

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO INGENIERIA MATERIALES**

Profesores Patrocinantes
**Dr. David Rojas Jara
Dr. Manuel Meléndrez**



Estudio del efecto de los aleantes Ti, V y Nb en la corrosión localizada para tres aceros inoxidables Superausteníticos modificados.

Daniza Arlette Cabello Hernández

Informe de Memoria de Título.
Para optar al Título de.

Ingeniera Civil de Materiales.

Noviembre 2018

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO INGENIERIA MATERIALES**

Profesores Patrocinantes
**Dr. David Rojas Jara
Dr. Manuel Meléndrez**

Estudio del efecto de los aleantes Ti, V y Nb en la corrosión localizada para tres aceros inoxidables Superaustenítico modificados.



Daniza Arlette Cabello Hernández

Informe de Memoria de Título.

Para optar al Título de.

Ingeniero Civil de Materiales.

Noviembre 2018

SUMARIO

En nuestro país las industrias enfrentan constantemente el problema de la corrosión por causa de localizarse en las cercanías del borde costero, donde se encuentran sometidas a fuertes agentes agresivos debido al cloruro presente en el mar. Para poder enfrentar esta situación, es que se han utilizado aceros de alta resistencia a la corrosión, pero bastante costosos a causa de su producción. El acero inoxidable 254SMO (UNS31254) se destaca por su gran cantidad de elementos aleantes como el cromo, molibdeno y nitrógeno que se encargan de la formación y repasivación de la capa pasiva y el bajo contenido de carbono limitándolo a un máximo de 0.02%. Para poder lograr esta composición es necesario contar con maquinaria especializada como descarburación vacío-oxígeno o argón-oxígeno. En Chile, las industrias dedicadas a la fabricación del acero obtienen un mínimo de 0.05% de carbono debido a que no cuentan con la tecnología necesaria para poder cumplir con los estándares de la norma. Es por este motivo, que se plantea estudiar el efecto de los elementos aleantes como titanio, vanadio y niobio para la producción de un acero inoxidable 254SMO modificado, que permita captar el carbono excedente formando carburos y que pueda mantener las propiedades frente a la resistencia a la corrosión y mecánicas que lo hagan competitivo frente a la aleación comercial 254SMO.

Para la caracterización de la aleación frente a la resistencia a la corrosión, se utilizó NaCl en dos concentraciones y temperaturas diferentes para evaluar la respuesta de las muestras frente a los agentes agresivos. La forma de caracterizar es por medio de la obtención de parámetros electroquímicos correspondientes a la polarización cíclica y la obtención de la CPT (Temperatura Crítica de Picado) en comparación con la aleación comercial.

La aleación de acero inoxidable superaustenítica modificada con titanio se obtuvo mediante fundición en atmósfera abierta. En la caracterización frente a la corrosión, no se logró obtener la CPT debido a que falló por corrosión por hendidura. Sin embargo, se pudo obtener el valor de la CCT (Temperatura Crítica de Crevice). Las propiedades mecánicas obtenidas no se encontraban dentro de lo permitido por la norma.

Las aleaciones con vanadio y niobio en la caracterización frente a la corrosión, presentan resultados muy similares a la aleación comercial 254SMO. Todas ellas se encontraban en transpasividad para un electrolito de 3.5% y 10% de NaCl. Es por esto que se utilizó un electrolito más agresivo, NaBr 3M, para poder obtener el valor de la CPT. Los resultados fueron muy similares con respecto a la aleación comercial 254SMO en el potencial de picado, protección y los valores de la CPT.

AGRADECIMIENTOS

Este viaje de aprendizaje comenzó con la decisión de dejar a mi familia y las comodidades de mi hogar para llegar a una ciudad desconocida llena de sueños y expectativas. Pensaba que solo se trataba de estudiar una carrera para poder desarrollarme laboralmente, pero en el camino me fui dando cuenta de que este cambio significó un aprendizaje en todas las áreas de mi vida hasta el día de hoy.

Agradezo al proyecto FONDECYT 1150457 “Design, production and characterization of new alloys stainless steels superaustenitic, superduplex and hyperduplex, supported by thermodynamic and kinetic modeling for industrial applications” adjudicado al Dr. David Rojas, como también a Corfo e Incuba UdeC por los fondos entregados para el desarrollo de esta tesis en el área de innovación y emprendimiento con el código 2017-585029. A la facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción y en especial a todo el personal del departamento de Ingeniería Civil de Materiales, a los técnicos del departamento como la señora Patricia, Jimena, Verónica y Juan Carlos, el personal administrativo como Sandra y Pamela con quienes pude compartir durante mis años de estudiante.

Agradezco a cada uno de mis profesores por la formación académica y, sobre todo, por la formación valórica que es tan necesaria al enfrentarnos al mundo laboral. Quisiera destacar al profesor Juan Pablo Sanhueza por su ayuda y orientación en los comienzos de esta tesis. De igual forma, al profesor Manuel Meléndrez por los consejos y conversaciones donde podíamos aprender y animarnos en la fe. Destacar de forma particular al profesor David Rojas por apoyarme, guiarme y animarme durante el desarrollo de la tesis, principalmente al término en donde los momentos de estrés hacían que disminuyeran los ánimos.

Quisiera destacar a mis compañeros y amigos que conforman el grupo del “galpón”, quienes durante el desarrollo de la tesis se convirtieron en una verdadera familia para mí. A aquellos con los que inicié este periodo: Matías, Patricia, Felipe y Sebastián, y los que llegaron después como Francisco, Jesús, Andrés y Leonardo, muchas gracias por aquellos momentos en donde compartíamos alrededor de la mesa el almuerzo o la once donde gobernaban las risas, y, más aún, por los momentos difíciles donde muchas veces las circunstancias de la vida no iban bien o el estrés del día a día producía tristeza, ustedes estaban ahí para mí. Especialmente quiero agradecer a mis amigos Isabel, Esteban y Jorge. Creo firmemente en la soberana providencia de Dios que los puso en mi camino para poder ayudarme, animarme, quererme, corregirme y alentarme. Las palabras no alcanzan para describir lo que han sido para mí durante todos estos años.

No quisiera dejar fuera a la familia en la fe que el Señor me ha regalado durante todos estos años. Algunos desde los comienzos de mi periodo de estudiante y otros que han ido llegando con el pasar del tiempo como la familia Zambrano-Parra, quienes han sido padres y hermanos espirituales para mí. A mis amigos Gabriela, Leonardo, Natalie, Francisco, David y mi pastor Miguel; ustedes han fomentado mi caminar con Dios beneficiando mi alma y estimulándome en la fe a conocer a Cristo cada día.

Agradecer en especial a mi familia, a mis padres Fernando e Ivania, por apoyarme constantemente en cada una de mis decisiones y por el esfuerzo que han realizado al

permitirme estudiar en la universidad y la carrera que escogí. A mis amados hermanos Giuliana, Martina, Felipe y Nicole muchas gracias por las risas, los abrazos, el cariño y todas las locuras que se me ocurrían. Dios ha sido inmensamente bueno por poder disfrutarlos como hermanos. A mis tíos, Juan y Miriam, y mi primita Antonia por aquellos momentos de complicidad, por los consejos, las onces, las reuniones “leche con pizza”; ustedes han sido un ejemplo de familia para mí, los quiero mucho. A mis abuelos Carlos y Oralía que han sido verdaderos padres, en ustedes he aprendido del amor incondicional durante todos los años de mi vida, gracias por ayudarme, aconsejarme, amarme y cuidarme; han sido el motor en todos estos años de estudio, los amo.

Finalmente agradecer al Dador de todas las cosas que por su gracia me ha sostenido en todos estos años académicos, reconociendo que sin Él nada hubiese podido hacer. A Dios, quien es el sustentador de todas las áreas de mi vida y quien me ha dado la capacidad para poder desarrollarme durante estos años de estudio. «Porque de él, y por él, y para él, son todas las cosas. A él sea la gloria por los siglos. Amén» (Romanos 11:36).



TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	4
OBJETIVO GENERAL	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
ESTADO DEL ARTE.....	5
ACEROS INOXIDABLES	5
ANTECEDENTES HISTÓRICOS	5
DEFINICIÓN DEL ACERO INOXIDABLE	6
ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO	6
ACERO INOXIDABLE SUPERAUSTENÍTICO.....	7
ELEMENTOS ALEANTES	8
FASES SECUNDARIAS	14
CORROSIÓN.....	16
CORROSIÓN POR PICADO	17
VARIABLES QUE AFECTAN A LA CORROSIÓN POR PICADO.....	20
POLARIZACIÓN POTENCIO-DINÁMICA	22
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	25
DISEÑO	25
DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA	25
THERMOCALC	26
PRODUCCIÓN	27
FUNDICION DE LA ALEACION	27
LAMINACIÓN EN CALIENTE	28
TRATAMIENTO TÉRMICO.....	28
CARACTERIZACIÓN.....	30
MICROESTRUCTURAL	30
MECÁNICA.....	31
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.....	32
ALEACIÓN MODIFICADA CON TITANIO	34
DIAGRAMA DE FASES ALEACIÓN MODIFICADA CON TITANIO.....	34
SIN DEFORMACIÓN	35
CON DEFORMACIÓN.....	37
RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.....	41
POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP).....	41

RESULTADOS ENSAYOS MECÁNICOS Y DISCUSIÓN	61
ALEACIÓN MODIFICADA CON VANADIO	62
ALEACIÓN MODIFICADA CON VANADIO	63
DIAGRAMA DE FASES ALEACIÓN MODIFICADA CON VANADIO	63
CON DEFORMACIÓN	64
RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	68
POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)	68
ALEACIÓN MODIFICADA CON NIOBIO	79
DIAGRAMA DE FASES ALEACIÓN MODIFICADA CON NIOBIO	79
RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	81
POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)	81
POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA CÍCLICA	83
RESULTADOS MECÁNICOS Y DISCUSIONES	92
POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA CÍCLICA	92
SOLUCIÓN NABR 3M	92
CONCLUSIONES	96
BIBLIOGRAFÍA	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Producción mundial de acero inoxidable [mTon] entre los años 1950-2016 [1].....	1
Figura 2.- Diagrama hierro puro con la estructura cúbica centrada en las caras de la austenita.	6
Figura 3.- Esquema de la serie de acero inoxidable austenítico con sus elementos estabilizadores.	7
Figura 4.- Diagrama de Fe-Cr con sus respectivas fases a diferentes temperaturas.....	9
Figura 5.- Diagrama Fe-Ni con sus diferentes fases dependiendo del rango de temperatura.	9
Figura 6.- Clasificación de la corrosión.	17
Figura 7.- Representación esquemática del proceso de corrosión por picadura del acero [15].	18
Figura 8.- Diagrama de Pourbaix del hierro mostrando la transición de la pasivación a la corrosión por acidificación local [15].	19
Figura 9.- Representación esquemática de la corrosión localizada por picado [15].....	19
Figura 10.- Representación de la curva de polarización cíclica con picado.	23
Figura 11.- Representación de la curva de polarización cíclica con picado.	24
Figura 12.- Representación del procedimiento experimental de las aleaciones.....	25
Figura 13.- Representación esquemática del proceso de obtención de la aleación.	28
Figura 14.- Maquinaria para el proceso de laminación en caliente.	28
Figura 15.- Diagrama de los tratamientos térmicos para las aleaciones con Vanadio y Titanio.	29
Figura 16.- Horno donde se realizaron los tratamientos térmicos a las muestras.	29
Figura 17.- Descripción de la preparación de muestras para análisis microestructural.	30
Figura 18.- Descripción del equipo para la caracterización microestructural.	31
Figura 19.- Probeta de tracción y máquina de ensayo de tracción Instron.	31
Figura 20.- Celda Avesta junto con el termostato.	32

Figura 21.- Esquema de los ensayos realizados para la caracterización frente a la corrosión.	33
Figura 22.- Esquema de la aleación modificada con Titanio (SD: sin deformación y CD: con deformación). ..	34
Figura 23.- Diagrama de fases del ASSS modificado con Titanio variando el porcentaje de Carbono con respecto a la temperatura.	35
Figura 24.- Fotomicrografía de probeta sin deformación y con tratamiento térmico a 1180°C por 1 hora. Sin ataque químico. Aumento x100.	36
Figura 25.- Fotomicrografía de probeta sin deformación con tratamiento térmico a 1180°C por 1 hora. Ataque químico V2A. Aumento x100.....	36
Figura 26.- Fotomicrografía de probeta sin deformación y con tratamiento térmico a 1200°C por 1 hora. Sin ataque químico. Aumento x100.	36
Figura 28.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1180°C por una hora. Ataque químico ácido oxálico con ácido clorhídrico. Aumento x100.	37
Figura 29.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1180°C por una hora. Ataque químico ácido oxálico con ácido clorhídrico. Aumento x100.	37
Figura 30.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por una hora. Sin ataque químico. Aumento x100.	37
Figura 31.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por una hora. Ataque químico ácido oxálico con ácido clorhídrico. Aumento x100.....	37
Figura 32.- Probeta con deformación y tratamiento térmico a 1180°C por una hora. Spectrum 1.	39
Figura 33.- Probeta con deformación y tratamiento térmico a 1180°C por una hora. Spectrum 3.	39
Figura 34.- Probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por una hora. Spectrum 1 correspondiente a matriz.	39
Figura 35.- Probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por una hora. Spectrum 1 correspondiente precipitado rico en Molibdeno.....	40
Figura 36.- Probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por una hora. Spectrum 1 correspondiente precipitado rico en Titanio.	40
Figura 37.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Titanio en distintas temperaturas.	42
Figura 38.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Titanio en distintas temperaturas.	42
Figura 39.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Titanio en distintas temperaturas.	43
Figura 40.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Titanio en distintas temperaturas.	43
Figura 41.- Evolución de los valores OCP (mV SCE) para diferentes temperaturas de trabajo.....	44
Figura 42.- Evolución de los valores OCP (mV SCE) para diferentes temperaturas de trabajo.....	45
Figura 43.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Titanio con deformación y tratamiento térmico a 1200 para diferentes temperaturas.	46
Figura 44.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación Ti CD 1200 a una solución de 3.5% y 10% NaCl.	48
Figura 45.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Titanio con deformación a 1180 para diferentes temperaturas de trabajo.	50
Figura 46.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación Ti CD 1200 a una solución de 3.5% de NaCl.	51
Figura 47.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Titanio sin deformación a 1200 para diferentes temperaturas de trabajo.	52
Figura 48.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación Ti SD 1200 a una solución de 3.5% y 10% de NaCl.	54
Figura 49.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Titanio sin deformación a 1180 para diferentes temperaturas de trabajo.	54
Figura 50.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación Ti SD 1180 a una solución de 3.5% y 10% de NaCl.	56
Figura 51.- Efecto de la temperatura sobre el potencial de ruptura (■) y E_{prot} (•) para 254 SMO de acero inoxidable en 4% de NaCl.	58

Figura 52.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección en NaCl al 3.5%.	58
Figura 53.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección en NaCl al 3.5%.	59
Figura 54.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección en NaCl al 10%.	59
Figura 55.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección en NaCl al 10%.	60
Figura 56.- Curva de tracción de la aleación modificada con Ti con deformación.	61
Figura 57.- Esquema de la aleación modificada con Titanio (SD: sin deformación y CD: con deformación). ..	62
Figura 58.- Diagrama de fases del ASSS modificado con Titanio variando el porcentaje de Carbono con respecto a la temperatura.	63
Figura 59.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1180°C por 1 hora. Sin ataque químico. Aumento x100.	64
Figura 60.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1180°C por 1 hora. Ataque químico ácido oxálico con ácido clorhídrico. Aumento x100.	64
Figura 61.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por 1 hora. Sin ataque químico. Aumento x100.	64
Figura 62.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por 1 hora. Ataque químico ácido oxálico con ácido clorhídrico. Aumento x100.	64
Figura 63.- Probeta con deformación y tratamiento térmico a 1180°C por una hora. Spectrum 1 correspondiente precipitado rico en Cromo.	65
Figura 64.- Probeta con deformación y tratamiento térmico a 1180°C por una hora. Spectrum 2 correspondiente a la matriz.	66
Figura 65.- Probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por una hora. Spectrum 3 correspondiente a matriz.	66
Figura 66.- Probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por una hora. Spectrum 1 correspondiente precipitado rico en Cromo.	66
Figura 67.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Vanadio en distintas temperaturas.	68
Figura 68.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Vanadio en distintas temperaturas.	69
Figura 69.- Evolución de los valores OCP (mV SCE) para diferentes temperaturas de trabajo.	69
Figura 70.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Vanadio con deformación a 1200 para diferentes temperaturas de trabajo.	70
Figura 71.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación V CD 1200 a una solución de 3.5% y 10% de NaCl.	72
Figura 72.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Vanadio con deformación a 1180 para diferentes temperaturas de trabajo.	74
Figura 73.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación V CD 1200 a una solución de 3.5% y 10% de NaCl.	75
Figura 74.- Evolución del rango de pasividad para el 254SMO, Vanadio a 1180 y 1200 en función de la temperatura.	77
Figura 75.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección para la aleación de V CD 1180 y 1200.	77
Figura 76.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección para la aleación de V CD 1180 y 1200.	78
Figura 77.- Esquema de la aleación modificada con Titanio (SD: sin deformación y CD: con deformación). ..	79
Figura 78.- Diagrama de fases del ASSS modificado con Niobio variando el porcentaje de Carbono con respecto a la temperatura.	80
Figura 79.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Niobio en distintas temperaturas.	82
Figura 80.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Niobio en distintas temperaturas.	82
Figura 81.- Evolución de los valores OCP (mV SCE) para diferentes temperaturas de trabajo.	83
Figura 82.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Niobio con deformación a 1200 para diferentes temperaturas de trabajo.	84

Figura 83.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación modificada con Niobio.....	86
Figura 84.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Niobio con deformación a 1180 para diferentes temperaturas de trabajo.....	88
Figura 85.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación Nb CD 1180 a una solución de 3.5% y 10% de NaCl.....	89
Figura 86.- Evolución del rango de pasividad para el 254SMO, Niobio a 1180 y 1200 en función de la temperatura. (a) Solución de 3.5% NaCl. (b) Solución de 10% NaCl.	91
Figura 87.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección para la aleación de Niobio 1180 y 1200 respectivamente en NaCl al 3.5%.	91
Figura 88.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección para la aleación de Niobio 1180 y 1200 respectivamente en NaCl al 10%.	92
Figura 89.- Efecto comparativo del NaBr para tres aleaciones superausteníticas.	93
Figura 90.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas en NaBr 3M.	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Registro trimestral de la producción mundial entre los años 2015-2016 [1].	1
Tabla 2.- Registro continental en la producción de acero inoxidable entre los años 2015-2016 [1].	2
Tabla 3.- Composición química de un acero inoxidable superaustenítico 254SMO.	8
Tabla 4.- Composición química del 254SMO en comparación con la aleación modificada de Ti.	25
Tabla 5.- Cantidad en gramos de aleantes para el proceso de obtención de la aleación.	27
Tabla 6.- Descripción de los ataques químicos y su aplicación.	30
Tabla 7.- Parámetros para el ensayo de polarización potencio-dinámica.	33
Tabla 8.- Composición química de la aleación obtenida y propuesta con Ti con espectrómetro de emisión óptica.	34
Tabla 9.- Ti sin deformación 1180, tamaño promedio medio de los granos en micrómetros.....	36
Tabla 10.- Ti con deformación 1180, tamaño promedio medio de los granos en micrómetros.	38
Tabla 11.- Composiciones química de las áreas analizadas del Ti CD 1180.	38
Tabla 12.- Composiciones química de las áreas analizadas del Ti CD 1200.	39
Tabla 13. Valores de OCP (mV SCE) en las soluciones de NaCl al 3.5% y 10% para las tres temperaturas de trabajo.	44
Tabla 14. Valores de los potenciales de corrosión, ruptura y protección (mV SCE).....	57
Tabla 15. Valores obtenidos de CCT y T_{prot} para las soluciones de NaCl al 3.5% y al 10%.	60
Tabla 16.- Resumen de resultados de ensayo de tracción de la aleación de Ti CD 1180 y Ti CD 1200 versus la aleación comercial 254SMO.	61
Tabla 17.- Composición química de la aleación modificada con V con espectrómetro de emisión óptica.	62
Tabla 18.- V con deformación 1180, tamaño promedio medio de los granos en micrómetros	65
Tabla 19.- Composiciones de muestra V CD 1180 por una hora	67
Tabla 20.- Composiciones de probeta V CD 1200°C por una hora.	67
Tabla 21.- Valores de OCP (mV SCE) en la solución de NaCl al 3.5% y 10% para las tres temperaturas de trabajo.	69
Tabla 22. Valores de los potenciales de corrosión, ruptura y protección (mV SCE) en la solución de NaCl al 3.5% y al 10% para las tres temperaturas de trabajo.	76
Tabla 23.- Valores de OCP (mV SCE) en la solución de NaCl al 3.5% y 10% para las tres temperaturas de trabajo.	83
Tabla 24. Valores de los potenciales de corrosión, ruptura y protección (mV SCE) en la solución de NaCl al 3.5% y al 10% para las tres temperaturas de trabajo.	90
Tabla 25. Resumen de los resultados de ensayo de tracción de la aleación Nb 1180 versus la aleación comercial 254SMO.	92
Tabla 26. Valores de los potenciales de corrosión, picado y protección (mV SCE) en la solución de NaBr a 3M para las dos temperaturas de trabajo	95

Abreviaturas

MTon: Millones de Toneladas

nm: nanómetro

Ti: Titanio

V: Vanadio

Nb: Niobio

PREN: Pitting Resistance Equivalent Number, Numero Equivalente de Resistencia al Picado

SCE: Saturated Calomel Electrode, Electrodo de Calomel Saturado

ASSS: Super austenitic stainless steel, Acero inoxidable superaustenítico

SEM: Scanning Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Barrido

EDS: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, Espectroscopía de Dispersion de Energía



INTRODUCCIÓN

En los últimos setenta años se ha observado un aumento exponencial de la tasa de crecimiento en la producción mundial de acero inoxidable, alcanzando en el año 2015 los 45,8 millones de toneladas métricas, como lo indica la figura 1. Según lo informado por el Foro Internacional de Acero Inoxidable (ISSF International Stainless Steel Forum), la producción aumenta anualmente un promedio de 5,86%, lo que se traduce en 2,7 millones de toneladas métricas en el mundo.

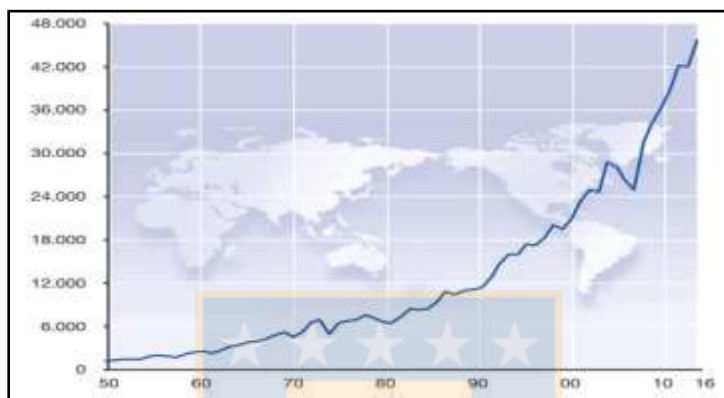


Figura 1.- Producción mundial de acero inoxidable [mTon] entre los años 1950-2016 [1].

Al realizar un análisis comparativo de la producción mundial de acero inoxidable del primer trimestre entre el año 2015 y 2016, se verificó que los resultados fueron similares. No obstante, el crecimiento se aceleró alcanzando un aumento porcentual de dos dígitos en el tercer y cuarto trimestre, como se puede apreciar en la tabla 1, lo que se traduce en un aumento de 4,23 millones de toneladas métricas correspondientes a un 10,2% respecto al 2015.

Tabla 1.- Registro trimestral de la producción mundial entre los años 2015-2016 [1].

		1° Trimestre	2° Trimestre	3° Trimestre	4° Trimestre	Total
Año 2015	miles Tm	10.220	10.982	10.195	10.152	41.548
Año 2016		10.274	11.827	11.483	12.193	45.778

Todos los continentes registraron incrementos de producción, aunque destaca especialmente el continente asiático, liderado por China, que se ha convertido en el principal productor de acero inoxidable y el que registra el mayor crecimiento mundial en los últimos años, como se puede observar en la tabla 2. Con respecto al año anterior, el crecimiento de China fue de un 15,7%, lo que se traduce en 3,4 millones de toneladas métricas aproximadamente y que representa el 54% de lo que se produce en todo el mundo, marcando así la tendencia para los próximos años.

Tabla 2.- Registro continental en la producción de acero inoxidable entre los años 2015-2016 [1].

		2015	2016	Variaciones
Europa/África	miles Tm	7.777	7.952	2.3%
América		2.747	2.931	6.7%
Asia sin China		9.461	9.957	5.2%
China		21.562	24.937	15.7%
TOTAL		41.548	45.778	10.2%

El consumo de China se manifiesta en más de seis mil toneladas, seguido de Estados Unidos con alrededor de dos mil quinientas toneladas, y en tercera posición Japón con cerca de dos mil toneladas. Estos valores se reflejan en un consumo per cápita de 4.8 kilogramos para China, 7.8 kilogramos para Estados Unidos y 16.9 kilogramos para Japón. Sin embargo, a pesar de que estos países en general adquieren una gran cantidad de acero inoxidable, Italia es el país que posee un mayor consumo per cápita, de 30 kilogramos, posicionándose en el primer lugar [2,3]. En nuestro país, el consumo de acero inoxidable ha tenido un alza. Los últimos 25 años, este se ha incrementado desde 3.000 a 19.000 toneladas, lo que se manifestaría en un consumo per cápita de 1.2 kilogramos [3]. El aumento en la adquisición del acero inoxidable a nivel mundial se debe a la capacidad de resistir la corrosión.

La corrosión es una reacción electroquímica natural que ocurre a nivel atómico en la mayoría de los metales, y para que se produzca, es necesario que estén presentes tres elementos básicos: un cátodo, en el cual ocurre la reacción de reducción, un ánodo, en donde ocurre la reacción de oxidación, y un medio o electrolito. Esto se produce debido a que los electrones migran por medio del electrolito desde el ánodo hacia el cátodo, generando una diferencia de potencial [4].

Nuestro país se caracteriza industrialmente por poseer una gran cantidad de fábricas relacionadas con la minería, además de petroquímicas, pesqueras, pulpa y papel y termoeléctricas. Todas ellas convergen en el problema de la mantención del equipo que está en contacto con el agua marina que produce corrosión localizada. La corrosión localizada o más conocida como *pitting* se desarrolla por la alta concentración de cloruros presentes. En Chile se realizó un estudio llamado “Mapa de corrosión atmosférica de Chile: resultados después de un año de exposición” (Vera, R., Puentes, M., Araya, R., Rojas, P., & Carvajal, A., 2012) en el que científicos de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso llegaron a la conclusión de que el principal factor que aceleraba la velocidad de corrosión era la alta concentración de cloruros en el mar [5].

En los últimos años se han creado nuevas generaciones de aceros inoxidables, como el acero inoxidable superaustenítico, en el que se ha modificado la composición química aumentando la cantidad de molibdeno, además de disminuir la cantidad de carbono y añadir nitrógeno con la finalidad de aumentar la resistencia a la corrosión localizada.

En Chile, los principales productores de acero son las medianas empresas y las maestranzas que no cuentan con la maquinaria necesaria para poder producir estas aleaciones como lo exige la norma. La cantidad de carbono se encuentra limitada a un 0.02% que se podría lograr con procedimientos bastante costosos como la utilización de refinación mediante descarburización por oxígeno-argón.

Es por esto, que se pretende estudiar el efecto de tener un excedente de carbono, hasta aproximadamente 4 veces lo permitido por la norma, y añadir formadores de carburo como titanio, vanadio y niobio mediante fundición en atmósfera abierta, manteniendo las propiedades de resistencia a la corrosión y mecánicas.



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de los aleantes titanio, vanadio y niobio en tres aceros inoxidables Superausteníticos 254SMO procesados mediante fundición en atmósfera abierta, caracterizando la resistencia a la corrosión localizada.

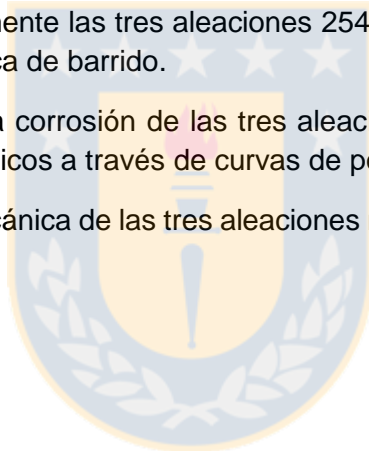
OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Diseñar una aleación modificada del acero inoxidable superaustenítico 254SMO con titanio utilizando el programa ThermoCalc, para producir las aleaciones mediante horno de inducción con atmósfera abierta y baja cantidad de inclusiones.

Caracterizar microestructuralmente las tres aleaciones 254SMO modificadas, por medio de microscopía óptica y electrónica de barrido.

Caracterizar la resistencia a la corrosión de las tres aleaciones modificadas 254SMO, por medio de ensayos electroquímicos a través de curvas de polarización cíclica.

Caracterizar la resistencia mecánica de las tres aleaciones modificadas 254SMO, por medio del ensayo de tracción.



ESTADO DEL ARTE

ACEROS INOXIDABLES

ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El hombre conoce el hierro hace más de 5000 años, pero es en el siglo XVIII cuando los científicos hacen una serie de descubrimientos referentes a metales desconocidos. En 1751 el científico sueco Axel Frederick Cronstedt descubre el níquel, en 1778 otro científico sueco llamado Karl-Wilhelm Scheele descubre el molibdeno y en 1797, en Francia, Nicolas-Louis Vauquelin identifica un nuevo metal al que llama cromo.

Alrededor del 1900, varios metalúrgicos experimentan con éxito aleaciones de Fe-Cr y descubren una excepcional resistencia a la corrosión, pero no se explican del todo este fenómeno. En 1912, en Alemania, E. Maurer y B. Strauss consiguen la primera patente para la producción de aceros inoxidable al Cr-Ni, que se conocen hoy en día como la familia de los tipos austeníticos, también llamados 18-8 que alcanzan el 60% de la producción mundial de acero inoxidable [6,7].

En 1913, en Sheffield (Inglaterra), se consigue la primera colada comercial de acero inoxidable. Es Harry Brearley, quien desarrolla aleaciones de Fe-Cr, extremadamente duraderas, hasta que fueron llamados aceros inoxidables martensíticos y se utilizaron para la fabricación de cuchillos [6,7]. Simultáneamente, en América, F. Becket y C. Dantszen desarrollan otro tipo de acero inoxidable conocido como los ferríticos, que alcanza hoy en día el 30% de la producción mundial de acero inoxidable.

En los años previos a 1920, las tres principales familias de aceros inoxidables que se fabricaban eran: los austeníticos, los martensíticos y los ferríticos que crecían con fuerza y que aún siguen presentes en una gran variedad de aplicaciones.

Alrededor de 1970 algunos metalúrgicos en Suecia desarrollan una nueva familia de aceros inoxidables combinando estructura austenítica y ferrítica en una misma aleación para crear acero inoxidable dúplex, principalmente utilizado en esa época en la industria papelera [8].

En 1976 Avesta Jernverk realizó una modificación en los aceros austeníticos 18-8 aumentando la cantidad de molibdeno a un 6%, añadiéndole cobre y nitrógeno, fabricando así una nueva rama de acero inoxidable conocido como superaustenítico. En los años posteriores se desarrollaron nuevos avances con los aceros inoxidables dúplex altamente aleados como el UNS S32750 y S32520, dando valores de PREN (Número equivalente de resistencia al picado) mayores a 40, por lo que se denominaron aceros inoxidables superdúplex [9,10].

En la actualidad, las investigaciones de acero inoxidable apuntan a mejorar la resistencia a la corrosión frente a diversos agentes agresivos, manteniendo o mejorando las propiedades mecánicas para extender la vida útil de estos materiales y buscando el costo más bajo posible en su producción.

DEFINICIÓN DEL ACERO INOXIDABLE

Para que un material sea reconocido como acero inoxidable debe poseer en su composición química elementos primordiales como el carbono, hierro y cromo, este último con un porcentaje que se encuentre en el rango del 10,5% al 30%. Además, puede contener elementos secundarios como níquel, molibdeno, cobre o nitrógeno, que incrementan la resistencia a la corrosión. Al aumentar el contenido de cromo, mayor es la resistencia frente a los agentes oxidantes y a la oxidación a alta temperatura [11,12]. La principal característica de estos materiales es que cuando se les adiciona sobre un 10,5% de cromo, este elemento se une con el oxígeno presente en el aire o agua para formar una delgada película transparente de óxido de cromo que se conoce como capa pasiva y que le confiere elevada resistencia a la corrosión. La particularidad de la capa pasiva es su capacidad de autorregenerarse de manera espontánea frente a algún daño, además de ser invisible, densa y estable, con un espesor que varía entre 2-3 nm [13], *“El carácter, la naturaleza, espesor y uniformidad de la película tiene una importancia extraordinaria en los fenómenos de la corrosión. Si la capa es compacta, delgada, uniforme casi invisible, está bien adherida y resiste la acción del medio corrosivo, constituye generalmente un buen medio de protección y el proceso de corrosión no continúa”* [7].

Existen más de 60 tipos de aceros inoxidables que pueden poseer una resistencia similar a la corrosión, pero al ser diferentes sus composiciones químicas poseen variaciones en las propiedades mecánicas (como el esfuerzo de fluencia) o en la fabricación (conformabilidad). Debido a la gran variedad de aceros existentes se han agrupado en familias de acuerdo con su microestructura, las que pueden estar compuestas por martensita, ferrita, ferrita-austenita y austenita, lo que corresponde a los aceros inoxidables martensíticos, ferríticos, dúplex y austeníticos, respectivamente [11].

ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO

Se les designan aceros inoxidables austeníticos por causa de la microestructura monofásica que presentan, formando granos de austenita (fase γ) que existe en el hierro puro como estructura estable entre los 910° y 1400° , ver figura 2. La austenita presenta una estructura cúbica y que se centra en las caras, como se observa en la figura 2, lo que le proporciona características tales como una buena ductilidad, excelente resistencia al impacto a temperaturas criogénicas, además de no ser magnética y presentar buena resistencia a las altas temperaturas [14][15].

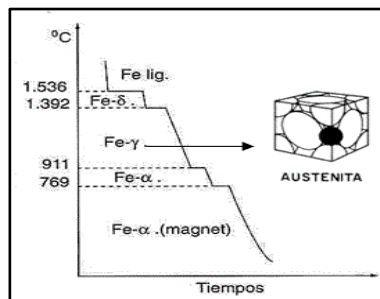


Figura 2.- Diagrama hierro puro con la estructura cúbica centrada en las caras de la austenita.

Entre los aceros inoxidable, la familia de los austeníticos es la que posee el mayor número de aleaciones disponibles, se componen de la serie AISI 200 conocida como aleaciones Cr-Mn-N que se caracterizan por el alto contenido de manganeso y bajo contenido de níquel, y las aleaciones cromo-níquel pertenecientes a la serie AISI 300 con algunos elementos aleantes en bajas cantidades. Dentro del grupo de la serie AISI 300, los más representativos son el AISI 304, también denominado 18-8 (18Cr-8Ni) y el AISI 316, que se diferencia del anterior por la adición de Mo (2% en masa), lo que le proporciona una elevada resistencia a la corrosión localizada en ambientes clorados. A causa de este fenómeno, se realizaron investigaciones de nuevos aceros inoxidable austeníticos con la finalidad de impedir la sensibilización, por lo que se les disminuyó la cantidad de carbono añadiéndose a esta familia los aceros AISI 304L, AISI 316L y AISI 317L (contenido de carbono restringido a un porcentaje menor al 0.03%).

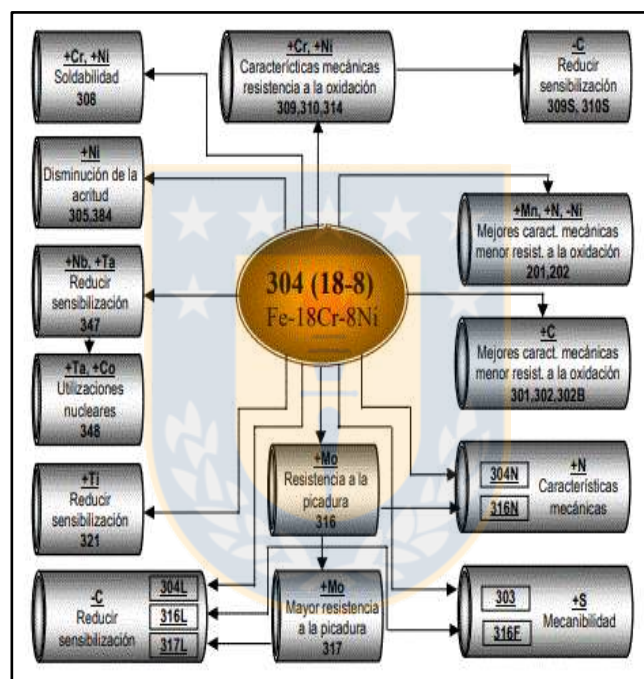


Figura 3.- Esquema de la serie de acero inoxidable austenítico con sus elementos estabilizadores.

Por medio de la modificación en la composición química y añadiendo diferentes elementos aleantes se ha conseguido mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión en determinados medios agresivos (ver figura 3), es por lo que ha nacido una nueva rama conocida como aceros inoxidable superausteníticos.

ACERO INOXIDABLE SUPERAUSTENÍTICO

En la actualidad los requerimientos a los cuales los materiales se encuentran sometidos son bastante severos, es por este motivo que se ha fabricado el acero inoxidable superaustenítico, el cual posee una buena resistencia a la corrosión por picadura y hendidura, especialmente en ambientes que presentan iones haluros, por ejemplo, soluciones de cloruro, bromuro y fluoruro, como en el caso del agua de mar. Este tipo de material ha desplazado a las aleaciones de titanio o níquel que son bastante costosas [16].

Uno de los aceros inoxidable superausteníticos más destacados es el conocido 254SMO (UNS S31254) creado por Avesta Sheffield para el uso de ambientes con presencia de haluros. La característica de esta aleación, en comparación con los aceros inoxidables austeníticos, es que posee una elevada resistencia a la corrosión por picado en agua de mar a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas, y también posee mejores propiedades mecánicas. Todo esto se atribuye a su composición química, que se adjunta a continuación.

Tabla 3.- Composición química de un acero inoxidable superaustenítico 254SMO.

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu
0.02	1.00	0.80	0.03	0.01	19.50-20.50	17.50-18.50	6.00-6.50	0.18-0.22	0.5-1.00

Los altos niveles de molibdeno, cromo y nitrógeno son los encargados de proporcionar la elevada resistencia a la corrosión por picado y hendidura (crevice). La adición de cobre en la aleación proporciona una mejorada resistencia frente a ciertos ácidos. El alto contenido de níquel genera una buena resistencia a la corrosión bajo tensión en conjunto con el cromo y el molibdeno [16].

Como todo material genera una vida útil que bajo ciertas condiciones se puede mantener o acelerar el proceso de corrosión. En comparación con otros materiales, presenta mejores características frente a la resistencia a la corrosión, pero con el pasar del tiempo, este material se vuelve propenso a tener corrosión localizada como picado, hendidura o corrosión intergranular.

ELEMENTOS ALEANTES

CROMO

Las características que identifican a un acero inoxidable son dadas por el cromo más que cualquier otro elemento, es por este motivo que para considerar a un acero como inoxidable debe poseer como mínimo un 10.5% de cromo en su composición química. En algunos aceros inoxidables, la formación a la película pasiva (Cr_2O_3) es proporcionada solamente por la adición de cromo. Sin embargo, es de conocimiento general que existen otros elementos aleantes que magnifican el efecto del cromo en la capa pasiva ampliando el rango de medios agresivos a los cuales pueda estar sometida la aleación.

Según la norma ASTM G-15 se define a la pasividad como *“el estado de la superficie metálica caracterizado por bajas velocidades de corrosión, en una región potencial fuertemente oxidante para el metal”* [17]. Esta es la propiedad más importante de los aceros inoxidables debido a que les proporciona resistencia a la corrosión. Se atribuye la formación de una capa pasiva al contenido de cromo en donde este elemento interactúa con el oxígeno (ecuación 1) formando un delgado film adherente de óxido que es invisible al ojo humano y su espesor es un par de moléculas de 2 a 3 nm [18], la cual retarda o previene la futura oxidación o corrosión del material.



Esta capa pasiva posee características como adherente, invisible, se autoregenera, densa y estable que aísla el acero del medio agresivo. Sus propiedades dependen de la composición

de la aleación [19], del medio agresivo en servicio, del tratamiento superficial y de la temperatura [20].

El cromo posee una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo y es un elemento que estabiliza a la ferrita (fase α). Como se puede observar en el diagrama Fe-Cr (figura 4), el cromo favorece la fase ferrita, restringiendo la formación de fase austenítica.

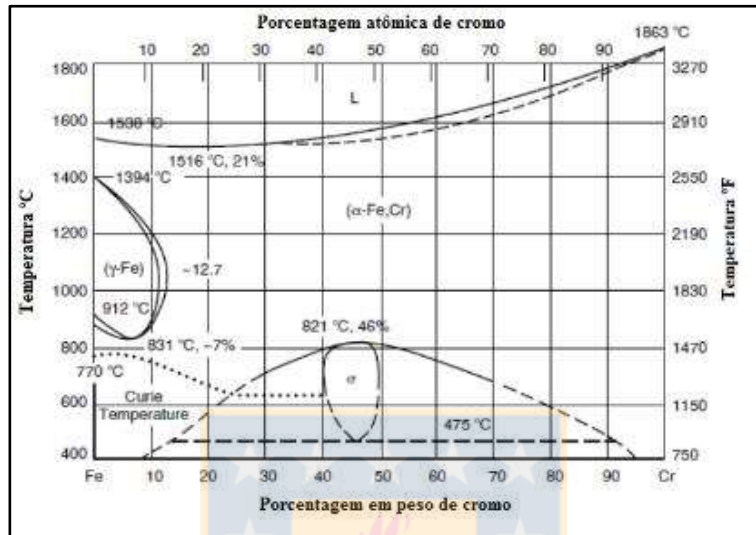


Figura 4.- Diagrama de Fe-Cr con sus respectivas fases a diferentes temperaturas.

Es importante notar que según la figura 4, entre 40% y un 50% de cromo, este elemento promueve la formación de la fase intermetálica conocida como sigma la cual es perjudicial en los aceros inoxidable a causa de que disminuye las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión [21].

NIQUEL

Elemento que se encarga de estabilizar la microestructura austenítica (fase γ) lo que se traduce en ampliar el rango de esta fase cuando es aleado con el hierro.

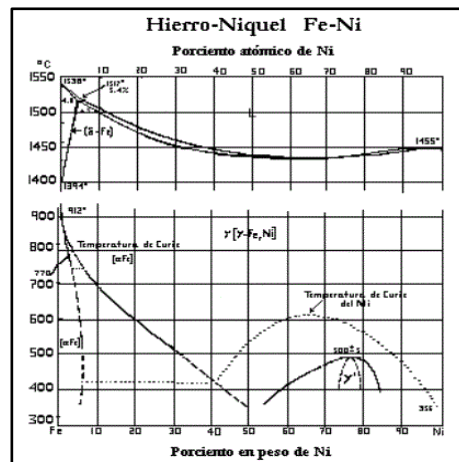


Figura 5.- Diagrama Fe-Ni con sus diferentes fases dependiendo del rango de temperatura.

Como se aprecia en la figura 5, con una gran cantidad de níquel en solución sólida con hierro, la austenita puede ser estable por sobre la temperatura ambiente. Este aleante no tiene un efecto importante en la resistencia a la corrosión localizada, pero se tiene conocimiento de que sí mejora la corrosión generalizada en la mayoría de los medios agresivos que se encuentran libres de sulfatos [22].

La adición de níquel tiene la ventaja de retardar la formación de fases intermetálicas, pero en menor grado que el nitrógeno. Además, este elemento evita el crecimiento del grano en los tratamientos térmicos lo que produce en ellos una gran tenacidad [22][23].

MOLIBDENO

En los aceros inoxidable austeníticos, el molibdeno juega un papel fundamental ya que al adicionar este elemento mejora considerablemente las características de resistencia a la corrosión por picadura y aumenta la resistencia a temperaturas elevadas. En los aceros inoxidable austeníticos (18Cr-8Ni), se ha realizado investigaciones que han demostrado que al aumentar el contenido de molibdeno se eleva el potencial de picadura desde 0.18V a 0.73V en un medio agresivo con cloruros [15].

Uno de los efectos que produce el molibdeno en los aceros inoxidable y que ha sido de gran atención para los investigadores, es que permite la formación de una sal insoluble en el fondo del pozo (pitting), lo que beneficia su repasivación, según lo afirmado por Schneider [15]. El científico H. Demiroren y sus colaboradores han llegado a la conclusión que la formación de cloruros complejos disminuye la concentración de iones Cl^- cerca de la capa pasiva, disminuyendo así la tasa de corrosión [24] y el equipo de Wegrelius concluyó que las aleaciones que no contenían molibdeno en su composición química incluían alrededor de un 50% más de iones Cl^- en comparación con los materiales que poseían molibdeno [25].

Sugimoto y Sawada han investigado que el molibdeno frente a la resistencia a la corrosión posee un efecto de soportar la ruptura de la capa pasiva de manera local debido a la formación de un óxido Mo^{6+} que impide el ingreso de los iones Cl^- [15].

El equipo de Hashimoto revela que al tener al molibdeno presente en la composición química del acero inoxidable reduce la velocidad de disolución del acero por la formación de una película pasiva de oxihidróxidos de molibdeno y molibdatos en las regiones activas de la superficie [26].

Según la evidencia de un mecanismo bipolar que opera en las películas pasivas formadas en el acero inoxidable, Clayton y Lu exploraron esta área encontrando que los aniones MoO_4^{2-} son formados en estado sólido por reacción de Mo^{4+} con el agua reticular, son adsorbidos en la superficie de la capa pasiva, aumentando su naturaleza catión-selectiva, impidiendo de esta forma el ingreso de los iones Cl^- y produciendo el efecto de resistencia a la corrosión por picadura [27].

Es importante destacar que los iones MoO_4^{2-} son inestables termodinámicamente en medios ácidos. Algunos estudiosos han confirmado que, al presentarse nitrógeno en la película pasiva del acero, se pueden formar iones NH_4^+ lo que produce un amortiguamiento del pH en el medio, evitando así su reducción [28]. Por lo tanto, el medio se vuelve más estable para la formación de molibdatos, ayudando a la regeneración de la picadura antes de que se propague [29].

Se han planteado variados modelos con respecto al efecto del molibdeno frente a la resistencia a la corrosión localizada, esto se puede resumir en tres puntos:

- La resistencia que presenta a la rotura local de la película pasiva [30],[31].
- Incremento en las características de la capa pasiva con respecto a su propiedad regenerativa [25],[32].
- Al interior del pitting, el molibdeno genera un efecto que disminuye la velocidad de disolución del acero [15].

Es importante recordar que el molibdeno puede producir dos efectos negativos al momento de fabricar el material. El primero es que este elemento actúa como alfégeno (inhibidor de la fase austenítica) lo que implica que al utilizar una gran cantidad en la composición química del acero se verá en la obligación de aumentar con ello el contenido de níquel (elemento gammágeno que promueve la austenita) para poder mantener un equilibrio en la microestructura de la aleación. El aumento en el contenido de Ni, afecta directamente el costo del acero. Lo segundo, es que al igual que el cromo, el molibdeno en gran cantidad promueve la precipitación de compuestos intermetálicos que fragilizan la aleación.

MANGANESO

Este elemento se caracteriza por poseer una estructura cúbica centrada en las caras y al igual que el níquel se les conoce como elementos gammágeno (estabilizadores de la austenita). Su uso en variadas aleaciones es de compensar los bajos contenidos de níquel añadiendo manganeso para mantener la microestructura austenítica y con ello las propiedades. No se puede utilizar de manera abundante debido a que disminuye la solubilidad del cromo produciendo la precipitación de fases indeseables.

Los investigadores de manera generalizada han concordado que una de las causas por las que se genera y propaga el picado en medios donde se encuentra el ion cloruro es por la presencia de inclusiones, específicamente sulfuros de manganeso (MnS), que se forman en el acero inoxidable austenítico debido a los altos niveles de azufre presentes en la aleación que se encuentran por sobre el límite de solubilidad y el elevado contenido de manganeso [33][34]. Es por ello, por lo que es difícil asumir que el manganeso tenga un efecto negativo con respecto a la resistencia a la corrosión de manera aislada. Esto se podría realizar si al momento de fabricar el acero pasa por un proceso de desulfuración asegurando la ausencia de este elemento en el material, para poder estudiar los efectos del manganeso.

