



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

**TÉCNICA DEL RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA EL ESTUDIO DEL
COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN EN MEDIO
BIOLÓGICO DE LOS ACEROS INOXIDABLES WROUGHT**

Autor:

Rubio Foces, Marcos

Tutor:

Blanco Val, Yolanda

**Dpto. Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica**

Valladolid, Julio 2019



RESUMEN

Desde el principio de los tiempos, el ser humano ha intentado mantener el funcionamiento normal del cuerpo cuando éste sufría algún tipo de deterioro debido a accidentes o enfermedades. Dicho motivo le ha impulsado a buscar materiales que ayuden al cuerpo a mantener su fisiología normal intentando que el material utilizado provoque los mínimos efectos adversos sobre el organismo.

En la actualidad varios cientos de millones de personas en el mundo han visto mejorada su calidad de vida gracias a implantes y prótesis que tienen instalados y se prevé un aumento de la demanda debido al incremento de la esperanza de vida de la población. Es por eso que, actualmente, el campo del estudio de biomateriales es de gran interés ya que se intenta buscar una mejora constante en las prestaciones (comportamiento frente a la corrosión, propiedades mecánicas, funcionalidad, biocompatibilidad, etc.) de los materiales que se emplean.

Dentro de las técnicas electroquímicas que se usan para el estudio del comportamiento frente a la corrosión ha cobrado especial interés la técnica del Ruido Electroquímico (RE). Entre sus principales ventajas cuenta con que es una técnica no destructiva, puede ser estudiada en tiempo real, cuenta con gran sensibilidad, no se necesita una perturbación externa para analizar la señal de salida producida por el proceso de corrosión y otorga mayor información del lugar donde se originan los mecanismos de corrosión en un material que está inmerso en un ambiente agresivo.

Por todo lo anteriormente expuesto, se ha elegido estudiar el comportamiento de aceros forjados (Wrought) en un ambiente biológico mediante la técnica de Ruido Electroquímico con el fin de conocer los procesos de corrosión que tendrán lugar.

Palabras clave: Biomateriales, Aceros forjados, Aceros Wrought, Aceros Inoxidables, Ruido Electroquímico, Corrosión.

ABSTRACT

Since the dawn of time, humans have tried to keep normal functioning of the body when it suffered some kind of deterioration caused by accidents or diseases. This reason has driven them to research materials to help the body to keep his normal physiology trying that the material used cause the least possible damages to the organism.

Nowadays the living conditions of hundreds of millions of people around the world have been improved due to implants or protheses they have implanted and an increment of the demand is expected because of the increase in life expectancy of the population. Biomaterial's field is of great interest owing to the constant improvement of performance



materials (behavior against corrosion, mechanical properties, functionality, biocompatibility, etc.) are being researched.

Many electrochemistry techniques are used for the study of corrosion behaviour but greater interest has been found in Electrochemical Noise (EN). The main advantages are that it is a non-destructive, highly sensitive technique carried out in real time that eliminates the need for an external disturbance when analysing the output signal produced by the corrosive process and it provides more information about the place where the corrosive process is happening when the steel is immersed in an aggressive atmosphere.

For this reasons, the behaviour of wrought stainless steel immersed in biological medium are going to be studied, using the Electrochemical Noise (EN) technique, in this thesis.

Key Words: Biomaterials, Wrought Steel, Stainless Steel, Electrochemical Noise, Corrosion.



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. Enunciado del proyecto	11
1.2. Justificación del proyecto	11
1.3. Objetivos	12
1.4. Plan para el desarrollo del proyecto	12
2. BIOMATERIALES	15
2.1. Definición	17
2.2. Los biomateriales a lo largo de la historia de la humanidad	17
2.3. Los metales como biomateriales	18
3. ANTECEDENTES	21
3.1. Aceros inoxidables	23
3.1.1. Introducción	23
3.1.2. Aceros inoxidables Wrought	26
3.1.2.1. Aceros inoxidables Martensíticos	29
3.1.2.2. Aceros inoxidables Ferríticos	30
3.1.2.3. Aceros inoxidables Austeníticos.....	33
3.1.2.4. Aceros inoxidables Dúplex	35
3.2. Corrosión.....	36
3.2.1. Introducción	36
3.2.2. Clasificación de los procesos de corrosión.....	36
3.2.2.1. Clasificación de la corrosión según la morfología	36
3.2.2.2. Clasificación de la corrosión según el medio	38
3.2.3. Técnicas de estudio del comportamiento frente a la corrosión de los materiales...	39
3.3. Ruido Electroquímico.....	41
3.3.1. Introducción	41
3.3.2. Medición del ruido electroquímico.....	43
3.3.3. Análisis de los datos del ruido electroquímico.....	44
3.3.4. Métodos de análisis.....	45
3.3.4.1. Series de tiempo.....	45
3.3.4.2. Métodos estadísticos	47
3.3.4.3. Dominio de la frecuencia	50



