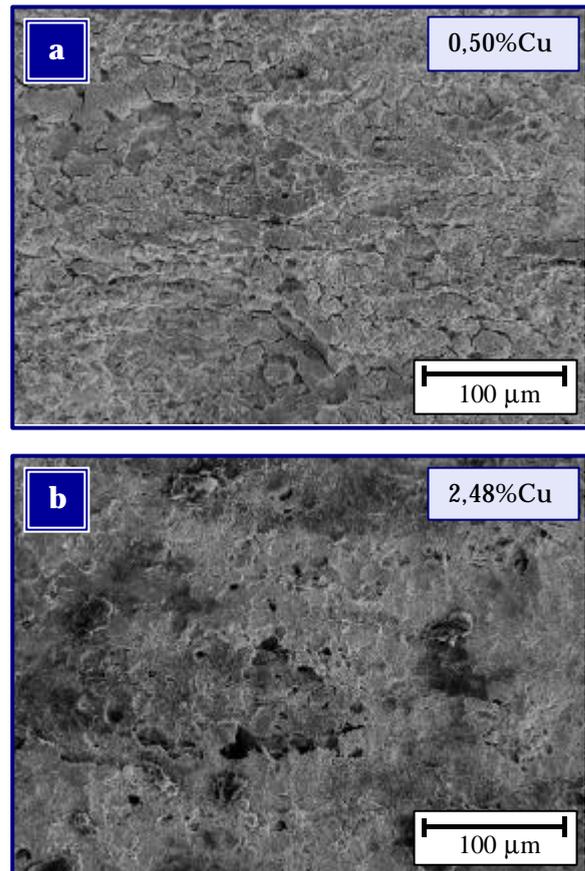


Figura 88. Morfología del ataque por corrosión del acero inoxidable AISI 316 con contenido en Cu en H_2SO_4 al 30% a 50°C: a) 0,50% Cu (colada 302), b) 2,48% Cu (colada 306).

Por otro lado, al igual que en el acero inoxidable AISI 304, la formación de depósitos de cobre metálico sobre la superficie del material corroído también pudo observarse en el AISI 316 aleado con porcentajes de cobre, como revela el mapa de rayos X correspondiente al acero con 2,48% Cu que se muestra en la Figura 89.

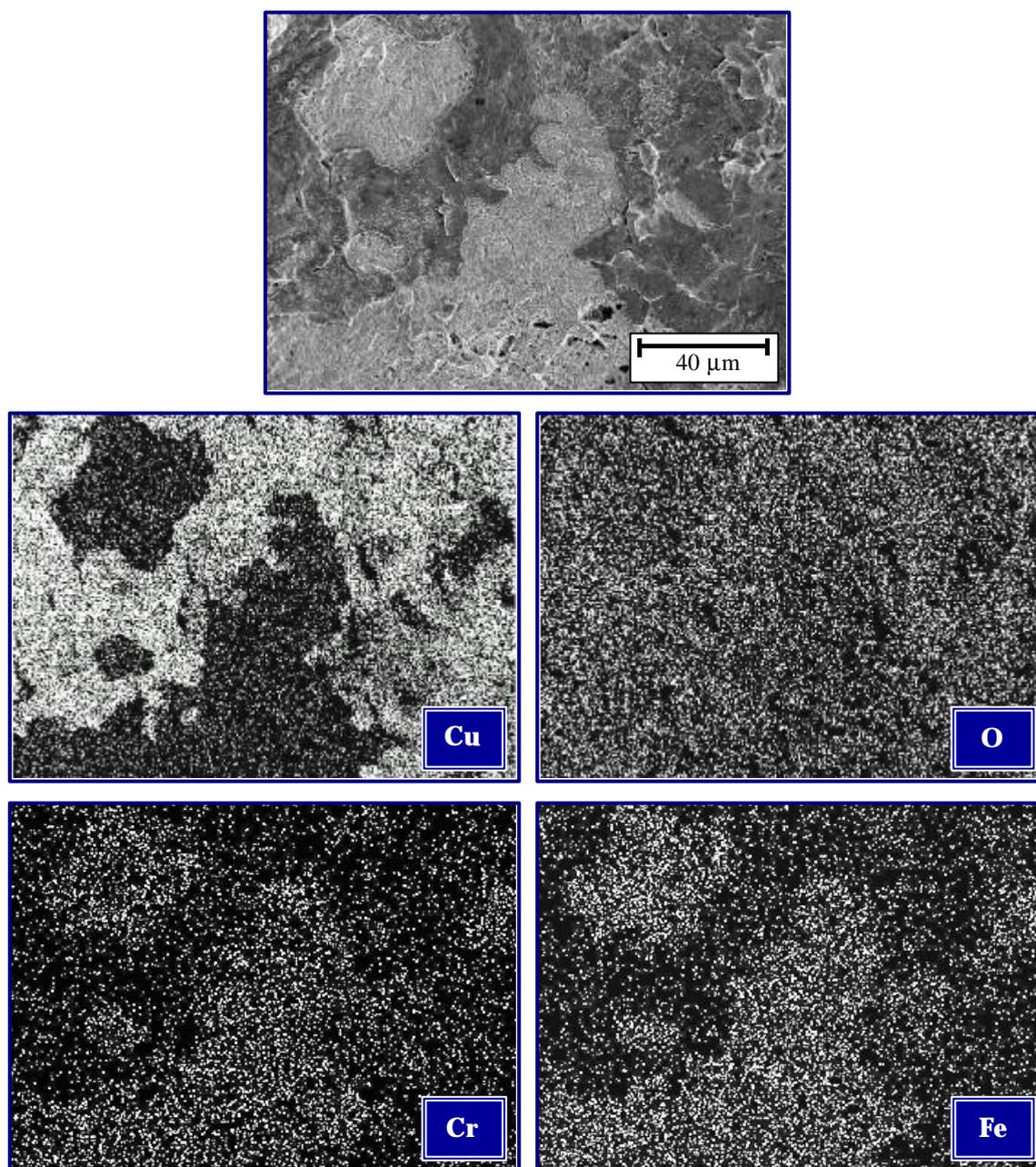


Figura 89. Mapa de rayos X del cobre, oxígeno, cromo y hierro del acero inoxidable AISI 316 con 2,48% Cu (colada 306) tras su inmersión en H_2SO_4 al 30% a 50°C.

Nuevamente, como se puede observar en la Figura 90, los análisis EDS efectuados corroboraron los resultados extraídos del mapa de rayos X realizado, detectando unas regiones enriquecidas en Cu (zona a), así como otras libres de la formación de dichos depósitos (zona b).

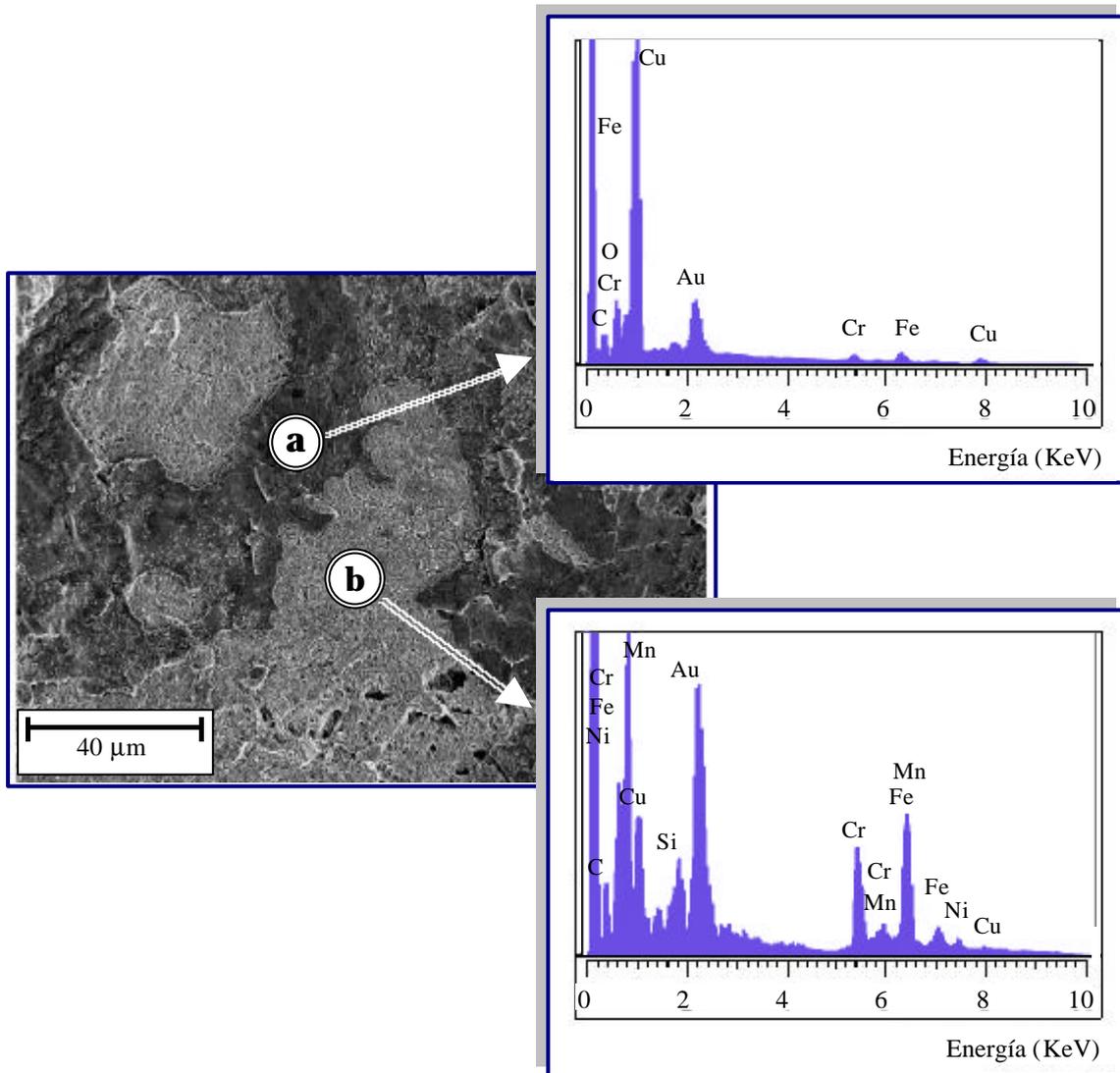


Figura 90. Análisis EDS de las regiones (a) y (b) señaladas en la micrografía correspondiente al acero inoxidable AISI 316 con alto contenido en Cu tras su inmersión en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$: a) Región rica en Cu, b) Región desprovista de depósitos de Cu.

A juzgar por la morfología y distribución superficial del cobre depositado, la supresión de la disolución anódica del material por los depósitos metálicos formados se considera igualmente efectiva para el acero inoxidable AISI 304 que para el AISI 316. No obstante, aunque el cobre se distribuye de un modo similar sobre la superficie corroída de los dos aceros estudiados, el grado de ataque producido por la acción del ácido sulfúrico es sustancialmente menor en el acero AISI 316.

En cuanto a la influencia que ejerce el estaño en el comportamiento frente a la corrosión en ácido sulfúrico, el estudio de caracterización microestructural llevado a cabo confirmó los resultados cinéticos obtenidos.

Así, en la Figura 91 se observa que el ataque producido en el acero AISI 304 es menos severo cuanto más elevado es el porcentaje de Sn adicionado, mientras que el deterioro por corrosión producido en el acero AISI 316, además de ser sustancialmente menor que el originado en el AISI 304, parece ser independiente del contenido en Sn en los porcentajes estudiados (0,04-0,19%). De hecho, según se dedujo en el estudio cinético, las adiciones de Sn como elemento aleante mejoraban la resistencia a la corrosión del acero AISI 304 inmerso en la solución sulfúrica pero no influían significativamente en el comportamiento del AISI 316.

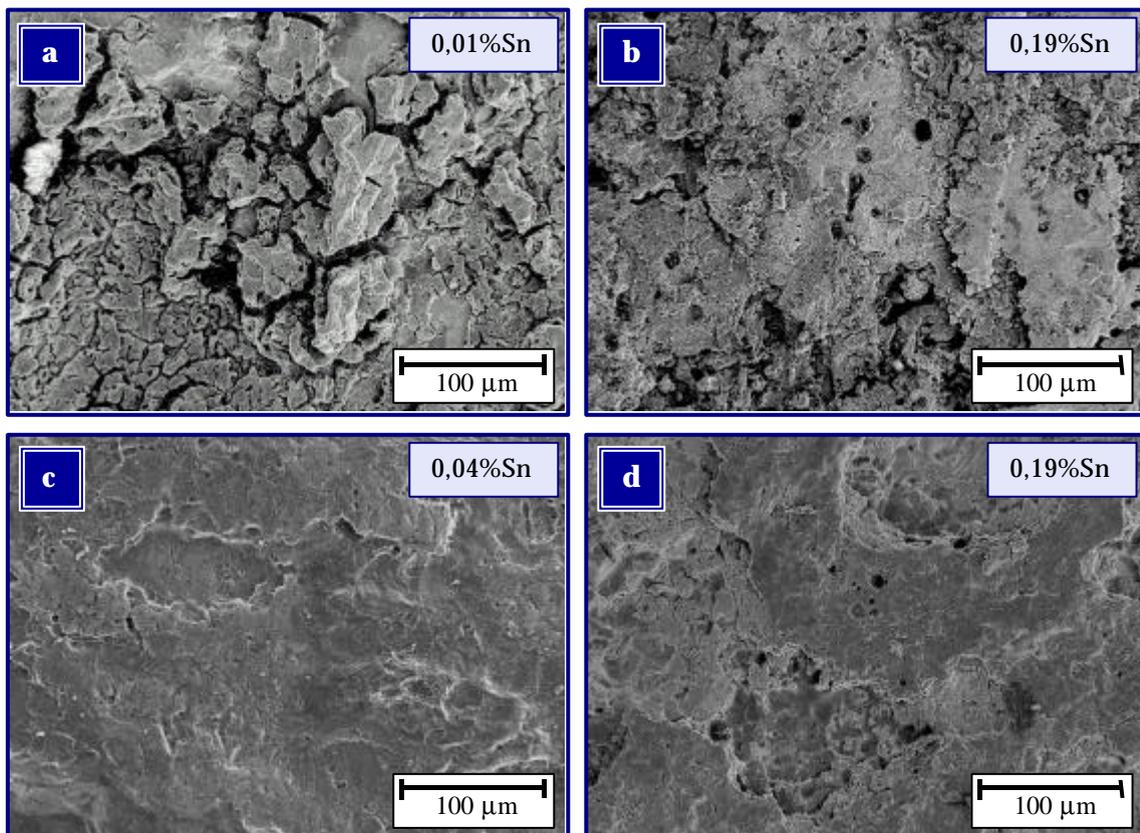


Figura 91. Morfología del ataque por corrosión de los materiales con contenido en Sn en H_2SO_4 al 30% a 50°C. Acero inoxidable AISI 304: a) 0,01% Sn (colada 297), b) 0,19% Sn (colada 301). Acero inoxidable AISI 316: c) 0,04% Sn (colada 307), d) 0,19% Sn (colada 310).

En este caso, la detección de Sn en los aceros inoxidable aleados con dicho elemento resultó más complicada que en el caso del Cu por presentarse en porcentajes demasiado bajos (inferiores al 0,2%), por lo que los mapas de rayos X y análisis EDS realizados no ofrecieron resultados importantes a destacar en este estudio.

b) Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Para justificar el comportamiento frente a la corrosión mostrado por los aceros inoxidable austeníticos objeto de esta investigación cuando son sometidos al ácido sulfúrico se realizó un estudio de caracterización mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), analizando la naturaleza y composición de las capas de pasivación e identificando los productos formados y demás modificaciones producidas en la superficie más externa del acero (inferior a 10 Å) por la acción agresiva del medio.

Se analizó la superficie de los materiales antes de realizar el ensayo de corrosión (decapados y pasivados) y tras su inmersión en la solución sulfúrica. De todos los elementos presentes en la matriz de los aceros inoxidable analizados los espectros XPS únicamente ponen de manifiesto la presencia de Fe, Cr, Ni, Cu, Si, C y O, junto con Mo en el caso de los aceros AISI 316 por su contenido en este elemento superior al 2,08%. El resto de elementos constituyentes de la composición de los aceros estudiados no resultaron detectados por diferentes causas. En particular, Sn y N no pueden ser analizados debido al solapamiento de su señal con transiciones Auger de Ni y Cu. Por su parte, P, S y Mn no son detectables debido a su baja concentración superficial, fuera de los límites de detección de la técnica. No obstante, en las muestras sometidas a ensayo se detectó la presencia de S, derivada de la inmersión en el medio sulfúrico y asociada a especies sulfato.

La influencia del cobre fue estudiada analizando los materiales con menor y mayor contenido en dicho elemento, esto es, los aceros AISI 304 con 0,50% Cu (colada 290) y 3,10% Cu (colada 293) y los aceros AISI 316 con 0,50% Cu (colada 302) y 2,48% Cu (colada 306). La composición química en superficie de cada una de estas coladas, calculada a partir de los resultados obtenidos por XPS y expresada en porcentaje atómico, obviando el carbono y el oxígeno, queda recogida en la Tabla 20. Obsérvese la elevada concentración de Cu en la superficie de los aceros analizados tras su inmersión en ácido sulfúrico al 30% a 50°C.

Tabla 20. Composición química en superficie expresada en porcentaje atómico, obviando C y O, de los aceros inoxidables con bajo y alto contenido en Cu antes y después del ensayo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 50°C.

		Colada	Fe	Cr	Ni	Cu	Si	Mo	S
AISI 304	290	Pasivada	21,25	66,44	1,14	0,56	10,61	0	0
		Ensayada	3,75	5,62	0,41	23,64	53,89	0	12,69
	293	Pasivada	25,49	56,64	1,33	1,43	15,11	0	0
		Ensayada	4,35	2,15	0,29	13,73	48,97	0	30,51
AISI 316	302	Pasivada	19,22	62,01	1,71	0,41	11,85	4,80	0
		Ensayada	21,42	3,61	6,78	15,61	15,77	16,61	20,20
	306	Pasivada	22,45	58,56	0,80	0,84	10,25	7,10	0
		Ensayada	12,54	2,90	3,00	28,80	9,81	19,54	23,41

A efectos de comparar los resultados de composición en superficie obtenidos con la composición en la masa de los materiales analizados se ha recalculado su composición másica, que se encontraba expresada en porcentaje en masa, expresándola en porcentaje atómico considerando sólo los elementos detectados en superficie por XPS (Tabla 21).

Tabla 21. Composición química másica expresada en porcentaje atómico de los aceros inoxidable con bajo y alto contenido en Cu.

	Colada	Fe	Cr	Ni	Cu	Si	Mo
AISI 304	290	71,45	19,56	7,74	0,44	0,82	0
	293	69,63	19,12	7,67	2,75	0,84	0
AISI 316	302	68,75	18,79	9,98	0,45	0,77	1,27
	306	67,45	18,59	9,76	2,22	0,75	1,23

De las tablas mostradas se puede deducir que la superficie de los aceros se halla inicialmente empobrecida en Fe y Ni y enriquecida en Cr, Si y Mo respecto a los contenidos atómicos en la masa, lo que viene a confirmar el enriquecimiento en estos elementos de la capa de pasivación que protege la matriz metálica del acero. En cuanto al Cu, se observa que a valores másicos bajos la concentración superficial es igual o superior a la de la masa, mientras que a mayor concentración en masa la presencia de cobre en superficie disminuye en relación al contenido másico.

Las Figuras 92 y 93 muestran los espectros XPS del cobre en los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 pasivados y ensayados. Se puede observar que la señal correspondiente al cobre en los materiales pasivados es débil, puesto que su concentración en superficie es muy baja. Por el contrario, la señal registrada en los aceros después de ser sometidos al ensayo de corrosión es apreciablemente más intensa debido a la elevada concentración atómica superficial, siendo detectados los picos correspondientes a las especies Cu^0 y Cu^{2+} en todas las coladas excepto en la 302, que sólo muestra Cu^0 . Según se muestra en la Tabla 22, el cobre se presenta mayoritariamente en forma de Cu^0 tras los ensayos de inmersión, sobre todo en los aceros inoxidable de bajo contenido en dicho elemento.

Así, a partir de los resultados obtenidos se puede llegar a la conclusión de que el aumento de la concentración superficial de Cu tras la inmersión de los aceros en el medio sulfúrico se origina por su posterior deposición en forma de Cu metálico sobre la superficie del material, teniendo en cuenta el fuerte carácter oxidante del catión Cu^{2+} . En cuanto a la detección de la especie Cu^{2+} , la oxidación de parte de los depósitos de cobre justificaría su presencia en superficie, pudiéndose asociar a la formación de algún compuesto originado por oxidación, por ejemplo, durante el proceso de secado de las muestras en el desarrollo experimental de los ensayos.

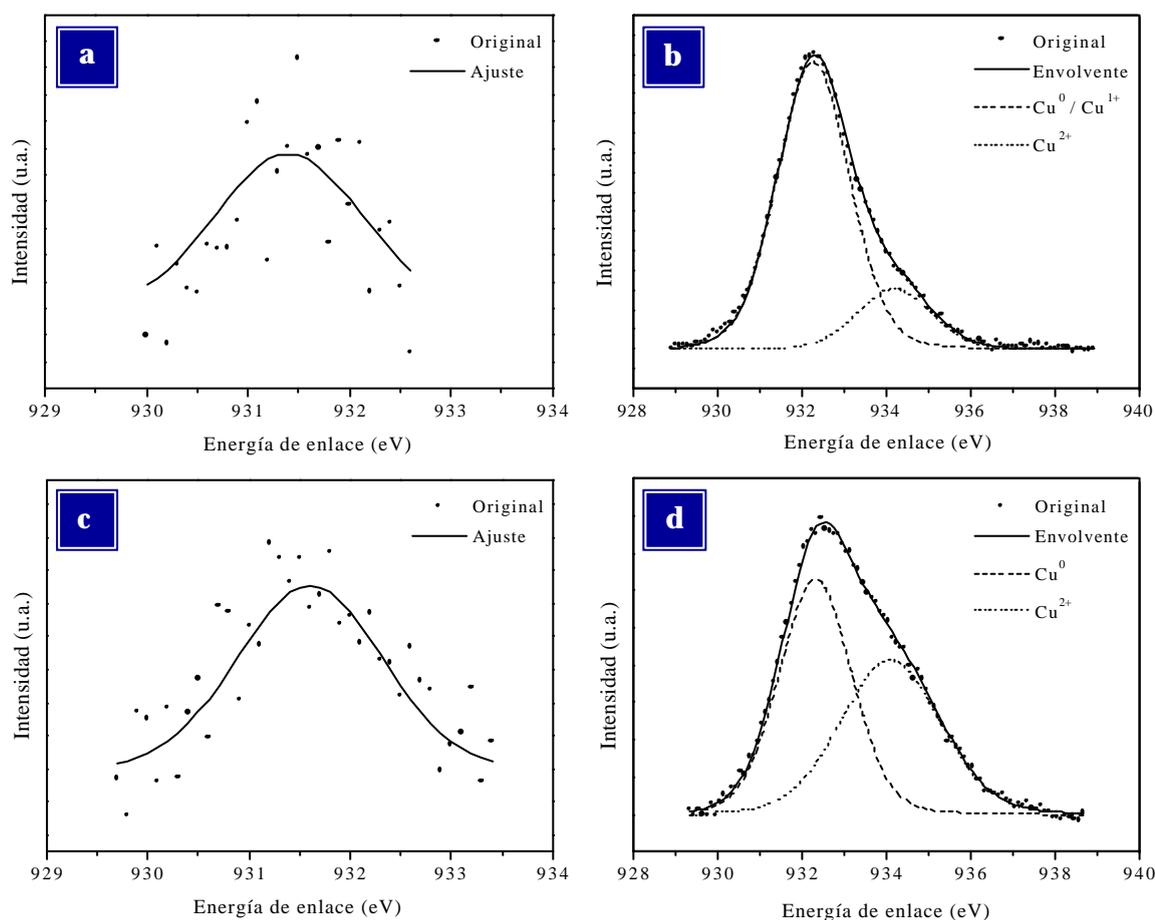


Figura 92. Espectro XPS del Cu en el acero inoxidable AISI 304 antes y después del ensayo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 50°C : a) Colada 290 antes del ensayo, b) Colada 290 después del ensayo, c) Colada 293 antes del ensayo, d) Colada 293 después del ensayo.

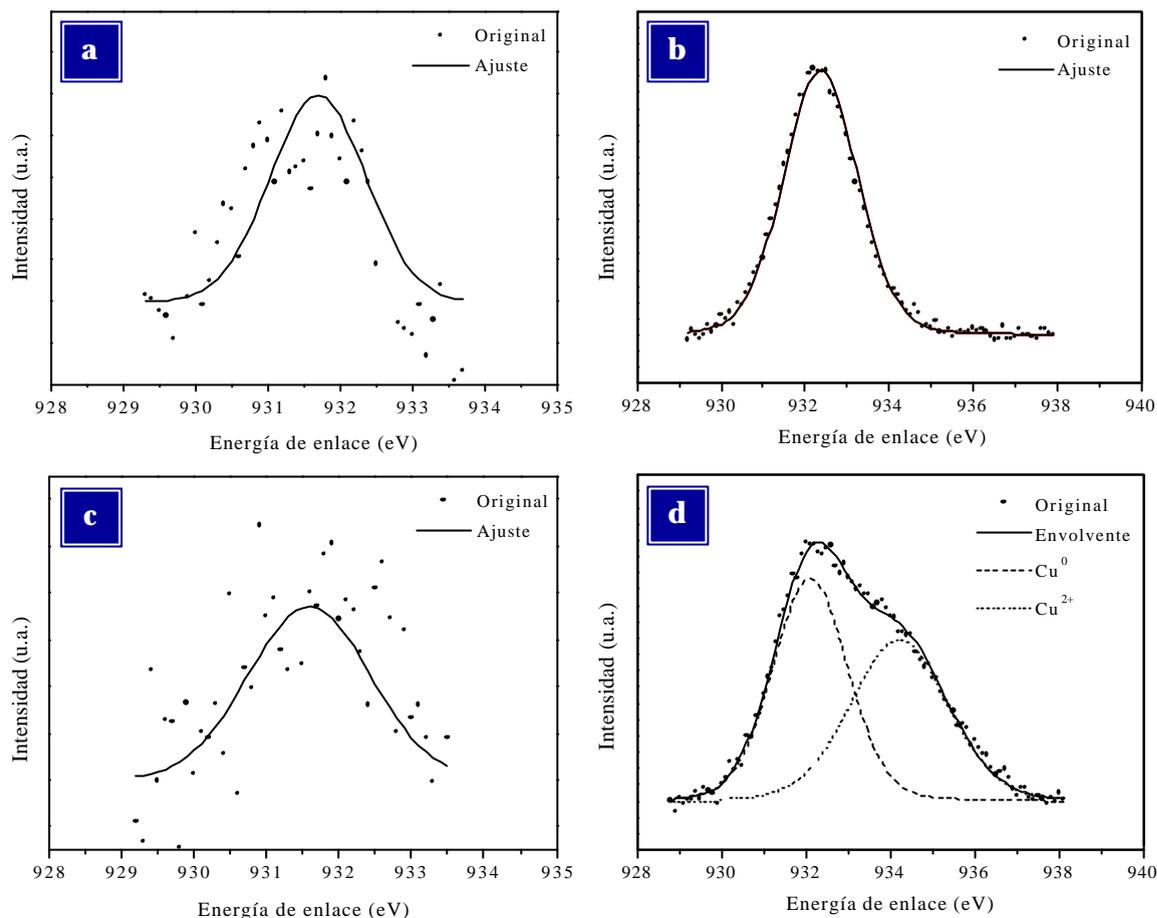


Figura 93. Espectro XPS del Cu en el acero inoxidable AISI 316 antes y después del ensayo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$: a) Colada 302 antes del ensayo, b) Colada 302 después del ensayo, c) Colada 306 antes del ensayo, d) Colada 306 después del ensayo.

Tabla 22. Resultados del ajuste del cobre en los aceros inoxidable con bajo y alto contenido en Cu tras el ensayo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$.

	Colada	Especies	Concentración (%at.)	Área (u.a.)	Posición (eV)	Altura (u.a.)	Anchura (eV)
AISI 304	290	Cu ⁰	82,4	8001,1	932,2	3661,5	2,0
		Cu ²⁺	17,6	1708,3	934,2	769,8	2,0
	293	Cu ⁰	54,5	3451,9	932,3	1573,5	2,0
		Cu ²⁺	47,5	3125,7	934,0	1035,1	2,8
AISI 316	302	Cu ⁰	100	3668,7	932,3	1639,2	2,1
	306	Cu ⁰	51,6	3092,5	932,1	1366,8	2,1
		Cu ²⁺	48,4	2899,7	934,2	988,7	2,7

Por otro lado, los porcentajes de Cr y Fe en la superficie del acero inoxidable disminuyen tras su inmersión en ácido sulfúrico a consecuencia de la degradación de la capa pasiva por la acción del medio corrosivo y de la consecuente formación de una capa de productos de corrosión. El cromo se presenta como especie Cr^{3+} , correspondiente a óxido de cromo (Cr_2O_3), en todos los materiales analizados antes y después de los ensayos de corrosión. En cuanto al hierro, en las Figuras 94 y 95 se observan los espectros XPS correspondientes a este elemento en los aceros AISI 304 y AISI 316 pasivados y ensayados, mostrándose en la Tabla 23 los resultados del ajuste realizado en las muestras sometidas a ensayo.

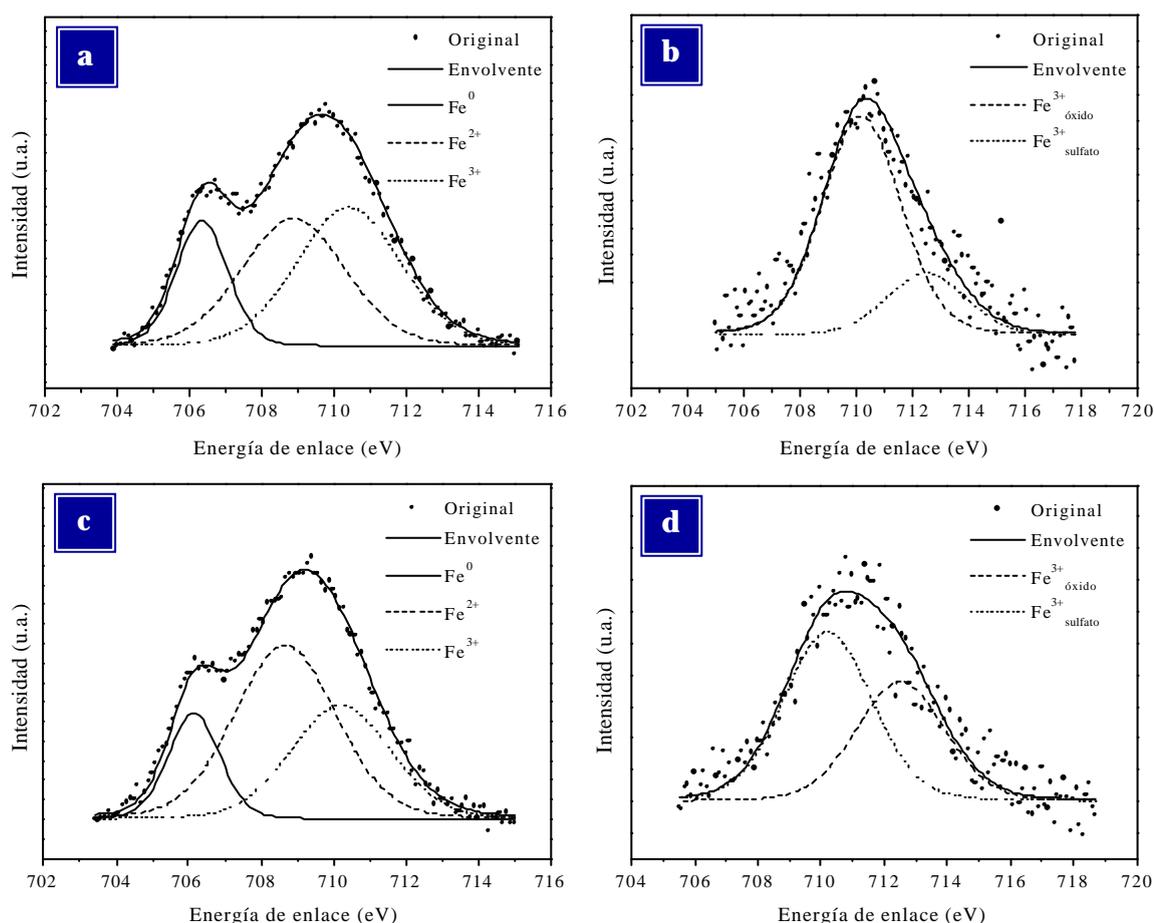


Figura 94. Espectro XPS del Fe en el acero inoxidable AISI 304 antes y después del ensayo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 50°C : a) Colada 290 antes del ensayo, b) Colada 290 después del ensayo, c) Colada 293 antes del ensayo, d) Colada 293 después del ensayo.

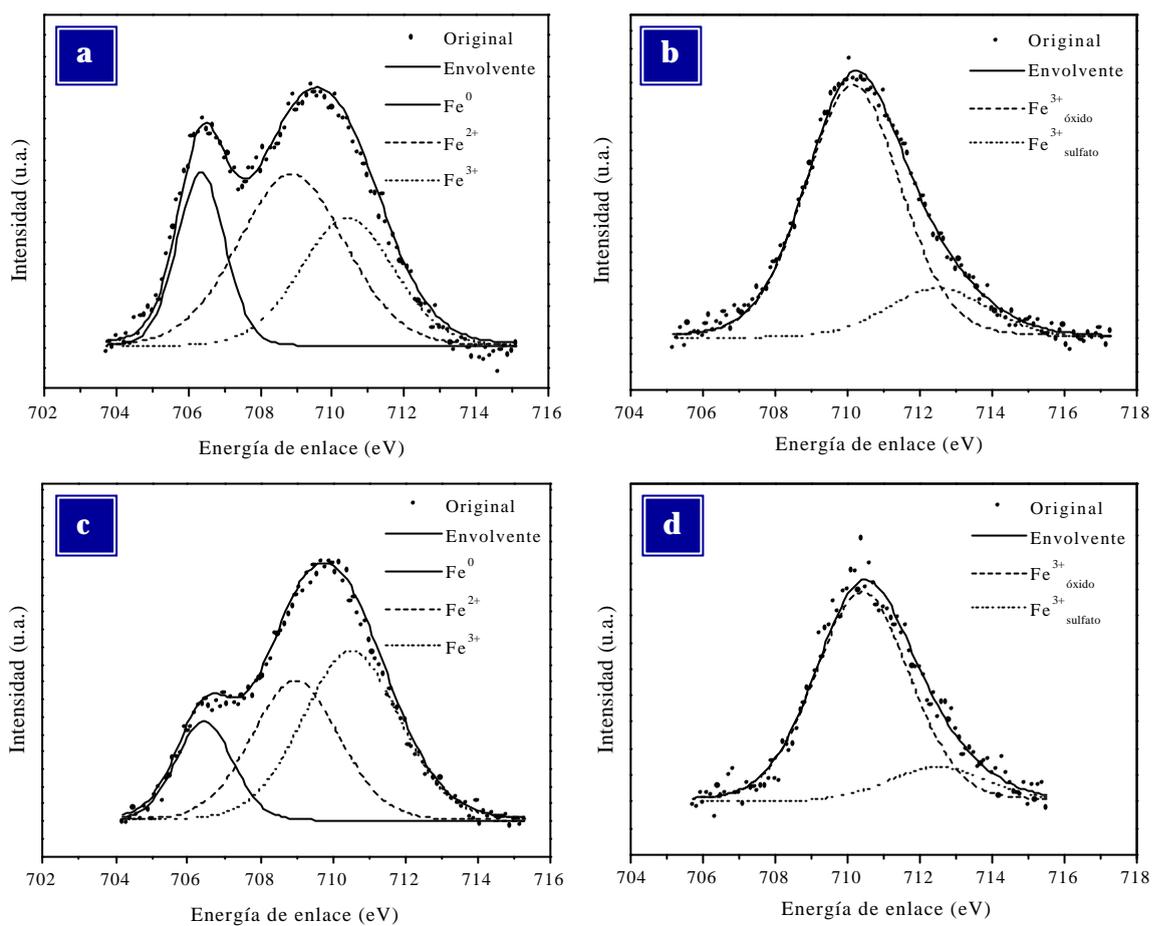


Figura 95. Espectro XPS del Fe en el acero inoxidable AISI 316 antes y después del ensayo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$: a) Colada 302 antes del ensayo, b) Colada 302 después del ensayo, c) Colada 306 antes del ensayo, d) Colada 306 después del ensayo.

Tabla 23. Resultados del ajuste del hierro en los aceros inoxidables con bajo y alto contenido en Cu tras el ensayo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $50^\circ C$.

	Colada	Especies	Concentración (% at.)	Área (u.a.)	Posición (eV)	Altura (u.a.)	Anchura (eV)
AISI 304	290	Fe ³⁺ óxido	77,9	1489,0	710,2	409,6	3,3
		Fe ³⁺ sulfato	22,1	421,4	712,5	115,9	3,3
	293	Fe ³⁺ óxido	58,6	973,8	710,2	268,1	3,3
		Fe ³⁺ sulfato	41,4	689,0	712,5	189,1	3,3
AISI 316	302	Fe ³⁺ óxido	82,7	5071,9	710,2	1484,7	3,1
		Fe ³⁺ sulfato	17,3	1058,5	712,5	291,8	3,3
	306	Fe ³⁺ óxido	85,3	2678,7	710,4	789,4	3,1
		Fe ³⁺ sulfato	14,7	463,2	712,5	131,0	3,3

En los aceros pasivados analizados se detectaron los dos picos asociados a las especies oxidadas Fe^{2+} y Fe^{3+} , que forman parte de la capa de pasivación, además de un tercer pico correspondiente a Fe^0 de la matriz metálica. Tras la inmersión en ácido sulfúrico el espectro del hierro se ajusta en todos los casos a dos picos correspondientes a Fe^{3+} , asociados a óxido y sulfato, pero no se detecta la presencia de Fe metálico.

En cuanto al molibdeno, tras los ensayos de inmersión se detectaron especies oxidadas Mo^{4+} y/o Mo^{6+} en el acero AISI 316, asociadas posiblemente a la formación de molibdatos en la superficie. La Tabla 24 muestra los resultados del ajuste para los materiales 302 y 306. Como se observa en la Figura 96, la especie Mo^0 sólo fue detectada en las muestras pasivadas.

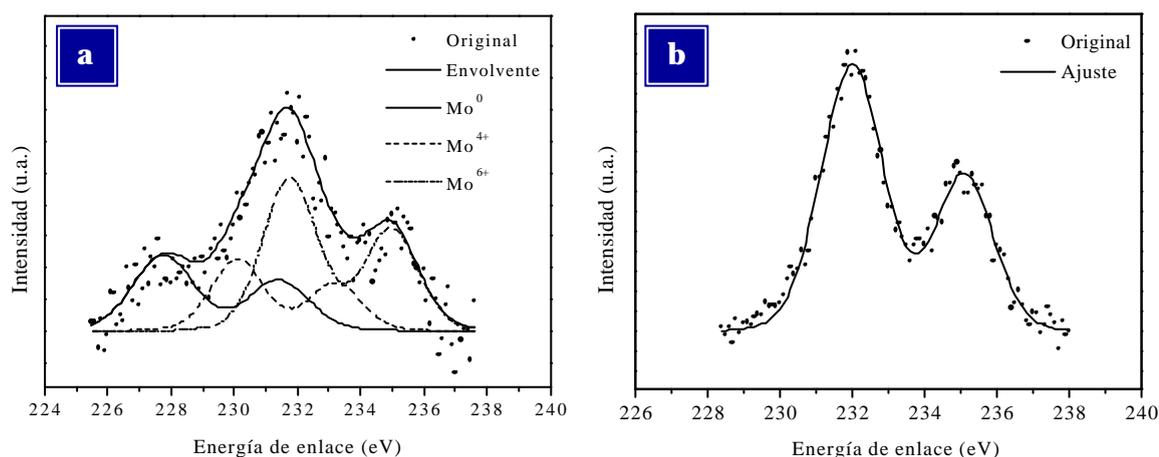


Figura 96. Espectro XPS del Mo en el acero inoxidable AISI 316 antes y después del ensayo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 50°C : a) Colada 306 antes del ensayo, b) Colada 306 después del ensayo.

Tabla 24. Resultados del ajuste del molibdeno en el acero inoxidable AISI 316 con bajo y alto contenido en Cu tras el ensayo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 50°C .

	Colada	Especies	Concentración (% at.)	Área (u.a.)	Posición (eV)	Altura (u.a.)	Anchura (eV)
AISI 316	302	Mo^{4+}	92,0	1002,2	232,1	301,2	2,0
		Mo^{6+}	8,0	86,8	233,7	26,5	2,0
	306	Mo^{4+}	100	1134,3	232,0	336,1	2,1

Por último, de los resultados obtenidos por XPS puede deducirse que la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del acero, en la que se detectan óxidos, sulfatos, molibdatos,.. posee mayor espesor que la capa de pasivación inicial puesto que impide la penetración de la radiación X y, con ello, la detección de especies contenidas en la matriz metálica e identificadas en las muestras pasivadas como Fe⁰, Ni⁰ o Mo⁰.

c) **Marcha Analítica del Carbonato**

Finalizados los ensayos de inmersión de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 en ácido sulfúrico al 30% a 50°C se realizó el análisis químico cualitativo del electrolito, de color verde azulado, por la técnica de marcha analítica del carbonato y se detectó la presencia de las especies Fe³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ y Cu²⁺. Además, en el caso del acero AISI 316 también se halló Mo⁴⁺ en la solución sulfúrica.

Según los resultados analíticos obtenidos, la tonalidad verde azulada que muestra la disolución tras los ensayos de inmersión puede atribuirse a su contenido en cationes Cr³⁺ y Ni²⁺. Así, la coloración del electrolito adquiere una mayor intensidad a medida que aumenta el grado de ataque producido en las muestras.

La especie Cr³⁺ procede fundamentalmente de la disolución de la capa de óxido de cromo protectora por la acción del medio sulfúrico, produciéndose la reacción:



Atacada la capa pasiva, el acero desnudo entra en contacto con el medio agresivo y se inicia el ataque severo del material. Como consecuencia del proceso

de corrosión, los elementos Fe, Cr, Ni, Cu y Mo contenidos en la matriz metálica del acero pasan al electrolito como especies Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Mo^{4+} . En el caso del Cu se genera la especie Cu^{2+} , junto con SO_4^{2-} y H_2 , según la reacción:



Entonces, el elevado potencial de reducción del catión Cu^{2+} a Cu^0 justifica su carácter fuertemente oxidante y su deposición sobre la superficie del acero corroído en forma de depósitos de Cu metálico según la reacción de reducción:



En consecuencia, la detección de Cu^0 en la superficie del acero y de Cu^{2+} en la solución sulfúrica podría deberse a la intervención de alguna reacción de tipo oxidación-reducción, teniendo en cuenta que la naturaleza del medio corrosivo puede alterar la solubilidad de las distintas especies superficiales o incluso el estado de oxidación [158].

d) Conclusiones del estudio de caracterización microestructural y analítica

En general, el notable deterioro superficial detectado por SEM en los aceros AISI 304 y AISI 316 sometidos a la acción del ácido sulfúrico al 30% a 50°C ha demostrado la correspondencia existente entre las elevadas velocidades de corrosión, estimadas a partir del estudio cinético, y la severidad del ataque producido por procesos de corrosión generalizada en el medio agresivo.

Con relación a este aspecto, los espectros XPS obtenidos también han puesto de manifiesto la gran magnitud del ataque por corrosión producido en estos materiales, detectando la formación de una capa de productos de corrosión

sobre la superficie del acero, constituida fundamentalmente por óxidos, sulfatos, molibdatos,...., de mayor espesor que la capa de pasivación inicial.

Por otro lado, los mapas de rayos X, análisis EDS y espectros XPS han revelado, como dato más significativo, la presencia de extensos depósitos de Cu en la superficie de los materiales aleados con este elemento, formados a partir de los cationes Cu^{2+} contenidos en la disolución, según ha demostrado el análisis químico efectuado en el electrolito. Así, los resultados obtenidos en este estudio confirman los argumentos señalados por aquellos autores que atribuyen la mejora de la resistencia a la corrosión de estos materiales a un mecanismo basado en la deposición de Cu metálico sobre la superficie corroída del acero [157,158,176-178].

Por el contrario, el estudio de caracterización realizado no ha mostrado resultados especialmente relevantes en referencia al estaño, al tratarse de un elemento que no ha podido ser detectado por SEM, debido a su baja concentración en el acero, ni ha podido ser analizado por la técnica de XPS, debido al solapamiento de su señal con transiciones Auger de Ni y Cu.

4.1.4.3 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

4.1.4.3.1 POLARIZACIÓN ANÓDICA

a) Efecto de la adición de cobre

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

Las Figuras 97 y 98 muestran las curvas de polarización que presentan los aceros AISI 304 y AISI 316 con el menor y mayor porcentaje de Cu en función del tiempo de ensayo. Los resultados obtenidos del análisis de las curvas de polarización trazadas se presentan en la Tabla 25.

En el caso del acero AISI 304 cabe destacar la marcada tendencia a la disolución anódica que presenta el material con bajo contenido en Cu tras sólo un día de inmersión en el medio sulfúrico, aumentando el valor de la densidad de corriente registrada al potencial de corrosión (i_{corr}) de $4,5 \times 10^{-9}$ a $2,3 \times 10^{-5}$ A/cm² y rebajando el potencial de corrosión (E_{corr}) desde 0,403 hasta -0,244 V como consecuencia de la rápida disolución de la capa pasiva del acero. Transcurrido el primer día de exposición en el medio se observa que el material no modifica significativamente su comportamiento, ya que el E_{corr} se mantiene prácticamente constante con el tiempo, aunque el valor de i_{corr} disminuye unos dos órdenes de magnitud tras los seis días de inmersión. Comparativamente, la adición de Cu en mayor porcentaje logra mejorar de forma sustancial el

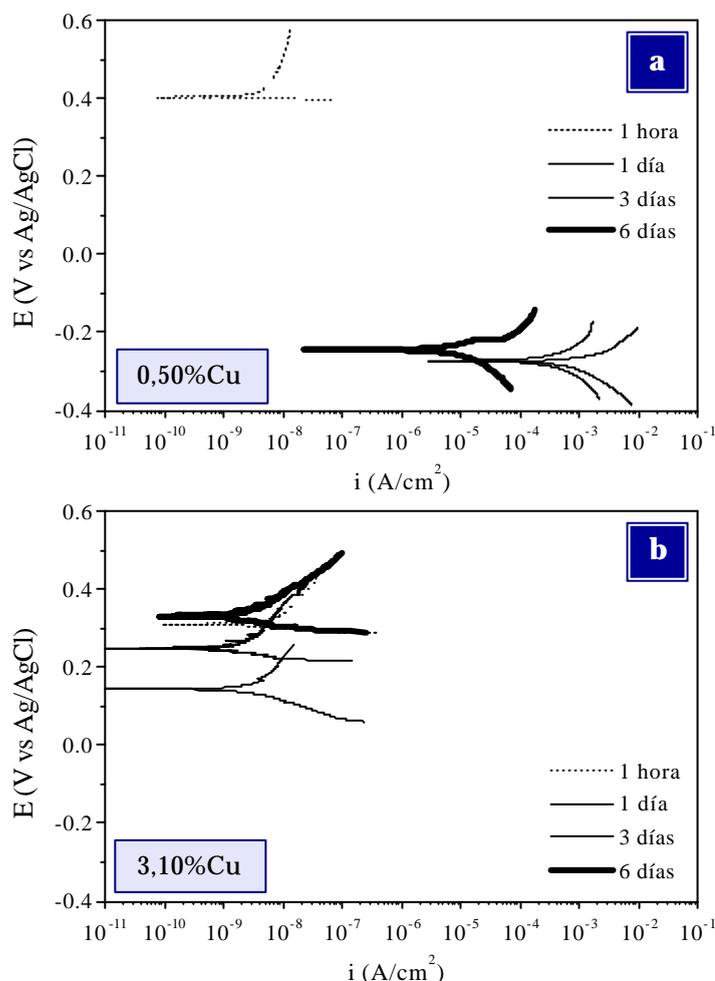


Figura 97. Curvas de polarización en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$ para el acero inoxidable AISI 304 con contenido en Cu: a) 0,50% Cu (colada 290), b) 3,10% Cu (colada 293).

comportamiento del acero AISI 304 frente a la acción del ácido sulfúrico, iniciando tras el primer día una clara tendencia a recuperar la resistencia a la corrosión que presentaba el material inicialmente, resistencia que incluso llega a mejorar ligeramente cuando han transcurrido seis días de ensayo, ya que E_{corr} se desplaza de 0,309 a 0,330 V y el valor de i_{corr} se reduce desde $6,8 \times 10^{-9}$ hasta $2,2 \times 10^{-9}$ A/cm².

Respecto al acero AISI 316, las curvas de polarización trazadas ponen de manifiesto la elevada resistencia a la corrosión que exhibe el material en contacto con el medio sulfúrico a 25°C para todos los tiempos de ensayo fijados. En este caso, y a diferencia de lo observado en el AISI 304, el porcentaje de Cu adicionado demuestra ser un factor poco relevante en el comportamiento a la corrosión, ya que, globalmente, las curvas de polarización son muy similares para la mínima y máxima adición de Cu estudiada. En particular, el comportamiento de ambos materiales a los seis días se modifica muy ligeramente con respecto al inicial, ya que el valor de E_{corr} aumenta unos 0,07 V y la i_{corr} se mantiene casi constante.