Ya se mencionó los efectos del molibdeno siendo éste un elemento beneficioso para la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables y que se debía mantener controlada la cantidad en la aleación porque podría traer problemas relacionados con la estabilidad de la austenita, es por ello que para mantener un equilibrio se le añadía níquel como elemento gammágeno, pero esto no era rentable. El manganeso viene a ser una solución viable como elemento sustituyente del níquel como también la adición de nitrógeno considerando de manera obligatoria la presencia de manganeso para aumentar la solubilidad para aumentar la estabilidad de la fase austenítica [21].

TITANIO

El titanio es incorporado en los aceros inoxidables austeníticos (AISI 321) con el fin de evitar la sensibilización debido a la precipitación de carburos de cromo ($M_{23}C_6$). La formación de

carburos $M_{23}C_6$ en los límites de grano promueve el ataque preferencial por iones Cl^- al ser zonas empobrecidas en Cr, elemento fundamental para la formación de la capa pasiva.

Este elemento aleante proporciona la facilidad de la formación preferente de los carburos tipo MC, donde el elemento metálico titanio es constituyente del carburo, en cambio en el caso de los $M_{23}C_6$ el principal precursor es el cromo [35]. Desde hace años que se tiene el conocimiento que la formación de carburos de titanio (TiC) se ven favorecidos termodinámicamente en comparación con el $Cr_{23}C_6$ por lo que soluciona el problema de corrosión intergranular. Por lo tanto, al ser estabilizados poseen la ventaja de ser utilizados a altas temperaturas sin perder sus propiedades mecánicas a causa de la corrosión.

Se tiene la normativa de utilizar una cantidad limitada de titanio y esto depende de la cantidad de carbono y nitrógeno en la composición química del acero inoxidable para poder estabilizarlo completamente, el criterio es el siguiente:

$$Ti \geq 0.15 + 4 (\% C + \% N) \quad (2)$$

Arnold S. Grot y Joseph E. Spruiell han llegado a la conclusión que la aleación AISI 316 con adición de titanio retarda la precipitación de carburos $M_{23}C_6$, pero acelera la formación de fases intermetálicas como son sigma (σ) y chi (χ) [36]. Se ha informado que cuando el titanio está en una proporción superior a 0.8-1.0%, este facilita la formación de fase sigma a elevadas temperaturas. Un acero inoxidable (18Cr-8Ni-3Mo-1Ti) en tan solo 30 minutos a una temperatura de 870°C se forma esta fase intermetálica [15].

Si la composición de la aleación posee nitrógeno, existe la posibilidad de que se formen carbonitruros de titanio que disminuyen el efecto estabilizante, permitiendo que haya más carbono disponible para la formación de carburos $Cr_{23}C_6$ y con ellos la sensibilización.

Con respecto a la corrosión por picaduras, se ha demostrado que en presencia de azufre por sobre el límite permitido se tienden a formar inclusiones estables de sulfuros de titanio (TiS) de manera preferencial a los sulfuros de manganeso (MnS) que actúan como sitios preferenciales para la nucleación de picaduras [37].

NITRÓGENO

Hace veinte años aproximadamente se viene utilizando el nitrógeno como aleante en el acero inoxidable debido a su poder gammágeno, de igual manera que el níquel y el manganeso. Se tiene conocimiento que al utilizar este elemento mejora las propiedades mecánicas incrementando la resistencia sin afectar significativamente la ductilidad y la tenacidad del acero inoxidable.

Con respecto al área de la corrosión, promueve la formación de la capa pasiva, amplía el rango pasivo y mejora la resistencia a la corrosión bajo tensión en algunos medios agresivos. Pero su efecto favorable, se encuentra restringido por el nivel de solubilidad que el nitrógeno se incorpora en solución sólida en la austenita, por ejemplo, en un acero inoxidable 17Cr-14Ni la solubilidad del nitrógeno se encuentra en torno al 0.17% a una temperatura de 1600°C a una presión de 1 atmósfera de gas de nitrógeno [38].

H. S. Betrbet, K. Nishimoto y sus colaboradores han investigado el efecto del nitrógeno en la sensibilización de los aceros inoxidables. Los ensayos aplicados demostraban que al

agregar este elemento hasta un 0.16% en peso se retardaba la sensibilización mientras que concentraciones superiores a este valor la promueven, formándose nitruros del tipo M_2N . La investigación microestructural reveló que un contenido cada vez superior al 0.16% de nitrógeno provocaba sistemáticamente que disminuyera el coeficiente de difusión del cromo en la austenita, por consiguiente aumenta la concentración de cromo en el límite de grano [39]. En los aceros inoxidable aleados con nitrógeno se puede favorecer la precipitación de Cr_2N en los límites de grano, pero su cinética de formación es baja y en el caso de que se diera un empobrecimiento de cromo alrededor del precipitado, el efecto negativo no sería tan dañino en comparación con el de los carburos del tipo $M_{23}C_6$ [40].

Se ha demostrado que en los aceros inoxidable austeníticos el contenido de nitrógeno aumenta la resistencia a la corrosión localizada como el pitting o la intergranular. Se le atribuye esta propiedad a causa de la precipitación del nitruro Cr_2N en lugar de $M_{23}C_6$.

Científicos aseveran que la adición de nitrógeno en la aleación reduce la difusividad del cromo y el carbono en la austenita retardando la nucleación y crecimiento de carburos [15]. No obstante, nuevas investigaciones han comprobado que el nitrógeno aumenta la difusión de los elementos sustitucionales debido a que aumenta la formación de vacancias y el efecto retardante en la nucleación de los precipitados $M_{23}C_6$ se debe a que desestabiliza su estructura sustitucional parcial del carbono [41].

La formación de nitruros antecede a la precipitación de fases intermetálicas como son sigma y chi, e incluso las retarda, lo que viene a ser una ventaja para las aleaciones que poseen otros aleantes en gran cantidad como el molibdeno que fomenta la formación de estas fases secundarias.

VANADIO

En aceros inoxidable austeníticos este elemento es poco utilizado. Se sabe que es un elemento estabilizador de la ferrita. Tiene características como afinador de grano y estabilizador a altas temperaturas. Posee gran afinidad con el carbono y el nitrógeno formando carburos de vanadio o carbonitruros de vanadio que se requieren para la resistencia al creep [42].

NIOBIO

Este elemento es conocido como un estabilizador de la ferrita. Generalmente se adiciona en los aceros por su tendencia a formar carburos. Además, actúa como afinador de grano mejorando las propiedades mecánicas, de manera similar al vanadio, pero para temperaturas superiores.

SILICIO

Este elemento es de gran importancia en el proceso de formulación del acero debido a que posee la característica de evitar la excesiva oxidación y dar fluidez al líquido de acero permitiendo la homogenización de los elementos a una temperatura de 1600°C. Se conoce por ser un estabilizador de la ferrita (fase α) y con ellos favorece la formación de fase sigma (de igual manera que el cromo y el molibdeno) [15],[43]. Científicos confirmaron lo anteriormente mencionado al realizar un estudio al acero inoxidable 309L en donde presentaban que la mayor velocidad de corrosión la obtuvieron en el acero que presentaba

mayor cantidad de silicio (0.73%) esto se debía a que había precipitado fase sigma en la interfase ferrita delta/austenita [44].

COBRE

Mejora el comportamiento frente a la corrosión en ciertos medios, retarda el endurecimiento por deformación en frío y es conocido como promotor y estabilizante de la austenita frente a la transformación martensítica por deformación, el cobre aparece con una eficacia del doble en comparación con el níquel o la del manganeso [45]. El inconveniente de este elemento es el deterioro de la ductilidad en caliente provocando la formación de grietas.

Es bien sabido que el cobre puede mejorar notablemente la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable, pero se ha prestado relativamente poca atención al efecto del cobre sobre la pasividad de los aceros inoxidable. Yuan Jiangnan y sus colaboradores han llegado a la conclusión que el cobre reduce la estabilidad en la capa pasiva y que, durante el crecimiento de la película pasiva, la cinética de pasivación es modificada al adicionar cobre en el acero inoxidable (18Cr-8Ni), lo que está relacionado con el cambio del comportamiento de disolución inicial durante el proceso de pasivación. La formación de la película pasiva no está influenciada por el enriquecimiento de cobre en la superficie y la existencia de Cu^{2+} en solución [42].

FASES SECUNDARIAS

FASE SIGMA

Fase intermetálica frágil y dura compuesta principalmente de cromo y molibdeno, estable generalmente en un rango de temperatura entre los 560°C y los 980°C. En los aceros inoxidable, sus efectos son nefastos porque disminuye la ductilidad, tenacidad y la resistencia a la corrosión en los aceros austeníticos [46].

La precipitación de la fase sigma tiene relación directa con la composición y microestructura del acero. Cuando la fase sigma precipita en los límites de grano de la austenita, el mecanismo de precipitación es similar al de la cementita, es decir, nucleación con interfase semicoherente con un grano y se forma interfase incoherente con respecto al otro. Por otro lado, la nucleación es bastante lenta ya que deben difundir elementos sustitucionales hacia el límite de grano. Es importante hacer notar que la presencia de ferrita delta aumenta la velocidad de precipitación de la fase sigma.

Minami y sus colaboradores han llegado a la conclusión de que, los aceros inoxidable que se encuentran estabilizados, la formación de fase sigma es mucho más rápida que en otros grados. Ellos realizaron un tratamiento térmico por 1000 horas a 700 °C, en aceros del tipo 304, 316, 321 y 347. La formación de fase sigma ocurre cuando el contenido de carbono cae por debajo del valor crítico y esto sucede cuando el equivalente de cromo es el 18% [47].

Aquellos que promueven la formación de esta fase son: el cromo, niobio, titanio y molibdeno. El silicio tiene un efecto doble pues no solo promueve la formación, sino que también la acelera. En general, la formación de fase sigma en la austenita es 100 veces más lenta que en la ferrita. Consecuentemente, la presencia de ferrita delta acelera la precipitación de sigma [48].

CARBUROS

La formación de carburos en los aceros inoxidables austeníticos ocurre en presencia de elementos ávidos por el carbono (titanio, niobio, vanadio, zirconio) añadidos en la aleación. A estos precipitados se les denomina generalmente como MX (donde M=titanio, niobio, vanadio o zirconio, X=carbono) los cuales se forman en los límites de grano. Tienen una forma cuboidal característica después de un envejecido [49].

Estas adiciones tienen dos finalidades: la primera es la estabilización que se lleva a cabo a una temperatura entre los 840 °C a los 900 °C durante varias horas, y la segunda es evitar el crecimiento de grano a alta temperatura (afinamiento de grano). La solubilidad de los precipitados de MX y la estequiometría son esenciales para determinar el comportamiento del acero con respecto a la precipitación [41].

Para el caso en el que exista ausencia de elementos estabilizadores en los aceros inoxidables austeníticos, se produce la precipitación de carburos $M_{23}C_6$, los cuales tienen efectos nefastos para la resistencia a la corrosión y sus propiedades mecánicas [15]. El término general es $M_{23}C_6$, pero generalmente se hace referencia a $Cr_{23}C_6$, ya que a menudo el níquel, molibdeno o hierro son encontrados parcialmente sustituyendo al cromo [49]. Dependiendo de la composición química de la aleación varía el rango de temperatura a la cual pueden precipitar estos carburos, pero generalmente se desarrolla entre los 500 °C y los 900 °C [15]. La fase $M_{23}C_6$ precipita en los siguientes sitios de nucleación y en este orden: límites de grano, límites de maclas y bordes de grano. En los aceros que contienen niobio se ha informado que a veces nuclea como carbonitruros de niobio sin disolver (durante el tratamiento de solubilización) [50].

En comparación con los otros tipos de carburos, el M_6C es poco investigado, su composición es variable y en la mayoría de los casos se forma en períodos largos de envejecimiento. La composición de este precipitado comúnmente es rica en molibdeno o niobio, pero también se han encontrado elementos como el níquel, titanio o cobalto, como carburos compuestos. Weiss y Stickler propusieron una estructura de formación en composiciones ricas con molibdeno, como es el caso del acero inoxidable 316, que posee la siguiente estructura: $M_{23}C_6 \rightarrow (FeCr)_{21}Mo_3C_6 \rightarrow M_6C$ [51].

NITRUIROS

Los nitruros pueden presentar diferentes estequiometrías, pero la más representativa es M_2N . Algunos investigadores se han percatado de que al presentar este tipo de precipitado, los aceros inoxidables presentan susceptibilidad a la corrosión intergranular [49].

El Cr_2N es la forma típica de este estilo de precipitado que por lo general no ha sido estabilizado y posee un alto contenido de nitrógeno (0.2%). Posee una estructura cristalina conocida como hexagonal compacta. En el caso de presentar elementos estabilizadores (niobio o titanio) se forman nitruros estables con estos elementos, los cuales son menos solubles en la austenita, por lo que generalmente se encuentra el Cr_2N . Estos pueden precipitar en un rango de temperatura entre los 650 °C y los 850 °C después de un temple al agua desde las temperaturas de solubilización. Por lo general, se encuentran después de un proceso de soldadura o cuando en servicio se ha sometido el acero a temperaturas altas y constantes [52].

CARBONITRUROS

Son precipitados que presentan la estructura $M(CN)$, y se generan cuando a los aceros inoxidables se les añaden elementos estabilizadores que tienen tendencia a formar carburos y nitruros. Dichos elementos son el titanio, niobio, vanadio o zirconio.

El más común es el carbonitruro de titanio, el cual varía su composición dependiendo de la temperatura. Si se formaron cerca del punto de fusión, en su composición se encuentra en mayor proporción el nitrógeno, por el contrario, si se formaron al disminuir la temperatura, su contenido de carbono aumenta [15].

En general, en los aceros austeníticos este tipo de precipitados dan resistencia al creep y nuclean en las dislocaciones. La resistencia al creep está dada fundamentalmente por el endurecimiento por solución sólida.

CORROSIÓN

La corrosión se define como el deterioro de un material que se debe a un ataque químico, el cual se produce de manera espontánea ($\Delta G < 0$). El deterioro se produce debido a que los elementos buscan volver a su estado primitivo. La mayoría de los metales, los encontramos en forma de carbonatos, sulfatos, óxidos o silicatos; en estos estados los elementos se encuentran en equilibrio. Cuando estos elementos son procesados para formar algún material o aleación, se les reduce su estado metálico (valencia cero) y para esto se les proporciona una energía adicional. Al ser éste un estado de inestabilidad, los materiales tienden a buscar su estado de menor energía y esto se produce cuando el material es sometido al contacto con algún medio. Algunos elementos son conocidos como metales nobles debido a que no reaccionan en contacto con la atmósfera, estos son el platino, el oro y la plata [53].

Para que se produzca corrosión se necesitan tres elementos básicos: un cátodo, en cual ocurre la reacción de reducción, un ánodo en donde ocurre la reacción de oxidación y un medio o electrolito. Esto se produce debido a que los electrones migran desde el ánodo por medio del electrolito hacia el cátodo, produciéndose una diferencia de potencial, lo que da como resultado una corriente eléctrica [42]. Se debe tener en cuenta que, a nivel microscópico en un material, se forma un flujo de electrones que no poseen un potencial suficiente, quedando en el límite de grano, produciendo así una región anódica y una catódica. Esto también se produce en la mayoría de los metales porque poseen distintas composiciones o áreas que no son homogéneas, componiéndose de fases distintas. Para que pueda ocurrir corrosión, este proceso debe desarrollarse de manera espontánea, que se mide con la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG°), la cual debe ser negativa [54].

La corrosión en distintos materiales tendrá una velocidad diferente, esto depende del medio en el cual esté inmerso el material, la temperatura a la cual se encuentre sometido, la salinidad del medio y las propiedades del material (si se encuentra sometido a desgaste o fricción).

Existen muchos tipos de corrosión, como se observa en la figura 6, los cuales se clasifican en: el medio en que se produce (vía seca o húmeda), según el mecanismo (químico,

electroquímico o microbiológico) o según el aspecto de la superficie atacada (uniforme o localizada) [54].

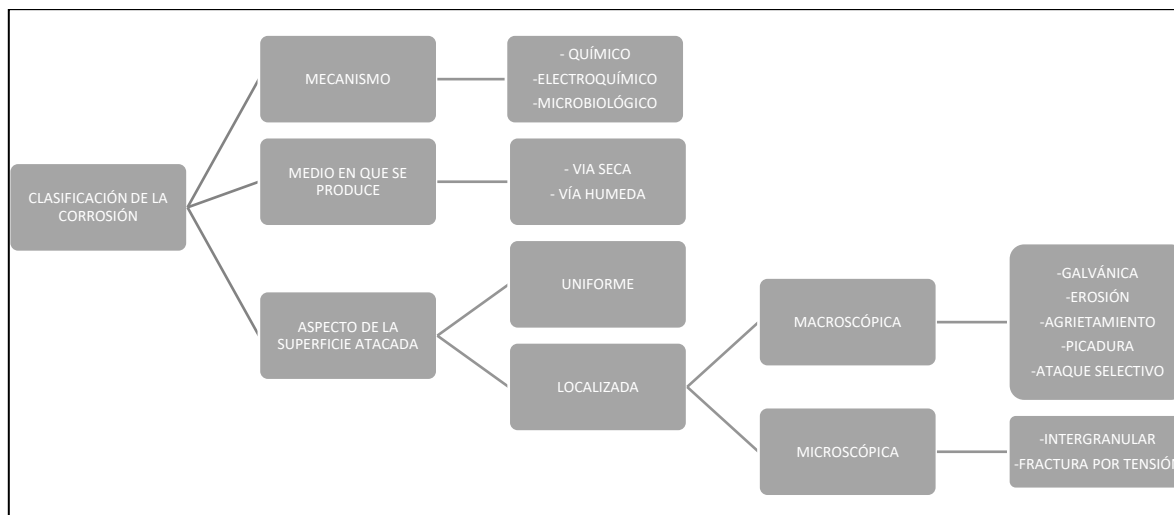


Figura 6.- Clasificación de la corrosión.

Para efectos de esta memoria se verá el aspecto de la superficie atacada que compete a una corrosión localizada del tipo macroscópica como picadura (*pitting*) o hendidura (*crevice*).

CORROSIÓN POR PICADO

Los aceros inoxidable austeníticos, y en particular los Superausteníticos, se han creado con la finalidad de resistir al ataque de este tipo de corrosión. La formación de la capa pasiva nunca es de forma homogénea y es en los puntos inestables de la superficie en donde se inicia el ataque. El medio agresivo que produce esta falla es conocido como halógenos (iones de Cl⁻, F⁻, I⁻ y Br⁻), los cuales provocan la ruptura de la película pasiva y termina disolviendo localmente el material. El ataque se enfoca en un área puntual con respecto a la superficie total expuesta, no suele superar los 2 mm² en cada picadura. La capa pasiva se comporta como zona catódica y el área del pitting como la zona anódica, creando condiciones de flujo de corriente anódica de elevada densidad y aumentando la velocidad de disolución del material al interior de la picadura, por lo que este fenómeno no se hace visible en el acero. Es por este motivo, que este tipo de corrosión se considera una de las más destructivas y peligrosas, ya que en un caso extremo puede ocasionar la perforación del material en servicio, que es lo que ocurre generalmente en las industrias.

El mecanismo de la corrosión por picadura ha sido estudiado por diferentes científicos que han llegado a la conclusión de que existen dos etapas fundamentales en el proceso, la primera de nucleación y la segunda de propagación o crecimiento.

La nucleación se da inicio con la ruptura local de la capa pasiva, la que es generada por alguna inhomogeneidad de ésta, el medio que presenta agentes agresivos o defectos en la capa dan pie a que se inicie la picadura. Como se mencionó anteriormente, en la sección de los aleantes, particularmente el manganeso, existe la idea de que este elemento formaba un tipo de inclusión conocida como sulfuro de manganeso, que según los estudiosos suele ser la causa preferente para iniciar la picadura [33]. Existe una gran cantidad de investigaciones con respecto al mecanismo de funcionamiento en el medio agresivo clorurado, dando referencia a la desestabilización de la película pasiva.

El mecanismo de penetración dice que en la capa de óxido se depositan iones Cl^- y que, debido al alto campo eléctrico, estos iones migran por medio del film llegando a la interfase metal-óxido, donde da inicio a la disolución del metal (figura 7.a). MacDonald y sus colaboradores han desarrollado “modelo de un defecto puntual” (MDP), que se propone explicar la ruptura de la película pasiva mediante el movimiento de defectos puntuales en un campo electrostático. Ellos afirman que el comienzo de la picadura consta de la adsorción y migración de los iones en la superficie de la capa pasiva y se genera por la formación de vacantes aniónicas, mientras que el ingreso de cationes ocasiona el debilitamiento de los enlaces en la capa pasiva [55].

El mecanismo de adsorción de los iones Cl^- en la superficie de la aleación aumenta la transferencia de cationes metálicos desde la película al electrolito, produciendo una disminución en la capa pasiva que conlleva a la disolución local (figura 7.b). El proceso se potencia con la presencia de inclusiones o defectos superficiales que vienen a ser sectores energéticamente favorables.

El mecanismo de ruptura se genera por la acumulación de esfuerzos químicos como la tensión interfacial, la relación de volúmenes entre el óxido y el metal, la hidratación parcial o deshidratación del óxido. Una vez que el electrolito ha causado la ruptura de la capa, los iones ingresan directamente a atacar a la aleación (figura 7.c).

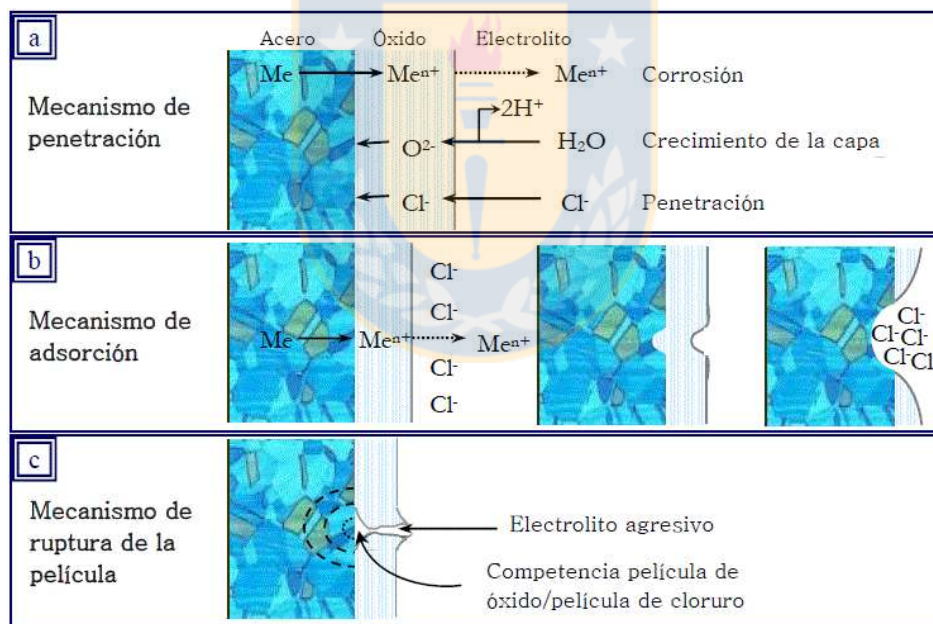


Figura 7.- Representación esquemática del proceso de corrosión por picadura del acero [15].

Cuando se origina la picadura se produce un proceso catalítico que facilita el avance del ataque de los iones clorurados en la aleación. Los cationes metálicos, procedentes de la reacción anódica de corrosión:



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



Al interior de la cavidad, producto de la picadura, se produce una disminución en el pH, lo que según el diagrama de Pourbaix (figura 8) posiciona al metal en la zona de corrosión, dando como resultado la disolución del metal.

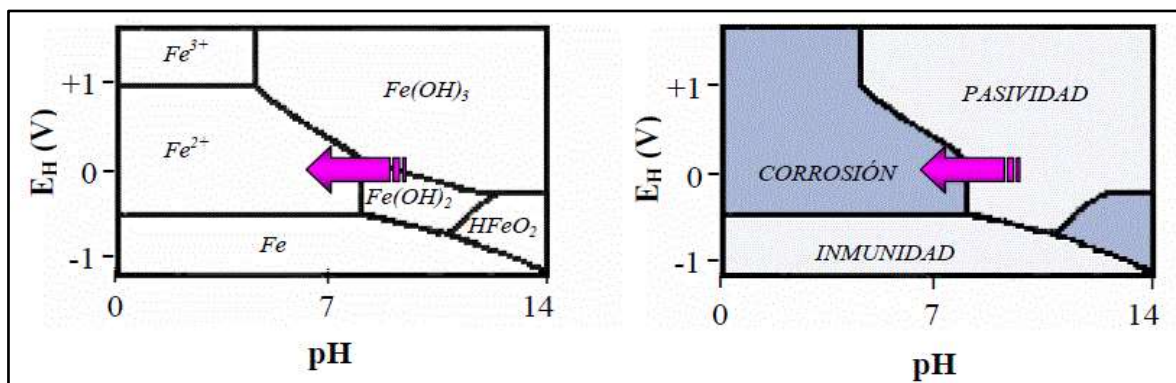


Figura 8.- Diagrama de Pourbaix del hierro mostrando la transición de la pasivación a la corrosión por acidificación local [15].

Se presenta esquemáticamente el proceso de corrosión localizada por picado, como se observa en la figura 9. Al existir mayor disponibilidad de oxígeno la zona catódica se ubica fuera de la picadura, por el contrario, la zona anódica corresponde al interior de la cavidad. Al interior del pozo se generan aniones OH^- y cationes Fe^{2+} y en la superficie se produce una capa porosa de producto sólido con una composición química $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que cubre y aísla la picadura, produciéndose la formación de cationes Fe^{2+} . Por causa de la concentración de protones, los iones cloruros migran desde la superficie de la capa hasta el pozo para mantener la electroneutralidad, además de impedir la repasivación de la capa, y se mantiene el crecimiento de la picadura.

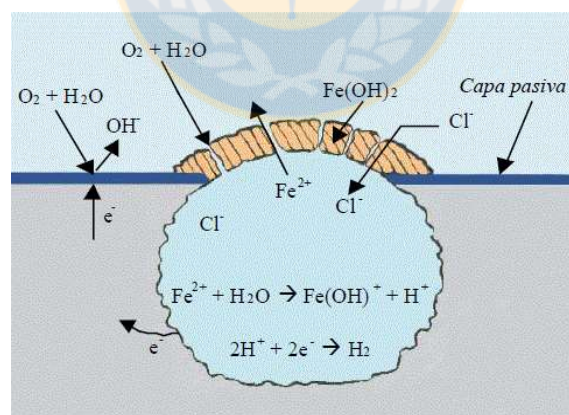


Figura 9.- Representación esquemática de la corrosión localizada por picado [15].

Si dentro de la picadura se genera un potencial superior al del picado (E_{pic}) se generará el avance de la picadura. Este potencial se encuentra limitado a factores como la composición química de la aleación, el pH, la temperatura y la concentración de los iones agresivos. Si no sobrepasa este valor la picadura no se propagará [56].

Se tiene el conocimiento de que al momento de que el material tiene contacto con el medio agresivo se forman picaduras estables y metaestables. Si el potencial dentro de la picadura

es superior al de picado, entonces se formará el pitting y comenzará su propagación. En el caso que el potencial se encuentre por debajo de el de picado, la picadura nuclea y comienza su crecimiento de manera que la corriente aumenta su valor, pero por un corto período luego del cual, se repasiva y con ello disminuyen los niveles de corriente.

VARIABLES QUE AFECTAN A LA CORROSIÓN POR PICADO

COMPOSICIÓN QUÍMICA

Se ha observado que uno de los factores determinantes para la resistencia a la corrosión en los aceros es el efecto de los elementos aleantes en la composición química de la aleación, los cuales serán los encargados de formar la capa pasiva y resistir el ataque del medio agresivo. Es por este motivo, que se ha formulado una ecuación empírica que predice el comportamiento del material en función de su composición. Esta ecuación lleva por nombre PREN (pitting resistance equivalent number):

$$\text{PREN} = \%Cr + 3.3\%Mo + 30\%N$$

Los resultados de muchos científicos han demostrado que el valor del PREN y sus resultados frente a la resistencia de la corrosión localizada son concordantes, obteniendo a priori buenos resultados de los ensayos [57].

TEMPERATURA

En el proceso de corrosión por picado la temperatura del medio agresivo es una variable importante. Estudios realizados en agua de mar indican que al aumentar la temperatura se generó una disminución en el potencial de picado y un aumento en la velocidad de corrosión [56].

Estos dos parámetros son fundamentales si se quiere caracterizar un material por su resistencia a la corrosión, es por esto que Brigham y Tozer insertaron el término de “temperatura crítica de picado” (CPT), que determina la temperatura mínima a la cual se da origen a este tipo de corrosión en el material.

Para obtener la CPT de una aleación se debe realizar el ensayo G-150, en donde se encuentran todas las normativas del proceso y el montaje. Dicho ensayo se basa en mantener un voltaje constante mientras la celda es calentada a una velocidad de 1°C/min. El ensayo debe dar inicio con una temperatura de 3 °C; esta experiencia nos reportará la temperatura a la cual el material ha alcanzado los 100µA/cm², que es cuando se da origen a la corrosión por picado.

MICROESTRUCTURA

La microestructura de la aleación es fundamental para la corrosión por picado, ya que la presencia de fases indeseables que remueven los elementos primordiales para la resistencia a la corrosión por picado como el cromo, molibdeno y nitrógeno, reducen drásticamente la resistencia al picado. Se debe tener en consideración la cantidad de molibdeno en la aleación, si bien, tiene un efecto positivo en la regeneración de la capa pasiva también es uno de los principales elementos en la formación de las fases intermetálicas.

El tratamiento térmico que se le aplique a la aleación tiene un papel fundamental, es por ellos que se debe utilizar la temperatura, tiempo y enfriamiento correcto para que ocurra la difusión de los elementos y evitar la precipitación de fases indeseables.

La presencia de heterogeneidades químicas o físicas en la superficie tales como inclusiones, fases secundarias, segregaciones en el límite de grano, dislocaciones o algún daño mecánico son el escenario principal para originar el comienzo de la picadura. Por ejemplo, la presencia de inclusiones como el sulfuro de manganeso (MnS), es el lugar potencial para comenzar el ataque de la picadura en la superficie del acero. Los sulfuros son conductores y dan inicio al ataque de la intercara inclusión/matriz. Su tamaño, morfología y composición juegan un papel importantísimo en el comienzo de la picadura.

CORROSIÓN POR HENDIDURA

La corrosión por hendidura es otro tipo de corrosión localizada que se produce en regiones del material con acceso restringido del oxígeno disuelto, creando una macropila de aeración diferencial. Bajo estas condiciones, la composición de la solución dentro de la grieta va cambiando progresivamente en relación con la solución de la superficie libre del material, dando lugar a un incremento de la concentración de iones agresivos Cl^- y de protones H^+ que reducen su pH [58]. Finalmente, se alcanza en la grieta un ambiente lo suficientemente agresivo para que se produzca la ruptura irreversible de la capa pasiva protectora dando inicio a la propagación de la corrosión localizada. Muchos autores [58][59] han concluido que los mecanismos de propagación de la corrosión por picaduras y por resquicios son prácticamente los mismos. Sin embargo, los mecanismos de iniciación de ambos procesos de corrosión son diferentes, estando cinéticamente más favorecida la corrosión por crevice. El *crevice* es un factor geométrico que, junto con otros tantos factores, como la composición química de la aleación, la composición del electrólito, la temperatura, la agitación del medio, la concentración de oxígeno disuelto en la solución, condicionan el comportamiento de un material frente a este tipo de corrosión.

DESOXIGENACIÓN-ACIDIFICACIÓN

Uno de los mecanismos de corrosión por crevice más citados en los aceros inoxidables es el mecanismo de desoxigenación-acidificación que ha sido usado extensivamente por Oldfield y Sutton [60] en estudios de modelos matemáticos. Este mecanismo consiste en una fase de iniciación durante la cual se desarrolla una solución química crítica dentro de una grieta. En esta etapa, el ataque a la aleación es mínimo. La fase de propagación que sigue inmediatamente puede causar un ataque extenso de la grieta, y el área externa es esencialmente pasiva. Según Oldfield y Sutton [61], la fase de inicio se divide en desoxigenación, hidrólisis-acidificación y activación. La etapa inicial de la corrosión por crevice se produce cuando la difusión de oxígeno en la grieta es más lenta que su agotamiento dando como resultado la desoxigenación y produciendo un aumento en el pH de la solución en grieta. En su tratamiento de modelado, Oldfield y Sutton identificaron una serie de factores importantes que rigen el progreso de esta fase de desoxigenación, incluida la densidad de corriente pasiva, la concentración de oxígeno y la geometría de la grieta [61]. En consecuencia, como resultado de este agotamiento de oxígeno dentro de la grieta, la reducción de oxígeno se limita en gran medida a las superficies exteriores del acero

inoxidable, mientras que al mismo tiempo se produce una disolución anódica de los componentes de la aleación dentro de los límites de la grieta.

Para mantener la neutralidad electrónica, en este mecanismo, los iones de cloruro migran de la solución a la grieta y, a la inversa, otros cationes que no participan en las reacciones de hidrólisis (como los iones de sodio) migran al entorno de la solución. Mientras que durante la etapa inicial de desoxigenación se cree que se produce un ligero aumento del pH como resultado de la reacción catódica, se conduce a una acidificación general o disminución del pH dentro de la grieta. Los factores que influyen en la segunda etapa de este mecanismo incluyen el contenido de cromo de la aleación, la composición de la solución (especialmente el pH y la concentración de cloruro), y la profundidad de la grieta, profundidades más largas que permiten mayores gradientes de concentración. La influencia de la temperatura en el proceso de inicio de la corrosión de la grieta es compleja. El aumento de la temperatura acelera la cinética de las reacciones de disolución y reducción, así como el aumento de la velocidad de los procesos de transporte de masa (por ejemplo, aumentando el coeficiente de difusión). Al mismo tiempo, un aumento de temperatura reduce la solubilidad del oxígeno, disminuyendo así la velocidad de reacción catódica externa. En la práctica, generalmente se considera que, dentro de un sistema cerrado, como una cavidad estrecha o grieta, hay un aumento general en la velocidad de reacción catódica hasta aproximadamente 70-80°C. Por encima de esta temperatura, sin embargo, la disminución de la solubilidad del oxígeno domina y la velocidad disminuye.

La tercera etapa del mecanismo de desoxigenación-acidificación marca el logro de un ambiente de grieta suficientemente agresivo (pH bajo, alto nivel de cloruro) para causar la ruptura irrevocable de la película pasiva protectora. La formación de tal química de solución de grieta crítica conduce al concepto de tiempo de iniciación o incubación, que es una de las consecuencias clave de este mecanismo. Esta etapa marca el final de la fase de iniciación. La siguiente fase de propagación se deriva de las reacciones anteriores. En general, se cree que el inicio de la corrosión de la grieta, que está marcado por el logro de un estado estable, ocurre mucho más rápidamente que la propagación.

POLARIZACIÓN POTENCIO-DINÁMICA

El método más común para saber si una aleación es susceptible a la corrosión por picado es aplicar el ensayo de polarización cíclica que describe la norma ASTM G-61, en donde se puede determinar el potencial de picado de la muestra y el de protección por medio de un barrido de potencial a una velocidad constante, mientras se monitorea la corriente. Dependiendo del tipo de corrosión que manifieste la muestra se pueden presentar zonas y potenciales con nombres diferentes a causa de las características que presentan. En la **figura 10**, se pueden apreciar las regiones y los potenciales más importantes de la curva en la polarización cíclica cuando la muestra presenta picado, y en la **figura 11**, se observa la muestra cuando presenta transpasivación.

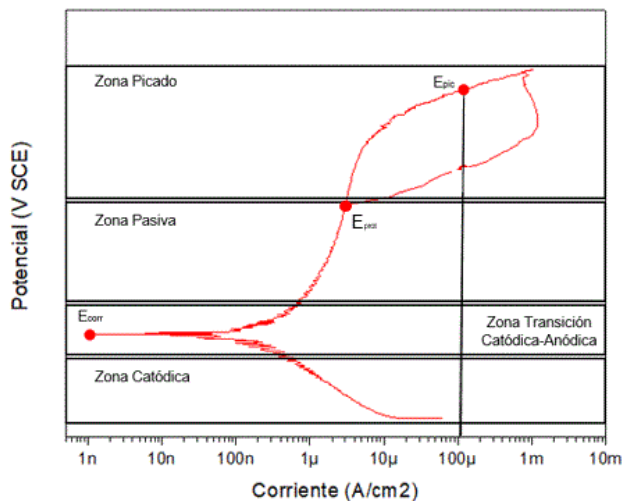


Figura 10.- Representación de la curva de polarización cíclica con picado.

- El barrido potenciodinámico realizado en sentido catódico a anódico, la **zona catódica (figura 10 y 11)** es la que aparece en primer lugar y se caracteriza por tener potenciales inferiores al potencial de corrosión, E_{corr} , en esta zona se produce la reacción catódica, registrándose densidades de corrientes negativas.
- A partir de la zona catódica aparece una **zona de transición (figura 10 y 11)** en la que se produce un cambio en el signo de la densidad de corriente, que pasa de negativa a positiva y permite determinar el potencial de corrosión, E_{corr} .
- La **zona pasiva** se caracteriza porque la densidad de corriente permanece constante en un rango de potenciales, identificándose, por tanto, por un tramo lineal en el cual el metal permanece en estado pasivo (**figura 10 y 11**).
- La **zona de picado** se caracteriza por presentar un aumento brusco en la densidad de corriente, presentando un ciclo de histéresis amplio que indica que el material ha comenzado a presentar picadura. El parámetro característico es el potencial de picado, E_{pic} (**figura 10**). Para efectos de la memoria este potencial se determinó cuando la densidad de corriente excede los $100 \mu A$ en la curva de ida.
- La **zona transpasiva** se caracteriza por presentar un aumento brusco de la densidad de corriente, este aumento indica el momento en el cual se produce la disolución de la capa pasiva. El parámetro indicativo de este hecho es el potencial de ruptura, E_{rup} (**figura 11**). Para efectos de la memoria, este potencial se determinó cuando la densidad de corriente excede los $100 \mu A$ en la curva de ida.
- Independiente que en el material se presente transpasivación o picado, se llega a la **zona de protección** que consiste en la recuperación del estado pasivo de la aleación. Para efectos de la memoria, el potencial de protección, E_{prot} , se determinó como el punto en donde se intersectaba la curva de ida con la inversa (**figura 10 y 11**).

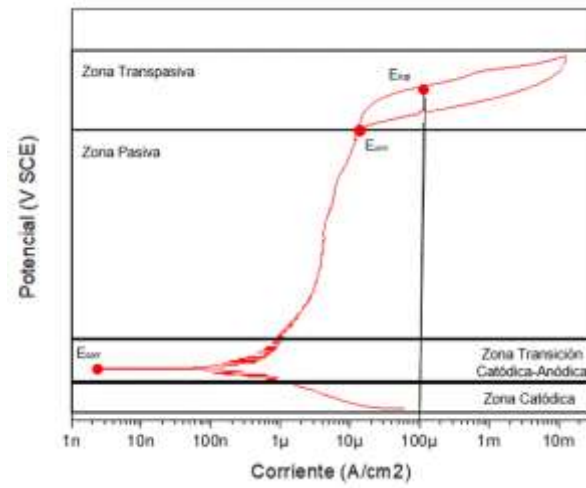


Figura 11.- Representación de la curva de polarización cíclica con picado.



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el material, equipo y técnicas utilizadas en la presente investigación con la finalidad de poder alcanzar el objetivo planteado. Para poder llevar a cabo el desarrollo de este estudio se dividió en tres secciones como se puede ver en la **figura 12**.

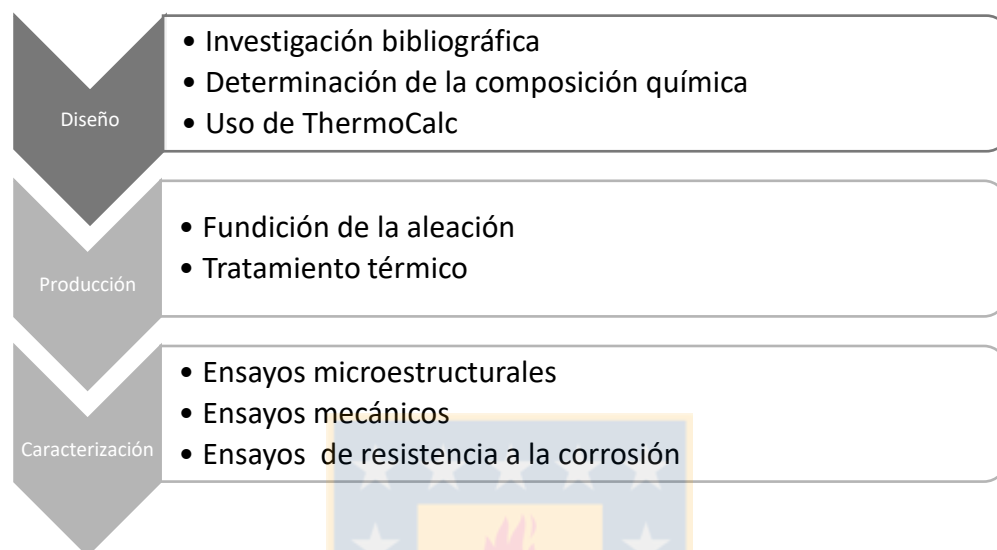


Figura 12.- Representación del procedimiento experimental de las aleaciones.

La primera etapa que lleva por nombre diseño comprende la preliminar investigación bibliográfica para poder determinar una composición química y el tratamiento térmico adecuado, es por esto que se utiliza el programa ThermoCalc para poder obtener el diagrama de fases según la composición propuesta. Para la segunda etapa, se prepararon los aleantes y equipos para llevar a cabo la fundición de las aleaciones y posterior a esto, realizar un tratamiento térmico para mejorar la microestructura y con ellos sus propiedades. Finalmente, la etapa de caracterización de las aleaciones que comprende ensayos microestructurales (microscopía óptica y SEM), ensayos mecánicos (medición de dureza y tracción) y ensayos de resistencia a la corrosión (CPT y polarización cíclica).

DISEÑO

DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

Basado en la investigación bibliográfica se determinó modificar la composición química de la aleación base del acero inoxidable superaustenítico 254 SMO. Como se puede apreciar en la **tabla 4**, se adjuntas las composiciones químicas de las aleaciones.

Tabla 4.- Composición química del 254SMO en comparación con la aleación modificada de Ti.

ALEACIÓN	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	Cu	N	Ti
254 SMO	0.02 máx.	19.5-20.5	17.5-18.5	6.0-6.5	1.0	0.8	0.03	0.01	0.5-1.0	0.18-0.22	
Propuesta con Ti	0.06	20.0	18.0	6.0	2.0	0.8	0.03	0.01	0.5	0.2	0.15

Las características de la aleación 254SMO es que restringe la composición química del elemento carbono a un porcentaje en 0.02 y según lo propuesto para el material modificado con titanio, esta cantidad se incrementa tres veces lo permitido por la norma. Esta modificación se debe a las condiciones de fundición en nuestro país en donde no se cuenta con la maquinaria especializada (descarburación vacío-oxígeno o la descarburación argón-oxígeno). Por este motivo se adiciona un elemento aleante como el titanio para captar el carbono excedente formando carburos. Se aumenta el contenido de manganeso para mejorar las propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción.

THERMOCALC

El software ThermoCalc hace cálculos de equilibrio termodinámico, cinético y de fases, dando acceso a una gran cantidad de información sin las restricciones de los experimentos físicos y las pruebas. Con ThermoCalc se puede disminuir los experimentos y las pruebas preliminares reduciendo los parámetros y optimizando las ventanas de procesamiento de los materiales.

ThermoCalc está basada en el método CALPHAD, el cual se basa en la recopilación y evaluación de información experimental y teórica en equilibrios de fase y propiedades termoquímicas en un sistema. Las propiedades termodinámicas de cada fase se describen luego a través de la energía libre de Gibbs, aplicando un modelo matemático que contiene parámetros ajustables. Estos parámetros se evalúan optimizando el ajuste del modelo a toda la información evaluada, incluyendo también fases coexistentes. Después de esto, es posible recalcular el diagrama de fase, así como las propiedades termodinámicas de todas las fases y del sistema como un todo. El método CALPHAD tiene por finalidad obtener una descripción consistente del diagrama de fase y las propiedades termodinámicas para predecir el conjunto de fases estables y sus propiedades termodinámicas en regiones sin información experimental y para estados metaestables durante simulaciones de transformaciones de fase [60,61].

Un componente esencial del método CALPHAD es el desarrollo de modelos para representar propiedades termodinámicas para varias fases que permiten la predicción de propiedades de sistemas multicomponente a partir de subsistemas binarios y ternarios. Esto se logra considerando las propiedades físicas y químicas del sistema en el modelo termodinámico, por ejemplo, se tiene en cuenta la cristalografía, el tipo de enlace, las transiciones de desorden de orden y las propiedades magnéticas [64].

Para efecto de la presente memoria de título se hará uso de este software con la finalidad de obtener los diagramas de fases para dos aleaciones que se formularon y de esta manera conocer de ante mano los posibles precipitados con el tratamiento térmico realizado.

PRODUCCIÓN

En esta memoria la producción solo abarcó el proceso de fundición a la aleación modificada con titanio, mientras que, las aleaciones modificadas con vanadio y niobio se habían fundido previamente.

FUNDICION DE LA ALEACION

Para el proceso de producción de la aleación fue necesario realizar el cálculo previo para obtener la cantidad de ferroaleantes que se deberán adicionar en el proceso de fundición y para esto se realizó un balance de masa utilizando la ecuación que se adjunta a continuación.

$$\frac{M \cdot C}{Ley \cdot R} = G$$

M: Composición del elemento a balancear.

C: Masa a fundir en la aleación.

Ley: Porcentaje del elemento que se encuentra en el aleante.

R: Rendimiento del aleante al ser fundido.

G: Gramos de aleantes para obtener la composición del elemento M.

En la **tabla 5** se encuentran las cantidades de cada aleante en gramos utilizados en el proceso de obtención de la aleación modificada con titanio

Tabla 5.- Cantidad en gramos de aleantes para el proceso de obtención de la aleación.

Aleantes [grs]	Cu puro	Ni puro	FeCr	FeMnN	FeMo	FeTi	FeSi	316L	310
Propuesta con Ti	30	480	660	100	300	20	5	2200	1000

El proceso de fusión de los elementos aleantes se realizó en un horno de inducción magnética Vogele Apparatebau GMBH, pero en atmósfera abierta, (**figura 13.a**) utilizando diferentes ferroaleaciones y aceros comerciales. La carga de aleantes fue pesada y llevada a un horno con temperatura de 70°C durante 24 horas para la eliminación de la presencia de humedad. Posterior a esto, se procedió a cargar los aleantes en el crisol (**figura 13.b**) dentro del horno para ser fundido. El gasto energético del horno para que la carga llegara a un estado líquido y ocurriera la homogenización fue de 24 KW a 28 KW. Finalmente se vierte el metal líquido en una lingotera (**figura 13.c**) y se espera que enfríe para luego retirar el metal sólido (**figura 13.d**).





Figura 13.- Representación esquemática del proceso de obtención de la aleación.

LAMINACIÓN EN CALIENTE

Finalizado el proceso de fundición de la aleación se procede a cortar los lingotes para la laminación en caliente. Este proceso consiste en modificar la sección de la barra del material al pasarla a través de unos rodillos de una laminadora Joliot (**figura 14.a**) obteniéndose una probeta de espesor menor (**figura 14.b**). Para mejorar el arrastre de las muestras se les realizaron un bisel de 25 mm en un borde de la muestra. Cada lingote fue llevado a un horno sometiéndolo a una temperatura de 1200°C durante 1 hora y se ejecutó la laminación en un pase, con una reducción del 20% con la finalidad de destruir la estructura dendrítica que viene de la colada, homogenizar la muestra y evitar segregaciones.

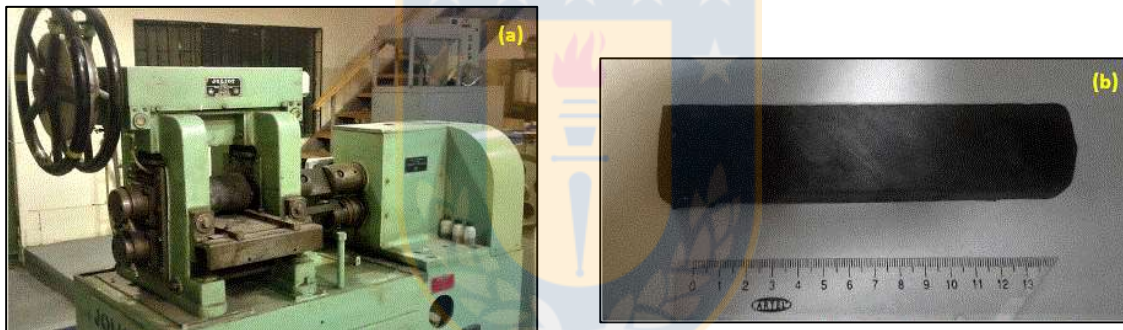


Figura 14.- Maquinaria para el proceso de laminación en caliente.