3.3.4.3.1. Tratamiento de datos por transformada rápida de Fourier (FFT).....	51
3.3.4.3.2. Análisis de datos.....	52
3.3.4.4. Análisis discriminante.....	53
3.3.4.4.1. Resistencia de Ruido	53
3.3.4.4.2. Medición de la Velocidad de Corrosión	54
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	57
4.1. Realización de ensayos	59
4.1.1. Materiales utilizados	59
4.1.2. Preparación de las probetas.....	59
4.1.3. Preparación del ensayo del Ruido Electroquímico.....	61
4.1.4. Ensayo de Ruido Electroquímico	64
4.2. Tratamiento de datos	65
4.2.1. Estudio Visual	65
4.2.2. Estudio Estadístico	66
4.2.2.1. Determinación del Índice de Localización (IL).....	66
4.2.2.2. Determinación de la Velocidad de Corrosión (CR)	67
4.2.3. Estudio en el dominio de la frecuencia	67
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
5.1. Ensayo de Polarización Anódica.....	71
5.2. Ensayo de Ruido Electroquímico (RE)	72
5.2.1. Estudio de los registros de E-t e I-t, Índice de Localización (IL) y las pendientes de la Densidad Espectral de Potencial (PSD) obtenidos a partir del ensayo de RE en medio biológico	72
5.2.1.1. Acero 316 W	73
5.2.1.2. Acero 430 W	75
5.2.1.3. Acero 2205	77
5.2.1.4. Acero 2304	80
5.2.2. Estudio de la Resistencia al ruido (Rn) y de la Velocidad de Corrosión (CR).....	82
5.2.3. Estudio de RE para mismo acero a diferentes tiempos de ensayo	83
5.2.3.1. Acero 316 W	83
5.2.3.2. Acero 430 W	84
5.2.3.3. Acero 2205	85
5.2.3.4. Acero 2304	86



5.2.4. Comparativa de RE para diferentes aceros al mismo tiempo y diferentes tiempos con mismo acero	87
5.2.5. Comparativa de comportamiento del acero 430W en función de la calidad superficial	89
5.2.6. Comparativa de comportamiento de los aceros en medio biológico frente a medio ácido	90
5.2.6.1. Acero 316 W	91
5.2.6.2. Acero 430 W	92
5.2.6.3. Acero 2205	94
5.2.6.4. Acero 2304	96
6. CONCLUSIONES	99
7. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS	103
8. BIBLIOGRAFÍA	107
9. ANEXOS	111
ANEXO I. GRÁFICAS E-t E I-t	113
ANEXO II. MICROGRAFÍAS	121
ANEXO III. GRÁFICAS PSD	125
ANEXO IV. EQUIPOS UTILIZADOS	129





1. INTRODUCCIÓN



1.1. Enunciado del proyecto

Técnica del ruido electroquímico para el estudio del comportamiento frente a la corrosión en medio biológico de los aceros inoxidables wrought.

1.2. Justificación del proyecto

El acero inoxidable es el material más utilizado para la fabricación de implantes temporales ya que se caracterizan por presentar buenas características mecánicas además de buen comportamiento frente a la corrosión y ser más económicos que las aleaciones de titanio.

Junto con la biocompatibilidad y las propiedades mecánicas, otra de las principales características a la hora de seleccionar el material, es su comportamiento frente a la corrosión cuando éste se encuentra trabajando en servicio, motivo por el cual se han elegido cuatro tipos diferentes aceros inoxidables conformados por deformación plástica para ser estudiados en el presente proyecto.

De entre todos los aceros inoxidables los austeníticos, los ferríticos y los dúplex son los que hasta el momento han tenido un desarrollo más amplio para aquellas aplicaciones donde se requiere excelente resistencia al desgaste, resistencia mecánica y biocompatibilidad. Se utilizarán los tres tipos de aceros: El austenítico 316W, el ferrítico 430W y para el caso de aceros dúplex conformados por deformación plástica tenemos dos tipos de composiciones 2205 y 2304.

Tradicionalmente el estudio de comportamiento frente a corrosión que tienen los diferentes materiales se ha llevado a cabo mediante distintas técnicas electroquímicas como las técnicas de polarización anódica o de polarización cíclica. En los últimos años se ha centrado el foco en nuevas técnicas como puede ser la del Ruido Electroquímico.

El ruido electroquímico (RE) es una técnica no destructiva que permite estimar la velocidad y los mecanismos de corrosión de aleaciones metálicas mediante la medida y análisis de las fluctuaciones de corriente y potencial. Dichas fluctuaciones se miden entre dos electrodos idénticos o utilizando un electrodo de referencia conectado al electrodo de trabajo.

Su principal ventaja frente a otras técnicas electroquímicas es que el proceso de medida no perturba externamente el sistema corrosivo, por lo que el sistema se mantiene en el potencial natural de corrosión [1].

La técnica de Ruido Electroquímico nos permite obtener, mediante análisis estadístico, información relativa a la naturaleza del proceso de corrosión que sufre el material, es decir, si el material presenta corrosión localizada o uniforme, o si por el contrario presenta un estado pasivo. Otra forma de obtención de información sobre el proceso de corrosión a partir del RE se consigue mediante el estudio del dominio de la frecuencia de los registros de potencial-tiempo y potencial-intensidad.

1.3. Objetivos

El objetivo principal del proyecto consistirá en el estudio del comportamiento de los aceros inoxidables wrought frente a la corrosión en medio biológico.

Para el estudio se ha seleccionado la técnica del Ruido Electroquímico puesto que presenta ciertas ventajas frente a otras técnicas electroquímicas. En cuanto a los tipos de acero forjados se ha seleccionado uno de tipo austenítico, otro ferrítico y dos tipos de acero dúplex (austeno-ferríticos). El medio biológico que ha sido elegido y que actuará como electrolito en las pruebas del Ruido Electroquímico es la solución PBS (Phosphate Buffered Saline o Tampón Fosfato Salino).