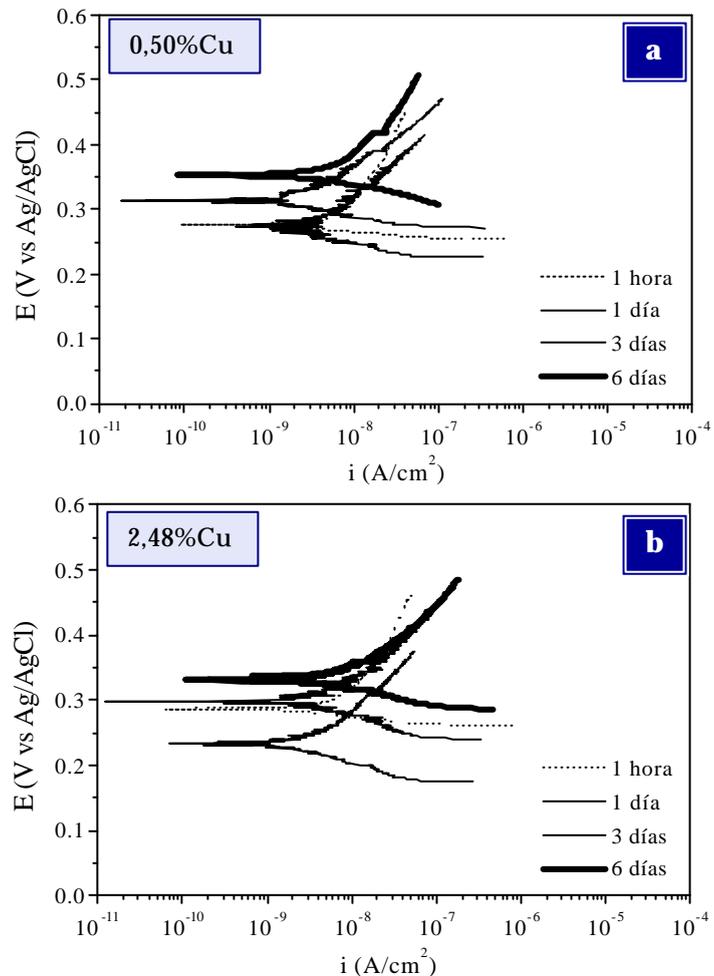


Figura 98. Curvas de polarización en H_2SO_4 al 30% a 25°C para el acero inoxidable AISI 316 con contenido en Cu: a) 0,50% Cu (colada 302), b) 2,48% Cu (colada 306).

En definitiva, los resultados electroquímicos obtenidos se encuentran en total concordancia con los datos extraídos de los ensayos gravimétricos realizados en la solución sulfúrica a 25°C, poniendo de manifiesto la tendencia a la repasivación del acero por efecto de la presencia de Cu en su composición.

Los resultados del análisis de las pendientes de Tafel obtenidas se muestran en la Tabla 25, donde se observa la variación que experimenta el potencial de corrosión (E_{corr}), la constante de Stern-Geary (B) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) de cada material en función del tiempo de inmersión.

Tabla 25. Resultados del análisis de las pendientes de Tafel para los aceros inoxidable con contenido en Cu en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

	Colada	Tiempo	E_{corr} (V)	B (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)
AISI 304	290	1 hora	0,403	0,002	$4,5 \times 10^{-9}$
		1 día	-0,276	0,025	$1,7 \times 10^{-3}$
		3 días	-0,273	0,036	$5,9 \times 10^{-4}$
		6 días	-0,244	0,037	$2,3 \times 10^{-5}$
	293	1 hora	0,309	0,005	$6,8 \times 10^{-9}$
		1 día	0,143	0,017	$3,8 \times 10^{-9}$
		3 días	0,247	0,009	$2,0 \times 10^{-9}$
		6 días	0,330	0,016	$2,2 \times 10^{-9}$
AISI 316	302	1 hora	0,276	0,006	$5,8 \times 10^{-9}$
		1 día	0,273	0,014	$3,5 \times 10^{-9}$
		3 días	0,313	0,009	$1,9 \times 10^{-9}$
		6 días	0,350	0,010	$5,7 \times 10^{-9}$
	306	1 hora	0,285	0,007	$6,3 \times 10^{-9}$
		1 día	0,233	0,013	$4,2 \times 10^{-9}$
		3 días	0,298	0,012	$6,6 \times 10^{-9}$
		6 días	0,352	0,010	$7,6 \times 10^{-9}$

b) Efecto de la adición de estaño

Las Figuras 99 y 100 muestran las curvas de polarización anódica correspondientes a los aceros inoxidables AISI 304 y 316 con el menor y el mayor porcentaje de Sn adicionado en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

Respecto al acero AISI 304, la Figura 99 revela que cuando la aleación contiene un bajo porcentaje de Sn en su composición presenta, ya desde el primer día de inmersión, un peor comportamiento en el medio sulfúrico, de forma que transcurridos seis días, el comportamiento electroquímico del material es claramente más activo que el inicial, rebajando su E_{corr} desde 0,350 V hasta 0,211 V y aumentando la i_{corr} desde $7,2 \times 10^{-9}$ hasta $1,1 \times 10^{-8}$ A/cm². Por el contrario,

la adición de un porcentaje más elevado de Sn aumenta la resistencia del acero inoxidable AISI 304 en este medio, ya que el tiempo de ensayo no parece afectar de forma relevante el comportamiento del material, detectando unas variaciones

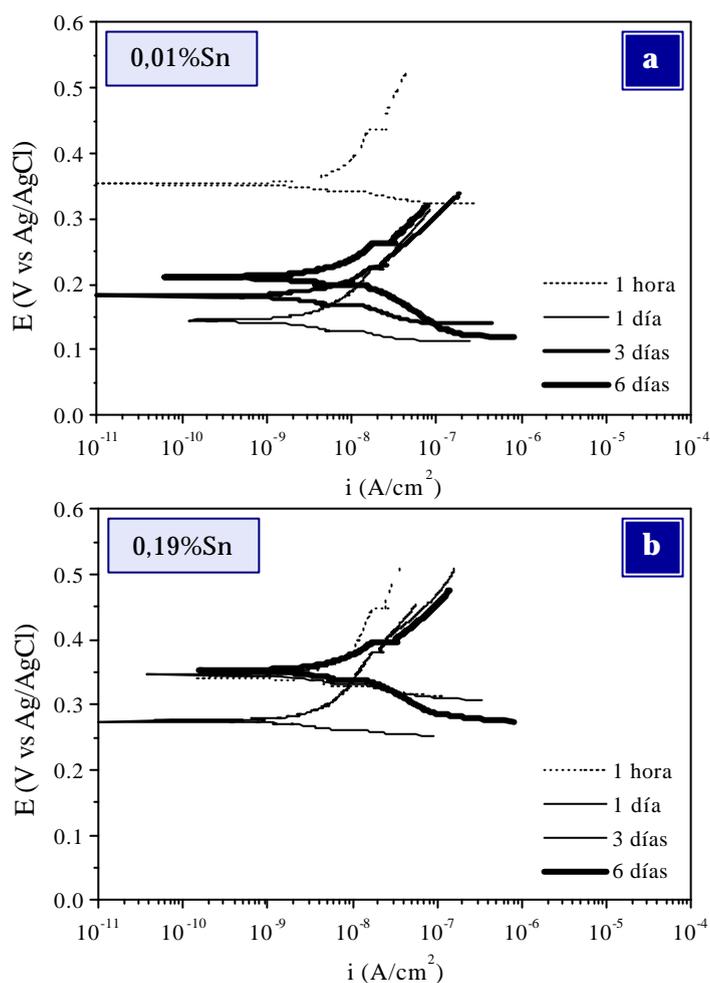


Figura 99. Curvas de polarización en H_2SO_4 al 30% a 25°C para el acero inoxidable AISI 304 con contenido en Sn: a) 0,01% Sn (colada 297), b) 0,19% Sn (colada 301).

mínimas en los valores de E_{CORR} e i_{CORR} registrados inicialmente y tras los seis días de ensayo.

En lo que respecta al acero inoxidable AISI 316, el porcentaje de Sn adicionado parece ejercer un efecto menos significativo que el observado en el AISI 304, a juzgar por la notable similitud que muestran las curvas de polarización anódica obtenidas en los materiales con bajo y alto contenido de Sn (Figura 100), que no experimentan unas variaciones destacables con el tiempo de ensayo y demuestran una elevada resistencia a la corrosión en H_2SO_4 al 30% a 25°C . Así, en ambos casos se puede observar que durante los primeros días de inmersión el acero muestra un comportamiento más activo, produciéndose una importante disminución en el potencial de corrosión,

aunque su valor a los seis días disminuye muy ligeramente con respecto al inicial (unos 0,025-0,050 V). En cuanto a los valores de densidad de corriente, no se

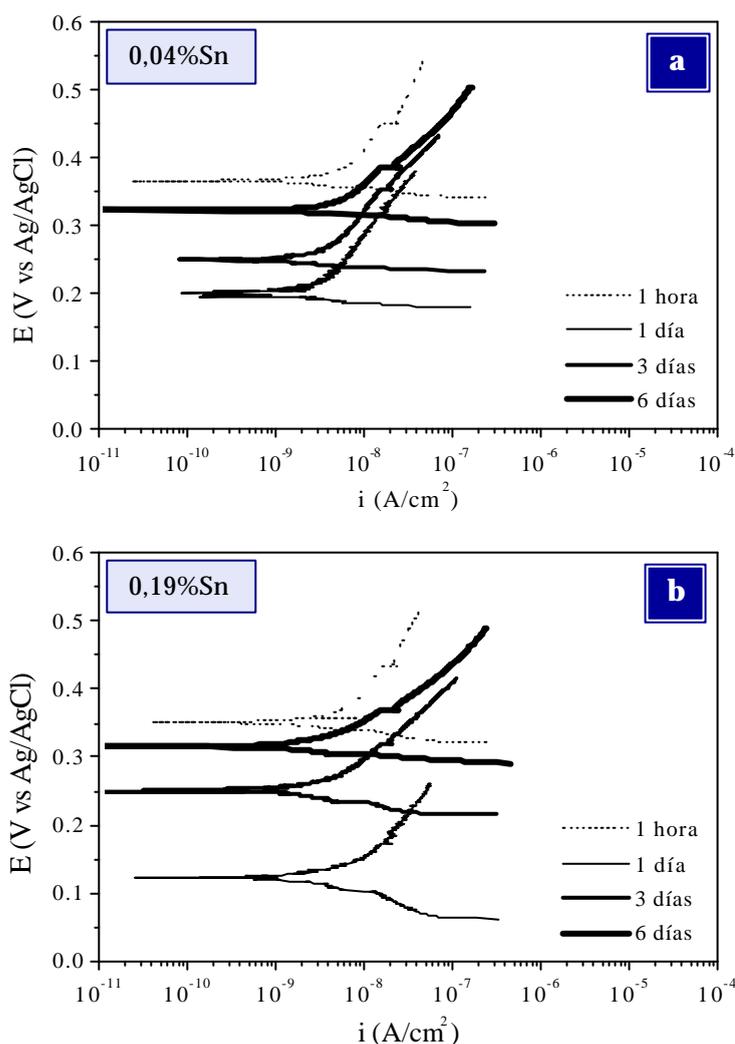


Figura 100. Curvas de polarización en H_2SO_4 al 30% a 25°C para el acero inoxidable AISI 316 con contenido en Sn: a) 0,04% Sn (colada 307), b) 0,19% Sn (colada 310).

observan modificaciones demasiado significativas con el aumento del contenido de Sn y del tiempo de ensayo en el medio sulfúrico.

Los resultados del análisis de las pendientes de Tafel se muestran en la Tabla 26, donde se observa la variación del potencial de corrosión (E_{corr}), la constante de Stern-Geary (B) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función del tiempo de inmersión.

Tabla 26. Resultados del análisis de las pendientes de Tafel para los aceros inoxidable con contenido en Sn en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

	Material	Tiempo	E_{corr} (V)	B (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)
AISI 304	297	1 hora	0,350	0,011	$7,2 \times 10^{-9}$
		1 día	0,143	0,011	$3,5 \times 10^{-9}$
		3 días	0,181	0,013	$5,9 \times 10^{-9}$
		6 días	0,211	0,021	$1,1 \times 10^{-8}$
	301	1 hora	0,342	0,009	$6,4 \times 10^{-9}$
		1 día	0,274	0,007	$3,9 \times 10^{-9}$
		3 días	0,344	0,010	$4,7 \times 10^{-9}$
		6 días	0,350	0,019	$1,2 \times 10^{-8}$
AISI 316	307	1 hora	0,372	0,008	$6,7 \times 10^{-9}$
		1 día	0,205	0,006	$3,1 \times 10^{-9}$
		3 días	0,254	0,004	$4,0 \times 10^{-9}$
		6 días	0,327	0,005	$5,3 \times 10^{-9}$
	310	1 hora	0,359	0,010	$6,8 \times 10^{-9}$
		1 día	0,129	0,018	$7,7 \times 10^{-9}$
		3 días	0,262	0,020	$4,7 \times 10^{-9}$
		6 días	0,325	0,005	$3,7 \times 10^{-9}$

c) Efecto de la adición de cobre y estaño

Las Figuras 101 y 102 muestran las curvas de polarización anódica correspondientes a los aceros inoxidable AISI 304 y 316 con adiciones conjuntas de Cu y Sn en bajo y alto porcentaje en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

Según se puede observar en la Figura 101, el efecto derivado de la adición conjunta de cobre y estaño parece mostrar un efecto similar al ejercido por el Cu por separado. En general, el porcentaje de Cu y Sn adicionado demuestra ser un factor poco relevante en el comportamiento a la corrosión de este acero, ya que las curvas de polarización no presentan variaciones demasiado significativas para la mínima y máxima adición de Cu y Sn estudiada. En ambos casos se puede observar que, transcurridos los seis días de ensayo en el medio sulfúrico, el potencial de corrosión de la aleación se eleva ligeramente con respecto al inicial.

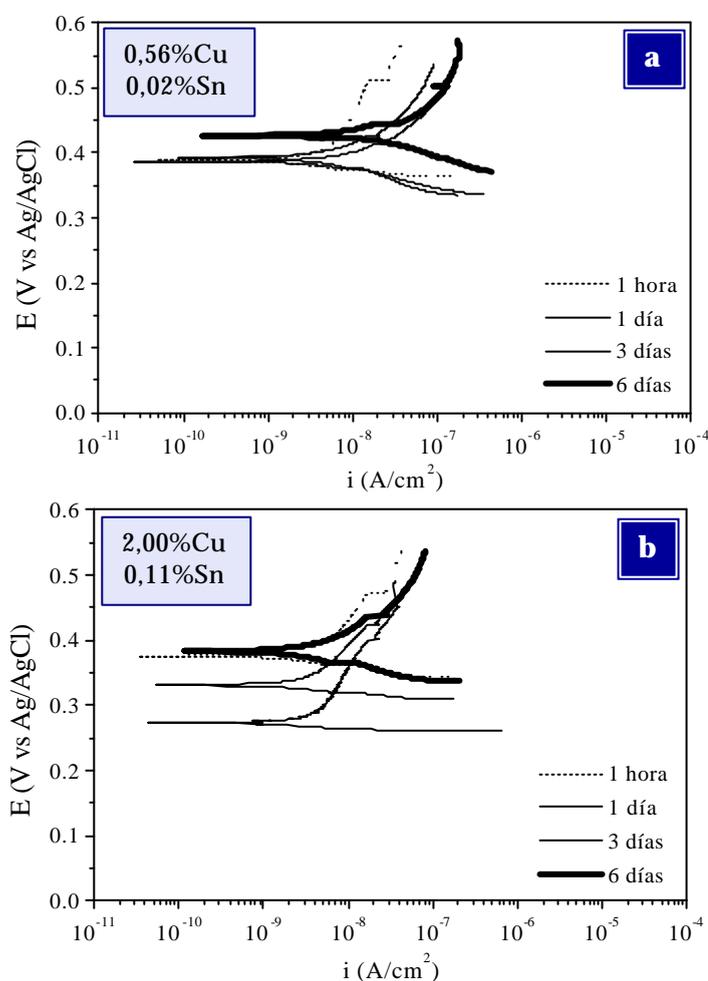


Figura 101. Curvas de polarización en H_2SO_4 al 30% a 25°C para el acero inoxidable AISI 304 con contenido en Cu y Sn: a) 0,56% Cu, 0,02% Sn (colada 294), b) 2,00% Cu, 0,11% Sn (colada 296).

En lo que respecta al comportamiento del acero inoxidable AISI 316, la adición conjunta de Cu y Sn como elementos de aleación ejerce un efecto igualmente positivo al observado en el acero AISI 304, ya que el potencial de corrosión no experimenta variaciones demasiado significativas con el aumento del tiempo de inmersión. Asimismo, la notable similitud que muestran todas las curvas de polarización anódica obtenidas en los materiales con bajo y alto contenido de Cu y Sn pone de manifiesto que no experimentan variaciones destacables con el tiempo de ensayo, demostrando una elevada resistencia a la corrosión en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$. Así, en ambos casos se puede observar que, transcurridos los seis días de ensayo en el medio sulfúrico, el potencial de corrosión de la aleación se eleva muy ligeramente con respecto al inicial, aunque la densidad de corriente de corrosión es superior en el caso del acero con bajo contenido en Cu y Sn.

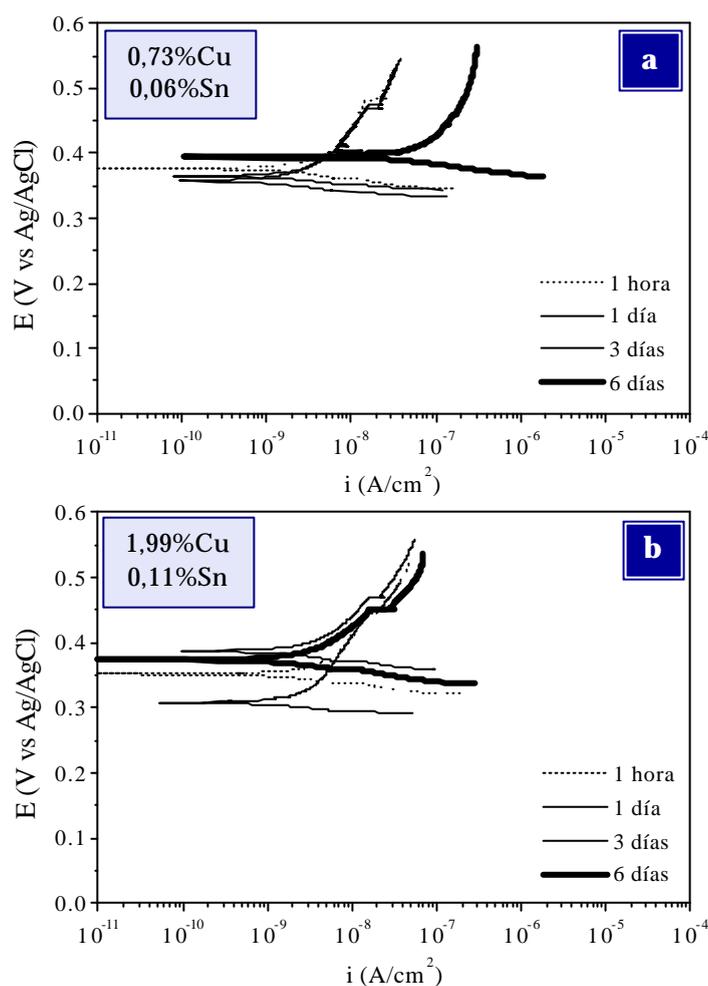


Figura 102. Curvas de polarización en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$ para el acero inoxidable AISI 316 con contenido en Cu y Sn: a) 0,73% Cu, 0,06% Sn (colada 311), b) 1,99% Cu, 0,11% Sn (colada 314).

Por último, los resultados del análisis de las pendientes de Tafel obtenidas se muestran en la Tabla 27, donde se observa la variación que

experimenta el potencial de corrosión (E_{corr}), la constante de Stern-Geary (B) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) de cada material en función del tiempo de inmersión en la solución de ensayo.

Tabla 27. Resultados del análisis de las pendientes de Tafel para los aceros inoxidable con contenido en Cu y Sn en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$.

	Colada	Tiempo	E_{corr} (V)	B (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)
AISI 304	294	1 hora	0,388	0,008	$5,2 \times 10^{-9}$
		1 día	0,392	0,014	$8,3 \times 10^{-9}$
		3 días	0,386	0,011	$9,4 \times 10^{-9}$
		6 días	0,425	0,010	$1,8 \times 10^{-8}$
	296	1 hora	0,376	0,010	$5,0 \times 10^{-9}$
		1 día	0,273	0,002	$4,2 \times 10^{-9}$
		3 días	0,33	0,006	$3,2 \times 10^{-9}$
		6 días	0,384	0,014	$6,0 \times 10^{-9}$
AISI 316	311	1 hora	0,375	0,011	$5,3 \times 10^{-9}$
		1 día	0,364	0,005	$4,0 \times 10^{-9}$
		3 días	0,356	0,006	$2,7 \times 10^{-9}$
		6 días	0,394	0,007	$5,7 \times 10^{-8}$
	314	1 hora	0,349	0,009	$4,5 \times 10^{-9}$
		1 día	0,308	0,002	$2,8 \times 10^{-9}$
		3 días	0,386	0,009	$3,9 \times 10^{-9}$
		6 días	0,374	0,008	$3,8 \times 10^{-9}$

4.1.4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

a) Efecto de la adición de cobre

La Figura 103 muestra los diagramas de Nyquist, que representan la variación de la impedancia con la frecuencia, para el acero inoxidable AISI 304 modificado en su composición por la adición de Cu en bajo y alto porcentaje cuando se encuentra en contacto con una solución de H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$ en reposo y aireada durante 1, 3, 6 y 14 días. Como se puede observar, los diagramas de impedancia obtenidos muestran en el primer cuadrante del plano complejo un semicírculo capacitivo achatado a altas y medias frecuencias, correspondiente a un proceso de transferencia de carga asociado con el efecto de la capacidad de la doble capa iónica que se forma en la intercara material/electrolito. El ligero aplanamiento que presentan los semicírculos trazados se ha atribuido en la bibliografía a factores como la geometría de la celda, la rugosidad de la superficie o la posición del electrodo de referencia [229].

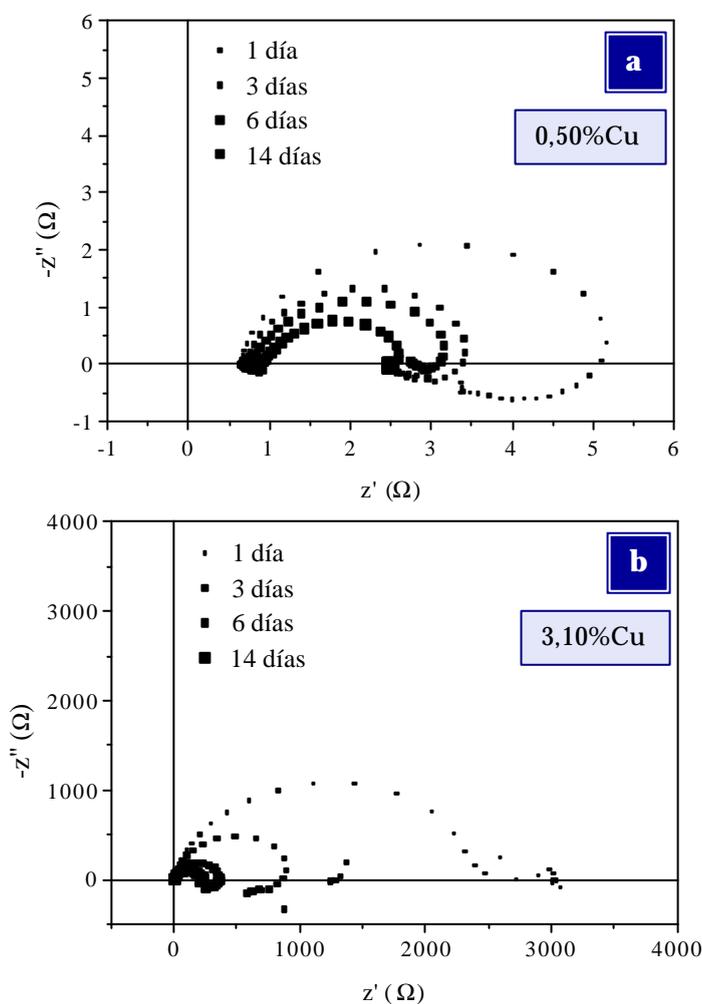


Figura 103. Diagramas de Nyquist del acero inoxidable AISI 304 con contenido en Cu en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$: a) 0,50% Cu (colada 290), b) 3,10% Cu (colada 293).

En cuanto al efecto del tiempo, se observa que el diámetro de la semicircunferencia capacitiva disminuye al aumentar el periodo de exposición en el medio. Asimismo, los diagramas obtenidos muestran en el cuarto cuadrante un pequeño semicírculo inductivo achatado a bajas frecuencias, relacionado habitualmente en la bibliografía con procesos de adsorción y desorción de especies intermedias de reacción sobre la superficie del metal [230,231].

La Figura 104 presenta los diagramas de Nyquist del acero AISI 316, modificado en su composición por la adición de Cu en bajo y alto porcentaje, en función del tiempo de inmersión en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$.

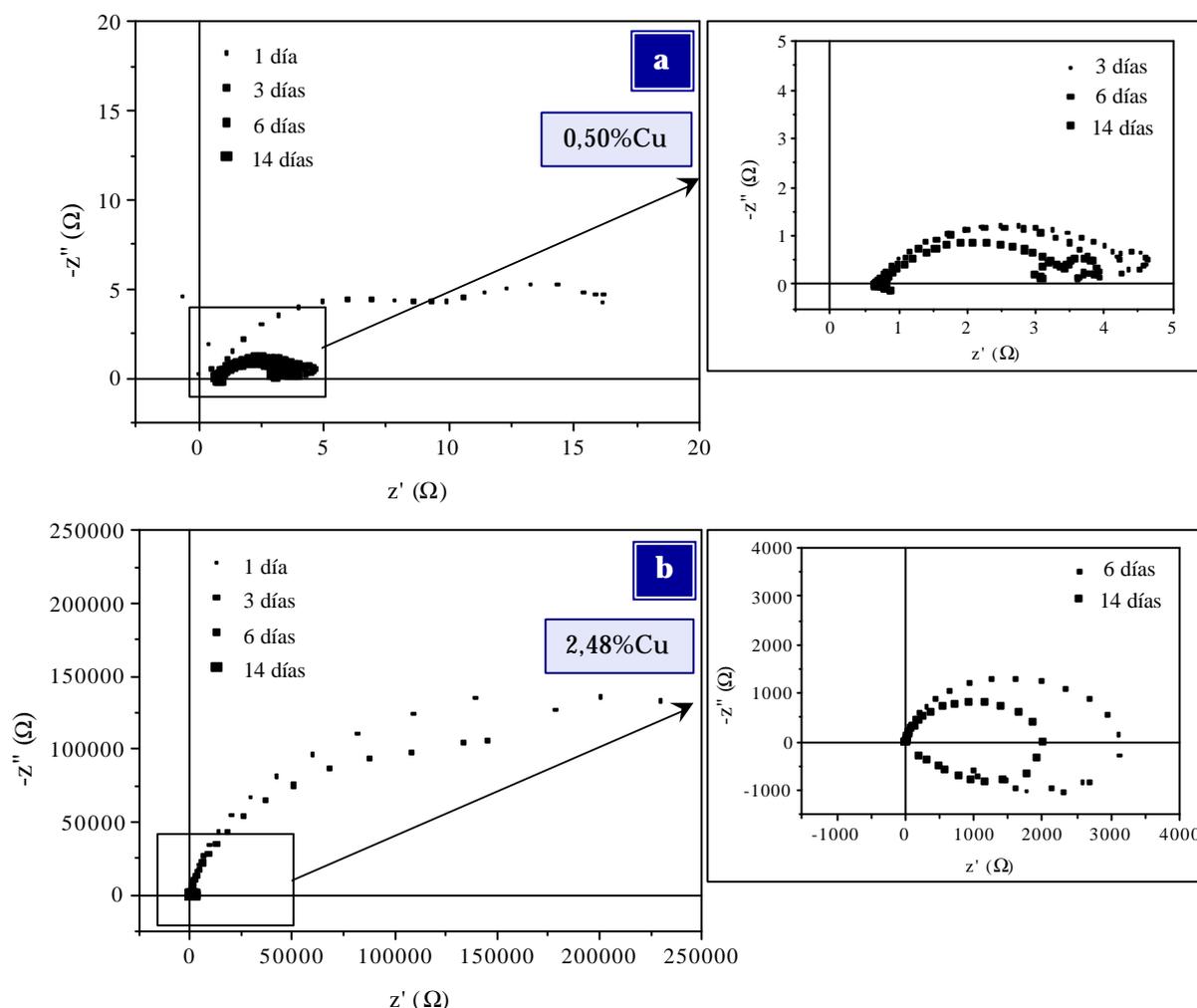


Figura 104. Diagramas de Nyquist del acero inoxidable AISI 316 con contenido en Cu en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$: a) 0,50% Cu (colada 302), b) 2,48% Cu (colada 306).

En general, los diagramas de impedancia obtenidos muestran que el acero AISI 316 manifiesta durante los primeros días de inmersión un comportamiento frente al medio sulfúrico que difiere del observado en el AISI 304, especialmente en caso de presentar un elevado porcentaje de Cu, observándose tramos ascendentes correspondientes en realidad a la primera parte de una semicircunferencia muy abierta, que no puede completarse por limitaciones del equipo de medida, y que revelan una buena resistencia a la corrosión del material en este medio al ser característicos del estado pasivo. La evolución del proceso de corrosión del acero a medida que aumenta el tiempo de exposición en la solución de ensayo provoca rápidamente un decrecimiento de los valores de la impedancia, mostrando de nuevo la formación de semicírculos achatados de alta y media frecuencia en el primer cuadrante del plano complejo, asociados a la transferencia de carga, que disminuyen de tamaño al aumentar el tiempo de inmersión. Comparando el diámetro de los semicírculos capacitivos obtenidos para los aceros AISI 304 y AISI 316 resulta evidente que la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) es menor en el AISI 304, y puesto que la intensidad de corrosión es inversamente proporcional a R_{tc} cuando el sistema se encuentra bajo control por activación, se puede llegar a la conclusión de que la velocidad de corrosión es superior en el AISI 304.

Las Tablas 28 y 29 muestran la evolución con el tiempo de exposición en el medio agresivo de los valores de resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) y de capacidad interfacial (C_{dc}) estimados a partir de los semicírculos capacitivos de altas y medias frecuencias del diagrama Nyquist de los aceros AISI 304 y 316 con adiciones de Cu, teniendo en cuenta que R_{tc} viene dado por el diámetro de la semicircunferencia y C_{dc} se puede determinar a partir de la siguiente expresión:

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

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

Tabla 28. Valores de R_{tc} para los aceros inoxidables con Cu en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

Tiempo (días)	R_{tc} (W·cm ²)			
	AISI 304		AISI 316	
	0,50% Cu	3,10% Cu	0,50% Cu	2,48% Cu
1	9	4,5×10 ³	23	6,9×10 ⁵
3	6	1,7×10 ³	8	5,2×10 ⁵
6	5	6,7×10 ²	6	5,9.×10 ³
14	3	3,9×10 ²	5	3,7×10 ³

Tabla 29. Valores de C_{dc} para los aceros inoxidables con Cu en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

Tiempo (días)	C_{dc} (mF/cm ²)			
	AISI 304		AISI 316	
	0,50% Cu	3,10% Cu	0,50% Cu	2,48% Cu
1	1,3×10 ⁴	1,9×10 ²	1,6×10 ⁴	3
3	4,7×10 ⁴	2,7×10 ²	4,9×10 ⁴	4
6	1,3×10 ⁵	1,3×10 ³	7,8×10 ⁴	3,6×10 ²
14	1,1×10 ⁵	3,8×10 ³	9,3×10 ⁴	5,7×10 ²

Como se puede observar, los valores de resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) para los aceros con bajo porcentaje de Cu son muy pequeños, puesto que los diagramas de impedancia de estos materiales muestran arcos de reducido diámetro, y no varían sustancialmente con el tiempo de inmersión, aunque presentan una ligera tendencia a la disminución. Por tanto, puesto que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la resistencia de transferencia de carga si el sistema se encuentra bajo control por activación, los resultados obtenidos revelan la baja resistencia que presentan los aceros AISI 304 y 316 con bajo contenido en Cu cuando se encuentran inmersos en este medio.

Comparativamente, el extraordinario aumento producido en los valores de R_{tc} al adicionar un alto porcentaje de Cu pone de manifiesto que las pérdidas de masa que experimentan estos aceros son menores cuanto mayor es la cantidad adicionada de este elemento. Respecto a los valores de R_{tc} calculados, los resultados obtenidos muestran su disminución con el tiempo de exposición en la solución sulfúrica, lo que puede ser interpretado como un aumento progresivo de la velocidad de corrosión a medida que se incrementa el tiempo de inmersión en el medio agresivo. Además, se observa que la adición de elevados porcentajes de Cu origina una importante disminución de los valores de capacidad interfacial (C_{dc}) estimados en ambos aceros (unos dos órdenes de magnitud), lo que permite concluir que los materiales con alto contenido en este elemento presentan un comportamiento menos activo que el mostrado por aquellos con menor porcentaje adicionado.

En lo que respecta a los materiales más activos (aceros con bajo contenido en Cu), los elevados valores de capacidad interfacial obtenidos podrían justificarse bajo el planteamiento de un electrodo poroso, en el que la superficie activa de la muestra puede ser entre 10^2 y 10^3 veces superior a la aparente, como se representa esquemáticamente en la Figura 105. Es probable que los depósitos de Cu metálico formados sobre la superficie del acero corroído hayan contribuido especialmente al aumento de la rugosidad del material por su elevada esponjosidad, asociada a la morfología dendrítica que presentan, y por su distribución superficial no uniforme e irregular.

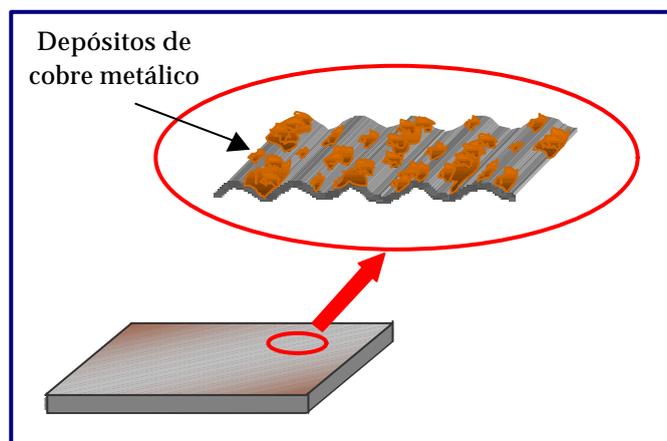


Figura 105. Representación esquemática donde se observa como la superficie activa de la muestra puede ser muy superior a la aparente.

Finalmente, con objeto de evaluar la magnitud del proceso de corrosión en los diferentes aceros se realiza una estimación de la pérdida de masa producida en cada material en función del tiempo de exposición mediante la aplicación de la ley de Faraday en el intervalo de tiempo estudiado:

$$W = K \cdot P_{eq} \int i_{corr} \cdot dt$$

donde la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) se calcula según la expresión

$$i_{corr} = \frac{B}{R_{tc}}$$

siendo B la constante de Stern-Geary, obtenida a partir de las pendientes de Tafel, y R_{tc} la resistencia de transferencia de carga.

Así, los valores de pérdida de masa mostrados en la Tabla 30 revelan una tendencia a que se acelere la corrosión con el tiempo de ensayo después de un periodo inicial de inducción, así como la mayor gravedad de los efectos del proceso de corrosión que tiene lugar en las aleaciones con bajo contenido en Cu (coladas 290 y 302).

Tabla 30. Pérdidas de masa producidas en los aceros inoxidable con contenido en Cu después de diferentes tiempos de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

		Pérdida de masa (mg/cm ²)		
		1 día	3 días	6 días
AISI 304	Colada			
	290	3	144	630
AISI 304	293	0,02	0,36	1
	302	4	64	167
AISI 304	306	0,0002	0,001	0,14

b) Efecto de la adición de estaño

En la Figura 106 se puede observar la variación que experimentan los diagramas de Nyquist correspondientes al acero inoxidable AISI 304 modificado en su composición por la adición de Sn en bajo y alto porcentaje en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$.

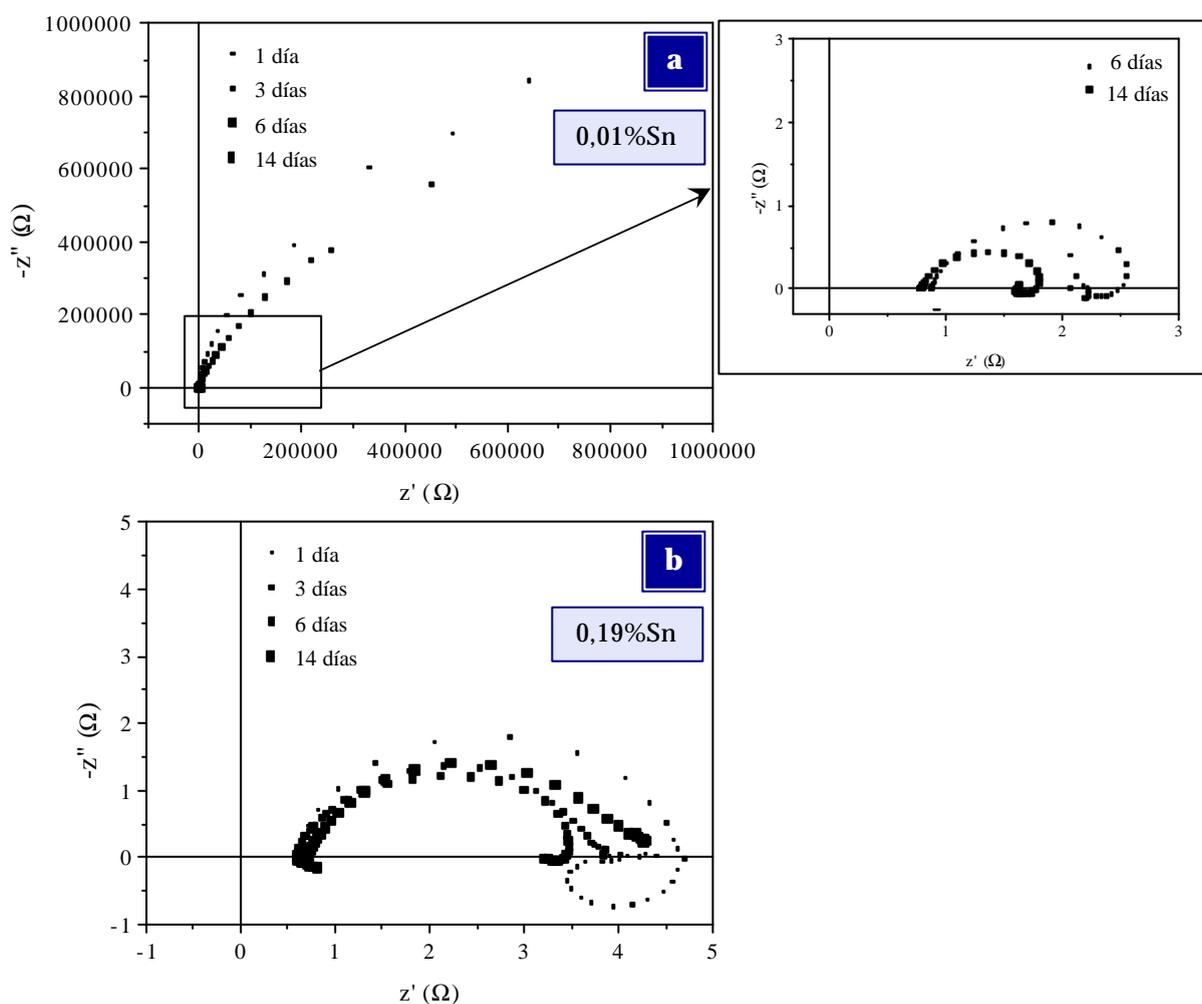


Figura 106. Diagramas de Nyquist del acero inoxidable AISI 304 con contenido en Sn en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$: a) 0,01% Sn (colada 297), b) 0,19% Sn (colada 301).

Comparando los diagramas obtenidos para 1 y 3 días se puede deducir que el acero con menor contenido en Sn exhibe un mejor comportamiento frente a la

corrosión durante los primeros días de inmersión en el medio sulfúrico, mostrando curvas de trazado ascendente características del estado pasivo. Por el contrario, el acero con mayor porcentaje de este elemento presenta desde el primer día semicircunferencias achatadas asociadas a transferencias de carga, lo que revela que el proceso corrosivo en este material se inicia durante las primeras horas de exposición al medio. No obstante, como ya se expuso en el estudio cinético con relación a la aleatoriedad de resultados en los aceros con Sn, el diferente comportamiento inicial que presentan las dos aleaciones pueda deberse, probablemente, a la existencia de heterogeneidades superficiales asociadas a la segregación de este elemento, que afecten a la estabilidad inicial de la capa pasiva y modifiquen el tiempo de incubación para la corrosión. Por otro lado, al igual que en los diagramas de impedancia obtenidos para los aceros con Cu, en algunos casos se observa la formación de pequeños bucles inductivos a bajas frecuencias. Asimismo, la evolución de los diagramas de impedancia con el tiempo de inmersión una vez iniciado el proceso de corrosión permite comprobar que la resistencia frente al ácido sulfúrico es mínimamente superior en el material con mayor porcentaje de Sn, a juzgar por el diámetro ligeramente mayor que presentan sus semicircunferencias capacitivas.

En definitiva, atribuyendo el comportamiento inicial del acero con bajo contenido en Sn a un posible fenómeno de segregación de dicho elemento, la pequeña diferencia de diámetros mostrada en los dos materiales ensayados permite concluir que el acero AISI 304 no modifica significativamente su resistencia a la corrosión en la solución sulfúrica al 30% a temperatura ambiente por efecto del porcentaje de Sn adicionado.

En lo que respecta al acero inoxidable AISI 316, la Figura 107 muestra los diagramas de Nyquist correspondientes a dicho acero con adiciones de Sn en bajo y alto porcentaje para los diferentes tiempos de exposición en H₂SO₄ al 30% a 25°C.

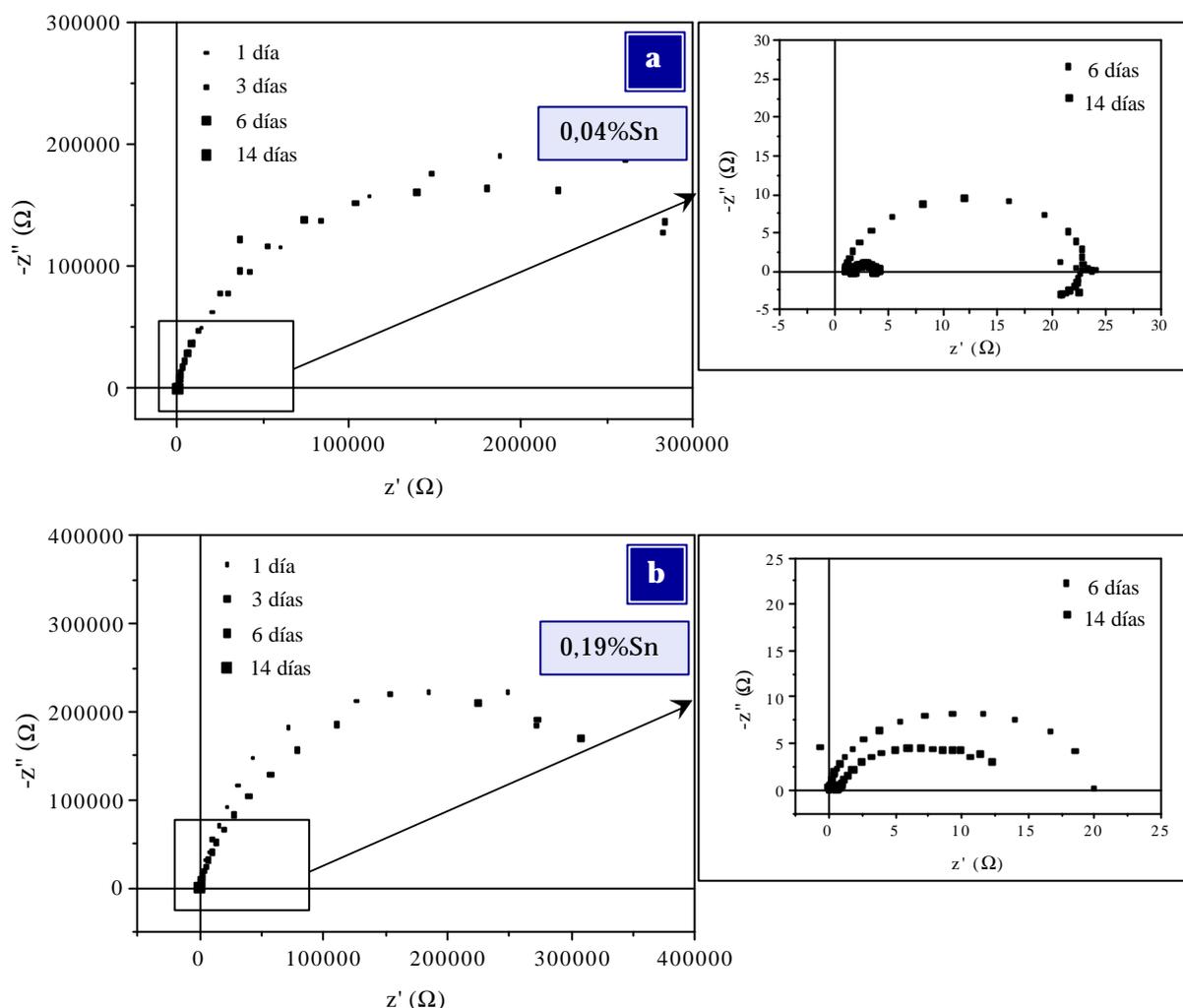


Figura 107. Diagramas de Nyquist del acero inoxidable AISI 316 con contenido en Sn en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C: a) 0,04% Sn (colada 307), b) 0,19% Sn (colada 310).

Se puede observar que el inicio del proceso de corrosión, tras un periodo inicial de estabilidad de la capa pasiva como consecuencia, posiblemente, de la segregación de Sn, provoca un rápido decrecimiento de los valores de impedancia con el aumento del tiempo de inmersión para las dos adiciones de Sn estudiadas, presentando en ambos casos la formación de semicírculos capacitivos de diámetro superior a los observados en el AISI 304 que ponen de manifiesto la menor velocidad de corrosión del AISI 316. Por otro lado, ante la gran similitud de las curvas de impedancia obtenidas para los dos materiales ensayados, el efecto del porcentaje de Sn adicionado no se considera demasiado significativo en lo que respecta al comportamiento frente a la corrosión en este medio.

Las Tablas 31 y 32 muestran la variación con el tiempo de exposición de la resistencia de transferencia de carga y de la capacidad interfacial en estos aceros.

Tabla 31. Valores de R_{tc} para los aceros inoxidables con Sn en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

Tiempo (días)	R_{tc} (W·cm ²)			
	AISI 304		AISI 316	
	0,01% Sn	0,19% Sn	0,04% Sn	0,19% Sn
1	$3,6 \times 10^5$	8	$8,5 \times 10^5$	$8,7 \times 10^5$
3	$3,9 \times 10^5$	6	$6,5 \times 10^5$	$8,4 \times 10^5$
6	4	6	43	37
14	3	7	4	22

Tabla 32. Valores de C_{dc} para los aceros inoxidables con Sn en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

Tiempo (días)	C_{dc} (mF/cm ²)			
	AISI 304		AISI 316	
	0,01% Sn	0,19% Sn	0,04% Sn	0,19% Sn
1	1	$1,9 \times 10^3$	79	77
3	1	$2,3 \times 10^3$	103	80
6	$6,2 \times 10^3$	$2,4 \times 10^3$	$8,8 \times 10^2$	$1,0 \times 10^3$
14	$7,8 \times 10^3$	$2,1 \times 10^3$	$9,2 \times 10^3$	$1,7 \times 10^3$

En general, la menor R_{tc} que presenta el acero inoxidable AISI 304 con respecto al AISI 316 pone de manifiesto su menor resistencia a la corrosión en este medio. Por otro lado, puede observarse el aumento de la velocidad del proceso de corrosión en ambos aceros a medida que se incrementa el tiempo de inmersión en la solución sulfúrica, ya que los valores de R_{tc} muestran una tendencia a disminuir con el tiempo de exposición. En cuanto al efecto del Sn, los resultados obtenidos revelan que la presencia de un elevado porcentaje de

este elemento aumenta mínimamente la resistencia a la corrosión del material, ya que los dos aceros estudiados presentan una R_{tc} ligeramente superior cuando contienen la mayor adición de Sn, lo que concuerda con las conclusiones extraídas del estudio cinético. No obstante, la pequeña diferencia existente entre los valores de R_{tc} obtenidos para las dos cantidades de Sn estudiadas en cada acero una vez iniciado el proceso de corrosión permite afirmar que los aceros AISI 304 y AISI 316 no modifican sustancialmente su comportamiento por efecto del porcentaje adicionado de este elemento, a diferencia de lo sucedido con el Cu, donde la adición de altos contenidos mejoraba extraordinariamente la resistencia del acero al elevar el valor de R_{tc} varios órdenes de magnitud. Asimismo se observa que el aumento del porcentaje de Sn disminuye ligeramente los valores de C_{dc} estimados en ambos aceros inoxidable, que a su vez tienden a incrementarse con el tiempo de inmersión.

Por otra parte, la Tabla 33 confirma que el Sn no ejerce un efecto tan significativo como el Cu en el comportamiento de estos aceros en el medio sulfúrico, ya que las pérdidas de masa producidas una vez iniciado el proceso de corrosión no difieren en una magnitud tan elevada como en el caso del Cu por efecto de la variación del porcentaje adicionado.