TRATAMIENTO TÉRMICO

Debido al proceso natural de solidificación durante la colada es probable encontrar segregación de elementos aleantes en ciertas áreas del lingote, segregación que motiva realizar tratamientos térmicos. El tratamiento térmico es aplicado para mejorar las características y propiedades de las aleaciones, el cual consiste en calentar y mantener las piezas de acero a una temperatura adecuada, durante un tiempo preciso y posterior a esto enfriar. Como resultado se obtendrá una modificación en la microestructura en comparación con la obtenida antes del tratamiento térmico.

Los principales factores para realizar un tratamiento térmico son el tiempo y la temperatura los cuales se deben fijar según la composición del acero, el tamaño de la pieza y las características microestructurales y propiedades mecánicas que se desean obtener [65].

Varios investigadores resaltan la importancia de la temperatura a la cual se realizará el tratamiento térmico a causa de los efectos que produce en la resistencia a la corrosión por picado, debido a que disuelve fases intermetálicas (σ , laves o χ) que disminuyen

propiedades mecánicas y homogeniza la aleación de manera de eliminar la concentración de aleantes convirtiéndose en zonas preferentes a la corrosión por picado.

Para la aleación modificada con t utilizaron cuatro muestras: dos de ellas con deformación y posterior a esto tratamiento térmico a 1180°C y 1200°C ideado para utilizar en el comercio como planchas y las otras dos muestras fueron sin deformación y sólo con tratamiento térmico a 1180°C y 1200°C pensando en fusión de piezas en molde.

Como se muestra en la **figura 15.a** se realizó un tratamiento térmico de austenizado a la muestra durante una hora, seguido de una deformación en caliente por laminación, seguido de un enfriamiento (temple) en agua. Luego de aplicada la deformación de las muestras, se realizó nuevamente el tratamiento térmico de austenizado durante una hora a dos temperaturas diferente, 1200°C y 1180°C, finalizando ambos tratamientos con un enfriamiento al agua.

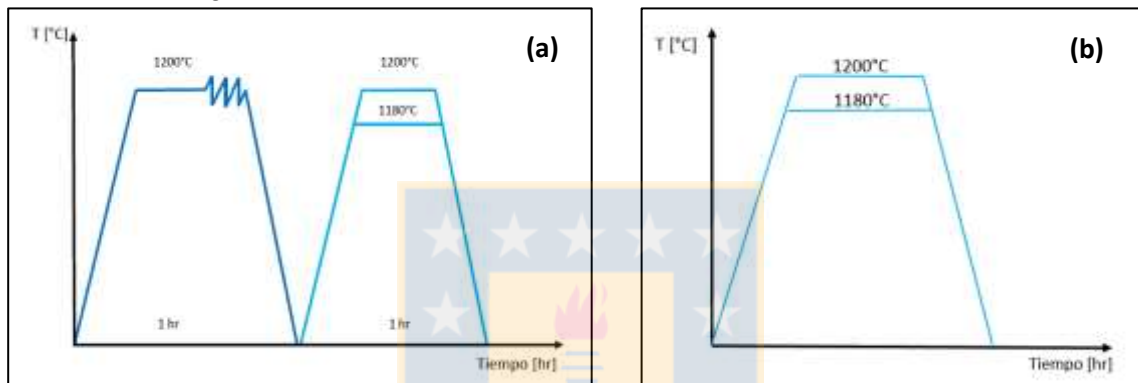


Figura 15.- Diagrama de los tratamientos térmicos para las aleaciones con Vanadio y Titanio.

En la **figura 15.b** se realizaron dos tratamientos térmicos a las muestras que estaban sin deformación, durante una hora para luego realizar el temple en agua. El equipo utilizado para realizar el tratamiento térmico es un horno Mufla Nabertherm como se puede observar en la **figura 16**.

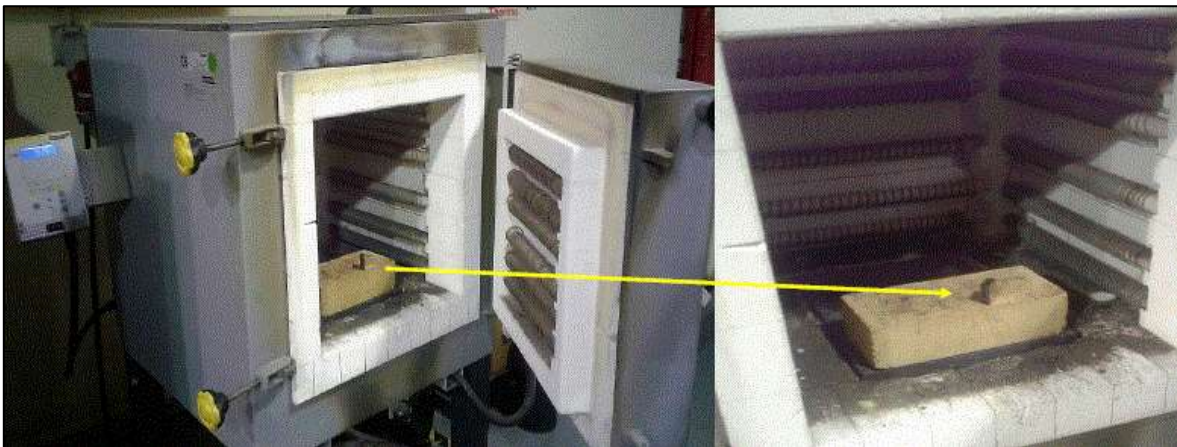


Figura 16.- Horno donde se realizaron los tratamientos térmicos a las muestras.

CARACTERIZACIÓN

MICROESTRUCTURAL

Finalizado el tratamiento térmico se procedió a cortar las muestras en sentido transversal para continuar con la preparación metalográfica. Este proceso consiste en desbastar las muestras en platos giratorios con lijas de granulometría 125, 75, 54 y 18 desde la más gruesa a la más fina (**figura 17.a**). Posteriormente se pulieron las muestras en un plato giratorio utilizando pasta de diamante de 6 micrones, 1 micrón y una suspensión acuosa de OBS (**figura 17.a**). El equipo utilizado para la preparación de las muestras es una pulidora y lijadora PRESI, modelo Mecatech 264.

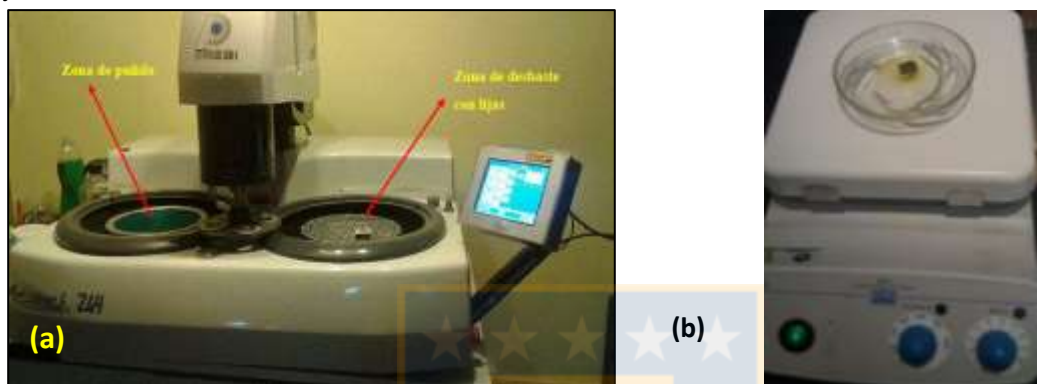


Figura 17.- Descripción de la preparación de muestras para análisis microestructural.

Para poder atacar las muestras se utilizaron dos reactivos y procedimientos diferentes (**tabla 6**). Para las muestras que no tenían deformación, sólo tratamiento térmico, se utilizó un reactivo llamado V2A [66] a 50°C (**figura 17.b**), para las muestras que tenían deformación y tratamiento térmico se realizó un ataque electrolítico con ácido oxálico con ácido clorhídrico [67].

Tabla 6.- Descripción de los ataques químicos y su aplicación.

ALEACIÓN	REACTIVO	COMPOSICIÓN QUÍMICA	APLICACIÓN
Con deformación y tratamiento térmico	Ácido oxálico con ácido clorhídrico	3 grs de ácido oxálico en 100 ml de ácido clorhídrico	Se realizó un ataque electrolítico en donde se utilizó 1 V en un tiempo de 3 a 20 segundos.
Con tratamiento térmico	V2A	100 ml agua 100 ml HCl 10 ml HNO ₃	Se calienta el reactivo sobre una platina hasta una temperatura de 50°C, luego se introduce la muestra por inmersión entre 30 a 60 segundos y luego, con ayuda de un algodón, se empapa la superficie atacada para homogenizar el ataque.

Para la caracterización de las inclusiones en las aleaciones se utilizó el microscopio óptico Leica, modelo DMi8 M (**figura 18.a**) con una magnificación de 100x según la norma ASTM

E-45 [68] en donde se clasifican los tipos de inclusiones (alúmina, silicatos, óxidos y sulfuros), si son serie gruesa o fina y su distribución que va desde 1 a 5. La clasificación del tamaño de grano fue realizada bajo la norma ASTM E-112 [69] que indica un tamaño que va desde el número 1 al 8, siendo el 1 el más grande y el 8 el más pequeño, para esto se utilizó el microscopio óptico con una magnificación de 100x.

Las muestras fueron evaluadas en el microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-6380LV (**figura 18.b**) y para ellos fue necesario cortar las muestras obteniendo una superficie de 1 cm². Se continuó con el desbaste de la superficie en platos giratorios con lijas de granulometría 125, 75, 54 y 18 (desde la más gruesa a la más fina). Se pulieron las muestras en un plato giratorio utilizando pasta de diamante de 6 micrones, 1 micrón y una suspensión acuosa de OPS. Para poder revelar la microestructura en el microscopio electrónico de barrido se tuvieron que sobre atacar las muestras con el reactivo V2A por inmersión en caliente a 50°C durante 3 a 5 minutos.

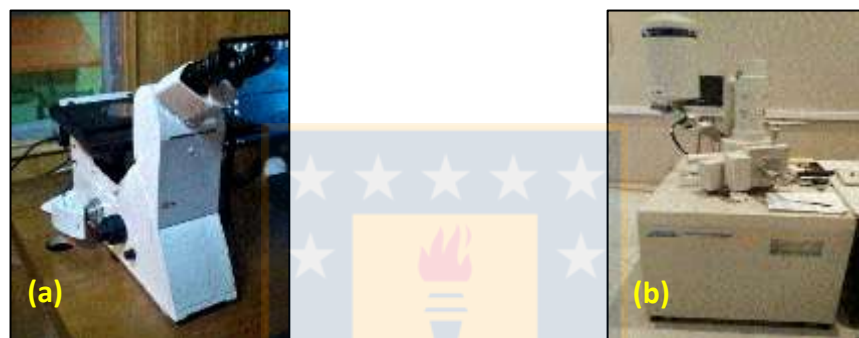


Figura 18.- Descripción del equipo para la caracterización microestructural.

MECÁNICA

El ensayo de tracción consiste en aplicar a la probeta, en dirección axial, un esfuerzo de tracción creciente, generalmente hasta la rotura, con el fin de determinar características mecánicas como el límite elástico, la resistencia máxima a la tracción y el porcentaje de elongación.

Se realizaron cuatro probetas (ver **figura 19.a**) las cuales corresponden a las aleaciones de titanio con deformación a 1180 y 1200°C, no se efectuaron probetas para las muestras de vanadio a causa de la falta de material. Para la caracterización mecánica se utilizó una máquina de tracción Instron. Las probetas fueron fabricadas bajo la norma E-8 [70] y los ensayos se realizaron por duplicado.

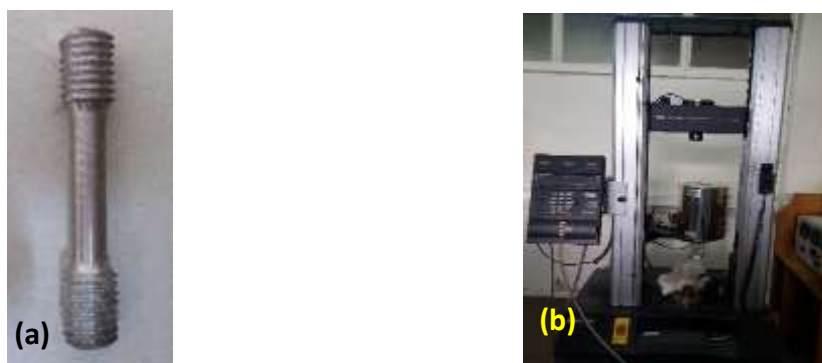


Figura 19.- Probeta de tracción y máquina de ensayo de tracción Instron.

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

La caracterización del material para evaluar la resistencia a la corrosión, se realizó por medio del ensayo de polarización potencio-dinámica cíclica bajo la norma G-61 [71]. La preparación de la muestra, inicia con el corte donde sus dimensiones fueron de 25 mm², luego se continúa con la preparación de la superficie, desbastando la muestra hasta una granulometría de 18 µm.

Se caracterizó por medio de la técnica de potencial a circuito abierto (OCP) para permitir el crecimiento de la capa pasiva en un tiempo estandarizado para las tres aleaciones en un período de 2000 segundos con los diferentes electrolitos y temperaturas utilizadas. Al finalizar la OCP, comenzaba la polarización cíclica (PC) donde se requiere de esta técnica: parámetros como el potencial de corrosión, potencial de ruptura y protección, entre otros, para poder determinar el comportamiento de cada material y realizar las comparaciones entre las aleaciones formuladas (Ti, V y Nb) con respecto a la comercial 254SMO.

El equipo que se utilizó para llevar a cabo los ensayos se compone de una celda Avesta (**figura 20**), un potenciostato VersaStat y un termostato. Dentro de la celda se utilizó un electrodo de referencia calomel saturado (SCE), electrodo auxiliar de acero inoxidable y el electrodo de trabajo que corresponde a cada muestra ensayada.



Figura 20.- Celda Avesta junto con el termostato.

Para la realización de los ensayos OCP y PC se utilizaron tres electrolitos: NaCl al 3.5% (20°C, 50°C y 80°C), NaCl al 10% (30°C, 50°C y 80°C) y NaBr 3M a dos temperaturas 20°C y 50°C. Como indica la **figura 21** se realizaron 180 pruebas (por triplicado) que se componen de 4 muestras modificadas con titanio (Ti SD 1180, Ti SD 1200, Ti CD 1180 y Ti CD 1200), 2 muestras modificadas con vanadio (V CD 1180 y V CD 1200), 2 muestras modificadas con Niobio (Nb CD 1180 y Nb CD 1200) y la 254SMO.

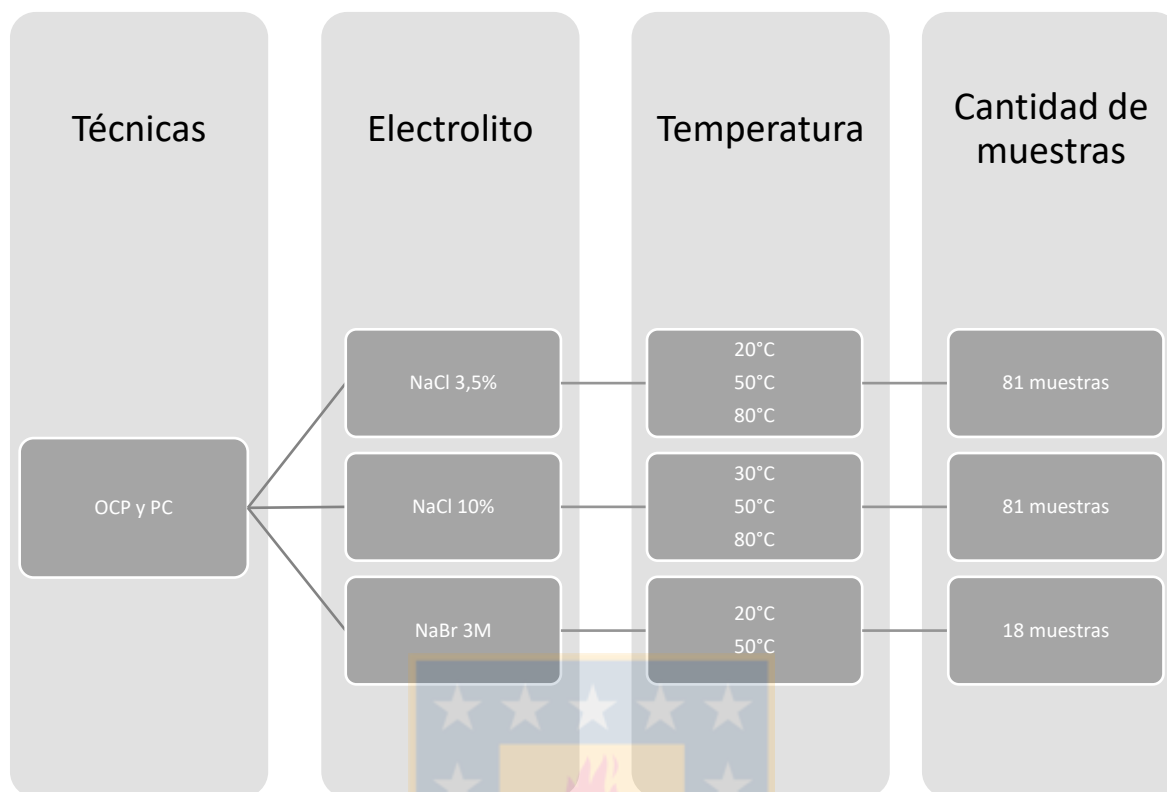


Figura 21.- Esquema de los ensayos realizados para la caracterización frente a la corrosión.

Para el potencial a circuito abierto y la polarización cíclica se utilizaron los parámetros que se resumen en la **tabla 7**.

Tabla 7.- Parámetros para el ensayo de polarización potencio-dinámica.

Potencial Inicial	-350 mV
Potencial Vertex	1200 mV
Potencial Final	-200 mV
OCP	2000 seg
Velocidad de escaneo	0.5 mV/seg
Área de medición	0.78 cm ²
Densidad del material	7.78 g/ml ³

ALEACIÓN MODIFICADA CON TITANIO

A continuación, se presenta la composición química de la aleación luego de ser fundida, se analizó en un espectrómetro de emisión óptica de marca Spectro, modelo SteptromaX perteneciente al Departamento de Ingeniería Civil de Materiales de la Universidad de Concepción. Los resultados obtenidos se encuentran en la **tabla 8**. En base a estos resultados se realizó la construcción del diagrama de fases en el programa ThermoCalc.

Tabla 8.- Composición química de la aleación obtenida y propuesta con Ti con espectrómetro de emisión óptica.

ALEACIÓN	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	Cu	N	Ti
Obtenida con Ti	0.056	21.5	17	5	0.7	0.43	0.03	0.01	0.8	0.2	0.06
Propuesta con Ti	0.06	20	18	6	2	0.8	0.03	0.01	0.5	0.2	0.15

En la **figura 22** se presenta un esquema resumen de la aleación modificada con titanio y las respectivas características; sin y con deformadas, la temperatura del tratamiento térmico y los análisis y ensayos aplicados a la caracterización microestructural, corrosiva y mecánica.

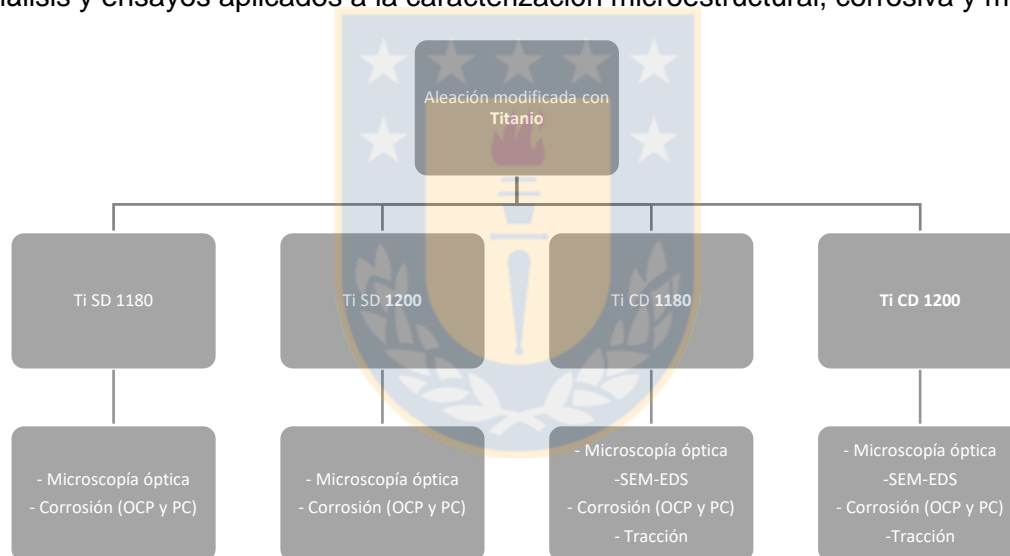


Figura 22.- Esquema de la aleación modificada con Titanio (SD: sin deformación y CD: con deformación).

Todas las muestras fueron caracterizadas por microscopía óptica, solamente las muestras deformadas se evaluaron por microscopía electrónica de barrido con EDS. Para la evaluación de la corrosión todas las muestras se ensayaron en OCP y PC. Finalmente, para la caracterización mecánica solo las muestras con deformación se les realizó el ensayo de tracción.

DIAGRAMA DE FASES ALEACIÓN MODIFICADA CON TITANIO

Por medio del programa ThermoCalc se realizó la construcción del diagrama de fases para el acero inoxidable super austenítico modificado con titanio que presenta las fases termodinámicamente estables a las temperaturas de los tratamientos térmicos aplicados que son a 1180°C y 1200°C.

Como se puede observar en la **figura 23** a las temperaturas de 1180°C y 1200°C utilizadas en los tratamientos térmicos de austenización, se deben a una microestructura compuesta por una matriz austenítica estable y precipitados Ti-MX. Según lo calculado por ThermoCalc el precipitado Ti-MX se debe encontrar en los siguientes rangos con respecto al porcentaje en peso: Ti 46%, N 49%, Cr 3% y C 0.6%. No se espera la formación de fases intermetálicas indeseables como sigma o carburos $M_{23}C_6$ en este rango de temperaturas.

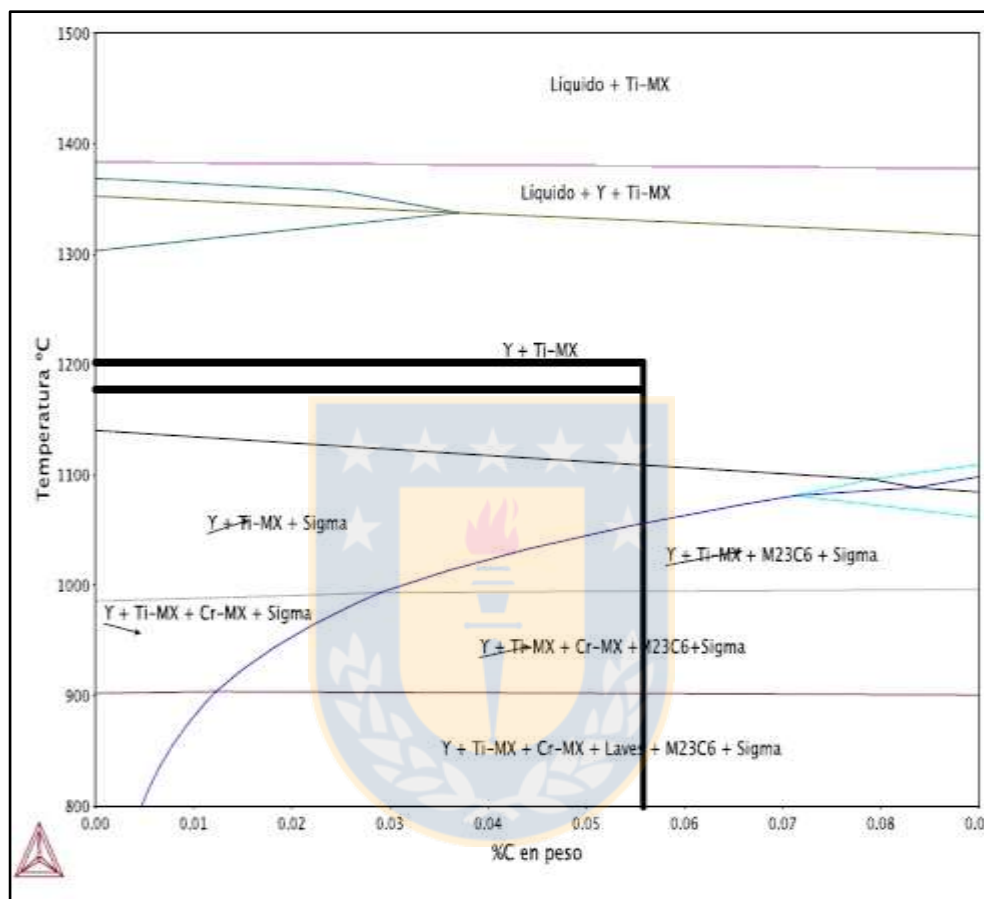


Figura 23.- Diagrama de fases del ASSS modificado con Titanio variando el porcentaje de Carbono con respecto a la temperatura.

A continuación, se procede a describir la microestructura obtenida de microscopía óptica y electrónica de barrido correspondientes al acero inoxidable super austenítico modificado con titanio con y sin deformación a las dos temperaturas de tratamiento térmico.

SIN DEFORMACIÓN

El acero inoxidable superaustenítico modificado con titanio fue tratado térmicamente a 1180°C y 1200°C durante una hora. Según la norma ASTM E-45 [68] en la **figura 24** se pueden observar inclusiones de óxido que se clasifican como tipo D2 serie gruesa y en la **figura 26** se pueden observar inclusiones de óxido que se clasifican como tipo D1 serie gruesa.

Con ataque químico V2A las muestras presentan granos de austenita de morfología dendrítica tamaño 2 (**figura 25**) y tamaño 1 (**figura 26**) según la clasificación en la norma ASTM E-112 [69].

En el microscopio óptico con un aumento de 500x dentro de un grano se logró identificar un precipitado de titanio según en su morfología regular y coloración anaranjada como se puede ver en la **figura 27. 2**, este precipitado tiene un tamaño de 20 μm .

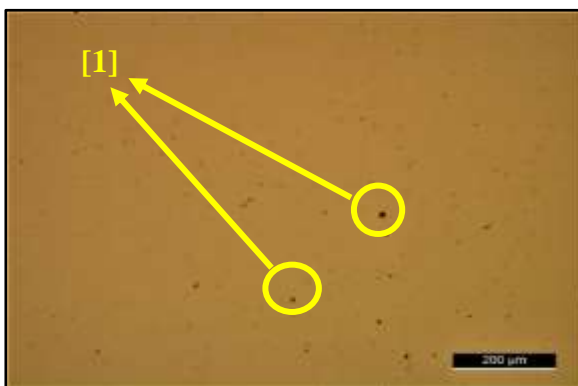


Figura 24.- Fotomicrografía de probeta sin deformación y con tratamiento térmico a 1180°C por 1 hora. Sin ataque químico. Aumento x100.
[1] Inclusiones de óxido tipo D, serie gruesa 2.



Figura 25.- Fotomicrografía de probeta sin deformación con tratamiento térmico a 1180°C por 1 hora. Ataque químico V2A. Aumento x100.
[1] Grano de austenita.

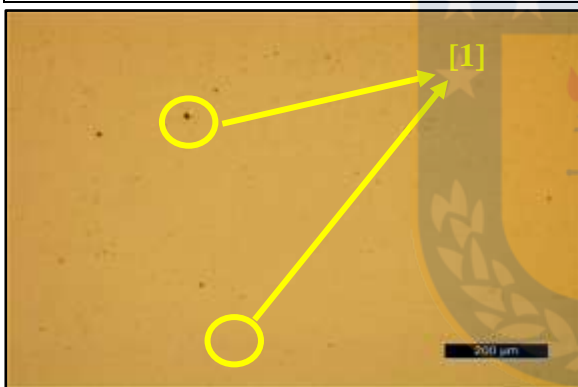


Figura 26.- Fotomicrografía de probeta sin deformación y con tratamiento térmico a 1200°C por 1 hora. Sin ataque químico. Aumento x100.
[1] Inclusiones de óxido tipo D, serie gruesa 1.

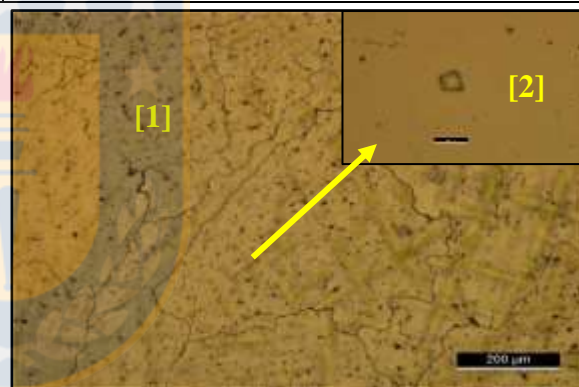


Figura 27.- Fotomicrografía de probeta sin deformación y con tratamiento térmico a 1200°C por 1 hora. Ataque químico V2A. Aumento x100.
[1] Grano de austenita.
[2] Carburo de Titanio.

En la **tabla 9** entrega valores promedios del tamaño de grano de la aleación Ti SD 1180°C de 158 μm con un error de ± 38 y la aleación Ti SD 1200°C de 244 μm con un error de ± 58 , el error se obtuvo con la siguiente fórmula $\text{error} = d \pm k1 \times S$ donde $k1 = 1.96 / \sqrt{n}$ y n es el número de granos medidos.

Tabla 9.- Ti sin deformación 1180, tamaño promedio medio de los granos en micrómetros (μm).

Aleación	Tamaño grano promedio	Tamaño de grano ASTM
Ti SD 1180°C	158 \pm 38	2
Ti SD 1200°C	244 \pm 58	1

CON DEFORMACIÓN

Las probetas de acero inoxidable superaustenítico modificado con titanio fueron deformadas en caliente y tratadas térmicamente a 1180°C y 1200°C durante una hora. Según la norma ASTM E-45 [68] en la **figura 28** se pueden observar inclusiones de óxido que se clasifican como tipo D1 serie fina y en la **figura 30** se pueden observar inclusiones de óxido que se clasifican como tipo D1 serie fina.

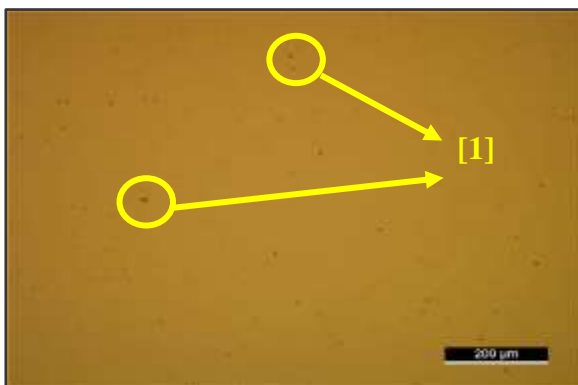


Figura 28.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1180°C por una hora. Ataque químico ácido oxálico con ácido clorhídrico. Aumento x100.

[1] Inclusiones de óxido tipo D, serie fina 1.

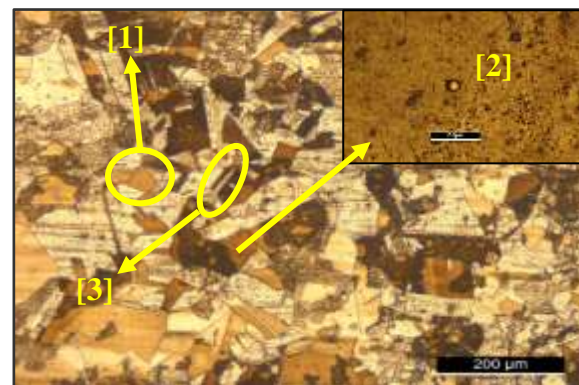


Figura 29.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1180°C por una hora. Ataque químico ácido oxálico con ácido clorhídrico. Aumento x100.

[1] Grano de austenita.
[2] Carburo de Titanio.
[3] Macla por deformación.

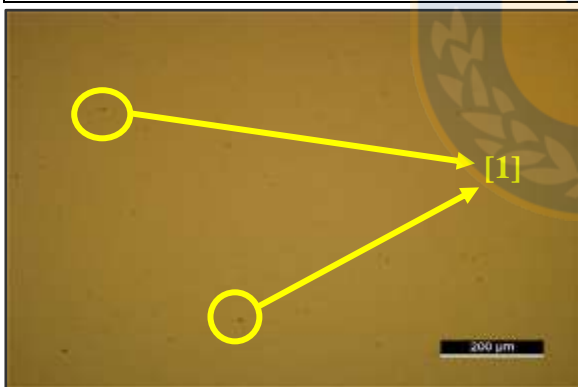


Figura 30.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por una hora. Sin ataque químico. Aumento x100.

[1] Inclusiones de óxido tipo D, serie fina 1.



Figura 31.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por una hora. Ataque químico ácido oxálico con ácido clorhídrico. Aumento x100.

[1] Grano de austenita.
[2] Macla por deformación.

Con ataque químico de ácido oxálico con ácido clorhídrico las muestras presentan granos de austenita (**figura 29.1 y 31.1**). El tamaño de grano para la aleación Ti CD 1180°C es 3 y la Ti CD 1200°C es 2 según la clasificación basada en la norma ASTM E-112 [69]. Ambas con maclas de recristalización (**figura 29.3 y 31.2**) y límite de grano bien definidos libres de precipitados según la capacidad de observación mediante microscopia óptica. También se

logró identificar un precipitado de titanio intergranular basado en su morfología regular y su coloración anaranjada como se puede ver en la **figura 29.2** este precipitado tiene una longitud de 10 μm aproximadamente.

La **tabla 10** entrega los valores promedio del tamaño de grano para la aleación Ti CD 1180°C de 105 μm con un error de ± 22 y para Ti CD 1200°C de 134 μm con un error de ± 33 , el error se obtuvo con la siguiente fórmula $\text{error} = d \pm k1 \times S$ donde $k1 = 1.96 / \sqrt{n}$ y n es el número de granos medidos.

Tabla 10.- Ti con deformación 1180, tamaño promedio medio de los granos en micrómetros (μm).

Aleación	Tamaño grano promedio	Tamaño de grano ASTM
Ti CD 1180°C	105 \pm 22	3
Ti CD 1200°C	134 \pm 33	2

Se realizó análisis mediante MEB-EDS, los resultados de las imágenes con sus respectivos espectros EDS se encuentran en el anexo 1. A continuación se presenta un espectro representativo de las fases encontradas. Se pudo ver en la **figura 32** que presenta el Spectrum 1 la presencia de una partícula que según la **tabla 12** corresponde a precipitado rico en titanio de la forma Ti-MX. Según el porcentaje atómico la estequiometría del precipitado es C,N(Ti,V) los otros elementos presentes corresponden a la matriz. El tamaño promedio se encuentra entre los 2 μm y los 3,5 μm . En la **figura 33** el Spectrum 3 muestra distribución de los elementos en la matriz de la aleación conformándose principalmente con los elementos como el cromo, hierro y níquel (**tabla 11**). Las **figuras 32 y 33** corroboran los resultados propuestos por el diagrama de fases por ThermoCalc para la aleación de acero inoxidable superaustenítico modificada con Ti.

Tabla 11.- Composiciones química de las áreas analizadas del Ti CD 1180.

ZONA		Cr	Ni	Mo	Mn	Ti	Fe	Si	Al	V
Spectrum 1 Titanio	% peso	9,81	3,12	0,97	1,5	49,36	12,15		0,49	0,56
	% atómico	5,99	1,69	0,32	0,87	32,71	6,91		0,58	0,35
Spectrum 3 matriz	% peso	21,96	16,9	4,96	0,91		53,46	0,39		
	% atómico	22,62	15,42	2,77	0,89		51,27	0,74		

Se realizó análisis mediante MEB-EDS, los resultados se exhiben en **figura 34** que presenta el Spectrum 1-matriz (**tabla 12**) la distribución de los elementos en solución que conforman la matriz, se compone principalmente de los elementos como el cromo, hierro y níquel. En la **figura 35** el spectrum 1 nos muestra la precipitación de una partícula que según la **tabla 12** Spectrum 1-Molibdeno se presume basado en su composición química con respecto al porcentaje atómico que sería un precipitado rico en Molibdeno con un tamaño entre los 2,6 μm y 3 μm . En la **figura 36** el spectrum 1 nos indica una partícula que según la composición química con respecto al porcentaje atómico (**tabla 12**) se puede presumir que se trata de un precipitado rico en Titanio de la forma Ti-MX. Según el porcentaje atómico la estequiometría del precipitado es C,N(Ti,V) los otros elementos presentes corresponden a la matriz. Posee un tamaño entre los 3,3 μm y 5 μm .

Tabla 12.- Composiciones química de las áreas analizadas del Ti CD 1200.

ZONA		Cr	Ni	Mo	Mn	Ti	Fe	Si	V
Spectrum 1 matriz	% peso	22,33	17,88	5,37			54,02	0,4	
	% atómico	24,25	17,19	3,16			54,6	0,8	
Spectrum 1 Molibdeno	% peso	11,84	2,39	47,65	27,25	2,43	8,54		
	% atómico	15,56	2,78	33,86	33,89	3,46	10,45		
Spectrum 1 Titanio	% peso	8,85	0,82			65,38	2,62		1,09
	% atómico	5,38	0,44			43,09	1,48		0,68

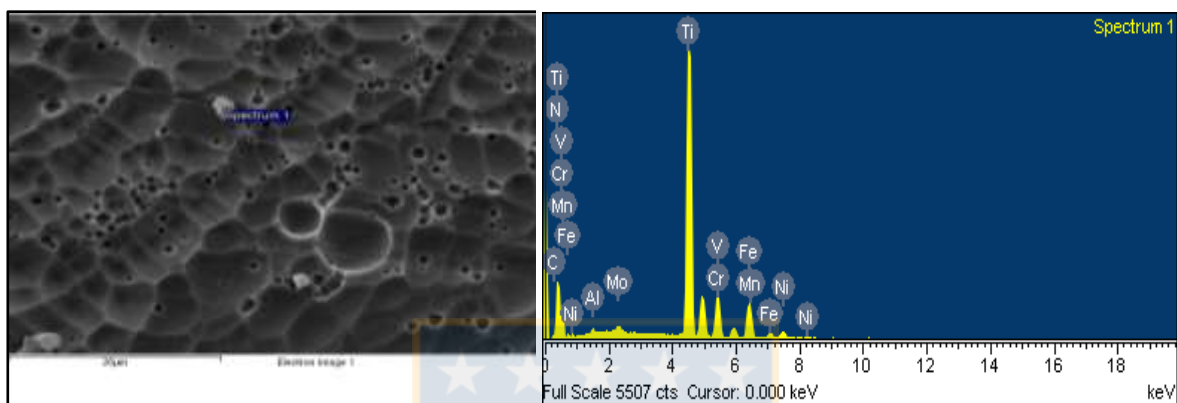


Figura 32.- Probeta Ti CD 1180°C por una hora. Spectrum 1-Ti

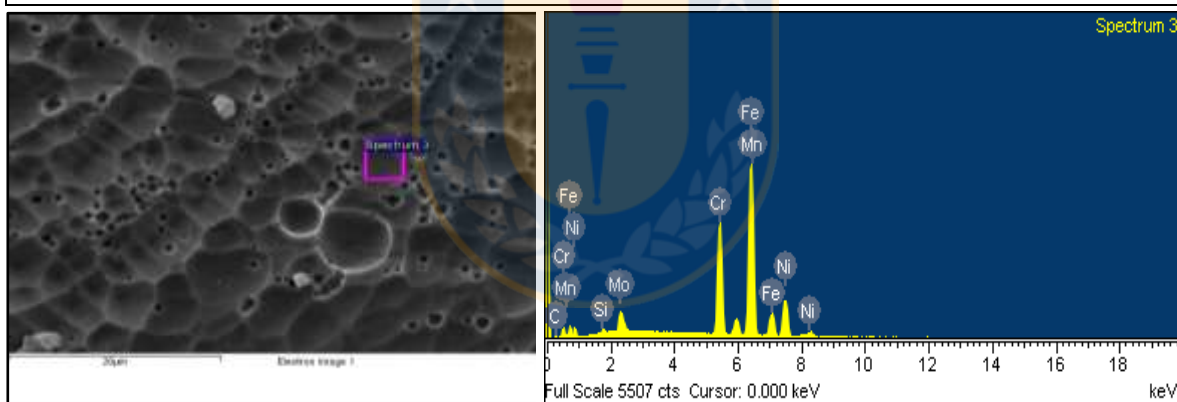


Figura 33.- Probeta Ti CD 1180°C por una hora. Spectrum 3-matriz

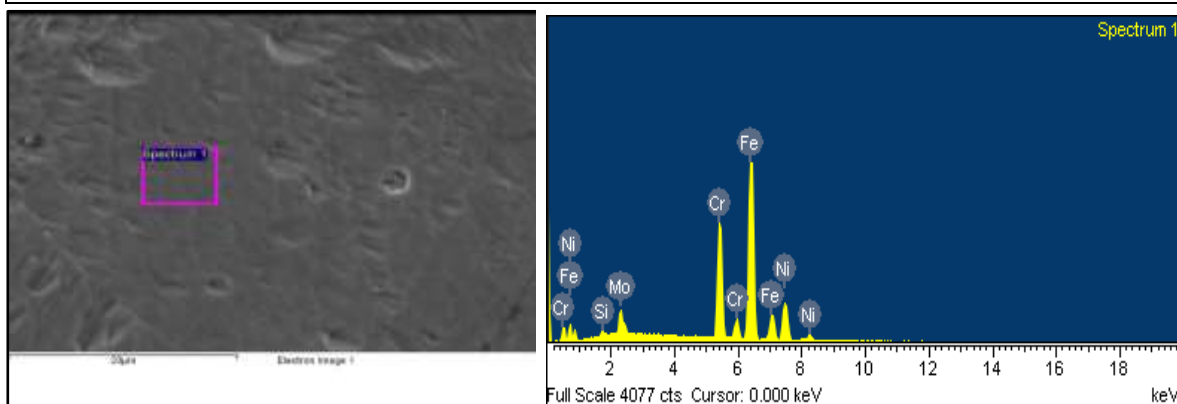


Figura 34.- Probeta Ti CD a 1200°C por una hora. Spectrum 1 matriz.

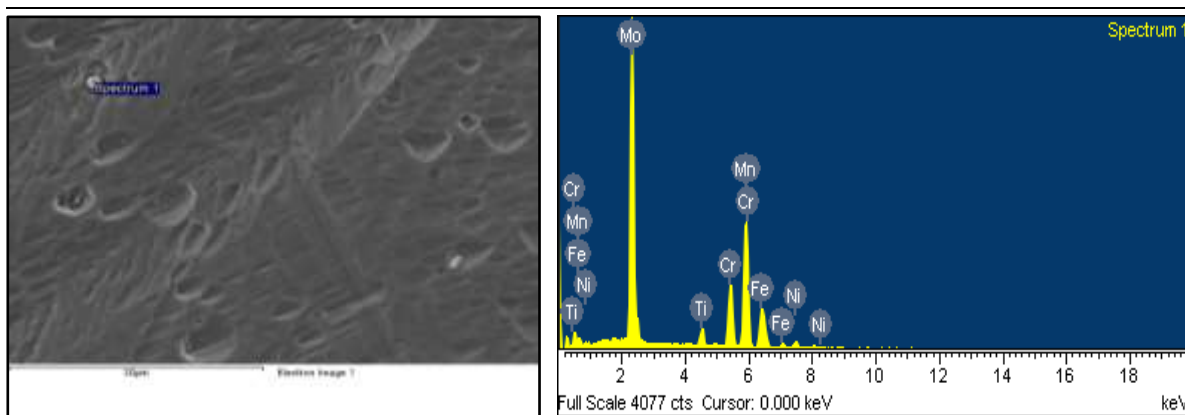


Figura 35.- Probeta Ti CD a 1200°C por una hora. Spectrum 1-Mo.

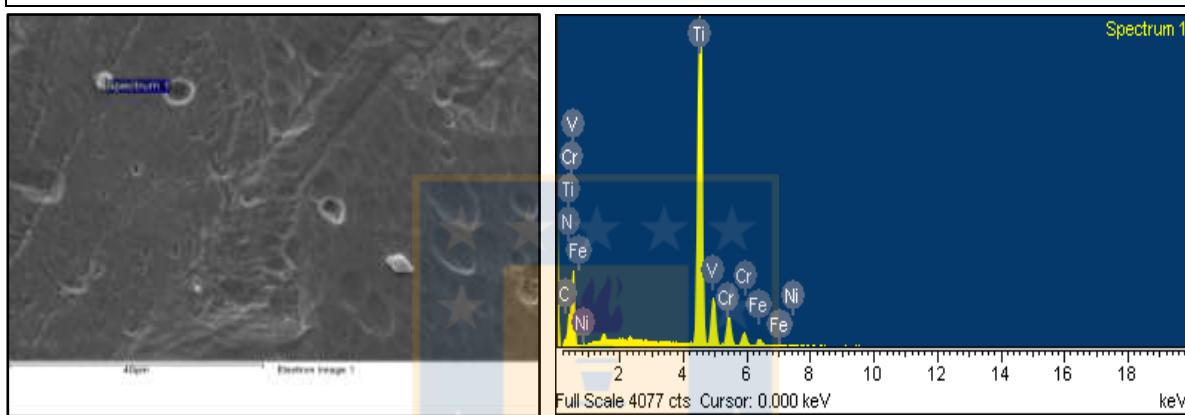


Figura 36.- Probeta Ti CD a 1200°C por una hora. Spectrum 1-Ti.

Según el diagrama de fases calculado por ThermoCalc para la aleación modificada con Titanio entre las temperaturas de 1180°C y 1200°C con respecto al 0.055% de carbono termodinámicamente se esperaban las microestructuras de austenita y precipitados de la forma Ti-MX. Con el microscopio óptico se pudo identificar los granos austeníticos (**figuras 29 y 30**) y precipitados de morfología regular y coloración anaranjada ubicado intergranularmente (**figuras 27 y 29**). Con MEB-EDS se encontraron precipitados rico en Titanio con morfología similar (**figura 32 y 36**) que se presume puede corresponder al Ti-MX. Podemos observar en la **tabla 11 y 12** que al comparar la matriz con el precipitado los elementos que están en mayor cantidad corresponden al Titanio. Al comparar el porcentaje en peso obtenido por ThermoCalc y los resultados obtenidos en la **tabla 11 y 12** para los espectros con titanio la variación entre ellos es mínima. Con respecto a la estequiometría del precipitado en base a los elementos obtenido este precipitado rico en titanio corresponde a el C,N(Ti,V).

También se observó mediante microscopía electrónica de barrido un precipitado rico en Molibdeno ubicado en las cercanías del límite de grano con un tamaño de 2,6 µm y 3 µm. Se ha informado que los aceros inoxidables que contienen alto contenido de Molibdeno pueden estabilizar los carburos M_6C [72]. Además, la segregación de Mo durante la solidificación en las zonas interdendríticas podría aumentar la fuerza motriz de los carburos

M₆C metaestables. Si bien este carburo no se encuentra en el diagrama de fases entregado por ThermoCalc, Weiss y Stickler propusieron una estructura de formación en composiciones ricas con Molibdeno, M₂₃C₆ → (FeCr)₂₁Mo₃C₆ → M₆C [51].

Al comparar los tratamientos térmicos entre las aleaciones sin deformación podemos observar que para la temperatura de 1180 el tamaño de grano es 2, mientras que para la muestra a 1200 el tamaño de grano es 1. Para las probetas con deformación a 1180 se presentó un tamaño de grano 3 y para la de 1200 un tamaño de grano 2. Lo que nos indica que al aumentar la temperatura del tratamiento térmico en igual rango de tiempo favorece el crecimiento en el tamaño de grano.

En general, esta aleación presentó inclusiones de tipo D1 serie gruesa en comparación con las aleaciones modificadas con vanadio y niobio, la de Titanio presenta una buena calidad de fundición debido a la baja cantidad de inclusiones.

RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

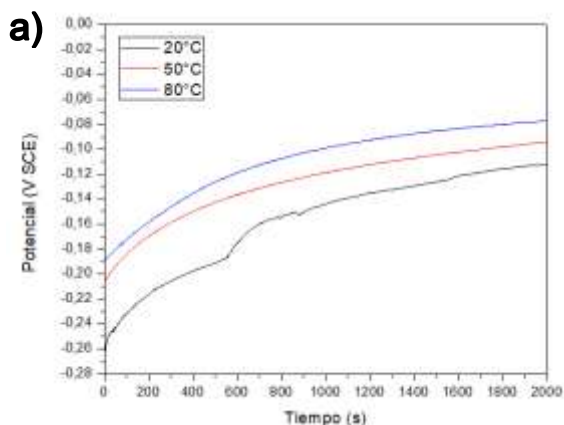
La evolución del potencial a circuito abierto de la aleación superaustenítica modificada con titanio en la solución al 3.5% y 10% de NaCl, muestra un incremento de los valores de potenciales con el tiempo. Este aumento, observado durante el tiempo de inmersión en la solución, pretende acrecentar el crecimiento de la capa pasiva de Cr₂O₃ la que se formó antes de la inmersión por causa del contacto entre la superficie del metal con el aire. Las aleaciones superausteníticas poseen un 20% de Cromo, principal elemento formador de la capa pasiva, en donde el crecimiento resulta de la interacción del material con el electrolito [73], la cual crece hasta que su espesor de capa se vuelve estable en la solución de NaCl que se demuestra en una estabilización de la curva de potencial a circuito abierto.