Una vez realizados los ensayos se procederá al tratamiento de datos que constará de tres métodos diferentes: inspección visual, estudio estadístico y estudio en el dominio de la frecuencia mediante la técnica de la Transformada Rápida de Fourier (FFT). Finalmente se compararán los datos de los tres estudios realizados para obtener el mecanismo y la velocidad de corrosión para los distintos aceros.

1.4. Plan para el desarrollo del proyecto

1ª ETAPA: Definir el material de trabajo

En primer lugar, se realizará la selección de los materiales con los que se va a trabajar además de su composición química. Se han elegido cuatro aceros conformados por deformación plástica.

2ª ETAPA: Preparar las probetas para la realización de los ensayos

Se procederá al empastillado de los aceros en metacrilato y posteriormente se llevará a cabo el tratamiento de la superficie libre (desbaste y pulido). Además, se realizará

un taladro en uno de los laterales de la probeta en el que se introducirá una varilla la cual hará contacto con el acero y permitirá generar una pila electroquímica.

3ª ETAPA: Estudiar el Ruido Electroquímico

En esta etapa se realizarán los ensayos de Ruido electroquímico con diferentes duraciones de tiempo para cada uno de los aceros elegidos.

4ª ETAPA: Analizar los resultados

Se procederá a la recogida y análisis de los datos pertinentes. Se obtendrá información del comportamiento frente a la corrosión de los aceros estudiados mediante distintas técnicas entre las cuales se encuentran:

- Estudio visual de los registros potencial-tiempo e intensidad-tiempo. Analizando el aspecto de estos registros podemos decir si el material sufre o no, un proceso de corrosión localizada como lo es la corrosión por picaduras. También se podrá saber si el material es muy resistente a la corrosión y se comporta como un material pasivo.
- Mediante la obtención del Índice de Localización (IL) los materiales se clasificarán en función de si sufren corrosión localizada, uniforme o mixta.
- A través del parámetro de Resistencia al Ruido (R_n) extraído del análisis de los registros de potencial e intensidad frente al tiempo se calcula la velocidad de corrosión (CR), datos más fiables que los obtenidos por otras técnicas electroquímicas.
- Partiendo de los datos de potencial-tiempo se realizará la Transformada Rápida de Fourier (FFT) y se calculan las pendientes de las gráficas obtenidas (PSD).
- De los valores de las pendientes obtenidas se extraerá el criterio para clasificar los distintos mecanismos de corrosión que tienen lugar en los ensayos realizados.
- Estudio de la actividad de los aceros inoxidables frente a los mecanismos de corrosión a través del PSD.
- Estudio del comportamiento de los distintos materiales cuando son sometidos a diferentes tiempos en un medio agresivo.
- Análisis comparativo del comportamiento de los aceros estudiados cuando son sometidos a la técnica de RE en un mismo tiempo de ensayo.
- Análisis comparativo del comportamiento de los aceros estudiados cuando son sometidos a la técnica de RE en diferentes medios.

5ª ETAPA: Conclusiones

Se extraerán las conclusiones teniendo en cuenta de los resultados obtenidos en la etapa anterior.





2. BIOMATERIALES



2.1. Definición

El término biomaterial se podría definir a partir de su etimología descomponiendo la palabra en dos: bio- y -material. El sustantivo "material" se puede entender a groso modo como sustancia y el prefijo "bio" como vida. Esta definición es quizá la más simple, pero nos aporta una idea general bastante clara del uso que se le da al vocablo [2]. La primera definición de biomaterial fue acordada en 1986 en la Conferencia de la Sociedad Internacional de Biomateriales celebrada en Chester (Reino Unido) como: "Un material no vivo utilizado en un aparato médico y concebido para interactuar con sistemas biológicos". Otra de las definiciones, posiblemente de las más completas, es la propuesta por el Instituto de la Salud de los Estados Unidos: "Biomaterial es cualquier sustancia o combinación de sustancias de origen natural o artificial, que puede ser usada durante cierto tiempo como un todo o como parte de un sistema y que permite tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo" [3].

2.2. Los biomateriales a lo largo de la historia de la humanidad

Desde tiempos muy antiguos, el ser humano ha intentado buscar la forma de mantener la fisiología natural del cuerpo cuando ésta se veía deteriorada por múltiples causas, como puede ser una enfermedad o un accidente. Dicha búsqueda le ha impulsado al uso e investigación de diferentes tipos de materiales que permitan sustituir de forma temporal o permanente la parte del organismo dañada, pudiendo así conservar la funcionalidad del mismo. Se conoce que las civilizaciones romana, china y azteca, ya usaban el oro dental teniendo gran éxito en la realización de reemplazos en ortodoncia y los egipcios intentaron reemplazar partes del cuerpo con diversos materiales: hierro, cobre, plomo, yeso y amalgamas. A través de los siglos se ha implementado también el uso de ojos de cristal y prótesis de extremidades [2]. Hasta el siglo XVIII los materiales metálicos utilizados en implantes quirúrgicos eran fundamentalmente el oro y la plata. En el siglo XIX con el desarrollo de técnicas quirúrgicas asépticas (las cuales redujeron los riesgos de infección) y la aparición de los aceros inoxidable se produjo un gran avance en el campo de los biomateriales [4].