Tabla 33. Pérdidas de masa producidas en los aceros inoxidable con contenido en Sn después de diferentes tiempos de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

		Pérdida de masa (mg/cm ²)		
		1 día	3 días	6 días
AISI 304	Colada			
	297	0,0005	0,002	221
AISI 316	301	19	59	172
	307	0,0002	0,0005	6
AISI 316	310	0,0002	0,0003	40

c) Efecto de la adición de cobre y estaño

La Figura 108 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones conjuntas de Cu y Sn en bajo y alto porcentaje en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$. Como se puede observar, y de acuerdo con los resultados cinéticos obtenidos, el material con bajos niveles de Cu y Sn exhibe un comportamiento bastante similar al mostrado por el acero con bajo contenido en Cu, presentando diagramas de impedancia caracterizados por la formación de pequeños semicírculos capacitivos achatados a altas y medias frecuencias y, en algunos casos, de arcos inductivos de muy reducido tamaño a bajas frecuencias. Por el contrario, la adición de Cu y Sn en los mayores porcentajes origina la aparición de arcos de trazado ascendente que en ningún caso intersectan el eje real del diagrama de impedancia, poniendo de manifiesto la elevada resistencia a la corrosión en este medio del acero AISI 304 con altos contenidos de Cu y Sn.

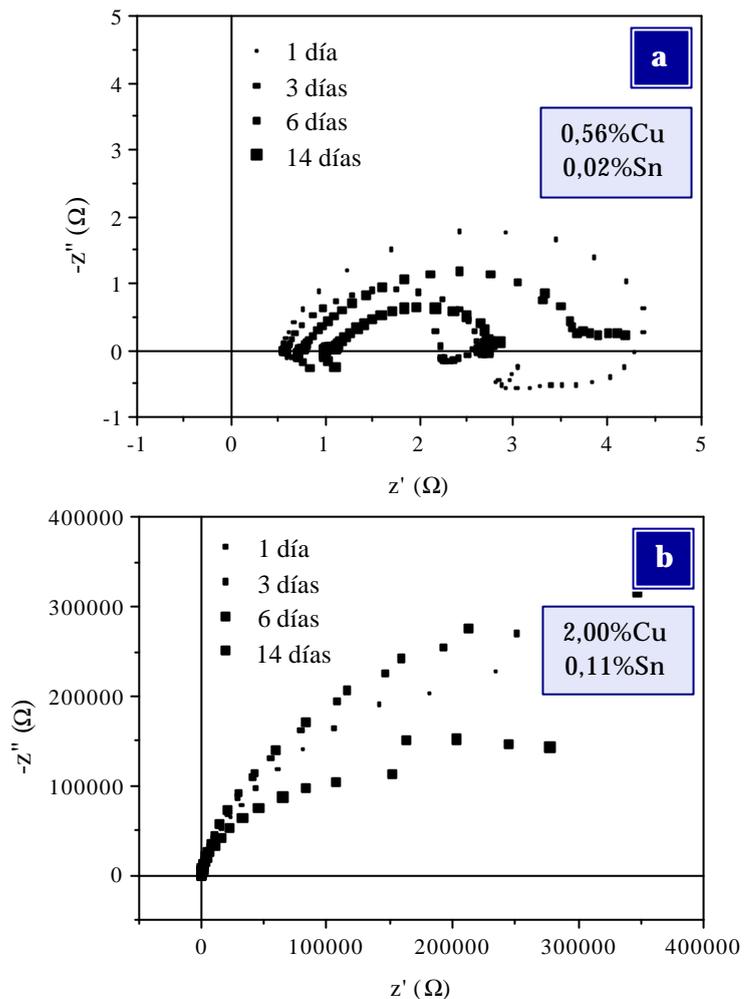


Figura 108. Diagramas de Nyquist del acero inoxidable AISI 304 con contenido en Cu y Sn en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$: a) 0,56% Cu, 0,02% Sn (colada 294), b) 2,00% Cu, 0,11% Sn (colada 296).

La Figura 109 presenta los diagramas de Nyquist del acero inoxidable AISI 316 con bajo y alto porcentaje de Cu y Sn en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C . En general, los diagramas de impedancia obtenidos muestran la elevada resistencia a la corrosión que presenta en este medio el acero AISI 316 con contenidos en Cu y Sn. En lo que respecta al efecto del porcentaje adicionado, se observa que la cantidad de dichos elementos no modifica de una forma destacada los diagramas de Nyquist del acero. Así, en ambos casos únicamente se observan arcos ascendentes cuyo trazado va cerrándose a medida que aumenta el tiempo de exposición en el medio, lo que revela la progresiva disminución de la resistencia a la corrosión del material. No obstante, su comportamiento en la solución sulfúrica se considera bueno durante el tiempo total de ensayo establecido, ya que las curvas de impedancia no llegan a interceptar en ningún momento el eje de abscisas. Además, la similitud existente entre estos diagramas y los obtenidos en el AISI 304 con elevado contenido en Cu y Sn pone de manifiesto que la

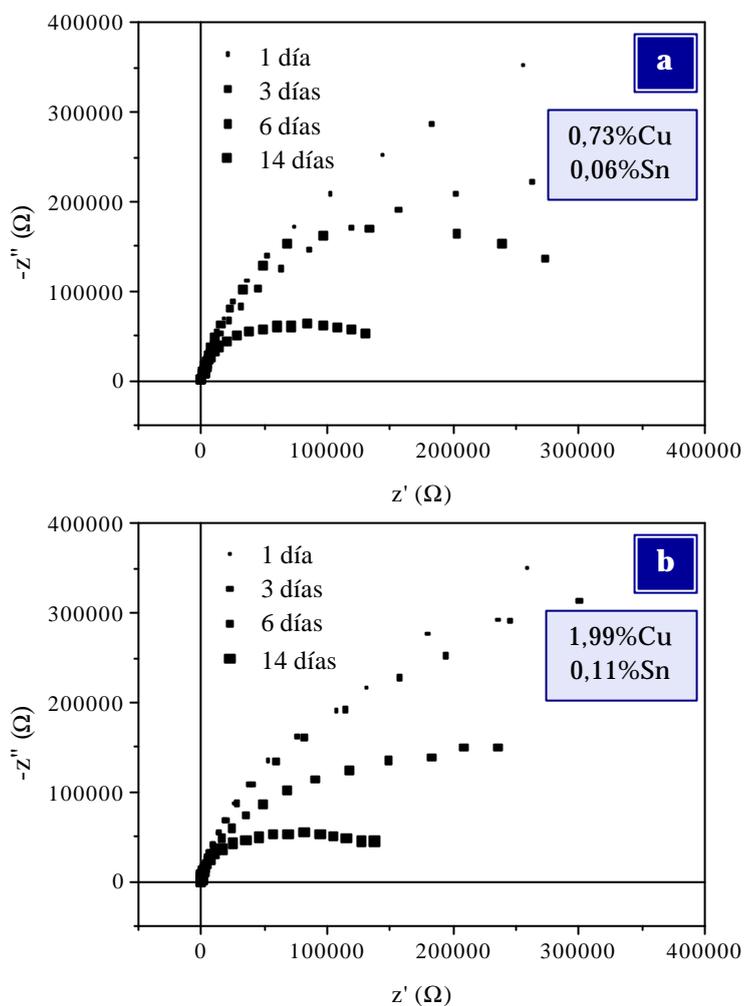


Figura 109. Diagramas de Nyquist del acero inoxidable AISI 316 con contenido en Cu y Sn en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C : a) 0,73% Cu, 0,06% Sn (colada 311), b) 1,99% Cu, 0,11% Sn (colada 314).

resistencia a la corrosión del AISI 304 en este medio se aproxima bastante a la del acero AISI 316 cuando se le adiciona un alto porcentaje de Cu y Sn, lo que concuerda perfectamente con los resultados extraídos del estudio cinético.

Las Tablas 34 y 35 muestran los valores de resistencia de transferencia de carga y de capacidad interfacial correspondientes a los aceros AISI 304 y AISI 316 con Cu y Sn en función del tiempo de inmersión en el medio agresivo.

Tabla 34. Valores de R_{tc} para los aceros inoxidable con Cu y Sn en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

Tiempo (días)	R_{tc} (W·cm ²)			
	AISI 304		AISI 316	
	0,56% Cu 0,02% Sn	2,00% Cu 0,11% Sn	0,73% Cu 0,06% Sn	1,99% Cu 0,11% Sn
1	8	1,2×10 ⁶	2,3×10 ⁶	2,1×10 ⁶
3	4	1,3×10 ⁶	1,1×10 ⁶	1,6×10 ⁶
6	6	1,5×10 ⁶	6,5×10 ⁵	6,1×10 ⁵
14	3	5,1×10 ⁵	2,2×10 ⁵	2,1×10 ⁵

Tabla 35. Valores de C_{dc} para los aceros inoxidable con Cu y Sn en función del tiempo de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

Tiempo (días)	C_{dc} (mF/cm ²)			
	AISI 304		AISI 316	
	0,56% Cu 0,02% Sn	2,00% Cu 0,11% Sn	0,73% Cu 0,06% Sn	1,99% Cu 0,11% Sn
1	1,1×10 ⁴	31	22	13
3	8,6×10 ⁴	28	49	17
6	2,5×10 ⁵	24	77	47
14	1,4×10 ⁵	71	2,3×10 ²	1,3×10 ²

En primer lugar, la resistencia de transferencia de carga que presenta el acero AISI 304 con bajo contenido en Cu y Sn revela su baja resistencia a la corrosión en la solución de ensayo, mostrando valores de R_{tc} bajos que además tienden a disminuir con el tiempo de inmersión. Sin embargo, la adición de mayores porcentajes de dichos elementos eleva extraordinariamente los valores de R_{tc} , que aumentan entre cinco y seis órdenes de magnitud, demostrando así el efecto sinérgico positivo del par Cu-Sn en la mejora de la resistencia a la corrosión del acero AISI 304 en medio sulfúrico. Por otra parte, la adición de elevados porcentajes de Cu y Sn origina una importante disminución de los valores de C_{dc} (entre tres y cuatro órdenes de magnitud), lo que viene a confirmar la menor actividad electroquímica que presentan los materiales con mayor contenido en estos elementos. De nuevo, los elevados valores de capacidad interfacial obtenidos en el acero con bajo contenido en Cu y Sn podrían explicarse bajo el supuesto de un electrodo poroso, que implicaría la existencia de una superficie activa mucho mayor que la aparente como consecuencia de la formación de depósitos esponjosos de cobre metálico en la superficie del material.

Por otro lado, a diferencia de lo observado en el acero AISI 304, los resultados obtenidos demuestran que la cantidad de Cu y Sn adicionado no modifica significativamente la resistencia a la corrosión del AISI 316 en H_2SO_4 al 30% a 25°C, ya que los valores de R_{tc} son del mismo orden para las adiciones estudiadas y muestran una tendencia a la disminución con el tiempo de inmersión claramente similar. En cuanto a los valores de C_{dc} , se observa que la adición de porcentajes elevados de Cu y Sn ejerce cierto efecto reductor de la capacidad interfacial, es decir, disminuye la resistencia a la corrosión del acero. No obstante, la elevada resistencia de transferencia de carga y la baja capacidad interfacial obtenidas en los dos materiales para todos los tiempos de ensayo son datos reveladores del buen comportamiento a la corrosión del acero AISI 316 en el medio sulfúrico.

Por otra parte, los valores de pérdida de masa mostrados en la Tabla 36 revelan la notable resistencia a la corrosión en ácido sulfúrico al 30% a temperatura ambiente del acero inoxidable AISI 304 con elevado contenido en Cu y Sn, así como del AISI 316 independientemente de su contenido en dichos elementos.

Tabla 36. Pérdidas de masa producidas en los aceros inoxidables con contenido en Cu y Sn después de diferentes tiempos de exposición en H_2SO_4 al 30% a 25°C.

		Pérdida de masa (mg/cm ²)		
		Colada	1 día	3 días
AISI 304	294	17	136	260
	296	0,0001	0,0002	0,0005
AISI 316	311	0,0001	0,0002	0,0009
	314	0,0001	0,0001	0,0011

d) Conclusiones del estudio electroquímico

En general, los resultados obtenidos de los ensayos electroquímicos realizados se encuentran en concordancia con los datos cinéticos extraídos de los ensayos gravimétricos.

Según los ensayos de polarización anódica en H_2SO_4 al 30% a 25°C, la adición de Cu, por separado o conjuntamente con Sn, tiende a desplazar el potencial de corrosión de los aceros AISI 304 y AISI 316 hacia valores más nobles al aumentar el tiempo de exposición en el medio agresivo, de forma que transcurridos los seis días de ensayo E_{corr} se sitúa por encima del potencial de corrosión inicial. En el caso de la adición de Sn también se produce un aumento del potencial de corrosión aunque no llega a superar el valor inicial.

Por otra parte, los ensayos de espectroscopía de impedancias han demostrado que los aceros austeníticos estudiados mejoran sustancialmente su comportamiento a la corrosión por efecto de la adición de elevados porcentajes de Cu, originando un notable aumento en la resistencia de transferencia de carga así como una clara reducción de los valores de capacidad interfacial respecto a los materiales con bajo contenido en dicho elemento. En particular, el efecto beneficioso del Cu resulta especialmente significativo cuando se adiciona conjuntamente con Sn, de forma que ambos aceros presentan valores de resistencia de transferencia de carga superiores que resultan indicativos de una mayor resistencia a la corrosión. En cuanto al Sn, los resultados muestran que su adición ejerce un efecto mucho menos relevante al modificar mínimamente los valores estimados para los parámetros R_{tc} y C_{dc} , tendiendo a mejorar muy ligeramente el comportamiento de estos aceros en el medio sulfúrico.

Adicionalmente, la interpretación de los resultados de impedancia obtenidos puede llevarse a cabo mediante la modelización de dichos datos a través de un circuito eléctrico análogo al sistema físico estudiado, también llamado circuito equivalente. En el caso de los aceros inoxidable investigados cabe distinguir dos sistemas físicos bien diferenciados en función del nivel de actividad que presenta el material cuando se expone a la acción del H_2SO_4 al 30% a $25^\circ C$ durante un periodo máximo de 14 días.

Así, la Figura 110a representa el circuito equivalente que proporcionaría el mejor ajuste para los aceros inoxidable que manifiestan un comportamiento electroquímico poco activo, constatado por la elevada resistencia a la corrosión que presentan en el medio de ensayo, como es el caso de los aceros con elevado contenido en Cu y Sn. En este caso, el diagrama viene descrito por un único arco o semicírculo capacitivo y el comportamiento del sistema puede ser representado mediante un esquema eléctrico sencillo indicativo de un proceso de corrosión bajo control de activación, constituido por la conexión en paralelo de una

resistencia y un condensador, que simulan la interfase electrodo/electrolito, conectados a su vez en serie con una segunda resistencia. De acuerdo con el modelo planteado, R_e representa la resistencia ofrecida por el electrolito al paso de la corriente, C_{dc} es la capacidad de la doble capa en torno al electrodo y R_{tc} es la resistencia de transferencia de carga de la reacción de corrosión del metal. Los elevados valores de R_{tc} obtenidos para estos aceros (entre 10^5 y $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) revelan el efecto extraordinariamente positivo que ejerce la adición de Cu y Sn en la reducción de la velocidad de corrosión en medio sulfúrico, debido particularmente a la actuación de la sinergia Cu-Sn y Cu-Sn-Mo. Por su parte, el valor de R_e es muy pequeño, encontrándose comprendido entre 0,5 y $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

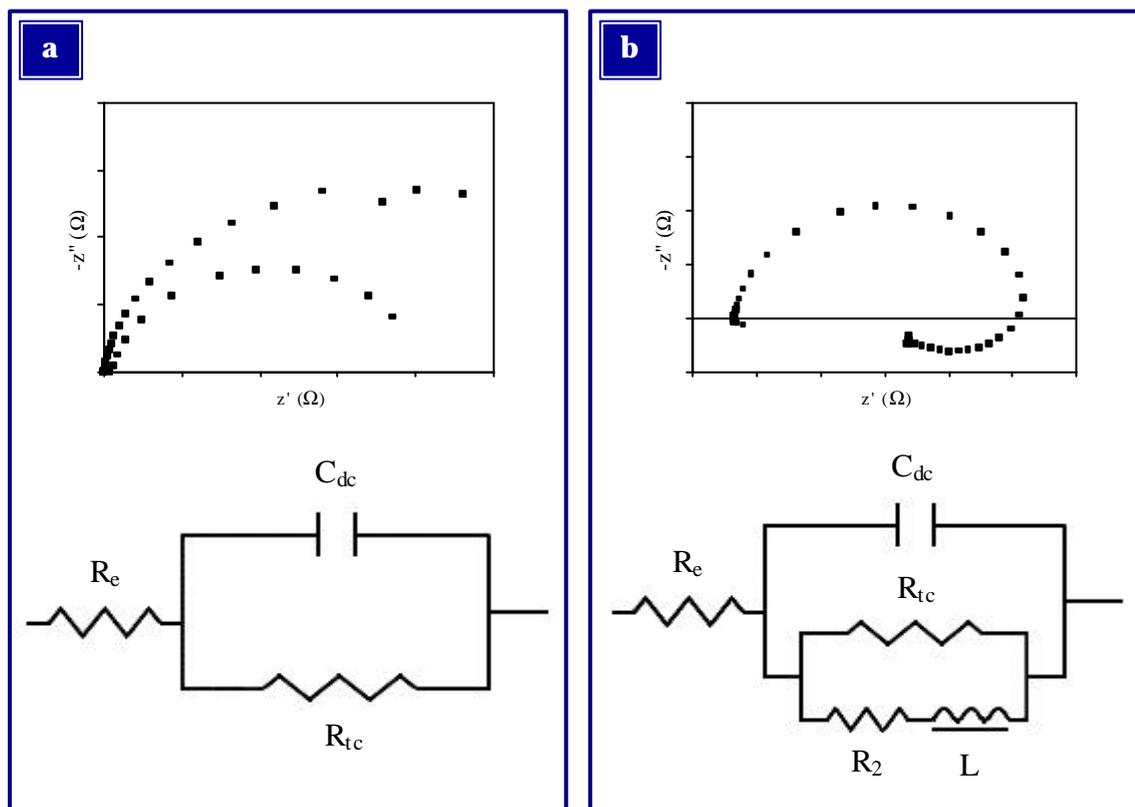


Figura 110. Circuito equivalente que simula el comportamiento del sistema a partir del diagrama de Nyquist obtenido: a) Aceros inoxidables con comportamiento electroquímico menos activo, b) Aceros inoxidables con comportamiento electroquímico más activo.

En el caso de los aceros inoxidables con comportamiento electroquímico más activo, en los que se ha generado un proceso de corrosión, resulta necesario

complicar el circuito equivalente debido a la presencia del bucle inductivo formado a bajas frecuencias en el diagrama de impedancia. Así, en la Figura 110b se representa el circuito equivalente asociado a los aceros que muestran las mayores velocidades de disolución anódica. Como se puede observar, además de los elementos resistivos y capacitivos característicos del circuito anterior (R_e , R_{tc} y C_{dc}), se ha tenido en cuenta la contribución inductiva mediante la inserción del elemento L (inductancia), conectado en serie con la resistencia R_2 . En este caso, la resistencia de transferencia de carga es muy pequeña debido a la baja resistencia a la corrosión, mostrando valores comprendidos entre 5 y 45 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ aproximadamente.

4.1.4.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos de los estudios realizados han demostrado el efecto indudablemente beneficioso que ejerce el Cu como elemento de aleación, adicionado por separado o conjuntamente con Sn, en los aceros inoxidables austeníticos AISI 304 y AISI 316 que operan en soluciones sulfúricas, en particular, en H_2SO_4 al 30% a 25 y 50°C. En cuanto a la adición de Sn, aunque los ensayos realizados han revelado un ligero efecto en el aumento de la resistencia a la corrosión de estos materiales, en especial del acero AISI 304, su influencia resulta ser bastante menos significativa que la ejercida por el Cu en la mejora del comportamiento en este medio.

Con objeto de justificar estos resultados en la Figura 111 se representa la curva potencioestática de polarización anódica de un acero inoxidable en medio sulfúrico, que permite establecer la intensidad de corrosión producida y, por tanto, la velocidad de corrosión en función de la adición de Cu y Sn. Según se observa, los aceros en contacto con soluciones de ácido sulfúrico pueden exhibir tres tipos de comportamiento electroquímico: activo, pasivo, o activo-pasivo.

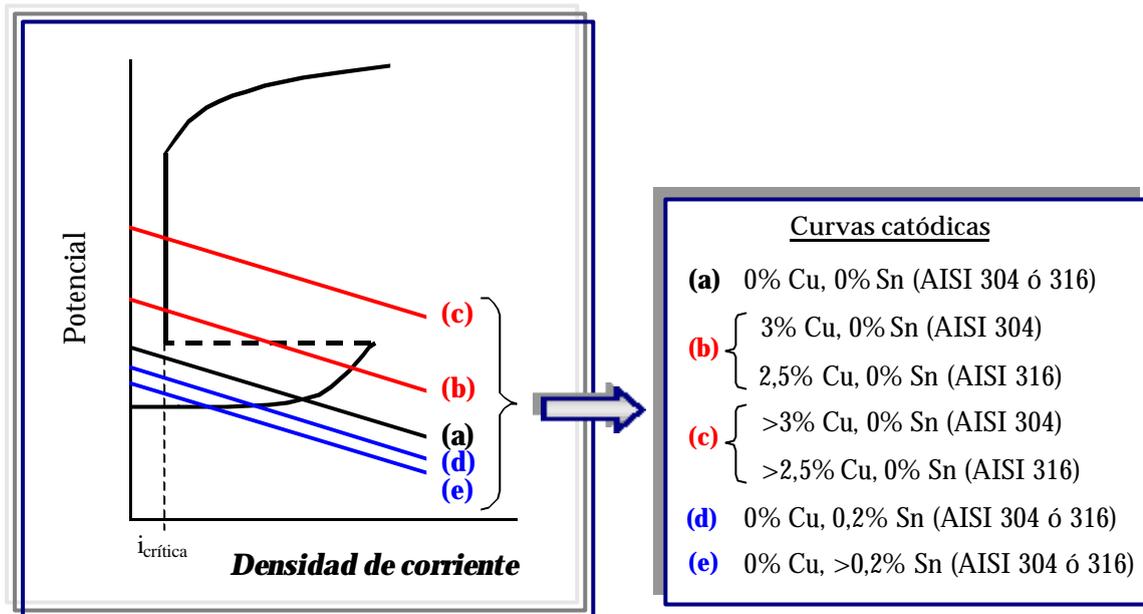


Figura 111. Representación esquemática de la curva de polarización de un acero inoxidable en medio sulfúrico. Influencia de la adición de Cu y Sn en el comportamiento activo-pasivo.

Cuando el acero inoxidable sin adiciones de Cu y Sn opera en la solución sulfúrica, la curva catódica intersecta a la anódica en la zona de actividad (*caso a*), es decir, el potencial de corrosión se sitúa en la región activa, siendo posible un amplio rango de velocidades de corrosión.

Puesto que el cobre reduce la sobretensión para la descarga de hidrógeno, contenidos de 3% Cu en el acero AISI 304 y 2,5% Cu en el AISI 316 originan que la curva catódica intersecte a la anódica en dos potenciales, uno en la región activa y otro en la pasiva (*caso b*), haciendo que el comportamiento del material sea activo-pasivo, es decir, si el acero estaba pasivado no hay problemas de corrosión, pero el corte en la zona activa propiciaría la disolución rápida a un potencial de corrosión estable y con una determinada densidad de corriente. Por tanto, el comportamiento del acero en estas condiciones no sería estable, pudiéndose producir velocidades de corrosión erráticas e impredecibles.

Para mayores adiciones de Cu la curva catódica intersectaría a la anódica en la zona de pasividad (*caso c*), el acero mostraría un comportamiento pasivo y

exhibiría, por tanto, velocidades de corrosión bajas. En estas condiciones el acero podría utilizarse con seguridad.

Por el contrario, el Sn aumenta la sobretensión para la descarga de hidrógeno, por lo que adiciones de Sn hasta 0,2% originan que la curva catódica interseque a la anódica en menores potenciales (*caso d*), disminuyendo así la velocidad de corrosión del acero. Asimismo, adiciones de Sn superiores al 0,2% disminuirían aún más la velocidad de corrosión (*caso e*).

En definitiva, adiciones de Cu y Sn en los porcentajes estudiados aumentan la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 que operan en medio sulfúrico. Previsiblemente, niveles de Cu y Sn en concentraciones superiores a las ensayadas podrían mejorar el comportamiento, siempre y cuando el efecto de estos elementos no fuera negativo en el proceso de conformación del material por problemas imputables a fallos de ductilidad.

Por último, a partir de los resultados experimentales obtenidos y de la justificación que acaba de ser expuesta, en la Figura 112 se plantea descriptivamente el proceso de corrosión producido en los aceros inoxidable estudiados tras su inmersión en el medio sulfúrico.

En primer lugar, como muestra la Figura 112a, la acción agresiva del medio origina la disolución de la capa de óxido de cromo protectora del acero inoxidable inmerso en la solución sulfúrica, según la reacción:



Así, por la presencia de la especie Cr^{3+} , la disolución, inicialmente transparente e incolora, comienza a adquirir una tonalidad verde azulada que va adquiriendo mayor intensidad a medida que aumenta el grado de ataque.

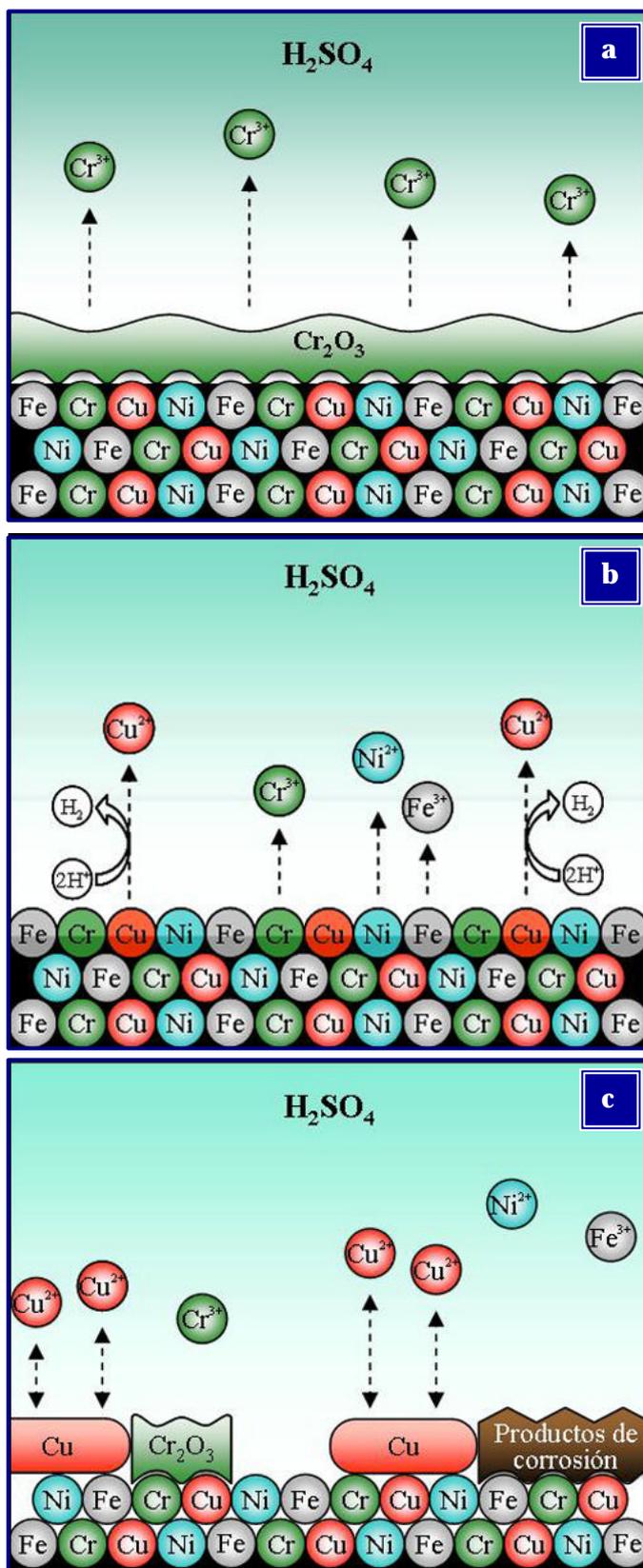


Figura 112. Mecanismo del proceso de corrosión del acero inoxidable en la solución sulfúrica: a) Disolución de la capa pasiva del acero, b) Los elementos contenidos en la matriz metálica pasan a la solución, c) Formación de depósitos de cobre metálico, óxido de cromo y productos de corrosión (óxidos, sulfatos, molibdatos,...) sobre la superficie.

Una vez atacada la capa pasiva, el acero desnudo establece contacto con el medio agresivo y se produce la rápida disolución anódica del material, por lo que los elementos contenidos en la matriz metálica del acero (Fe, Cr, Ni, Mo,..) pasan al electrolito como especies oxidadas (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{4+} ,...), como muestra la Figura 112b.

Así, cuando el acero inoxidable contiene Cu como elemento aleante se genera la especie Cu^{2+} , junto con aniones sulfato y desprendimiento de hidrógeno, según la reacción:



De este modo, a medida que avanza el proceso de corrosión del acero en el medio sulfúrico, la solución se enriquece en cationes Cu^{2+} , especie que se reduce fácilmente a Cu^0 debido al elevado potencial de la siguiente reacción de reducción:



teniendo entonces lugar la deposición de cobre metálico sobre la superficie del material. En particular, los estudios de caracterización microestructural realizados demuestran que los aceros aleados con un elevado porcentaje de Cu presentan mayor cantidad de Cu^0 sobre la superficie, puesto que la concentración en el electrolito de iones Cu^{2+} procedentes de la disolución de la matriz metálica es más elevada.

Así, se forman depósitos de cobre metálico sobre la superficie del acero que aumentan su resistencia a la corrosión al disminuir el proceso de disolución, ya que protegen parcialmente la superficie expuesta al medio, impidiendo que la

solución agresiva establezca contacto con el acero desnudo y disminuyendo el área de comportamiento anódico, así como reducen la sobretensión para la descarga de hidrógeno, lo que favorece la repasivación del material al desplazar la curva catódica hacia la zona de pasividad.

No obstante, la situación de la reacción catódica para los porcentajes de Cu estudiados origina la formación de una pila activa-pasiva, dando lugar a un fenómeno de pasivación imperfecta que no inhibe totalmente el proceso de corrosión.

Además, según se representa en la Figura 112c, sobre la superficie severamente atacada se detectan clústers de óxido de cromo, que indican el inicio de la regeneración de la capa pasiva, y diversos productos derivados del proceso de corrosión en la solución sulfúrica (óxidos, sulfatos, molibdatos,...).

Por otro lado, cuando el acero inoxidable contiene Sn como elemento aleante se produce una ligera disminución de la velocidad de disolución activa del material debido al aumento de la sobretensión para la descarga de hidrógeno, que origina que la curva catódica intersecte a la anódica a menores potenciales. Sin embargo, en este caso no es posible detectar la presencia de especies oxidadas de Sn en el electrolito ni de ningún compuesto de Sn en la superficie del material, lo que pudiera ser debido a la baja concentración de este elemento en la matriz de los aceros estudiados.

Por último, en el caso de adiciones simultáneas de Cu y Sn, la relación de competencia existente entre los efectos ejercidos por ambos elementos determina el efecto sinérgico positivo resultante en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 en el medio sulfúrico.

4.2 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS

4.2.1 CORROSIÓN POR PICADURA EN CLORURO SÓDICO

4.2.1.1 ENSAYOS POTENCIODINÁMICOS DE POLARIZACIÓN CÍCLICA

a) Efecto de la adición de cobre

La Figura 113 presenta las curvas de polarización cíclica, con el eje de densidad de corriente en escala lineal, para los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 en NaCl al 3,5% a 22°C en función de su contenido en Cu. En primer lugar, las curvas de polarización obtenidas muestran el efecto que ejerce la adición de molibdeno en el aumento de la resistencia al ataque localizado por picadura de estos aceros, ya que

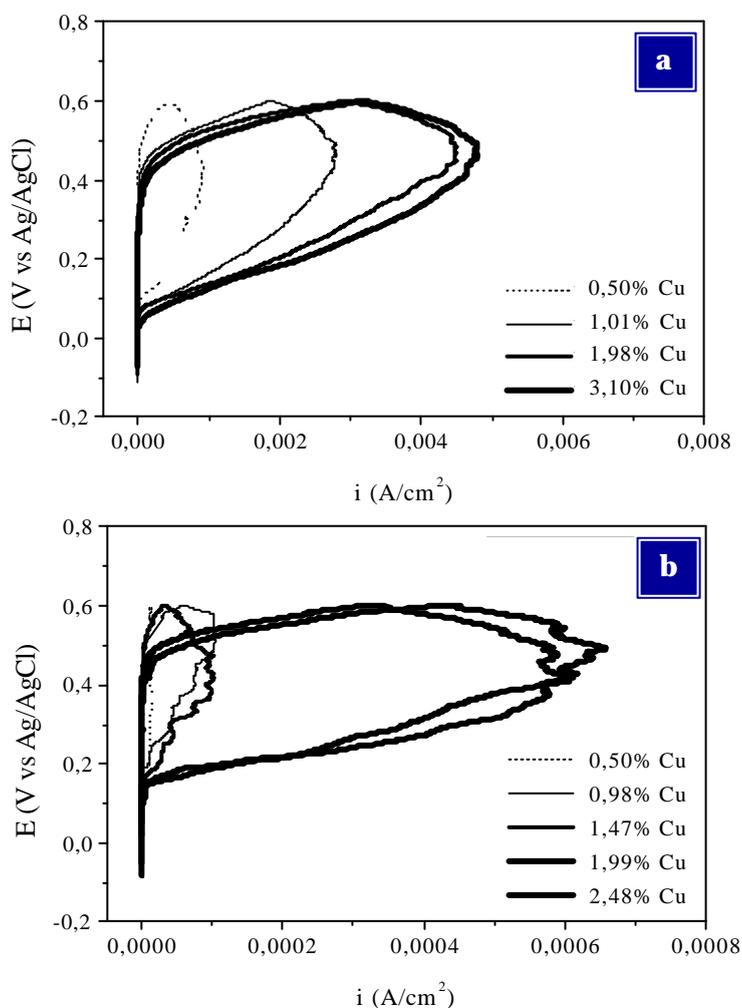


Figura 113. Curvas de polarización cíclica en NaCl al 3,5% a 22°C para los materiales con contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

las densidades de corriente registradas durante el barrido de potencial realizado son, aproximadamente, un orden de magnitud inferiores en el acero AISI 316, mostrando en este caso ciclos de histéresis anódica de área apreciablemente inferior, lo que implica un menor grado de corrosión asociado a la menor corriente consumida en el proceso. Respecto a la influencia del Cu, las curvas electroquímicas mostradas revelan un cierto efecto negativo en la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidable estudiados, ya que la corriente consumida durante el proceso de polarización aumenta a medida que se eleva el porcentaje de este elemento en la aleación.

Además, las curvas obtenidas ponen de manifiesto que el aumento de la concentración de Cu tiende a disminuir el potencial de picadura (E_{pic}) tanto en el acero AISI 304 como en el 316. Así, en la Figura 114 se muestra el efecto que ejerce el porcentaje de Cu adicionado en la variación de E_{pic} en el acero AISI 304, determinado a las densidades de corriente de 10 y 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ por ser, según la bibliografía consultada, los criterios de picadura mayoritariamente seleccionados por los autores. Como

se puede observar, los resultados no se ven afectados de forma significativa por el criterio fijado para la determinación del inicio de la formación de picaduras puesto que, aunque los valores de E_{pic} difieren ligeramente según el criterio de

picadura aplicado, siendo superiores en algo menos de 0,1 V cuando se fija en 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, muestran en ambos casos una tendencia similar con el aumento del

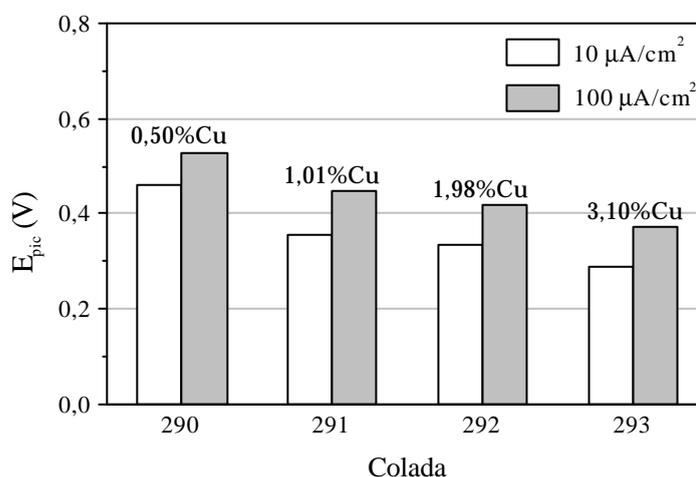


Figura 114. Variación del potencial de picadura en el acero inoxidable AISI 304 en función del contenido en Cu según el criterio de picadura fijado.

porcentaje de cobre. Por tanto, a juzgar por los resultados obtenidos se puede señalar que el criterio fijado para determinar el potencial de picadura a partir de los ensayos electroquímicos no es un factor demasiado relevante, como indican estudios realizados al respecto [232].

Asimismo, la Tabla 37 muestra la variación que experimenta no sólo el potencial de picadura (E_{pic}), sino también el de corrosión (E_{corr}) y repasivación (E_{rep}) de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 en función de su contenido en Cu, así como los intervalos definidos entre dichos potenciales, que permiten evaluar la susceptibilidad del material al ataque localizado y, en caso de que se produzca, el crecimiento de las picaduras y su capacidad de repasivación. Además, los valores obtenidos se representan gráficamente en la Figura 115 mostrada a continuación.

Tabla 37. Potenciales obtenidos para los aceros inoxidable con contenido en Cu en NaCl al 3,5% a 22°C.

	Colada	E_{corr} (V)	E_{rep} (V)	E_{pic} (V)	$E_{rep}-E_{corr}$ (V)	$E_{pic}-E_{corr}$ (V)	$E_{pic}-E_{rep}$ (V)
AISI 304	290	-0,078	0,063	0,461	0,141	0,539	0,398
	291	-0,067	0,050	0,357	0,117	0,424	0,307
	292	-0,071	0,057	0,337	0,128	0,408	0,280
	293	-0,045	0,035	0,291	0,080	0,336	0,256
AISI 316	302	-0,006	0,181	0,589	0,187	0,595	0,408
	303	-0,016	0,174	0,525	0,190	0,541	0,351
	304	-0,008	0,177	0,524	0,185	0,532	0,347
	305	-0,009	0,159	0,463	0,168	0,472	0,304
	306	-0,011	0,163	0,431	0,174	0,442	0,268

En general, los resultados muestran que la adición de porcentajes crecientes de Cu en los aceros AISI 304 y AISI 316 tiende a disminuir el valor de E_{pic} , es decir, presenta un comportamiento negativo sobre la resistencia del

material al inicio del ataque por picadura, mientras que no afecta significativamente ni a E_{rep} ni a E_{corr} . De forma comparativa se observa que el potencial de picadura del acero AISI 316 es superior al del AISI 304 debido a la presencia de Mo en su composición. Así, las curvas de polarización obtenidas revelan una baja susceptibilidad al ataque por picadura, especialmente en el AISI 316, manifestada por las elevadas

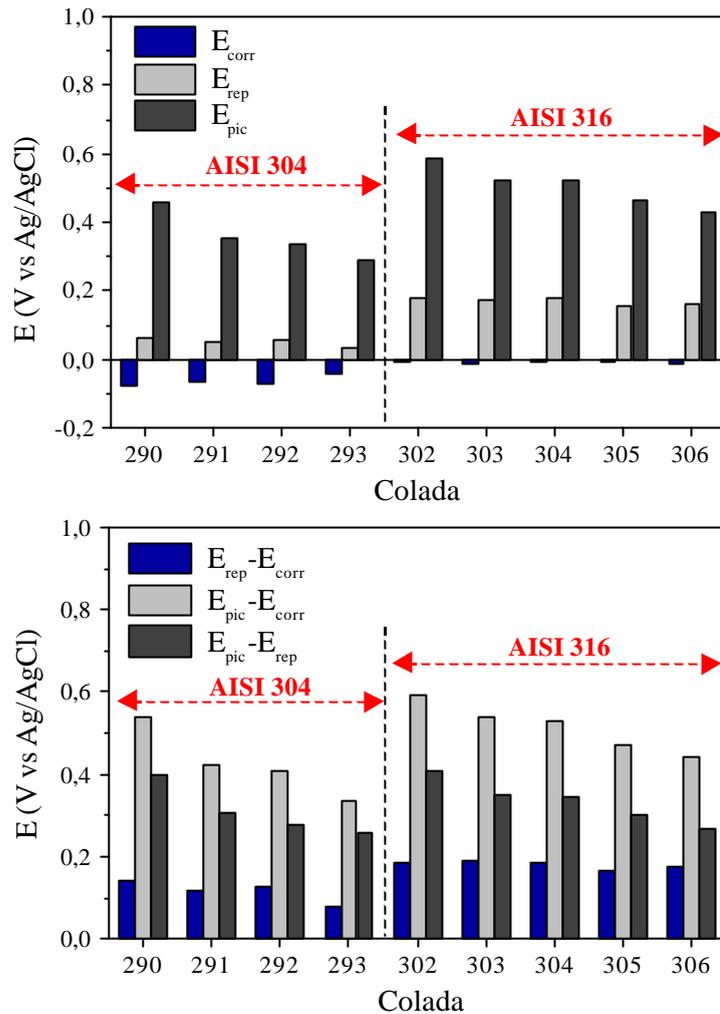


Figura 115. Variación de los potenciales característicos en función de la concentración en Cu en NaCl al 3,5% a 22°C.

diferencias entre los valores de E_{pic} y E_{corr} , que disminuyen con el porcentaje de cobre adicionado. Sin embargo, si se modificaran las condiciones del entorno 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 las picaduras, 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.

Por otro lado, en la Figura 116 se presentan las curvas potenciodinámicas de polarización cíclica obtenidas para los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 con el menor y el mayor porcentaje de cobre adicionado transcurridos 1, 3 y 6 días de exposición en la solución de cloruro sódico al 3,5% a temperatura ambiente.

En líneas generales, los ensayos electroquímicos realizados revelan que el comportamiento frente a la corrosión de todos los materiales empeora durante los primeros días, ya que el consumo de corriente producido durante el proceso de polarización se eleva con respecto al inicial. Sin embargo, el comportamiento de los aceros estudiados tiende a mejorar transcurridos seis días de inmersión en el medio, observándose cierto efecto positivo del cobre sobre la resistencia al ataque por picadura, puesto que la corriente consumida disminuye claramente en los materiales con un elevado porcentaje de Cu (coladas 293 y 306), situándose por debajo de la registrada inicialmente, mientras que en los aceros con bajo contenido en este elemento (coladas 290 y 302) el consumo de corriente aumenta con respecto al inicial. Así, según los resultados obtenidos, la rotura local de la película pasiva por efecto del anión Cl^- presente en el medio durante los primeros instantes de inmersión origina un proceso de ataque por picadura en el material que tiende a hacerse más severo con el aumento del tiempo de exposición, generándose pilas activas-pasivas con una relación de superficies muy favorable al cátodo que provocan una elevada disolución en las zonas anódicas, lo que puede justificar el aumento de la corriente consumida durante los primeros días. Sin embargo, para tiempos de exposición mayores, la presencia de porcentajes de Cu en la aleación eleva la resistencia a la corrosión en el medio, disminuyendo el desarrollo de las picaduras formadas de un modo especialmente significativo en los aceros con un mayor porcentaje de Cu.

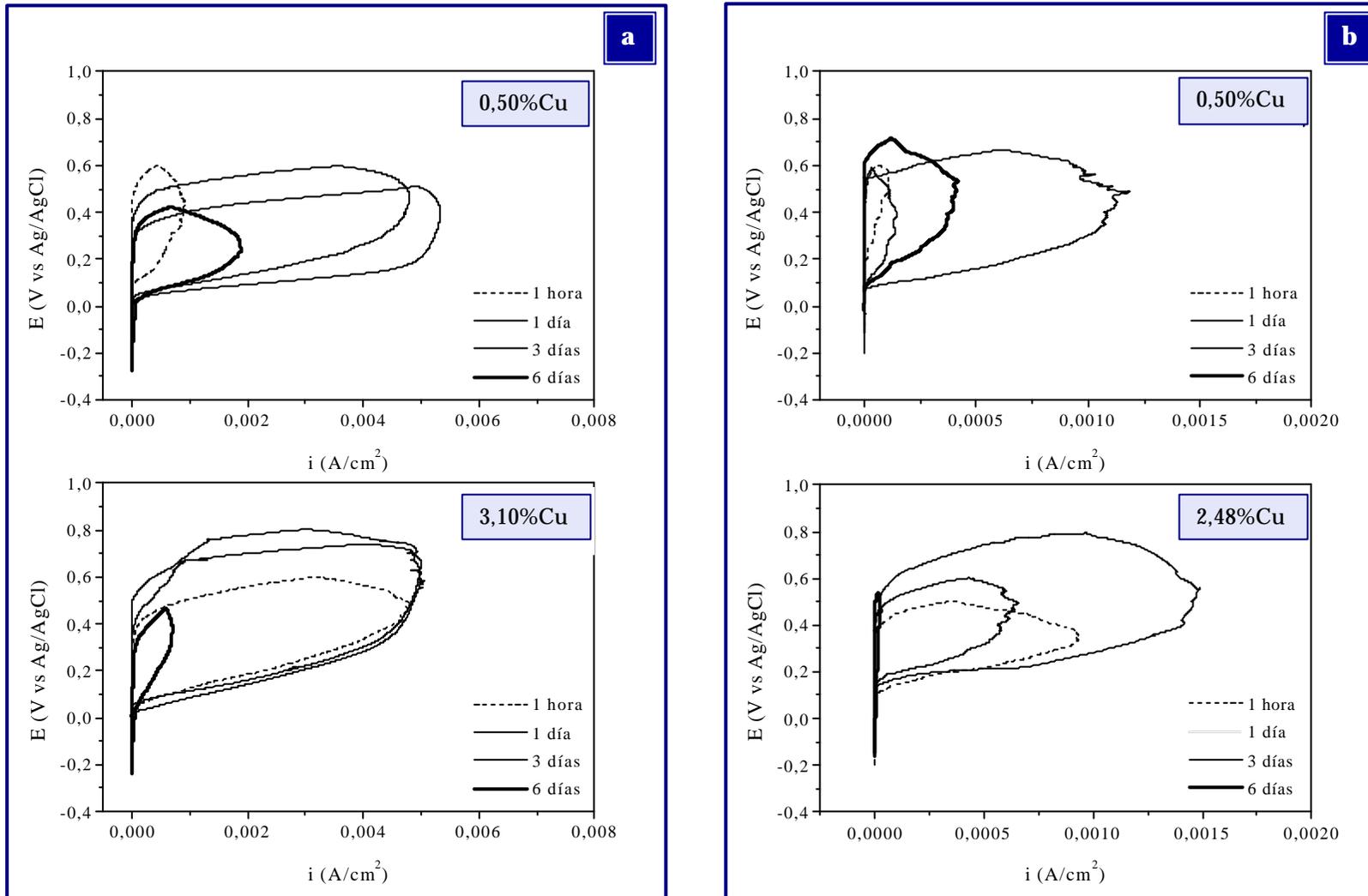


Figura 116. Curvas de polarización cíclica para los materiales con contenido en Cu en función del tiempo de inmersión en NaCl al 3,5% a 22°C: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

b) Efecto de la adición de estaño

La Figura 117 representa las curvas de polarización cíclica en NaCl al 3,5% a 22°C de los aceros AISI 304 y 316 con porcentajes variables de Sn. De nuevo, la resistencia a la corrosión por picadura que presenta el acero AISI 316 en este medio es muy superior a la del AISI 304, ya que, por efecto del contenido en Mo, las densidades de corriente registradas durante la realización de los ensayos se reducen notablemente, incluso en mayor medida que en caso de adicionar cobre como elemento aleante. En cuanto al efecto del estaño, se observa que la adición de este elemento en el porcentaje máximo aumenta la densidad de corriente consumida en los dos aceros inoxidable estudiados con respecto a la que presentan cuando contienen la mínima adición, sobre todo en el caso del acero AISI 304.

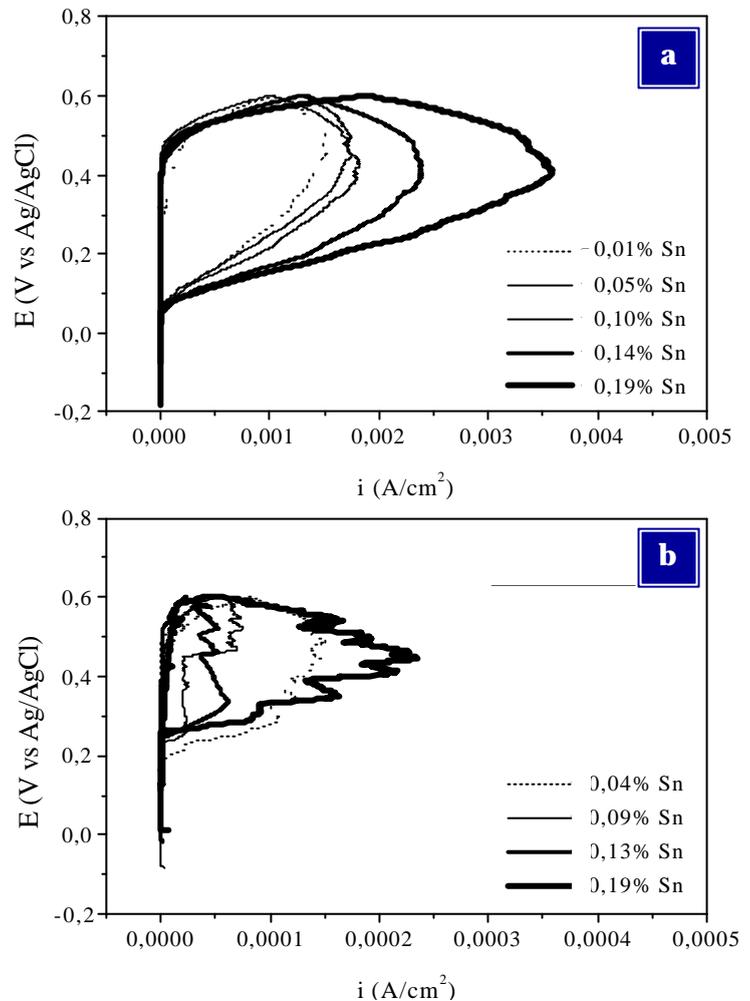


Figura 117. Curvas de polarización cíclica en NaCl al 3,5% a 22°C para los materiales con contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Por otro lado, la Figura 118 muestra el efecto que ejerce el porcentaje de Sn adicionado en el potencial de picadura del acero inoxidable AISI 304,

determinado para las densidades de corriente de 10 y 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Una vez más, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el criterio de picadura fijado no afecta de forma significativa al valor de E_{pic} ya que, aunque los potenciales registrados al

aplicar el criterio de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ son superiores alrededor de 0,1 V, en ambos casos exhiben una variación similar con el aumento de la adición de Sn.