Se ensayaron cuatro muestras:

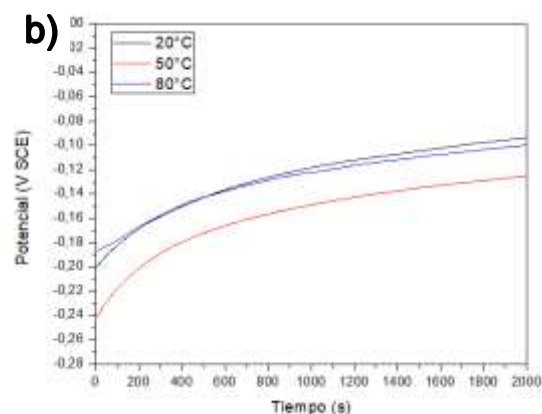
1. Aleación modificada con Ti sin deformación tratada a 1180°C: Ti SD 1180
2. Aleación modificada con Ti sin deformación tratada a 1200°C: Ti SD 1200
3. Aleación modificada con Ti con deformación tratada a 1180°C: Ti CD 1180
4. Aleación modificada con Ti con deformación tratada a 1200°C: Ti CD 1200

En la **figura 37 y 38** se presentan los valores del potencial a circuito abierto para la aleación superaustenítica con adición de titanio sin y con deformación. Se utilizó una solución de NaCl al 3.5% en las diferentes temperaturas a las cuales se hicieron los ensayos. Para la **figura 37.a** la estabilización del potencial comienza alrededor de los 1300 segundos en las tres temperaturas y en la **figura 37.b** a los 1000 segundos. En la **figura 38.a y b** vemos que la estabilización de las tres temperaturas ocurre a los 1000 segundos.

La tendencia en los registros del potencial a circuito abierto en la solución durante 2000 segundos del ensayo, se desplazan con el tiempo hacia valores más nobles (**figura 37 y 38**), lo que indica que las aleaciones superausteníticas son capaces de formar una película pasiva que contribuye a sus propiedades protectoras frente a la corrosión.

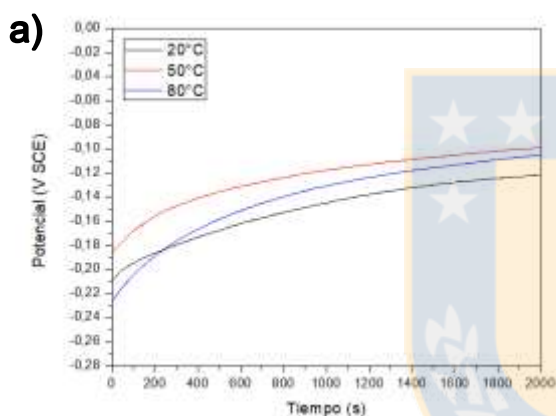


Ti SD 1180 en NaCl 3,5%

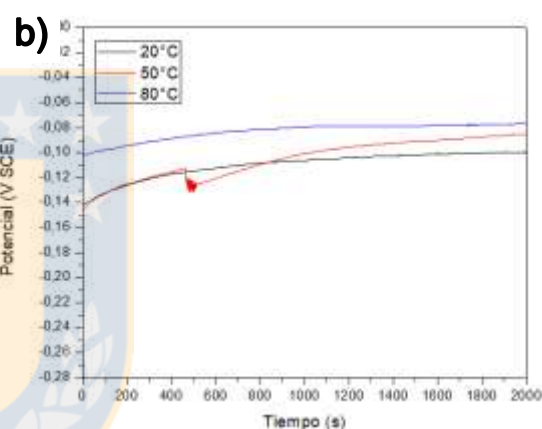


Ti SD 1200 en NaCl 3,5%

Figura 37.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Titanio en distintas temperaturas.



Ti CD 1180 en NaCl 3,5%

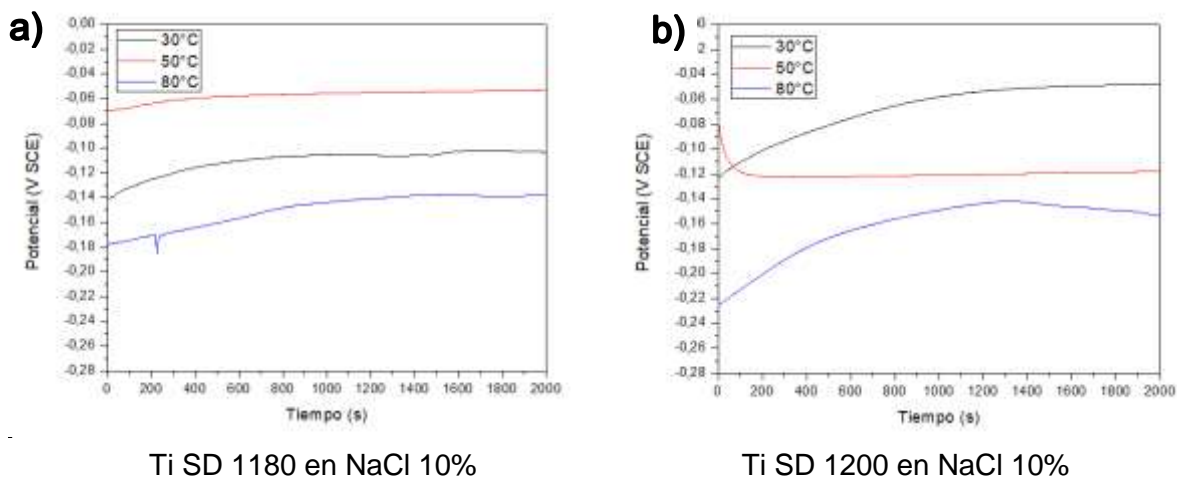


Ti CD 1200 en NaCl 3,5%

Figura 38.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Titanio en distintas temperaturas.

En la **figura 39 y 40** se presentan los valores del potencial a circuito abierto para la aleación superaustenítica con adición de Titanio sin y con deformación. Se utilizó una solución de NaCl al 10% en las diferentes temperaturas a las cuales se hicieron los ensayos. La **figura 39.a** se estabiliza a los 800 segundos mientras que para la **figura 39.b** a los 1500 segundos y finalmente en la **figura 40.a y b** se estabilizan los potenciales a los 1100 segundos.

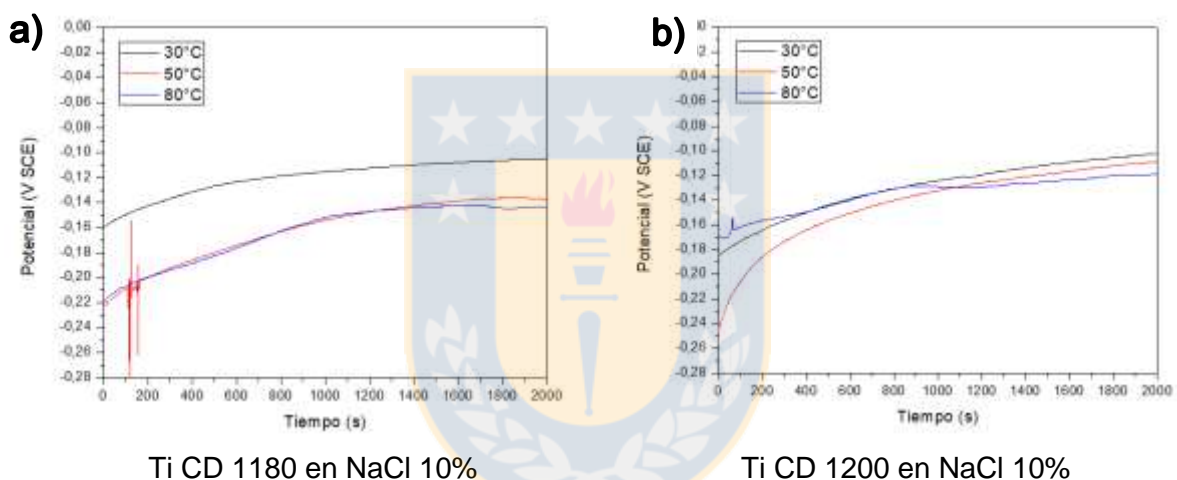
La tendencia en los registros del OCP en la solución durante 2000 segundos del ensayo, se desplazan con el tiempo hacia valores más nobles (**figura 39 y 40**), lo que indica que las aleaciones superausteníticas son capaces de formar una película pasiva que contribuye a sus propiedades protectoras frente a la corrosión.



Ti SD 1180 en NaCl 10%

Ti SD 1200 en NaCl 10%

Figura 39- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Titanio en distintas temperaturas.



Ti CD 1180 en NaCl 10%

Ti CD 1200 en NaCl 10%

Figura 40.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Titanio en distintas temperaturas.

En el potencial a circuito abierto la fluctuación de la curva manifestada en el desplazamiento del potencial hacia valores más negativos indica la inestabilidad de la película de óxido nativa como resultado de su destrucción y disolución del metal en la solución de cloruro agresivo [74]. Este fenómeno es apreciable en las curvas de OCP para la **figura 38.b** 50°C, **figura 39.a** 80°C y **figura 40.a** 50°C.

Para los aceros inoxidables austeníticos algunos autores proponen un modelo para la formación de películas pasivas sobre su superficie en medio ácido. Este modelo afirma que la película pasiva se compone de tres capas: la primera enriquecida en níquel sobre la interfase metal/capa [73][74][75], encima de ésta se forma una capa de óxido de Cromo (Cr_2O_3) y finalmente una capa de hidróxido como película externa.

A continuación, en la **tabla 13**, se presentan los valores de potencial a circuito abierto (OCP) para las dos aleaciones en sus diferentes tratamientos térmicos, en cada una de las soluciones y temperaturas diferentes.

Tabla 13. Valores de OCP (mV SCE) en las soluciones de NaCl al 3.5% y 10% para las tres temperaturas de trabajo.

	NaCl al 3.5%			NaCl al 10%		
	20°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
Ti SD 1180	-112 mV	-94 mV	-77 mV	-103 mV	-53 mV	-138 mV
Ti SD 1200	-93 mV	-125 mV	-99 mV	-47 mV	-118 mV	-153 mV
Ti CD 1180	-121 mV	-99 mV	-104 mV	-104 mV	-137 mV	-143 mV
Ti CD 1200	-99 mV	-84 mV	-76 mV	-102 mV	-108 mV	-119 mV

Para observar más claramente el efecto que tienen sobre los valores de OCP, tanto la temperatura como la presencia de los iones agresivos de cloruro, en la **figura 41 y 42** se presenta la evolución de este parámetro.

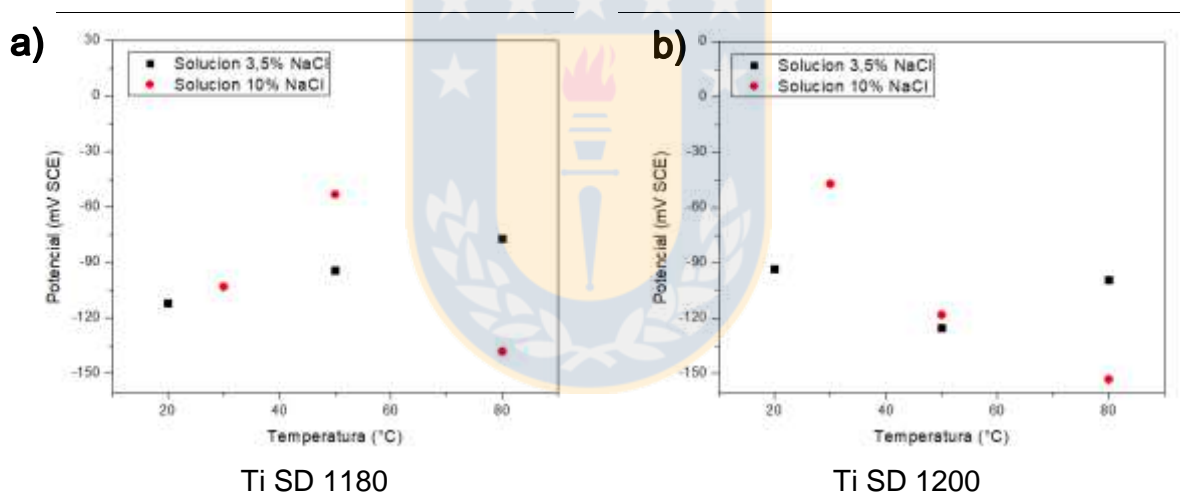


Figura 41- Evolución de los valores OCP (mV SCE) para diferentes temperaturas de trabajo.

Al realizar la comparación de una misma aleación es importante destacar la influencia de la temperatura sobre los valores de OCP en las dos soluciones de trabajo. En general, para las cuatro aleaciones que se encuentran en la solución de NaCl al 3.5% se desplazan hacia potenciales más nobles [74]. Este efecto se atribuye a la temperatura que favorece la cinética de las reacciones de corrosión y el crecimiento de la capa pasiva sobre la superficie de las aleaciones [76] [77], beneficiando al ennoblecimiento del metal (se desplaza a potenciales más positivos).

Al aumentar la concentración de cloruro de sodio desde 3.5% a 10% se observa que las cuatro aleaciones no presentan una correlación entre los potenciales con respecto al aumento de temperatura. Algunos investigadores [76][78][79], han demostrado que estos

valores se desestabilizan a causa de que los iones de Cl se insertan en la película pasiva, evitando que éste se pasive normalmente lo que demostraría la diferencia de tiempo en estabilizarse la capa pasiva para un potencial.

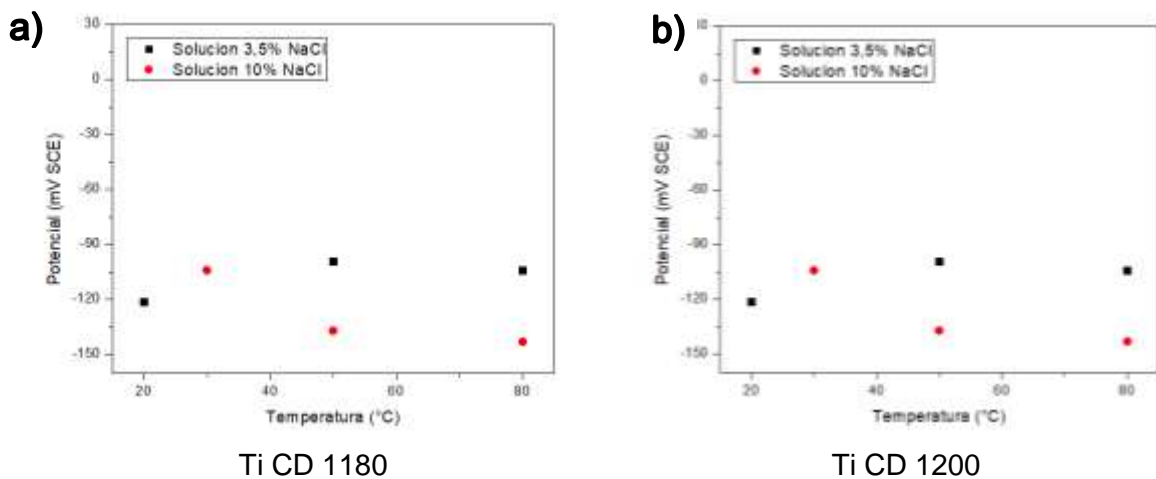


Figura 42- Evolución de los valores OCP (mV SCE) para diferentes temperaturas de trabajo.

POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA CÍCLICA

Para poder llevar un orden y el lector no tenga dificultad de relacionar los fenómenos que se describirán en las curvas de polarización cíclica se escogerá una muestra representativa. Esta muestra será descrita en forma detallada y si sucede el mismo proceso para las probetas posteriores se hará referencia a esta descripción. Se ensayaron cuatro muestras en el mismo orden que se presentan a continuación:

1. Aleación modificada con Ti con deformación tratada a 1200°C: Ti CD 1200
2. Aleación modificada con Ti con deformación tratada a 1180°C: Ti CD 1180
3. Aleación modificada con Ti sin deformación tratada a 1200°C: Ti SD 1200
4. Aleación modificada con Ti sin deformación tratada a 1180°C: Ti SD 1180

En la **figura 43**, se muestran las curvas de polarización potenciodinámica cíclica registradas para el acero inoxidable superaustenítico modificado con Titanio con deformación tratada térmicamente a 1200 en una solución de 3.5% de NaCl a tres temperaturas diferentes (20°, 50° y 80°C) y en una solución al 10% de NaCl a tres temperaturas diferentes (30°, 50° y 80°C).

Al analizar la **figura 43** podemos observar que, a bajas temperaturas, entre 20°C a 50°C se pueden distinguir el mismo comportamiento de las curvas en ambas soluciones que describen cuatro zonas: la catódica, de transición (catódica-anódica), pasiva y la de transpasivación o picado. Pero al aumentar la temperatura a 80°C los gráficos revelaron que presentaban un amplio ciclo de histéresis que se le atribuye al *crevice*. Todos los gráficos comienzan con el barrido de potenciales (-350 mV_{SCE}), la densidad de corriente disminuye la rama catódica hasta llegar al potencial de corrosión. A partir de este valor de potencial, la densidad de corriente vuelve a incrementar hasta alcanzar un valor constante, conocido

como densidad de corriente de pasivación y origina la zona de pasividad. Esta zona de pasividad abarca un amplio rango de potenciales que van desde el potencial de corrosión, en sus diferentes temperaturas, hasta los 1000 mV_{SCE}. A potenciales superiores se puede apreciar un incremento brusco en la densidad de corriente, lo que indica la disolución de la película pasiva llegando a la zona de transpasividad de la curva [74]. Este hecho se confirma a causa de que al ocurrir la inversión de los potenciales (el retorno de la curva) prácticamente vuelve por la misma rama (**figura 43.a** para 20° y 50° y **figura 43.b** para 30°C). Gutiérrez y sus colaboradores [80], afirman que la ausencia del ciclo de histéresis está relacionado con el fenómeno de la corrosión generalizada. Es por esto que no será posible obtener los parámetros característicos que miden la susceptibilidad del acero al ataque por picadura.

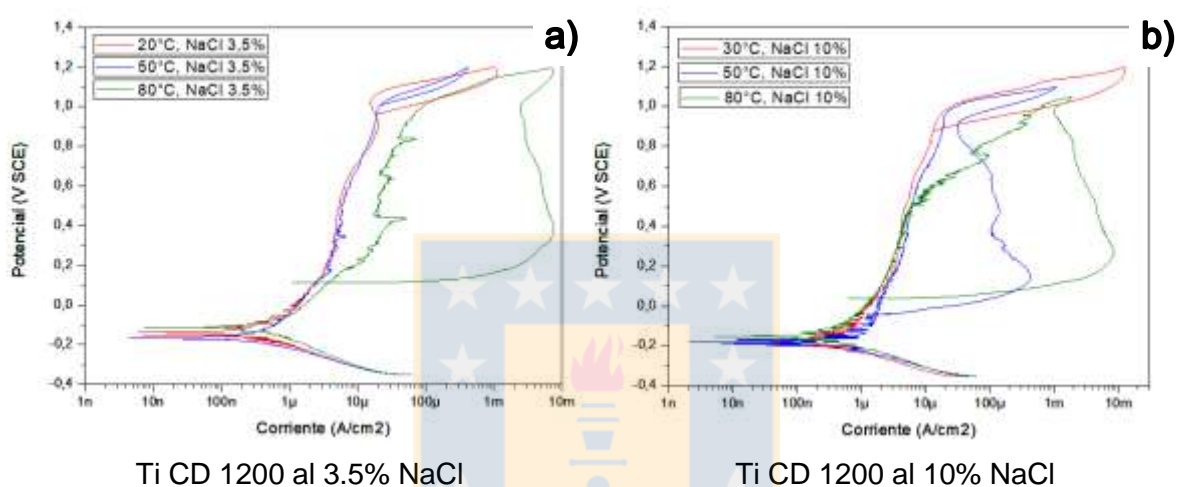


Figura 43.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Titanio con deformación y tratamiento térmico a 1200 para diferentes temperaturas.

La polarización potenciodinámica se da inicio con la zona catódica para ambas **figuras 43.a y b** que se obtiene hasta llegar al potencial de corrosión, en esta región se produce la reacción de evolución del hidrógeno la cual tiene lugar sobre la superficie de las aleaciones:



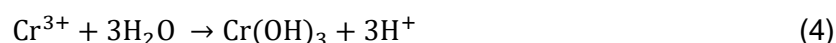
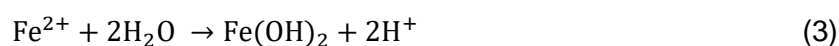
En la **figura 43** a las temperaturas de 20°, 30° y 50°C se muestran que la forma de la curva corrobora la pasivación, pero en diferentes rangos de potenciales. Para las temperaturas de 80°C la zona de pasivación es bastante pequeña. Por otro lado, para bajas temperaturas se presenta con un amplio rango de potenciales en la zona de pasividad. Este hecho ocurre gracias a la formación de una película protectora sobre la superficie de las aleaciones compuesta de tres capas: una interfase rica en níquel entre el metal/capa [73][74][75], sobre ésta se forma una película de óxido de Cromo (descrito igual en la sección anterior Cr₂O₃), mientras que la subcapa externa estaría compuesta por óxidos de Hierro e hidróxido de Cromo y se ve afectada por las condiciones externas, en lo que respecta a su espesor como a su estequiometría.

Podemos observar que, en la zona de pasividad a los 80°C, se presenta un leve aumento de la densidad de corriente al aumentar los potenciales, este fenómeno se conoce como

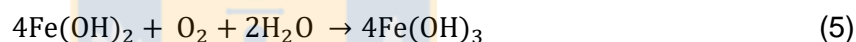
corrosión por hendidura y se produce en los aceros inoxidable por medio del mecanismo de disolución pasiva [81]. Normalmente los investigadores consideran que la corrosión por hendidura ocurre si el potencial de corrosión del metal ensayado en un entorno dado se encuentra cercano o excede el potencial de protección [82][83]. En la etapa inicial, de la hendidura, la grieta se encuentra en estado pasivo y el proceso catódico que se genera es la reducción del oxígeno:



Mientras que en el proceso anódico ocurre la disolución del Hierro y el Cromo. A medida que avanza la corrosión, el oxígeno dentro de la grieta se consume y no puede complementarse debido al efecto hermético. Cuando las concentraciones de los iones Fe^{2+} y Cr^{3+} alcanzan ciertos valores dentro de la grieta, la hidrólisis dará lugar a:



El valor del pH dentro de la grieta disminuye a medida que se produce la hidrólisis. La acidificación ocurre preferentemente en el fondo de la grieta debido al efecto hermético, por lo tanto, la superficie en el fondo de la grieta cambia de estado pasivo al de disolución activa. La corrosión en la grieta alcanza una etapa de desarrollo estable en donde el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se oxida en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y luego se descompone en óxido de Hierro que se acumula en la abertura de la grieta:



Suleiman et al. han demostrado que el óxido de hierro tiene selectividad a favor del ion Cl^- produciendo un enriquecimiento y acidificación que acelera la velocidad de corrosión en la grieta [84].

Las micrografías de las **figuras 44.a** tomadas desde el centro de la muestra, señalan la existencia de pequeñas imperfecciones, así como marcas sobre la superficie, como consecuencia del lijado que fue realizado antes del barrido potenciodinámico. Para las micrografías pertenecientes al borde de la muestra **figuras 44.b** se observa que con el incremento de la temperatura se profundizaba el daño por hendidura en donde se ubicaba el o-ring siendo el más severo a los 80°C para ambas soluciones.

La **figura 44** en la solución al 3.5% de NaCl permite observar la evolución de la corrosión por hendidura con respecto a la temperatura. Para los 20°C en la posición del o-ring solo deja manchada la muestra, en los 50°C se observar grietas para la misma ubicación y finalmente a los 80°C la grieta se vuelve más severa con una gran profundidad y mancha por completo la muestra.

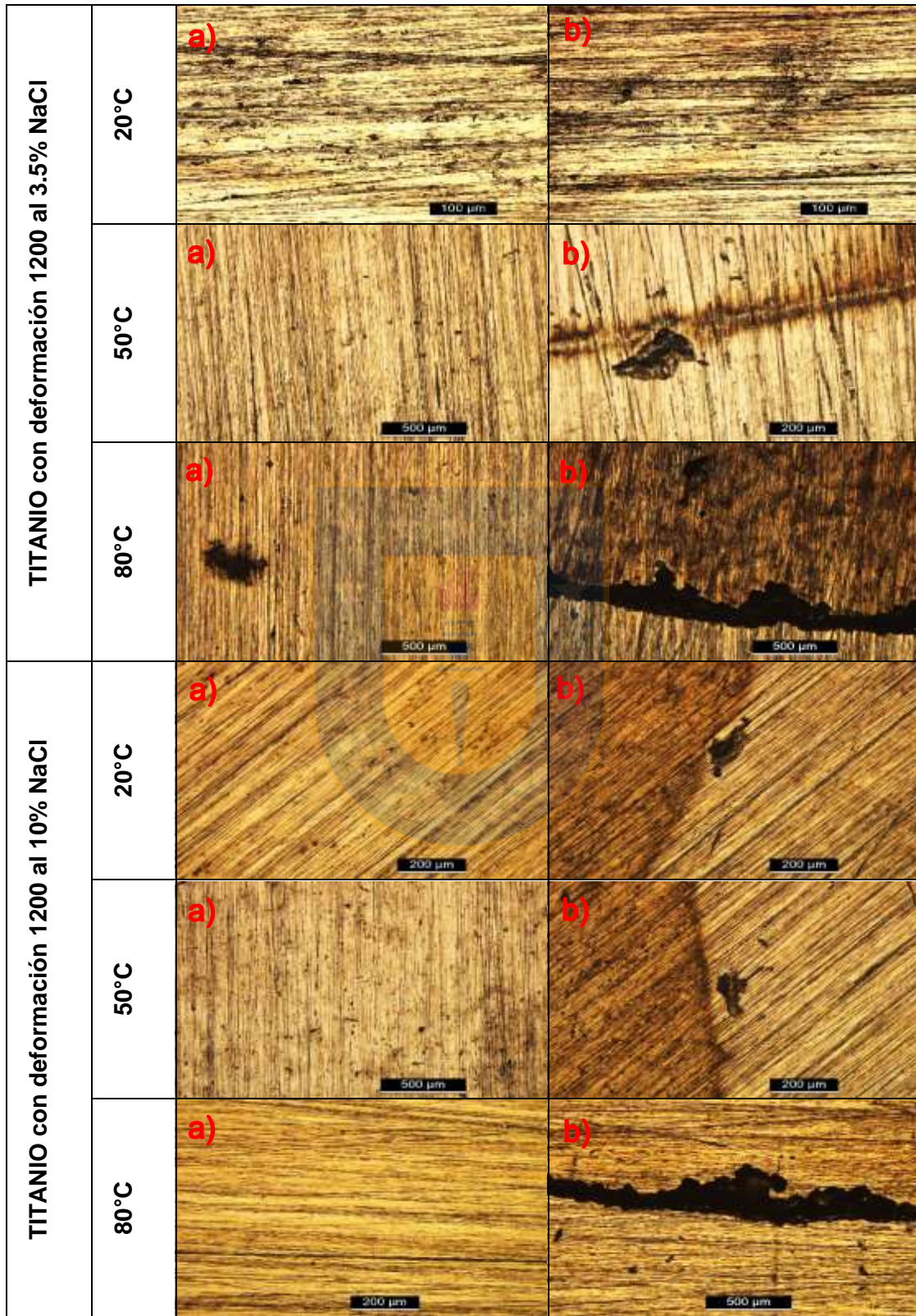


Figura 44.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación Ti CD 1200 a una solución de 3.5% y 10% NaCl.

Las micrografías manifiestan la presencia de un color oscuro sobre la superficie del metal en las cercanías del o-ring, T. Aoyamaos et al. [85] realizó un monitoreo de la evolución de la corrosión por hendidura en un acero inoxidable 316L y obtuvo los mismos resultados, en los alrededores del o-ring se presentaba un color oscuro que con el aumento de la temperatura iba abarcando toda la muestra y en el lugar del o-ring se profundizaba la grieta. Así pues, en estas imágenes se observa el efecto perjudicial que tiene la temperatura sobre las aleaciones.

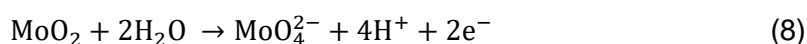
Para las curvas que se encuentran en transpasividad (**figura 43.a** 20°C y 50°C y **figura 43.b** 30°C) entre los 350 mV_{SCE} y 450 mV_{SCE} existe un aumento y, posterior a esto, una disminución de la densidad de corriente pasiva. Olsson y Landolt atribuyen este fenómeno a la disolución selectiva del Hierro, dejando al Cromo enriquecido en la película pasiva. Este comportamiento se rige por la diferencia en la difusión de Hierro y Cromo en la capa pasiva [86][87] por causa del cambio de valencia de 2 a 3 del Hierro para solución ácida [75]. Este efecto se puede observar, de manera más pronunciado, en la figura 43.a para la temperatura de 50°C.

Aunque son numerosas las investigaciones que afirman que la corrosión por picadura se inicia con la presencia de los iones cloruros [88][89][90], las picaduras no progresan a medida que el potencial aumenta por encima de la región de transpasivación, el Hierro enriquecido en la capa más externa de la película actúa como un agente pasivante secundario [91], [92] debido a lo cual el potencial de inicio de pasivación secundaria es menor en las soluciones utilizadas (pH=5). Ambas aleaciones a todas las temperaturas presentaron una segunda variación en la densidad de corriente donde hubo un aumento seguido de una disminución en entre los 900 mV_{SCE} y 1000 mV_{SCE}, donde ocurre un estado de pasivación secundaria, como resultado de la rápida disolución del Cromo. Kirchheim Et. Al.[93], afirman que durante la transición de la región pasiva a la transpasiva, el contenido total del Cromo disminuye aproximadamente en una monocapa de óxido por causa de la disolución correspondiente al Cr a CrO₄²⁻ como indica la ecuación (2).



Macdonald [94][95] propone que en un medio con cloruro y un aumento de la temperatura el potencial de ruptura casi no es afectado, pero que la corriente de disolución aumenta notoriamente.

Demostrando que la corrosión localizada no resulta de la acción dañina del cloruro o la temperatura, sino que es causada por la alteración estructural de la capa en el rango de transpasividad. Concluyendo que la ruptura de la pasividad en estas aleaciones está relacionada a la disolución oxidativa de la capa a altos potenciales anódicos, debido al proceso ocurrido en la ecuación (7) en donde ocurre un adelgazamiento o destrucción completa de la película pasiva.



En paralelo, se desarrolla la oxidación del Molibdeno encontrándose que a bajos potenciales -100 mV (SCE) el estado del Mo⁴⁺ es dominante, mientras que a +500 mV (SCE) el

Molibdeno está presente como Mo^{6+} [96] [97]. J. N. Wnklyn sugieren que la oxidación del Molibdeno, ecuación (8), actúa como un agente pasivante al liberar molibdanatos protectores en la capa externa [98].

En la **figura 45** se muestran las curvas de polarización potenciodinámica cíclica registradas para el acero inoxidable superaustenítico modificado con Titanio con deformación a 1180 en una solución de 3.5% de NaCl a tres temperaturas diferentes (20°, 50° y 80°C) y en una solución al 10% de NaCl a tres temperaturas diferentes (30°, 50° y 80°C).

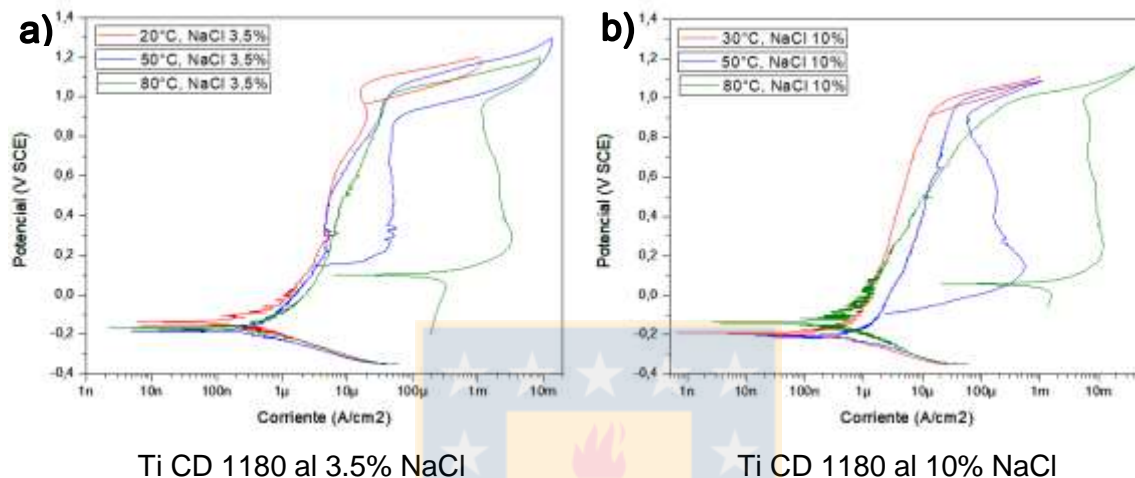


Figura 45.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Titanio con deformación a 1180 para diferentes temperaturas de trabajo.

En la **figura 45** podemos observar que, a bajas temperaturas 20°C, se pueden distinguir el mismo comportamiento de las curvas en ambas soluciones que describen cuatro zonas: la catódica, de transición (catódica-anódica), pasiva y la de transpasivación. Pero al aumentar la temperatura a 50° y 80°C los gráficos revelaron que presentaban un amplio ciclo de histéresis que se le atribuye al *crevice*. Se da inicio al barrido de potenciales (-350 mV_{SCE}), la densidad de corriente disminuye la rama catódica hasta llegar al potencial de corrosión. A partir de este valor de potencial, la densidad de corriente vuelve a incrementar hasta alcanzar un valor constante, conocido como densidad de corriente de pasivación y origina la zona de pasividad. Esta zona de pasividad abarca un amplio rango de potenciales si la muestra se encuentra en transpasividad que van desde el potencial de corrosión hasta los 1000 mV_{SCE}. A potenciales superiores se puede apreciar un incremento brusco en la densidad de corriente, lo que indica la disolución de la película pasiva llegando a la zona de transpasividad de la curva [74]. Este hecho se confirma a causa de que al ocurrir la inversión de los potenciales (el retorno de la curva) prácticamente vuelve por la misma rama (**figura 45.a y b** a los 20°C). Al comparar las curvas de la aleación Ti CD 1180 a una misma temperatura, pero diferente solución vemos la incidencia de la agresividad del medio en que la densidad de corriente aumentando de forma notoria. Por ejemplo, al comparar las curvas a 80°C en la solución de 3.5% de NaCl a un potencial de 1200 mV_{SCE} se obtiene una densidad de corriente de 9 mA, mientras que en la solución del 10% de NaCl a un potencial de 1200 mV_{SCE} se obtiene una densidad de corriente de 15 mA.

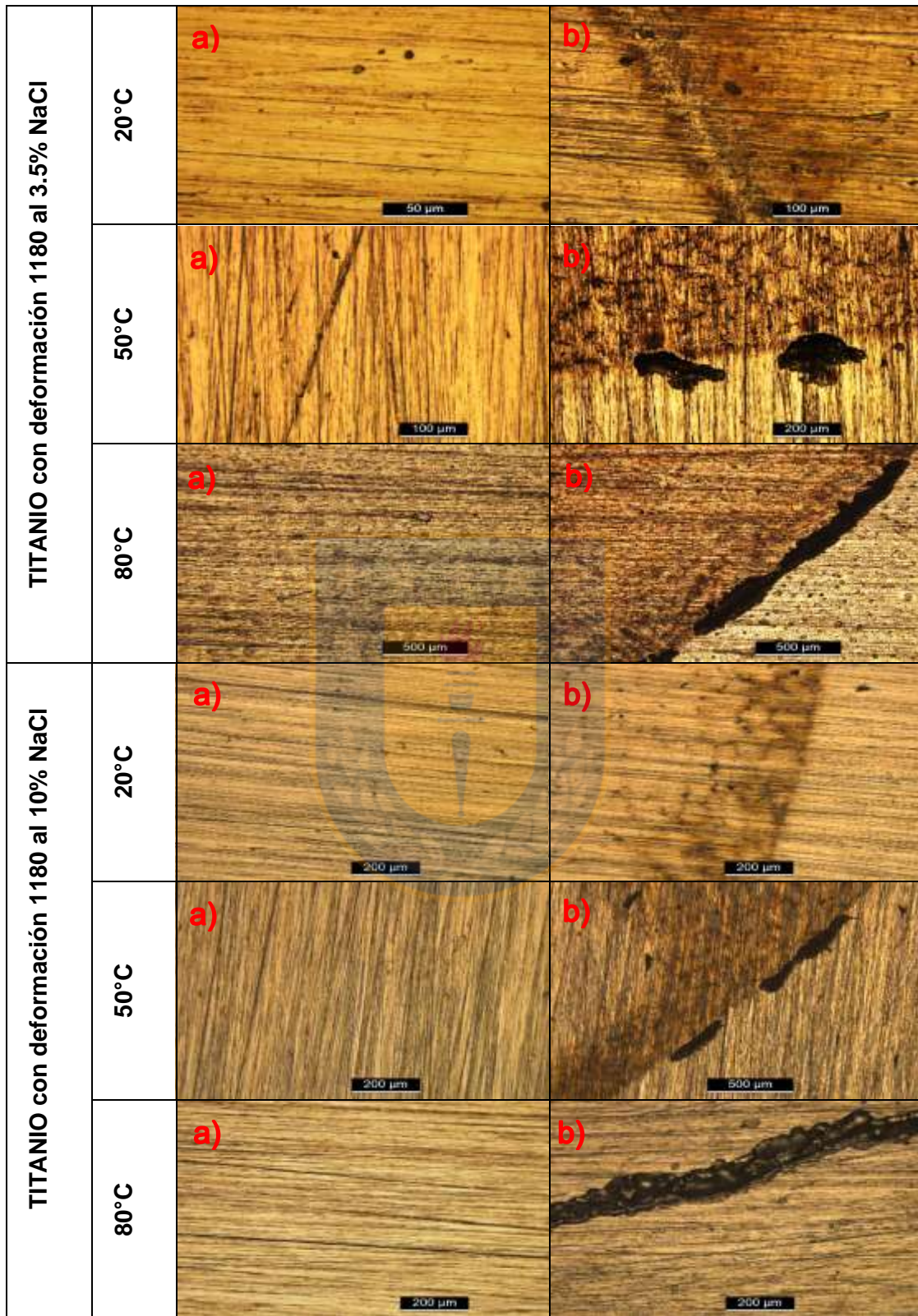


Figura 46.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación Ti CD 1200 a una solución de 3.5% y 10% de NaCl.

Las micrografías de las **figuras 46.a** son capturadas desde el centro de la muestra y señalan la existencia de pequeñas imperfecciones como consecuencia del lijado que fue realizado antes del barrido potenciodinámico. Para las micrografías pertenecientes al borde de la muestra **figuras 46.b** dejar ver que con el incremento de la temperatura se profundizaba el daño por hendidura en donde se ubicaba el o-ring siendo el más severa a los 80°C para ambas soluciones. La **figura 46** en la solución al 3.5% de NaCl permite observar la evolución de la corrosión por hendidura con respecto a la temperatura. Para los 20°C en la posición del o-ring solo deja manchada la muestra, en los 50°C se observan grietas para la misma ubicación y finalmente a los 80°C la grieta se vuelve más severa con una gran profundidad y mancha por completo la muestra.

En la **figura 47** se muestran las curvas de polarización potenciodinámica cíclica registradas para el acero inoxidable superaustenítico modificado con Titanio sin deformación a 1200 en una solución de 3.5% de NaCl a tres temperaturas diferentes (20°, 50° y 80°C) y en una solución al 10% de NaCl a tres temperaturas diferentes (30°, 50° y 80°C).

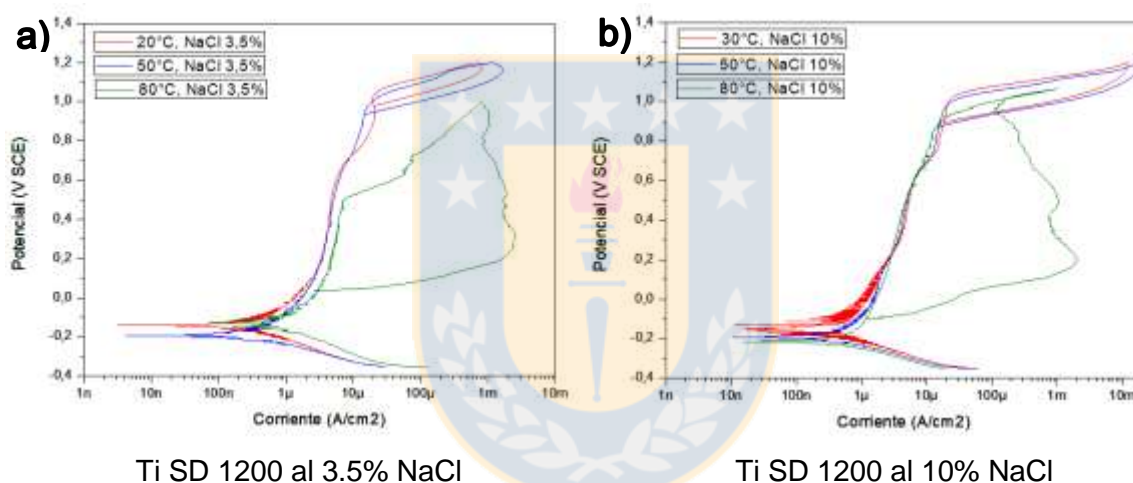
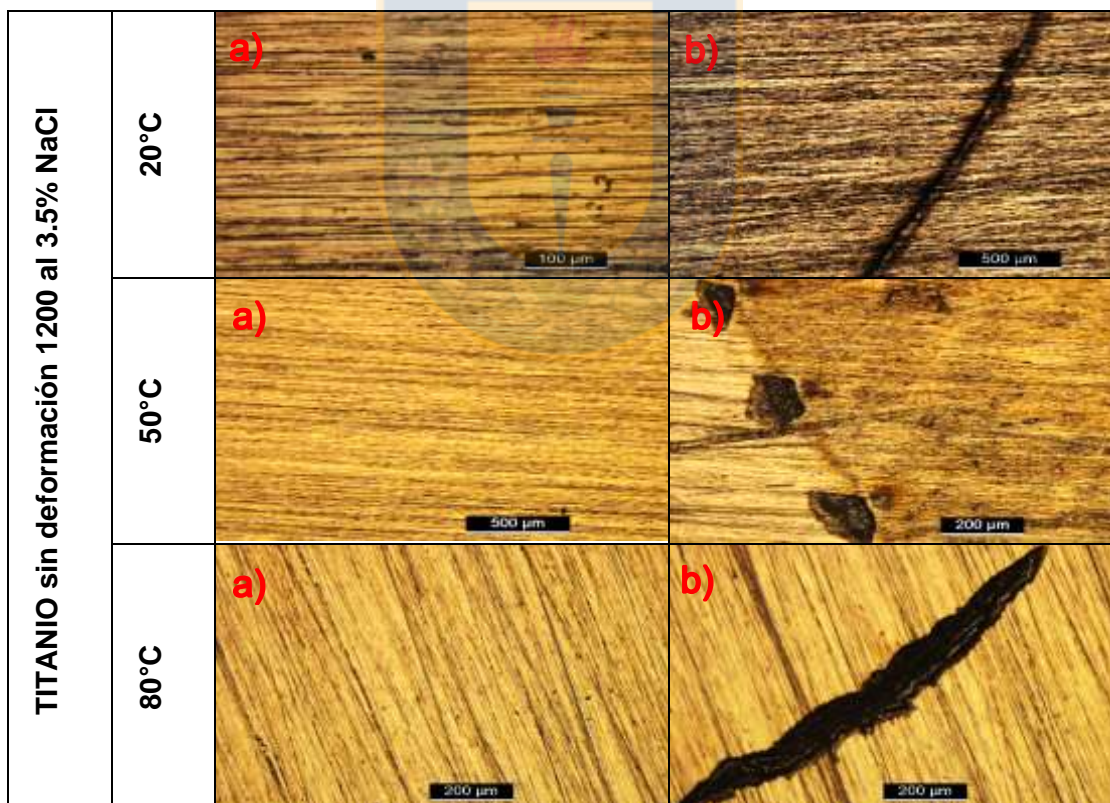


Figura 47.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Titanio sin deformación a 1200 para diferentes temperaturas de trabajo.

En la **figura 47** podemos observar que, a bajas temperaturas 20°C y 50°C, se pueden distinguir el mismo comportamiento de las curvas en ambas soluciones que describen cuatro zonas: la catódica, de transición (catódica-anódica), pasiva y la de transpasivación. Pero al aumentar la temperatura a 80°C los gráficos revelaron que presentaban un amplio ciclo de histéresis que se le atribuye al *crevice*. El barrido de potenciales comienza a -350 mV_{SCE}, la densidad de corriente disminuye la rama catódica hasta llegar al potencial de corrosión. A partir de este valor de potencial, la densidad de corriente vuelve a incrementar hasta alcanzar un valor constante, conocido como densidad de corriente de pasivación y origina la zona de pasividad. Esta zona de pasividad abarca un amplio rango de potenciales si la muestra se encuentra en transpasividad que van desde el potencial de corrosión hasta los 1000 mV_{SCE}. A potenciales superiores se puede apreciar un incremento brusco en la densidad de corriente, lo que indica la disolución de la película pasiva llegando a la zona de transpasividad de la curva [74]. Este hecho se confirma a causa de que al ocurrir la inversión

de los potenciales (el retorno de la curva) prácticamente vuelve por la misma rama (**figura 47.a y 47.b** a 20°C y 50°C). Al comparar las curvas de la aleación Ti SD 1200 a una misma temperatura, pero diferente solución vemos la incidencia de la agresividad del medio en que la densidad de corriente aumentando de forma notoria. Por ejemplo, al comparar las curvas a 50°C en la solución de 3.5% de NaCl a un potencial de 1200 mV_{SCE} se obtiene una densidad de corriente de 1 mA, mientras que en la solución del 10% de NaCl a un potencial de 1200 mV_{SCE} se obtiene una densidad de corriente de 11 mA.

Las micrografías de las **figuras 48.a** son capturadas desde el centro de la muestra y señalan la existencia de pequeñas imperfecciones como consecuencia del lijado que fue realizado antes del barrido potenciodinámico. Para las micrografías pertenecientes al borde de la muestra **figuras 48.b** dejar ver que con el incremento de la temperatura se profundizaba el daño por hendidura en donde se ubicaba el o-ring siendo el más severa a los 80°C para ambas soluciones. La **figura 48** en la solución al 3.5% de NaCl permite observar la evolución de la corrosión por hendidura con respecto a la temperatura. Para los 20°C en la posición del o-ring solo deja manchada la muestra, en los 50°C se observar grietas para la misma ubicación y comienza a manchar la muestra desde el borde hacia el centro y finalmente a los 80°C la grieta se vuelve más severa con una gran profundidad. Este efecto también se observa para el 10% de NaCl.