En la actualidad, más de cincuenta millones de personas en todo el mundo tienen implantado algún tipo de prótesis por lo que es un hecho bien conocido la utilidad y necesidad de todo tipo de implantes en nuestra sociedad [5]. Además, la demanda continuará creciendo debido al aumento de la esperanza de vida en los países desarrollados (la expectativa de vida incrementará de 73 años en 1993 a 82.6 en 2050).

El estudio de los biomateriales es un interesante campo que ha tenido un fuerte y estable crecimiento a lo largo de su existencia, reuniendo aspectos de la medicina, la biología, la química y la ciencia de materiales, fundamentados sobre los principios de la ingeniería [2].



Figura 1. Imagen 1: Dientes de madera unidos entre sí por alambre de oro (romanos)

Imagen 2: Prótesis dental fenicia (400-600 a. C.)

Imagen 3: Prótesis dental etrusca (300 a. C.) [2].

Imagen 4: Dos tipos de tornillo para fijación ósea fabricados con Aleación de Titanio (izquierda) y acero inoxidable (derecha).

2.3. Los metales como biomateriales

Los materiales metálicos presentan buenas propiedades mecánicas (resistencia, tenacidad...) respecto a otros materiales como los polímeros y cerámicos. Esto hace que sean los materiales más adecuados para ciertas aplicaciones estructurales, como las prótesis articulares, placas de osteosíntesis, tornillos de fijación o implantes dentales, entre otras.

No todos los materiales metálicos son aceptados biológicamente por parte de los tejidos que están en contacto con ellos, y los estudios de biocompatibilidad son fundamentales para la selección de los que se pueden utilizar como biomateriales. Por otra parte, los materiales metálicos que se usen en implantes, deben presentar una buena resistencia a la corrosión ya que, si se produce la oxidación del metal por el ambiente hostil del cuerpo humano, además de que el implante se debilita, se produce una liberación de productos de corrosión a los tejidos circundantes que producen efectos no deseables [6]. El número de aleaciones metálicas que pueden soportar un medio tan agresivo como es el organismo humano es muy reducido. Los materiales metálicos más utilizados en la actualidad para la fabricación de implantes son los aceros inoxidables, las aleaciones cobalto-cromo y el titanio puro o aleado con otros metales [5].

Los aceros inoxidables biocompatibles están aleados con elementos como Cromo, Níquel o Molibdeno. Dichos elementos de aleación están disueltos como soluciones sólidas y les proporcionan mejoras ante la corrosión, el desgaste o bien en las propiedades mecánicas. Algunos de los elementos presentes en el acero (como por ejemplo el níquel) son tóxicos en estado puro y en muchas ocasiones producen reacciones alérgicas. Sin

embargo, estando aleados como soluciones sólidas la cantidad de iones que se liberan en el medio fisiológico es insignificante y por tanto no suponen riesgo. Estas familias de metales utilizados en clínica se caracterizan por tener una excelente resistencia a la corrosión, debido a que en la superficie se forma una capa de óxido inerte que inhibe el ataque del medio fisiológico al metal y le confiere una extraordinaria protección. En ocasiones, se favorece mediante tratamientos químicos o electroquímicos el crecimiento de esta capa de óxido y de esta manera se garantiza el buen comportamiento de la misma.

El método de conformación de las piezas utilizadas para realizar los implantes juega un papel muy importante en las propiedades mecánicas finales. Los procedentes de la solidificación (colados) son materiales que no tendrán unas propiedades mecánicas tan elevadas como los forjados o conformados por deformación plástica, por eso suelen utilizarse más estos últimos.

El acero inoxidable 316 forjado es el más ampliamente utilizado como aleación para implantes. El contenido total de níquel y cromo es de por lo menos un 23%. El Cromo forma el óxido que protege al resto del acero de la corrosión y el níquel es el elemento que le da la tenacidad. Se pueden trabajar fácilmente en caliente o en frío y no endurecen por tratamiento térmico. El acero inoxidable 316L (16-18 % Cr, 10-14 % Ni y del 2 al 3 % Mo) es el resultado de reducir el contenido en carbono del acero inoxidable 316 de 0.08 % al 0.03 % para obtener mejor resistencia a la corrosión. Su aplicación está muy extendida, además de para prótesis de cadera, en aplicaciones de uso temporal, tales como placas de osteosíntesis, tornillos, clavos y fijadores, entre los más importantes [6].

Para el presente estudio también se han seleccionado dos aceros inoxidable dúplex como biomateriales ya que presentan una buena resistencia mecánica y una elevada resistencia a la corrosión en medios con cloruros [7].





3. ANTECEDENTES



3.1. Aceros inoxidables [7,8]

3.1.1. Introducción

A principios de los años veinte, en la industria se inició la aplicación de temperaturas de proceso, presiones, reactivos y otras condiciones que estaban por encima de las características que podían ofrecer los materiales existentes en esos días. Un ejemplo pertinente es el de la industria petrolera ya que, en esta década, los procesos para la refinación del petróleo se desarrollaron rápidamente. Se encontró que los tubos ordinarios de acero al carbono utilizados en los intercambiadores de calor se corroían aceleradamente, en forma particular cerca de los extremos. Una de las primeras aplicaciones del acero inoxidable fue la sustitución de estas secciones de tubos por una aleación al cromo, conocida actualmente como tipo 429.