En la Tabla 38 se puede observar el efecto del Sn en el valor de los potenciales característicos (E_{corr} , E_{rep} y E_{pic}) y de los intervalos que describen el comportamiento del material frente al ataque por picadura en el medio estudiado. La representación gráfica de los valores obtenidos se muestra en la Figura 119.

Tabla 38. Potenciales obtenidos para los aceros inoxidables con contenido en Sn en NaCl al 3,5% a 22°C.

	Colada	E_{corr} (V)	E_{rep} (V)	E_{pic} (V)	$E_{\text{rep}}-E_{\text{corr}}$ (V)	$E_{\text{pic}}-E_{\text{corr}}$ (V)	$E_{\text{pic}}-E_{\text{rep}}$ (V)
AISI 304	297	-0,098	-0,056	0,349	0,042	0,447	0,405
	298	-0,073	-0,041	0,388	0,032	0,461	0,429
	299	-0,087	-0,033	0,377	0,054	0,464	0,410
	300	-0,099	-0,068	0,413	0,031	0,512	0,481
	301	-0,095	-0,050	0,429	0,045	0,524	0,479
AISI 316	307	0,042	0,197	0,515	0,155	0,473	0,318
	308	0,039	0,201	0,555	0,162	0,516	0,354
	309	0,025	0,216	0,593	0,191	0,568	0,377
	310	0,029	0,235	0,605	0,206	0,576	0,370

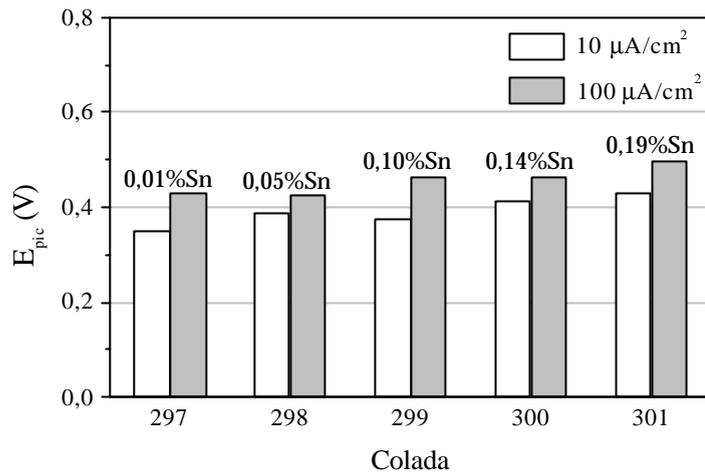


Figura 118. Variación del potencial de picadura en el acero inoxidable AISI 304 en función del contenido en Sn según el criterio de picadura fijado.

En este caso, la adición de porcentajes crecientes de estaño presenta un efecto opuesto al mostrado por el cobre, tendiendo a aumentar ligeramente E_{pic} en los aceros AISI 304 y AISI 316. Sin embargo, igual que ocurría con la adición de Cu, se puede decir que la variación de la concentración de Sn no ejerce una influencia destacable en E_{corr} y E_{rep} . A su vez, la resistencia al ataque por picadura de estos materiales en el medio

de ensayo se considera elevada, siendo incluso superior a la de los aceros con Cu, debido a la mayor diferencia entre E_{pic} y E_{corr} , que tiende a aumentar con la adición de Sn. No obstante, si variaciones ambientales indujeran ataque por picadura, los aceros con alto porcentaje de Sn presentarían un mayor crecimiento de las picaduras que aquellos con alto contenido en Cu, debido a las mayores diferencias entre E_{pic} y E_{rep} , mostrando además baja capacidad de repasivación por las pequeñas diferencias entre E_{rep} y E_{corr} , especialmente en el AISI 304.

En cuanto al efecto del tiempo, la Figura 120 muestra las curvas obtenidas en los aceros con el menor y mayor contenido de Sn tras 1, 3 y 6 días de ensayo.

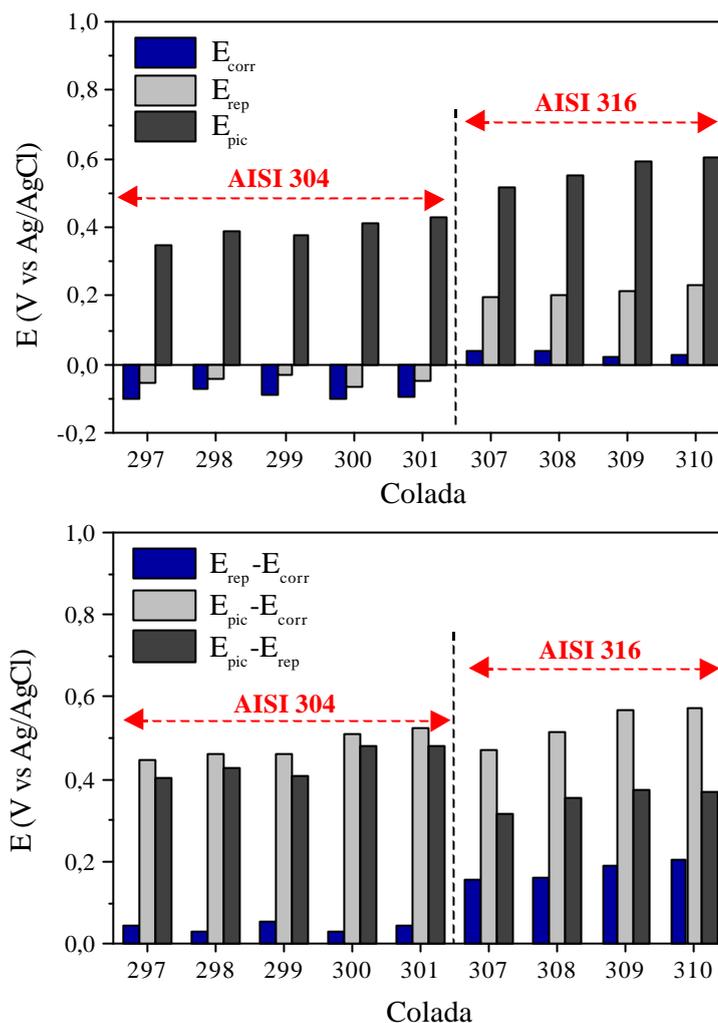


Figura 119. Variación de los potenciales característicos en función de la concentración en Sn en NaCl al 3,5% a 22°C.

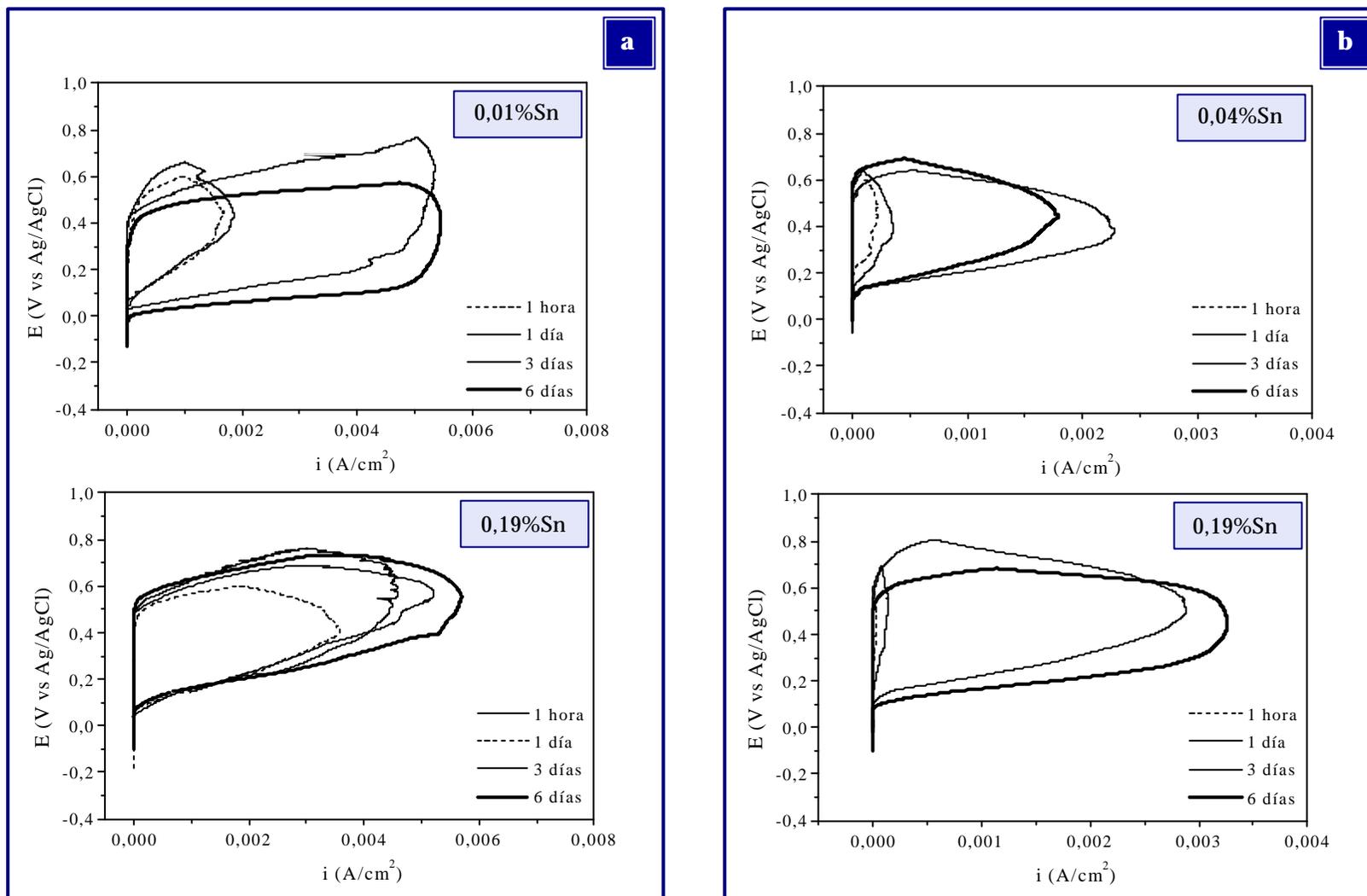


Figura 120. Curvas de polarización cíclica para los materiales con contenido en Sn en función del tiempo de inmersión en NaCl al 3,5% a 22°C: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Opuestamente a lo observado en los aceros con contenido en Cu, las curvas de polarización cíclica obtenidas revelan la progresiva disminución de la resistencia a la corrosión de estos materiales a medida que aumenta el tiempo de exposición, observándose un claro incremento en el área de las curvas trazadas al pasar de los primeros minutos de inmersión hasta los seis días. Así, transcurridos seis días los aceros aleados con Sn exhiben peor comportamiento que cuando se alean con Cu, mostrando un mayor desarrollo de las picaduras formadas evidenciado por el mayor consumo de corriente registrado.

c) Efecto de la adición de cobre y estaño

En la Figura 121 se muestran las curvas de polarización cíclica en NaCl al 3,5% a 22°C obtenidas para los aceros AISI 304 y 316 con adiciones conjuntas de Cu y Sn. De nuevo, las curvas trazadas ponen de manifiesto que los materiales AISI 316 presentan una menor velocidad de corrosión que los AISI 304, ya que las densidades de corriente registradas se reducen un orden de magnitud. Globalmente, el área del ciclo de

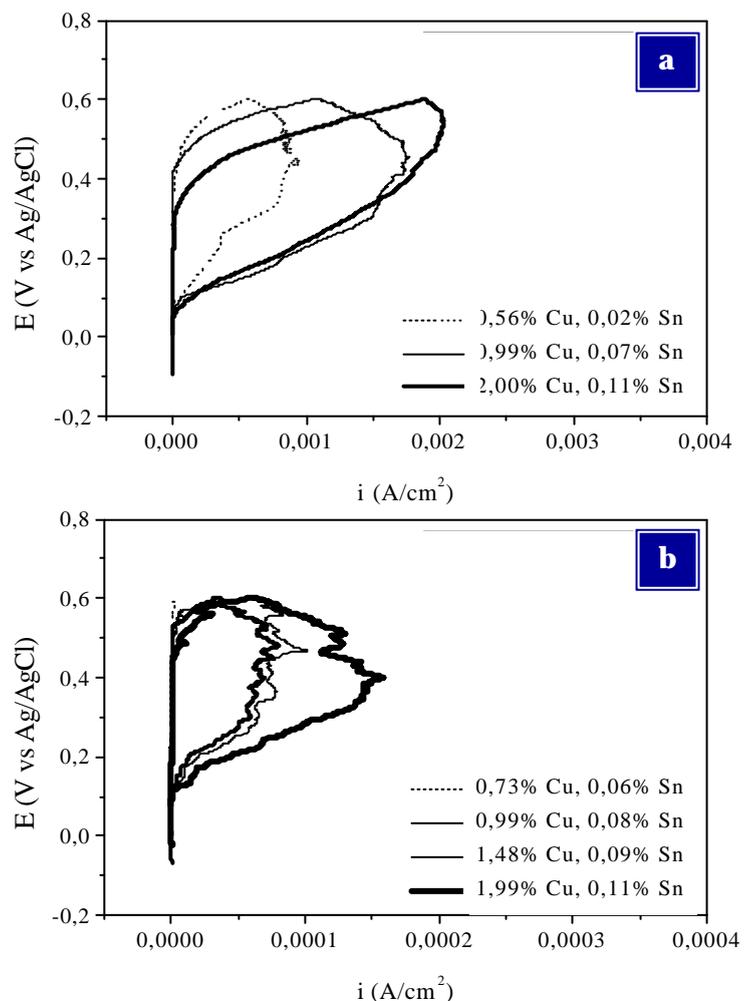


Figura 121. Curvas de polarización cíclica en NaCl al 3,5% a 22°C para los materiales con contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

histéresis anódica muestra que la adición de Cu y Sn tiende a aumentar el consumo de corriente durante el proceso de polarización, generando por tanto una mayor velocidad de disolución. No obstante, las curvas muestran áreas extraordinariamente pequeñas que revelan las bajas velocidades de corrosión generadas. De hecho, el acero inoxidable AISI 304 con contenidos en Cu y Sn exhibe el menor grado de corrosión de todos los materiales AISI 304 ensayados en este medio, ya que los ciclos de histéresis anódica presentan las menores áreas.

Al igual que en el caso del Cu y el Sn, la Figura 122 muestra el efecto que ejerce la adición conjunta de Cu y Sn en el potencial de picadura del acero AISI 304, determinado para las densidades de corriente de 10 y 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nuevamente, los datos obtenidos indican que el criterio de picadura seleccionado no afecta de forma significativa a los valores de E_{pic} , que exhiben una variación similar con el aumento de Cu y Sn, siendo 0,1 V superiores al aplicar el criterio de 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

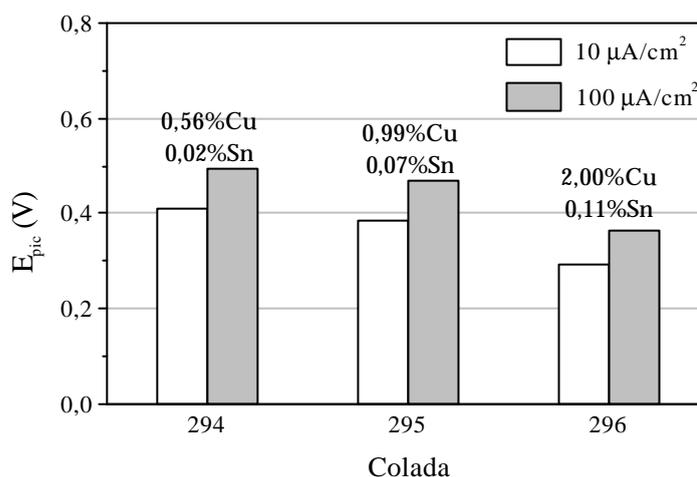


Figura 122. Variación del potencial de picadura en el acero inoxidable AISI 304 en función del contenido en Cu y Sn según el criterio de picadura fijado.

Además de E_{pic} , la Tabla 39 recoge la variación de los demás potenciales extraídos de las curvas de polarización, los cuales se representan en la Figura 123. Se observa que la adición de altos porcentajes de Cu y Sn ejerce un efecto similar al Cu, tendiendo a disminuir E_{pic} tanto en el AISI 304 como en el 316, mientras que no afecta significativamente a E_{rep} ni a E_{corr} . La susceptibilidad al ataque por picadura también se considera baja en estos aceros, especialmente en el AISI 316 dadas las elevadas diferencias entre E_{pic} y E_{corr} , que tienden a disminuir con el

aumento del porcentaje de Cu y Sn. De igual modo, en caso de que se nuclearan picaduras, su crecimiento sería elevado y su capacidad de repasivación baja, ya que las diferencias entre E_{pic} y E_{rep} son altas y entre E_{rep} y E_{corr} bajas. Por otra parte, según la Figura 124, la adición de Cu y Sn ejerce un efecto muy similar al Cu, elevando el consumo de corriente durante los primeros días, pero disminuyéndolo a los seis días de ensayo por debajo del inicial.

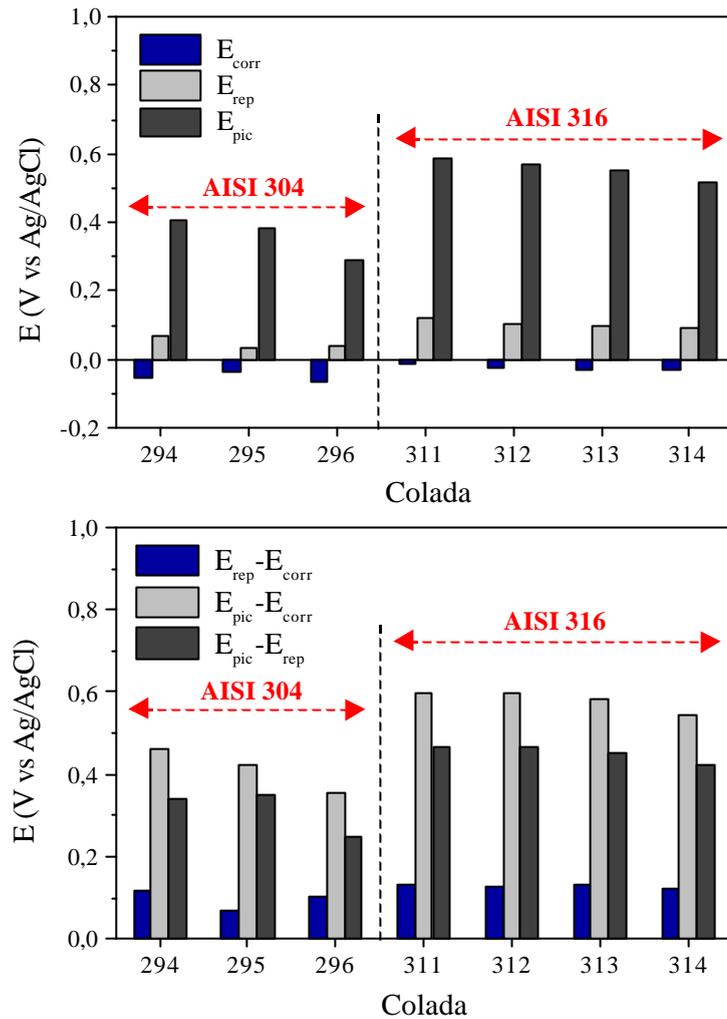


Figura 123. Variación de los potenciales característicos en función de la concentración en Cu y Sn en NaCl al 3,5% a 22°C.

Tabla 39. Potenciales obtenidos para los aceros inoxidable con contenido en Cu y Sn en NaCl al 3,5% a 22°C.

	Colada	E_{corr} (V)	E_{rep} (V)	E_{pic} (V)	$E_{rep}-E_{corr}$ (V)	$E_{pic}-E_{corr}$ (V)	$E_{pic}-E_{rep}$ (V)
AISI 304	294	-0,052	0,067	0,409	0,119	0,461	0,342
	295	-0,038	0,032	0,385	0,070	0,423	0,353
	296	-0,063	0,041	0,292	0,104	0,355	0,251
AISI 316	311	-0,011	0,122	0,588	0,133	0,599	0,466
	312	-0,025	0,104	0,572	0,129	0,597	0,468
	313	-0,032	0,099	0,552	0,131	0,584	0,453
	314	-0,028	0,093	0,516	0,121	0,544	0,423

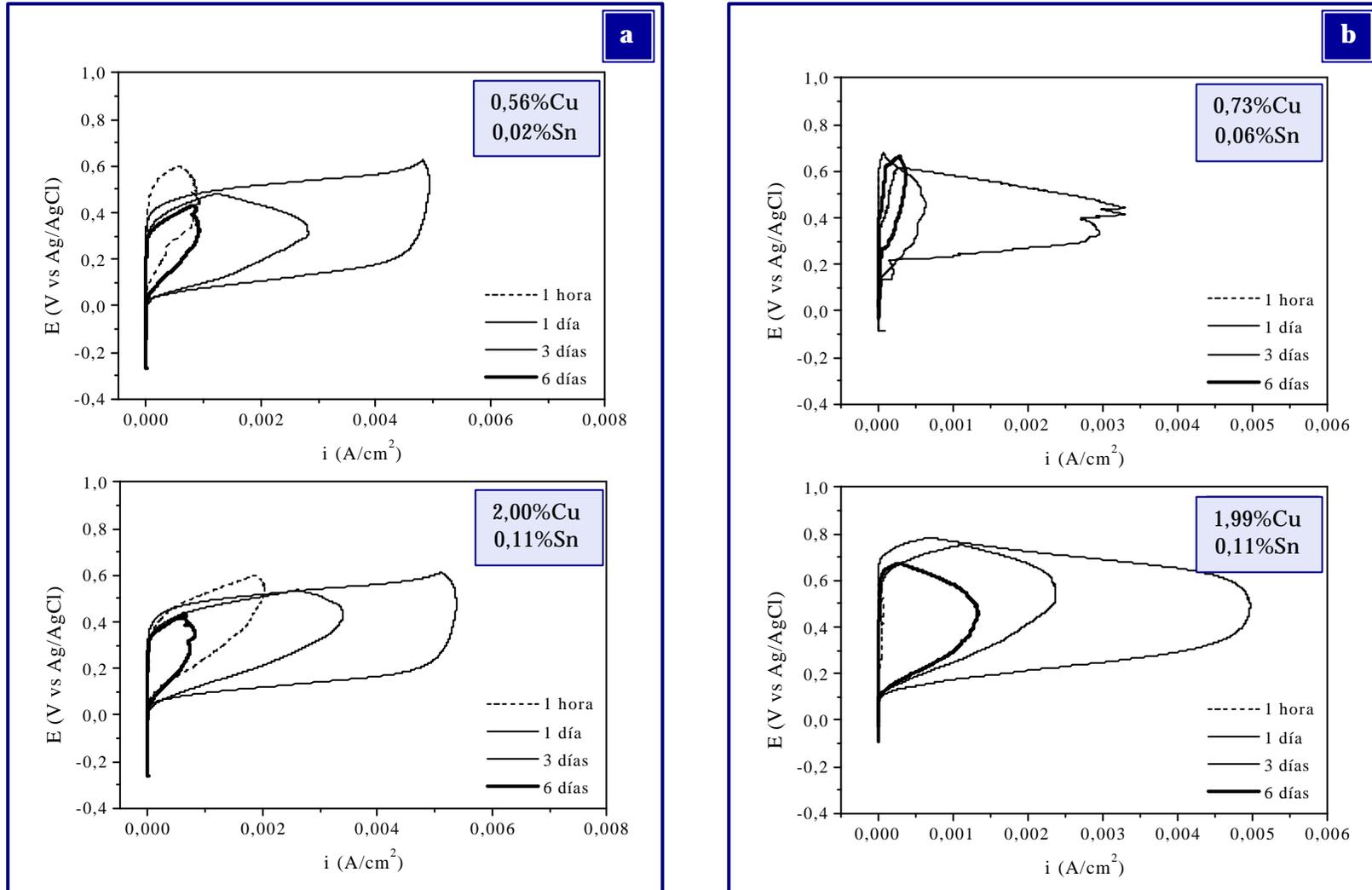


Figura 124. Curvas de polarización cíclica para los materiales con contenido en Cu y Sn en función del tiempo de inmersión en NaCl al 3,5% a 22°C: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

d) Conclusiones de los ensayos de polarización cíclica

En general, los resultados obtenidos de los ensayos de polarización cíclica han mostrado que los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con contenidos en Cu y/o Sn exhiben un elevado grado de protección frente al inicio del ataque por picadura en NaCl al 3,5% a 22°C, presentando elevadas diferencias entre E_{pic} y E_{corr} , especialmente en los aceros AISI 316 debido a su contenido en Mo. No obstante, si por circunstancias externas se indujeran picaduras, los aceros estudiados 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, ya que las diferencias entre E_{pic} y E_{rep} son altas y entre E_{rep} y E_{corr} bajas. Por otra parte, las áreas del ciclo de histéresis anódica de los materiales ensayados ponen de manifiesto que los aceros AISI 316 presentan velocidades de corrosión un orden de magnitud menores que los AISI 304 como consecuencia de la menor corriente consumida en el proceso.

Comparativamente, la susceptibilidad al inicio del ataque localizado es mayor en los aceros inoxidable aleados con Cu, es decir, la adición de cobre tiende a favorecer la nucleación de picaduras ya que a medida que aumenta su concentración en el material se produce un descenso en los valores de E_{pic} y de la diferencia entre E_{pic} y E_{corr} , mientras que la adición de Sn ejerce un efecto opuesto al Cu, aumentando E_{pic} y $E_{pic}-E_{corr}$ en ambos aceros. Sin embargo, al aumentar el tiempo de exposición en el medio, la adición de Cu por separado o conjuntamente con Sn tiende a ejercer un efecto beneficioso en la resistencia a la corrosión del material, según demuestra la disminución del consumo de corriente registrado durante los ciclos de polarización efectuados, que por el contrario aumenta con la adición de Sn. De hecho, los aceros aleados con Sn presentan globalmente un mayor crecimiento de las picaduras que aquellos con contenido en Cu, debido a las mayores diferencias entre E_{pic} y E_{rep} , especialmente en el AISI 304.

4.2.1.2 ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS

a) Efecto de la adición de cobre

Con objeto de determinar el efecto de la adición de Cu y/o Sn 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, por ser considerado el más adecuado dado el elevado grado de protección frente al inicio de picadura mostrado por los materiales en el estudio electroquímico de polarización cíclica efectuado.

Así, en la Figura 125 se muestran las curvas potencioestáticas, que representan 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 en Cu, así como la modificación que experimentan los valores de TCP determinados a partir de dichas curvas a las densidades de corriente de 10 y 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La Tabla 40 recoge las temperaturas críticas de picadura registradas. En líneas generales se observa que la adición de cobre tiende a ejercer un efecto reductor de la TCP en los dos aceros inoxidable estudiados cuando se encuentran en contacto con NaCl al 3,5%, lo que revela un efecto negativo de este elemento en la resistencia al inicio de la corrosión localizada. En particular, el efecto negativo del cobre se presenta más acusadamente en el acero AISI 304, donde la adición del máximo porcentaje de Cu disminuye la TCP un valor aproximado de 20°C, frente a los 10°C que se reduce en el AISI 316. Este resultado revela la atenuación de los efectos negativos del cobre como consecuencia de la actuación del molibdeno. Por otra parte, el criterio seleccionado para la determinación del inicio de la formación de picaduras tampoco parece afectar a los resultados de un modo significativo, ya que los valores de TCP obtenidos a 10 y 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ difieren tan sólo entre 1 y 3°C.

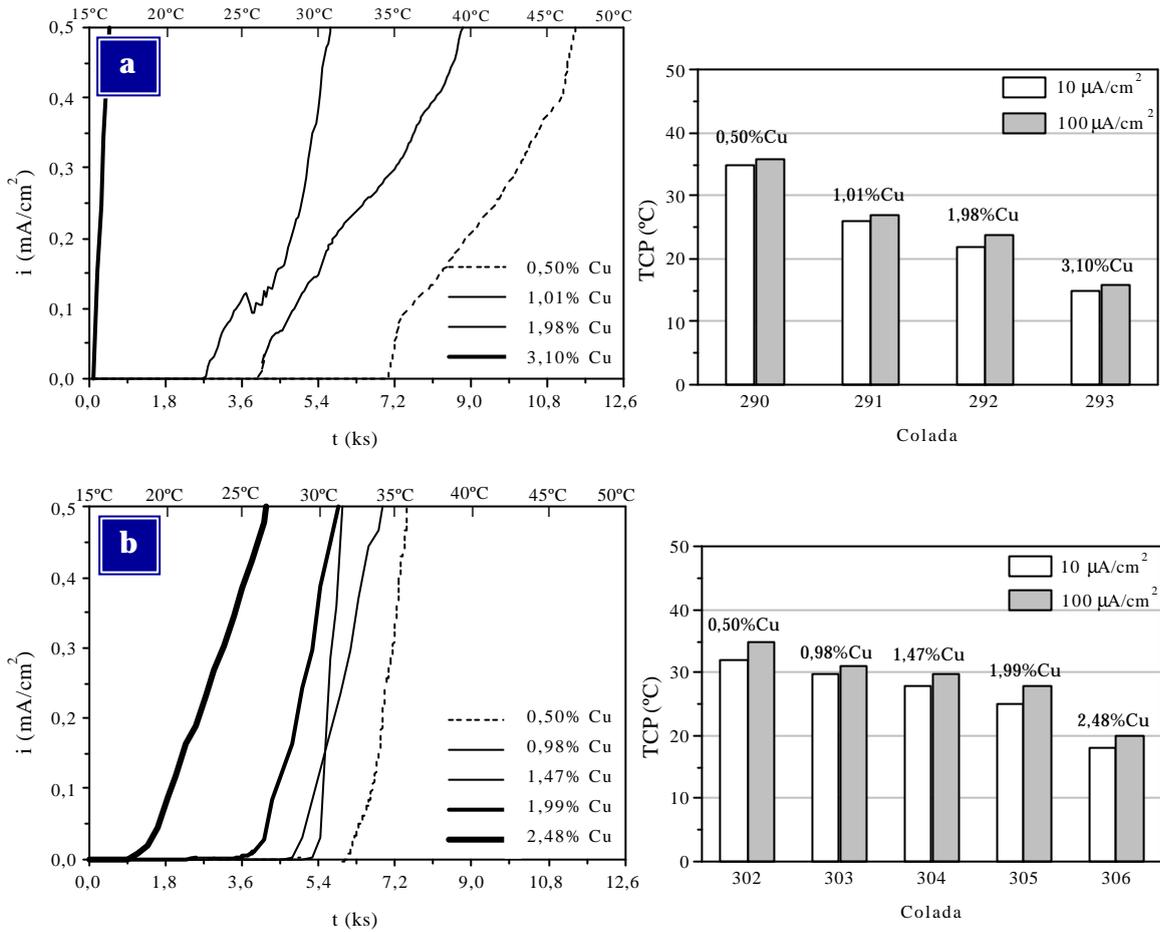


Figura 125. Temperaturas críticas de picadura en NaCl al 3,5% para los materiales con contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 40. Temperaturas críticas de picadura para los aceros inoxidable con contenido en Cu.

Colada	AISI 304				AISI 316				
	290	291	292	293	302	303	304	305	306
Cu (% masa)	0,50	1,01	1,98	3,10	0,50	0,98	1,47	1,99	2,48
TCP (°C) (i=10 μ A/cm ²)	35	26	22	15	32	30	28	25	18
TCP (°C) (i=100 μ A/cm ²)	36	27	24	16	35	31	30	28	20

b) Efecto de la adición de estaño

La Figura 126 muestra las curvas potenciostáticas obtenidas para los aceros AISI 304 y AISI 316 con adiciones de Sn y la variación de los valores de TCP registrados, según los dos criterios de picadura fijados, en función del contenido en Sn. En la Tabla 41 se muestran los valores de TCP obtenidos para las densidades de corriente de 10 y 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

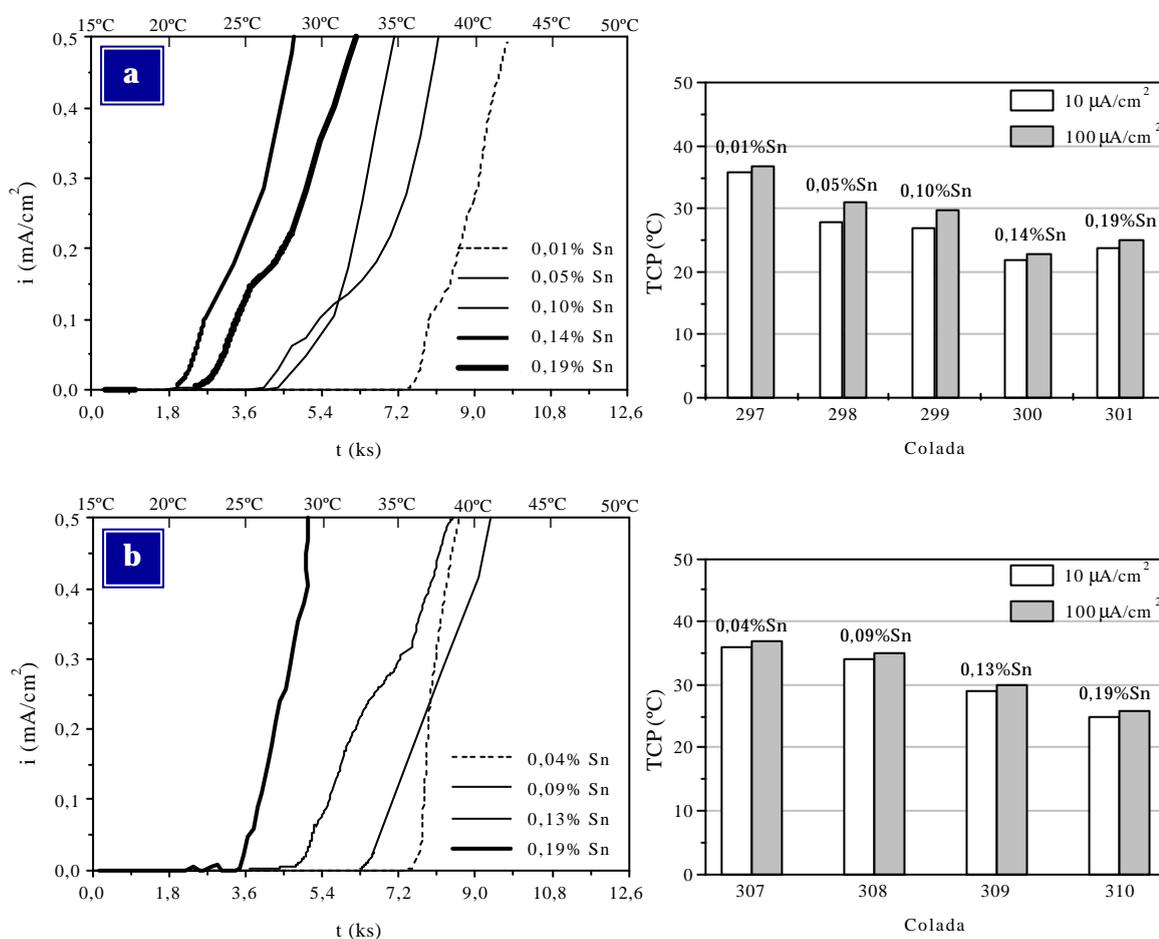


Figura 126. Temperaturas críticas de picadura en NaCl al 3,5% para los materiales con contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

En general, el aumento de la concentración de Sn tiende a disminuir la temperatura crítica de picadura tanto en el acero AISI 304 como en el 316, ejerciendo por ello un efecto negativo en el comportamiento de estos materiales frente al ataque por picadura. No obstante, comparativamente se observa que el

efecto del estaño resulta menos negativo que el atribuido al cobre, ya que las variaciones de temperatura producidas son menores, especialmente en el acero AISI 304, donde se reducen un máximo de unos 10°C. De nuevo, el criterio fijado para determinar el inicio de la formación de picaduras no altera sustancialmente los resultados obtenidos.

Tabla 41. Temperaturas críticas de picadura para los aceros inoxidable con contenido en Sn.

Colada	AISI 304					AISI 316			
	297	298	299	300	301	307	308	309	310
Sn (% masa)	0,01	0,05	0,10	0,14	0,19	0,04	0,09	0,13	0,19
TCP (°C) ($i=10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	37	28	27	22	24	36	34	29	25
TCP (°C) ($i=100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	37	31	30	23	25	37	35	30	26

c) Efecto de la adición de cobre y estaño

La Figura 127 presenta la variación de la densidad de corriente con la temperatura y el tiempo en función de los porcentajes de Cu y Sn adicionados a los aceros AISI 304 y AISI 316. Asimismo se muestran los valores de TCP obtenidos a partir de dichas curvas bajo la aplicación de los dos criterios de picadura seleccionados, valores que se exponen su vez en la Tabla 42.

En general, comparando la totalidad de ensayos potencioestáticos realizados puede decirse que el acero AISI 316 con adiciones conjuntas de Cu y Sn es el que ofrece los mejores resultados al mostrar los mayores valores de TCP registrados, poniendo de manifiesto el efecto positivo de la sinergia Cu-Sn-Mo. En particular, el comportamiento a la corrosión observado mejora a medida que disminuyen los porcentajes de Cu y Sn en la aleación. De hecho, el material con el menor contenido de estos elementos (colada 311) no muestra ataque localizado por picadura en NaCl al 3,5% en el intervalo de temperaturas estudiado (15-80°C).

No obstante, aunque las TCP medidas disminuyen con la adición de Cu y Sn, el acero con la máxima concentración de estos elementos (colada 314) muestra una TCP que supera en algunos grados centígrados a las registradas para los demás aceros incluso en el caso más favorable, es decir, cuando poseen el menor contenido de Cu y/o Sn adicionado. Por su parte, la adición de niveles crecientes de Cu y Sn también provoca una disminución de la TCP en el acero AISI 304, aunque en este caso el efecto reductor asociado a la adición combinada de ambos elementos se halla en una situación intermedia a la atribuida a la adición de Cu y Sn por separado. Una vez más, los resultados obtenidos no parecen resultar demasiado afectados por el criterio establecido para la determinación del inicio de la formación de picaduras, mostrando diferencias de temperatura que se consideran mínimas (en ningún caso superan los 3°C).

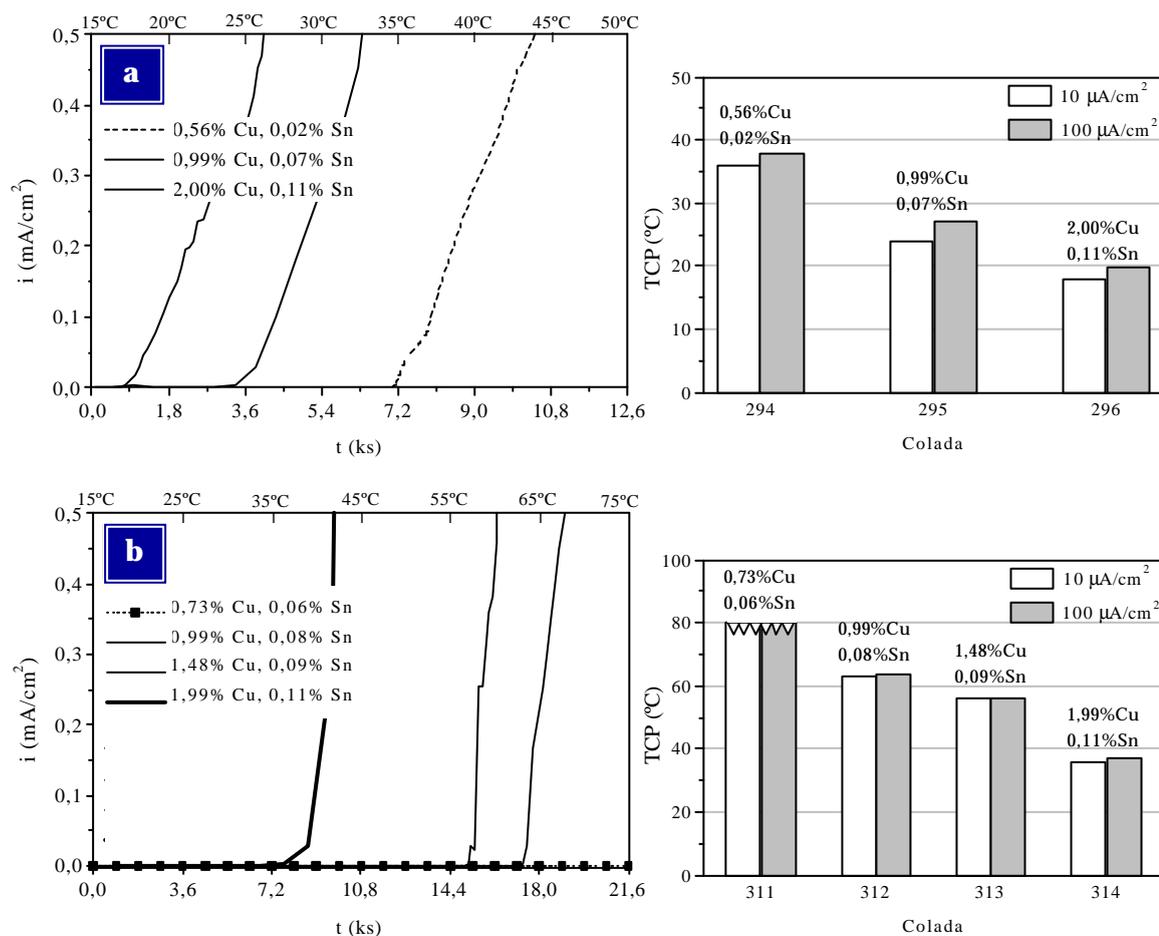


Figura 127. Temperaturas críticas de picadura en NaCl al 3,5% para los materiales con contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 42. Temperaturas críticas de picadura para los aceros inoxidable con contenido en Cu y Sn.

	AISI 304			AISI 316			
Colada	294	295	296	311	312	313	314
Cu (% masa)	0,56	0,99	2,00	0,73	0,99	1,48	1,99
Sn (% masa)	0,02	0,07	0,11	0,06	0,08	0,09	0,11
TCP (°C) ($i=10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	36	24	18	-	63	56	36
TCP (°C) ($i=100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	38	27	20	-	64	56	37

d) Conclusiones de los ensayos electroquímicos potencioestáticos

Los ensayos electroquímicos realizados han mostrado que la adición de Cu y Sn, separada o conjuntamente, disminuye la temperatura crítica de picadura de los aceros AISI 304 y AISI 316 que operan en soluciones de cloruro sódico al 3,5%, lo que pone de manifiesto el efecto negativo de dichos elementos en la resistencia al inicio de la corrosión por picaduras. En particular, en el caso del acero AISI 304, la adición de porcentajes de Cu provoca la mayor disminución de la TCP (se reduce hasta 20°C), mientras que la de Sn origina las menores reducciones (unos 10°C), hallándose la adición conjunta de ambos elementos en una situación intermedia. En el acero AISI 316, las TCP disminuyen por efecto de la adición de Cu y de Sn en una magnitud similar a la observada en el AISI 304 (no superan los 10°C), mientras que la adición conjunta de Cu y Sn contribuye a un mejor comportamiento del acero, conduciendo a unas TCP notablemente superiores con respecto a la totalidad de materiales ensayados.

4.2.1.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Teniendo en cuenta que los ensayos electroquímicos realizados son ensayos de corrosión acelerados en los que es preciso forzar las condiciones de

operación, ya sea aplicando un amplio barrido de potencial o fijando un potencial constante que se sitúa muy por encima del potencial de corrosión, se realizaron medidas de impedancia con objeto de obtener información más real sobre el comportamiento del sistema, al no perturbar irreversiblemente el electrodo de trabajo. Así, los resultados obtenidos para los aceros AISI 304 y AISI 316 con Cu y Sn en NaCl al 3,5% a 22°C se muestran en las Figuras 128 y 129.

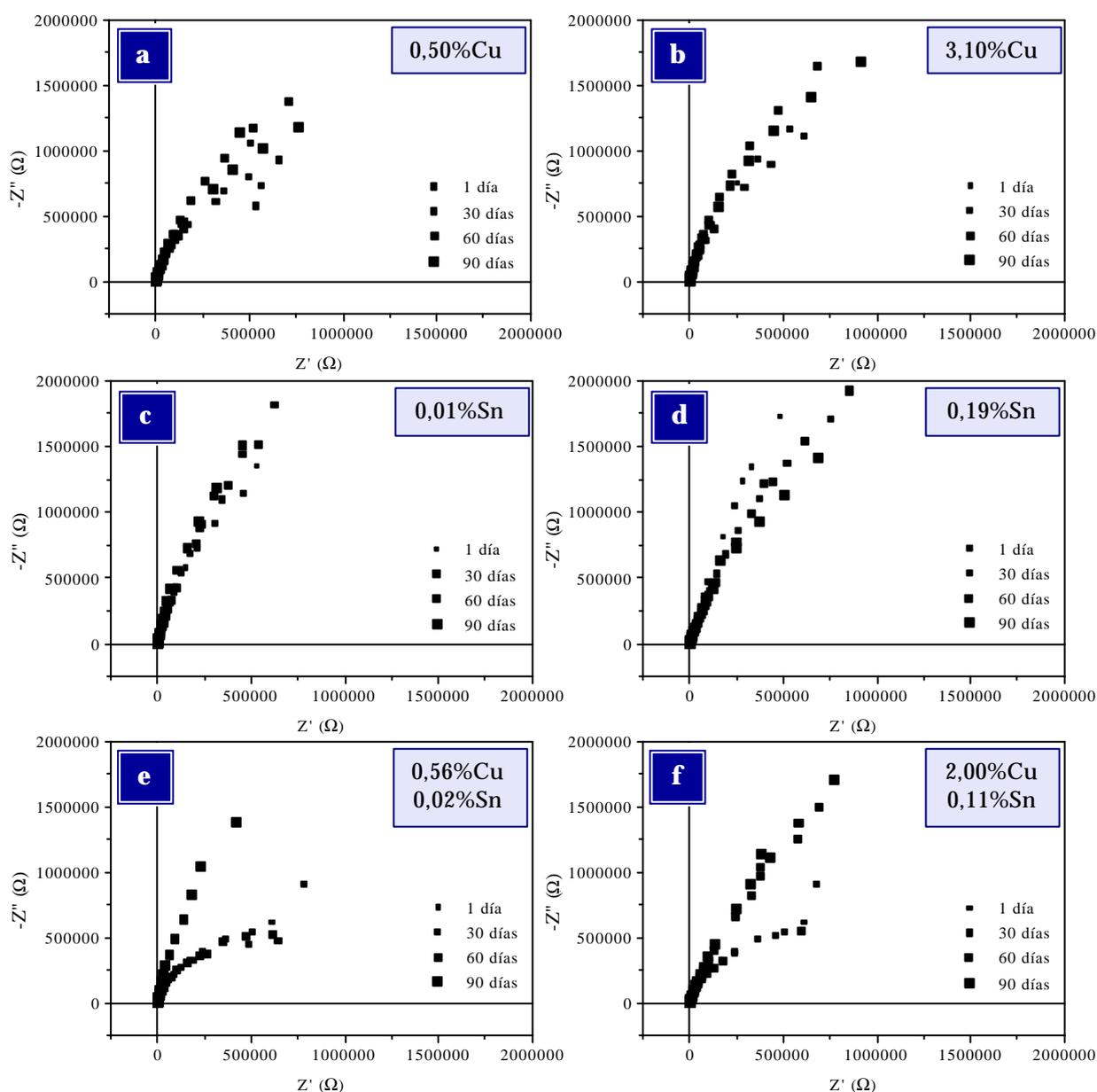


Figura 128. Diagramas de Nyquist del acero inoxidable AISI 304 en función del tiempo de exposición en NaCl al 3,5% a 22°C: a) 0,50% Cu (colada 290), b) 3,10% Cu (colada 293), c) 0,01% Sn (colada 297), d) 0,19% Sn (colada 301), e) 0,56% Cu, 0,02% Sn (colada 294), f) 2,00% Cu, 0,11% Sn (colada 296).