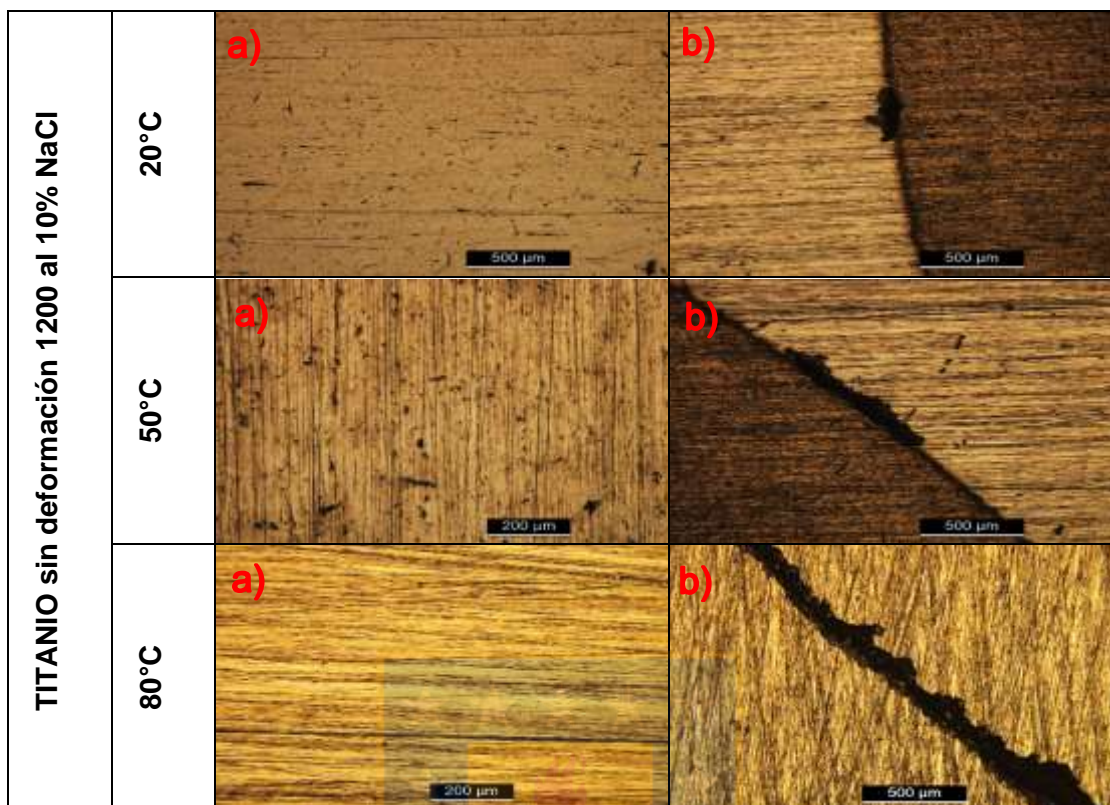


Figura 48.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación Ti SD 1200 a una solución de 3.5% y 10% de NaCl.

En la **figura 49** se muestran las curvas de polarización potenciodinámica cíclica registradas para el acero inoxidable superaustenítico modificado con Titanio sin deformación a 1180 en una solución de 3.5% de NaCl a tres temperaturas diferentes (20°, 50° y 80°C) y en una solución al 10% de NaCl a tres temperaturas diferentes (30°, 50° y 80°C).

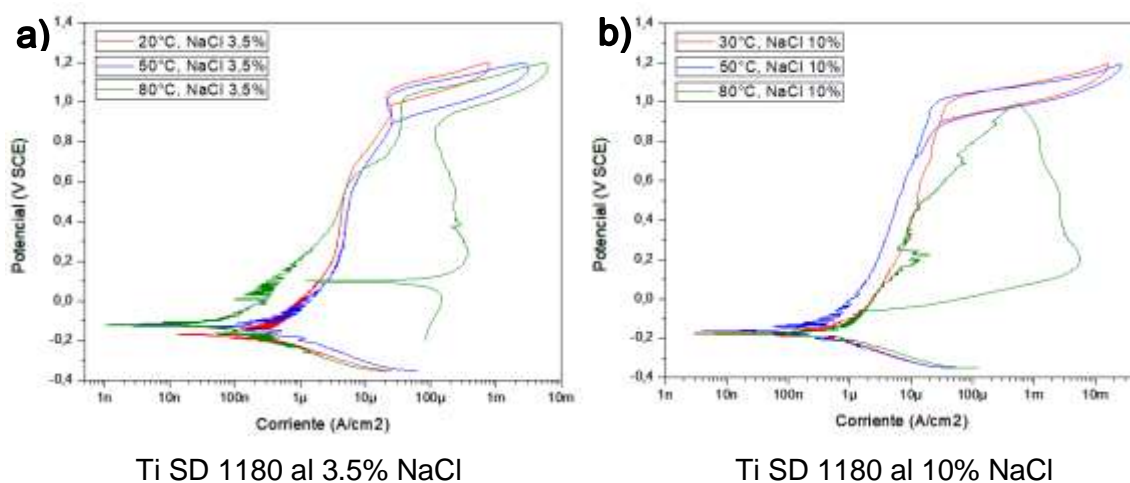
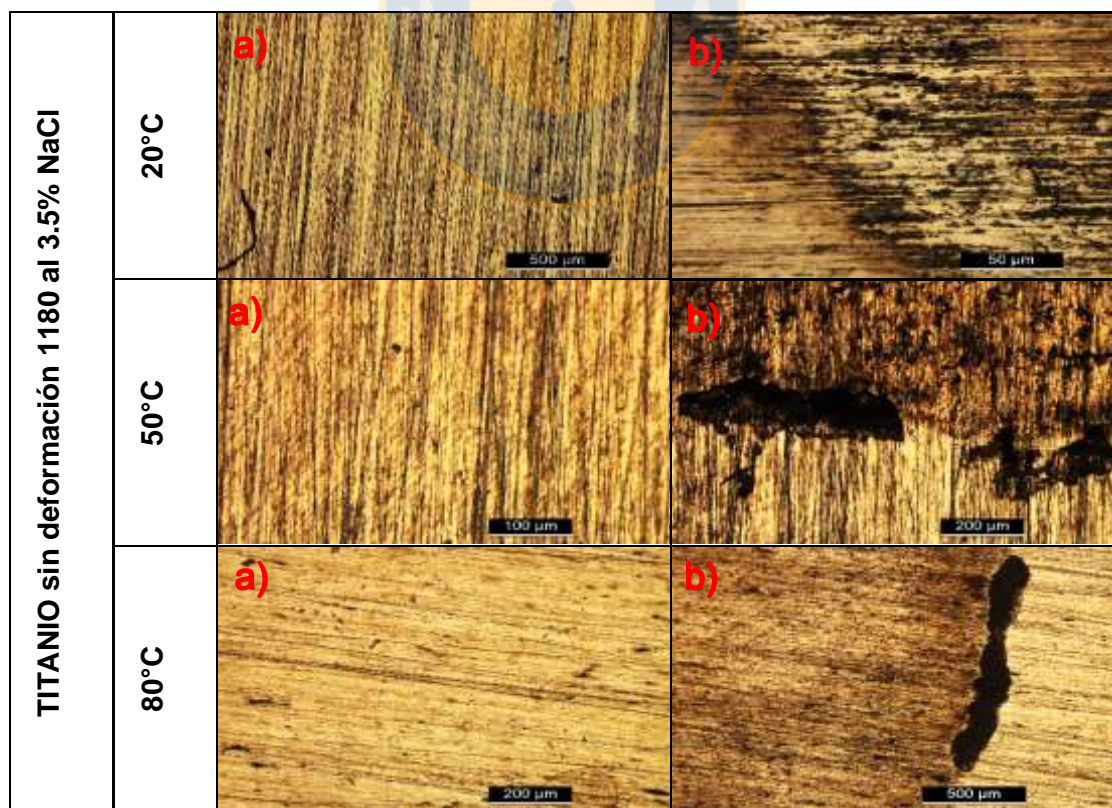


Figura 49.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Titanio sin deformación a 1180 para diferentes temperaturas de trabajo.

En la **figura 49** podemos observar que, a bajas temperaturas 20°C y 50°C, se pueden distinguir el mismo comportamiento de las curvas en ambas soluciones que describen cuatro zonas: la catódica, de transición (catódica-anódica), pasiva y la de transpasivación. Pero al aumentar la temperatura a 80°C los gráficos revelaron que presentaban un amplio ciclo de histéresis que se le atribuye al *crevice*. El barrido de potenciales comienza a -350 mV_{SCE}, la densidad de corriente disminuye la rama catódica hasta llegar al potencial de corrosión. A partir de este valor de potencial, la densidad de corriente vuelve a incrementar hasta alcanzar un valor constante, conocido como densidad de corriente de pasivación y origina la zona de pasividad. Esta zona de pasividad abarca un amplio rango de potenciales si la muestra se encuentra en transpasividad que van desde el potencial de corrosión hasta los 1000 mV_{SCE}. A potenciales superiores se puede apreciar un incremento brusco en la densidad de corriente, lo que indica la disolución de la película pasiva llegando a la zona de transpasividad de la curva [74]. Este hecho se confirma a causa de que al ocurrir la inversión de los potenciales (el retorno de la curva) prácticamente vuelve por la misma rama (**figura 49.a y 49.b** a 20°C y 50°C). Al comparar las curvas de la aleación Ti SD 1180 a una misma temperatura, pero diferente solución vemos la incidencia de la agresividad del medio en que la densidad de corriente aumentando de forma notoria. Por ejemplo, al comparar las curvas a 20°C en la solución de 3.5% de NaCl a un potencial de 1200 mV_{SCE} se obtiene una densidad de corriente de 800 µA, mientras que en la solución del 10% de NaCl a un potencial de 1200 mV_{SCE} se obtiene una densidad de corriente de 11 mA.

Las **figuras 50.a** son capturadas desde el centro de la muestra y señalan la existencia de imperfecciones a causa del lijado que fue realizado antes del barrido potenciodinámico.



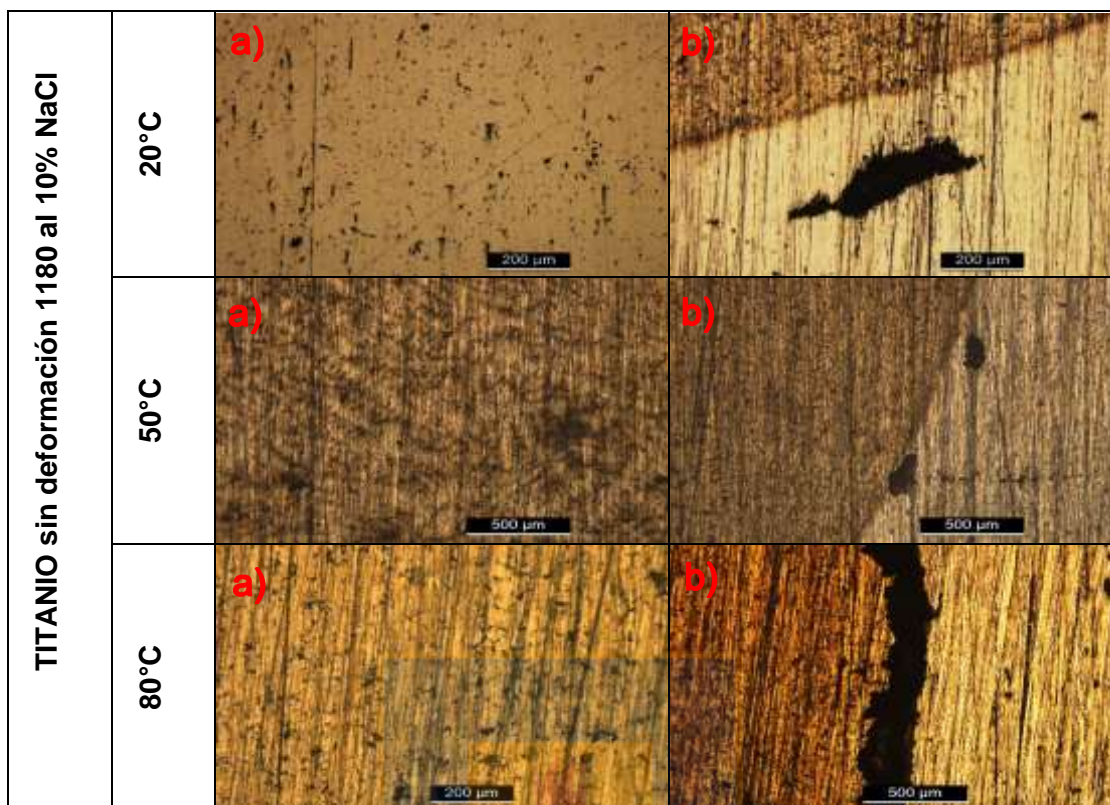


Figura 50.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación Ti SD 1180 a una solución de 3.5% y 10% de NaCl.

Para las micrografías pertenecientes al borde de la muestra **figuras 50.b** dejar ver que con el incremento de la temperatura se profundizaba el daño por hendidura en donde se ubicaba el o-ring siendo el más severa a los 80°C para ambas soluciones. La **figura 50** en la solución al 3.5% de NaCl permite observar la evolución de la corrosión por hendidura con respecto a la temperatura. Para los 20°C en la posición del o-ring solo deja manchada la muestra, en los 50°C se observar grietas para la misma ubicación y comienza a manchar la muestra desde el borde hacia el centro y finalmente a los 80°C la grieta se vuelve más severa con una gran profundidad. Este efecto también se observa para el 10% de NaCl.

A continuación, en la **tabla 14**, se presentan los valores de los potenciales de corrosión, ruptura y protección para las cuatro aleaciones en sus diferentes tratamientos térmicos, en cada una de las soluciones y temperaturas diferentes.

El potencial de ruptura y protección se determinó a partir de las curvas obtenidas por la polarización potenciodinámica como el potencial al cual la densidad de corriente excede $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la curva de ida y cuando baja a $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el barrido inverso. Se eligió el valor de $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ porque corresponde a una marcada desviación de la densidad de corriente pasiva ($10\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) [99][100][77].

Al realizar un análisis comparativo de los potenciales de corrosión obtenidos en la **tabla 14** no es posible encontrar alguna correlación entre estos en base al efecto que puede tener con la temperatura, esto se atribuye a la preparación de la muestra que tiene incidencia directa.

Tabla 14. Valores de los potenciales de corrosión, ruptura y protección (mV SCE).

	Solución 3.5% NaCl									Solución 10% NaCl								
	Potencial de corrosión E_{corr} (mV SCE)			Potencial de ruptura E_{rup} (mV SCE)			Potencial de protección E_{prot} (mV SCE)			Potencial de corrosión E_{corr} (mV SCE)			Potencial de ruptura E_{rup} (mV SCE)			Potencial de protección E_{prot} (mV SCE)		
	20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
254SMO	-112	-122	-66	1143	1110	1124	970	1025	996	-187	-138	-174	1070	1079	1054	959	944	933
Ti SD 1180	-171	-130	-121	1123	1100	1065	985	891	-	-171	-162	-178	1043	1048	788	897	713	-59
Ti SD 1200	-141	-192	-128	1121	1096	744	979	934	34	-126	-193	-215	1077	1053	999	895	868	-97
Ti CD 1180	-188	-182	-168	1122	1080	1047	972	149	-	-188	-206	-138	1043	1024	878	909	-96	-
Ti CD 1200	-153	-166	-144	1130	1104	1014	963	1004	113	-176	-175	-152	1059	1046	825	877	-42	38

A pesar de que el material estuvo sometido a condiciones de trabajo cada vez más severas la **tabla 14** nos presenta que la ruptura de la capa pasiva se llevó a cabo a potenciales muy similares a bajas temperaturas, lo que indica la estabilidad de la película; puesto que, posee un amplio intervalo de potenciales en el estado pasivo. Es importante hacer notar la diferencia abismante entre los potenciales de protección para las diferentes muestras y se puede apreciar que aquellas aleaciones que presentaban hendidura poseen un bajo o nulo potencial de protección. Cabe destacar que en las propiedades frente a la resistencia a la corrosión la aleación comercial supera a las aleaciones formuladas.

El objetivo de realizar curvas de polarización potenciodinámica es poder encontrar el valor de la CPT (temperatura crítica de picado) esto se realiza al graficar el potencial de ruptura a diferentes temperaturas, y se visualiza al ocurrir una transición abrupta entre la corrosión transpasiva a la corrosión por picadura con el aumento de la temperatura [90][100][101][99]. Pero esto va hacer imposible a causa de que todas las muestras presentaron crevice para altas temperaturas. Al igual que el método de la CPT, existe la CCT (temperatura crítica de crevice) la cual se obtiene con el aumento de la temperatura de la corrosión transpasiva a la corrosión por crevice cuando el potencial de ruptura se grafica frente a la temperatura [83].

Para observar más claramente este efecto se graficaron los potenciales de ruptura y protección con respecto a la temperatura que se presentan en los siguientes gráficos de la **figura 51 y 52**.

La relación entre el potencial de ruptura y el de protección con la temperatura se utiliza para determinar la CCT y la temperatura de protección crítica. Las curvas se caracterizan por la forma de S como reporta la literatura en la **figura 51** obtenido de "Critical pitting temperatura for type 254SMO stainless steel in chloride solutios" [100] . Como se puede observar en la **figura 51** a una cierta temperatura hay una disminución abrupta tanto en el potencial de ruptura como en el de protección, esta transición de la disolución transpasiva a la corrosión por picado se define como CPT (temperatura por debajo de la cual no se producirá una corrosión por picado). Esto es de forma análoga para encontrar el valor de la CCT. Para las aleaciones formuladas solo se tomaron tres puntos representativos para poder realizar las curvas a causa de la gran cantidad de ensayos que habría que efectuar por probeta.

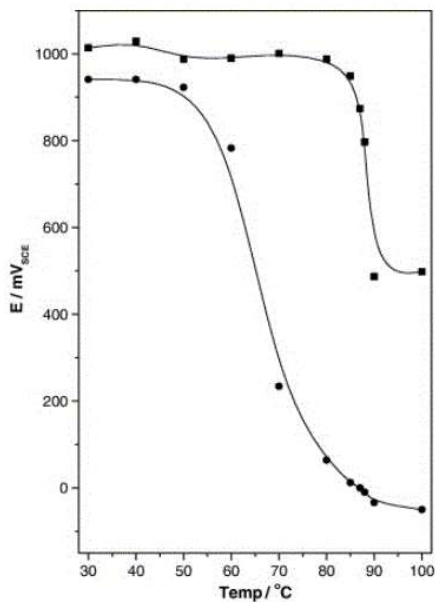
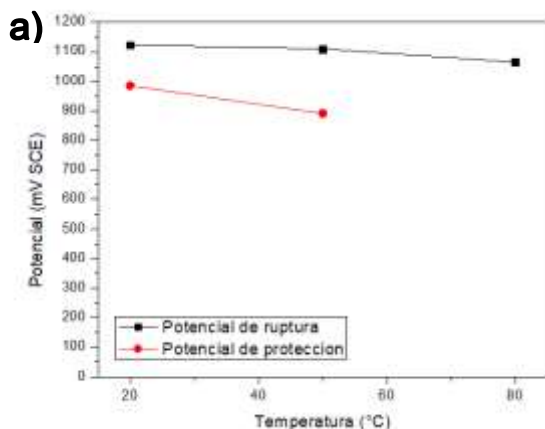


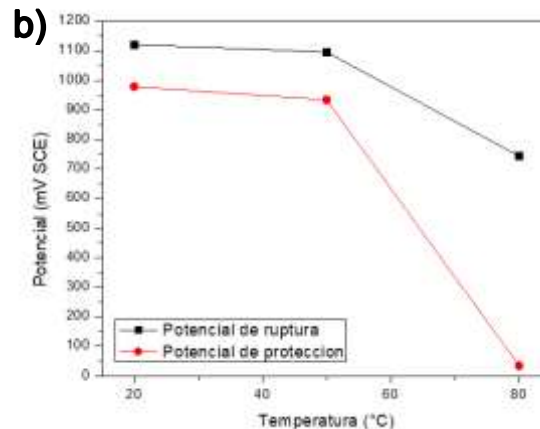
Figura 51.- Efecto de la temperatura sobre el potencial de ruptura (■) y E_{prot} (•) para 254 SMO de acero inoxidable en 4% de NaCl.

Las **figuras 52, 53, 54 y 55** se puede observar que a una cierta temperatura hay una disminución abrupta tanto en el potencial de ruptura como en el de protección, esta transición de la disolución transpasiva a la corrosión por crevice se define como CCT (temperatura por debajo de la cual no se producirá una corrosión por crevice estable en ningún potencial para una aleación determinada). Por otro lado, la transición de los valores más nobles en el potencial de protección a un potencial más negativo posee la misma tendencia que la CCT, pero se denomina temperatura de protección para el crevice, por debajo de la cual nunca se produce inicio de la grieta.

La **figura 52.a y 53.a** no presenta zona de transición al graficar el potencial de ruptura por lo que se concluye que la muestra se encontraba en transpasivación.



Ti SD 1180



Ti SD 1200

Figura 52.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección en NaCl al 3.5%.

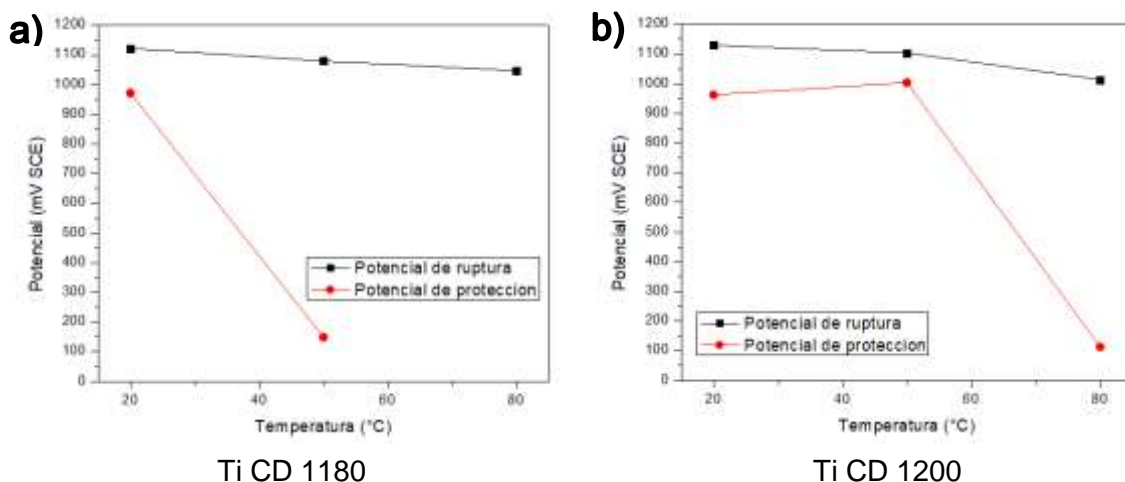


Figura 53.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección en NaCl al 3.5%.

Las curvas de la **figura 52.b** indican que la temperatura de protección para el acero inoxidable modificado con Ti SD 1200 se produce a un nivel de temperatura menor, el cambio se vuelve más abrupto que la CCT en NaCl al 3.5%. Podemos informar que el valor de la temperatura de protección para esta aleación sería de los 60°C, mientras que la CCT se encontraría entre los 70°C y los 80°C. Se informó [83] que el CCT fue de 50-60°C para una fundición de un acero 254SMO en NaCl 3%. Laycock et al. [85] explica que los pit metaestables inician la corrosión por hendidura y el CCT es la temperatura más baja a la que se produce este tipo de corrosión y explica que la CCT debería corresponder a la temperatura más baja a la cual es posible la deposición metaestable. Esto indicaría que la propagación de la grieta se diera solamente si es la picadura metaestable es posible.

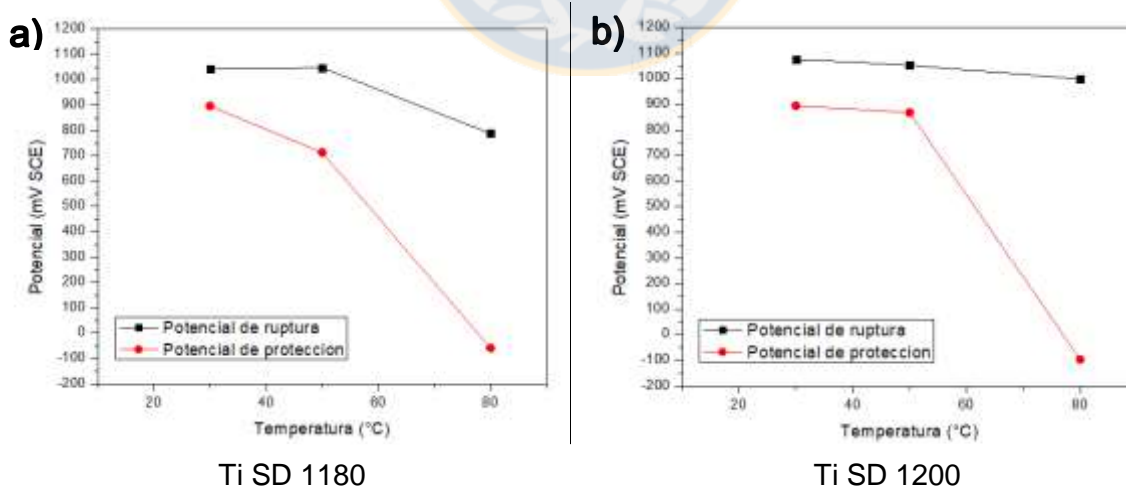


Figura 54.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección en NaCl al 10%.

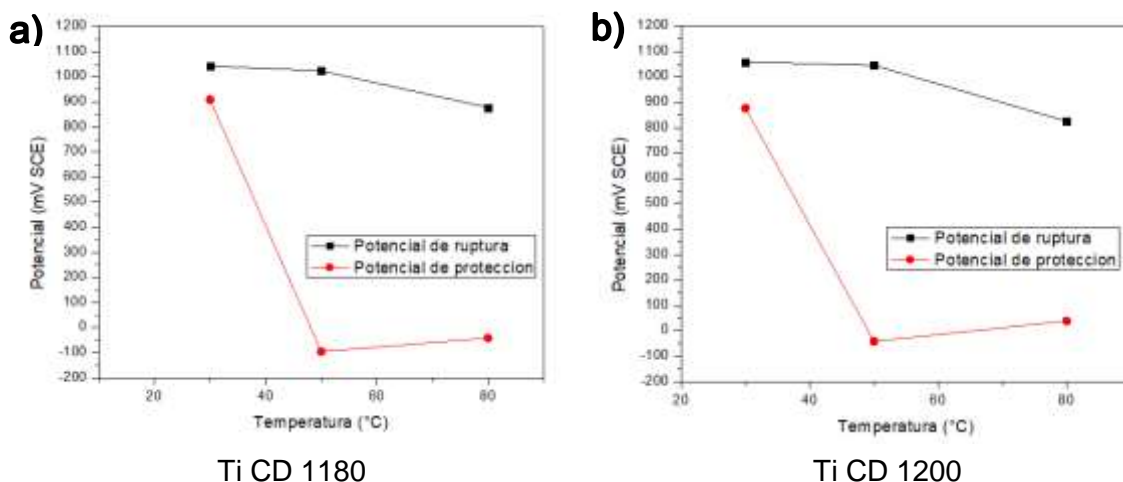


Figura 55.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección en NaCl al 10%.

En la **tabla 15** se resumen los resultados de la CCT y T_{prot} para las diferentes aleaciones en las dos soluciones utilizadas. Cabe destacar que en las próximas aleaciones también se observan vestigios de crevice, pero no en la misma intensidad que para las aleaciones modificadas con Titanio. La causa de este problema, que nos impide obtener el valor de la CPT. Heon Young Ha et al. [102] investigó acerca de los efectos de las inclusiones no metálicas como iniciación de la corrosión por picadura encontrando que comenzaba alrededor de los óxidos de Titanio.

Tabla 15. Valores obtenidos de CCT y T_{prot} para las soluciones de NaCl al 3.5% y al 10%.

	NaCl 3.5%		NaCl 10%	
	CCT [°C]	T_{prot} [°C]	CCT [°C]	T_{prot} [°C]
Ti SD 1180	Transpasivación	-	60 - 80	50 - 80
Ti SD 1200	70 - 80	60 - 80	Transpasivación	50 - 80
Ti CD 1180	Transpasivación	-	Transpasivación	30 - 40
Ti CD 1200	Transpasivación	60 - 80	Transpasivación	30 - 40

Al realizar las curvas de polarización cíclica y analizar las muestras por medio de EDS observaron que las curvas que presentaba menor potencial de picado se encontraron óxidos de Titanio, mientras que las que presentaban un potencial mayor presentaban nitruros de Titanio. Por lo tanto, podemos concluir que el efecto presente en una posible formación de óxidos de Titanio causó la corrosión por hendidura.

RESULTADOS ENSAYOS MECÁNICOS Y DISCUSIÓN

La caracterización mecánica se llevó a cabo para las muestras de Titanio con deformación a 1180 y 1200 bajo la norma ASTM E-8 [70] mediante ensayo de tracción (**figura 56**) con la finalidad de obtener el límite elástico, el porcentaje de alargamiento y la resistencia máxima a la tracción las que se presentan en la **tabla 16**.

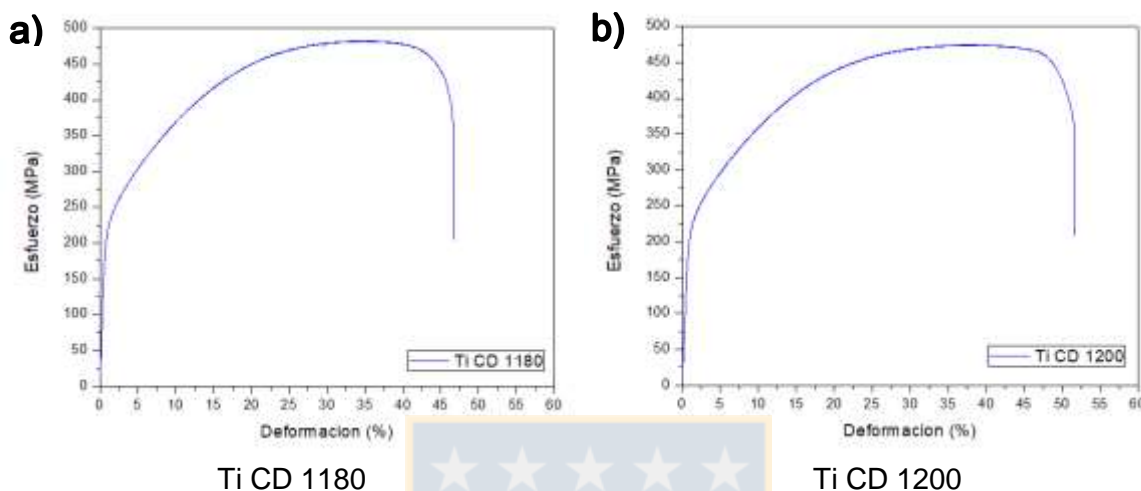


Figura 56.- Curva de tracción de la aleación modificada con Ti con deformación.

El alargamiento total observado para la muestra Ti CD 1180 fue de 46%, con una máxima resistencia a la tracción de 482 MPa, mientras que para Ti CD 1200 el alargamiento fue de 51% y la máxima resistencia a la tracción de 474MPa.

Tabla 16.- Resumen de resultados de ensayo de tracción de la aleación de Ti CD 1180 y Ti CD 1200 versus la aleación comercial 254SMO.

	Límite elástico [MPa]	Resistencia a la tracción máxima [MPa]	% Alargamiento
Ti CD 1180	220	482	46
Ti CD 1200	212	474	51
254SMO	>340	655-850	>35

Podemos observar que las muestras Ti CD 1180 y Ti CD 1200 no cumplieron con los valores mínimos de límite elástico y resistencia a la tracción fijadas para la aleación, evidencia mayor ductilidad respecto a la aleación comercial 254SMO.

ALEACIÓN MODIFICADA CON VANADIO

A continuación, se presenta la composición química de la aleación luego de ser fundida, se analizó en un espectrómetro de emisión óptica de marca Spectro, modelo StectromaX. Los resultados obtenidos se encuentran en la **tabla 17**. En base a estos resultados se realizó la construcción del diagrama de fases en el programa ThermoCalc.

Tabla 17.- Composición química de la aleación modificada con V con espectrómetro de emisión óptica.

ALEACIÓN	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	Cu	N	V
Modificada con V	0.07	21.6	19.38	5.2	2.4	0.46	0.03	0.01	0.94	0.2	0.2

En la **figura 57** se presenta un esquema resumen de la aleación modificada con Titanio y sus respectivas características; si fueron o no deformadas, los tratamientos térmicos, la caracterización microestructural, corrosiva y mecánica.

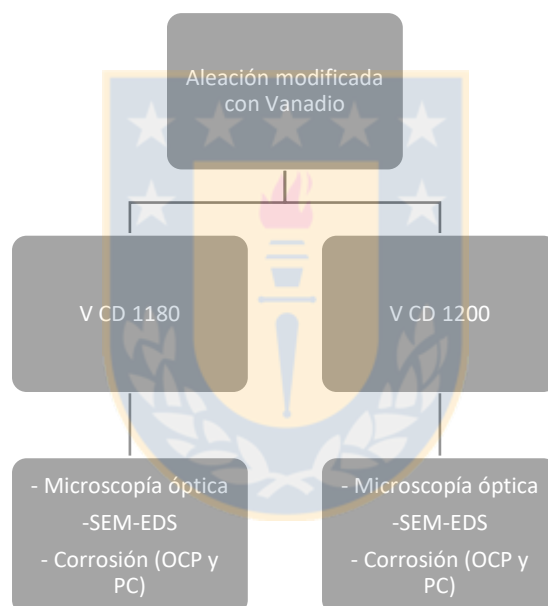


Figura 57.- Esquema de la aleación modificada con Titanio (SD: sin deformación y CD: con deformación).

Todas las muestras fueron caracterizadas por microscopía óptica y electrónica de barrido con EDS. Para la evaluación de la corrosión todas las muestras se ensayaron en OCP y PC. No se caracterizó mecánicamente por falta de material para realizar las probetas para tracción.

ALEACIÓN MODIFICADA CON VANADIO

DIAGRAMA DE FASES ALEACIÓN MODIFICADA CON VANADIO

Por medio del programa Thermo-Calc se realizó la construcción del diagrama de fases para el acero inoxidable super austenítico modificado con Vanadio que presenta las fases termodinámicamente estables a las temperaturas de los tratamientos térmicos aplicados que son a 1180°C y 1200°C.

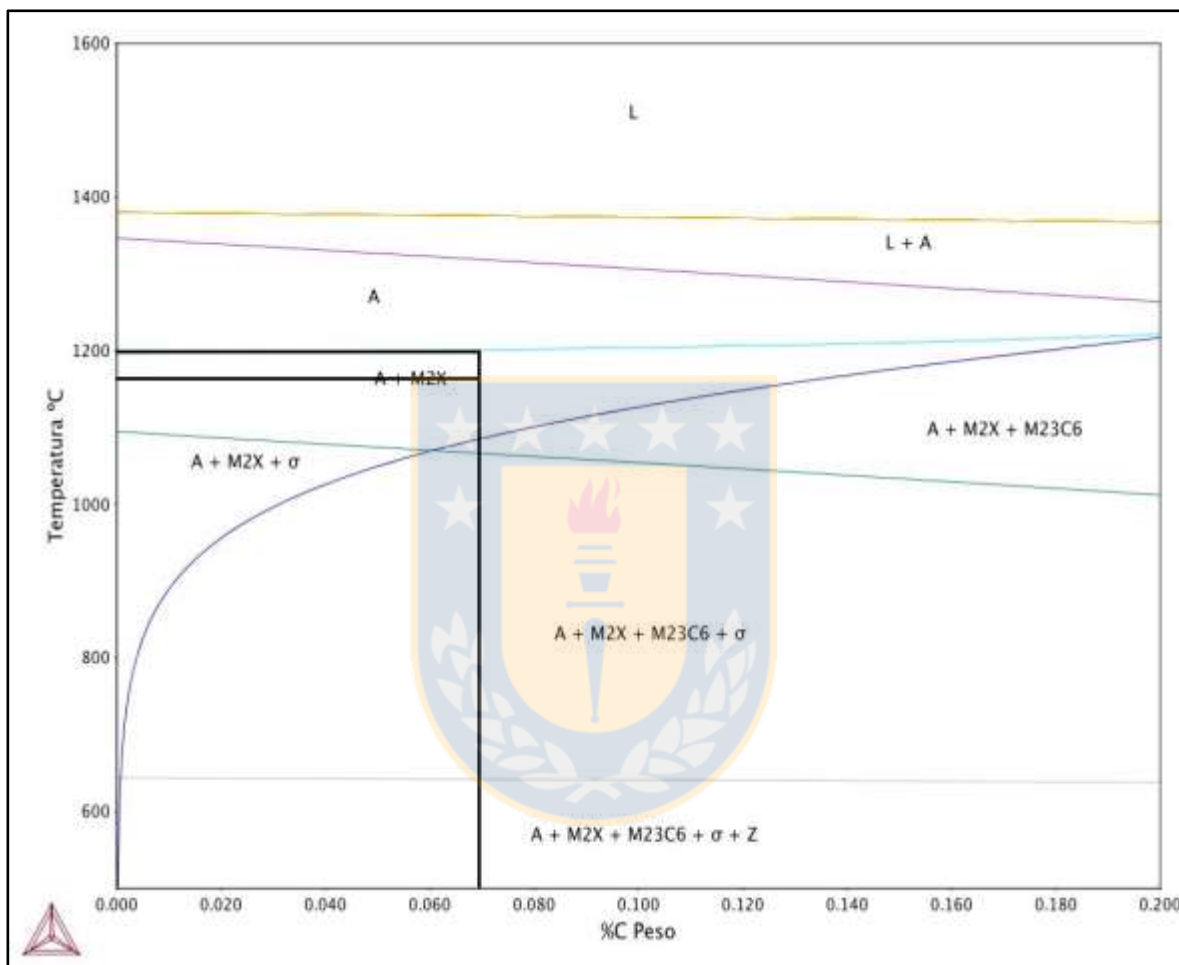


Figura 58.- Diagrama de fases del ASSS modificado con Titanio variando el porcentaje de Carbono con respecto a la temperatura.

Como se puede observar en la **figura 58**, ambas temperaturas, 1180°C y 1200°C utilizadas en los tratamientos térmicos de austenización, presentan una microestructura compuesta por una matriz austenítica estable y precipitados M_2X . Según lo calculado por ThermoCalc el precipitado M_2X se debe encontrar en los siguientes rangos con respecto al porcentaje en peso: Cr 50.6%, N 30%, Mo 10% y V 13%. No se espera formación de fases intermetálicas indeseables como sigma o carburos $M_{23}C_6$ en esta temperatura.

A continuación, se procede a describir las micrografías obtenidas de microscopía óptica y electrónica de barrido correspondientes al acero inoxidable super austenítico modificado con Vanadio con deformación a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

CON DEFORMACIÓN

Las muestras de acero inoxidable superaustenítico modificado con vanadio fueron deformadas en caliente y tratadas térmicamente a 1180°C y 1200°C durante una hora. Según la norma ASTM E-45 [68] en la **figura 59 y 61** se pueden observar inclusiones de óxido que se clasifican como tipo D3 serie gruesa y en la Según la norma ASTM E-45 [68].

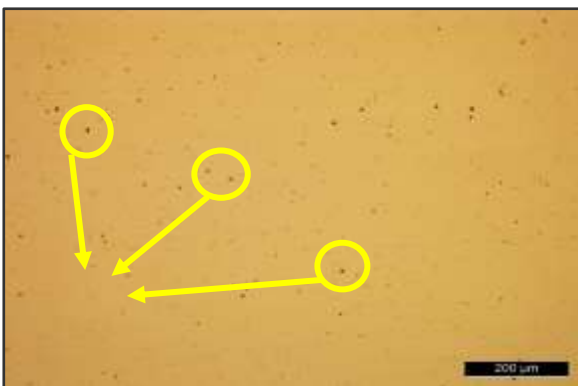


Figura 59.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1180°C por 1 hora. Sin ataque químico. Aumento x100.
[1] Inclusiones de óxido tipo D, serie gruesa 3.

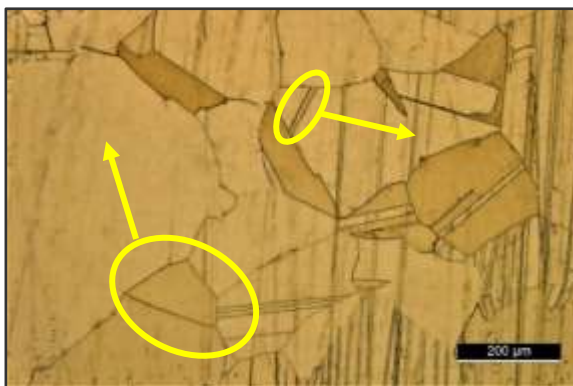


Figura 60.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1180°C por 1 hora. Ataque químico ácido oxálico con ácido clorhídrico. Aumento x100.
[1] Macla por deformación.
[2] Grano de austenita.



Figura 61.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por 1 hora. Sin ataque químico. Aumento x100.
[1] Inclusiones de óxido tipo D, serie gruesa 3.

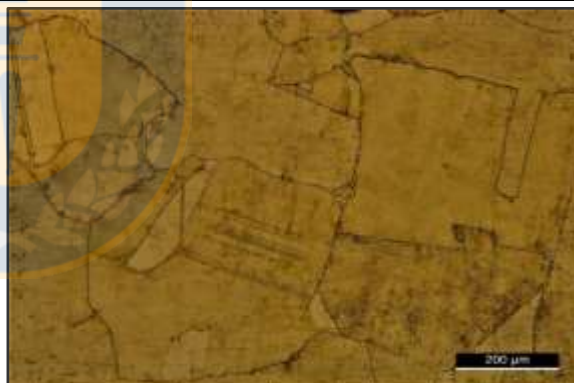


Figura 62.- Fotomicrografía de probeta con deformación y tratamiento térmico a 1200°C por 1 hora. Ataque químico ácido oxálico con ácido clorhídrico. Aumento x100.
[1] Macla por deformación.
[2] Grano de austenita.

Con ataque químico de ácido oxálico con ácido clorhídrico las muestras presentan granos de austenita (**figura 60.2 y 62.2**). El tamaño de grano para la aleación V CD 1180°C es 2 y la de V CD 1200°C es 1 según la clasificación basada en la norma ASTM E-112 [69]. Ambas aleaciones presentan maclas de recristalización (**figura 60.1 y 62.1**) y límite de grano bien definidos libres de precipitados según la capacidad de observación mediante microscopía óptica.

En la **tabla 18** nos entrega los valores promedio del tamaño de grano del V CD 1180°C de 189 μm con un error de ± 59 , mientras que para V CD 1200°C es de 236 μm con un error de ± 58 el error se obtuvo con la siguiente fórmula $\text{error} = d \pm k1 \times S$ donde $k1 = 1.96 / \sqrt{n}$ y n es el número de granos medidos.

Tabla 18.- V con deformación 1180, tamaño promedio medio de los granos en micrómetros (μm).

Aleación	Tamaño grano promedio	Tamaño de grano ASTM
V CD 1180°C	189 \pm 59	2
V CD 1200°C	236 \pm 58	1

Se realizó análisis mediante MED-EDS para las aleaciones de V CD 1180°C y 1200°C, todos los resultados se pueden encontrar en el anexo 2. En las **figuras 63, 64, 65 y 66** se presentan las fases representativas encontradas en la aleación. En el Spectrum 1 de la **figura 63 y 66** se observa la formación de una partícula que según la **tabla 19** se presume que es un precipitado rico en Cromo de la forma M_2X que corresponde a un Cr_2N . Posee un tamaño promedio de 2,4 μm para ambas aleaciones. El spectrum 2 de la **figura 64** y el spectrum 3 de la **figura 65**, presentan la distribución de los elementos en la matriz constituida principalmente con los elementos como el Cromo, Hierro y Níquel (ver **tabla 19**).

Para la aleación de V CD 1200°C reportan que la **figura 65** el spectrum 3 presenta la formación de una partícula que según la **tabla 20** su composición química correspondiente al porcentaje atómico presumiría ser un precipitado rico en Cromo con un tamaño promedio de 2,4 μm .

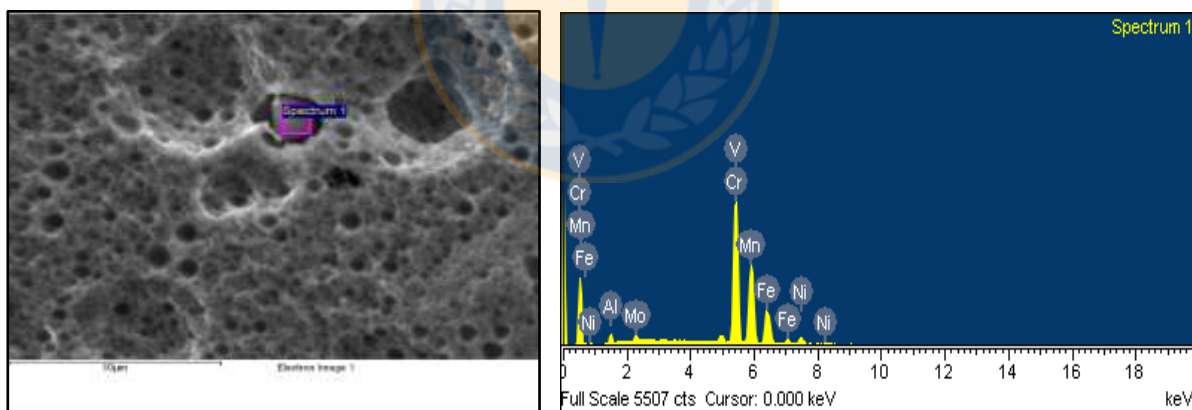


Figura 63.- Probeta V CD a 1180°C por una hora. Spectrum 1-Cr.

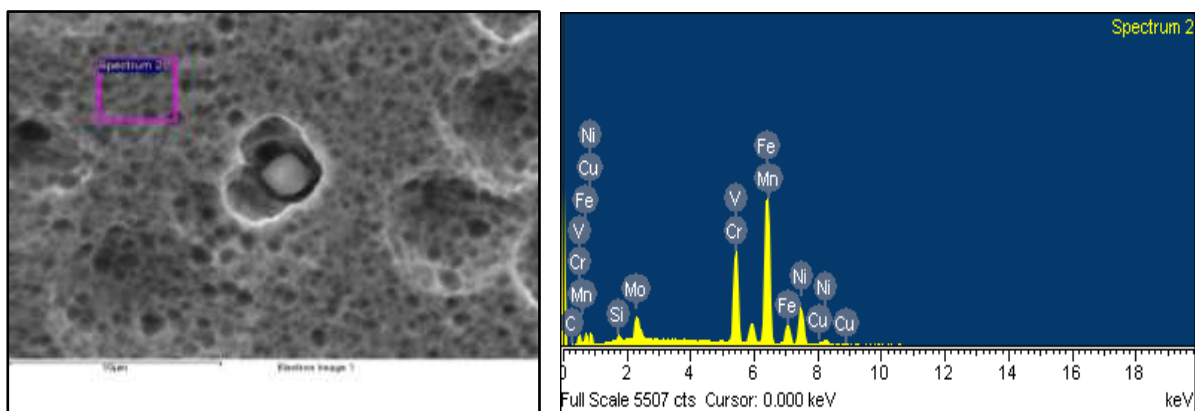


Figura 64.- Probeta V CD a 1180°C por una hora. Spectrum 2-matriz.

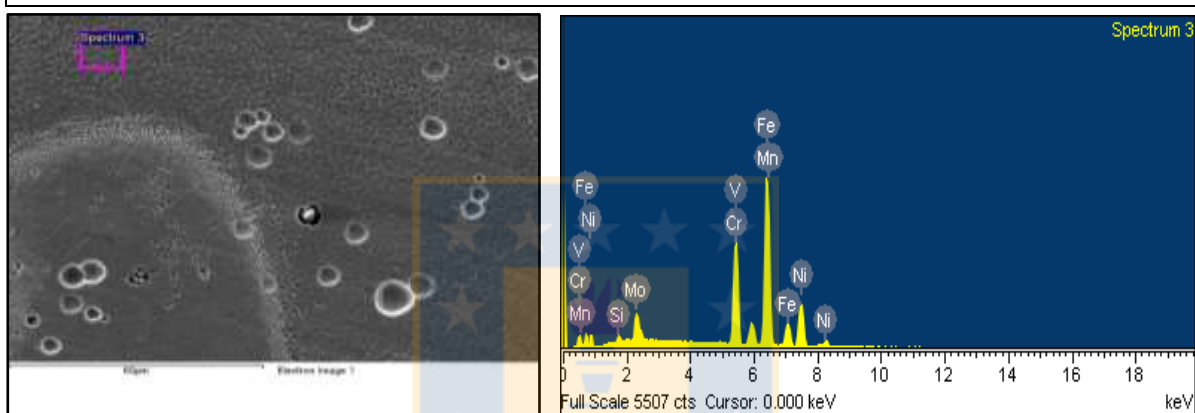


Figura 65.- Probeta V CD a 1200°C por una hora. Spectrum 3-matriz.

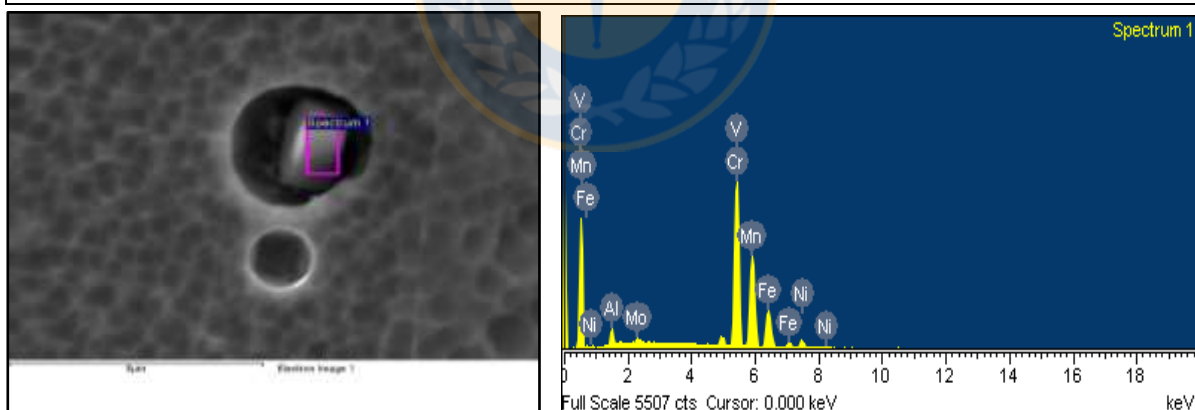


Figura 66.- Probeta V CD a 1200°C por una hora. Spectrum 1-Cromo.