Sin embargo, los primeros trabajos realizados para la fabricación de los aceros inoxidables datan del siglo XIX. Ya en aquellos días se sabía que el hierro aleado con ciertos metales, como el Cobre y el Níquel resistía mejor a la oxidación que el hierro ordinario. En 1865 ya se hacían, aunque en cantidades muy limitadas, aceros con 25 y 35% de níquel que resistían muy bien la acción de la humedad del aire y, en general, del medio ambiente; pero se trataba de fabricaciones en muy pequeña escala que nunca se continuaron. En esa época no se llegó a estudiar ni a conocer bien esta clase de aceros.

En 1872 Woods y Clark fabricaron aceros con 5% de cromo que tenían también mayor resistencia a la corrosión que los aceros ordinarios de esa época.

Posteriormente en 1892 Hadfield y Sheffield, estudiaron las propiedades de ciertos aceros aleados con cromo y llegaron a la conclusión de que el cromo mejoraba sensiblemente la resistencia a la corrosión.

En 1904-1910, Guillet y Ponevin, en Francia, realizaron numerosos estudios sobre aceros aleados con cromo y níquel, determinando microestructuras y tratamientos de muchos de ellos. Llegaron a fabricar aceros muy similares a los típicos aceros inoxidables que se usan en la actualidad, pero hasta entonces nunca se había dado importancia a la inoxidabilidad.

El desarrollo original de lo que son actualmente los aceros inoxidables aconteció en los albores de la Primera Guerra Mundial. De forma independiente y casi simultánea, en Inglaterra y en Alemania se descubrieron los aceros inoxidables tal como los conocemos ahora. El metalurgista inglés Harry Brearly investigando cómo mejorar una aleación para proteger los cilindros de los cañones, encontró que, agregando cromo a los aceros de bajo carbono, obtenía aceros resistentes a las manchas (stainless) o resistentes a la oxidación. A su vez los doctores Strauss y Maurer, de Alemania, en 1912 patentaron dos grupos de aceros

inoxidables al cromo-níquel de bajo contenido de carbono; uno de éstos, con la denominación 18-8, ha sido utilizado desde entonces en numerosas aplicaciones. Las propiedades y composiciones de los aceros inoxidable se mantuvieron en secreto por los países beligerantes mientras duró la Primera Guerra Mundial.

Posteriormente, a partir de las pocas aleaciones experimentadas en 1920 y de un limitado número de grados comercialmente disponibles en 1930, la familia de los aceros inoxidable ha crecido en forma impresionante. En la actualidad se cuenta con un gran número de tipos y grados de acero inoxidable en diversas presentaciones, y con una gran variedad de acabados, dimensiones, tratamientos, etc. [9].

Como todos los tipos de aceros, el acero inoxidable no es un material simple, sino una aleación. Lo que tienen en común todos los aceros es que el elemento principal es el hierro al cual se le añade una pequeña cantidad de carbono (hasta el 2,11 % en masa). Por su parte, el acero inoxidable se obtiene adicionando a dicho acero, entre un 10% y un 12% de cromo, lo que le ofrece un aspecto brillante y le otorga una alta resistencia a la oxidación.

El acero inoxidable es un material sólido y no un revestimiento como los que en ocasiones se aplican a aceros comunes para darles características “inoxidables”. Dichos recubrimientos que tienen sus propias ventajas y son muy utilizados, tienen el inconveniente de que la capa que protege al acero pueda dañarse y por consiguiente anular su efecto protector. En el caso de los aceros inoxidable la protección es debida al estado de pasividad alcanzado tras reacción del cromo con oxígenos del medio que genera una capa protectora en el acero inoxidable. Bien es verdad, que los aceros inoxidable presentan buenas características de resistencia a los fenómenos de corrosión, pero también es cierto que no pueden hacer frente a todos los tipos de agresión.

Esta resistencia a la corrosión es lo que da al acero inoxidable su nombre. Sin embargo, justo antes de su descubrimiento, se apreció que el material tenía otras muchas valiosas cualidades que lo hacen idóneo para una amplia gama de usos diversos. Entre las posibles aplicaciones podemos destacar algunos ejemplos:

- En la ciudad: paradas de autobús, cabinas telefónicas y el resto de mobiliario urbano, fachadas de edificios, ascensores y escaleras, vagones de metro e infraestructuras de las estaciones, etc.
- En el hogar: cubertería, fregaderos, electrodomésticos, sartenes y baterías de cocina, hornos, equipamiento de jardín y mobiliario.
- En la industria: equipamiento para la fabricación de productos alimentarios y farmacéuticos, plantas químicas y petroquímicas, componentes de automoción y aeronáutica, depósitos de combustible y productos químicos.
- En la industria médica: gracias a su resistencia a la corrosión, sus propiedades higiénicas y sus propiedades estéticas.

CLASIFICACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidable se clasifican según los elementos que lo forman y su composición. Aquellos que solamente contienen cromo se denominan aceros inoxidable ferríticos, ya que tienen una microestructura metalográfica formada básicamente por ferrita. Estos inoxidable no serán endurecibles por tratamiento térmico si el contenido en carbono es menor al 0,1%; en cambio si el contenido está entre 0,1% y 1% serán templables y se denominarán inoxidable martensíticos, por aparecer martensita en su estructura metalográfica. Estos últimos, además de su buena resistencia a la corrosión, poseen un buen comportamiento mecánico.