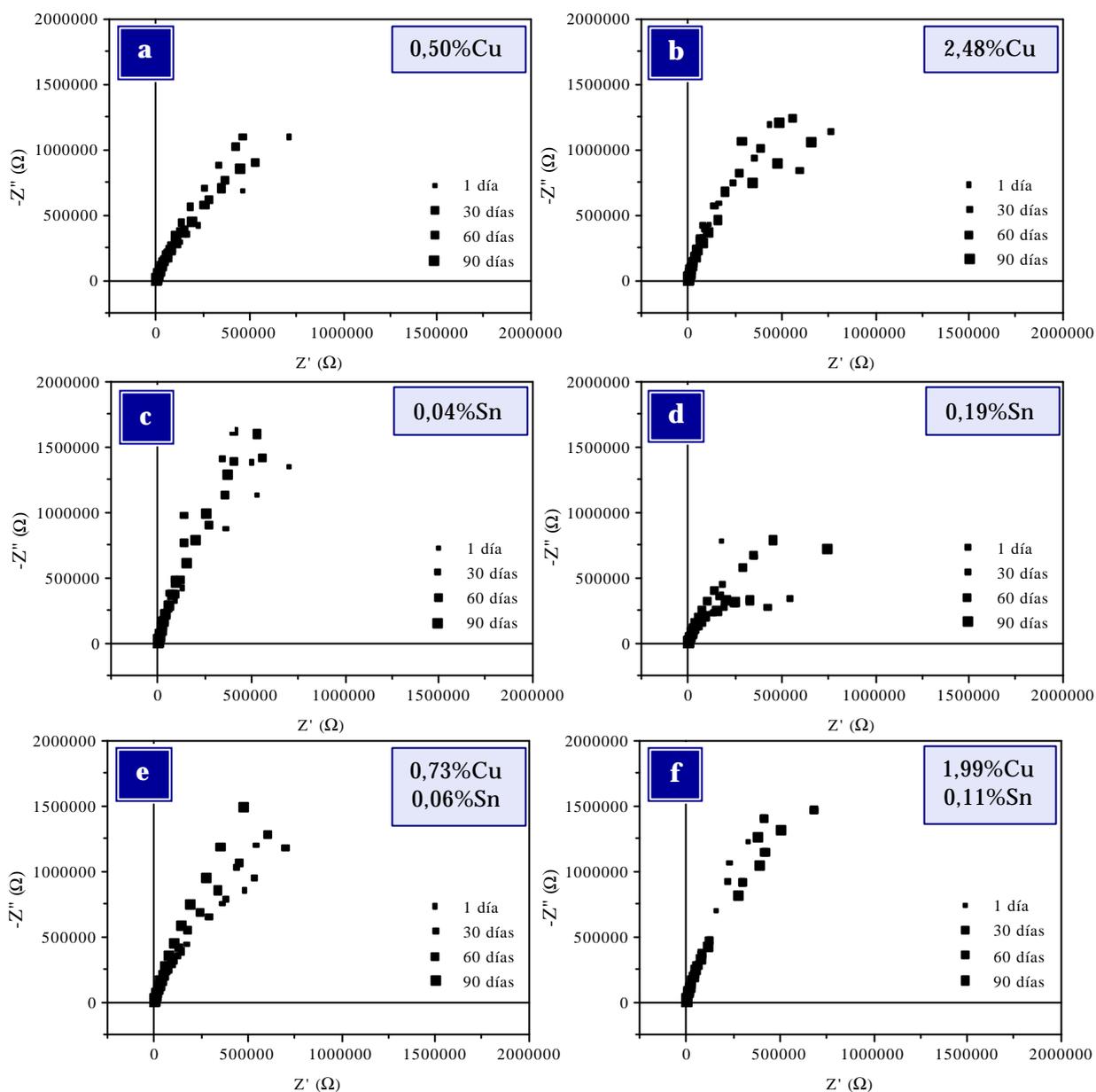


Figura 129. Diagramas de Nyquist del acero inoxidable AISI 316 en función del tiempo de exposición en NaCl al 3,5% a 22°C: a) 0,50% Cu (colada 302), b) 2,48% Cu (colada 306), c) 0,04% Sn (colada 307), d) 0,19% Sn (colada 310), e) 0,73% Cu, 0,06% Sn (colada 311), f) 1,99% Cu, 0,11% Sn (colada 314).

En todos los casos los diagramas de Nyquist obtenidos muestran arcos de trazado ascendente que resultan indicativos de la elevada resistencia al inicio de la corrosión por picadura de estos aceros en la solución de cloruro sódico, independientemente de su contenido en Cu y/o Sn. De hecho, ningún material presenta ataque por picadura después de 90 días de exposición, lo que pone de manifiesto la lenta cinética del proceso de corrosión en este medio.

4.2.2 CORROSIÓN POR PICADURA Y RESQUICIO EN CLORURO FÉRRICO

4.2.2.1 CORROSIÓN POR PICADURA

a) Efecto de la adición de cobre

La lenta cinética del proceso de corrosión así como las amplias diferencias entre E_{pic} y E_{corr} y la baja magnitud de corriente consumida durante los ciclos de polarización realizados conducen a señalar que los aceros estudiados presentan una elevada resistencia a la corrosión por picadura en NaCl al 3,5%, por lo que se realizan ensayos de inmersión según la norma ASTM G-48 para evaluar el comportamiento en un medio más agresivo. Así, las Figuras 130 y 131 muestran las pérdidas de masa registradas en los aceros AISI 304 y 316 con contenido en Cu a las 6, 24, 48 y 72 horas de inmersión en $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ al 6% en masa a 22°C.

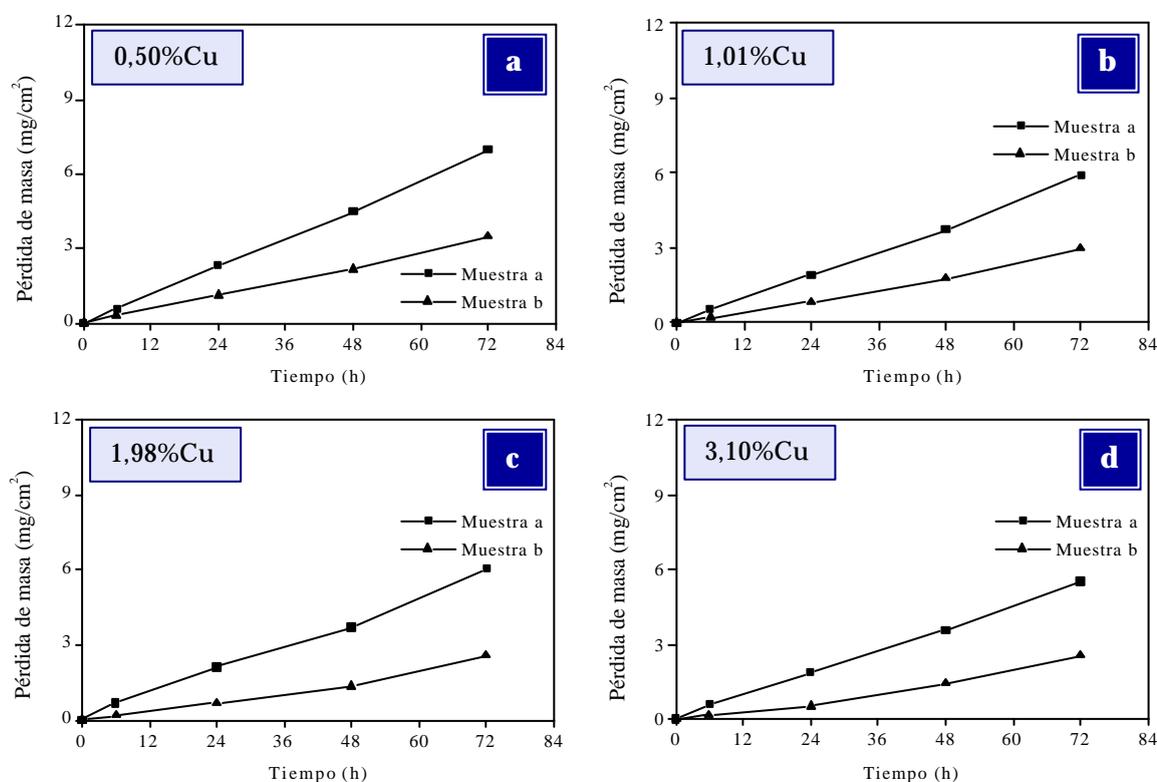


Figura 130. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en $FeCl_3$ al 6% a 22°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 290), b) 1,01% Cu (colada 291), c) 1,98% Cu (colada 292), d) 3,10% Cu (colada 293).

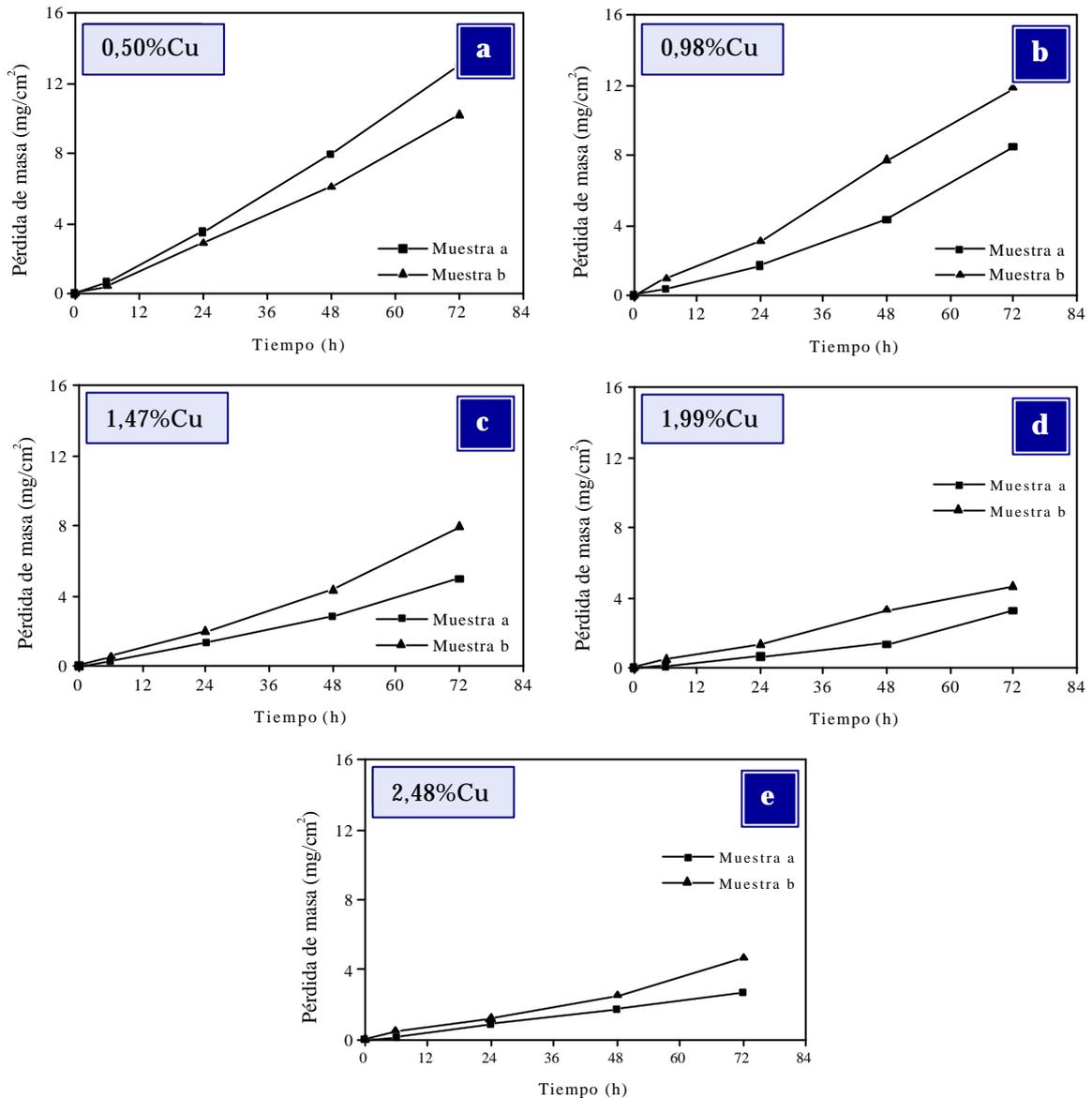


Figura 131. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl_3 al 6% a 22°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 302), b) 0,98% Cu (colada 303), c) 1,47% Cu (colada 304), d) 1,99% Cu (colada 305), e) 2,48% Cu (colada 306).

En la Figura 132 se representan los valores medios de la pérdida de masa producida en los aceros estudiados durante el tiempo de inmersión en la solución de ensayo. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la adición de Cu tiende a aumentar la resistencia a la corrosión de ambos aceros en cloruro férrico, especialmente del acero AISI 316, donde se observa que las pérdidas de masa producidas disminuyen sustancialmente con la adición de altos porcentajes de Cu. En el caso del acero AISI 304, la adición de un bajo porcentaje de Cu (1%)

disminuye ligeramente la pérdida de masa, aunque contenidos superiores de este elemento no modifican una de forma significativa el comportamiento del acero inoxidable en este medio. A su vez, las ecuaciones cinéticas de tipo lineal obtenidas (Tabla 43) muestran que la constante cinética tiende a disminuir con el aumento del porcentaje de cobre, especialmente en el AISI 316, donde se reducen hasta en más de la mitad cuando se adicionan niveles del 1,47% y superiores.

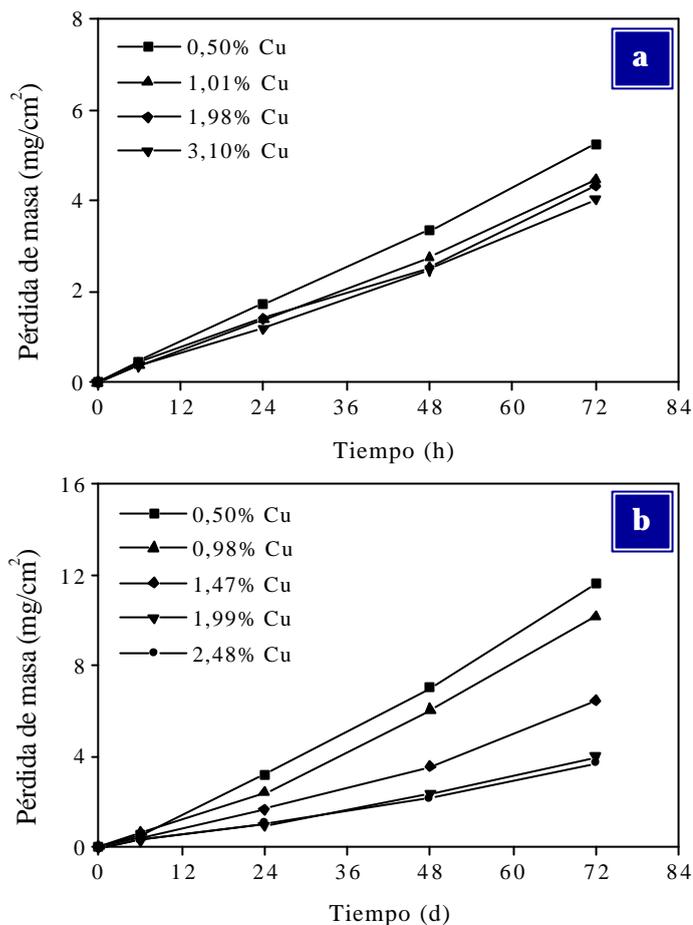


Figura 132. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en $FeCl_3$ al 6% a $22^\circ C$ para los materiales con contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 43. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Cu en $FeCl_3$ al 6% a $22^\circ C$

	Colada	Cu (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm²); t (h)]	r²
AISI 304	290	0,50	$y = 0,072 t - 0,002$ (t ≤ 72)	0,999
	291	1,01	$y = 0,061 t - 0,038$ (t ≤ 72)	0,997
	292	1,98	$y = 0,058 t - 0,001$ (t ≤ 72)	0,992
	293	3,10	$y = 0,055 t - 0,035$ (t ≤ 72)	0,996
AISI 316	302	0,50	$y = 0,162 t - 0,384$ (t ≤ 72)	0,995
	303	0,98	$y = 0,140 t - 0,368$ (t ≤ 72)	0,989
	304	1,47	$y = 0,088 t - 0,214$ (t ≤ 72)	0,985
	305	1,99	$y = 0,054 t - 0,119$ (t ≤ 72)	0,988
	306	2,48	$y = 0,050 t - 0,059$ (t ≤ 72)	0,991

Por tanto, en la Figura 133 se puede observar que la adición de Cu tiende a disminuir muy ligeramente la velocidad de corrosión del acero AISI 304 en cloruro férrico, que se mantiene entre 0,06 y 0,07 $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ para todos los contenidos de Cu adicionados. En el acero AISI 316, la velocidad de corrosión disminuye de un modo más significativo por efecto de la adición de Cu, reduciéndose desde los 0,16 $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$

mostrados por el acero con bajo contenido en este elemento (0,50% Cu) hasta los 0,05 $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ del acero con la mayor adición (2,48% Cu). Comparativamente, el comportamiento que presenta el AISI 316 con porcentajes medios y bajos de Cu con respecto al AISI 304 conduce a considerar la participación de posibles efectos negativos atribuidos a la actuación del par Cu-Mo cuando el material opera en medios clorurados fuertemente oxidantes como el cloruro férrico.

Por otra parte, el examen superficial de las probetas una vez finalizados los ensayos normalizados de picadura (Figura 134) confirma los resultados extraídos del estudio cinético, ya que los aceros AISI 304 y 316 con el menor

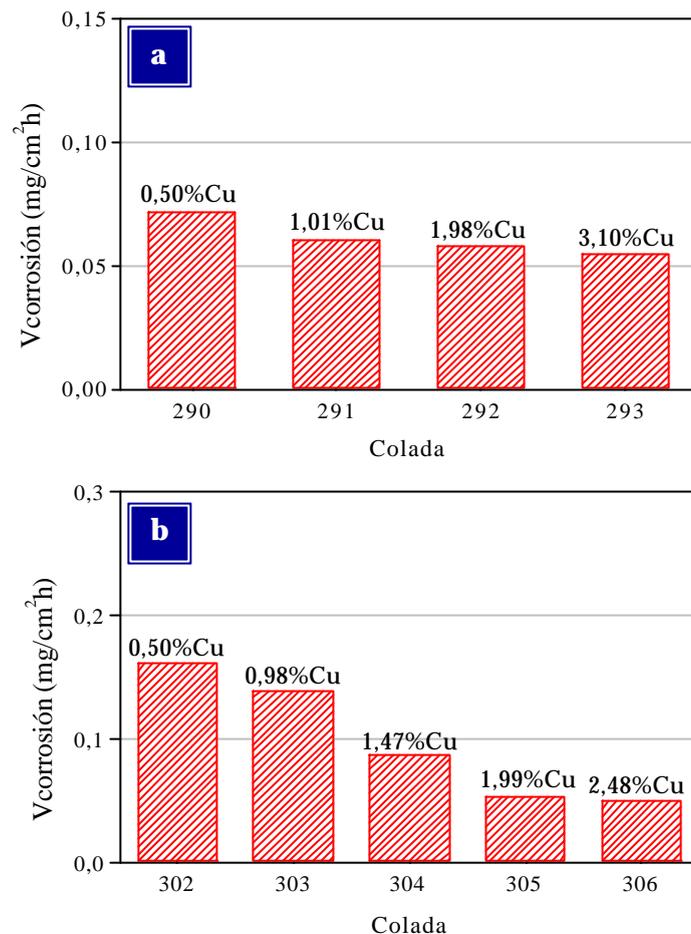


Figura 133. Variación de la velocidad de corrosión en FeCl_3 al 6% a 22°C en función del contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

contenido en Cu 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 que se adiciona al acero. No obstante, el cloruro férrico es un medio tan agresivo que a las 6 horas de exposición todos los materiales ya presentaban pequeñas picaduras en estado incipiente. En particular, la observación bajo lupa permitió comprobar que al aumentar el contenido en cobre se eleva ligeramente el número de picaduras formadas pero disminuye su tamaño, lo que conduce a considerar que el cobre tiende a favorecer la nucleación y a dificultar el crecimiento de picaduras.

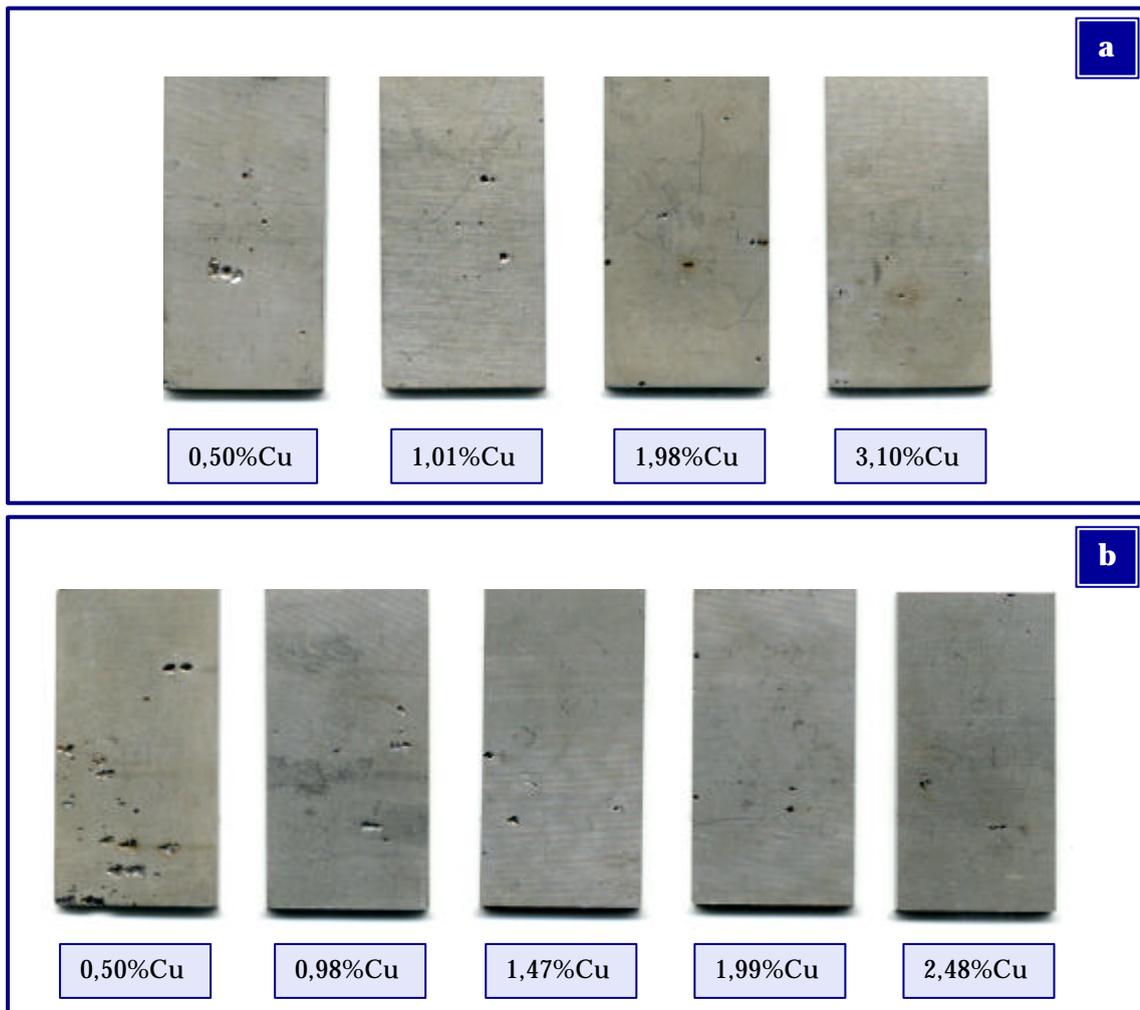


Figura 134. Morfología del ataque localizado por picadura en los materiales con contenido en Cu sometidos a la norma ASTM G-48 (Práctica A): a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

b) Efecto de la adición de estaño

En las Figuras 135 y 136 se representan las pérdidas de masa producidas en los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con diferentes porcentajes de Sn en función del tiempo de inmersión en la solución de cloruro férrico al 6% a 22°C.

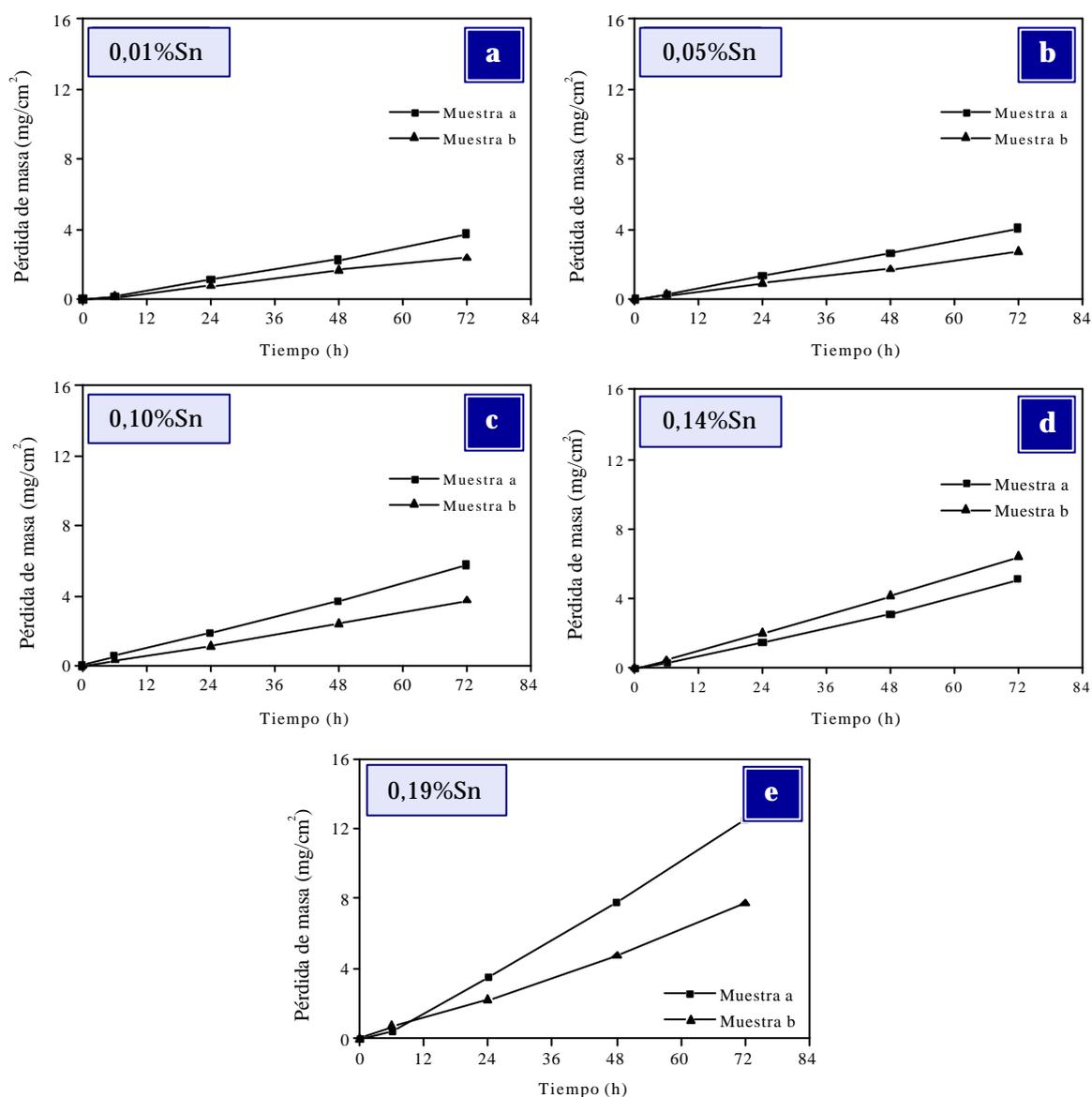


Figura 135. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl_3 al 6% a 22°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Sn: a) 0,01% Sn (colada 297), b) 0,05% Sn (colada 298), c) 0,10% Sn (colada 299), d) 0,14% Sn (colada 300), e) 0,19% Sn (colada 301).

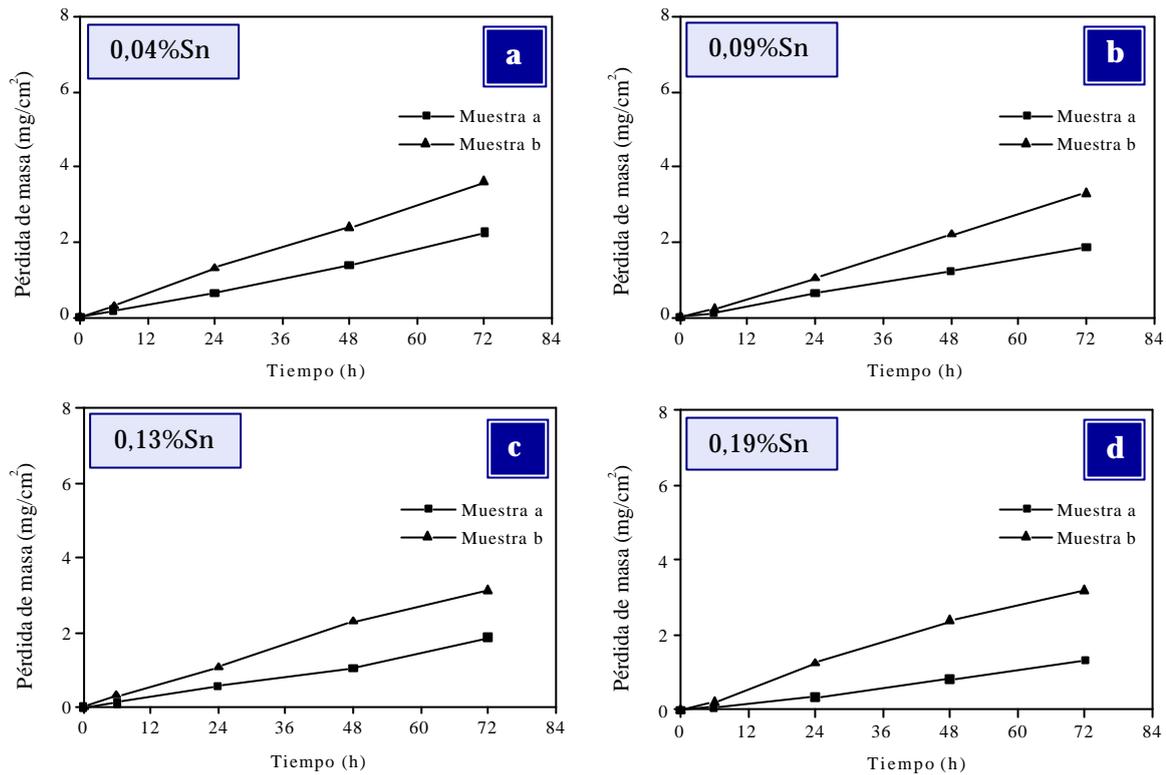


Figura 136. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl₃ al 6% a 22°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Sn: a) 0,04% Sn (colada 307), b) 0,09% Sn (colada 308), c) 0,13% Sn (colada 309), d) 0,19% Sn (colada 310).

En líneas generales se puede observar que las pérdidas de masa producidas en el acero AISI 304 con concentraciones intermedias y bajas de Sn (por debajo de 0,14%) son similares, o incluso ligeramente inferiores, a las mostradas cuando el acero se hallaba aleado con porcentajes de Cu. Por el contrario, cuando la concentración de Sn se sitúa en el porcentaje máximo estudiado (0,19%), las pérdidas de masa detectadas son claramente superiores.

En el caso del acero AISI 316, las variaciones de masa producidas son globalmente menores a las registradas en el AISI 304 y no experimentan cambios tan significativos por efecto del contenido de Sn adicionado, aunque muestran una ligera tendencia a disminuir con la adición de porcentajes crecientes de este elemento. En general, las pérdidas de masa son inferiores a las registradas en los materiales con contenidos de Cu.

En la Figura 137 se muestra la variación de la pérdida de masa en función del tiempo de inmersión. Se observa que la adición de porcentajes crecientes de Sn aumenta la magnitud del ataque por picadura en el AISI 304, mientras que tiende a disminuir muy ligeramente las pérdidas de masa por corrosión en el 316. Así, en la Tabla 44 se observa la variación que experimenta la constante cinética con la adición de Sn, aumentando en el acero AISI 304 y disminuyendo en el 316.

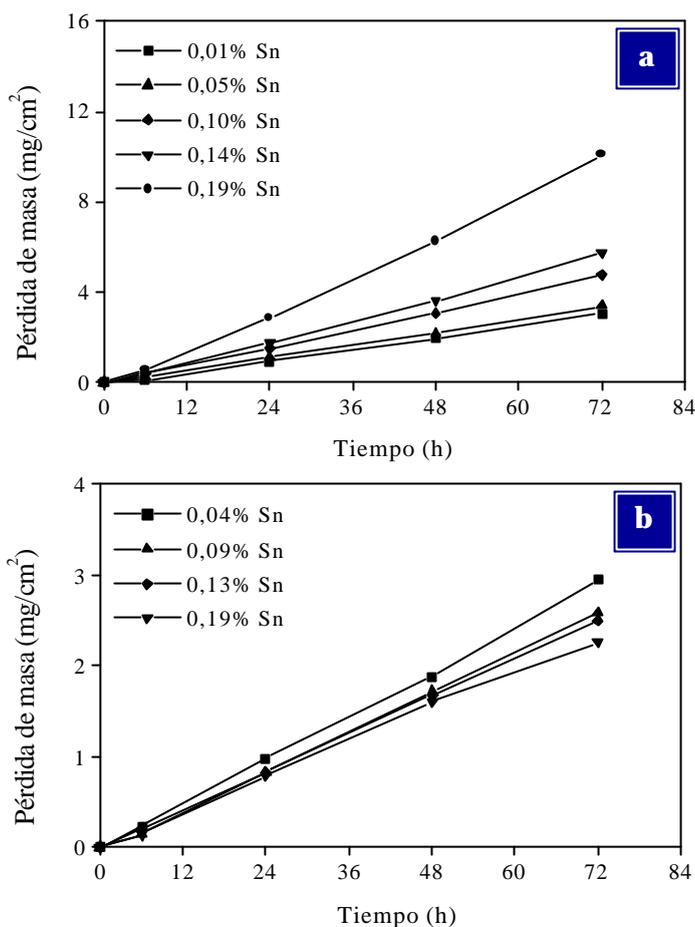


Figura 137. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl₃ al 6% a 22°C para los materiales con contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 44. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Sn en FeCl₃ al 6% a 22°C.

	Colada	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (h)]	r ²
AISI 304	297	0,01	y = 0,043 t - 0,078 (t ≤ 72)	0,998
	298	0,05	y = 0,047 t - 0,020 (t ≤ 72)	0,999
	299	0,10	y = 0,066 t - 0,020 (t ≤ 72)	0,999
	300	0,14	y = 0,079 t - 0,098 (t ≤ 72)	0,998
	301	0,19	y = 0,140 t - 0,258 (t ≤ 72)	0,996
AISI 316	307	0,04	y = 0,041 t - 0,010 (t ≤ 72)	0,999
	308	0,09	y = 0,036 t - 0,038 (t ≤ 72)	0,999
	309	0,13	y = 0,035 t - 0,003 (t ≤ 72)	1
	310	0,19	y = 0,032 t - 0,004 (t ≤ 72)	0,997

La Figura 138 muestra la modificación que experimenta la velocidad de corrosión de los dos aceros inoxidable estudiados en función del porcentaje de Sn adicionado. Como se puede observar, la variación del contenido en estaño ejerce un efecto más destacado en el acero AISI 304, donde la adición de porcentajes crecientes de este elemento aumenta de forma progresiva la velocidad de corrosión de dicho material en cloruro férrico, llegando a triplicarse al elevar el contenido de Sn desde 0,01 a 0,19%. En el caso del acero inoxidable AISI 316, aunque la velocidad de corrosión

muestra una tendencia a disminuir muy ligeramente con la adición de Sn, se puede señalar que no experimenta variaciones demasiado significativas con el porcentaje adicionado, presentando en todos los casos valores inferiores a los mostrados en el AISI 304 como consecuencia del efecto positivo del Mo y de la sinergia Mo-Sn.

En la Figura 139 se observa la morfología del ataque producido en todos los materiales ensayados tras las 72 horas de inmersión en FeCl_3 al 6% a 22°C .

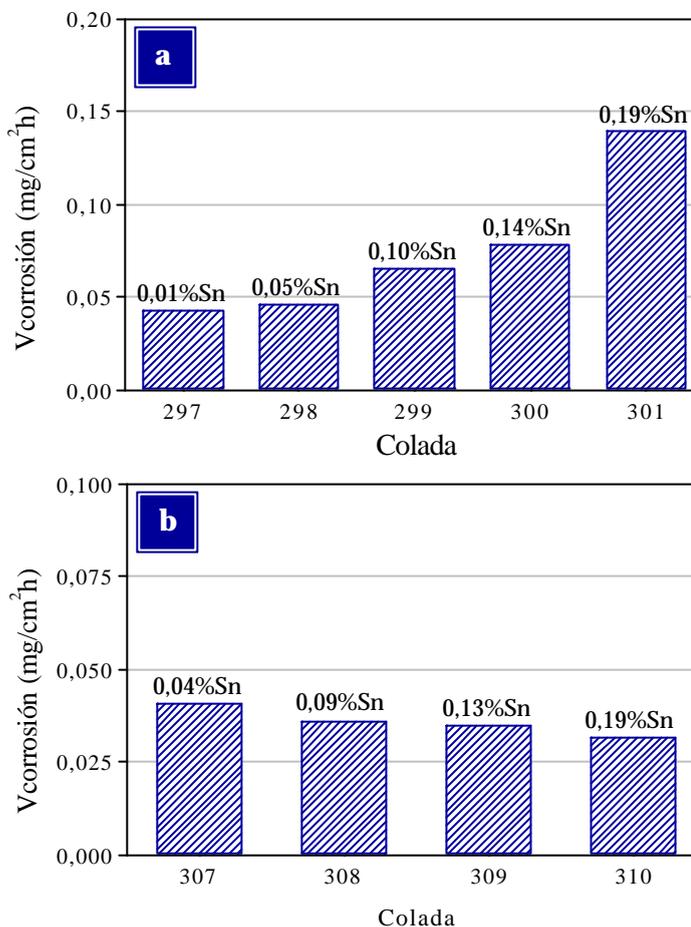


Figura 138. Variación de la velocidad de corrosión en FeCl_3 al 6% a 22°C en función del contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

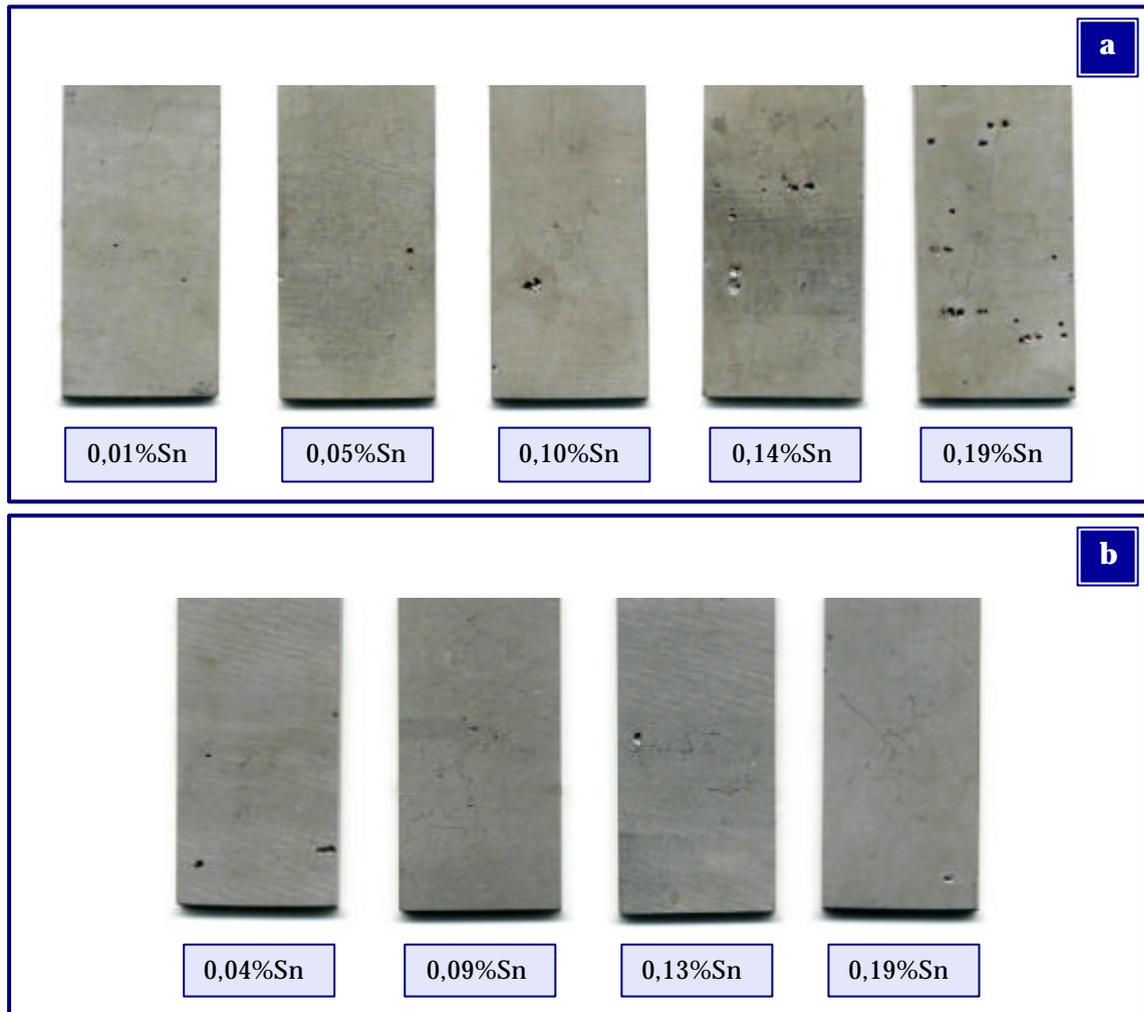


Figura 139. Morfología del ataque localizado por picadura en los materiales con contenido en Sn sometidos a la norma ASTM G-48 (Práctica A): a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Nuevamente, los resultados cinéticos obtenidos establecen una correspondencia adecuada con el examen morfológico superficial realizado. Así, en el acero AISI 304 se observa que la magnitud del ataque por picadura tiende a aumentar a medida que se eleva el porcentaje de estaño en la aleación, de forma que en el material con el mayor porcentaje de Sn (0,19%) se produce un ataque localizado claramente más severo que en el resto de los aceros, presentando la formación de un gran número de picaduras en un estadio de desarrollo muy avanzado. Comparativamente, el ataque por picadura producido en el acero AISI 316 no se muestra demasiado influenciado por el porcentaje de Sn, observándose

una ligera disminución de la degradación al adicionar altos porcentajes de Sn. De hecho, el acero AISI 316 con 0,19% Sn fue el único que no presentó signos de ataque localizado a las 6 horas de inmersión en la solución de cloruro férrico, lo que pone de manifiesto que la adición de Mo y Sn logra retrasar el inicio de la corrosión por picadura con respecto a su homólogo AISI 304.

c) Efecto de la adición de cobre y estaño

Las Figuras 140 y 141 muestran las pérdidas de masa producidas en los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con diferentes contenidos en Cu y Sn en función del tiempo de inmersión en la solución de cloruro férrico al 6% en masa a 22°C.

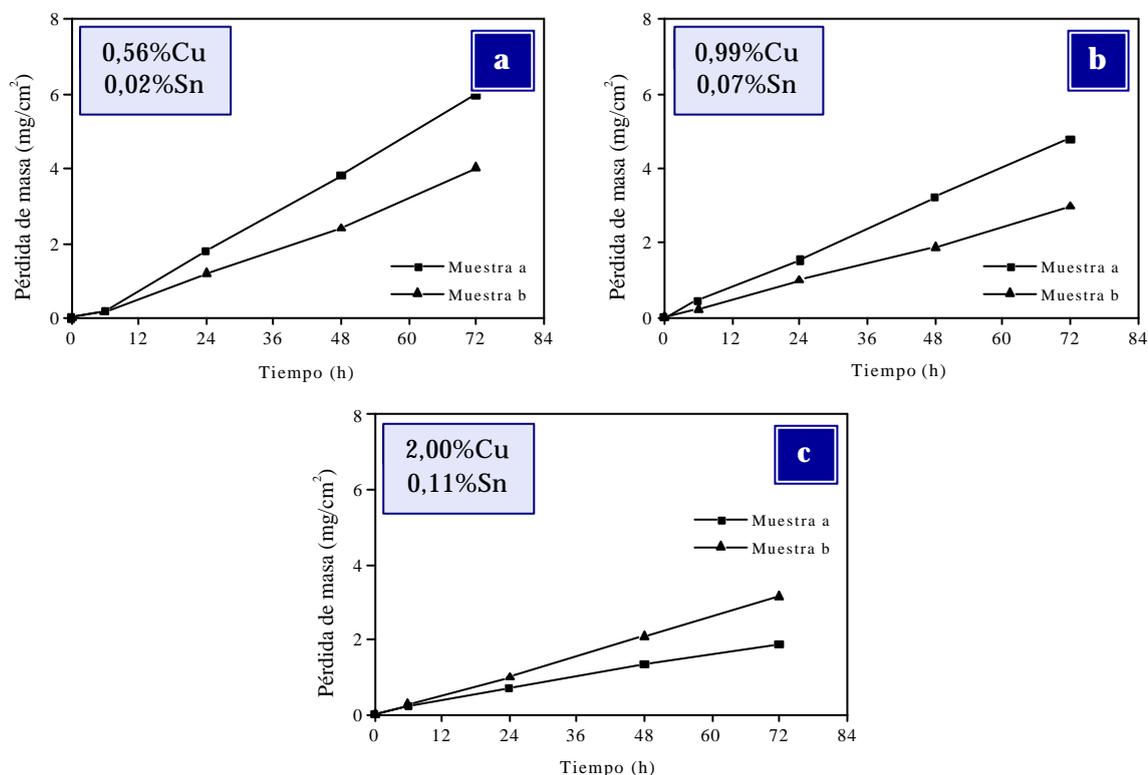


Figura 140. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl_3 al 6% a 22°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,56% Cu, 0,02% Sn (colada 294), b) 0,99% Cu, 0,07% Sn (colada 295), c) 2,00% Cu, 0,11% Sn (colada 296).

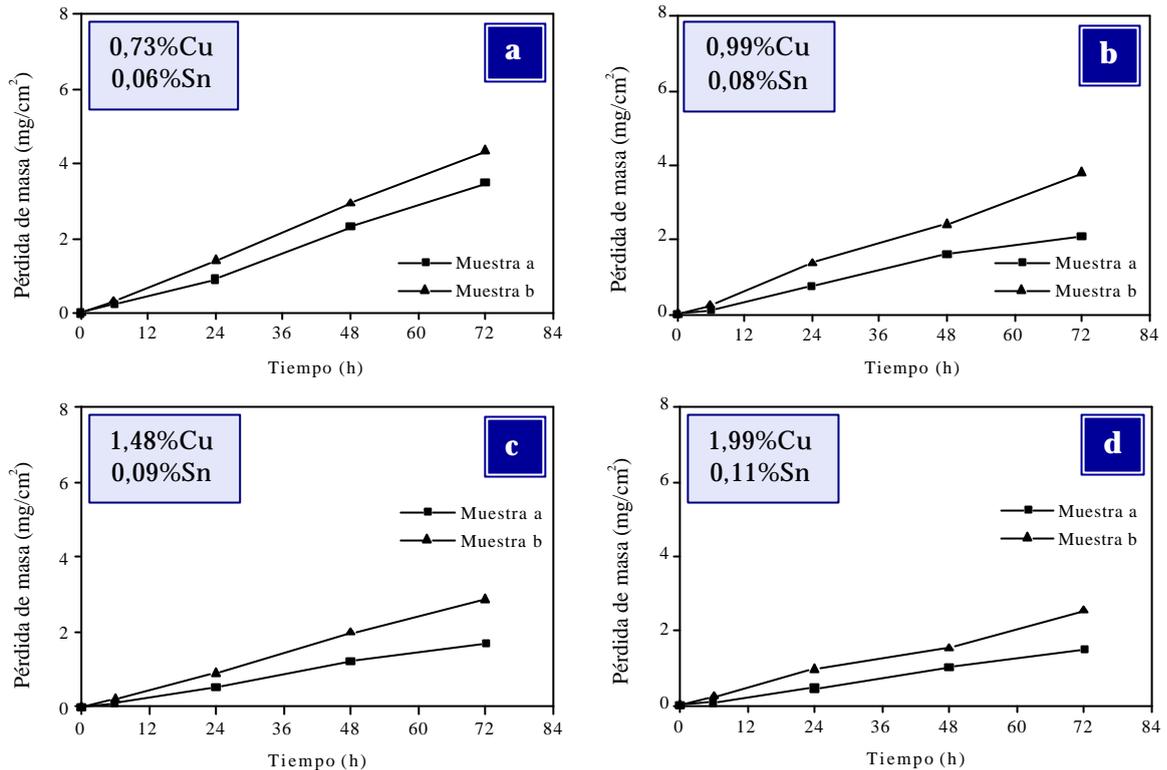


Figura 141. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl_3 al 6% a 22°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,73% Cu, 0,06% Sn (colada 311), b) 0,99% Cu, 0,08% Sn (colada 312), c) 1,48% Cu, 0,09% Sn (colada 313), d) 1,99% Cu, 0,11% Sn (colada 314).

Al igual que ocurría al adicionar Cu como elemento de aleación, los resultados gravimétricos obtenidos de los ensayos de inmersión realizados ponen de manifiesto que la adición de porcentajes de Cu conjuntamente con Sn tiende a rebajar las pérdidas de masa producidas por corrosión tanto en el acero AISI 304 como en el 316.

Así, la Figura 142 muestra la variación de la pérdida media de masa de los materiales sometidos a ensayo en función de su contenido en Cu y Sn. En comparación con el comportamiento mostrado por los aceros con adiciones aisladas de Cu, los resultados revelan que el cobre, adicionado conjuntamente con estaño, produce una mejora ligeramente superior de la resistencia a la corrosión en este medio de los dos aceros inoxidables estudiados, lo que conduce a considerar la participación de ciertos efectos positivos asociados a la sinergia

del par Cu-Sn. Además, en el acero AISI 316 se suma un ligero efecto beneficioso del Mo, ya que las pérdidas de masa producidas en este acero son algo más bajas. Asimismo, las leyes cinéticas lineales que rigen el proceso de corrosión (Tabla 45) muestran la progresiva disminución que se produce en el valor de la constante cinética estimada, es decir, de la velocidad de corrosión, a medida que se eleva el porcentaje de Cu y Sn en el acero inoxidable.