A continuación, se presenta la **tabla 19 y 20** que corresponde a la composición química obtenida de SEM-EDS para la matriz y los precipitados ricos en cromo.

Tabla 19.- Composiciones de muestra V CD 1180 por una hora

ZONA		Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Fe	Si	Al	V
Spectrum 1 Cromo	% peso	47,47	4,97	1,66	26,13		15,49		1,69	1,99
	% atómico	48,54	4,5	0,92	25,87		14,75		3,33	2,08
Spectrum 2 matriz	% peso	19,76	18,91	5,74	3,01	0,93	49,55	0,59		0,29
	% atómico	20,58	17,44	3,24	2,97	0,79	48,06	1,15		0,31

Tabla 20.- Composiciones de probeta V CD 1200°C por una hora.

ZONA		Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Al	Si	V
Spectrum 3 matriz	% peso	49,83	20,25	20,01	6,02	3		0,57	0,29
	% atómico	50,52	22,04	19,29	3,56	3,1		1,16	0,33
Spectrum 1 Cromo	% peso	14,54	47,84	4,63	1,34	27,21	2,34		2,1
	% atómico	13,72	48,52	4,16	0,74	26,12	4,57		2,17

Según el diagrama de fases construido por ThermoCalc para la aleación modificada con Vanadio entre las temperaturas de 1180°C y 1200°C con respecto al 0.07% de carbono termodinámicamente se esperaban las microestructuras de austenita y precipitados de la forma M_2X . Con el microscopio óptico se pudo identificar los granos austeníticos (**figuras 60 y 64**) y con microscopio electrónico de barrido y EDS se encontró un precipitado rico en Cromo (**figura 61 y 66**) que se presume puede corresponder al Cr_2N . Los resultados obtenidos según el porcentaje en peso del EDS concuerdan con los resultados dados por ThermoCalc. Es importante destacar que aparecen otros elementos como el hierro o níquel que componen la matriz de la aleación. Este precipitado es del tipo M_2X ($M=Cr, Mo, Fe, Mn$ y $X=N, C$) o designado como Cr_2N [103]. Podemos observar en la **tabla 19 y 20**, que al comparar la matriz con el precipitado los elementos que están en mayor cantidad corresponden a los que conforman al Cr_2N . Tae-ho Lee et al. [104] investigan acerca de la precipitación del Cr_2N iniciando en el límite de grano y al realizarle un tratamiento térmico de envejecimiento crecían de manera celular y finalmente intergranular. Estos precipitados tienen un tamaño que va desde los 1 hasta los 50 μm [105] y se ha confirmado que disminuye la tenacidad y la resistencia a la corrosión [106]. Por todo lo anteriormente mencionado se supone que el precipitado encontrado en las muestras podría ser el Cr_2N .

En general, esta aleación presentó inclusiones de tipo D3 serie gruesa en comparación con las aleaciones modificadas con titanio y niobio. La de Vanadio presenta una menor calidad de fundición debido a la cantidad de inclusiones. Varios investigadores han reportado que las inclusiones de sulfuro de manganeso (MnS), constituyen el foco de inicio del ataque localizado en la corrosión [107] [108] [109] y afecta las propiedades mecánicas de los materiales como la resistencia a la fatiga [110]. Szklarska-Smialowska ha propuesto que las picaduras están nucleadas preferentemente en las inclusiones de sulfuro y en las inclusiones de óxido (sin envolturas de sulfuro) no nuclean las picaduras [111]. En contraste, M. A. Baker et. al, han reportado pozos iniciados de picado tanto en inclusiones de óxido como de sulfuro actuando como inicio de la corrosión por picadura, y en particular en los óxidos en un tiempo de 10 segundos [112]. Es por este motivo que veremos si las inclusiones de óxido generarán algún problema en los resultados de la resistencia a la corrosión.

Es importante destacar el efecto de la temperatura ya que, al comparar los resultados de las fotomicrografías con diferente tratamiento térmico se observa el aumento del tamaño de grano en aquellas probetas que estuvieron sometidas a 1200°C versus las de 1180°C. Los precipitados ricos en cromo, el tamaño de ésta, se mantuvo constante.

RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Se ensayaron dos muestras:

1. Aleación modificada con Vanadio con deformación tratada a 1180°C: V CD 1180
2. Aleación modificada con Vanadio con deformación tratada a 1200°C: V CD 1200

En la **figura 67 y 68** se presentan los valores del potencial a circuito abierto para la aleación superaustenítica con adición de Vanadio con deformación. Se utilizó una solución de NaCl al 3.5% en las diferentes temperaturas a las cuales se hicieron los ensayos. Para la **figura 67.a** la estabilización del potencial comienza alrededor de los 1300 segundos en las tres temperaturas y en la **figura 67.b** a los 1000 segundos. En la **figura 68.a y 68.b** vemos que la estabilización de las tres temperaturas ocurre a los 1000 segundos.

La tendencia en los registros del potencial a circuito abierto en la solución durante 2000 segundos del ensayo, se desplazan con el tiempo hacia valores más nobles (**figura 67 y 68**), lo que indica que las aleaciones superausteníticas son capaces de formar una película pasiva que contribuye con las propiedades protectoras frente a la corrosión.

En el potencial a circuito abierto la fluctuación de la curva manifestada en el desplazamiento del potencial hacia valores más negativos indica la inestabilidad de la película de óxido nativa como resultado de su destrucción y disolución del metal en la solución de cloruro agresivo [74]. Este fenómeno es apreciable en las curvas de OCP para la **figura 67.a** 80°C.

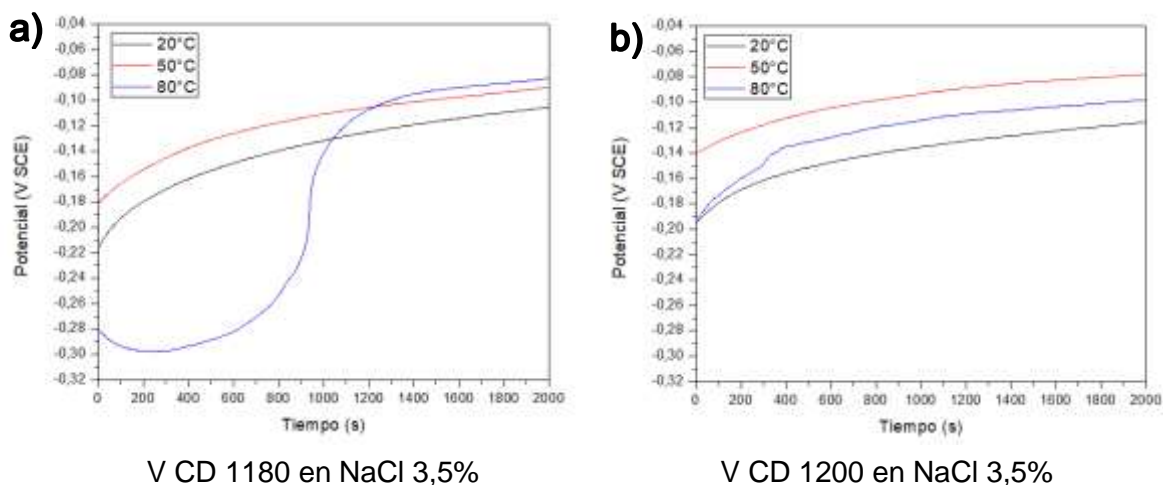
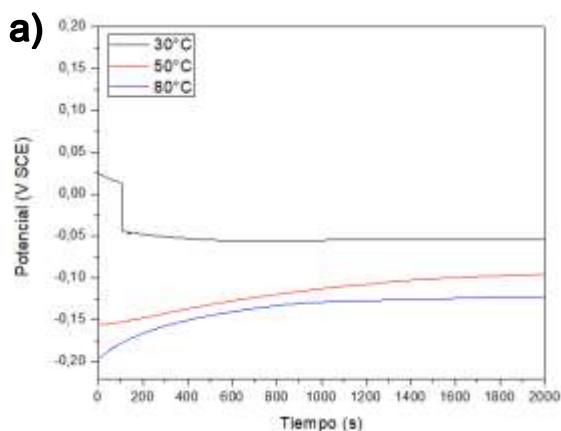
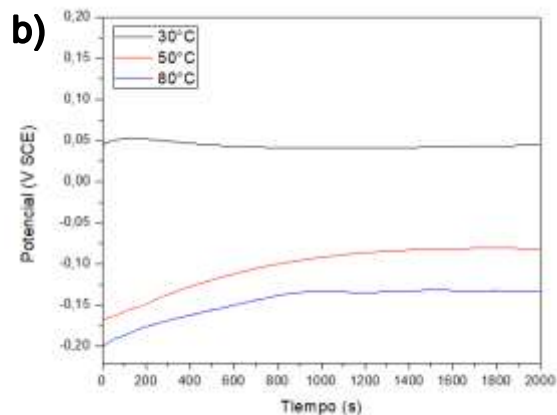


Figura 67.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Vanadio en distintas temperaturas.



V CD 1180 en NaCl 10%



V CD 1200 en NaCl 10%

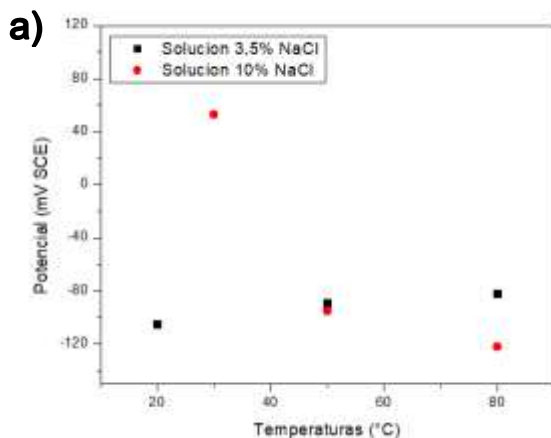
Figura 68.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Vanadio en distintas temperaturas.

En la **tabla 21**, se presentan los valores de OCP para las dos aleaciones en sus diferentes tratamientos térmicos, en cada una de las soluciones y temperaturas diferentes.

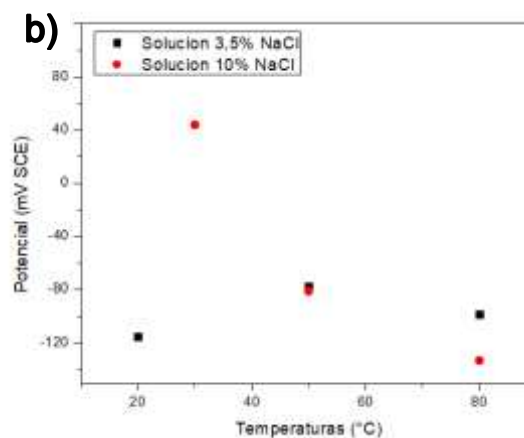
Tabla 21.- Valores de OCP (mV SCE) en la solución de NaCl al 3.5% y 10% para las tres temperaturas de trabajo.

	NaCl al 3.5%			NaCl al 10%		
	20°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
V CD 1180	-105 mV	-89 mV	-82 mV	53 mV	-95 mV	-122 mV
V CD 1200	-115 mV	-77 mV	-98 mV	-44 mV	-81 mV	-133 mV

Para observar el efecto sobre los valores de OCP, tanto la temperatura como la presencia de los iones agresivos de cloruro, en la **figura 69** se muestra la evolución de este parámetro.



V CD 1180



V CD 1200

Figura 69- Evolución de los valores OCP (mV SCE) para diferentes temperaturas de trabajo.

Al realizar la comparación de una misma aleación es importante destacar la influencia de la temperatura sobre los valores de OCP en las dos soluciones de trabajo. Como se aprecia en la **tabla 21** y en la **figura 69** los valores de OCP aumentan con el incremento de la temperatura de trabajo para la solución de NaCl al 3,5% desplazándose hacia valores de potenciales más nobles [74]. Este efecto se debe la temperatura favorece la cinética de las reacciones de corrosión y el crecimiento de la capa pasiva sobre la superficie de las aleaciones [76] [77], beneficiando al ennoblecimiento del metal.

El efecto de aumentar la concentración de cloruro de sodio desde 3.5% a 10% se explico anteriormente en la aleación modificada con titanio (página 45).

POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA CÍCLICA

Para poder llevar un orden y el lector no tenga dificultad de relacionar los fenómenos que se describirán en las curvas de polarización cíclica se escogerá una muestra representativa. Esta muestra será descrita en forma detallada y si sucede el mismo proceso para las probetas posteriores se hará referencia a esta descripción. Se ensayaron cuatro muestras en el mismo orden que se presentan a continuación:

1. Aleación modificada con Vanadio con deformación tratada a 1200°C: V CD 1200
2. Aleación modificada con Vanadio con deformación tratada a 1180°C: V CD 1180

En la **figura 70** se muestran las curvas de polarización potenciodinámica cíclica registradas para el acero inoxidable superaustenítico modificado con Vanadio con deformación a 1200 en una solución de 3.5% de NaCl a tres temperaturas diferentes (20°, 50° y 80°C) y en una solución al 10% de NaCl a tres temperaturas diferentes (30°, 50° y 80°C).

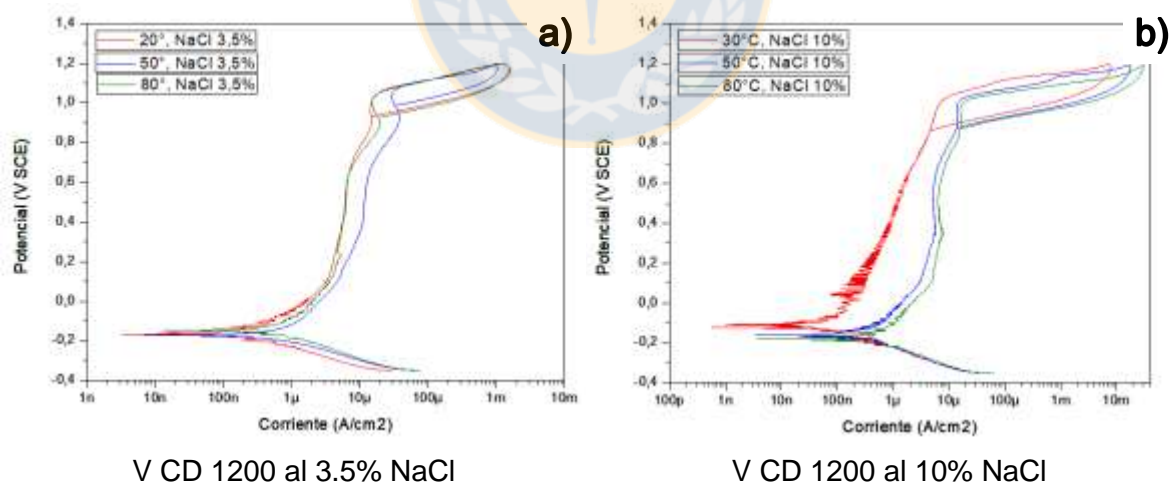


Figura 70.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Vanadio con deformación a 1200 para diferentes temperaturas de trabajo.

Tal como se observa en la **figura 70** todas las curvas presentan la misma forma. En ellas se distinguen cuatro zonas: la catódica, de transición (catódica-anódica), pasiva y la de transpasivación o picado. Todas estas zonas descritas en el marco teórico de la tesis (sección de polarización potenciodinámica), las cuales nos permiten la obtención de

parámetros electroquímicos propios. Para ambos gráficos se presentan las mismas características de la curva, desde el momento en que empieza el barrido de potenciales (-350 mV_{SCE}), la densidad de corriente disminuye la rama catódica hasta llegar al potencial de corrosión. A partir de este valor de potencial, la densidad de corriente vuelve a incrementar hasta alcanzar un valor constante, conocido como densidad de corriente de pasivación y origina la zona de pasividad. Para ambos gráficos la zona de pasividad abarca un amplio rango de potenciales que van desde el potencial de corrosión, en sus diferentes temperaturas, hasta los 1000 mV_{SCE}. A potenciales superiores se puede apreciar un incremento brusco en la densidad de corriente, lo que indica la disolución de la película pasiva llegando a la zona de transpasividad de la curva [74].

Es importante señalar la ausencia del ciclo de histéresis característica de la corrosión por picadura. Este hecho se confirma a causa de que al ocurrir la inversión de los potenciales (el retorno de la curva) prácticamente vuelve por la misma rama. Gutiérrez y sus colaboradores [80], afirman que la ausencia del ciclo de histéresis está relacionado con el fenómeno de la corrosión generalizada. Es por esto que no será posible obtener los parámetros característicos que miden la susceptibilidad del acero al ataque por picadura.

La polarización potenciodinámica se da inicio con la zona catódica para ambas figuras (4 y 5) que se obtiene hasta llegar al potencial de corrosión, en esta región se produce la reacción de evolución del hidrógeno la cual tiene lugar sobre la superficie de las aleaciones:



En la **figura 70** se muestra que para ambas soluciones la forma de la curva corrobora la pasivación a todas las temperaturas de trabajo, puesto que posee un amplio rango de potenciales en la zona de pasividad. Este hecho ocurre gracias a la formación de una película protectora sobre la superficie de las aleaciones compuesta de tres capas: una interfase rica en níquel entre el metal/capa [73][74][75], sobre ésta se forma una película de óxido de Cromo (descrito igual en la sección anterior Cr₂O₃), mientras que la subcapa externa estaría compuesta por óxidos de Hierro e hidróxido de Cromo y se ve afectada por las condiciones externas, en lo que respecta a su espesor como a su estequiometría.

Podemos observar que, en la zona de pasividad, entre los 350 mV_{SCE} y 450 mV_{SCE} existe un aumento y, posterior a esto, una disminución de la densidad de corriente pasiva. Este fenómeno se puede observar de manera más clara en la **figura 70.b** 50°C en donde hay un aumento de concentración de NaCl. Olsson y Landolt atribuyen este fenómeno a la disolución selectiva del Hierro, dejando al Cromo enriquecido en la película pasiva. Este comportamiento se rige por la diferencia en la difusión de Hierro y Cromo en la capa pasiva [86][87] por causa del cambio de valencia de 2 a 3 del Hierro para solución ácida [75].

Entre los 600 mV_{SCE} a los 900 mV_{SCE} se observa un leve aumento de la densidad de corriente (**figura 70.a** 50°C) para ambas aleaciones en las tres temperaturas diferentes, este efecto es conocido como corrosión por hendidura. En cada ensayo se observó el registro de crevice en la zona en donde se posiciona el o-ring (**figura 71**).

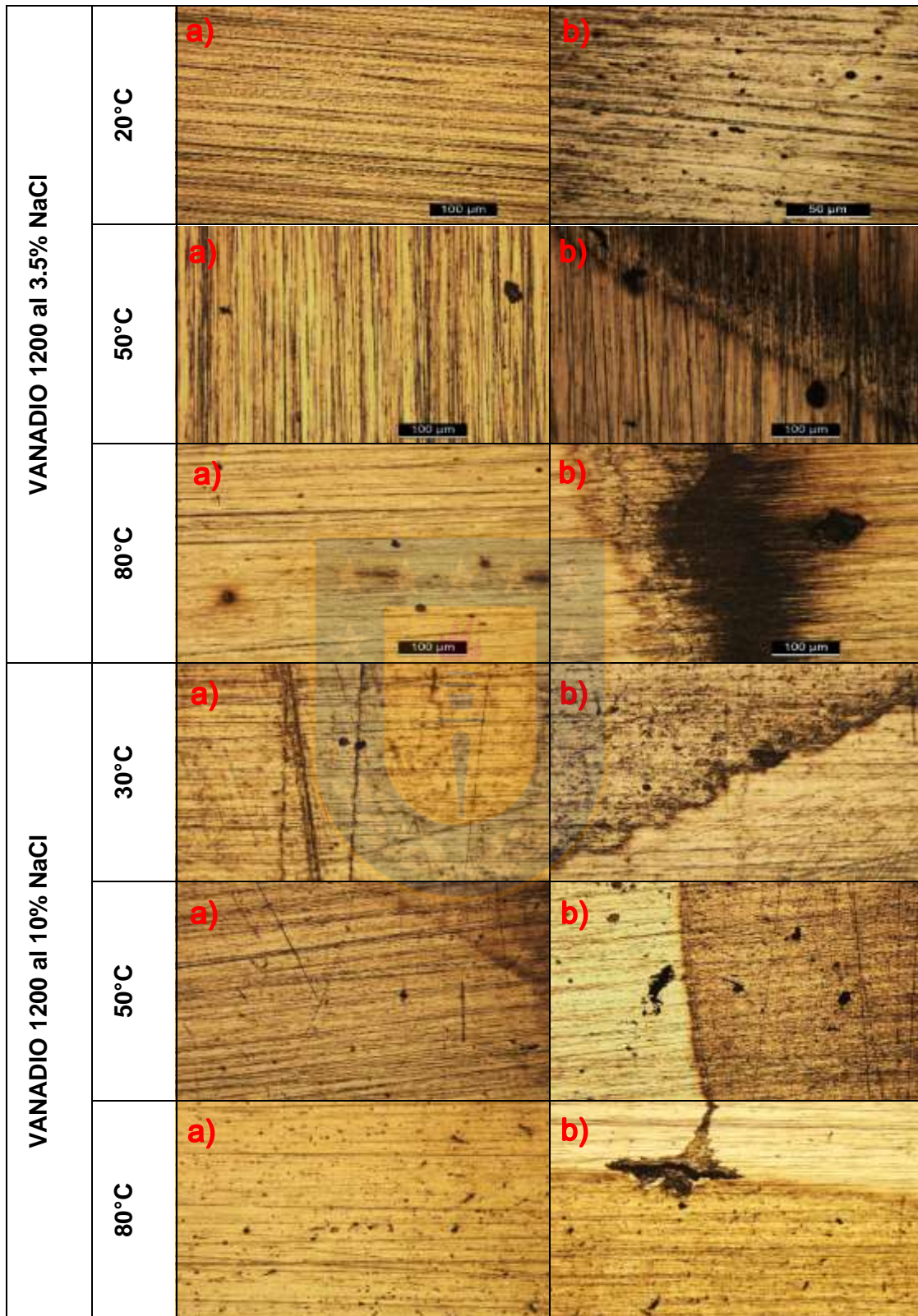


Figura 71.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación V CD 1200 a una solución de 3.5% y 10% de NaCl.

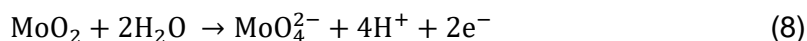
A causa de utilizar una solución que posee cloruros se sugiere la aparición de corrosión por picadura, pero como fue dicho anteriormente, tanto la forma de las curvas obtenidas como las imágenes mediante microscopía óptica revelan una aleación, prácticamente sin daños en el centro de la muestra (ver **figura 71.a**) en las diferentes temperaturas.

Las micrografías de las **figuras 71.a** tomadas desde el centro de la muestra señalan la existencia de pequeñas imperfecciones, así como marcas sobre la superficie, como consecuencia del lijado que fue realizado antes del barrido potenciodinámico. Para las micrografías pertenecientes al borde de la muestra **figuras 71.b** dejar ver que con el incremento de la temperatura se profundizaba el daño por hendidura en donde se ubicaba el o-ring siendo el más severa a los 80°C para ambas soluciones. La **figura 71.b** en la solución al 3.5% de NaCl permite observar la evolución de la corrosión por hendidura con respecto a la temperatura. Para los 20°C en la posición del o-ring solo deja manchada la muestra, en los 50°C se observar una pequeña cantidad de grietas para la misma ubicación y finalmente a los 80°C se observa el crecimiento de la grieta.

Aunque son numerosas las investigaciones que afirman que la corrosión por picadura se inicia con la presencia de los iones cloruros [88][89][90], las picaduras no progresan a medida que el potencial aumenta por encima de la región de transpasivación, el Hierro enriquecido en la capa más externa de la película actúa como un agente pasivante secundario [91], [92] debido a lo cual el potencial de inicio de pasivación secundaria es menor en las soluciones utilizadas (pH=5). Ambas aleaciones a todas las temperaturas presentaron una segunda variación en la densidad de corriente donde hubo un aumento seguido de una disminución en entre los 900 mV_{SCE} y 1000 mV_{SCE}, donde ocurre un estado de pasivación secundaria, como resultado de la rápida disolución del Cromo. Kirchheim Et. Al.[93], afirman que durante la transición de la región pasiva a la transpasiva, el contenido total del Cromo disminuye aproximadamente en una monocapa de óxido por causa de la disolución correspondiente al Cr a CrO₄²⁻ como indica la ecuación (7).



Macdonald [94][95] propone que en un medio con cloruro y un aumento de la temperatura el potencial de ruptura casi no es afectado, pero que la corriente de disolución aumenta notoriamente. Demostrando que la corrosión localizada no resulta de la acción dañina del cloruro o la temperatura, sino que es causada por la alteración estructural de la capa en el rango de transpasividad. Concluyendo que la ruptura de la pasividad en estas aleaciones está relacionada a la disolución oxidativa de la capa a altos potenciales anódicos, debido al proceso ocurrido en la ecuación (2) en donde ocurre un adelgazamiento o destrucción completa de la película pasiva.



En paralelo, se desarrolla la oxidación del Molibdeno encontrándose que a bajos potenciales -100 mV (SCE) el estado del Mo⁴⁺ es dominante, mientras que a +500 mV (SCE) el Molibdeno está presente como Mo⁶⁺ [96] [97]. J. N. Wnklyn sugieren que la oxidación del Molibdeno, ecuación (8), actúa como un agente pasivante al liberar molibdanatos protectores en la capa externa [98].

En la **figura 72** se muestran las curvas de polarización potenciodinámica cíclica registradas para el acero inoxidable superaustenítico modificado con Titanio con deformación a 1180 en una solución de 3.5% de NaCl a tres temperaturas diferentes (20°, 50° y 80°C) y en una solución al 10% de NaCl a tres temperaturas diferentes (30°, 50° y 80°C).

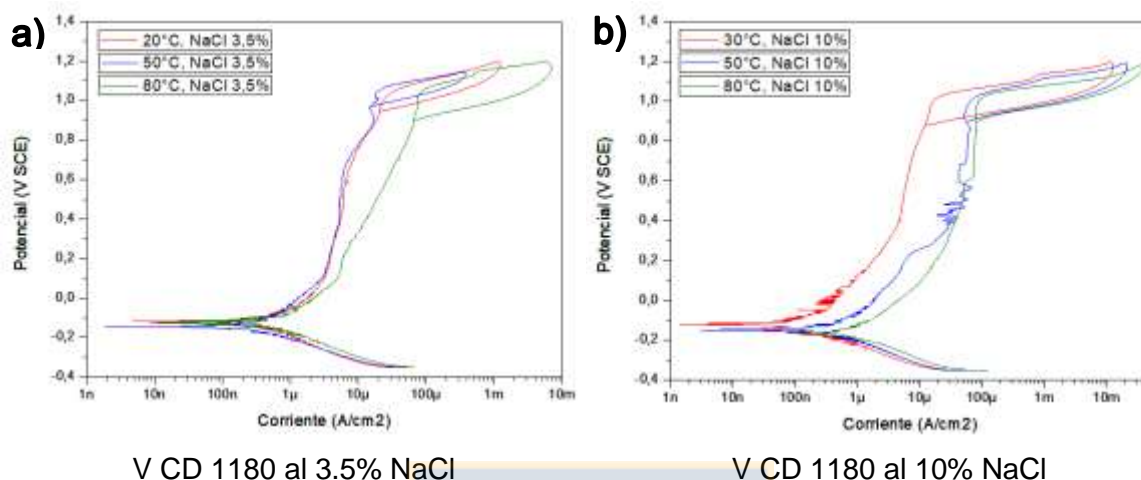


Figura 72.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Vanadio con deformación a 1180 para diferentes temperaturas de trabajo.

En la **figura 72** podemos observar que, a bajas temperaturas 20°C, se pueden distinguir el mismo comportamiento de las curvas en ambas soluciones que describen cuatro zonas: la catódica, de transición (catódica-anódica), pasiva y la de transpasivación. Se da inicio al barrido de potenciales (-350 mV_{SCE}), la densidad de corriente disminuye la rama catódica hasta llegar al potencial de corrosión. A partir de este valor de potencial, la densidad de corriente vuelve a incrementar hasta alcanzar un valor constante, conocido como densidad de corriente de pasivación y origina la zona de pasividad. Esta zona de pasividad abarca un amplio rango de potenciales si la muestra se encuentra en transpasividad que van desde el potencial de corrosión hasta los 1000 mV_{SCE}. A potenciales superiores se puede apreciar un incremento brusco en la densidad de corriente, lo que indica la disolución de la película pasiva llegando a la zona de transpasividad de la curva [74]. Este hecho se confirma a causa de que al ocurrir la inversión de los potenciales (el retorno de la curva) prácticamente vuelve por la misma rama (**figura 72.a y 72.b** en todas las temperaturas). Al comparar las curvas de la aleación V CD 1180 a una misma temperatura, pero diferente solución vemos la incidencia de la agresividad del medio en que la densidad de corriente aumentando de forma notoria. Por ejemplo, al comparar las curvas a 50°C en la solución de 3.5% de NaCl a un potencial de 1200 mV_{SCE} se obtiene una densidad de corriente de 900 µA, mientras que en la solución del 10% de NaCl a un potencial de 1200 mV_{SCE} se obtiene una densidad de corriente de 11 mA.

Las micrografías de las **figuras 73.a** son capturadas desde el centro de la muestra y señalan la existencia de pequeñas imperfecciones como consecuencia del lijado que fue realizado antes del barrido potenciodinámico.

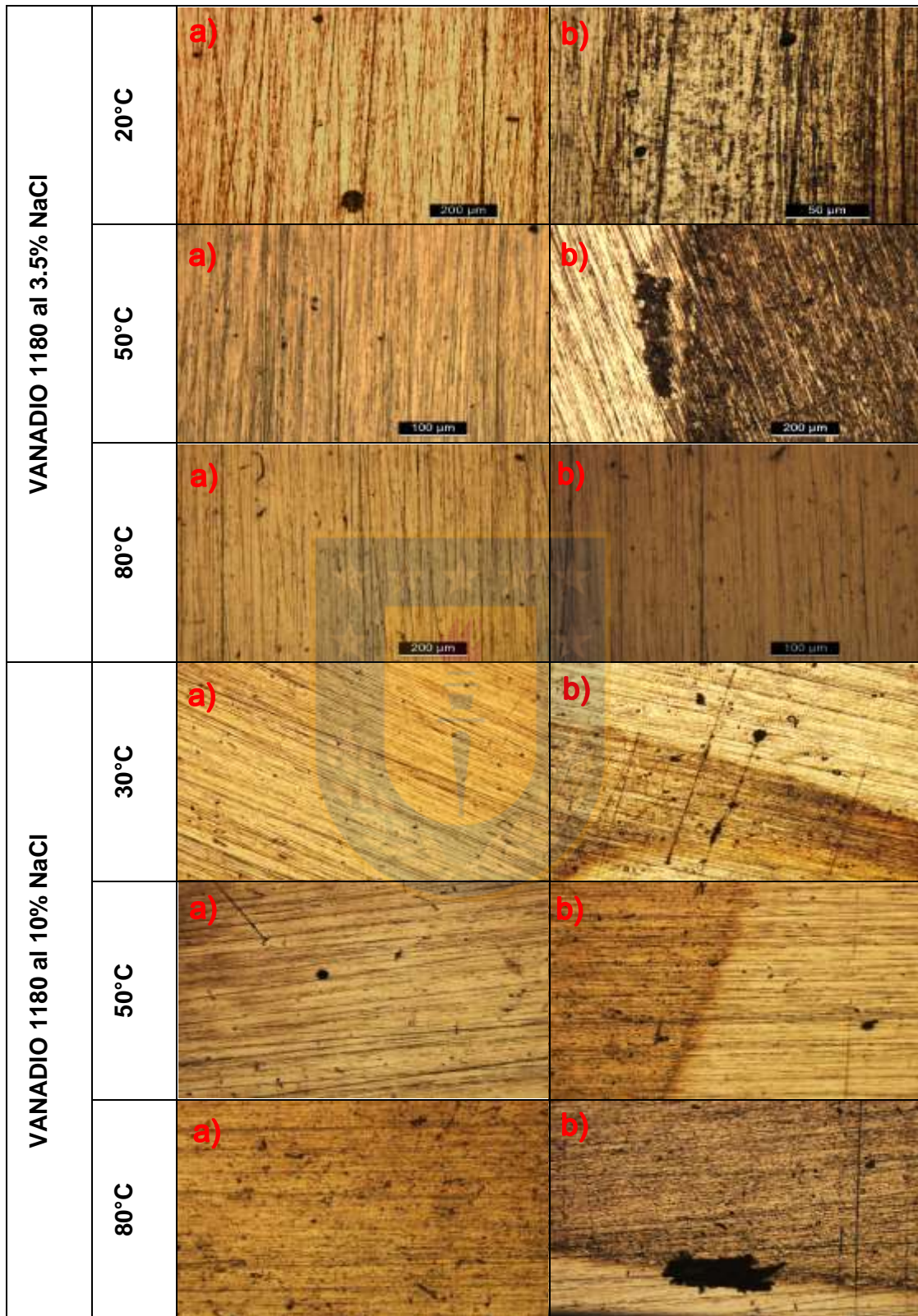


Figura 73.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación V CD 1200 a una solución de 3.5% y 10% de NaCl.

Para las micrografías pertenecientes al borde de la muestra **figuras 73.b** no presentan un daño severo con el incremento de la temperatura donde se ubicaba el o-ring. La **figura 73** en la solución al 10% de NaCl permite observar la evolución de la corrosión por hendidura con respecto a la temperatura. Para los 20°C y 50°C solo deja manchada la muestra y en los 80°C la grieta comienza aparecer en la posición del o-ring.

A continuación, en la **tabla 22**, se presentan los valores de los potenciales de corrosión, ruptura y protección para las dos aleaciones en sus diferentes tratamientos térmicos, en cada una de las soluciones y temperaturas diferentes.

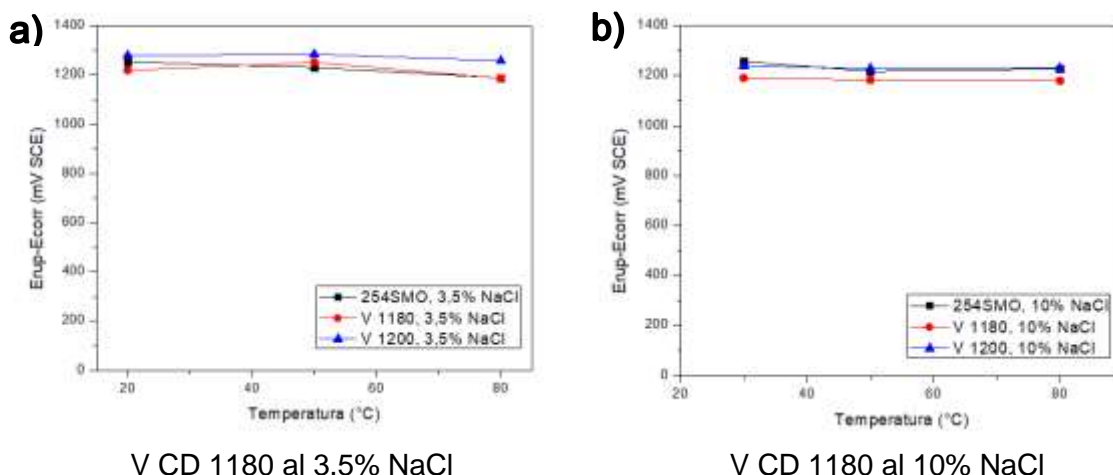
Tabla 22. Valores de los potenciales de corrosión, ruptura y protección (mV SCE) en la solución de NaCl al 3.5% y al 10% para las tres temperaturas de trabajo.

	Solución 3.5% NaCl									Solución 10% NaCl								
	Potencial de corrosión E_{corr} (mV SCE)			Potencial de ruptura E_{rup} (mV SCE)			Potencial de protección E_{prot} (mV SCE)			Potencial de corrosión E_{corr} (mV SCE)			Potencial de ruptura E_{rup} (mV SCE)			Potencial de protección E_{prot} (mV SCE)		
	20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
254SMO	-112	-122	-66	1143	1110	1124	970	1025	996	-187	-138	-174	1070	1079	1054	959	944	933
V CD 1180	-119	-144	-126	1101	1109	1062	1002	1036	917	-122	-146	-163	1069	1037	1017	936	921	910
V CD 1200	-165	-170	-145	1116	1116	1114	993	1022	980	-122	-157	-174	1117	1072	1055	953	933	926

El potencial de ruptura y protección se determinó a partir de las curvas obtenidas por la polarización potenciodinámica como el potencial al cual la densidad de corriente excede $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la curva de ida y cuando baja a $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el barrido inverso. Se eligió el valor de $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ porque corresponde a una marcada desviación de la densidad de corriente pasiva ($10\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) [99][100][77].

Al realizar un análisis comparativo de los potenciales de corrosión obtenidos en la **tabla 22** no es posible encontrar alguna correlación entre estos en base al efecto que puede tener con la temperatura, esto se atribuye a la preparación de la muestra que tiene incidencia directa.

A pesar de que el material estuvo sometido a condiciones de trabajo cada vez más severas por efecto de la temperatura la **tabla 22** nos presenta que la ruptura de la capa pasiva se llevó a cabo a potenciales muy similares, lo que indica la estabilidad de la película; puesto que, posee un amplio intervalo de potenciales en el estado pasivo. En este sentido se puede evaluar de manera cuantitativa el estado pasivo considerando la diferencia entre el potencial de ruptura y el potencial de corrosión ($E_{rup} - E_{corr}$) como un indicador del rango de potenciales en el que la aleación está en estado pasivo y que corresponde a la región pasiva en la curva potenciodinámica. La evolución del rango de pasividad para las tres aleaciones se puede ver claramente en la **figura 74**. Es importante destacar que con el aumento de la temperatura la aleación del 254SMO es la que posee el mayor rango de potenciales en estado de pasividad, mientras que las aleaciones de V CD 1180 y V CD 1200 se encuentran bastante cercanas a la muestra patrón. Al comparar las aleaciones en las diferentes soluciones de NaCl se observa el efecto de los cloruros, ya que al aumentar la concentración se observa una disminución el rango de pasividad de las 3 aleaciones.



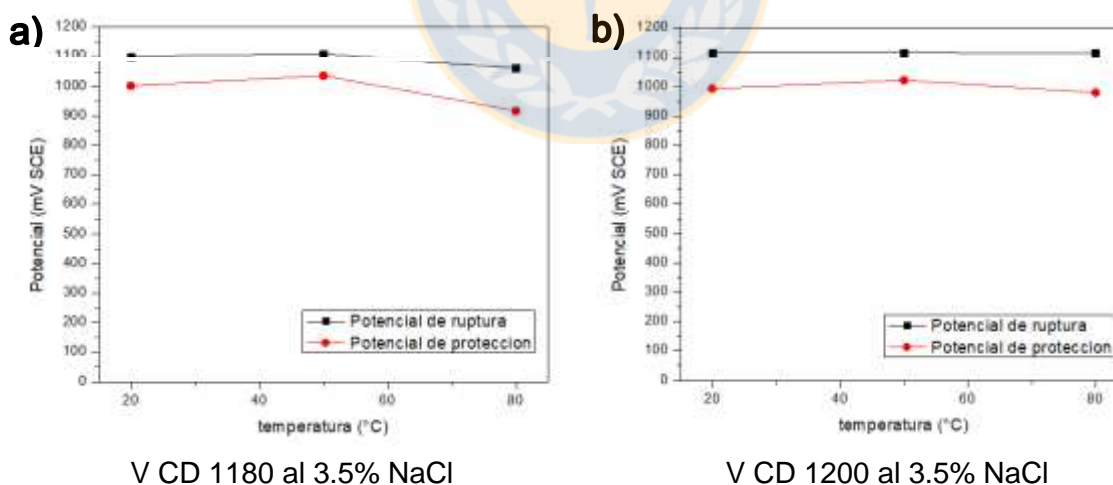
V CD 1180 al 3.5% NaCl

V CD 1180 al 10% NaCl

Figura 74.- Evolución del rango de pasividad para el 254SMO, Vanadio a 1180 y 1200 en función de la temperatura.

El objetivo de realizar curvas de polarización potenciodinámica es poder encontrar el valor de la CPT (temperatura crítica de picado) esto se realiza al graficar el potencial de ruptura a diferentes temperaturas, y se visualiza al ocurrir una transición abrupta entre la corrosión transpasiva a la corrosión por picadura con el aumento de la temperatura [90][100][101][99].

Para observar más claramente este efecto se graficaron los potenciales de ruptura y protección con respecto a la temperatura que se presentan en los siguientes gráficos de la figura 75 y 76.



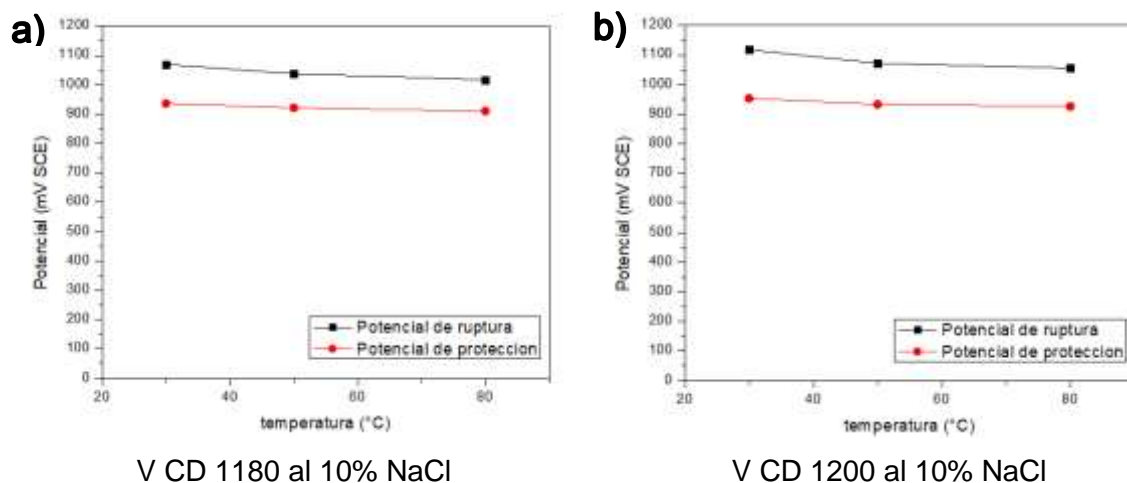
V CD 1180 al 3.5% NaCl

V CD 1200 al 3.5% NaCl

Figura 75.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección para la aleación de V CD 1180 y 1200.

Muchos investigadores utilizan este método para encontrar el valor de la CPT, por ejemplo, Abd El Meguid y Abd El Latif [100] describen que la curva de potencial de ruptura y protección versus la temperatura tiene una forma de S denotando que por sobre el potencial de una cierta temperatura ocurre una disminución abrupta en ambos potenciales (ejemplo de la

literatura visto anteriormente en la aleación de Ti). Las **figuras 75 y 76** presentan una disminución de potenciales leve con el aumento de la temperatura lo que reafirma que la muestra se encuentra en zona de transpasividad.



V CD 1180 al 10% NaCl

V CD 1200 al 10% NaCl

Figura 76.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección para la aleación de V CD 1180 y 1200.

Podemos destacar el efecto del tratamiento térmico al comparar ambas aleaciones modificadas con vanadio, pero con diferente tratamiento térmico a 1180°C y a 1200°C. Al utilizar una misma solución en una temperatura determinada el potencial de ruptura y protección es mayor en la aleación modificada con Vanadio a 1200°C respecto de la templada a 1180°C.

RESULTADOS MECÁNICOS Y DISCUSIONES

No se realizaron ensayos mecánicos por falta de material.

ALEACIÓN MODIFICADA CON NIOBIO

Para la caracterización microestructural de la aleación modificada con niobio, se adquirieron los datos de una memoria titulada como “Diseño, producción y caracterización de acero inoxidable Superaustenítico con adición de Niobio y Manganeso” [21] y un paper en base a la tesis mencionada “Design and Characterization of Super Austenitic Stainless Steel Stabilized with Niobium Produced by Induction Melting at Open Atmosphere” [113], por lo que se presentará un resumen de los resultados obtenidos para finalmente relacionar esto, con la caracterización mecánica y frente a la corrosión. Además, se comparan estos resultados con las otras aleaciones formuladas.

En la **figura 77** se presenta un esquema resumen de la aleación modificada con niobio los tratamientos térmicos, la caracterización microestructural, mecánica y corrosiva.

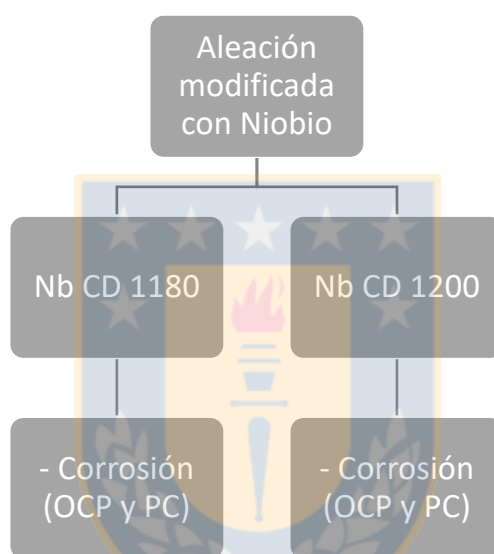


Figura 77.- Esquema de la aleación modificada con Titanio (SD: sin deformación y CD: con deformación).

Las muestras solamente fueron caracterizadas con respecto a la corrosión donde se les aplicó ensayos en OCP y PC. Los resultados del análisis microestructural y mecánico se obtuvo de la memoria de título “Diseño, producción y caracterización de acero inoxidable Superaustenítico con adición de Niobio y Manganeso” [21] y el paper “Design and Characterization of Super Austenitic Stainless Steel Stabilized with Niobium Produced by Induction Melting at Open Atmosphere” [113].

DIAGRAMA DE FASES ALEACIÓN MODIFICADA CON NIOBIO

Por medio del programa ThermoCalc, se realizó la construcción del diagrama de fases para el acero inoxidable super austenítico modificado con niobio que presenta las fases termodinámicamente estables a las temperaturas de los tratamientos térmicos aplicados que son a 1180°C y 1200°C.

Como se observa en la **figura 78**, ambas temperaturas, 1180°C y 1200°C utilizadas en los tratamientos térmicos de austenización, presentan una microestructura de austenita estable

y precipitados Nb-MX. No se espera la formación de fases intermetálicas indeseables como sigma, carburos $M_{23}C_6$ o fase Z en este rango de temperatura.

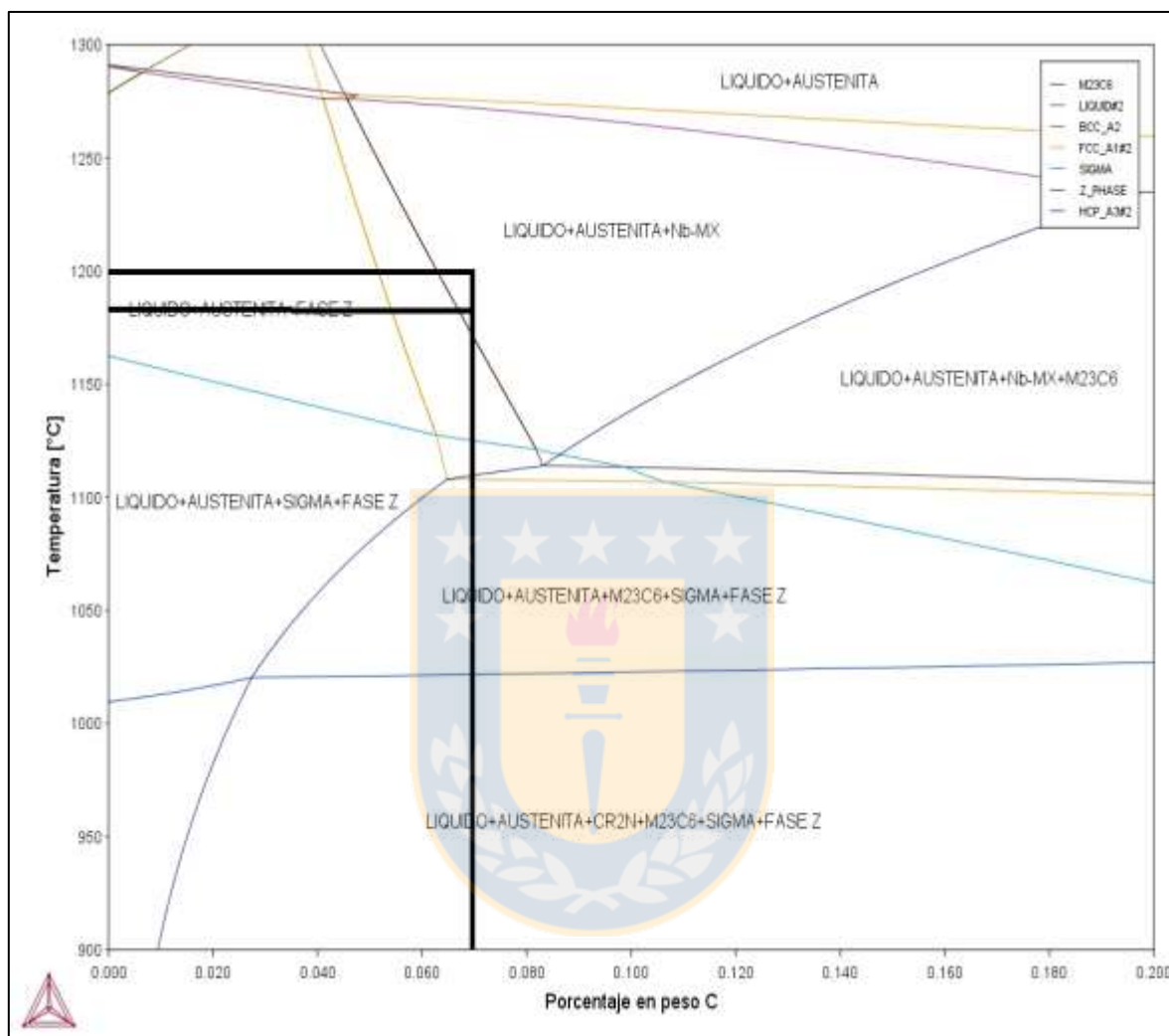


Figura 78.- Diagrama de fases del ASSS modificado con Niobio variando el porcentaje de Carbono con respecto a la temperatura.