Por otra parte, los aceros inoxidable que contienen más de un 7% de níquel son denominados austeníticos, ya que a temperatura ambiente la estructura formada es básicamente la de la austenita. Estos aceros se pueden endurecer por deformación.

Por último, cabe citar a los llamados aceros dúplex (20%<Cr<30%), (5%<Ni<8%), (C<0,03%), los cuales no son endurecibles por tratamientos térmicos, pero si se comportan muy bien frente a la corrosión por picaduras y poseen un buen comportamiento bajo tensión. La estructura de los dúplex está formada por ferrita y austenita.

A todos los aceros inoxidable se les puede añadir una pequeña cantidad de molibdeno, para mejorar su resistencia a la corrosión por cloruros.

La forma original del acero inoxidable es muy utilizada y los ingenieros tienen ahora muchas opciones en cuanto a los diferentes tipos. Estos están clasificados en diferentes “familias”:

- **Acero inoxidable extrasuave (13% de Cr y 0,15% de C):** tiene una resistencia mecánica de 80 kg/mm² y una dureza de 175-205 HB. Se utiliza en la fabricación de elementos de máquinas, álabes de turbinas, válvulas, etc.
- **Acero inoxidable 16Cr-2Ni (0,2% de C, 16% de Cr y 2% de Ni):** tiene una resistencia mecánica de 95 kg/mm² y una dureza de 275-300 HB. Se suelda con dificultad y se utiliza para la fabricación de álabes de turbinas, ejes de bombas, utensilios de cocina, cuchillería, etc.
- **Acero inoxidable al cromo-níquel 18-8 (0,18% de C, 18% de Cr y un 8% de Ni):** su resistencia mecánica es de 60 kg/mm² y su dureza de 175-200 HB. Resiste hasta 400°C, lo que le convierte en un acero inoxidable muy utilizado.
- **Acero inoxidable al Cr-Mn (0,14% de C, 11% de Cr y 18% de Mn):** alcanza una resistencia mecánica de 65 kg/mm² y una dureza de 175-200 HB. Resiste bien altas temperaturas y puede soldarse. Es amagnético y se utiliza en colectores de escape.

3.1.2. Aceros inoxidables Wrought

El forjado es un proceso de deformación en el cual se comprime el material de trabajo entre dos troqueles, usando impacto o presión gradual para formar la pieza.

Es la operación más antigua para conformado de metales y se remonta a los primeros registros escritos de la raza humana, hace cerca de 7000 años. Hay evidencias de que el forjado era usado en el antiguo Egipto, Grecia, Persia, India, China y Japón para hacer armas, joyería y otros implementos. En esos tiempos, a los artesanos en el arte de la forja se les tenía en alta estima. En la antigua Creta se usaban placas de piedra labrada como troqueles de impresión en el martillado del oro y la plata, alrededor de 1600 a. C. Esto evolucionó a la fabricación de monedas por un proceso similar hacia el año 800 a. C. En Roma se usaron troqueles de impresión más complicados por el año 200 d. C. El negocio de la herrería permaneció relativamente sin cambios hasta que se introdujo el martinete de forja con pistón guiado a fines del siglo XVIII. Este desarrollo trajo la práctica de la forja a la era industrial. En la actualidad el forjado es un proceso industrial importante mediante el cual se fabrica gran variedad de componentes de alta resistencia para muchos sectores industriales. Por ejemplo, las industrias del acero y de otros metales básicos usan el forjado para fijar la forma básica de grandes componentes que luego se maquinan para lograr su forma final y dimensiones definitivas [10].



Figura 2.A La izquierda: figura hallada en los símbolos dibujados en la tumba de Rechriré, visir en la decimoctava Dinastía del Antiguo Egipto (año 1450 a.c.).

En el centro: ilustración que representa una forja de la época Medieval junto con un horno de fundición. El combustible que se usaba en la época era el carbón.

A la derecha: Prótesis de cadera [11].

El forjado se lleva a cabo de diversos modos, los cuales podemos clasificarlos en función del tipo de operación:

1. El forjado puede efectuarse a temperatura ambiente (forjado en frío) o a temperaturas elevadas (forjado a temperatura media o en caliente). El forjado en frío requiere fuerzas más grandes, debido a la mayor resistencia del material de la pieza de trabajo, y éste debe poseer suficiente ductilidad a temperatura ambiente para someterse a la deformación necesaria sin que se agriete.

Debido a la deformación que demanda el proceso y a la necesidad de reducir la resistencia e incrementar la ductilidad del metal de trabajo, la mayoría de las operaciones de forja se realiza en caliente, sometiendo al material a temperaturas por arriba o por debajo de la temperatura de cristalización, aunque nunca superando la de fusión.

Las partes forjadas en frío tienen un buen acabado superficial y precisión dimensional. En cambio, el forjado en caliente requiere menores fuerzas, pero la precisión dimensional y el acabado superficial de las partes no son tan elevados como en el forjado en frío [12].