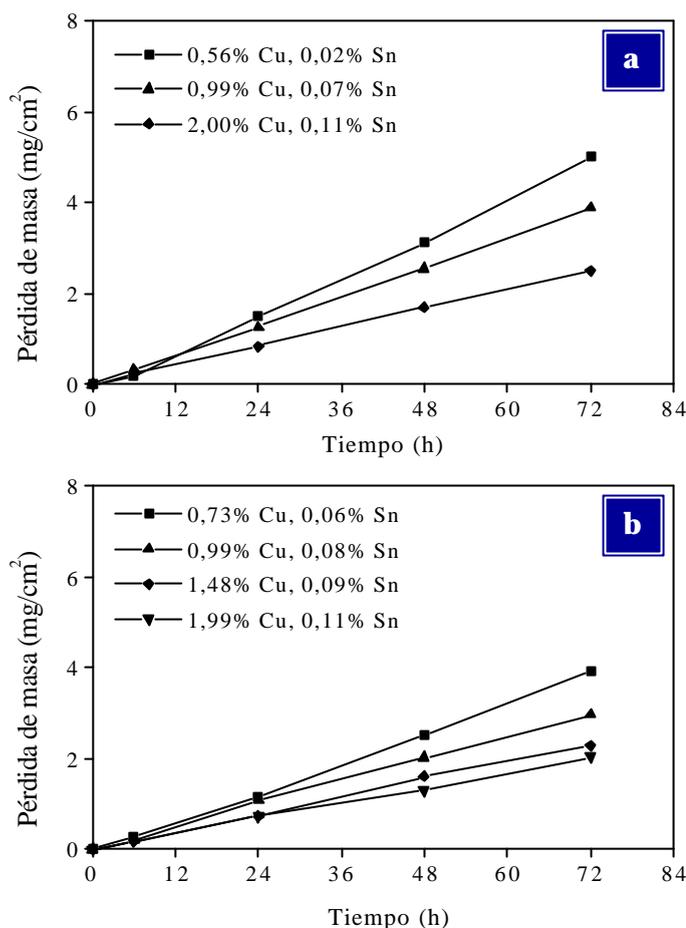


Figura 142. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl_3 al 6% a 22°C para los materiales con contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 45. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Cu y Sn en FeCl_3 al 6% a 22°C .

	Colada	Cu (% masa)	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (h)]	r ²
AISI 304	294	0,56	0,02	$y = 0,109 t - 0,156$ (t ≤ 72)	0,998
	295	0,99	0,07	$y = 0,054 t - 0,001$ (t ≤ 72)	1
	296	2,00	0,11	$y = 0,035 t + 0,016$ (t ≤ 72)	1
AISI 316	311	0,73	0,06	$y = 0,055 t - 0,056$ (t ≤ 72)	0,999
	312	0,99	0,08	$y = 0,042 t - 0,002$ (t ≤ 72)	0,998
	313	1,48	0,09	$y = 0,032 t - 0,014$ (t ≤ 72)	0,998
	314	1,99	0,11	$y = 0,028 t + 0,003$ (t ≤ 72)	0,998

Por último, en la Figura 143 se puede observar de un modo gráfico que la velocidad de corrosión de los aceros AISI 304 y 316 en cloruro férrico disminuye con el aumento del contenido en Cu y Sn, especialmente en el acero AISI 304, donde la adición del máximo porcentaje de dichos elementos logra reducir la velocidad de corrosión hasta la tercera parte de la que presenta el material cuando contiene bajos niveles de Cu y Sn.

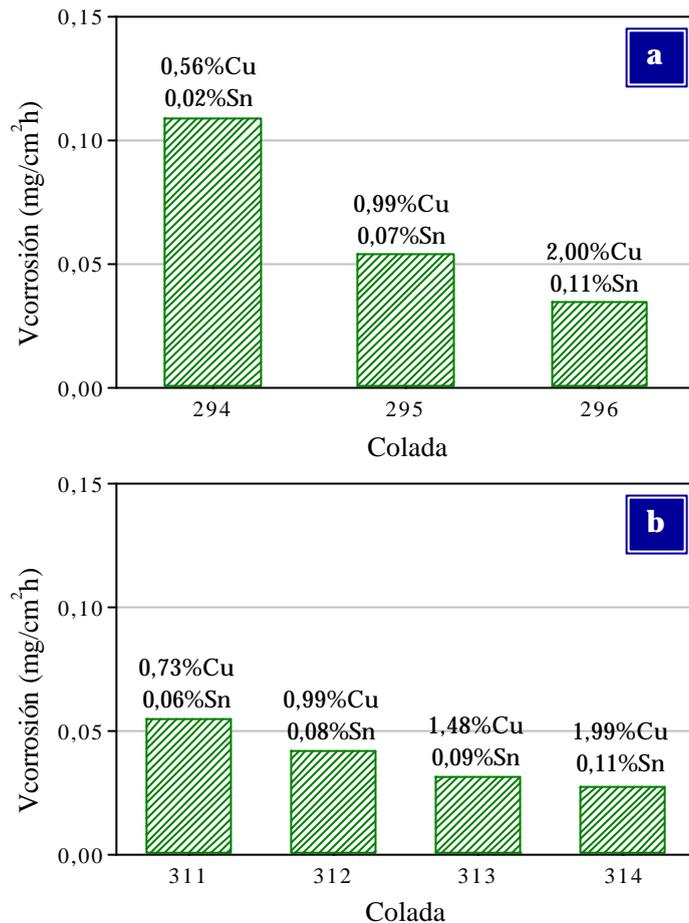


Figura 143. Variación de la velocidad de corrosión en $FeCl_3$ al 6% a 22°C en función del contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

La Figura 144 muestra que la morfología del ataque producido en los aceros inoxidables con contenidos en Cu y Sn tras las 72 horas de inmersión en $FeCl_3$ al 6% a 22°C establece una correspondencia adecuada con los resultados extraídos del estudio gravimétrico realizado. Como se puede observar, aunque el grado de ataque producido en los dos aceros estudiados no se encuentra especialmente influenciado por la variación del porcentaje de Cu y Sn adicionado, los materiales con el menor contenido en Cu y Sn presentan un ataque por picadura ligeramente más elevado, mostrando un número de picaduras algo superior y de mayor tamaño que los aceros con un alto porcentaje de dichos elementos.

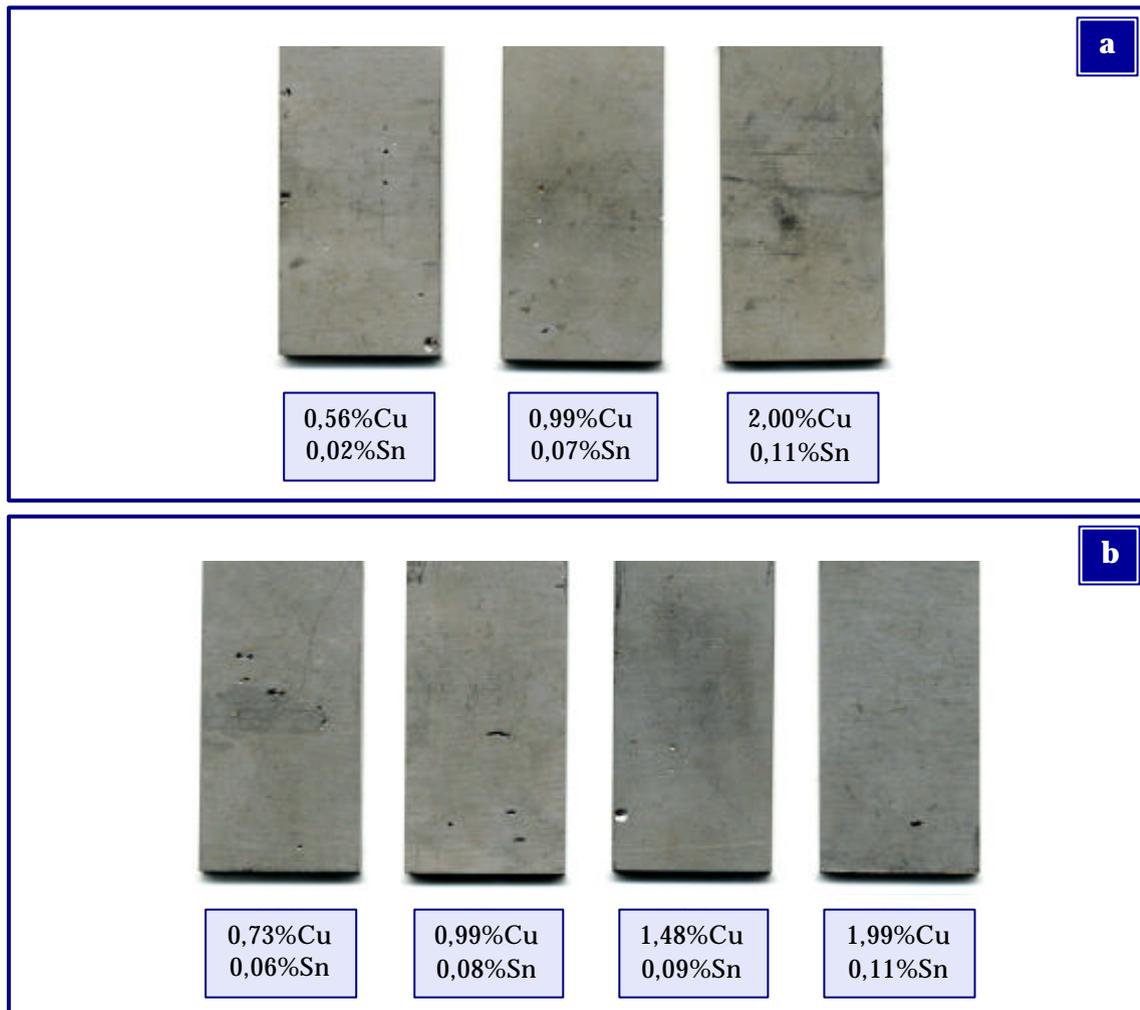


Figura 144. Morfología del ataque localizado por picadura en los materiales con contenido en Cu y Sn sometidos a la norma ASTM G-48 (Práctica A): a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Por tanto, a juzgar por los resultados obtenidos se puede señalar que la adición conjunta de porcentajes de Cu y Sn tiende a aumentar la resistencia a la corrosión localizada por picadura de estos materiales, especialmente del acero inoxidable AISI 316, ya que a las 6 horas de inmersión todos los aceros presentaban en su superficie picaduras en estado incipiente excepto el AISI 316 con el máximo contenido en Cu y Sn (colada 314), que no mostraba inicio de ataque por picadura para ese mismo tiempo de exposición en la solución de cloruro férrico.

4.2.2.2 CORROSIÓN POR RESQUICIO

a) Efecto de la adición de cobre

Las Figuras 145 y 146 muestran las pérdidas de masa producidas en los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con contenidos en Cu 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 (Práctica B).

En general, al igual que ocurría en los ensayos de corrosión por picadura, los resultados gravimétricos obtenidos ponen de manifiesto que la adición de Cu como elemento de aleación tiende a disminuir ligeramente las pérdidas de masa originadas por el proceso de corrosión en resquicio en ambos aceros inoxidable.

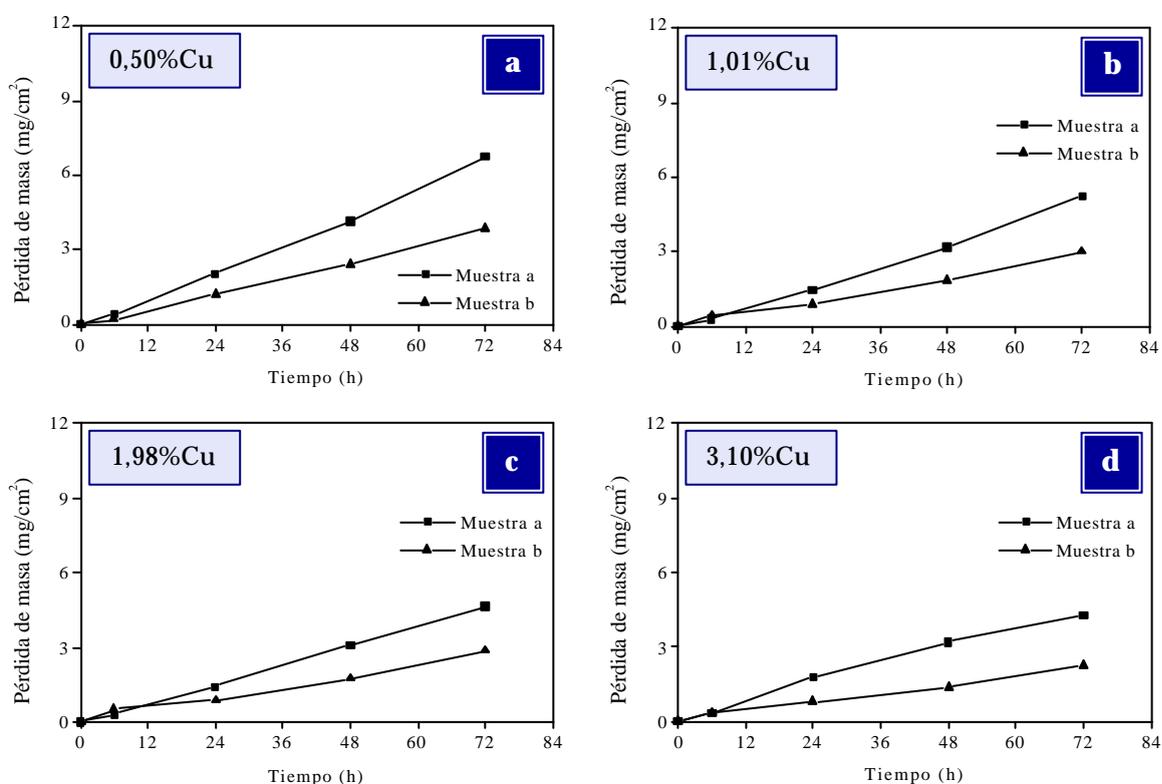


Figura 145. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl_3 al 6% a 22°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 290), b) 1,01% Cu (colada 291), c) 1,98% Cu (colada 292), d) 3,10% Cu (colada 293).

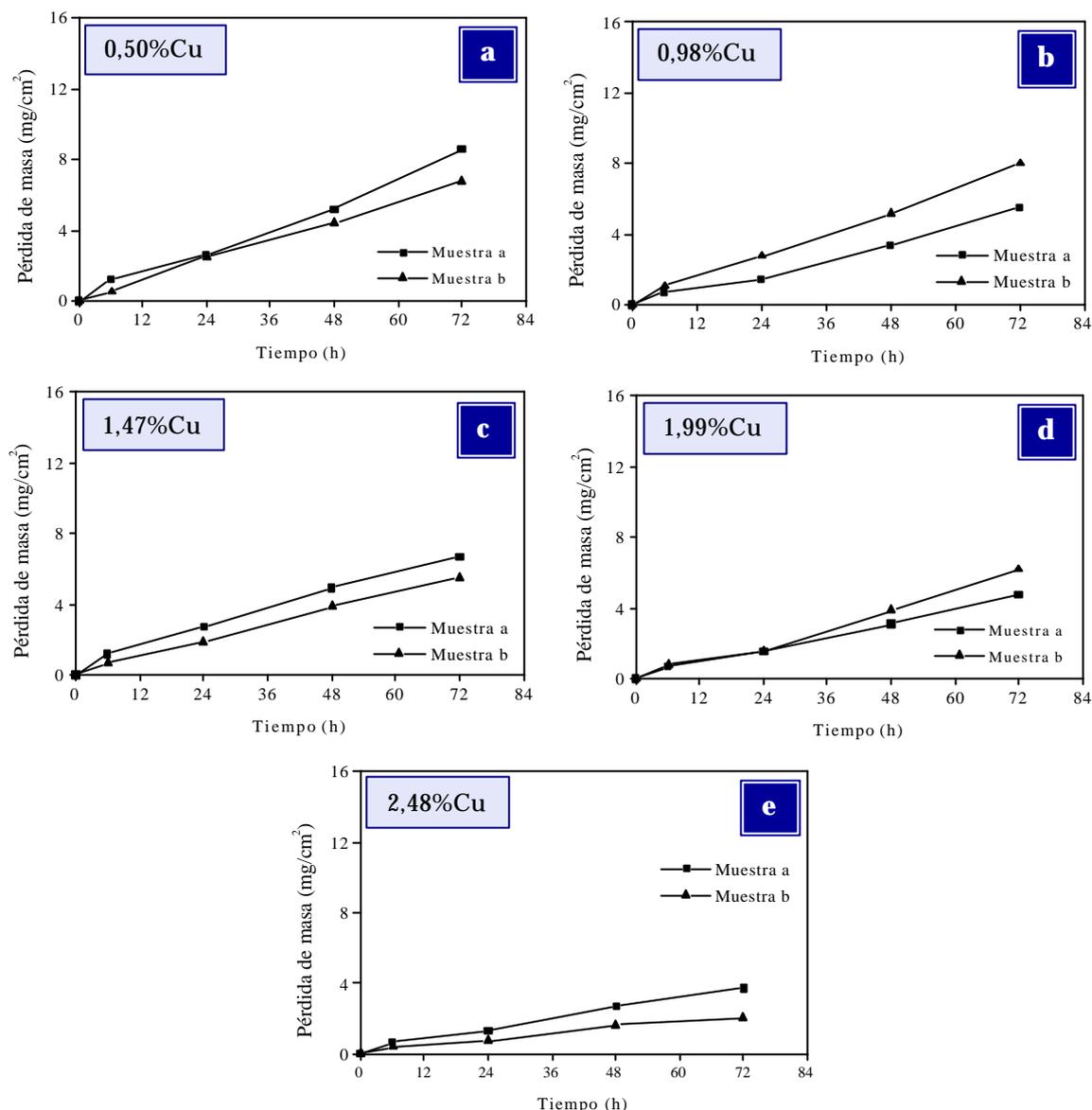


Figura 146. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl_3 al 6% a 22°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu: a) 0,50% Cu (colada 302), b) 0,98% Cu (colada 303), c) 1,47% Cu (colada 304), d) 1,99% Cu (colada 305), e) 2,48% Cu (colada 306).

En la Figura 147 se representa la variación de la pérdida de masa media en función del contenido en Cu. Se observa que la adición de este elemento disminuye la magnitud del ataque localizado por resquicio tanto en el acero AISI 304 como en el 316, ya que las pérdidas de masa producidas disminuyen progresivamente con el aumento del porcentaje de Cu en el material. En particular, las pérdidas de masa registradas son globalmente menores en el acero AISI 304, es decir, el efecto protector del cobre frente a la corrosión por

resquicio se manifiesta de un modo más acusado en este acero que en el AISI 316. No obstante, para la máxima concentración de Cu, el nivel de protección logrado es muy similar en los dos aceros estudiados. La Tabla 46 muestra las leyes cinéticas lineales obtenidas a partir de las curvas de pérdida de masa, en las que se puede observar una ligera disminución del valor de la constante cinética a medida que aumenta el contenido de Cu en la aleación.

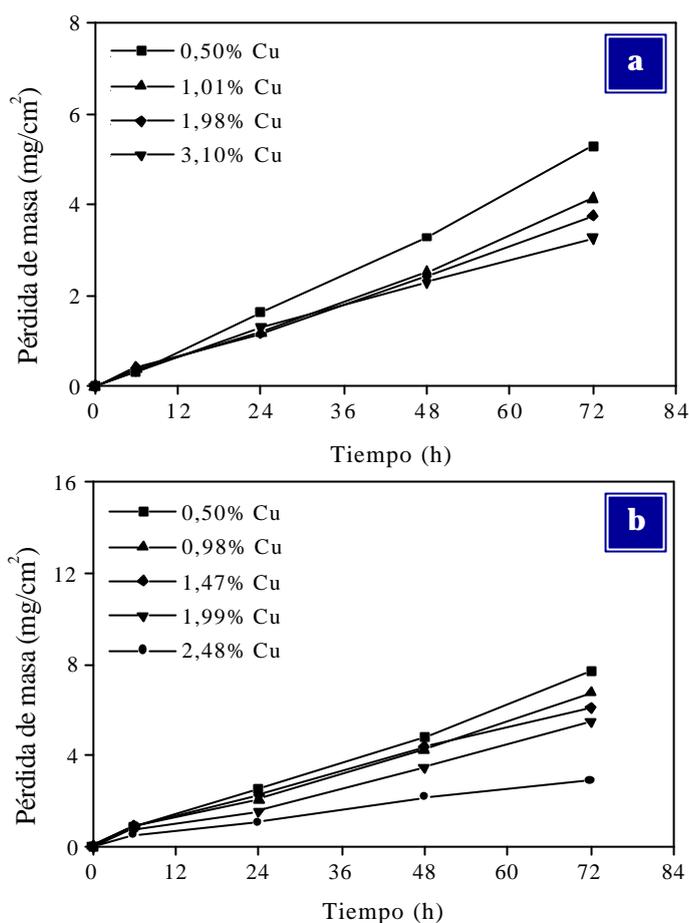


Figura 147. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en $FeCl_3$ al 6% a $22^\circ C$ para los materiales con contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 46. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Cu en $FeCl_3$ al 6% a $22^\circ C$

	Colada	Cu (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (h)]	r ²
AISI 304	290	0,50	$y = 0,073 t - 0,100$ (t ≤ 72)	0,998
	291	1,01	$y = 0,056 t - 0,048$ (t ≤ 72)	0,994
	292	1,98	$y = 0,051 t + 0,010$ (t ≤ 72)	0,998
	293	3,10	$y = 0,045 t + 0,081$ (t ≤ 72)	0,996
AISI 316	302	0,50	$y = 0,104 t + 0,065$ (t ≤ 72)	0,997
	303	0,98	$y = 0,091 t + 0,071$ (t ≤ 72)	0,994
	304	1,47	$y = 0,083 t + 0,248$ (t ≤ 72)	0,994
	305	1,99	$y = 0,074 t + 0,040$ (t ≤ 72)	0,992
	306	2,48	$y = 0,039 t + 0,141$ (t ≤ 72)	0,989

En la Figura 148 se observa que la velocidad de corrosión que presentan los aceros AISI 304 y AISI 316 en la solución de cloruro férrico tiende a disminuir con la adición de porcentajes crecientes de Cu, siendo ligeramente superior en el acero AISI 316, lo que pone de manifiesto la actuación de una posible sinergia negativa entre el Cu y el Mo. Comparativamente, los resultados obtenidos demuestran que la magnitud del ataque por resquicio producido en estos materiales es muy semejante a la que presentaban cuando sufrían ataque por picadura en este mismo medio, mostrando en ambos casos unas velocidades de corrosión que son prácticamente similares.

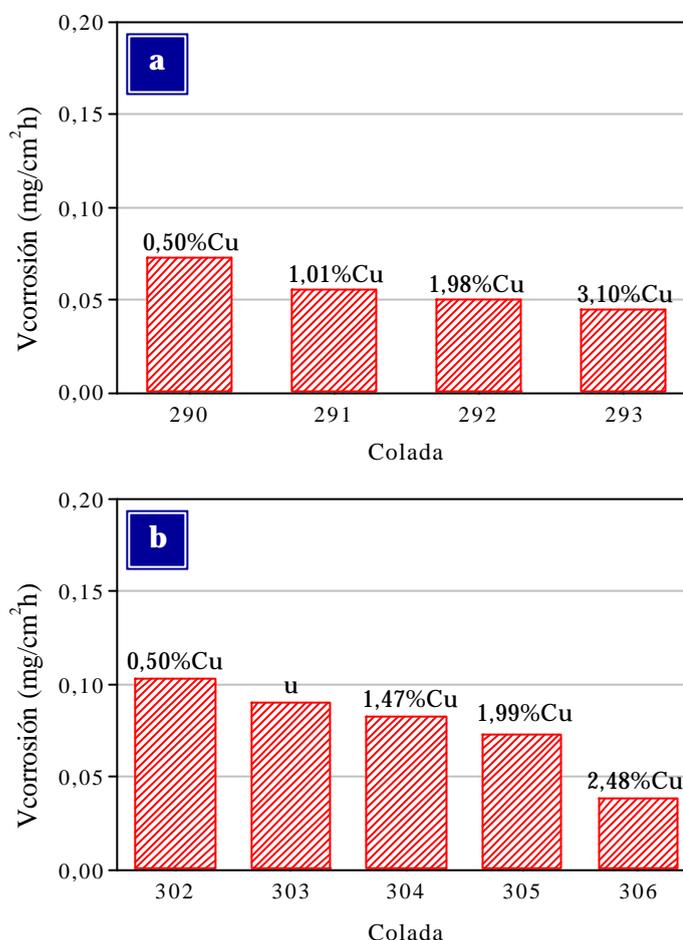


Figura 148. Variación de la velocidad de corrosión en $FeCl_3$ al 6% a 22°C en función del contenido en Cu: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

La Figura 149 muestra la morfología y distribución de los resquicios en los aceros inoxidables con contenidos en Cu, pudiendo observar que los materiales con el menor porcentaje de este elemento en su composición se encuentran ligeramente más dañados. Al igual que en los ensayos de picadura, a las seis horas de exposición en el medio todos los materiales presentaban inicio de ataque por resquicio como consecuencia de la elevada agresividad del cloruro férrico.

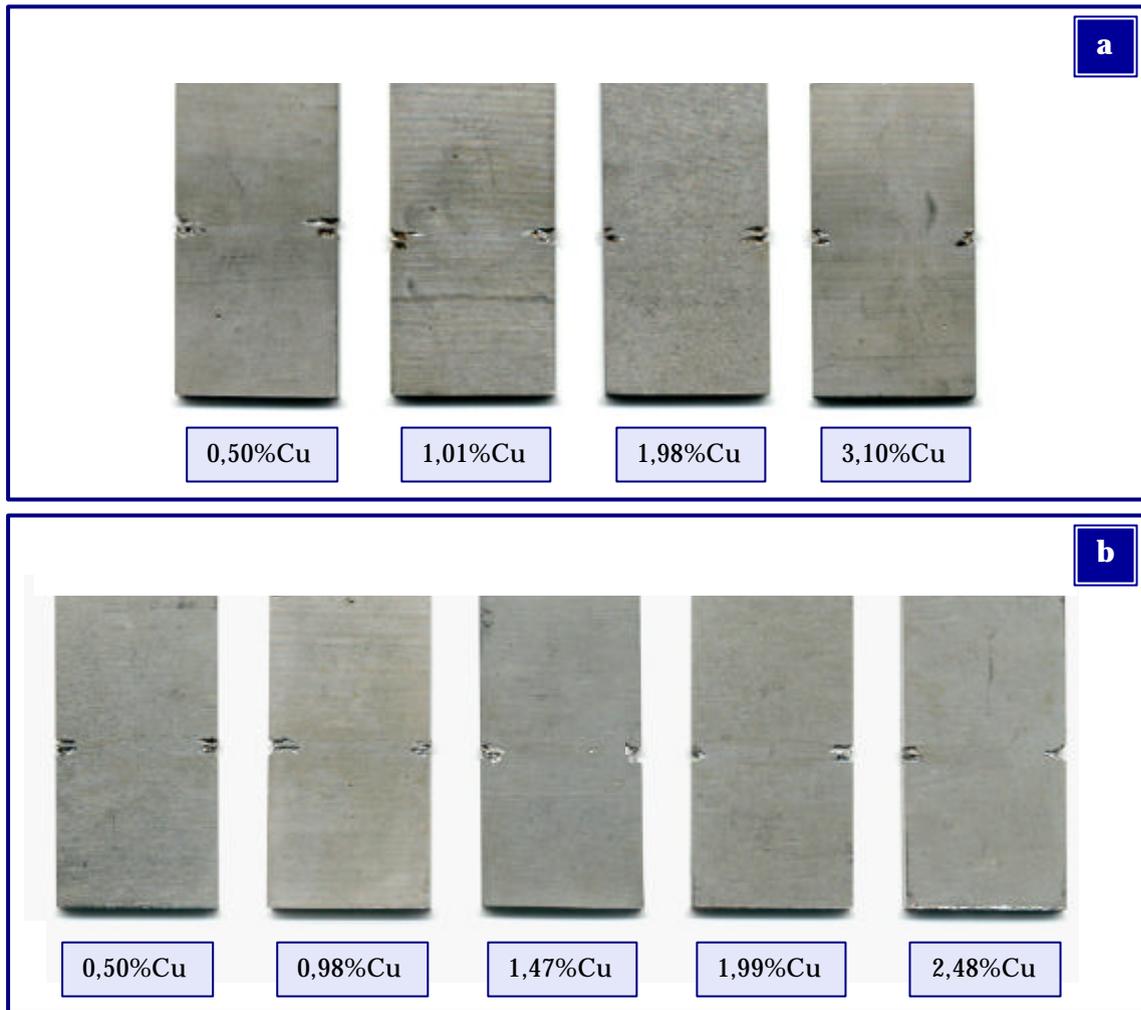


Figura 149. Morfología del ataque localizado por resquicio en los materiales con contenido en Cu sometidos a la norma ASTM G-48 (Práctica B): a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

b) Efecto de la adición de estaño

Las Figuras 150 y 151 muestran las pérdidas de masa por corrosión en resquicio que se producen durante las 72 horas de inmersión en la solución de cloruro férrico al 6% a 22°C en los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 en función del porcentaje de Sn adicionado.

Como se puede observar, la adición de Sn como elemento de aleación ejerce un efecto en el comportamiento de estos materiales frente a la corrosión localizada por resquicio que es muy similar al ejercido frente a la corrosión por picadura, esto es, tiende a disminuir la pérdida de masa producida en el acero AISI 304 mientras que no modifica significativamente el comportamiento del AISI 316.

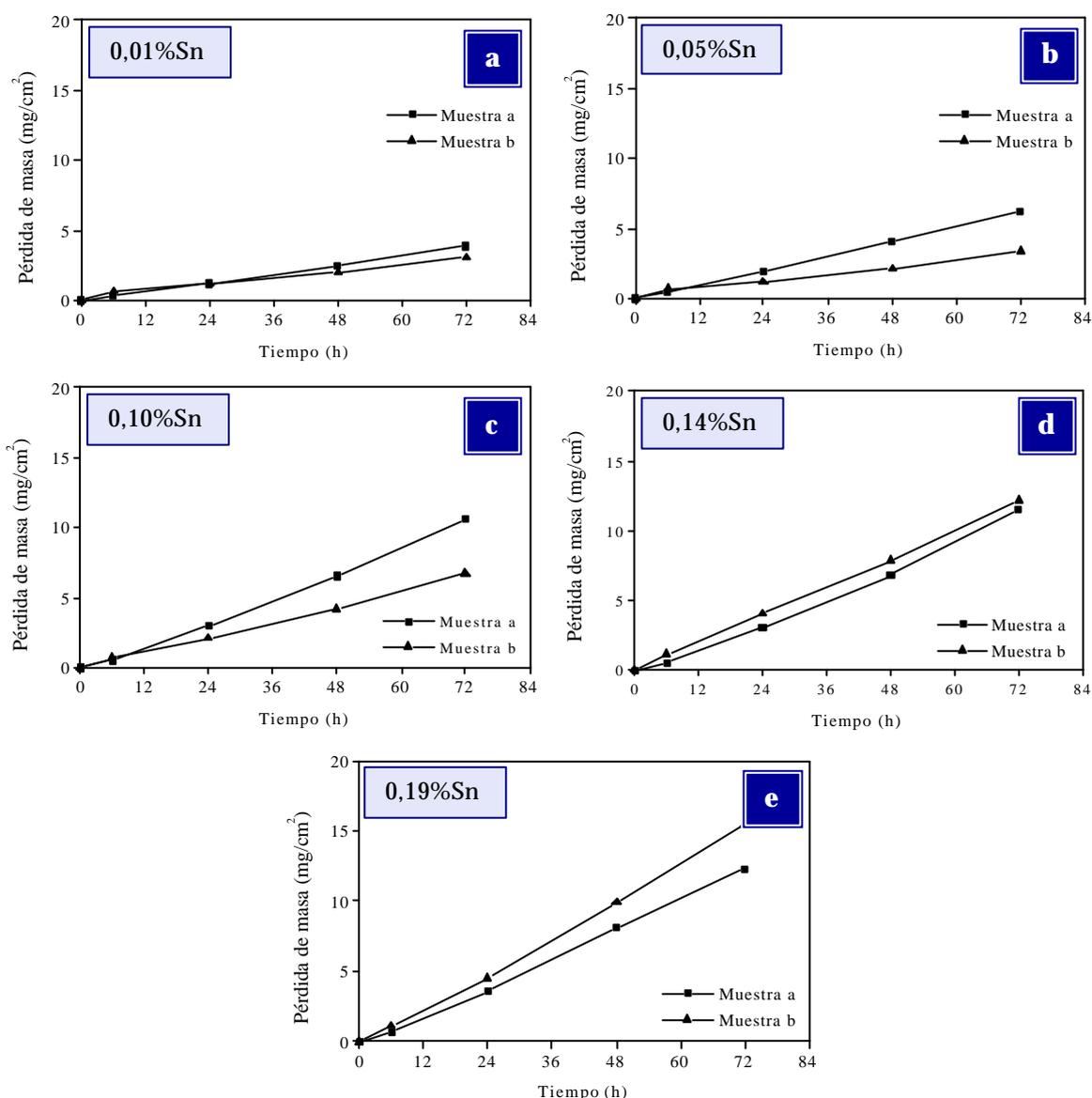


Figura 150. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl₃ al 6% a 22°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Sn: a) 0,01% Sn (colada 297), b) 0,05% Sn (colada 298), c) 0,10% Sn (colada 299), d) 0,14% Sn (colada 300), e) 0,19% Sn (colada 301).

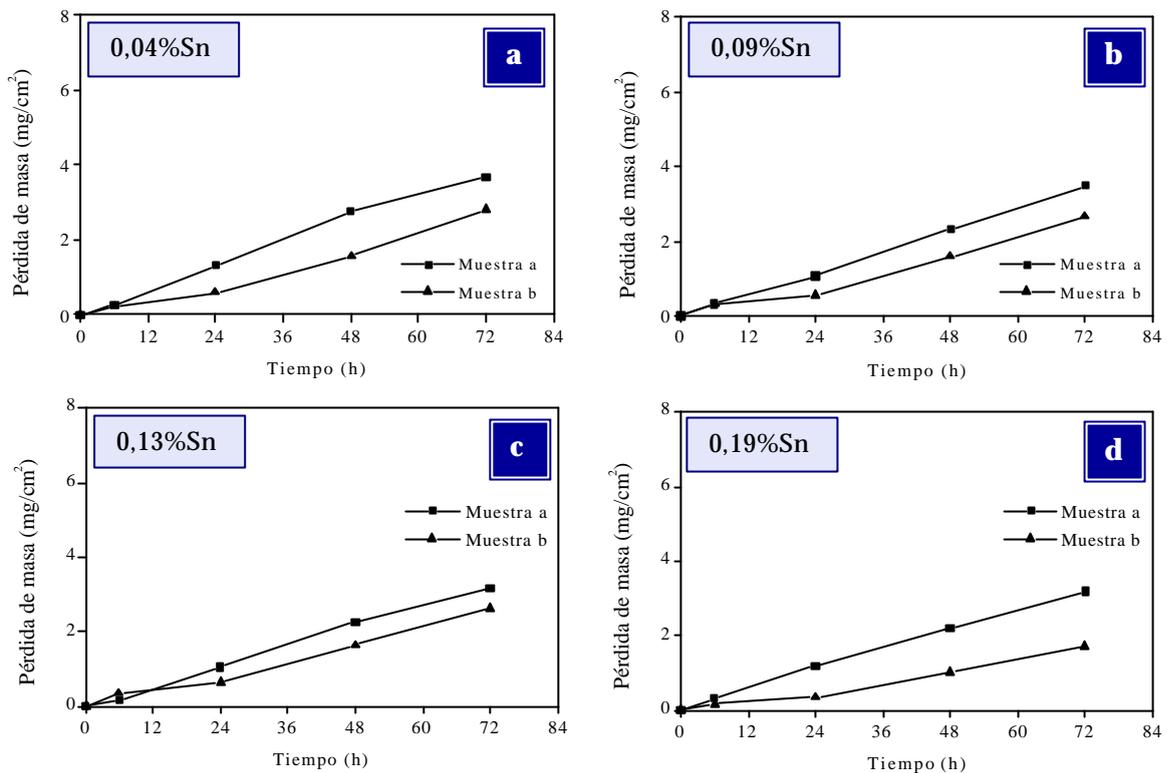


Figura 151. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl₃ al 6% a 22°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Sn: a) 0,04% Sn (colada 307), b) 0,09% Sn (colada 308), c) 0,13% Sn (colada 309), d) 0,19% Sn (colada 310).

La Figura 152 muestra la variación de la pérdida media de masa producida en los aceros estudiados en función del tiempo de exposición en el medio agresivo y de su contenido en Sn. En general, se observa que las pérdidas de masa registradas son superiores en el acero AISI 304, lo que pone de manifiesto el efecto positivo del molibdeno y de la sinergia Mo-Sn en la resistencia a la corrosión en este medio. En cuanto al efecto del Sn, los resultados obtenidos revelan que su presencia aumenta la magnitud del ataque por resquicio en el acero AISI 304, elevándose claramente las pérdidas de masa producidas por la adición de porcentajes crecientes de este elemento. En el caso del AISI 316, la adición de Sn no ejerce un efecto demasiado destacado en el comportamiento a la corrosión por resquicio del acero, ya que la adición de un alto porcentaje (0,19%) disminuye muy ligeramente la pérdida de masa por resquicio con

respecto a los aceros con un menor contenido en Sn. Asimismo, las leyes cinéticas lineales que rigen el proceso de corrosión se muestran en la Tabla 47, donde se puede observar que la constante cinética estimada para el acero AISI 304 con un 0,19% Sn es unas cuatro veces superior a la obtenida cuando se adiciona un 0,01%, mientras que las variaciones de dicha constante son bastante menos significativas en el caso del acero inoxidable AISI 316.

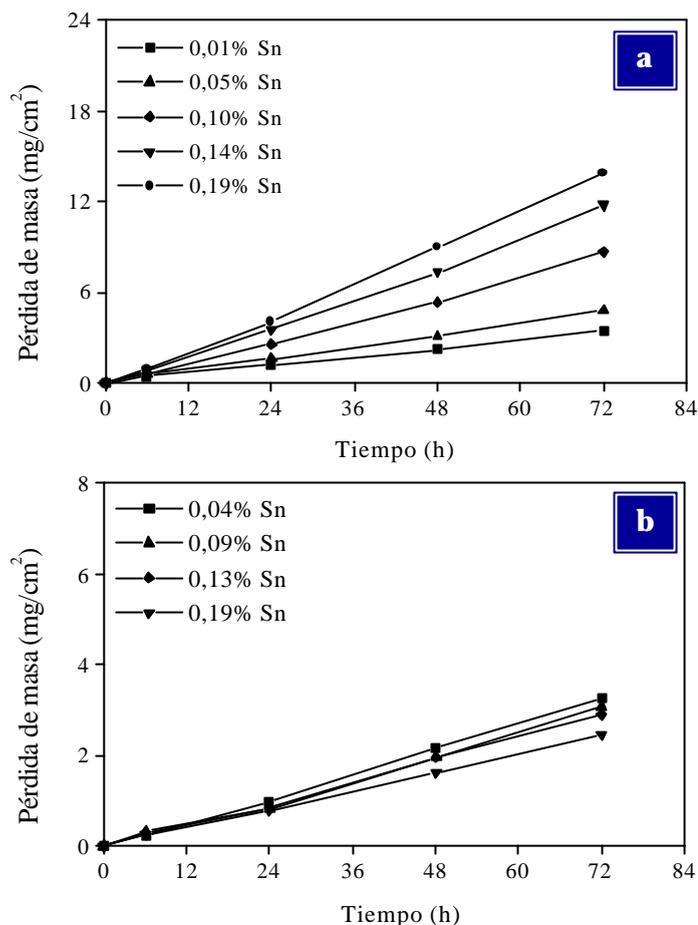


Figura 152. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl_3 al 6% a 22°C para los materiales con contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 47. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Sn en FeCl_3 al 6% a 22°C .

	Colada	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm²); t (h)]	r²
AISI 304	297	0,01	$y = 0,046 t + 0,070$ (t ≤ 72)	0,997
	298	0,05	$y = 0,065 t + 0,063$ (t ≤ 72)	0,998
	299	0,10	$y = 0,120 t - 0,150$ (t ≤ 72)	0,997
	300	0,14	$y = 0,163 t - 0,193$ (t ≤ 72)	0,998
	301	0,19	$y = 0,194 t - 0,262$ (t ≤ 72)	0,998
AISI 316	307	0,04	$y = 0,048 t - 0,140$ (t ≤ 72)	0,980
	308	0,09	$y = 0,042 t - 0,032$ (t ≤ 72)	0,993
	309	0,13	$y = 0,040 t - 0,016$ (t ≤ 72)	0,998
	310	0,19	$y = 0,034 t + 0,007$ (t ≤ 72)	0,999

En la Figura 153 se representa gráficamente la variación de la velocidad de corrosión de los aceros inoxidable estudiados en función de su contenido en Sn. Al igual que en los ensayos de corrosión por picadura, la adición de Sn disminuye claramente la resistencia a la corrosión localizada por resquicio del acero AISI 304, mientras que en el acero AISI 316 no ejerce una influencia demasiado significativa, aunque la velocidad de corrosión muestra una ligera tendencia a disminuir con la adición de porcentajes crecientes de dicho elemento, presentando valores que son inferiores a los mostrados en el acero AISI 304 debido al efecto positivo del molibdeno.

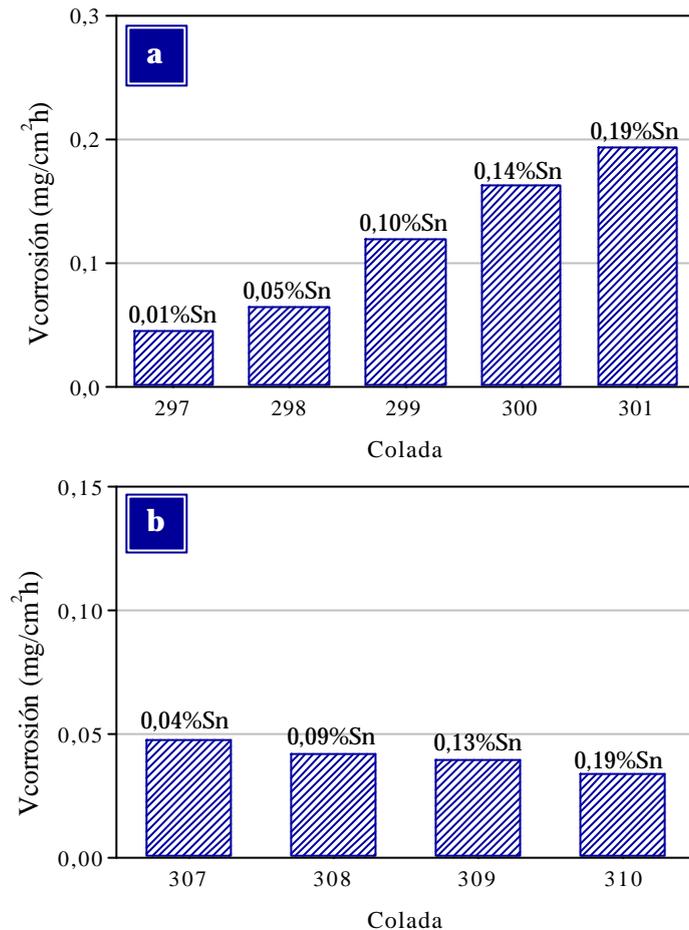


Figura 153. Variación de la velocidad de corrosión en $FeCl_3$ al 6% a $22^\circ C$ en función del contenido en Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Por último, la Figura 154 muestra la morfología del ataque localizado por resquicio producido en estos materiales en función de su contenido en Sn. En general, se puede observar que los aceros más degradados son los AISI 304 con elevados porcentajes de este elemento en su composición, en los que además de producirse corrosión por resquicio también se detecta la aparición de ataque localizado por picadura, posiblemente debido a la existencia de ciertas heterogeneidades en la superficie de la capa pasiva (segregaciones, etc.) que

puedan favorecer el fenómeno de corrosión localizada, lo que justifica las mayores velocidades de corrosión obtenidas a partir de los resultados gravimétricos en estos materiales. En cuanto al inicio del proceso de corrosión, todas las aleaciones ensayadas presentaron ataque por resquicio a las 6 horas de inmersión en la solución de cloruro férrico, aunque en el caso de los aceros AISI 316 la magnitud del ataque producido era menor a la que presentaban las muestras correspondientes al acero AISI 304.

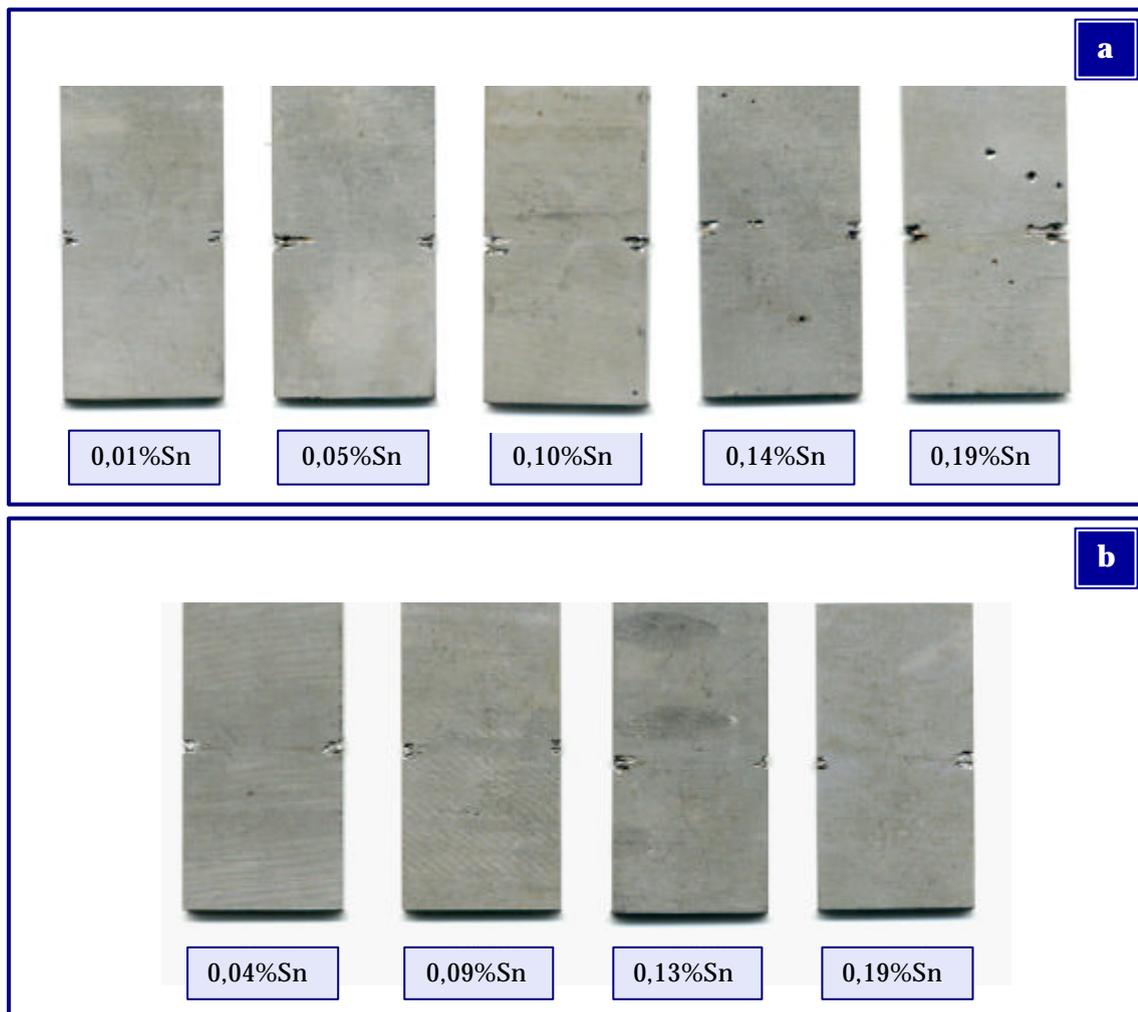


Figura 154. Morfología del ataque localizado por resquicio en los materiales con contenido en Sn sometidos a la norma ASTM G-48 (Práctica B): a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

c) Efecto de la adición de cobre y estaño

Las Figuras 155 y 156 muestran las pérdidas de masa producidas en los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con contenidos en Cu y Sn cuando son sometidos al ensayo de inmersión en cloruro férrico al 6% en masa a 22°C.

En general, los resultados gravimétricos obtenidos ponen de manifiesto que la adición de Cu conjuntamente con Sn ejerce un efecto bastante semejante al producido por la adición de Cu por separado, especialmente en el acero AISI 304, tendiendo a disminuir las pérdidas de masa por corrosión de estos materiales en el medio de ensayo a medida que se eleva su concentración en el material.