Mediante microanálisis de microscopía óptica, las probetas de acero inoxidable superaustenítico con adición de niobio y tratamiento térmico a 1180°C y 1200°C, muestran inclusiones de óxido que se clasifican como tipo D1 serie fina según la norma ASTM E-45 [68]. Al analizar los resultados de la clasificación y distribución de las inclusiones podemos asegurar un buen control del proceso de fundición, al presentar este una baja cantidad de inclusiones. La ausencia de sulfuros da un buen indicio frente a las propiedades de la resistencia a la corrosión debido a que muchos estudios han corroborado que este tipo de inclusiones constituye un sitio preferencial para el inicio de la corrosión por picadura [107] [114].

El ataque químico de las muestras de este acero modificado con niobio se realizó utilizando un reactivo llamado agua regia que revela una matriz con granos de austenita, maclas de recristalización debido a la deformación en caliente y precipitados en los límites de grano. Las probetas de ambos tratamientos térmicos presentaron un tamaño de grano número 4 según la norma ASTM E-112 [69] a pesar de las diferentes temperaturas utilizadas en el tratamiento térmico. Esta respuesta se debe al efecto que produce la adición de Niobio en la aleación, que actúa como afinador de grano a causa de la formación de partículas de Nb-MX. Estas partículas se fijan en los límites de grano evitando que éste crezca [115].

Para caracterizar las fases secundarias de la muestra se realizaron análisis EDS y WDS. Se identificaron dos tipos de partículas ricas en Nb: Nb-MX y fase Z. La composición química de la fase Z es muy similar a las partículas Nb-MX, la diferencia entre ambos precipitados se encuentra en el contenido de Cr de cada fase. P.W. Robinson et al. han informado que la fase Z presenta un mayor contenido de Cr en comparación con las partículas Nb-MX [116]. Estas observaciones se corroboraron mediante análisis de líneas, EDS y WDS. Se ha establecido que la fase Z en el acero inoxidable superaustenítico es un nitruro estable del tipo CrNbN, que muestra una rápida cinética de formación en la matriz austenítica. Es importante tener en cuenta que los cálculos de Thermo-Calc no predijeron las partículas de fase Z como precipitados estables en las temperaturas escogidas para los tratamientos térmicos. A pesar de eso, la fase Z se identificó experimentalmente mediante análisis WDS. Esta observación puede explicarse por el mapa de electrones retrodispersado de EPMA observándose que las fases secundarias formadas, a lo largo de los límites de grano y dentro de la matriz son la fase Z, la fase NbC / Z híbrida y la fase Nb partículas [117]. Estos precipitados son fácilmente reconocibles por el contenido de Nb y Cr resaltados en el análisis de mapeo (la fase Z mostró un mayor contenido de Cr que NbC). Por otro lado, los carburos de NbC pueden identificarse por regiones donde solo se detectó la señal de Nb [118]. Estos resultados sugieren que durante el tratamiento de hibridación en solución a 1180°C/1h, las partículas de NbN se transformaron en la fase Z y Nb (C, N) se transformaron en partículas híbridas (cinética de precipitación más lenta)[117][118]. Sin embargo, NbC permanece sin transformar durante el tratamiento térmico.

RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

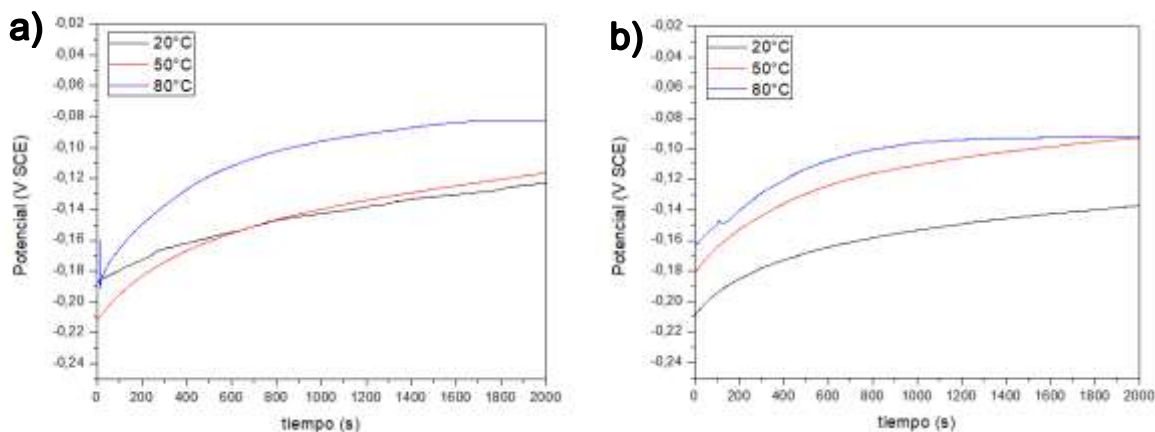
POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Se ensayaron dos muestras:

1. Aleación modificada con Niobio con deformación tratada a 1180°C: Nb CD 1180
2. Aleación modificada con Niobio con deformación tratada a 1200°C: Nb CD 1200

En la **figura 79 y 80** se presentan los valores del potencial a circuito abierto para la aleación superaustenítica con adición de Vanadio con deformación. Se utilizó una solución de NaCl al 3.5% en las diferentes temperaturas a las cuales se hicieron los ensayos Para la **figura 79.a** la estabilización del potencial comienza alrededor de los 1200 segundos en las tres

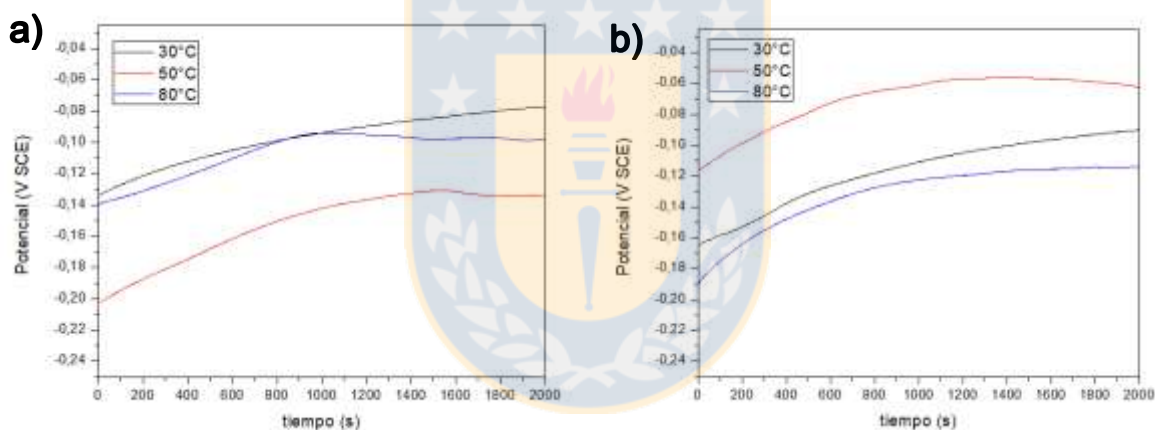
temperaturas diferentes, mientras que para la **figura 79.b** se estabiliza a los 800 segundos para las tres temperaturas.



Nb CD 1180 en NaCl 3,5%

Nb CD 1200 en NaCl 3,5%

Figura 79.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Niobio en distintas temperaturas.



Nb CD 1180 en NaCl 10%

Nb CD 1200 en NaCl 10%

Figura 80.- Evolución del potencial a circuito abierto del acero inoxidable superaustenítico con adición de Niobio en distintas temperaturas.

La tendencia en los registros del potencial a circuito abierto en la solución durante 2000 segundos del ensayo, se desplazan con el tiempo hacia valores más nobles (**figura 79 y 80**), lo que indica que las aleaciones superausteníticas son capaces de formar una película pasiva que contribuye a sus propiedades protectoras frente a la corrosión. En el potencial a circuito abierto la fluctuación de la curva manifestada en el desplazamiento del potencial hacia valores más negativos indica la inestabilidad de la película de óxido nativa como resultado de su destrucción y disolución del metal en la solución de cloruro agresivo [74]. Este fenómeno es apreciable en las curvas de OCP a 1180°C para las soluciones de NaCl al 10% a las temperaturas de 50°C y 80°C en donde ocurren fluctuaciones hacia valores más negativos (**figura 80.a**). Para la **figura 80.b** podemos apreciar que las curvas se estabilizan a los 1300 segundos aproximadamente para las tres temperaturas.

A continuación, en la **tabla 23**, se presentan los valores de potencial a circuito abierto (OCP) para las dos aleaciones en sus diferentes tratamientos térmicos, en cada una de las soluciones y temperaturas diferentes.

Tabla 23.- Valores de OCP (mV SCE) en la solución de NaCl al 3.5% y 10% para las tres temperaturas de trabajo.

	NaCl al 3.5%			NaCl al 10%		
	20°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
V CD 1180	-105 mV	-89 mV	-82 mV	53 mV	-95 mV	-122 mV
V CD 1200	-115 mV	-77 mV	-98 mV	-44 mV	-81 mV	-133 mV

Para observar más claramente el efecto que tienen sobre los valores de OCP, tanto la temperatura como la presencia de los iones agresivos de cloruro, en la **figura 81** se presenta la evolución de este parámetro.

En general, al realizar la comparación de una misma aleación es importante destacar la influencia de la temperatura sobre los valores de OCP en las dos soluciones de trabajo. Como se aprecia en la **tabla 23** y en la **figura 81** los valores de OCP aumentan con el incremento de la temperatura de trabajo para la solución de NaCl al 3.5% desplazándose hacia valores de potenciales más nobles [74]. Este efecto se debe a que la temperatura favorece la cinética de las reacciones de corrosión y el crecimiento de la capa pasiva sobre la superficie de las aleaciones [76] [77], beneficiando al ennoblecimiento del metal.

El efecto de aumentar la concentración de cloruro de sodio desde 3.5% a 10% fue mencionado en la página 45.

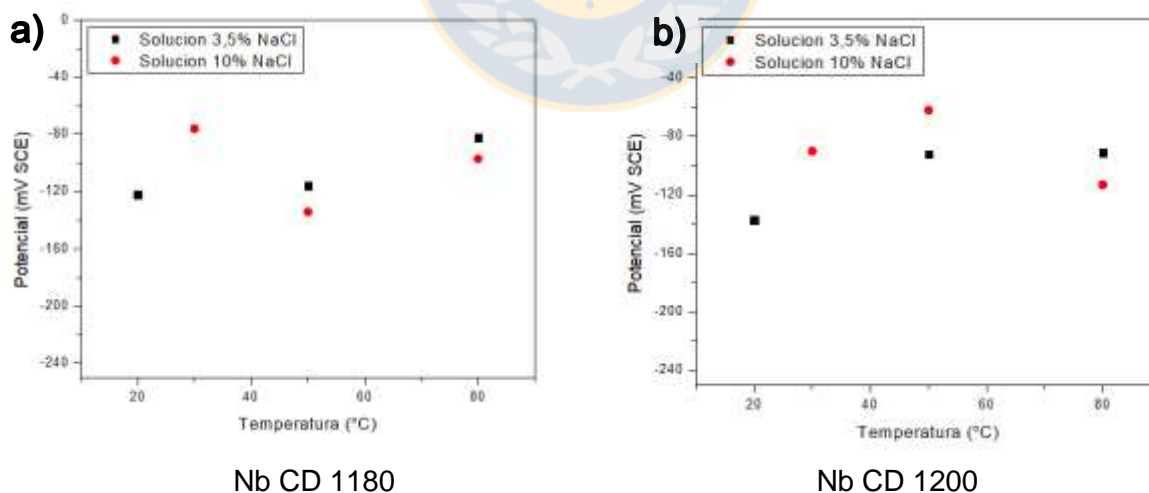


Figura 81- Evolución de los valores OCP (mV SCE) para diferentes temperaturas de trabajo.

POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA CÍCLICA

Para poder llevar un orden y el lector no tenga dificultad de relacionar los fenómenos que se describirán en las curvas de polarización cíclica se escogerá una muestra representativa. Esta muestra será descrita en forma detallada y si sucede el mismo proceso para las

probetas posteriores se hará referencia a esta descripción. Se ensayaron dos muestras en el mismo orden que se presentan a continuación:

1. Aleación modificada con Niobio con deformación tratada a 1200°C: Nb CD 1200
2. Aleación modificada con Niobio con deformación tratada a 1180°C: Nb CD 1180

En la **figura 82** se muestran las curvas de polarización potenciodinámica cíclica registradas para el acero inoxidable superaustenítico modificado con Niobio con deformación a 1200 en una solución de 3.5% de NaCl a tres temperaturas diferentes (20°, 50° y 80°C) y en una solución al 10% de NaCl a tres temperaturas diferentes (30°, 50° y 80°C).

Tal como se observa en la **figura 82** todas las curvas presentan la misma forma. En ellas se distinguen cuatro zonas: la catódica, de transición (catódica-anódica), pasiva y la de transpasivación o picado. Todas estas zonas descritas en el marco teórico de la tesis (sección polarización potenciodinámica) las cuales nos permiten la obtención de parámetros electroquímicos propios. Para ambos gráficos se presentan las mismas características de la curva, desde el momento en que empieza el barrido de potenciales $-350 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, la densidad de corriente disminuye la rama catódica hasta llegar al potencial de corrosión. A partir de este valor de potencial, la densidad de corriente vuelve a incrementar hasta alcanzar un valor constante, conocido como densidad de corriente de pasivación y origina la zona de pasividad. Para ambos gráficos la zona de pasividad abarca un amplio rango de potenciales que van desde el potencial de corrosión, en sus diferentes temperaturas, hasta los $1000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. A potenciales superiores se puede apreciar un incremento brusco en la densidad de corriente, lo que indica la disolución de la película pasiva llegando a la zona de transpasividad de la curva [74].

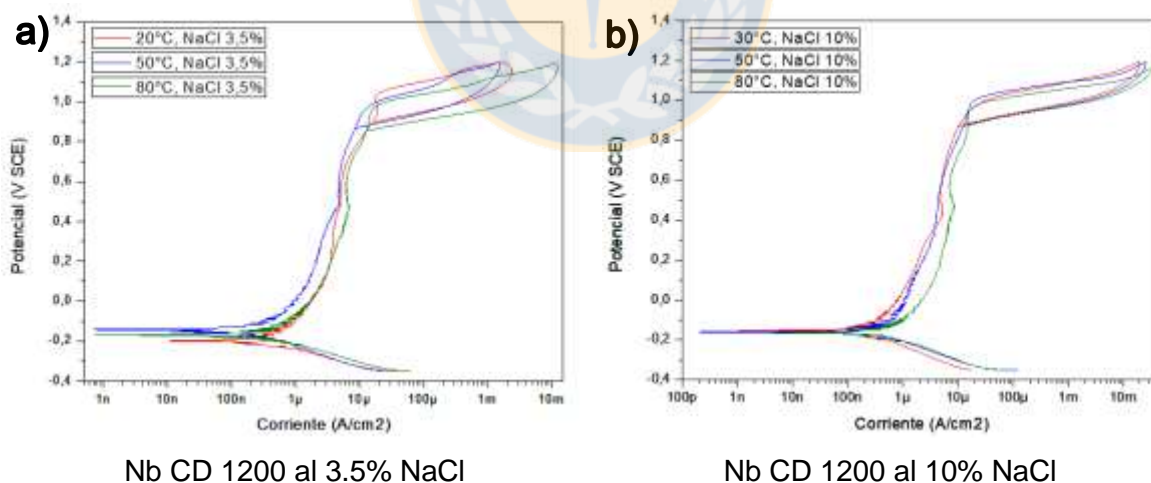


Figura 82.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Niobio con deformación a 1200 para diferentes temperaturas de trabajo.

Es importante señalar la ausencia del ciclo de histéresis característica de la corrosión por picadura. Este hecho se confirma a causa de que al ocurrir la inversión de los potenciales (el retorno de la curva) prácticamente vuelve por la misma rama. Gutiérrez y sus colaboradores [80], afirman que la ausencia del ciclo de histéresis está relacionado con el

fenómeno de la corrosión generalizada. Es por esto que no será posible obtener los parámetros característicos que miden la susceptibilidad del acero al ataque por picadura.

La polarización potenciodinámica se da inicio con la zona catódica para la **figura 82.a y 82.b** que se obtiene hasta llegar al potencial de corrosión, en esta región se produce la reacción de evolución del hidrógeno la cual tiene lugar sobre la superficie de las aleaciones:



En estas figuras se muestran que para ambas aleaciones la forma de la curva corrobora la pasivación a todas las temperaturas de trabajo, puesto que posee un amplio rango de potenciales en la zona de pasividad. Este hecho ocurre gracias a la formación de una película protectora sobre la superficie de las aleaciones compuesta de tres capas: una interfase rica en níquel entre el metal/capa [73][74][75], sobre ésta se forma una película de óxido de Cromo (descrito igual en la sección anterior Cr_2O_3), mientras que la subcapa externa estaría compuesta por óxidos de Hierro e hidróxido de Cromo y se ve afectada por las condiciones externas, en lo que respecta a su espesor como a su estequiometría.

Podemos observar que, en la zona de pasividad, entre los 300 mV_{SCE} y 500 mV_{SCE} existe un aumento y, posterior a esto, una disminución de la densidad de corriente pasiva para todas las muestras. Este fenómeno se puede observar de manera más clara en la figura 5 en donde hay un aumento de concentración de NaCl. Olsson y Landolt atribuyen este fenómeno a la disolución selectiva del Hierro, dejando al Cromo enriquecido en la película pasiva. Este comportamiento se rige por la diferencia en la difusión de Hierro y Cromo en la capa pasiva [86][87] por causa del cambio de valencia de 2 a 3 del Hierro para solución ácida [75]. Este efecto se puede observar, de manera más pronunciado, en la figura 5.a para la temperatura de 80°C.

Entre los 600 mV_{SCE} a los 900 mV_{SCE} se observa un leve aumento de la densidad de corriente (**figura 82**) para ambas soluciones en las tres temperaturas diferentes, este efecto es conocido como corrosión por hendidura. En cada ensayo se observó el registro de crevice en la zona en donde se posiciona el o-ring (**figura 83**). A causa de utilizar una solución que posee cloruros se sugiere la aparición de corrosión por picadura, pero como fue dicho anteriormente, tanto la forma de las curvas obtenidas como las imágenes mediante microscopía óptica revelan una aleación, prácticamente sin daños en el centro de la muestra (ver **figura 83.a**) en las diferentes temperaturas.

Las micrografías de la **figura 83** tomadas desde el centro de la muestra señalan la existencia de pequeñas imperfecciones, así como marcas sobre la superficie, como consecuencia del lijado que fue realizado antes del barrido potenciodinámico. Para las micrografías pertenecientes al borde de la muestra revelan que con el incremento de la temperatura se profundizaba el daño por crevice en donde se ubicaba el o-ring.

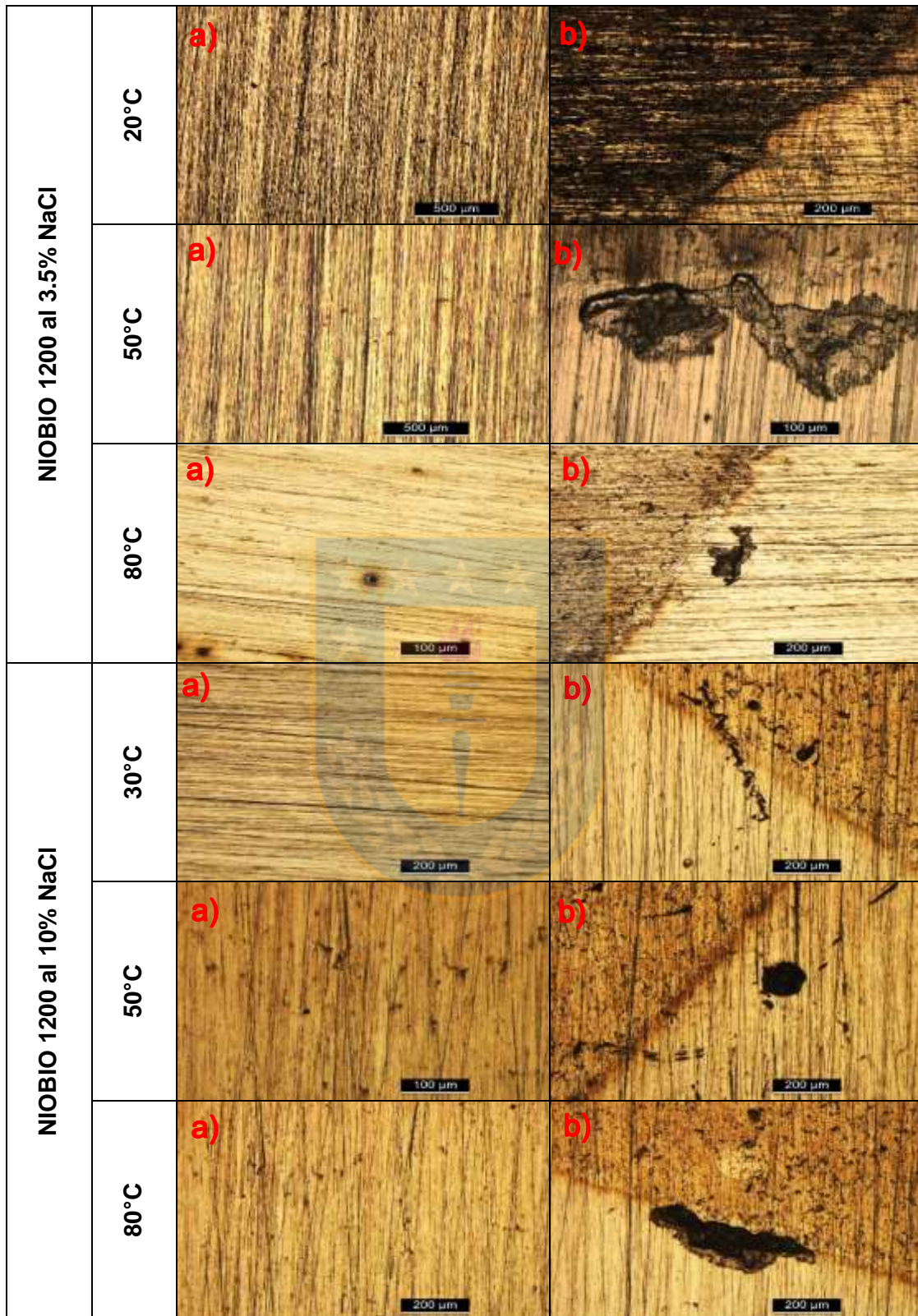
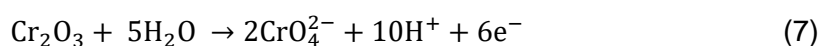
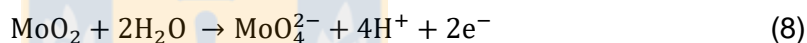


Figura 83.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación modificada con Niobio.

Aunque son numerosos las investigaciones que afirman que la corrosión por picadura se inicia con la presencia de los iones cloruros [88][89][89][90], las picaduras no progresan a medida que el potencial aumenta por encima de la región de transpasivación, el Hierro enriquecido en la capa más externa de la película actúa como un agente pasivante secundario [91], [92] debido a lo cual el potencial de inicio de pasivación secundaria es menor en las soluciones utilizadas (pH=5). Ambas aleaciones a todas las temperaturas presentaron una segunda meseta en donde hubo un aumento seguido de una disminución en la densidad de corriente entre los 900 mV_{SCE} y 1000 mV_{SCE}, donde ocurre un estado de pasivación secundaria, como resultado de la rápida disolución del Cromo. Kirchheim y sus investigadores [93], afirman que durante la transición de la región pasiva a la transpasiva, el contenido total del Cromo disminuye aproximadamente en una monocapa de óxido por causa de la disolución correspondiente al Cr a CrO₄²⁻.



Macdonald [94][95] propone que en un medio con cloruro y un aumento de la temperatura el potencial de ruptura casi no es afectado, pero que la corriente de disolución aumenta notoriamente. Demostrando que la corrosión localizada no resulta de la acción dañina del cloruro o la temperatura, sino que es causada por la alteración estructural de la capa en el rango de transpasividad. Concluyendo que la ruptura de la pasividad en estas aleaciones está relacionada a la disolución oxidativa de la capa a altos potenciales anódicos, debido al proceso ocurrido en la ecuación (8) en donde ocurre un adelgazamiento o destrucción completa de la película pasiva.

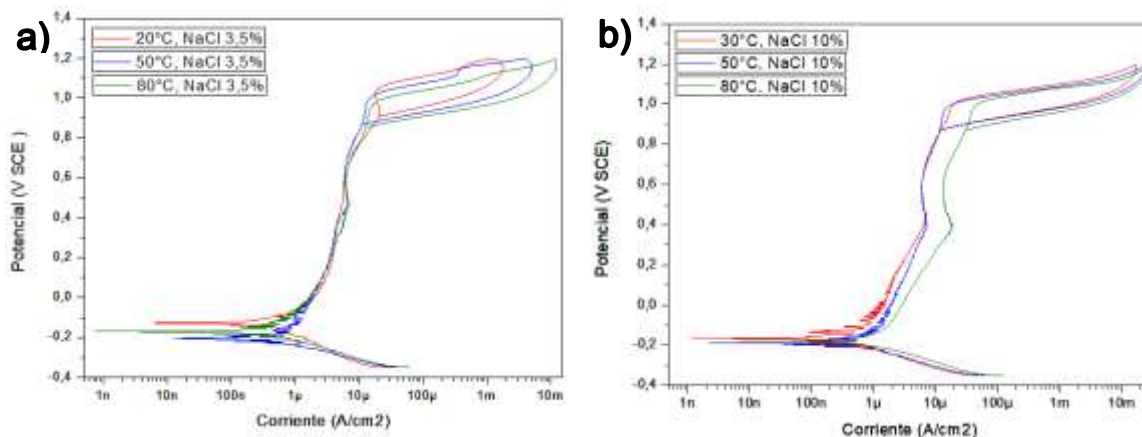


En paralelo, se desarrolla la oxidación del Molibdeno encontrándose que a bajos potenciales -100 mV (SCE) el estado del Mo⁴⁺ es dominante, mientras que a +500 mV (SCE) el Molibdeno está presente como Mo⁶⁺ [96] [97]. J. N. Wnklyn sugieren que la oxidación del Molibdeno, ecuación (3), actúa como un agente pasivante al liberar molibdanatos protectores en la capa externa [98].

En la **figura 84** se muestran las curvas de polarización potenciodinámica cíclica registradas para el acero inoxidable superaustenítico modificado con Niobio con deformación a 1180 en una solución de 3.5% de NaCl a tres temperaturas diferentes (20°, 50° y 80°C) y en una solución al 10% de NaCl a tres temperaturas diferentes (30°, 50° y 80°C).

En la **figura 84** podemos observar que, a todas las temperaturas, se pueden distinguir el mismo comportamiento de las curvas en ambas soluciones que describen cuatro zonas: la catódica, de transición (catódica-anódica), pasiva y la de transpasivación. Se da inicio al barrido de potenciales (-350 mV_{SCE}), la densidad de corriente disminuye la rama catódica hasta llegar al potencial de corrosión. A partir de este valor de potencial, la densidad de corriente vuelve a incrementar hasta alcanzar un valor constante, conocido como densidad de corriente de pasivación y origina la zona de pasividad. Esta zona de pasividad abarca un amplio rango de potenciales si la muestra se encuentra en transpasividad que van desde el potencial de corrosión hasta los 1000 mV_{SCE}. A potenciales superiores se puede apreciar un

incremento brusco en la densidad de corriente, lo que indica la disolución de la película pasiva llegando a la zona de transpasividad de la curva [74].



Nb CD 1180 al 3.5% NaCl

Nb CD 1180 al 10% NaCl

Figura 84.- Curvas de polarización cíclica de la aleación de Niobio con deformación a 1180 para diferentes temperaturas de trabajo.

Este hecho se confirma a causa de que al ocurrir la inversión de los potenciales (el retorno de la curva) prácticamente vuelve por la misma rama (**figura 84.a y 84.b** en todas las temperaturas). Al comparar las curvas de la aleación V CD 1180 a una misma temperatura, pero diferente solución vemos la incidencia de la agresividad del medio en que la densidad de corriente aumentando de forma notoria. Por ejemplo, al comparar las curvas a 50°C en la solución de 3.5% de NaCl a un potencial de 1200 mV_{SCE} se obtiene una densidad de corriente de 2 mA, mientras que en la solución del 10% de NaCl a un potencial de 1200 mV_{SCE} se obtiene una densidad de corriente de 11 mA.

Las micrografías de las **figuras 85.a** son capturadas desde el centro de la muestra y señalan la existencia de pequeñas imperfecciones como consecuencia del lijado que fue realizado antes del barrido potenciodinámico. Para las micrografías pertenecientes al borde de la muestra **figuras 85.b** no presentan un daño severo con el incremento de la temperatura donde se ubicaba el o-ring. La **figura 85** en la solución al 10% de NaCl permite observar la evolución de la corrosión por hendidura con respecto a la temperatura. Para los 30°C se observa la muestra manchada en los bordes donde se posiciona el o-ring. A los 50°C en los bordes se ven pequeñas grietas y el avance de la mancha hacia el centro de la muestra. Finalmente, en los 80°C las grietas han crecido y se vuelven más profundas corroborando la agresividad de la temperatura en la muestra.

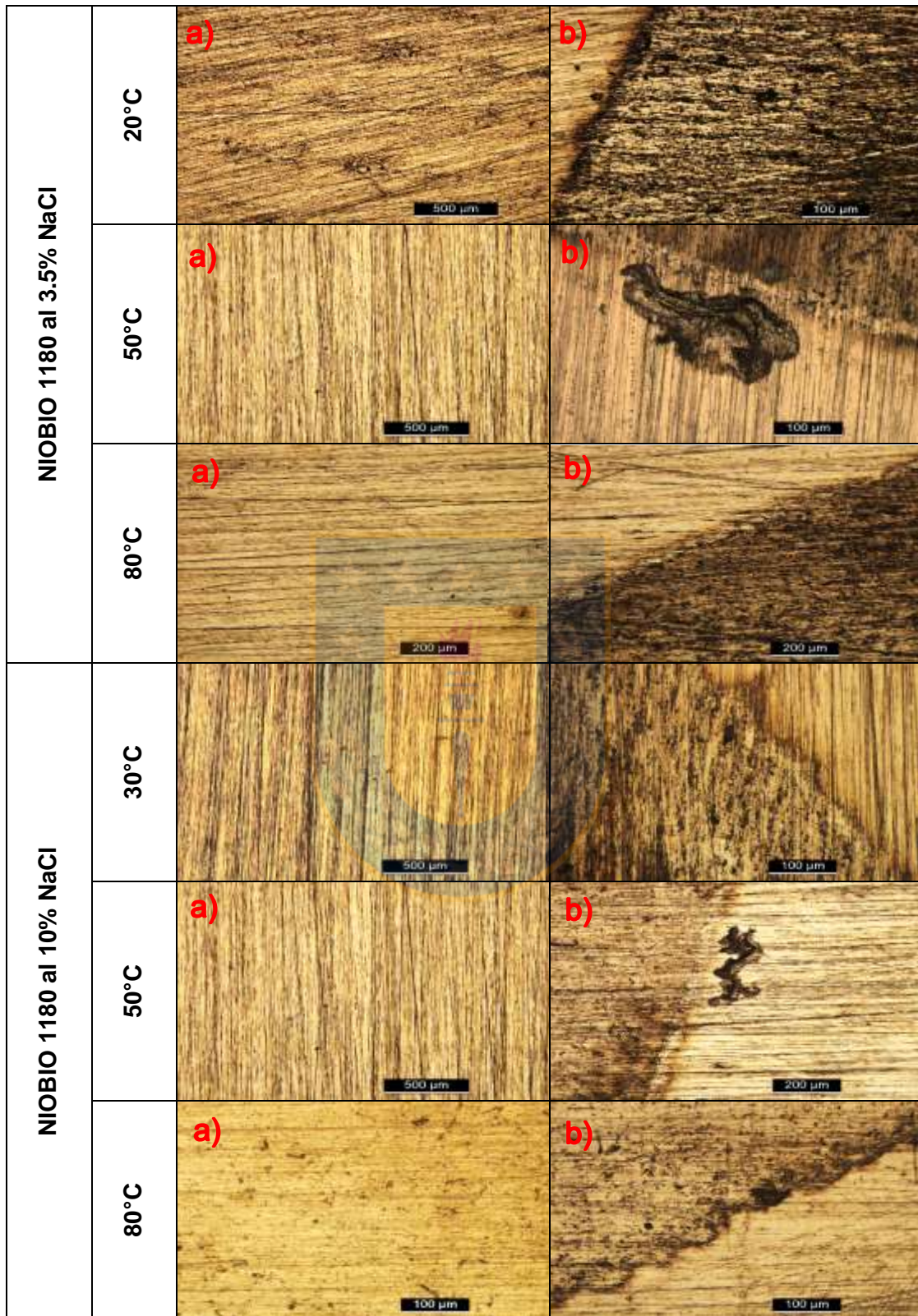


Figura 85.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas de la aleación Nb CD 1180 a una solución de 3.5% y 10% de NaCl.

A continuación, en la **tabla 24**, se presentan los valores de los potenciales de corrosión, ruptura y protección para las dos aleaciones en sus diferentes tratamientos térmicos, en cada una de las soluciones y temperaturas diferentes.

Tabla 24. Valores de los potenciales de corrosión, ruptura y protección (mV SCE) en la solución de NaCl al 3.5% y al 10% para las tres temperaturas de trabajo.

	Solución 3.5% NaCl									Solución 10% NaCl								
	Potencial de corrosión E_{corr} (mV SCE)			Potencial de ruptura E_{rup} (mV SCE)			Potencial de protección E_{prot} (mV SCE)			Potencial de corrosión E_{corr} (mV SCE)			Potencial de ruptura E_{rup} (mV SCE)			Potencial de protección E_{prot} (mV SCE)		
	20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
254SMO	-112	-122	-66	1143	1110	1124	970	1025	996	-187	-138	-174	1070	1079	1054	959	944	933
Nb CD 1180	-128	-203	-169	1101	1074	1039	956	928	909	-164	-189	-180	1056	1046	1032	933	930	907
Nb CD 1200	-199	-142	-135	1102	1065	1075	951	944	910	-152	-160	-165	1039	1052	1019	935	929	927

El potencial de ruptura y protección se determinó a partir de las curvas obtenidas por la polarización potenciodinámica como el potencial al cual la densidad de corriente excede $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la curva de ida y cuando baja a $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en el barrido inverso. Se eligió el valor de $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ porque corresponde a una marcada desviación de la densidad de corriente pasiva ($10\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) [101][100][77].

Al realizar un análisis comparativo de los potenciales de corrosión obtenidos en la tabla 2 no es posible encontrar alguna correlación entre estos en base al efecto que puede tener con la temperatura, esto se atribuye a la preparación de la muestra que tiene incidencia directa.

A pesar de que el material estuvo sometido a condiciones de trabajo cada vez más severas por efecto de la temperatura, la **tabla 24** nos presenta que la ruptura de la capa pasiva se llevó a cabo a potenciales muy similares, lo que indica la estabilidad de la película; puesto que, posee un amplio intervalo de potenciales en el estado pasivo. En este sentido se puede evaluar de manera cuantitativa el estado pasivo considerando la diferencia entre el potencial de ruptura y el potencial de corrosión ($E_{rup} - E_{corr}$) como un indicador del rango de potenciales en el que la aleación está en estado pasivo y que corresponde a la región pasiva en la curva potenciodinámica. La evolución del rango de pasividad para las tres aleaciones se puede ver claramente en la **figura 76**. Es importante destacar que con el aumento de la temperatura la aleación del 254SMO es la que posee el mayor rango de potenciales en estado de pasividad, mientras que las aleaciones de Nb 1180 y 1200 se encuentran bastante cercanas a la muestra patrón. Al comparar las aleaciones en las diferentes soluciones de NaCl se observa el efecto de los cloruros, ya que al aumentar la concentración se observa una disminución el rango de pasividad de las 3 aleaciones.

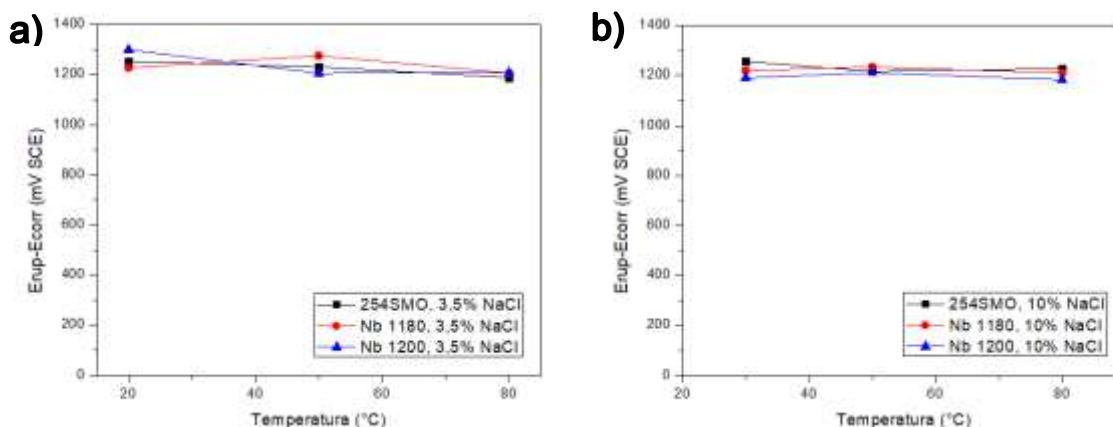
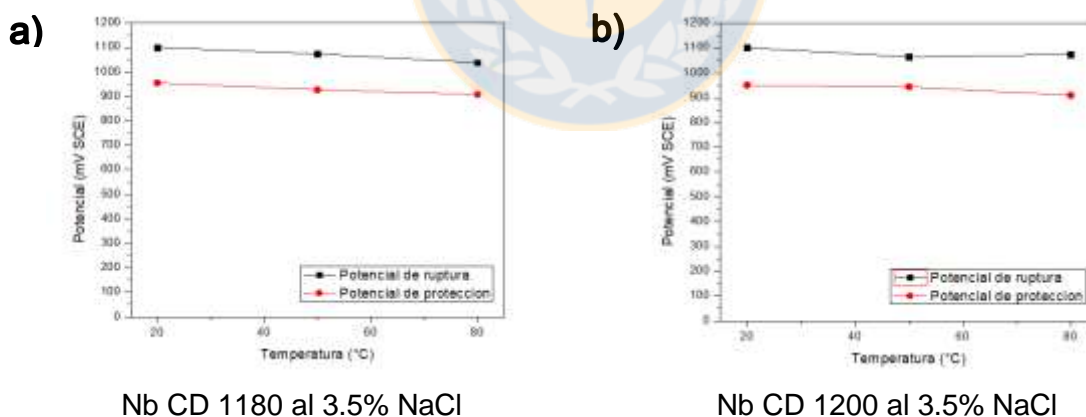


Figura 86.- Evolución del rango de pasividad para el 254SMO, Niobio a 1180 y 1200 en función de la temperatura. (a) Solución de 3.5% NaCl. (b) Solución de 10% NaCl.

Para observar más claramente el efecto que tiene la variación de temperatura en los potenciales de ruptura y protección se presentan en los siguientes gráficos representados en las **figuras 87 y 88**. Muchos investigadores utilizan este método para encontrar el valor de la CPT, por ejemplo, Abd El Meguid y Abd El Latif [100] describen que la curva de potencial de ruptura y protección versus la temperatura tiene una forma de S denotando que por sobre el potencial de una cierta temperatura ocurre una disminución abrupta en ambos potenciales (ejemplo de la literatura visto anteriormente en la aleación de Ti). Las **figuras 87 y 88** presentan una disminución de potenciales leve con el aumento de la temperatura lo que reafirma que la muestra se encuentra en zona de transpasividad.



Nb CD 1180 al 3.5% NaCl

Nb CD 1200 al 3.5% NaCl

Figura 87.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección para la aleación de Niobio 1180 y 1200 respectivamente en NaCl al 3.5%.

Podemos destacar el efecto del tratamiento térmico al comparar ambas aleaciones modificadas con Niobio, pero con diferente tratamiento térmico a 1180°C y a 1200°C. Al utilizar una misma solución en una temperatura determinada el potencial de ruptura y protección era mayor para la aleación modificada con Niobio a 1200°C.

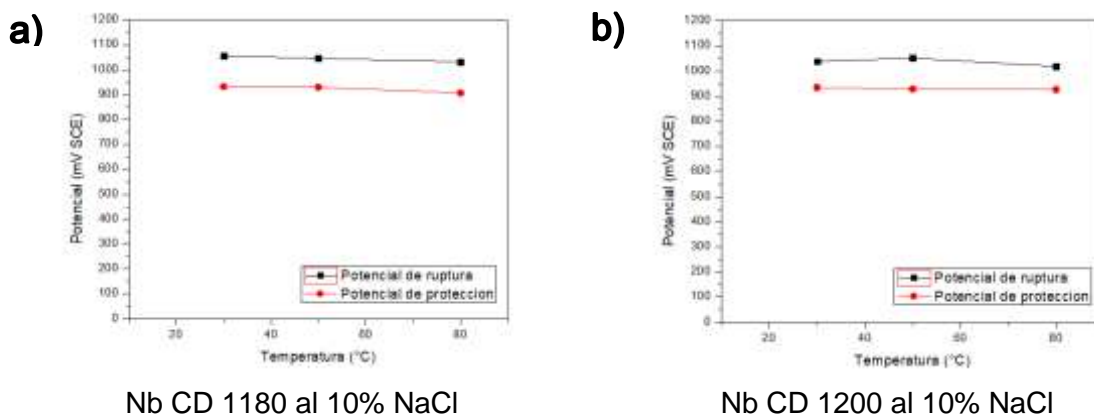


Figura 88.- Efecto de la temperatura en el potencial de ruptura y de protección para la aleación de Niobio 1180 y 1200 respectivamente en NaCl al 10%.

RESULTADOS MECÁNICOS Y DISCUSIONES

La caracterización mecánica se realizó sólo para la muestra de Niobio a 1180 bajo la norma ASTM E-8 [70] mediante prueba de tracción para obtener el límite elástico, el porcentaje de alargamiento y la resistencia máxima a la tracción, resultados que se presentan en la **tabla 25**. El alargamiento total observado para la muestra Nb 1180 fue de 70.6%, mientras que la máxima resistencia a la tracción obtenida fue 702 MPa. En general, las propiedades mecánicas de los aceros inoxidable austeníticos están relacionadas con las características microestructurales como el tamaño de grano, el endurecimiento por solución sólida y el endurecimiento por precipitación. De lo mencionado en la parte microestructural, se le atribuye principalmente al endurecimiento de la solución sólida, como mecanismo principal que generó la máxima resistencia máxima en la tracción a la aleación diseñada [113].

Tabla 25. Resumen de los resultados de ensayo de tracción de la aleación Nb 1180 versus la aleación comercial 254SMO.

	Límite elástico [MPa]	Resistencia a la tracción máxima [MPa]	% Alargamiento
Nb CD 1180	374	702	70.6
254SMO	>340	655-850	>35

Podemos observar que la muestra Nb 1180, presenta resistencia a la tracción máxima ligera pero superior que la aleación comercial 254SMO y que los valores del porcentaje de elongación y límite elástico se encuentran dentro de la norma de la aleación comercial.

POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA CÍCLICA

SOLUCIÓN NABR 3M

En base a los resultados obtenidos de los tres aceros inoxidable superausteníticos modificados se escogió la aleación de Niobio y Vanadio a 1200°C a causa de su alto potencial de ruptura y protección para poder encontrar el valor de la CPT en el electrolito de

NaBr 3M. Las muestras de Titanio quedaron descartadas porque fallan por *crevice* estando cinéticamente más favorecida en comparación con la corrosión por picado. Las muestras fueron ensayadas en dos temperaturas 20°C y 50°C, teniendo de referencia que la muestra 254SMO presenta una CPT de 32°C en NaBr [21].

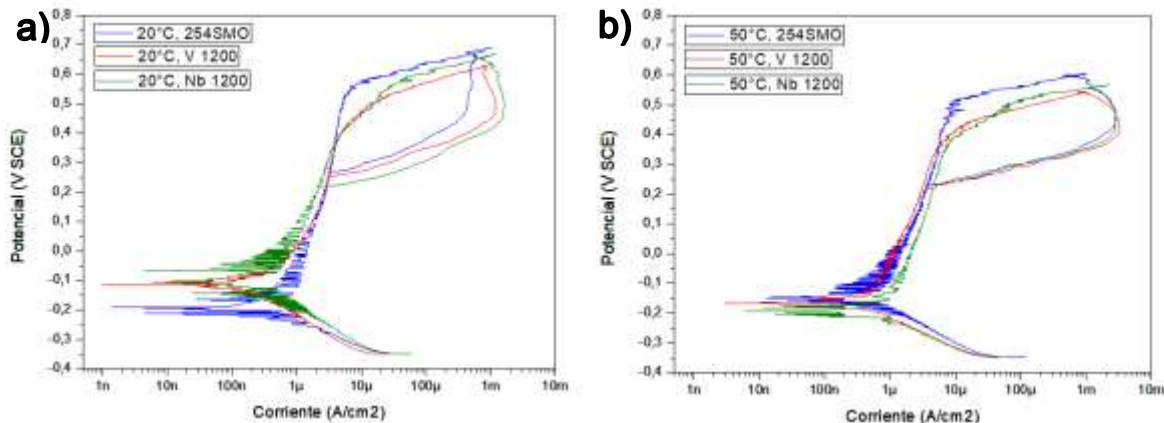


Figura 89.- Efecto comparativo del NaBr para tres aleaciones superausteníticas.

Como se observa en la **figura 89**, todas las curvas exhiben la misma forma. Se pueden distinguir las cuatro zonas características: la catódica, de transición (catódica-anódica), pasiva y la de picado. Todas estas zonas descritas en el marco teórico de la tesis (sección polarización potenciodinámica) las cuales nos permiten la obtención de parámetros electroquímicos propios. Para ambos gráficos se presentan las mismas características de la curva, desde el momento en que empieza el barrido de potenciales ($-0.35 V_{SCE}$), la densidad de corriente disminuye la rama catódica hasta llegar al potencial de corrosión. A partir de este valor de potencial, la densidad de corriente vuelve a incrementar hasta alcanzar un valor constante, conocido como densidad de corriente de pasivación (aproximadamente $5 \mu A/cm^2$) que origina la zona de pasividad. Para ambos gráficos, la zona de pasividad abarca un rango de potenciales que van desde el potencial de corrosión, para ambas temperaturas, hasta los $450 mV_{SCE}$ aproximadamente. A potenciales superiores se puede apreciar un incremento brusco en la densidad de corriente, acompañado del registro de un ciclo de histéresis que indica la presencia de corrosión por picadura [100].

En las muestras de Vanadio y Niobio se observa un leve aumento de la densidad de corriente (figuras 4), este efecto es conocido como corrosión por *crevice*. A pesar de que en la curva de polarización de la muestra comercial no se hace evidente la presencia de *crevice* al observar al microscopio óptico se encontró registro de este fenómeno. En cada ensayo se observó el registro de *crevice* en la zona en donde se posiciona el o-ring (**figura 90.a**).