2. Cuando una máquina de forjado aplica cargas de impacto se llama martinete de forja, mientras que cuando aplica presión gradual se llama prensa de forjado.
3. Otra diferencia entre las operaciones de forjado es el grado en que los troqueles restringen el flujo del metal de trabajo. Atendiendo a esta clasificación, hay tres tipos de operaciones de forjado:
 - a) Forjado en troquel abierto: el material de trabajo se comprime entre dos troqueles planos (o casi planos), permitiendo que el metal fluya sin restricciones en una dirección lateral respecto a las superficies del troquel.
 - b) Forjado en troquel impresor: En este caso, las superficies del troquel contienen una forma o impresión que se imparte al material de trabajo durante la compresión, restringiendo significativamente el flujo de metal. En este tipo de operación, una parte del metal fluye más allá del troquel impresor formando una rebaba. La rebaba es un exceso de metal que debe recortarse más tarde.
 - c) Forjado sin rebaba: el troquel restringe completamente el material de trabajo dentro de la cavidad y no se produce rebaba excedente. En este caso, es necesario controlar estrechamente el volumen de la pieza inicial para que iguale al volumen de la cavidad del troquel y así evitar problemas con el excedente de material [10].

Fundamentalmente, los aceros inoxidable se basan en los sistemas de hierro-cromo-carbono e hierro-cromo-níquel-carbono, aunque es muy común añadirles otros elementos. La naturaleza de estos aceros inoxidable se debe a la presencia de una cantidad de cromo superior al 11%.

Históricamente los aceros inoxidable se han clasificado según su microestructura en ferríticos, austeníticos, martensíticos y dúplex (austeníticos y ferríticos). Se pueden añadir elementos como manganeso, silicio, molibdeno, niobio, titanio y nitrógeno, con el fin de modificar su microestructura y propiedades. Para describir en términos generales el efecto de estos aleantes sobre la microestructura de los aceros inoxidable, surgen el cromo equivalente y el níquel equivalente y con ello el diagrama de

Schaeffer (Figura 3), el cual se conoce como la hoja de ruta de los aceros inoxidable. Dicho diagrama fue obtenido de manera empírica y permite determinar la estructura, conociendo la composición química, empleando las siguientes expresiones:

- Níquel equivalente = $\%Ni + 0,5*(\%Mn) + 30*(\%C)$
- Cromo equivalente = $\%Cr + \%Mo + 1,5*(\%Si) + 0,5*(\%Nb) + 2*(\%Ti)$

Sustituyendo en las expresiones los porcentajes existentes en cada uno de los elementos y posteriormente trasladados los valores al diagrama, se puede establecer la estructura del material. Este diagrama solo es válido cuando los elementos se encuentran en proporciones mayores a:

$$C_{\text{máx.}} 0,2\%$$

$$Mn_{\text{máx.}} 1,0\%$$

$$Si_{\text{máx.}} 1,0\%$$

$$Mo_{\text{máx.}} 3,0\%$$

Los rangos de composición de las aleaciones ferríticas, martensíticas, austeníticas y dúplex se han superpuesto en el diagrama.

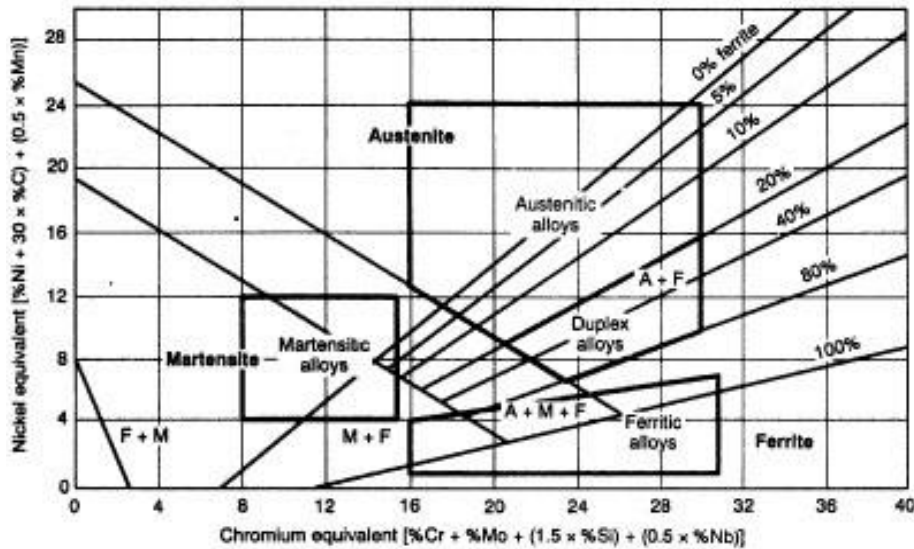


Figura 3. Diagrama de Schaeffer

3.1.2.1. Aceros inoxidables Martensíticos

GENERALIDADES

Los aceros inoxidables martensíticos son esencialmente aleaciones de Fe-C-Cr que poseen una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo. Su contenido en cromo se encuentra comprendido entre el 10,5 y el 18% y el de carbono no puede superar el 1,2%. El contenido de cromo y carbono se equilibra para asegurar una estructura martensítica después del tratamiento térmico de temple. Se pueden añadir otros elementos de aleación como el niobio, silicio, vanadio y tungsteno para modificar la respuesta del revenido después del endurecimiento. Otros elementos como el azufre y el selenio mejoran la maquinabilidad.