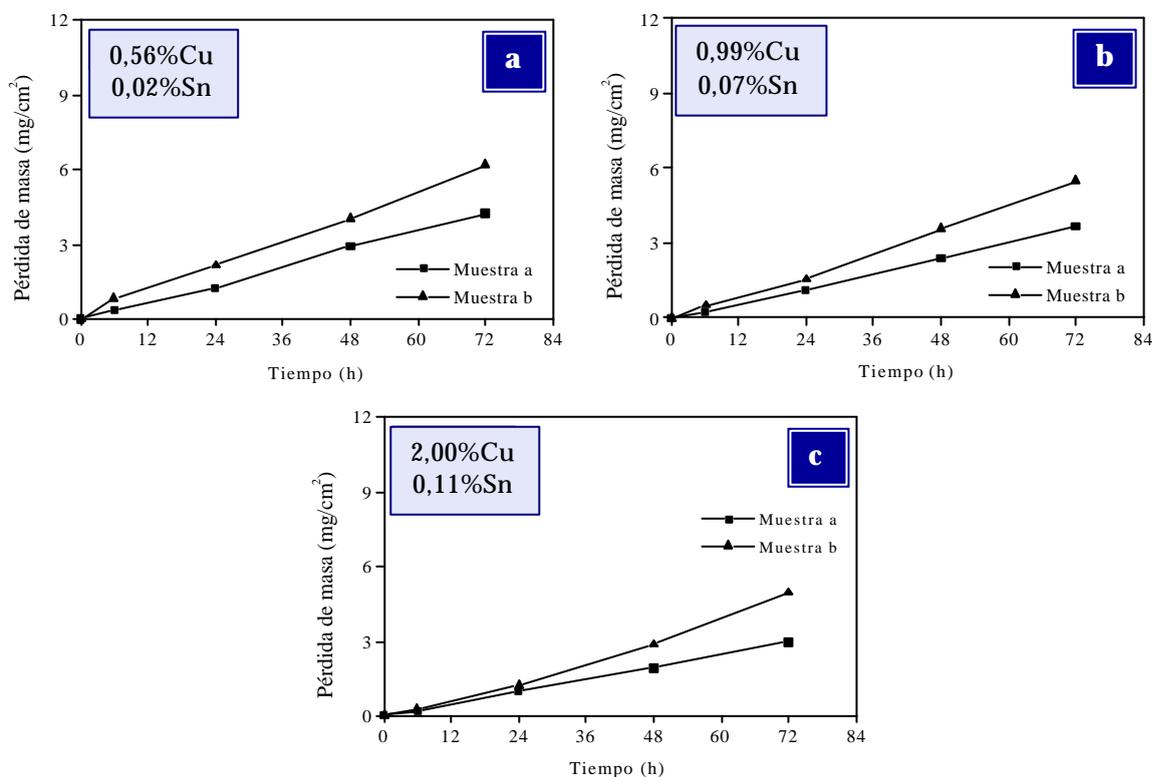


Figura 155. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl₃ al 6% a 22°C para el acero inoxidable AISI 304 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,56% Cu, 0,02% Sn (colada 294), b) 0,99% Cu, 0,07% Sn (colada 295), c) 2,00% Cu, 0,11% Sn (colada 296).

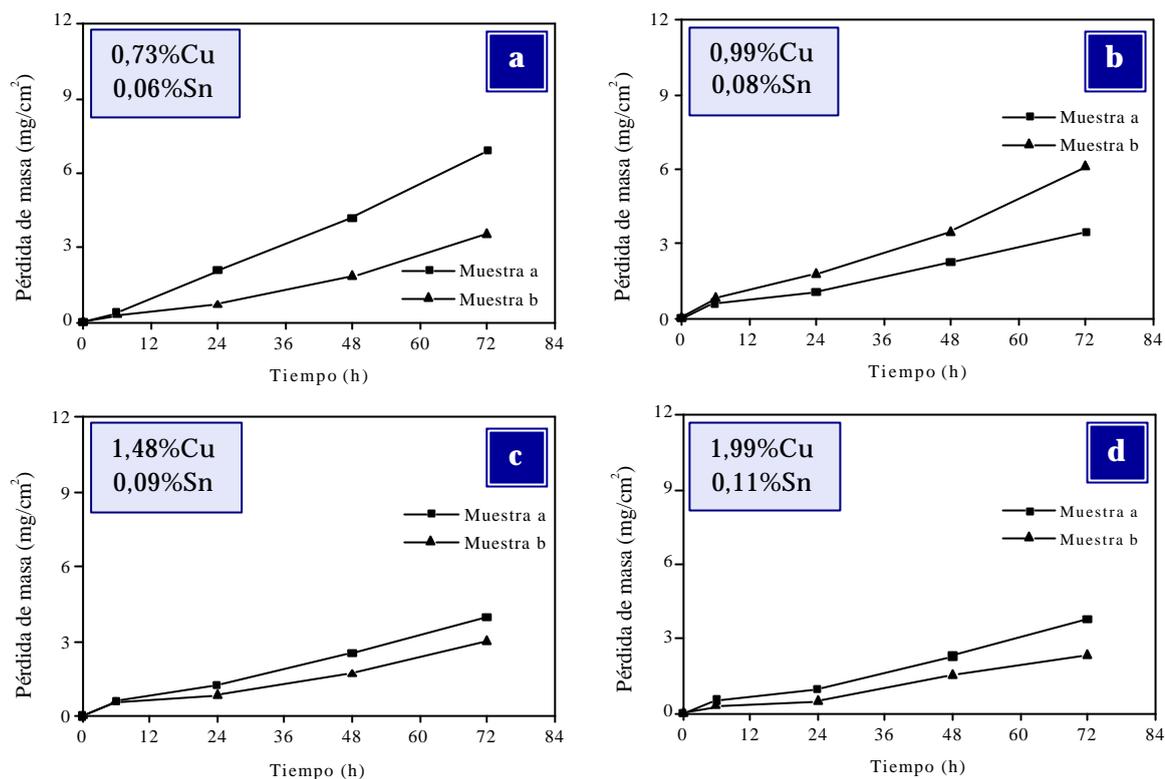


Figura 156. Pérdidas de masa en función del tiempo de inmersión en FeCl₃ al 6% a 22°C para el acero inoxidable AISI 316 con adiciones de Cu y Sn: a) 0,73% Cu, 0,06% Sn (colada 311), b) 0,99% Cu, 0,08% Sn (colada 312), c) 1,48% Cu, 0,09% Sn (colada 313), d) 1,99% Cu, 0,11% Sn (colada 314).

En la Figura 157 se representa la variación que experimenta la pérdida media de masa producida en los dos aceros inoxidables estudiados en función del tiempo de exposición en el medio agresivo y del contenido en Cu y Sn adicionado.

Globalmente, los resultados obtenidos reflejan que la adición conjunta de Cu y Sn ejerce un efecto en el comportamiento de estos aceros frente al ataque en resquicio muy similar al mostrado en picadura, tendiendo a disminuir las pérdidas de masa con el aumento de la concentración de ambos elementos. Además, se observa que los dos aceros estudiados presentan, por el proceso de corrosión en resquicio que tiene lugar, unas pérdidas de masa muy similares para

los porcentajes de Cu y Sn adicionados. Por otra parte, las leyes cinéticas lineales que rigen el proceso de corrosión en estos materiales (Tabla 48) permiten comprobar que las constantes cinéticas obtenidas en los aceros AISI 304 y AISI 316 son muy parecidas y muestran una modificación similar con la variación del porcentaje de Cu y Sn, tendiendo a disminuir ligeramente con la adición de porcentajes crecientes de Cu y Sn.

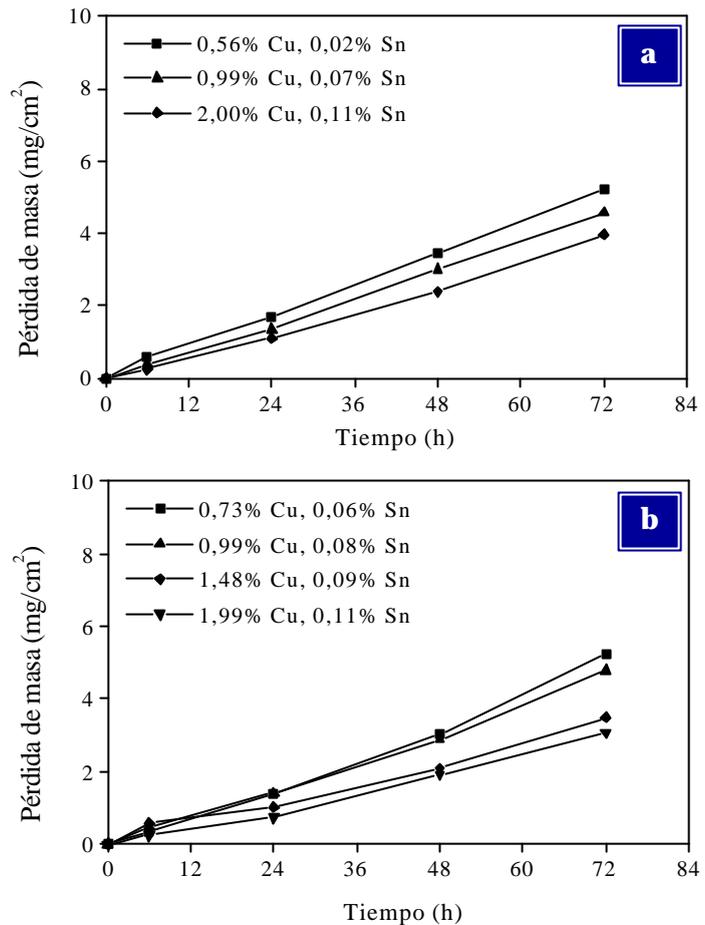


Figura 157. Pérdida media de masa en función del tiempo de inmersión en $FeCl_3$ al 6% a $22^\circ C$ para los materiales con contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 48. Leyes cinéticas para los aceros inoxidables con Cu y Sn en $FeCl_3$ al 6% a $22^\circ C$.

	Colada	Cu (% masa)	Sn (% masa)	Ley cinética [y (mg/cm ²); t (h)]	r ²
AISI 304	294	0,56	0,02	$y = 0,071 t + 0,058$ (t ≤ 72)	0,999
	295	0,99	0,07	$y = 0,064 t - 0,049$ (t ≤ 72)	0,998
	296	2,00	0,11	$y = 0,055 t - 0,103$ (t ≤ 72)	0,995
AISI 316	311	0,73	0,06	$y = 0,080 t - 0,179$ (t ≤ 72)	0,977
	312	0,99	0,08	$y = 0,065 t - 0,031$ (t ≤ 72)	0,994
	313	1,48	0,09	$y = 0,046 t + 0,067$ (t ≤ 72)	0,984
	314	1,99	0,11	$y = 0,042 t - 0,083$ (t ≤ 72)	0,991

Para finalizar el estudio cinético del proceso de corrosión, en la Figura 158 se representa de un modo comparativo la variación de la velocidad de corrosión de los aceros AISI 304 y AISI 316 en cloruro férrico por efecto del porcentaje de Cu y Sn adicionado. En ambos casos se observa que la resistencia frente al ataque localizado por resquicio tiende a aumentar al elevar el contenido en Cu y Sn del acero.

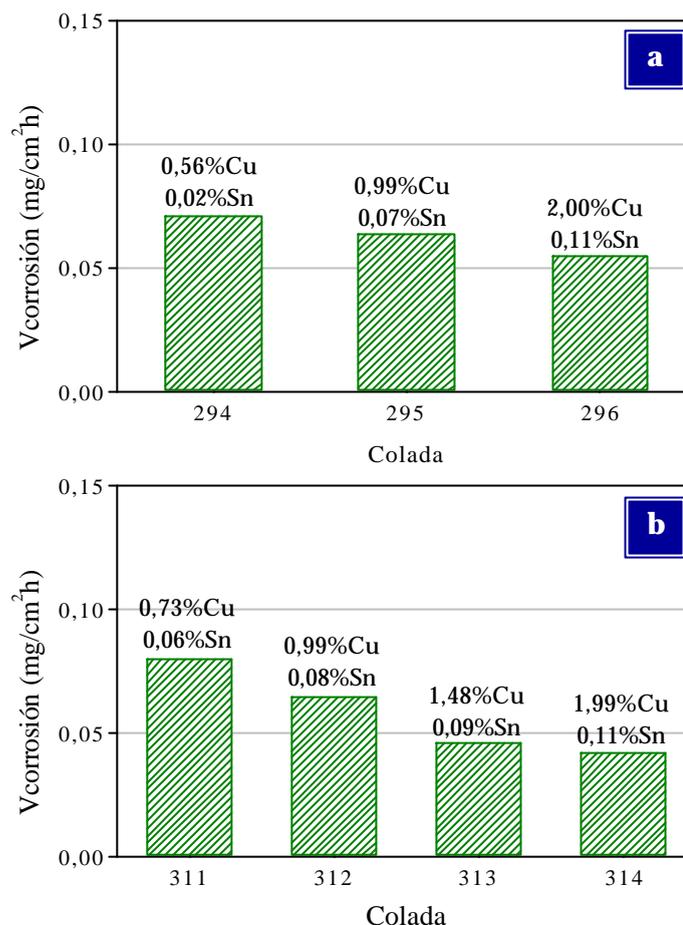


Figura 158. Variación de la velocidad de corrosión en $FeCl_3$ al 6% a $22^\circ C$ en función del contenido en Cu y Sn: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

De nuevo, según demuestra la Figura 159, el examen superficial de las probetas una vez finalizados los ensayos normalizados de corrosión por resquicio confirma los resultados extraídos de los datos gravimétricos, ya que los aceros AISI 304 y AISI 316 con el menor contenido en Cu y Sn presentan un grado de ataque localizado más elevado que el resto, mientras que la adición de mayores porcentajes de dichos elementos disminuye ligeramente la magnitud de la degradación. Una vez más, todas las muestras sometidas a ensayo presentaron un ligero inicio de ataque localizado por resquicio a las 6 horas de inmersión en la solución de cloruro férrico, lo que confirma la extremada agresividad de este medio.

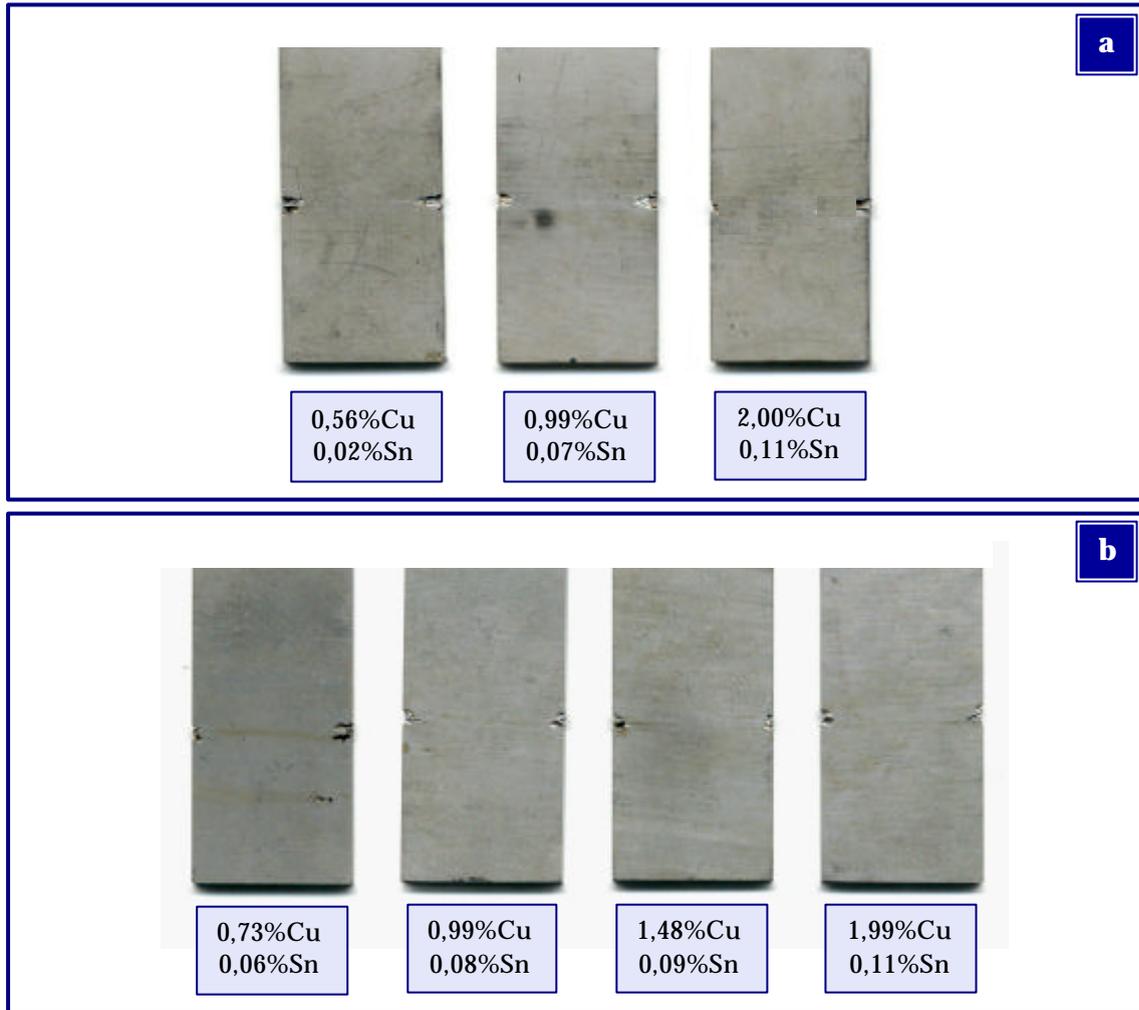


Figura 159. Morfología del ataque localizado por resquicio en los materiales con contenido en Cu y Sn sometidos a la norma ASTM G-48 (Práctica B): a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

4.2.2.3 CONCLUSIONES DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN EN CLORURO FÉRRICO

Los resultados obtenidos de los ensayos normalizados en cloruro férrico al 6% a 22°C han mostrado que los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 sufren ataque localizado por corrosión y resquicio durante las 72 horas de inmersión en el medio para todos los porcentajes de Cu y/o Sn adicionados. En particular, la Figura 160 muestra el efecto que ejerce la adición de los elementos Cu y Sn en la magnitud del ataque producido en estos aceros.

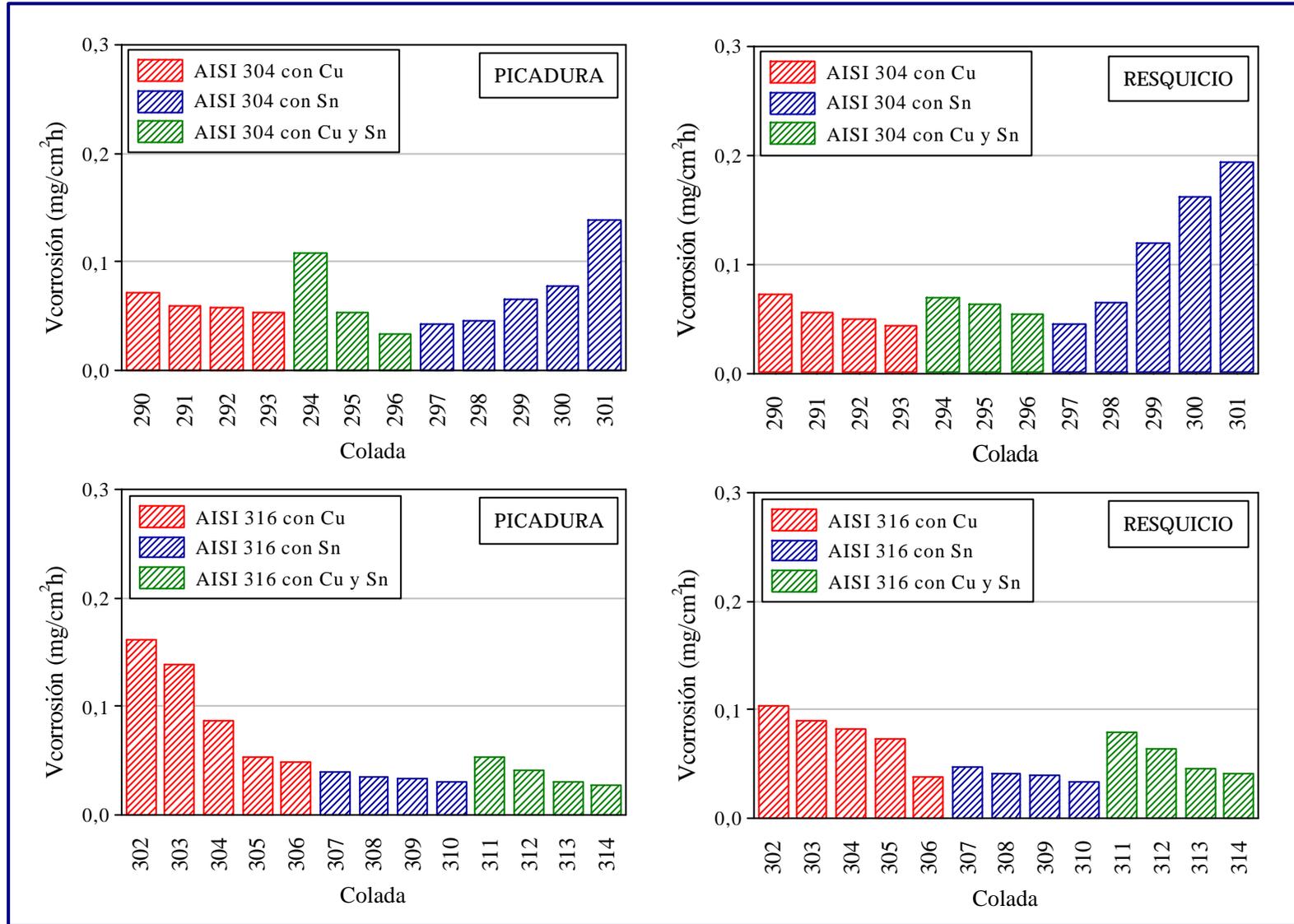


Figura 160. Variación de la velocidad de corrosión de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 en $FeCl_3$ al 6% a 22°C.

Se observa que la adición de porcentajes de Cu, aislada o conjuntamente con Sn, disminuye la magnitud del ataque localizado por picadura y resquicio en cloruro férrico tanto en el acero AISI 304 como en el 316. En el caso del AISI 316, los resultados ponen de manifiesto la participación de cierta sinergia negativa asociada al par Cu-Mo. Por otro lado, la adición de Sn tiende a disminuir el ataque por picadura y resquicio en el acero AISI 316, mientras que en el AISI 304 ejerce un efecto negativo frente a los dos tipos de ataque.

4.2.3 CORROSIÓN BAJO TENSIÓN EN CLORURO MAGNÉSICO

Efecto de la adición de cobre

La Figura 161 muestra la variación que experimenta, con el tiempo de inmersión, el número total de grietas producidas por corrosión bajo tensión en los aceros AISI 304 y AISI 316 con adiciones de cobre cuando se hallan inmersos en $MgCl_2$ al 42% a $155^\circ C$. Asimismo, los resultados numéricos obtenidos se presentan en la Tabla 49. En general, se observa que la adición de Cu tiende a disminuir la resistencia a

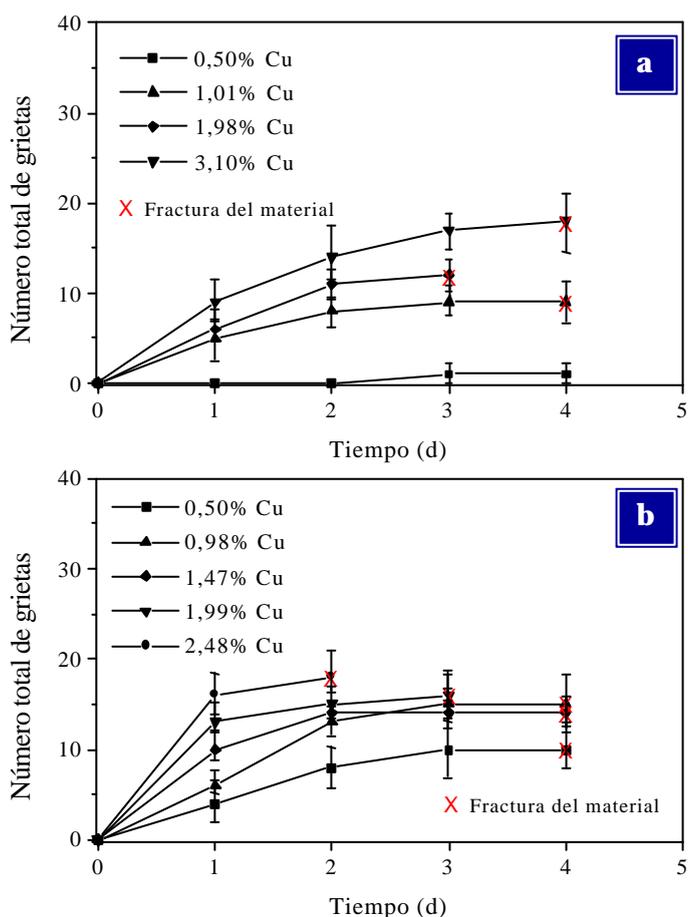


Figura 161. Variación del número total de grietas en función del tiempo de inmersión para los materiales con contenido en Cu en $MgCl_2$ al 42% a $155^\circ C$: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

la corrosión bajo tensión del acero AISI 304 al favorecer la nucleación de grietas. Así, mientras en el material bajo en Cu (0,50%) se retrasa la nucleación de grietas hasta el tercer día de exposición en el medio agresivo, los aceros con contenidos superiores de cobre presentan nucleación desde el primer día. Además, los resultados obtenidos permiten determinar que la adición de niveles de Cu por encima del 0,50% produce un acortamiento del tiempo necesario para la fractura, ya que todos los materiales ensayados, excepto el de bajo contenido en Cu, rompen antes del cuarto día de ensayo. En el caso del acero AISI 316, la adición de Cu favorece el proceso de nucleación de grietas, todos los materiales rompen antes del cuarto día de inmersión y el número de grietas producidas se eleva con respecto al acero AISI 304, lo que revela el efecto negativo de la sinergia Cu-Mo.

Tabla 49. Número total de grietas en función del tiempo de inmersión para los aceros inoxidable con Cu en MgCl₂ al 42% a 155°C.

	Colada	Cu (% masa)	1 día	2 días	3 días	4 días
AISI 304	290	0,50	0	0	1	1
	291	1,01	5	8	9	9 (rotura)
	292	1,98	4	9	12 (rotura)	-
	293	3,10	9	14	17	18 (rotura)
AISI 316	302	0,50	4	8	10	10 (rotura)
	303	0,98	6	13	15	15 (rotura)
	304	1,47	10	14	14	14 (rotura)
	305	1,99	13	15	16 (rotura)	-
	306	2,48	16	18 (rotura)	-	-

Efecto de la adición de estaño

La Figura 162 y la Tabla 50 presentan la variación del número total de grietas en función del tiempo de inmersión en cloruro magnésico al 42% a 155°C para los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 con adiciones de Sn. Se puede observar que todos los aceros AISI 304 presentan nucleación de grietas el primer

día de exposición en el medio agresivo. En comparación con el comportamiento del acero con bajo contenido en Cu se puede señalar que la presencia de Sn disminuye la resistencia a la corrosión del material al favorecer la nucleación y propagación de grietas. En el AISI 316 la adición de Sn tiende a retrasar la nucleación de grietas pero parece favorecer su crecimiento, ya que se propagan con facilidad hasta provocar la rotura del material.

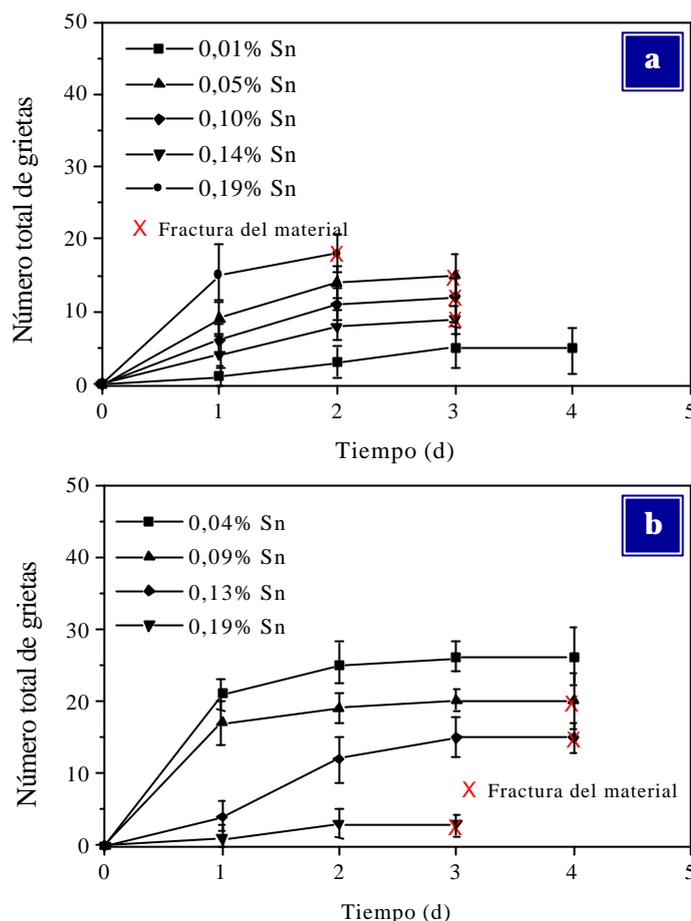


Figura 162. Variación del número total de grietas en función del tiempo de inmersión para los materiales con contenido en Sn en $MgCl_2$ al 42% a $155^\circ C$: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 50. Número total de grietas en función del tiempo de inmersión para los aceros inoxidables con Sn en $MgCl_2$ al 42% a $155^\circ C$.

	Colada	Sn (% masa)	1 día	2 días	3 días	4 días
AISI 304	297	0,01	1	3	5	5
	298	0,05	9	14	15 (rotura)	-
	299	0,10	6	11	12 (rotura)	-
	300	0,14	4	8	9 (rotura)	-
	301	0,19	15	18 (rotura)	-	-
AISI 316	307	0,04	21	25	26	26
	308	0,09	17	20	20	20 (rotura)
	309	0,13	4	12	15	15 (rotura)
	310	0,19	1	3	3 (rotura)	-

Efecto de la adición de cobre y estaño

La Figura 163 y la Tabla 51 muestran el número total de grietas producidas en los aceros con Cu y Sn en $MgCl_2$ al 42% a 155°C. La adición de Cu y Sn perjudica la resistencia a la corrosión del AISI 304, ya que favorece la nucleación de grietas, aunque no reduce el tiempo de rotura. En el AISI 316, el efecto Cu-Sn-Mo aumenta el proceso de corrosión, favoreciendo la nucleación y crecimiento de grietas y acortando el tiempo hasta la rotura.

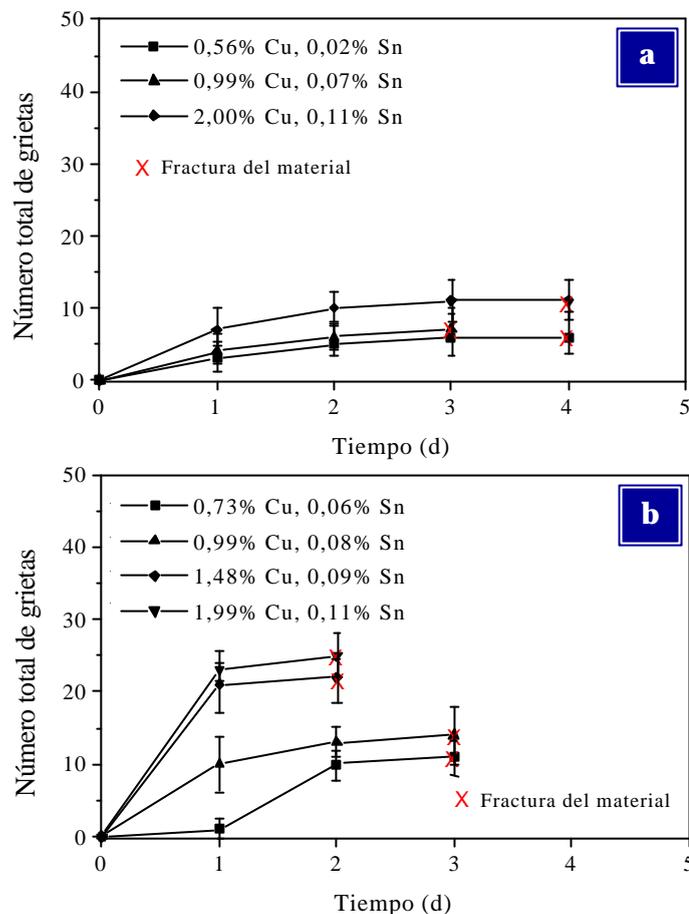


Figura 163. Variación del número total de grietas en función del tiempo de inmersión para los materiales con contenido en Cu y Sn en $MgCl_2$ al 42% a 155°C: a) Acero inoxidable AISI 304, b) Acero inoxidable AISI 316.

Tabla 51. Número total de grietas en función del tiempo de inmersión para los aceros inoxidables con Cu y Sn en $MgCl_2$ al 42% a 155°C.

	Colada	Cu (% masa)	Sn (% masa)	1 día	2 días	3 días	4 días
AISI 304	294	0,56	0,02	3	5	6	6 (rotura)
	295	0,99	0,07	4	6	7 (rotura)	-
	296	2,00	0,11	7	10	11	11 (rotura)
AISI 316	311	0,73	0,06	1	10	11 (rotura)	-
	312	0,99	0,08	10	13	14 (rotura)	-
	313	1,48	0,09	21	22 (rotura)	-	-
	314	1,99	0,11	23	25 (rotura)	-	-

d) Conclusiones del estudio de corrosión bajo tensión

El estudio de corrosión bajo tensión realizado ha demostrado que la adición de Cu y Sn resulta negativa en la resistencia a la corrosión bajo tensión de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 en cloruro magnésico al 42% a ebullición al favorecer la nucleación y crecimiento de grietas. De hecho, los únicos materiales que no se fracturaron después de 4 días de inmersión poseían un bajo contenido en estos elementos. Esto confirmaría la teoría defendida por aquellos autores según los cuales la adición de elementos más electronegativos que los elementos Fe, Cr y Ni generan la rotura del acero en cloruro magnésico al 42% a ebullición en un tiempo inferior al necesario para romperlo cuando no se son adicionados dichos componentes [153-155].

4.2.4 ESTUDIO METALOGRAFICO

Con objeto de completar el estudio del proceso de ataque localizado que tiene lugar en los aceros inoxidable estudiados cuando se hallan inmersos en medios con cloruros las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido, una vez finalizados los ensayos de corrosión en las soluciones de cloruro sódico al 3,5% y de cloruro férrico al 6%, ambas a 22°C.

La Figura 164 muestra comparativamente picaduras formadas en los aceros AISI 304 y AISI 316 con diferente contenido en Cu tras los ensayos de polarización en cloruro sódico. Como resultado más relevante, las micrografías mostradas ponen de manifiesto que la presencia de Cu en ambos aceros tiende a dificultar la propagación de la picadura una vez nucleada, ya que las picaduras producidas presentan menor tamaño cuando los materiales contienen un elevado porcentaje de Cu en su composición. Además, las picaduras exhiben un menor crecimiento en el acero AISI 316 debido al efecto del Mo como elemento de

aleación específico contra la corrosión localizada en los aceros inoxidable que operan en contacto con soluciones cloruradas.

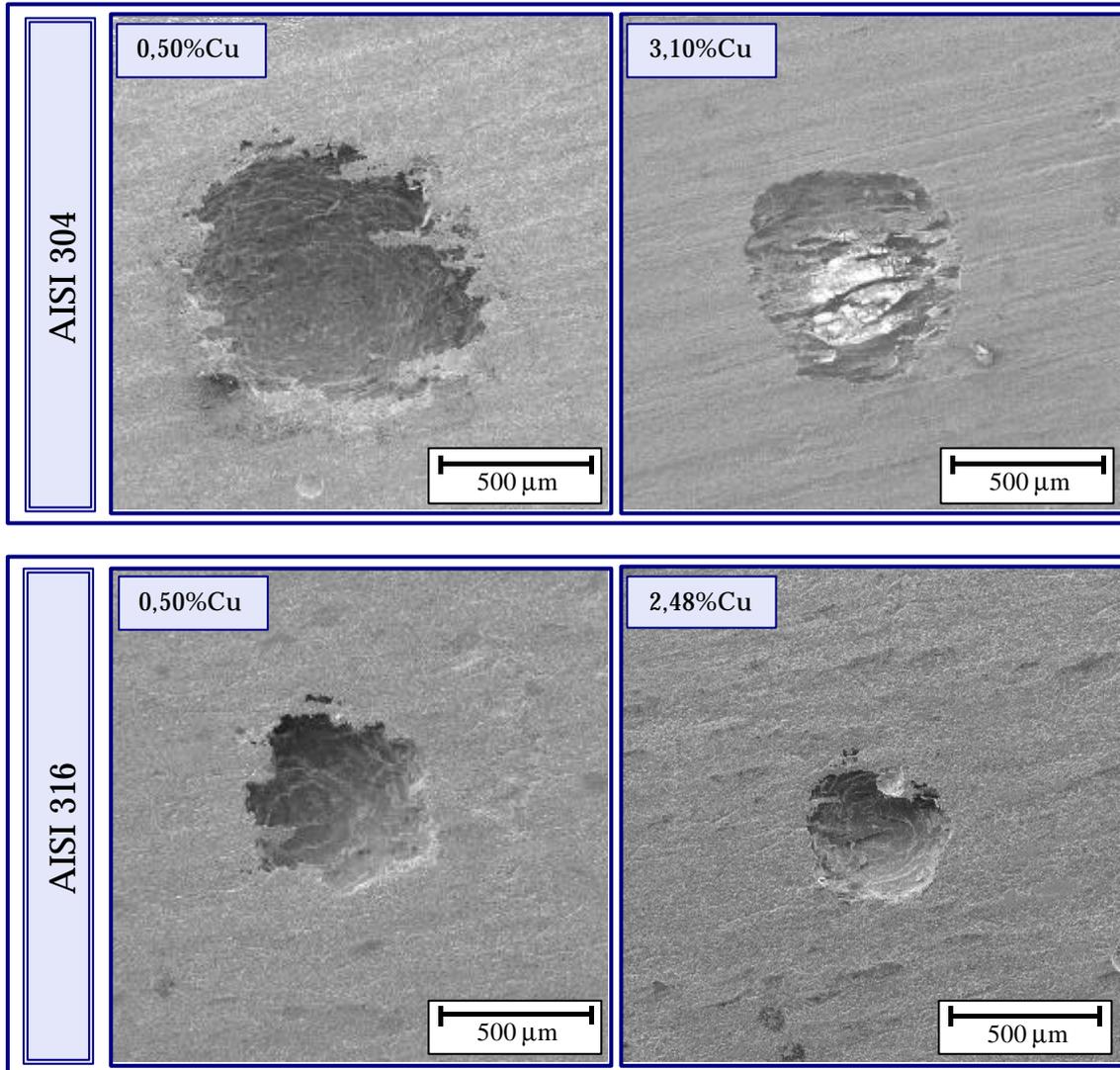


Figura 164. Picaduras formadas en los aceros AISI 304 y AISI 316 con distinto contenido en Cu tras ser sometidos a la acción del cloruro sódico.

Por otra parte, según se muestra en la Figura 165, la observación de la superficie de los materiales aleados con Cu permitió detectar la deposición de productos de morfología granular y aspecto blanquecino localizados mayoritariamente en la zona exterior de la picadura (Figura 165b), es decir, en la

región de comportamiento cático, que podrían inhibir así el crecimiento de la cavidad una vez nucleada, mientras que la pared interior de la picadura se muestra agrietada por la severidad del proceso de corrosión pero no presenta una deposición significativa de productos (Figura 165c).

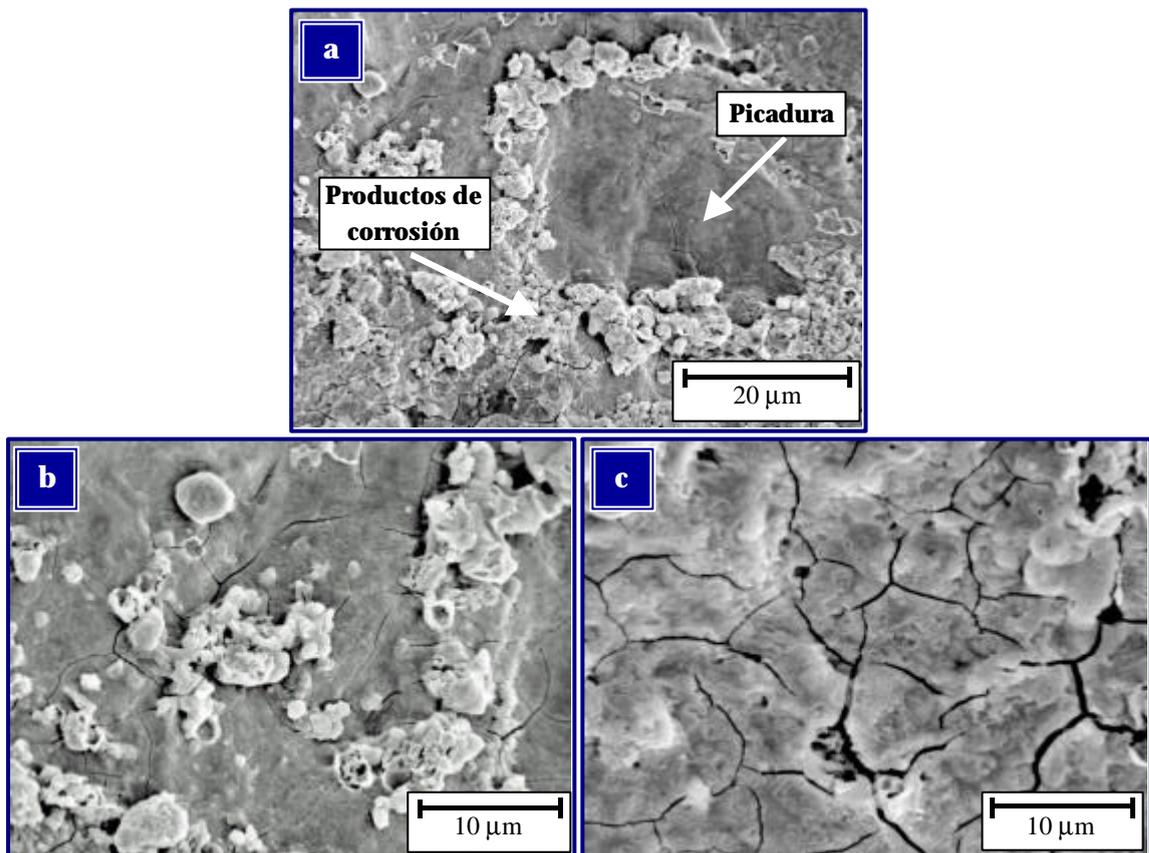


Figura 165. a) Morfología del ataque por corrosión del acero inoxidable AISI 304 con 3,10% Cu en NaCl al 3,5% a 22°C, b) Detalle de los productos de corrosión depositados en la zona exterior de la picadura, c) Pared interior de la picadura.

Según se observa en la Figura 166, el mapa de rayos X realizado revela que los productos formados en la zona exterior de la picadura presentan un elevado contenido en cobre, aunque en este caso no se asocian con depósitos de cobre metálico, como ocurría en medio sulfúrico, ya que el estudio mediante análisis EDS de dichos productos muestra que su composición se halla constituida por cobre, cloro y oxígeno como elementos mayoritarios, pudiéndose tratar por tanto de algún compuesto de cobre de tipo oxiclورو.

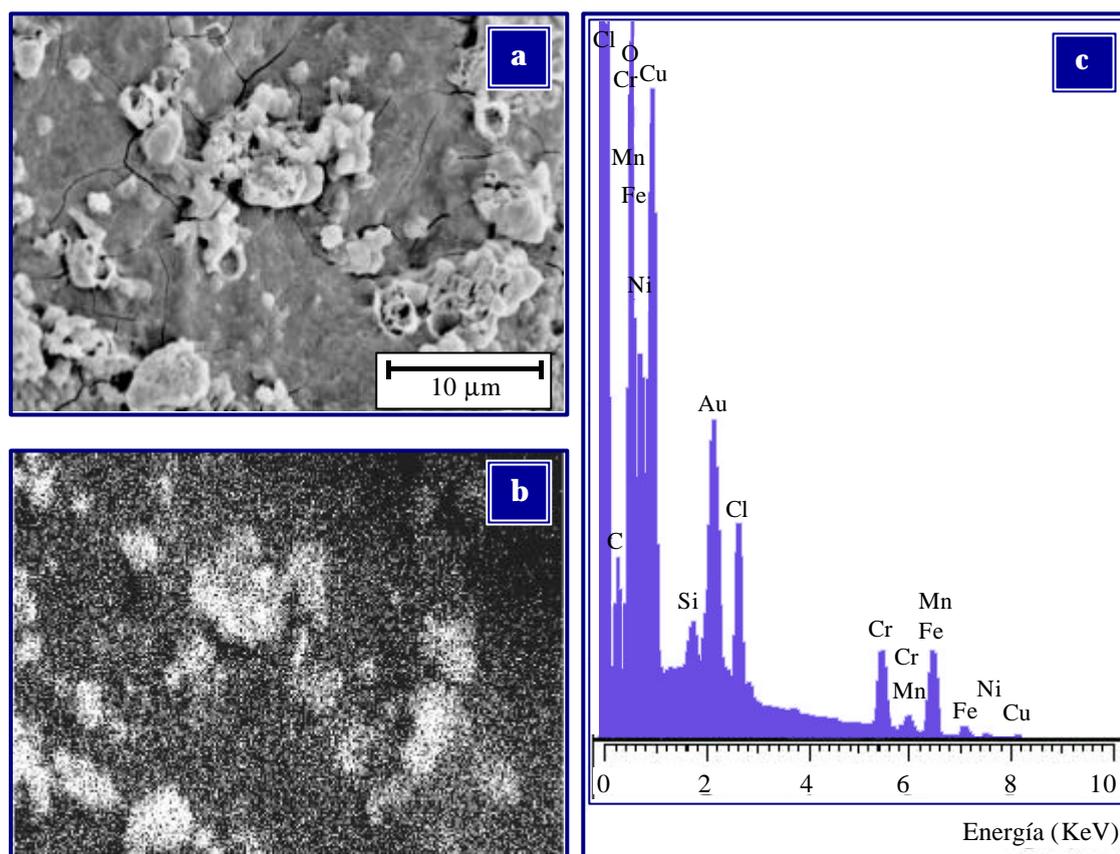


Figura 166. Productos de corrosión depositados en la zona exterior de la picadura en el acero inoxidable AISI 304 con 3,1% Cu (colada 293) tras su inmersión en NaCl al 3,5% a 22°C. a) Mapa de rayos X del cobre, b) Análisis EDS de los productos depositados.

Asimismo, los productos de corrosión depositados en torno a las picaduras generadas en cloruro sódico también se observaron en los aceros aleados con Cu tras su inmersión en cloruro férrico, como se demuestra en la Figura 167. Nuevamente, el análisis EDS realizado sobre dichos productos detecta elevados niveles de cobre, cloro y oxígeno (Figura 167d), lo que conduce a considerar la deposición de algún oxiclورو de cobre. Por otra parte, en las micrografías mostradas se observan los productos de corrosión en su fase inicial de precipitación, como pequeños gránulos de color blanquecino (Figura 167b), y en una fase de crecimiento más avanzada, formando depósitos de mayor tamaño que se distribuyen alrededor de la picadura (Figura 167c) y dificultan la reacción catódica que tiene lugar en esta región.

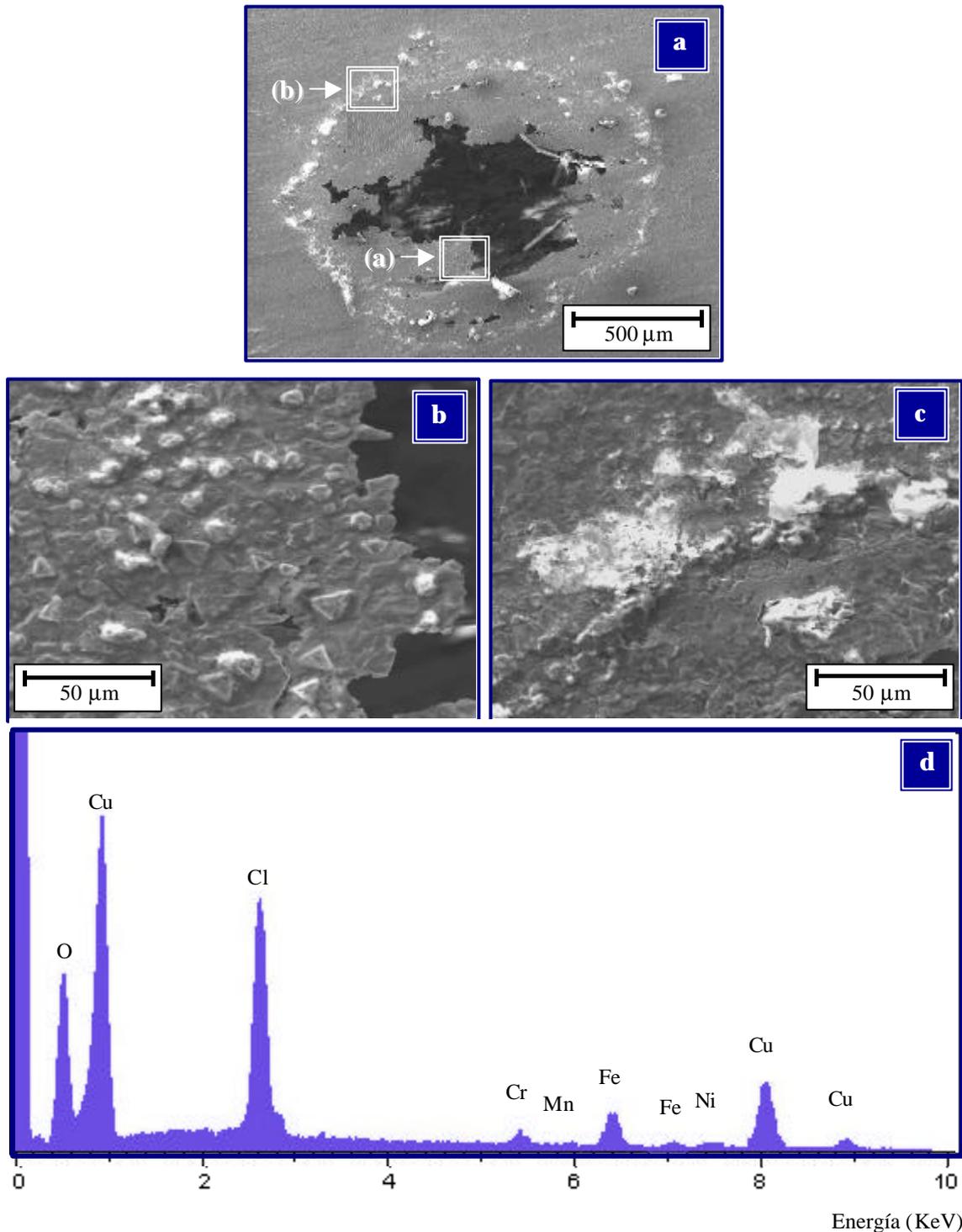


Figura 167. a) Morfología del ataque por corrosión del acero inoxidable AISI 304 con 3,10% Cu en cloruro férrico al 6% a 22°C, b) Detalle de la región (a), c) Detalle de la región (b), d) Análisis EDS de los productos depositados.