Las micrografías de las **figuras 90.b** tomadas desde el centro de la muestra señalan la existencia de pequeños pits. Para las micrografías pertenecientes al borde de la muestra revelan que con el incremento de la temperatura se profundizaba el daño por *crevice* en donde se ubicaba el o-ring.

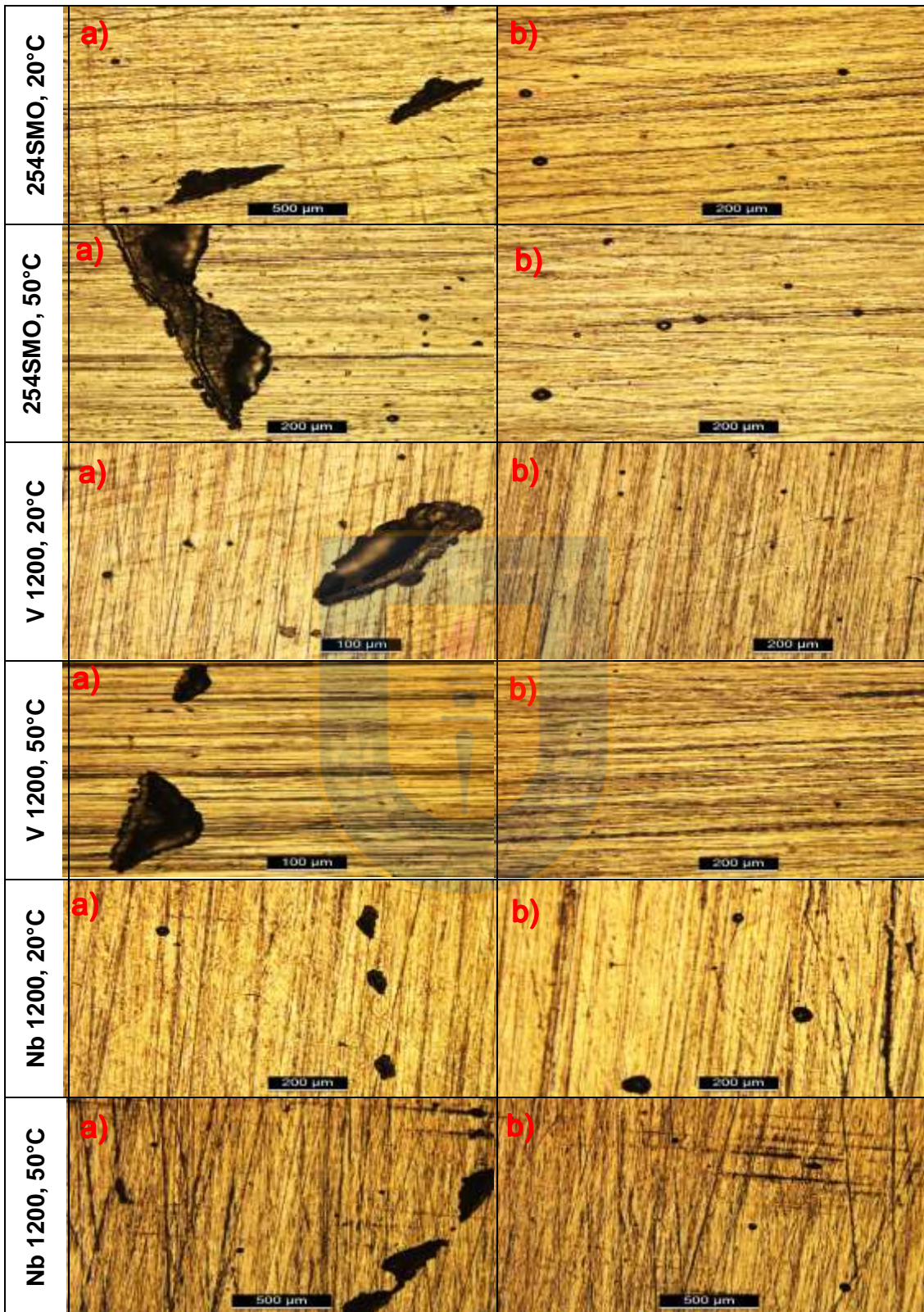


Figura 90.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a diferentes temperaturas en NaBr 3M.

A continuación, en la **tabla 26**, se presentan los valores de los potenciales de corrosión, picado y protección para las tres en una solución de NaBr a 3M con dos temperaturas diferentes.

Tabla 26. Valores de los potenciales de corrosión, picado y protección (mV SCE) en la solución de NaBr a 3M para las dos temperaturas de trabajo

	Solución NaBr 3M					
	Potencial de corrosión E_{corr} (mV _{SCE})		Potencial de picado E_{pic} (mV _{SCE})		Potencial de protección E_{prot} (mV _{SCE})	
	20°C	50°C	20°C	50°C	20°C	50°C
254SMO	-191	-163	633	559	269	228
V CD 1200	-113	-167	572	489	251	202
Nb CD 1200	-66	-194	603	519	214	233

El potencial de picado y protección se determinó a partir de las curvas obtenidas por la polarización potenciodinámica como el potencial al cual la densidad de corriente excede $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ en la curva de ida y cuando baja se obtuvo el valor de la intersección de la curva ascendente en el sentido anódico y la curva descendente en sentido catódico. Se eligió el valor de $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ porque corresponde a una marcada desviación de la densidad de corriente pasiva ($10\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$) [101][100][77].

Al realizar un análisis comparativo de los potenciales de corrosión obtenidos en la **tabla 29** no es posible encontrar alguna correlación entre estos en base al efecto que puede tener con la temperatura, esto se atribuye a la preparación de la muestra que tiene incidencia directa. Para los potenciales de picado en ambas temperaturas la aleación comercial posee los valores más elevados seguido de la aleación con Niobio con una diferencia de alrededor de 30 mV. En el caso de potencial de protección a 20°C los resultados para la aleación de Vanadio se encuentran muy cercanos a los valores del 254SMO, por el contrario, a los 50°C la aleación de Niobio presenta mejores resultados.

CONCLUSIONES

De la aleación de acero inoxidable superaustenítica modificada con titanio, se puede indicar que:

- Se obtuvo la aleación inoxidable superaustenítica modificada con Ti mediante el proceso de fundición en atmósfera abierta. Sin embargo, comparativamente no es aceptable respecto de la aleación comercial (254SMO).
- En las aleaciones modificadas con titanio sin y con deformación, se observó la precipitación de la fase tipo Ti-MX por medio de microscopía óptica y electrónica de barrido. Se detectó la precipitación de carburos M_6C , atribuibles al efecto de segregación, lo que indica falta de tiempo de homogenización en el tratamiento térmico previo al temple.
- Con respecto a la corrosión, en la aleación modificada con titanio, no fue posible obtener la CPT debido a que ésta presentó corrosión por hendidura, la cual fue cinéticamente más favorable. Por ello se obtuvo la CCT con resultados favorables.
- Los resultados de la caracterización mecánica reflejaron que la aleación modificada con titanio, no cumple con los parámetros de tracción máxima y límite de fluencia especificados en la fabricación de la aleación comercial (254SMO). Lo anterior, se atribuye a la precipitación de la fase Ti-MX que por la forma cuadrada que tienen actúan en la aleación como concentradores de esfuerzo. Además, por causa de la segregación el precipitado M_6C se empobreció la matriz de cromo, efecto que disminuye las propiedades mecánicas.

De la aleación de acero inoxidable superaustenítica modificada con vanadio, se puede indicar que:

- En las aleaciones modificadas con vanadio, microscopía óptica mostró una matriz con granos de austenita y microscopía electrónica de barrido reveló un precipitado rico en Cromo de la forma Cr_2X en base a su tamaño, lugar de precipitación y composición química. A pesar de que esta muestra presentó el mayor contenido de inclusiones respecto de las otras dos aleaciones formuladas, no se observa un efecto severo en la resistencia a la corrosión, en los parámetros como potencial de ruptura y de protección en las diferentes temperaturas de trabajo.
- Por medio de la técnica electroquímica de polarización cíclica en solución de NaCl al 3.5% y 10%, no fue posible encontrar el valor de la CPT para las muestras de V con CD 1180°C y 1200°C, debido a que la muestra se encontraba en zona de transpasivación a las temperaturas de 20, 30, 50 y 80°C. Es por ello, que se escogió la muestra de V con CD 1200°C para ser ensayada en NaBr a 3M. Con esto se pudo observar la transición de potenciales a las temperaturas de 20 y 50°C asegurando que en este rango se encuentra la CPT.
- No se pudo obtener resultados en la caracterización mecánica, debido a la falta de material para las probetas de tracción.

De la aleación de acero inoxidable superaustenítica modificada con niobio, se puede indicar que:

- La aleación modificada con niobio, la caracterización microestructural se obtuvo de una memoria formulada anteriormente en donde reportaban la presencia de partículas Nb-MX y fase Z. Estas se corroboraron mediante análisis de líneas, EDS y WDS. Además, presentó un nivel de inclusiones bajo por lo que se confirma un buen control en la calidad de la fundición.
- Se realizó el ensayo de polarización cíclica para las muestras Nb CD 1180°C y 1200°C en solución de 3.5% y 10% de NaCl y no fue posible encontrar la CPT debido a que las muestras se encontraban en zona de transpasivación a las temperaturas de 20, 30, 50 y 80°C. Es por ello, que se escogió la muestra de Nb CD 1200°C para ser ensayada en NaBr a 3M. Con esto se pudo observar la transición de potenciales a las temperaturas de 20 y 50°C asegurando que en este rango se encuentra la CPT.
- Las muestras de Niobio se caracterizaron mecánicamente haciendo uso del ensayo de tracción, en donde la resistencia a la tracción, fluencia y alargamiento se encontraban dentro de los rangos permitidos especificados en la fabricación de la aleación comercial (254SMO).

Finalmente, podemos asegurar que la aleación de acero inoxidable superaustenítica modificada con niobio fue posible obtenerla mediante fundición en atmósfera abierta con un bajo nivel de inclusiones. Las fases encontradas no fueron perjudiciales en las propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Los valores obtenidos como el potencial de ruptura y protección fueron muy cercanos a la aleación comercial en los diferentes electrolitos, concentraciones y temperaturas utilizadas. En base a lo anterior mencionado, se recomienda la producción de esta aleación con bajo costo en el proceso de fabricación.

En el caso de la aleación modificada con vanadio, queda verificar en trabajos futuros si las propiedades mecánicas como el límite de fluencia, resistencia máxima a la tracción y el alargamiento se encuentran en los mismos rangos establecidos para la aleación comercial. Con respecto a la resistencia a la corrosión, los potenciales de ruptura y protección fueron bastante cercanos a la aleación de niobio como también a la comercial. De lo anterior, no se descarta el buen funcionamiento de la aleación para ambientes marinos altos en cloruro.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] International Stainless Steel Forum, "Stainless steel in figures 2017," pp. 5–7, 2017.
- [2] "Consumo per capita de acero inoxidable", http://www.iminox.org.mx/downloads/consumopercapita02-06_es.pdf, p. 6.
- [3] "Consumo de acero inoxidable llegará a 19.000 T este año", <http://www.indura.net/content/storage/cl/biblioteca/fe7a86170f13431ca605e487dc0a1e96.pdf>
- [4] V. Gutiérrez-Romero, a Pinzón-Espinosa, B. Suárez, C. Jiménez, and M. M. Martínez-Salgado, "Corrosión electroquímica," pp. 96–100, 2003.
- [5] Vera R., Puentes M., Araya R., Rojas P., Carvajal A., "Mapa de corrosión atmosférica de Chile: resultados después de un año de exposición," *revista de la construcción*, vol. 11, no 2, 2012.
- [6] Leal S., "Caracterización de aceros inoxidables y estudio de su resistencia mecánica y conformabilidad", Tesis, Universidad Autónoma de nuevo León, Junio del 2011.
- [7] José Apraiz Barreiro, "Aceros especiales y otras aleaciones", pp 5, 1982.
- [8] Lazaro J. C., "Estudio de la resistencia a la corrosion y microestructura en la soldadura del acero duplex 2205," Tesis, Universidad Nacional de Ingeniería, p. 103, 2010.
- [9] Outokumpu, "Type 254 SMO ® Comparative."
- [10] H. O. W. A. New *et al.*, "Hyper-Duplex Stainless Steels." .
- [11] Henthorne M., "Metals selection for corrosion control", Carpenter Technology Corp., 6 de Marzo de 1972.
- [12] Cesol, "Aceros inoxidables proceso TIG y gases de protección", 2006 .
- [13] S. Mischler, A. Vogel, H. J. Mathieu, and D. Landolt, "The chemical composition of the passive film on Fe₂₄Cr and Fe₂₄Cr₁₁Mo studied by AES, XPS and SIMS," *Corros. Sci.*, vol. 32, no. 9, pp. 925–944, 1991.
- [14] B.J. Moniz. Stainless steels en: Metallurgy 2nd edition. American Technical publishers, Inc. USA (1994) 253..
- [15] A. Coy, "Evaluación de la Modificación de elementos (Mo, Mn, Ti) en el comportamiento frente a la corrosión de Aceros Inoxidables Austeníticos," Tesis, Universidad Complutense de Madrid 2006.
- [16] "254 SMO UNS S31254 Avesta", www.gumpertz.cl/Div%20Pernos/materiales/254%20SMO.pdf
- [17] E. Almeida, D. Pereira, M. O. Figueiredo, V. M. M. Lobo, and M. Morcillo, "The influence of the interfacial conditions on rust conversion by phosphoric acid," *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 9, pp. 1561–1570, Sep. 1997.
- [18] S. R. Moraes, D. H. Vilca, A. de J. Motheo, "Protección contra la corrosión del acero inoxidable mediante polianilina electrosintetizada a partir de soluciones tampón de fosfato," p. 170, 2003.
- [19] A. Alamr, D. F. Bahr, and M. Jacroux, "Effects of alloy and solution chemistry on the fracture of anodic films formed at metastable pitting potentials," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 3, pp. 255–261, 2005.
- [20] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki, and M. Da Cunha Belo, "Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 1635–1650, Sep. 2000.
- [21] D. Field, "Diseño, producción y caracterización de acero inoxidable Superaustenítico con adiciones de Niobio y Manganese," Tesis, Universidad de Concepción, 2016.
- [22] M. C. F. Humberto and E. López, "Corrosión por picadura de aceros inoxidables 316 y dúplex 2205 empleando ruido electroquímico en soluciones que contienen iones Cl," Tesis, Cimav, 2012.
- [23] Mora S., "Fabricación y caracterización microestructural de un acero inoxidable dúplex grado 2205," Tesis, Instituto Politécnico Nacional, 2007.

- [24] H. Demiroren, M. Aksoy, T. Yildiz, and S. Buytoz, "The corrosion characterization of a ferritic stainless steel with Mo addition in H₂SO₄ and HCl acid solutions," *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*, vol. 45, no. 5, pp. 628–634, 2009.
- [25] L. Wegrelus, "Passivation of Stainless Steels in Hydrochloric Acid," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 4, p. 1397, 1999.
- [26] K. Hasmmoto, K. Asami, M. Naka, and T. Masumoro, "the Role of alloying elements in improving the corrosion resistance of amorphous iron base alloys," *Corrosion*, vol. 19, no. January, pp. 857–867, 1979.
- [27] C. R. Clayton, "A bipolar model of the passivity of stainless steel: The role of Mo addition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, no. 12, p. 2465, 1986.
- [28] Y. C. Lu, M. B. Ives, and C. R. Clayton, "Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels," *Corros. Sci.*, vol. 35, no. 1–4, pp. 89–96, 1993.
- [29] M. A. Liebert *et al.*, "Electrochemical investigations of pitting corrosion in nitrogen-bearing type 316LN stainless steel," vol. 6, no. 3, pp. 2–3, 2010.
- [30] K. Sugimoto and Y. Sawada, "The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions," *Corros. Sci.*, vol. 17, no. 5, pp. 425–445, 1977.
- [31] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, "Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1796–1806, 2008.
- [32] J. M. Bastidas, C. L. Torres, E. Cano, and J. L. Polo, "Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in a chloride environment," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 3, pp. 625–633, 2002.
- [33] A. J. Sedriks, "Role of sulphide inclusions in pitting and crevice corrosion of stainless steels," *Int. Met. Rev.*, vol. 28, no. 1, pp. 295–307, 1983.
- [34] R. Ke, "Initiation of corrosion pits at inclusions on 304 stainless steel," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 12, p. 4056, 1995.
- [35] M. Seo, G. Hultquist, C. Leygraf, and N. Sato, "The influence of minor alloying elements (Nb, Ti and Cu) on the corrosion resistivity of ferritic stainless steel in sulfuric acid solution," *Corros. Sci.*, vol. 26, no. 11, 1986.
- [36] A. S. Grot and J. E. Spruiell, "Microstructural stability of titanium-modified type 316 and type 317 stainless steel," *Metall. Trans. A*, vol. 6, no. November, pp. 2023–2030, 1975.
- [37] P. Cunat, "Alloying Elements in Stainless Steel and Other Chromium-Containing Alloys," pp. 1–24, 2004.
- [38] H. Hänninen, J. Romu, R. Ilola, J. Tervo, and A. Laitinen, "Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 117, no. 3, pp. 424–430, Nov. 2001.
- [39] M. A. Liebert *et al.*, "Electrochemical and Microstructural Investigation of Grain Boundary Precipitation in AISI 304 Stainless Steels," vol. 6, no. 3, pp. 2–3, 2010.
- [40] Y. J. Oh and J. H. Hong, "Nitrogen effect on precipitation and sensitization in cold-worked Type 316L(N) stainless steels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 278, no. 2–3, pp. 242–250, Apr. 2000.
- [41] N. Sivai Bharasi *et al.*, "Changes in microstructural and mechanical properties of AISI type 316LN stainless steel and modified 9Cr-1Mo steel on long-term exposure to flowing sodium in a bi-metallic sodium loop," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 12, pp. 6065–6080, 2015.
- [42] Y. U. A. N. Jiangnan, "The effect of copper on the anodic dissolution behaviour of austenitic stainless steel in acidic chloride solution," vol. 33, no. 6, pp. 851–859, 1992.
- [43] Esquivel R., "Estudio de la precipitación en aceros inoxidables austeníticos y su efecto sobre la tenacidad a la fractura a temperaturas criogénicas," Tesis, Instituto Politécnico Nacional, 2008.
- [44] J. Tverberg. "Use of stainless steels and nickel alloys in the fluid control industry. Part II. Corrosion mechanisms," Flow control. Entegris U.S.A., 2000.

- [45] J. L. García Sánchez, E. Molina Grima, F. García Camacho, J. a Sánchez Pérez, and D. López Alonso, "Ión de cobre y estaño en el comportamiento a la corrosión por picadura del acero inoxidable AISI 304," 2001.
- [46] A. N. Guillen, "Estudio comparativo entre dos aceros austeníticos mediante la técnica EPR (Reactivación electroquímica potenciocinética)," pp. 1–144, 1997.
- [47] Y. Minami, H. Kimura, and Y. Ihara, "Microstructural changes in austenitic stainless steels during long term aging," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 8, pp. 795–806, 1986.
- [48] J. Barcik, "Mechanism of σ -phase precipitation in Cr–Ni austenitic steels," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 5–15, 1988.
- [49] Manajrrez H., "Análisis y mejora en el proceso de dragado de mantenimiento en puertos a través del comportamiento de los sedimentos," Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2009.
- [50] H. Li, "Twinning structure of M23C6 carbide precipitated at twin-related grain boundaries in Alloy 600," *Philos. Mag.*, vol. 96, no. 6, pp. 551–559, 2016.
- [51] E. G. Webb and R. C. Alkire, "Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 6, p. B286, 2002.
- [52] A. F. Padilha and P. R. Rios, "Decomposition of austenite in austenitic stainless steels," *ISIJ Int.*, vol. 42, no. 4, pp. 325–327, 2002.
- [53] J. Genesca *et al.*, "Más allá de la herrumbre...", <https://www.uv.mx/personal/rorozco/files/2011/02/Mas-alla-de-la-herrumbre-11.pdf>
- [55] L. F. Lin, "A Point Defect Model for Anodic Passive Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 6, p. 1194, 1981.
- [56] M. C. Chamorro, "Evaluación de la influencia de la adición de cobre y estaño en la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos," Universidad Complutense de Madrid, 2004.
- [57] R. Merello, F. J. Botana, J. Botella, M. V. Matres, and M. Marcos, "Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn–N duplex stainless steels," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 5, pp. 909–921, 2003.
- [58] C. F. C. Merino and E. Otero, "La celda Avesta : un método para evitar problemas de corrosión por resquicios en los ensayos electroquímicos de corrosión por picaduras," vol. 32, no. 3, 1996.
- [59] L. H. Boulton, "Crevice corrosion : review of mechanisms , modelling , and mitigation," vol. 28, no. 4, 1993.
- [60] J. W. Oldfield and W. H. Sutton, "Crevice Corrosion of Stainless Steels * Model, I A Mathematical," vol. 13, no. 1, 1978.
- [61] W. Oldfield and W. Street, "New Technique for Predicting the Performance of Stainless Steels in Sea Water and other Chloride-containing Environments," pp. 4–7, 1979.
- [62] "Thermo-Calc."
- [63] "CALPHAD.ORG."
- [64] Juan Pablo Sanhueza Araya, "Simulación, producción y caracterización de aceros 9-12% Cromo resistentes a altas temperaturas, endurecidos por precipitación," 2012.
- [65] J. A. Barreiro, "Tratamientos térmicos de los aceros", 10ª edición, pp 10.
- [66] E. Weidmann, A. Guesnier, and B. Taylor, "Metallographic Preparation of Stainless Steel," *Appl. Notes*, no. Beraha II, p. 6, 2005.
- [67] S. Zhang, Z. Jiang, H. Li, H. Feng, and B. Zhang, "Detection of susceptibility to intergranular corrosion of aged super austenitic stainless steel S32654 by a modified electrochemical potentiokinetic reactivation method," *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 3083–3093, 2017.
- [68] ASTM International, "Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel E45-18," *Astm*, pp. 1–19, 2007.

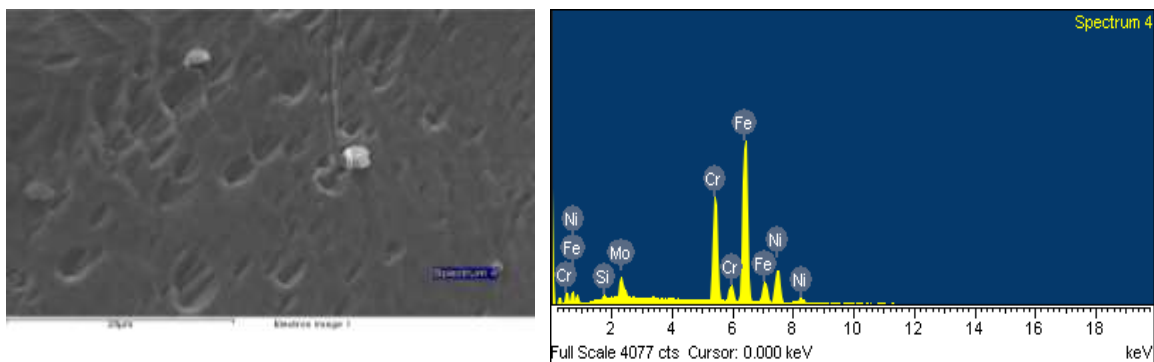
- [69] ASTM International, "E112-12: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size," *ASTM Int.*, vol. E112-12, pp. 1–27, 2012.
- [70] ASTM International, "E8-16a: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials," pp. 1–30, 2018.
- [71] ASTM International, "ASTM G61 - Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of," vol. 86, no. Reapproved 2009, pp. 1–5, 2009.
- [72] K. Devendranath Ramkumar et al., "Effects of filler metals on the segregation, mechanical properties and hot corrosion behaviour of pulsed current gas tungsten arc welded super-austenitic stainless steel," *J. Manuf. Process.*, vol. 24, pp. 46–61, 2016.
- [73] M. A. Ameer, A. M. Fekry, and F. E. T. Heikal, "Electrochemical behaviour of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 1, pp. 43–49, 2004.
- [74] C. E. Cerdán, "Caracterización de la pasividad de un acero inoxidable UNS N08031 en ácido fosfórico contaminado mediante técnicas electroquímicas," 2013.
- [75] C. O. A. Olsson and D. Landolt, "Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 9 SPEC., pp. 1093–1104, 2003.
- [76] A. Pardo, E. Otero, M. C. Merino, M. D. López, M. V. Utrilla, and F. Moreno, "Influence of pH and chloride concentration on the pitting and crevice corrosion behavior of high-alloy stainless steels," *Corrosion*, vol. 56, no. 4, pp. 411–418, 2000.
- [77] C. Science, P. Road, O. Ox, and U. K. Received, "Metastable pitting in 25 Cr duplex stainless steel."
- [78] S. Zor, M. Soncu, and L. Çapan, "Corrosion behavior of G-X CrNiMoNb 18-10 austenitic stainless steel in acidic solutions," *J. Alloys Compd.*, vol. 480, no. 2, pp. 885–888, 2009.
- [79] Y. A. Albrimi, A. Eddib, J. Douch, Y. Berghoute, M. Hamdani, and R. M. Souto, "Electrochemical Behaviour of AISI 316 Austenitic Stainless Steel in Acidic Media Containing Chloride Ions," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 4614–4627, 2011.
- [80] M. C. M. C. Ángel Pardo Gutiérrez del Cid, Enrique Otero Huerta, "Estudio de la resistencia a la corrosión localizada del acero inoxidable superaustenítico 24,1Cr22Ni7,1Mo en mezclas que contienen iones cloruro y cloruro-fluoruro," no. c.
- [81] Q. Hu, G. Zhang, Y. Qiu, and X. Guo, "The crevice corrosion behaviour of stainless steel in sodium chloride solution," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 12, pp. 4065–4072, 2011.
- [82] B. Cai, Y. Liu, X. Tian, F. Wang, H. Li, and R. Ji, "An experimental study of crevice corrosion behaviour of 316L stainless steel in artificial seawater," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 10, pp. 3235–3242, 2010.
- [83] X. He, D. S. Dunn, and A. A. Csontos, "Corrosion of similar and dissimilar metal crevices in the engineered barrier system of a potential nuclear waste repository," vol. 52, pp. 7556–7569, 2007.
- [84] H. S. K. Heon Young Ha, Chan Jin Park, "Effects of non-metallic inclusions on the initiation of pitting corrosion in 11% Cr ferritic stainless steel examined by micro-droplet cell." p. Corrosion Science Volume 49, Issue 3, March 2007,.
- [85] N. J. Laycock and R. C. Newman, "The initiation of crevice corrosion steels in stainless," vol. 39, no. 1, pp. 1791–1809, 1997.
- [86] K. E. Heusler, "Growth and dissolution of passivating films," *Corros. Sci.*, vol. 31, no. C, pp. 597–606, 1990.
- [87] C. T. Liu and J. K. Wu, "Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution," vol. 49, pp. 2198–2209, 2007.
- [88] Y. Yi, P. Cho, A. Al Zaabi, Y. Addad, and C. Jang, "Potentiodynamic polarization behaviour of AISI type 316 stainless steel in NaCl solution," vol. 74, pp. 92–97, 2013.
- [89] O. Dolgikh, A. C. Bastos, A. Oliveira, C. Dan, and J. Deconinck, "Influence of the electrolyte film thickness

- and NaCl concentration on the oxygen reduction current on platinum," *Corros. Sci.*, vol. 102, pp. 338–347, 2016.
- [90] B. Deng, Y. Jiang, J. Gong, C. Zhong, J. Gao, and J. Li, "Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 16, pp. 5220–5225, 2008.
- [91] I. Betova, M. Bojinov, T. Laitinen, and M. Kari, "The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels I. Experimental results and modelling procedure," vol. 44, pp. 2675–2697, 2002.
- [92] I. Betova, M. Bojinov, T. Laitinen, and M. Kari, "The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels II . Effect of pH and solution anion on the kinetics," vol. 44, pp. 2699–2723, 2002.
- [93] H. F. R. Kirchheim, B. Heine and H. K. and U. S. S. Hofmann, "The passivity of iron chromium alloys," *Corrosion Science*, Vol. 29. No. 7, pp. 899-917, 1989.
- [94] D. D. Macdonald, "An electrochemical impedance study of Alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature : II . Reaction mechanism analysis," vol. 572, pp. 421–431, 2004.
- [95] D. D. MacDonald and A. Sun, "An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on Alloy-22," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1767–1779, 2006.
- [96] I. Olefjord, "Surface Composition of Stainless Steels during Anodic Dissolution and Passivation Studied by ESCA," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 12, p. 2854, 1985.
- [97] Y. C. Lv and C. R. Clayton, "An XPS study of the passive and transpassive behavior of molybdenum in deaerated 0.1 M HCl," vol. 29, no. 8, pp. 927–937, 1989.
- [98] J. N. . WANKLYN, "The role of molybdenum in the crevice corrosion of stainless steels," vol. 21, no. 3, pp. 211–225, 1981.
- [99] L.- Spaltkorrosion, "Pitting and crevice corrosion of superaustenitic stainless steels," no. 3, pp. 164–173, 2004.
- [100] E. A. Abd El Meguid and A. A. Abd El Latif, "Critical pitting temperature for Type 254 SMO stainless steel in chloride solutions," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 2, pp. 263–275, 2007.
- [101] G. Mori and D. Bauernfeind, "Pitting and crevice corrosion of superaustenitic stainless steels," *Mater. Corros.*, vol. 55, no. 3, pp. 164–173, 2004.
- [102] H. Y. Ha, C. J. Park, and H. S. Kwon, "Effects of non-metallic inclusions on the initiation of pitting corrosion in 11% Cr ferritic stainless steel examined by micro-droplet cell," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 3, pp. 1266–1275, 2007.
- [103] E. P. Song Zhi-gang, "Precipitated phases of superaustenitic stainless steel 654SMO," *Journal of Iron and Steel Research* , International 242, pp 743-749, 2017.
- [104] T. Lee, S. Kim, and S. Takaki, "Time-Temperature-Precipitation Characteristics of," vol. 37, no. December, 2006.
- [105] N. Pettersson, K. Frisk, and R. Fluch, "Experimental and computational study of nitride precipitation in a CrMnN austenitic stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 684, no. September 2016, pp. 435–441, 2017.
- [106] L. C. Shi Feng, Wang Li-jun , Cui Wen-fang, "Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels," vol. 52, pp. 2175–2180, 2007.
- [107] Z. Szklarska-Smialowska, "Influence of Sulfide Inclusions on the pitting corrosion of steels.," *Corrosion*, vol. 28, no. 10. pp. 388–396, 1972.
- [108] C. J. Park, M. M. Lohrengel, T. Hamelmann, M. Pilaski, and H. S. Kwon, "Grain-dependent passivation of surfaces of polycrystalline zinc," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 21, pp. 3395–3399, 2002.
- [109] D. E. Williams and Y. Y. Zhu, "Explanation for Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steels at Sulfide Inclusions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 5, p. 1763, 2000.
- [110] J. O. Park, S. Matsch, and H. Böhni, "Effects of Temperature and Chloride Concentration on Pit Initiation and Early Pit Growth of Stainless Steel," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 2, p. B34, 2002.

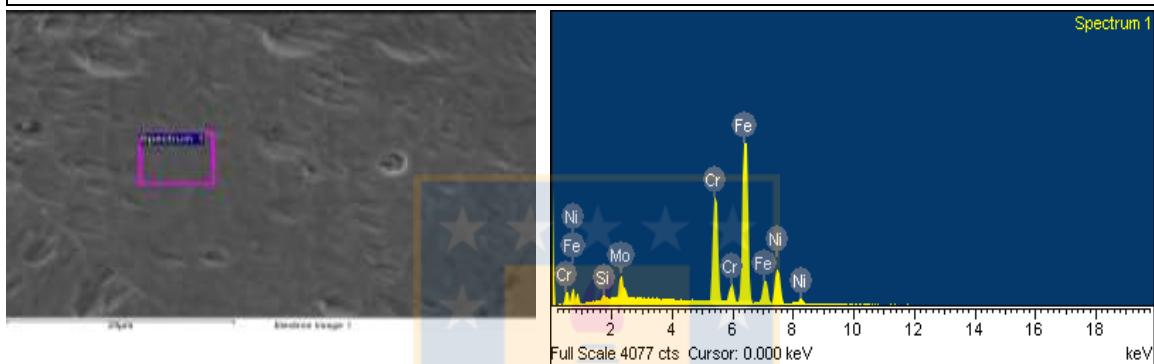
- [111] Z. Szklarska-Śmiałowska, A. Szummer, and M. Janik-Czachor, "Electron microprobe study of the effect of sulphide inclusions on the nucleation of corrosion pits in stainless steels," *Br. Corros. J.*, vol. 5, no. July, pp. 159–161, 1970.
- [112] M.A Baker J.E Castle, "El inicio de la corrosión por picadura de los aceros inoxidable en las inclusiones de óxido. Los enlaces de autor abren el panel de superposición." .
- [113] J. P. Sanhueza *et al.*, "Design and Characterization of Super Austenitic Stainless Steel Stabilized with Niobium Produced by Induction Melting at Open Atmosphere," vol. 1800215, pp. 1–9, 2018.
- [114] G. S. Eklund, "Initiation of Pitting at Sulfide Inclusions in Stainless Steel," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 121, no. 4, p. 467, 1974.
- [115] Y. Kang, W. M. Mao, Y. J. Chen, J. Jing, and M. Cheng, "Materials Science & Engineering A Influence of Nb content on grain size and mechanical properties of 18 wt % Cr ferritic stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 677, pp. 453–464, 2016.
- [116] E. W. Robinson and D. H. Jack, "Precipitation of Z-Phase in a High-Nitrogen Stainless Steel," vol. 4, no. 1, 1985.
- [117] J. P. Sanhueza *et al.*, "Precipitation kinetics in a 10.5 % Cr heat resistant steel : Experimental results and simulation by TC-PRISMA / DICTRA," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 200, pp. 342–353, 2017.
- [118] S. Guo, H., Tan, X., y Zhang, "In situ TEM study on the microstructural evolution during electric," pp. 1–9, 2014.



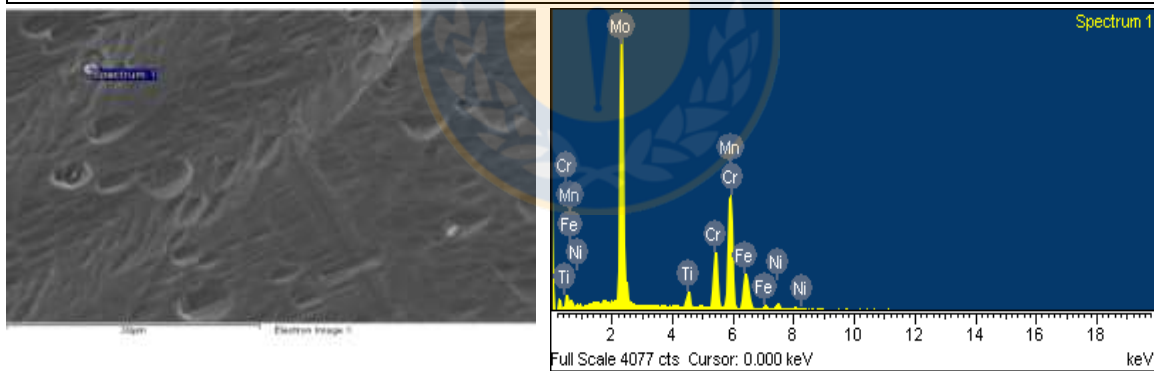
ANEXO 1-ALEACIÓN DE TITANIO



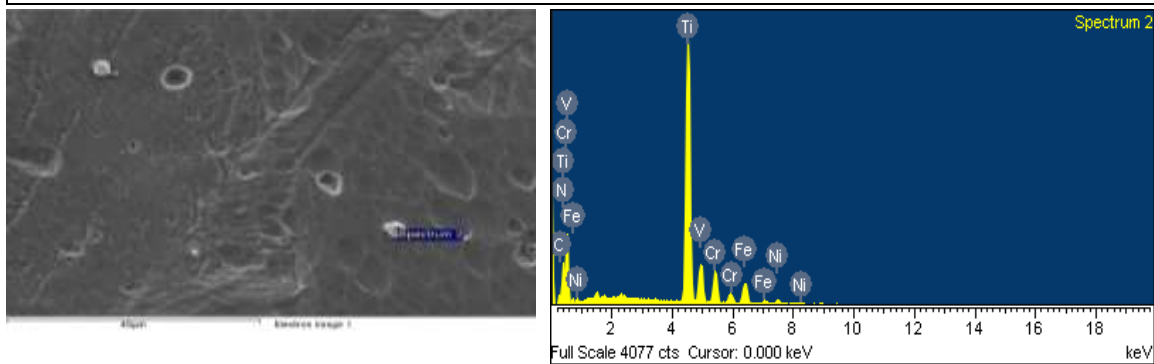
CD 1200°C por 1 hora. Spectrum 4-matriz



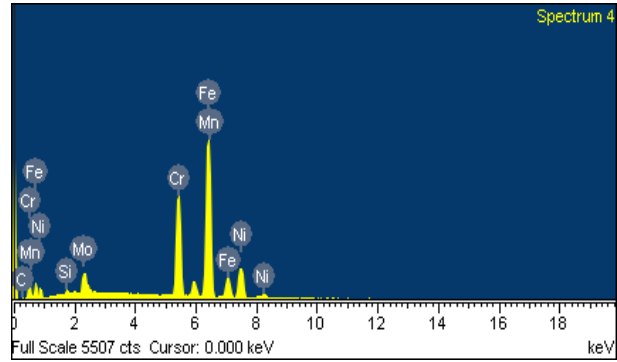
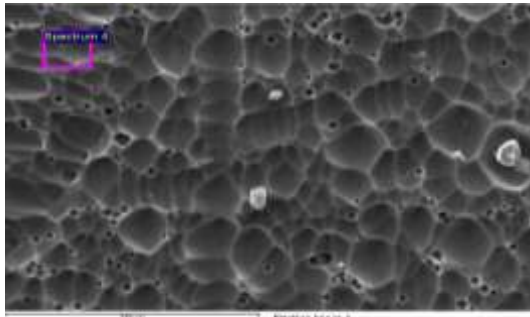
CD 1200°C por 1 hora. Spectrum 1-matriz



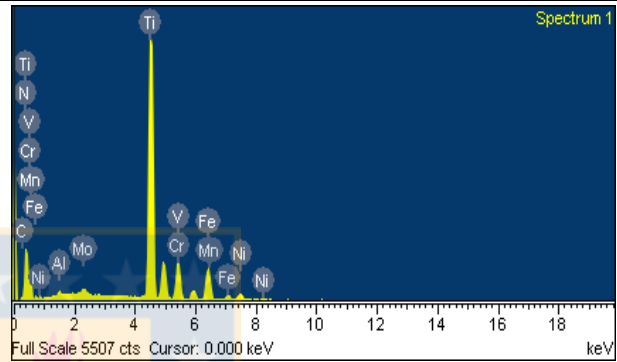
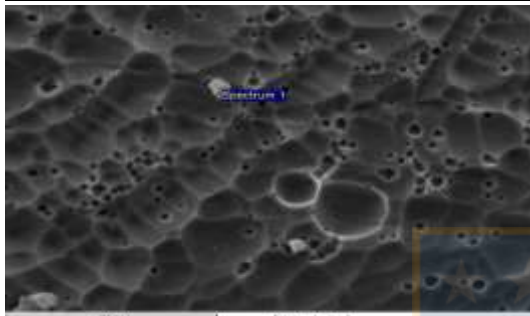
CD 1200°C por 1 hora. Spectrum 1-Mo



CD 1200°C por 1 hora. Spectrum 2-Ti



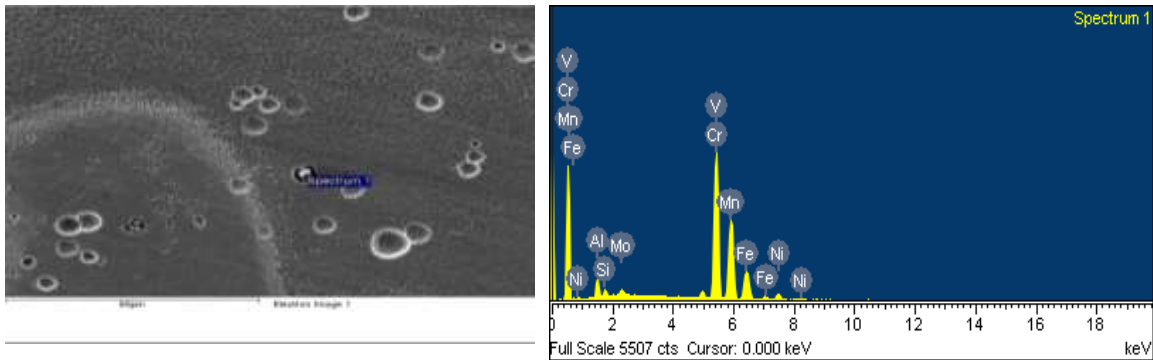
CD 1180°C por 1 hora. Spectrum 4-matriz



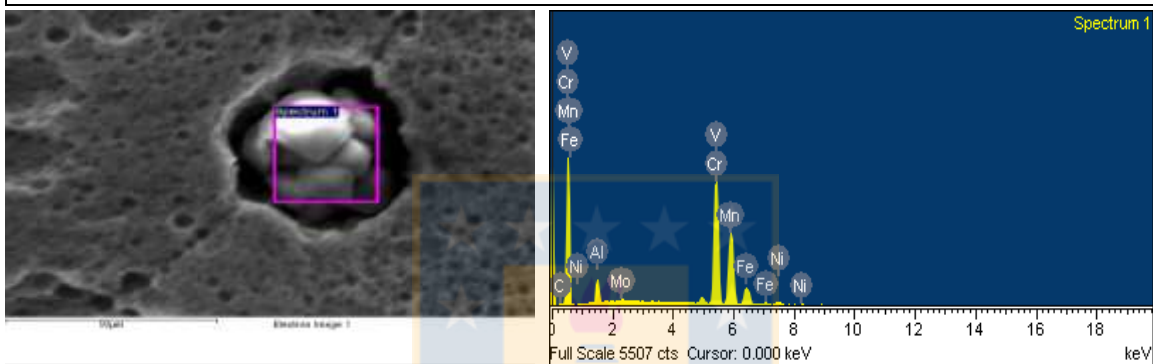
CD 1180°C por 1 hora. Spectrum 1-Ti

ZONA		Cr	Ni	Mo	Mn	Ti	Fe	Si	V	
Ti CD 1200	Spectrum 4 matriz	% peso	22,30	17,93	5,15		54,22	0,39		
		% atómico	24,20	17,23	3,03		54,76	0,78		
	Spectrum 1 matriz	% peso	22,33	17,88	5,37		54,02	0,4		
		% atómico	24,25	17,19	3,16		54,60	0,8		
	Spectrum 1 molibdeno	% peso	11,84	2,39	47,55	27,25	2,43	8,54		
		% atómico	15,56	2,78	33,86	33,89	3,46	10,45		
Spectrum 2 titanio	% peso	9,58	2,43			53,12	8,47		1,25	
	% atómico	5,51	1,24			33,15	4,53		0,73	
Ti CD 1180	Spectrum 4 matriz	% peso	22,14	16,86	5,02	0,77		53,69	0,43	
		% atómico	23,05	15,55	2,83	0,75		52,05	0,84	
	Spectrum 1 titanio	% peso	9,81	3,12	0,97	1,50	49,36	12,15		0,56
		% atómico	5,99	1,69	0,32	0,87	32,71	6,91		0,35

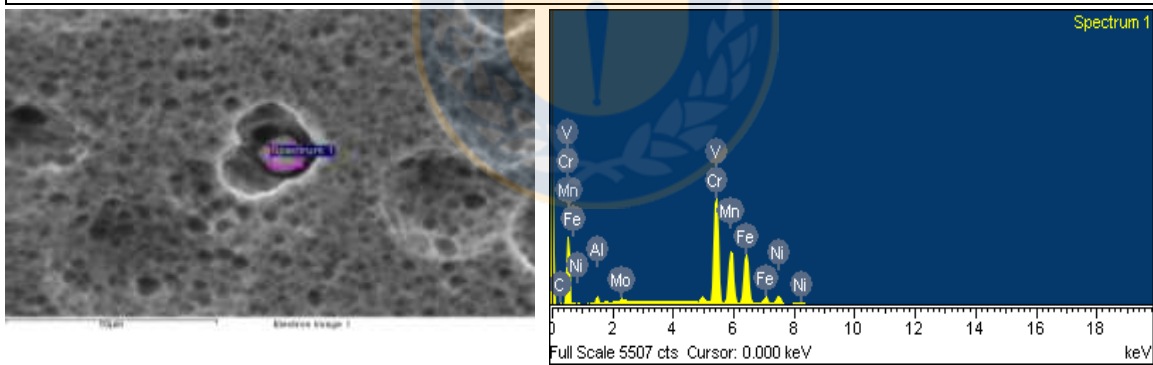
ANEXO 2-ALEACIÓN DE VANADIO



CD 1200°C por 1 hora. Spectrum 1-Cromo



CD 1180°C por 1 hora. Spectrum 1-Cromo



CD 1180°C por 1 hora. Spectrum 1-Cromo

ZONA			Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Al	V
V CD 1200	Spectrum 1 Cromo	% peso	12,87	47,89	4,19	1,92	27,21	3,06	1,92
		% atómico	11,98	47,89	3,71	1,04	25,75	5,89	1,95
V CD 1180	Spectrum 1 Cromo	% peso	8,51	50,12	2,59	0,93	29,99	4,71	1,81
		% atómico	7,48	47,31	2,16	0,48	26,80	8,57	1,75
	Spectrum 1 Cromo	% peso	27,20	40,17	7,14	1,43	20,00	1,53	1,53
		% atómico	25,23	40,03	6,30	0,77	18,87	2,94	1,56

TITULO	
ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS ALEANTES Ti, V Y Nb EN LA CORROSIÓN LOCALIZADA PARA TRES ACEROS INOXIDABLES SUPERAUSTENÍTICOS MODIFICADO.	
Nombre Memorista: Daniza Arlette Cabello Hernández	
Teléfono: 974926041	E-mail: danizcabello@gmail.com

Modalidad		Profesor(es) Patrocinante(s)
Concepto		
Calificación		
Fecha		

	Ingeniero Supervisor
	Institución
Comisión (Nombre y Firma)	
RESUMEN	

En nuestro país las industrias enfrentan constantemente el problema de la corrosión por causa de localizarse en las cercanías del borde costero, donde se encuentran sometidas a fuertes agentes agresivos debido al cloruro presente en el mar. Para poder enfrentar esta situación, es que se han utilizado aceros de alta resistencia a la corrosión, pero bastante costosos a causa de su producción. El acero inoxidable 254SMO (UNS31254) se destaca por su gran cantidad de elementos aleantes como el cromo, molibdeno y nitrógeno que se encargan de la formación y repasivación de la capa pasiva y el bajo contenido de carbono limitándolo a un máximo de 0.02%. Para poder lograr esta composición es necesario contar con maquinaria especializada como descarburación vacío-oxígeno o argón-oxígeno. En Chile, las industrias dedicadas a la fabricación del acero obtienen un mínimo de 0.05% de carbono debido a que no cuentan con la tecnología necesaria para poder cumplir con los estándares de la norma. Es por este motivo, que se plantea estudiar el efecto de los elementos aleantes como titanio, vanadio y niobio para la producción de un acero inoxidable 254SMO modificado, que permita captar el carbono excedente formando carburos y que pueda mantener las propiedades frente a la resistencia a la corrosión y mecánicas que lo hagan competitivo frente a la aleación comercial 254SMO.

Para la caracterización de la aleación frente a la resistencia a la corrosión, se utilizó NaCl en dos concentraciones y temperaturas diferentes para evaluar la respuesta de las muestras frente a los agentes agresivos. La forma de caracterizar es por medio de la obtención de parámetros electroquímicos correspondientes a la polarización cíclica y la obtención de la CPT (Temperatura Crítica de Picado) en comparación con la aleación comercial.

La aleación de acero inoxidable superaustenítica modificada con titanio se obtuvo mediante fundición en atmósfera abierta. En la caracterización frente a la corrosión, no se logró obtener la CPT debido a que falló por corrosión por hendidura. Sin embargo, se pudo obtener el valor de la CCT (Temperatura Crítica de Crevice). Las propiedades mecánicas obtenidas no se encontraban dentro de lo permitido por la norma.

Las aleaciones con vanadio y niobio en la caracterización frente a la corrosión, presentan resultados muy similares a la aleación comercial 254SMO. Todas ellas se encontraban en transpasividad para un electrolito de 3.5% y 10% de NaCl. Es por esto que se utilizó un electrolito más agresivo, NaBr 3M, para poder obtener el valor de la CPT. Los resultados fueron muy similares con respecto a la aleación comercial 254SMO en el potencial de picado, protección y los valores de la CPT.