Como se ha podido comprobar, en el caso de soluciones cloruradas, y a diferencia de lo observado en medio sulfúrico, el cobre disuelto no se deposita como Cu metálico sobre la superficie del acero corroído puesto que la presencia

de los iones cloruro disminuye notablemente su estabilidad. De hecho, el aumento de la concentración de Cl^- en el electrolito origina que el potencial de disolución del cobre se desplace hacia valores más activos, reduciéndose así su intervalo de estabilidad. En el caso particular de los medios de ensayo considerados en este estudio, según muestra el diagrama de Pourbaix del sistema $\text{Cu}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ (Figura

168), el cobre metálico no es estable sino que se disuelve como CuCl_2^- en soluciones de bajo pH y alta concentración de iones Cl^- , condiciones que se presentan en el medio contenido en el interior de la picadura o el resquicio. Esto podría justificar los resultados obtenidos, ya que la detección de altos niveles de Cu, Cl y O en los productos depositados podría asociarse a algún compuesto formado a partir del CuCl_2^- producido en el interior de la picadura por la

disolución del cobre, pudiendo ser algún oxiclорuro de elevada estabilidad del tipo $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [233].

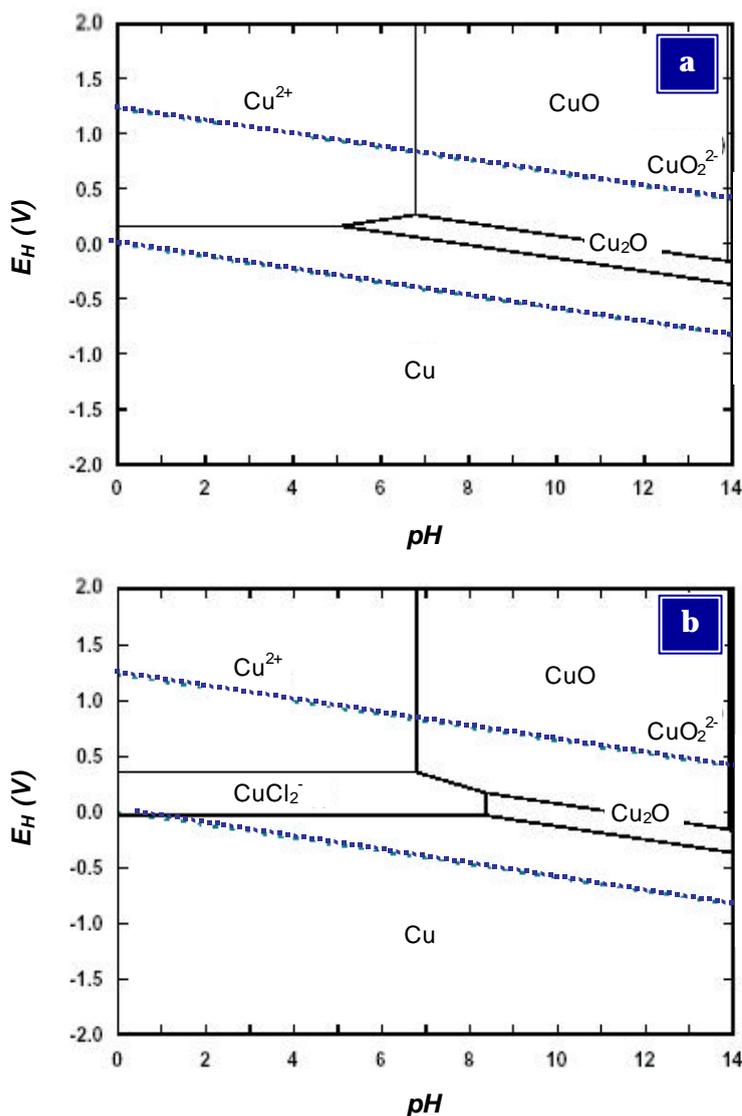


Figura 168. Diagrama de Pourbaix del sistema $\text{Cu}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$: a) Medio sin contenido en iones Cl^- , b) Medio con contenido en iones Cl^- .

Consecuentemente, en las paredes internas de la picadura no se detecta la formación de depósitos de Cu metálico, como demuestra la micrografía transversal mostrada en la Figura 169, donde se observan los elementos metálicos que constituyen la matriz del acero, entre los que se encuentra el cobre.

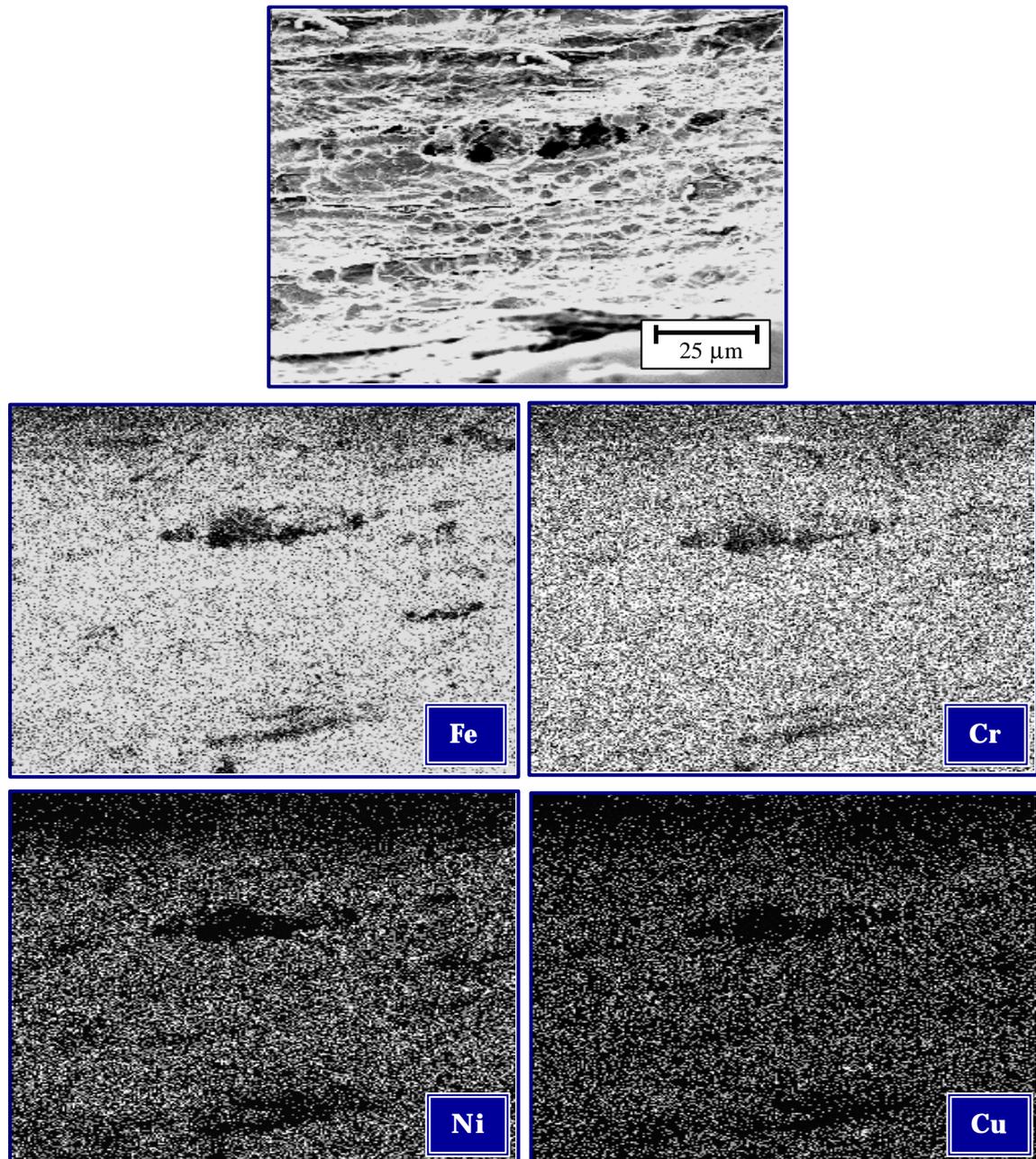


Figura 169. Corte transversal de una picadura formada en el acero inoxidable AISI 304 con 3,10% Cu tras su inmersión en cloruro férrico al 6% a 22°C (imagen BSE). Mapa de rayos X del hierro, cromo, níquel y cobre.

En cuanto al estaño, su detección en los aceros inoxidable aleados con dicho metal resultó muy dificultosa, al presentarse en porcentajes muy bajos, no ofreciendo resultados importantes a destacar, al igual que ocurría en el estudio de caracterización microestructural en medio sulfúrico.

4.2.5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos han demostrado que los aceros inoxidable AISI 304 y 316 estudiados presentan, para los porcentajes de Cu y/o Sn adicionados, una elevada resistencia al inicio de la corrosión localizada por picadura en NaCl al 3,5% a 22°C, mostrando amplias diferencias entre E_{pic} y E_{corr} , bajas magnitudes de corriente consumida durante los ciclos de polarización realizados y lentas cinéticas de corrosión. No obstante, si las condiciones ambientales inducen ataque localizado por picadura, la adición de estos elementos disminuye drásticamente el grado de protección, dando lugar a diferencias entre E_{rep} y E_{corr} que se consideran en general bajas.

Por otro lado, cuando los materiales estudiados se exponen a la acción del cloruro férrico a 22°C todos sufren corrosión por picadura y resquicio después de ser sometidos a inmersión durante 72 horas según la norma ASTM G-48, resultado lógico si se tiene en cuenta la elevada agresividad del medio.

En particular, de los estudios efectuados se puede deducir que la adición de Cu rebaja E_{pic} y muestra un efecto favorecedor de la nucleación de picaduras, disminuyendo la diferencia entre E_{pic} y E_{corr} , aunque una vez formadas tiende a inhibir su crecimiento, disminuyendo la corriente consumida en el proceso de corrosión a medida que aumenta el tiempo de inmersión al dificultar la reacción catódica por la deposición de compuestos de Cu en las regiones de comportamiento catódico. Comparativamente, la adición de Sn muestra un comportamiento contrario, es decir, eleva E_{pic} y dificulta la nucleación de

picaduras, aumentando la diferencia entre E_{pic} y E_{corr} , pero favorece su crecimiento, aumentando el consumo de corriente a medida que aumenta el tiempo de exposición. Por su parte, la adición conjunta de Cu y Sn ejerce un efecto más parecido al mostrado por la adición aislada de Cu que de Sn.

Asimismo, los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión bajo tensión se encuentran en concordancia con lo expuesto acerca del comportamiento a la corrosión por picadura, ya que se ha de tener en cuenta que, habitualmente, la grieta suele iniciarse en una picadura. Así, los ensayos realizados demuestran que la adición de Cu, aislada o conjuntamente con Sn, resulta negativa en la resistencia a la corrosión bajo tensión de los aceros AISI 304 y 316 en cloruro magnésico al 42% a ebullición al favorecer la nucleación de grietas y reducir el tiempo necesario para la rotura. Por su parte, la adición de Sn tiende a retrasar la nucleación de grietas pero parece favorecer el rápido crecimiento hasta producir la fractura.

En cuanto al mecanismo de protección del Cu, en condiciones de bajo pH y sin presencia de Cl^- , el Cu contenido en la matriz se disuelve como Cu^{2+} , como se observó en el proceso de corrosión generalizada en medio sulfúrico, y se deposita como Cu metálico sobre la superficie del acero según la reacción:



formando depósitos que protegen parcialmente la superficie expuesta al medio, disminuyendo el área de comportamiento anódico, y que disminuyen la sobretensión para la descarga de hidrógeno, lo que favorece la repasivación del material al desplazar la curva catódica hacia la zona de pasividad.

En el caso de la corrosión localizada en medios clorurados, la reacción anódica tiene lugar en el interior de la picadura o el resquicio, donde la solución

presenta un pH bajo y una alta concentración de Cl^- como consecuencia del progresivo proceso de acidificación y concentración en Cl^- que caracteriza el fenómeno de ataque localizado. En este caso, la estabilidad del Cu metálico disminuye, ya que su potencial de disolución se vuelve más activo por la presencia de los iones Cl^- , disolviéndose como CuCl_2^- según la reacción:



Entonces, según se muestra en la Figura 170, el CuCl_2^- generado en el interior de la picadura, al combinarse con otras especies presentes en el exterior de la cavidad (iones OH^- producidos en la reacción catódica de reducción de O_2 , Cl^- ,...), origina la formación de compuestos de Cu con contenidos en Cl y O (posiblemente oxiclорuros de Cu) que se depositan en las zonas de comportamiento catódico, dificultando la reacción catódica y con ello el proceso de corrosión. Por ello, puede decirse que la resistencia a la corrosión localizada del acero inoxidable tiende a mejorar con la adición de Cu como elemento aleante, ya que aunque disminuye E_{pic} y tiende a favorecer la nucleación de picaduras, origina la formación de los mencionados depósitos protectores, que aumentan a medida

que se eleva el periodo de exposición al medio. Así, la presencia de Cu en la aleación tiende a minimizar la magnitud del ataque posiblemente porque inhibe el crecimiento de las picaduras.

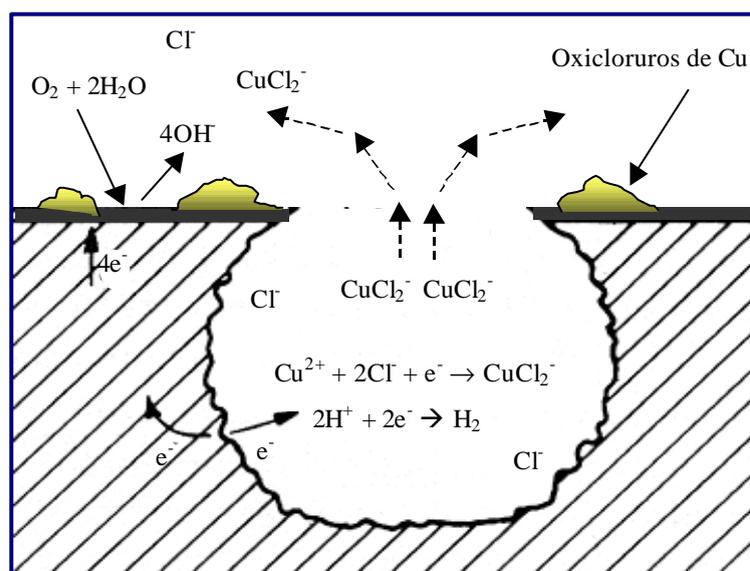


Figura 170. Representación esquemática del proceso de corrosión por picadura.



5. CONCLUSIONES

5.1 EFECTO DE LA ADICIÓN DE COBRE Y ESTAÑO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN GENERALIZADA

- 1) La adición de Cu y/o Sn en los porcentajes estudiados no ejerce una influencia significativa en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y AISI 316 en ácido nítrico al 65% a ebullición.
- 2) La presencia de Cu y/o Sn en los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 no afecta sustancialmente a la resistencia a la corrosión de estos materiales cuando operan en ácido fosfórico al 50% a ebullición.
- 3) La adición de Cu y/o Sn al acero inoxidable AISI 316 no ejerce un efecto relevante en su resistencia a la corrosión en ácido clorhídrico al 3% a 23°C.
- 4) La adición de Cu como elemento aleante aumenta significativamente la resistencia a la corrosión de los aceros AISI 304 y AISI 316 que operan en ácido sulfúrico al 30%, tanto a 25 como a 50°C. La adición de Sn como elemento de aleación mejora en menor medida que el Cu la resistencia a la corrosión del acero AISI 304 y no parece ejercer una influencia significativa en la resistencia a la corrosión del AISI 316 en este medio. La adición conjunta de Cu y Sn aumenta la resistencia a la corrosión de los aceros AISI 304 y AISI 316 que operan en ácido sulfúrico al 30% en un orden comparable a la adición de Cu por separado, debido al efecto extraordinariamente positivo de dicho elemento en la sinergia Cu-Sn. Sin embargo, para las concentraciones de aleantes ensayadas la velocidad de corrosión todavía se mantiene elevada, especialmente cuando la temperatura del medio se fija en 50°C.

- 5) Los estudios realizados confirman la presencia de depósitos de cobre metálico en la superficie de los aceros aleados con este elemento tras su inmersión en la solución sulfúrica. En el resto de la superficie se detecta la formación de diversos productos de corrosión (óxidos y sulfatos de Fe(III), molibdatos,..) y clústers de óxido de cromo, que indican el inicio de la regeneración de la capa pasiva, así como regiones de acero desnudo totalmente desprotegido.

- 6) La deposición de Cu metálico sobre la superficie del acero, una vez iniciado el ataque, disminuye la sobretensión de descarga de hidrógeno y favorece la repasivación del material situándolo en su zona de pasividad. No obstante, la situación de la reacción catódica origina la formación de una pila activa-pasiva, dando lugar a un fenómeno de pasivación imperfecta que no inhibe totalmente el proceso de corrosión. El Sn mejora la resistencia a la corrosión puesto que aumenta la sobretensión para el desprendimiento de hidrógeno y sitúa la reacción catódica en un lugar de la zona de actividad que origina la disminución de la velocidad de corrosión del acero en el medio sulfúrico.

- 7) Previsiblemente, niveles de Cu y Sn en concentraciones superiores a las ensayadas podrían aumentar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y AISI 316 que operan en medio sulfúrico, siempre y cuando el efecto de estos elementos no fuera negativo en el proceso de conformación del material por problemas imputables a fallos de ductilidad.

5.2 EFECTO DE LA ADICIÓN DE COBRE Y ESTAÑO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN LOCALIZADA

- 1) Los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y AISI 316 con contenidos en Cu y/o Sn presentan un elevado grado de protección frente al inicio del ataque por picadura en NaCl al 3,5% a 22°C, especialmente el acero AISI 316 debido a su contenido en Mo. No obstante, si se indujera ataque por picadura, los aceros estudiados disminuirían notablemente su resistencia a la corrosión puesto que la capacidad de crecimiento de las picaduras formadas sería elevada y su capacidad de repasivación baja.
- 2) La adición de cobre tiende a favorecer la nucleación de picaduras, ya que a medida que aumenta su concentración en el material se produce un descenso en los valores de E_{pic} y de la diferencia entre E_{pic} y E_{corr} , mientras que la adición de Sn ejerce un efecto opuesto, aumentando E_{pic} y $E_{pic}-E_{corr}$ en ambos aceros. Sin embargo, al aumentar el tiempo de exposición en el medio, la adición de Cu por separado o conjuntamente con Sn tiende a ejercer un efecto beneficioso en la resistencia a la corrosión, según demuestra la disminución del consumo de corriente registrado durante los ciclos de polarización efectuados, que por el contrario aumenta con la adición de Sn. De hecho, los aceros aleados con Sn presentan un mayor crecimiento de las picaduras que aquellos con contenido en Cu, debido a las mayores diferencias entre E_{pic} y E_{rep} , especialmente en el AISI 304. Así, se puede deducir que la adición de Cu muestra un efecto favorecedor de la nucleación de picaduras y una tendencia inhibidora en cuanto a su crecimiento, mientras que la adición de Sn parece mostrar un comportamiento opuesto, dificultando la nucleación de picaduras pero favoreciendo su crecimiento.

- 3) La adición de Cu y/o Sn disminuye la temperatura crítica de picadura de los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 en NaCl al 3,5%. En el caso del acero AISI 304, la adición de Cu provoca la mayor disminución de la TCP, mientras que la de Sn origina las menores reducciones, hallándose la adición conjunta de ambos elementos en una situación intermedia. En el acero AISI 316, las TCP disminuyen por efecto de la adición de Cu y de Sn en una magnitud similar a la observada en el AISI 304, mientras que la adición conjunta de Cu y Sn contribuye al mejor comportamiento con respecto a la totalidad de materiales ensayados.
- 4) Los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 estudiados sufren corrosión localizada por picadura y por resquebrajo cuando se exponen a la acción del FeCl_3 al 6% a 22°C durante 72 horas. La adición de Cu, por separado o conjuntamente con Sn, disminuye la magnitud del ataque por picadura y resquebrajo tanto en el acero AISI 304 como en el 316. En el caso del AISI 316, los resultados revelan la existencia de cierta sinergia negativa asociada al par Cu-Mo. La adición de Sn tiende a disminuir el ataque por picadura y resquebrajo en el acero AISI 316, mientras que en el AISI 304 ejerce un efecto negativo frente a los dos tipos de ataque localizado.
- 5) Todos los aceros estudiados presentan una baja resistencia a la corrosión bajo tensión en MgCl_2 al 42% a 155°C . El efecto de la adición de Cu y Sn tiende a ser negativo, favoreciendo la nucleación de grietas y su crecimiento.
- 6) En los procesos de corrosión por picadura se detecta la deposición de compuestos de Cu de tipo oxiclورو en las regiones externas de la cavidad, de comportamiento catódico, lo que aumenta la resistencia a la corrosión del acero inoxidable al dificultar la reacción catódica. En el interior de la picadura no se detecta la presencia de depósitos de Cu ni de ningún producto de corrosión.



6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. J. Novak, in: D. Peckner, I. M. Bernstein (Eds.) Handbook of Stainless Steels, McGraw-Hill, New York, USA, 1975.
- [2] J. R. Davis. ASM Specialty Handbook, Stainless Steel. ASM International, 1994.
- [3] J. Stodart, M. Faraday. Quarterly Journal of Science, Literature and the Arts, 9, 1820, 319; Philosophical Trans. Royal Soc., 112, 1822, 253.
- [4] P. Berthier. Annales de chimie et de physique, 17, 1821, 55; Annales des mines, 6, 1821, 573.
- [5] L. Guillet. Revue de Métallurgie, 1, 1904, 155.
- [6] P. Monnartz. Metallurgie, 8, 1911, 161.
- [7] W. F. Smith. Structure and Properties of Engineering alloys. Ed. McGraw-Hill, New York, USA, 1993.
- [8] B. J. Moniz. Metallurgy. Ed. American Technical Publishers, 1994.
- [9] D. L. Piron. The Electrochemistry of Corrosion. NACE International, Houston, 1994, 183-210.
- [10] J. Botella, C. del Campo, R. Sánchez, T. Fernández. Avances en Ciencia y Tecnología del Acero Inoxidable. I Jornadas Metalúrgicas de INOX-RED, Sevilla, 2001, 135-147.
- [11] P. Marshall. Austenitic Stainless Steels. Microstructure and mechanical properties. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 1984, 32-35.
- [12] S. Fernández. Avances en Ciencia y Tecnología del Acero Inoxidable. I Jornadas Metalúrgicas de INOX-RED, Sevilla, 2001, 439.
- [13] I. LeMay, L. Mc.d. Schetky. Copper in Iron and Steel. John Wiley and Sons Inc, New York, 1982.
- [14] A. A. Hermas, K. Ogura, S. Yakagi, T. Adachi. Corrosion, 51 (1), 1995, 3-10.
- [15] Metals Handbook, Vol. 8, Metals Park, Ohio, 1973.
- [16] G. Z. Cui, H. S. Di, X. H. Liu, G. D. Wang. Journal of Northeastern University, Natural Science (China), 22 (6), 2001, 656-659.

- [17] R. Franks, W. O. Binder, J. Thompson. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 47, 1955, 231-266.
- [18] J. J. Heger. *Advances in the Technology of Stainless Steels and Related Alloys*. ASTM STP 369, 1965, 54-61.
- [19] F. B. Pickering in: J. Foct, A. Henry (Eds.) *The Institute of Metals*, London, 1989, 10-31.
- [20] J. D. Fritz, J. F. Grubb, R. E. Polinski. *Advanced Materials & Processes*, June, 2001, 36-38.
- [21] V. Matres, J. Botella, E. Otero. EUR 19379 EN. Serie Investigación Técnica Acero. Dirección General Ciencia, Investigación y Desarrollo. Comisión de las Comunidades Europeas, 2000.
- [22] T. J. Angel. *Iron Steel Institute*, May, 1954, 165-174.
- [23] G. H. Eichelman, F. C. Hull. *Trans. ASM* 45, 1953, 77-104.
- [24] D. O'Sullivan, M. Cotterell. *J. Mat. Process. Tech.*, 124, 2002, 153-159.
- [25] R. Rintamaa, M. Sulonen. *Proc. of the 12th Bienal Congress International Deep Drawing Research Group*. Associazione Italiana Metallurgia, 1982, 119-130.
- [26] D. T. Lewis, J. G. Speer, D. K. Matlock, M. C. Mataya. *Proc. of the 41st MWSP Conference*, *Iron Steel Soc.*, 37, 1999, 343-351.
- [27] F. B. Pickering. *Int. Metals Rev.*, 211, 1976, 227-268.
- [28] R. P. Reed. *Acta Metall.*, 10, 1962, 865-877.
- [29] K. Nohara, Y. Ono, N. Ohasi. *Trans. ISIJ*, 17, 1997, 306.
- [30] B. M. Gonzalez, C. S. B. Castro, V. T. L. Buono, J. M. C. Vilela, M. S. Andrade, J. M. D. Moraes, M. J. Mantel. *Mat. Sci. Eng. A*, 343 (1-2), 2003, 51-56.
- [31] A. Kanni Raj, K. A. Padmanabhan. *Trans. Indian Inst. Metals*, 51, 1998, 201-205.
- [32] E. G. Dubrawka, P. T. Lovejoy. *Yearbook of the American Iron and Steel Institute*, 1970, 131-150.

- [33] N. Ohkubo, K. Miyakusu, Y. Uematsu, H. Kimura. *ISIJ International*, 34 (9), 1994, 764-772.
- [34] M. A. Heredia, C. del Campo, V. Matres, R. Sánchez, J. Botella. *Stainless Steel' 99. Science and Market. Proc. Vol. 2*, 1999, 343-352.
- [35] D. Dulieu, J. Nutting. *Proc. Conf. Metallurgical Developments in High Alloy Steels*, Scarborough (UK), The Iron and Steel Institute, 1964, 140-145.
- [36] J. Y. Choi, W. Jin. *Scr. Mater.*, 36 (1), 1996, 99-104.
- [37] Y. Fukase, K. Ebato, N. Okubo, S. Murao. *Trans. ISIJ*, 8, 1968, 311-317.
- [38] W. C. Leslie. *The Physical Metallurgy of Steels*. Ed. McGraw-Hill, New York, USA, 1982, 340.
- [39] F. B. Pickering. *Physical Metallurgical Development of Stainless Steels*, Conf. Goeteborg, 1985, 1-85.
- [40] L. Colombier, L. Hochman. *Stale odporne na korozje i stale zaroodporne*. Wyd. Slask, Katowice, 1964.
- [41] J. H. Potgieter, A. M. Heyns, W. Skinner. *J. Appl. Electrochem.*, 20, 1990, 711.
- [42] J. H. Potgieter. *J. Appl. Electrochem.*, 21, 1991, 471.
- [43] N. D. Greene, C. R. Bishop, M. Stern. *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, 836.
- [44] H-Y. Liou, Y-T Pan. *China Steel Corp. Publ.*, 21 (5), 1996, 89-100.
- [45] K. Takizawa, Y. Nakayama, K. Kurokawa, H. Imai. *Corros. Eng. (Japan)*, 37 (12), 1988, 657.
- [46] K. Osozawa. *Boshoku Gijutsu*, 20 (5), 1971, 221-226.
- [47] P. Peled, D. Itzhak. *Corros. Sci.*, 32, 1991, 83.
- [48] Y. Fujiwara, T. Tohge, R. Nemoto. *Proc. of International Conference on Stainless Steels*, Chiba, ISIJ, 1991, 53-57.
- [49] G. Riedel; Ch.Voigt, H. Werner, M. Guenzel, K.P. Erkel. *Korrosion (Dresden)*, 17 (6), 1986, 287-97.

- [50] Y. Yazawa, S. Hasuno, Y. Sone, K. Yoshioka, O. Hashimoto. Proc. of International Conference on Stainless Steels, Chiba, ISIJ, 1991, 337-342.
- [51] R. Qvarfort. Corros. Sci., 40 (2-3), 1998, 215-223.
- [52] KD. Kim, SK. Ryu. Journal of the Korean Institute of Metals and Materials (South Korea), 39 (2), 2001, 182-187.
- [53] M. Hasegawa, K. Miyakusu, N. Okuba, S. Nakamura. European Patent Application EP0779374A1.
- [54] C.-O.A. Olsson, D. Landolt. Electrochim. Acta, 48, 2003, 1093-1104.
- [55] J. Botella. EUR 13316 ES. Serie Investigación Técnica Acero. Dirección General Ciencia, Investigación y Desarrollo. Comisión de las Comunidades Europeas, 1991.
- [56] J. Botella, M. T. Fernández. EUR 15729. Serie Investigación Técnica Acero. Dirección General Ciencia, Investigación y Desarrollo. Comisión de las Comunidades Europeas, 1996.
- [57] J. Botella, M. T. Fernández, I. Fernández del Castillo. Rev. Metal. Madrid, 34 (Mayo), 1998, 12-15.
- [58] L. G. Ljungström. Scand. J. Metall., 6, 1977, 176-184.
- [59] P. Cofré, Ph. D. Fastpack Piping Products, Boletín Técnico, Marzo, 2000.
- [60] Avesta Sheffield. Avesta 904L. UNS NO8904.
- [61] E. Otero Huerta. Corrosión y degradación de materiales. Ed. Síntesis, 1997.
- [62] G. Salvago, L. Magagnin, M. Bestetti. Electrochim. Acta, 47, 2002, 1787-1793.
- [63] U. Kivisäkk, A. Delblanc. Proc. of 15th International Corrosion Congress, Granada, 2002.
- [64] Avesta Sheffield. Corrosion Handbook for Stainless Steel. AB Sandvik Steel, Sandviken, 1994.
- [65] Metals Handbook. ASM, Ninth edition, Vol. 13, 1994.

- [66] R. D. Armstrong, G. E. Cleland. *J. Appl. Electrochem.*, 28, 1998, 1205-1211.
- [67] H. Coriou, J. Hure, G. Plante. *Electrochim. Acta*, 5 (1-2), 1961, 105-111.
- [68] C. P. Dillon. *Materials Selection & Design*, MP/July, 1992, 51-53.
- [69] E. V. Filimonov, A. I. Shcherbakov. *Protection of Metals*, 36 (3), 2000, 296-298.
- [70] E. V. Filimonov, A. I. Shcherbakov. *Protection of Metals*, 38 (1), 2002, 95-96.
- [71] D. C. Agarwal. *Stainless Steel World*, 2002, 58-64.
- [72] M. B. Rockel. *Werkst. Korros.*, 35, 1984, 537-542.
- [73] S. El Hajjaji, L. Aries, J. P. Audouard, F. Dabosi. *Corros. Sci.*, 37 (6), 1995, 927-939.
- [74] P. Cofré Guerra. *Fastpack Piping Products*, Boletín Técnico, Enero, 2000.
- [75] J. M. Nicholls. Paper KIII. *International Conference Duplex Stainless Steels' 94*, Glasgow (Scotland), 1994.
- [76] I. Sekine, A. Masuko, K. Senoo. *Corros. NACE*, 43 (9), 1987, 553-560.
- [77] L. Soria y E. J. Herrera, *Rev. Metal. Madrid*, 27 (6), 1991, 371-379.
- [78] A. Pardo, E. Otero, M. C. Merino, M. D. López, M. V. Utrilla. *Rev. Metal. Madrid*, 37, 2001, 499-508.
- [79] V. Matres. *Avances en Ciencia y Tecnología del Acero Inoxidable II. II Jornadas Metalúrgicas de INOX-RED*, Sevilla, 2003, 319-326.
- [80] G. Frankel. *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1998, 2186.
- [81] G. T. Burstein, P. C. Pistorius. *Corros. Sci.*, 51, 1995, 380.
- [82] M. B. Ives. *Mater. Charact.*, 28 (4), 1992, 257-270.
- [83] T. Sydberger. *Werkst. Korros.*, 32, 1981, 119-128.
- [84] P. C. Pistorius, G. T. Burstein. *Corros. Sci.*, 33, 1992, 1885-1897.
- [85] R. C. Newman. *Corros. Sci.*, 25, 1985, 331.
- [86] G. T. Burstein, D. C. Armstrong, I. J. Yang in: B. R. MacDougall, R. S. Alwitt, T. A. Ramanarayanan (Eds.), *The Electrochemical Society*, Pennington, New York, 1992, 559.

- [87] R. C. Newman, A. J. Betts in: H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger, Z. Smialowska (Eds.), *Advances in Localized Corrosion*, NACE, Houston, 1990, 271.
- [88] A. J. Sedriks. *Int. Met. Rev.*, 28 (5), 1983, 295.
- [89] T. Suter, T. H. Boehni. *Electrochim. Acta*, 42, 1997, 3275.
- [90] L. Fachikov, B. Borissova, R. Raicheff, V. Mikhnev. *Eurocorr' 97*, Trondheim, Norway, 1997, 417-421.
- [91] S. E. Lott, R. C. Alkire. *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1989, 1573.
- [92] M. Kaneko, H. S. Isaacs. *Corros. Sci.*, 44, 2002, 1825-1834.
- [93] H. J. Dundas, A. P. Bond. *NACE Conference' 75*, 1975, paper No. 159.
- [94] H-H. Strehblow. *Werkst. Korros.*, 35, 1984, 437.
- [95] P. Marcus, J. M. Grimal. *Corros. Sci.*, 33, 1992, 805.
- [96] V. Maurice, W. P. Yang, P. Marcus. *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1996, 1182.
- [97] I. Olefjord, B. Brox, U. Jelvestam. *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1985, 2854.
- [98] B. Brox, I. Olefjord. *Stainless Steels 1984*, Gothenburg, Sweden, The Institute of Metals, London, 1984, 134.
- [99] I. Olefjord, L. Wegrelius. *Corros. Sci.*, 31, 1990, 89.
- [100] L. Wegrelius, I. Olefjord. *12th International Corrosion Congress*, Houston, Tx, NACE, 1993, 3887.
- [101] S. Mischler, A. Vogel, H. J. Mathieu, D. Landolt. *Corros. Sci.*, 32, 1991, 925.
- [102] D. E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann. *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1985, 1796.
- [103] G. S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, H. Böhni. *Corrosion*, 43, 1987, 429.
- [104] H. S. Isaacs. *Corros. Sci.*, 29, 1989, 313.
- [105] P. C. Pistorius, G. T. Burstein. *Corros. Sci.*, 33, 1992, 1885-1897.
- [106] G. T. Burstein, P. C. Pistorius, S. P. Mattin. *Corros. Sci.*, 35 (1-4), 1993, 57-62.

- [107] A. Zaragoza. 2nd NACE Latin American Region Corrosion Congress, 1996, LA 96017.
- [108] K. Lorenz, G. Medawar. Thyssen Forschung, 1 (3), 1969, 93.
- [109] G. Herbsleb. Werkst. Korros., 33, 1982, 334.
- [110] K. Sugimoto, Y. Sawada. Corros. Sci., 17 (5), 1977, 425-445.
- [111] K. Sugimoto, Y. Sawada. Corrosion, 32, 1976, 347.
- [112] J. C. Charbonnier. Met. Corros. Ind., 598, 1975, 201.
- [113] E. Alfonsso, R. Quarfort. ACOM (Avesta Sheffield Corrosion Management and Application Engineering), No. 1, 1992.
- [114] M. Renner, U. Heubner, M. U. Rockel, E. Wallis. Werkst. Korros., 37, 1986, 183-190.
- [115] J. E. Truman. Proc. U. K. Corrosion '87, Brighton, 1987, 111-129.
- [116] T. Kitada, Y. Kubayashi, M. Tusujj, T. Taira, K. Ume, M. Ito: Nippon Kokan Technical Report, Overseas, No. 51, 1987, 37-45.
- [117] A. U. Malik, S. Ahmad, I. Andijani, S. Al-Fouzan. Desalination, 123, 1999, 205-213.
- [118] T. J. Glover. Mater. Perf., 27, 1988, 53.
- [119] J. Sedriks. Corrosion of Stainless Steels, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1996, 112.
- [120] Z. Szklarska-Smialowska. Pitting Corrosion of Metals. National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1986, 147.
- [121] C. Lemaitre, A. A. Moneim, R. Djoudjou, B. Baroux, G. Beranger. Corros. Sci., 34 (11), 1993, 1913-1922.
- [122] J. M. Bastidas, C. L. Torres, E. Cano, J. L. Polo. Corros. Sci., 44, 2002, 625-633.
- [123] H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh, H. Okada. Corrosion, 34, 1978, 53.
- [124] C. Duret-Thual, C. Chabrol, R. Devaux, A. M. De Becdelièvre. Proc. Conf. Critical Factors in Localized Corrosion, Phoenix, Arizona, USA, 1992, 340-351.
- [125] R. D. Kane. Advanced Materials & Process, 7, 1993, 16-20.

- [126] A. U. Malik, S. Al-Fouzan. *Desalination*, 97, 1994, 199.
- [127] A. M. Al-Ghamdi, Y-H. Nusair, F. H. Cocks. *Proc. 7th Middle East Corrosion Conference*, Bahrain, 1996, 475-486.
- [128] R. J. Brigham, E. W. Tozer. *Corrosion*, 29, 1973, 33.
- [129] R. J. Brigham, E. W. Tozer. *Corrosion*, 30, 1974, 161.
- [130] R. Qvarfort. *Corros. Sci.*, 29, 1989, 987.
- [131] N. J. Laycock, M. H. Moayed, R. C. Newman. *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1998, 2622.
- [132] M. H. Moayed, R. C. Newman. *Corros. Sci.*, 40, 1998, 519.
- [133] N. J. Laycock. *Corrosion*, 55, 1999, 590.
- [134] P. Ernst, M. H. Moayed, N. J. Laycock, R. C. Newman, in: M. B. Ives, B. R. Macdovgall, J. Bardwell (Eds.), *Passivity of Metals and Semiconductors VIII*, PV 99-42, The Electrochemical Society, Pennington NJ, USA, 1999, 665.
- [135] M. H. Moayed, N. J. Laycock, R. C. Newman. *Corros. Sci.*, 45, 2003, 1203-1216.
- [136] R. M. Kain. *Corros. NACE*, 40 (6), 1984, 313-321.
- [137] Z-S. Smialowska. *Corros. Sci.*, 18, 1978, 953.
- [138] F. P. Ijsselin. *Br. Corros. J.*, 15 (2), 1980, 60.
- [139] A. J. Betts, L. H. Boulton. *Br. Corros. J.*, 28 (4), 1993, 279-295.
- [140] A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira. *10th International Congress on Metallic Corrosion*, Mandras (India), 1987, 3125-3128.
- [141] J. W. Oldfield, W. H. Sutton. *Br. Corros. J.*, 13 (1), 1978, 13-21.
- [142] C. Fosca, C. Merino, E. Otero. *Rev. Metal. Madrid*, 32 (3), 1996, 151-159.
- [143] A. Neville, T. Hodgkiess. *Corros. Sci.*, 38, 1996, 927.
- [144] G. Salvago, G. Fumagalli. *Corrosion*, 52, 1996, 760.
- [145] M. Verneau, G. Mecozzi. *Annual Report Group Usinor, Research Centre on Materials*, 1998.
- [146] R. W. Staehle. *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*. J. C. Scully (Ed.), NATO, Portugal, 1971, 223.

- [147] A. J. Sedriks. *Int. Met. Rev.*, 27, 1982, 321.
- [148] E. Sato, H. Abo, T. Murata. *Corrosion*, 46 (11), 1990, 924-928.
- [149] H. Leinonen. *Corrosion*, 52 (5), 1996, 337-346.
- [150] A. Devasenapathi, M. Asawa. *J. Mat. Sci. Letters*, 16, 1997, 1363-1365.
- [151] X.-C. Jiang, R. W. Staehle. *Corrosion*, 53 (8), 1997, 631-643.
- [152] J. I. Dickson, D. Grouix, S. Q. Li, D. Tromans. *Mater. Sci. Eng.*, 94, 1987, 155-173.
- [153] J. G. Hines, E. R. W. Jones. *Corros. Sci.*, 1, 1961, 88.
- [154] S. Barnartt, R. Stickler, D. Van Rooyen. *Corros. Sci.*, 3, 1963, 9.
- [155] T. P. Hoar, J. G. Hines. *J. Iron Steel Inst.*, 182, 1956, 124.
- [156] H. R. Copson, C. Fong Cheng. *Corrosion*, 13, 1957, 397.
- [157] M. Verneau, J. P. Audovard, J. Charles. *Proc. International Congress Stainless Steels '96, Düsseldorf-Neuss, 1996*, 163-170.
- [158] A. A. Hermas, K. Ogura, T. Adachi. *Electrochim. Acta*, 40 (7), 1995, 837-844.
- [159] M. Sugimoto, K. Fukui, K. Yamamoto, S. Masuda. *J. Iron and Steel Inst. Japan*, 66, 1980, S1300.
- [160] M. Sugimoto, K. Fukui, S. Masuda, K. Tanaka. *J. Iron and Steel Inst. Japan*, 66, 1980, S1301.
- [161] A. Lofberg. *Kim. Sanayi*, 1997, 15, 60-70, 37-58.
- [162] E. Lunarska. *Ochr. Koroz.*, 34 (7), 1991, 145-151.
- [163] K. Ogura, A. A. Hermas. *Electrochim. Acta*, 41 (10), 1996, 1601-1609.
- [164] O. Radovici, E. Roman. *Rev. Chim.*, 21 (9), 1970, 564-567.
- [165] K. Takizawa, Y. Nakayama, K. Kurokawa, E. Hirai, H. Imai. *Boshoku Gijutsu*, 39 (1), 1990, 3-9.
- [166] H. Uhlig. *Corrosion and Corrosion Protection*, WNT, Warszawa, 1976.
- [167] N. D. Tomashov, G. P. Chernova, E. N. Ustinsk. *Corrosion*, 40, 1984, 134.
- [168] J. Guo, M. Seo, Y. Sato, G. Hultquist, C. Leygraft, N. Sato. *Corrosion Engng*, 35, 1986, 283.

- [169] M. Seo, G. Hultquist, C Leygraf, N. Sato. *Corros. Sci.*, 26, 1986, 949.
- [170] A. Mazurkiewicz, J. Glowina, J. Banas. *Materials Science Forum*, Vol. 185-188, 1995, 749-758.
- [171] J. Banas, A. Mazurkiewicz. *Mat. Sci. Eng. A*, 277 (1-2), 2000, 183-191.
- [172] Moskowitz. STP-418, ASTM, Philadelphia, PA., 1967, 3.
- [173] B. E. Wilde, N. D. Greene. *Corrosion*, 25, 1969, 300.
- [174] N. D. Greene, B. E. Wilde. *Corrosion*, 26, 1970, 533.
- [175] T. Ramchandran, K. Roesch, H. J. Engell. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 32, 1961, 173.
- [176] E. A. Lizovs. *Corrosion*, 22, 1966, 279.
- [177] A. Yamamoto, T. Ashiura, E. Kamisaka. *Boshoku Gijutsu*, 35, 1986, 448.
- [178] T. Moroishi, Y. Tarutani, J. Murayama, T. Usuki, Proc. 28th Corrosion Discussion Meeting, Japan Society of Corrosion Engineering, 1981, 133.
- [179] A. Higginson, R. C. Newman, R. P. Protor. *Corros. Sci.*, 29, 1989, 1293.
- [180] H. Abo, S. Noguchi, N. Hayashi, M. Ueda. *Boshoku Gijutsu*, 23, 1974, 303.
- [181] H. Ohashi, T. Adachi, K. Maekita. *Tetsu to Hagane*, 66, 1980, S1309.
- [182] M. Kobayashi, S. Akiyama, S. Kiya, H. Uno, K. Ogawa. *Nihon Stainless Giho*, 18, 1983, 59.
- [183] H. Kurahashi, Y. Sone, K. Wada, H. Ono. *Tetsu to Hagane*, 69, 1983, S537.
- [184] H. T. Lin, W. T. Tsai, J. T. Lee, C. S. Huang. *Corros. Sci.*, 33 (5), 1992, 691.
- [185] T. Ujiro, M. Ishikawa, S. Hasuno, T. Narutani, S. Suzuki. Proc. 33th Corrosion Discussion Meeting, Japan Society of Corrosion Engineering, 1986, 240.
- [186] T. Ujiro, Y. Sone, K. Yoshioka, N. Kinoshita, M. Hino, M. Matsuzaki, Kawasaki. *Seitetsu Giho*, 23, 1991, 36.
- [187] S. Okayama, Y. Uesugi, S. Tsujikawa. *Boshoku Gijutsu*, 36, 1987, 157.

- [188] J. Degerbeck. Proc. of 6th Scand. Corrosion Congress, Göteborg, paper No. 36, 1971.
- [189] P. Süry. Corros. Sci., 16, 1976, 879.
- [190] J. P. Audouard. Thèse. Institut National Polytechnique de Grenoble, (France), 1980.
- [191] Y. Fujiwara, R. Nemoto, K. Osozawa. Proc. of Stainless Steels' 87. The Institute of Metals, 1988, 224-233.
- [192] A. J. Sedriks. Proc. of Stainless Steels' 87. The Institute of Metals, 1988, 127-137.
- [193] H. J. Dundas, A. P. Bond. Corrosion, 81, paper No. 122, National Association of Corrosion Engineers (Houston, Texas), 1981.
- [194] A. U. Malik, N. A. Siddiqui, S. Ahmad, I. N. Andijani. Corros. Sci., 37 (10), 1995, 1521-1535.
- [195] M. Kowaka, T. Kudo. Sumitomo Search, 18, 1977, 73.
- [196] R. W. Staehle, J. J. Royuela, T. L. Raredon, E. Serrate, C. R. Morin, R. V. Farrar. Corrosion, 26, 1970, 451.
- [197] J. E. Truman, R. Perry. Br. Corros. J., 1, 1966, 60.
- [198] C. Liang, T. Shinohara, S. Tsujikawa. Corrosion Engng, 38, 1989, 650.
- [199] K. Fujiwara. J. Iron Steel Inst. Japan, 71, 1985, 794.
- [200] T. Adachi, A. Fujii, A. Yoshii. J. Iron Steel Inst. Japan, 73, 1987, 1390.
- [201] Y. Sone, H. Kurahashi, K. Wada, Y. Nakai. Kawasaki Steel Technical Report (Japan), 16, 1982, 116.
- [202] M. Masuo, Y. Sone, Y. Ono. J. Iron Steel Inst. Japan, 69, 1983, 117.
- [203] Y. Sone, H. Kurabashi, K. Wada, Y. Nakai. Seitetsu Giho, 16 (2), 1984, 116-122.
- [204] T. Adachi. Proc. International Conference on Stainless Steels, Chiba, ISIJ, 1991, 189-195.
- [205] S. Tsujikawa, T. Shinohara, Ch. Liang. Proc. International Conference on Stainless Steels, Chiba, ISIJ, 1991.

- [206] K. Tsuzuku, Y. Satoh, S. Kaneko. Proc. International Conference of Stainless Steels, Chiba, ISIJ, 1991, 221-228.
- [207] K. Yamanaka, M. Kowaka. Bull. Japan Inst. Metals, 21, 1982, 942.
- [208] M. Kowaka, T. Kudo. Trans. Japan Inst. Metals, 16, 1975, 385.
- [209] D. M. Buck. Trans. Am. Electrochem. Soc., 39, 1921, 109.
- [210] G. Wranglen. Corros. Sci., 9, 1969, 585.
- [211] P. Posco. J. Corr. Sci. Soc. Korea, 27 (2), 1998, 111-112.
- [212] T. Ujiro, S. Satoh, R. W. Staehle, W. H. Smyrl. Corros. Sci., 43, 2001, 2185-2200.
- [213] G. Heinke. Proc. International Congress Stainless Steels' 96, 1996, 12-27.
- [214] K. Takizawa, Y. Nakayama, K. Kurokawa, E. Hirai, H. Imai. Boshoku Gijutsu, 39 (1), 1990, 3-9.
- [215] S. Permpoon. Tesis Doctoral, King Mongkut's Institute of Technology, North Bangkok, 2001.
- [216] ASTM G 1-90. Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- [217] ASTM G 31-72. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.
- [218] C. D. Wagner, W. N. Riggs, L. E. Davies, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg (Eds.). Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin Elmer co., Physical Electronic Division, Eden Prairie), 1978.
- [219] ASTM G 5-87. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [220] ASTM G 102-89. Standard Practice for Calculation Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- [221] J. E. B. Randles. Dis Faraday Soc., 1, 1947, 11-19.
- [222] V. M. Salinas-Bravo, R. C. Newman. Corros. Sci., 36 (1), 1994, 67-77.
- [223] D. Buxton. The Technical Journal for Industrial Members of TWI, 38 (1), 1997, 11-14.
- [224] N. J. Laycock, R. C. Newman. Corros. Sci., 39 (10-11), 1997, 1771-1790.

- [225] N. J. Laycock, R. C. Newman. *Corros. Sci.*, 40 (6), 1998, 887-902.
- [226] 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.
- [227] ASTM G 36-94. Standard Practice for Evaluating Stress-Corrosion-Cracking Resistance of Metals and Alloys in a Boiling Magnesium Chloride Solution.
- [228] ASTM G 30-97. Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test Specimens.
- [229] D. C. Silverman. *Corrosion*, 45, 1989, 824.
- [230] R. D. Armstrong, M. Henderson. *J. Electroanal. Chem.*, 40, 1972, 121.
- [231] I. Epelboin, M. Ksouri, R. Wiart. *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1975, 1206.
- [232] P.-E. Arnvig, A. D. Bisgård. *ACOM (Avesta Sheffield Corrosion Management and Application Engineerig)*, No. 3, 1996, 2-12.
- [233] R. C. West, Ph. D. *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th Ed., CRC Press, Inc. Boca Raton (Florida), 1983-1984.