Este tipo de aceros inoxidables presentan un carácter ferromagnético además son susceptibles de ser endurecidos mediante tratamiento térmico de temple y revenido como ya se ha comentado.

La microestructura de estos aceros cuando nos encontramos a altas temperaturas es total o casi totalmente austenita; esto dependerá del contenido de carbono y cromo de la aleación. A medida que descendemos la temperatura hasta la del ambiente, se forma una mezcla de ferrita y carburos. Si el descenso de temperatura se produce muy rápidamente, la austenita se transformará en martensita, o en su defecto, martensita y carburos si a altas temperaturas no existe únicamente austenita.

El diagrama de fases de hierro-cromo (Figura 4), indica que por encima de un nivel aproximadamente del 12% de Cr, no hay presencia de austenita a ninguna temperatura, por lo que no puede ser endurecido ni por enfriamiento ni por calentamiento. Sin embargo, la adición de carbono aumenta el rango de contenido de cromo sobre el cual se puede formar austenita a elevadas temperaturas. Cabe señalar que el nitrógeno, níquel, cobre y manganeso también amplían este rango.

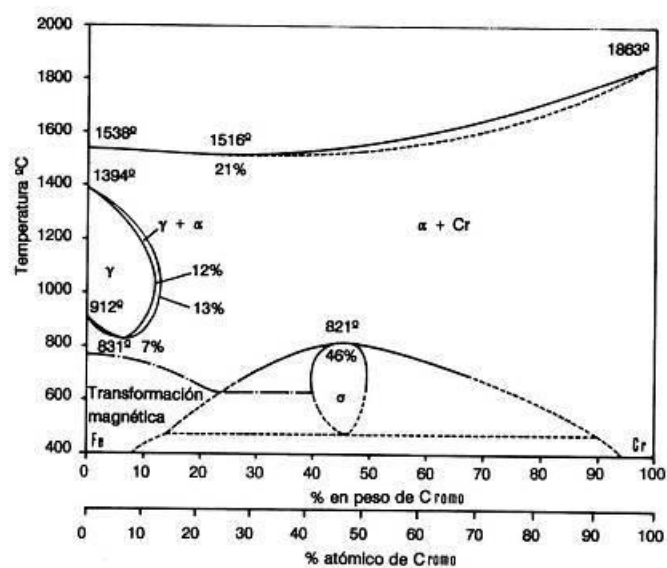


Figura 4. Diagrama Fe-Cr

PROPIEDADES Y APLICACIONES

Los aceros inoxidables martensíticos, aunque poseen una excelente resistencia mecánica, presentan el problema de una baja soldabilidad, la cual puede ser modificada variando el contenido en carbono. También se produce una brusca reducción de la tenacidad cuando bajan de temperatura ambiente, sobre todo a temperaturas inferiores a los 0°C. Dentro de esta familia, la aleación más utilizada es el grupo AISI 410 (EN 1.4006), que contiene aproximadamente el 12% Cr y 0,1% C en peso. Los aceros de este grupo presentan buenas características para conformarse en frío, aunque una discreta maquinabilidad por arranque de viruta. Dicho material es apto para la fabricación de tijeras, cuchillos, tornillos autorroscantes, partes de micrómetros e instrumentos de medida, radios de bicicletas, etc.

En ocasiones se busca mejorar la resistencia a la corrosión de estos aceros, y para ello se añade molibdeno como es el caso del AISI 420 (EN 1.4031), con la misma finalidad se puede añadir níquel. Estos aceros se utilizan para la fabricación de utensilios de cocina, piezas de válvulas, engranajes, ejes y rodillos. Este tipo de aleación es bastante frágil y por lo general suele ser templada para conseguir las propiedades útiles de tenacidad.

La serie de aceros AISI 440 se corresponde con el diagrama Fe-C modificado por la adición de un 17% de Cr, con ello se consiguen aceros mucho más duros (60 HRC). Las aplicaciones de estos inoxidables abarcan desde material quirúrgico, hasta muelles y válvulas.

3.1.2.2. Aceros inoxidables Ferríticos

GENERALIDADES

Los aceros inoxidables ferríticos se caracterizan por presentar un contenido en cromo superior al de otras familias de aceros, llegando incluso al 30%. Esto, combinado con un bajo contenido en carbono, hace que en ocasiones sean conocidos como aceros inoxidables de cromo directo. En ocasiones se le puede añadir elementos como molibdeno, silicio, titanio y niobio.

En estos aceros la ferrita, o acero alfa (α), cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC), donde los átomos de hierro ocupan los vértices y también el centro del retículo cúbico. Esta ferrita es la que le otorga el carácter magnético. En ocasiones pueden encontrarse carburos precipitados. Hay esencialmente tres generaciones de aceros inoxidables ferríticos:

1. La primera generación data de las primeras décadas del siglo XX, cuando la descarburación era ineficiente. El mejor ejemplo es el inoxidable 430, que contiene un 17% de Cr y hasta un 0,12% de C. Observando su diagrama binario (Figura 5), podemos ver que a temperaturas superiores a 1250°C esta aleación es

totalmente ferrítica, y a temperaturas próximas a 1030°C la ferrita y la austenita coexisten. Un enfriamiento adicional causa la aparición de carburos. Entonces, a unos 920°C, la austenita desaparece manteniéndose la ferrita y algunos carburos hasta la temperatura ambiente. A esta generación también pertenece el tipo 446.

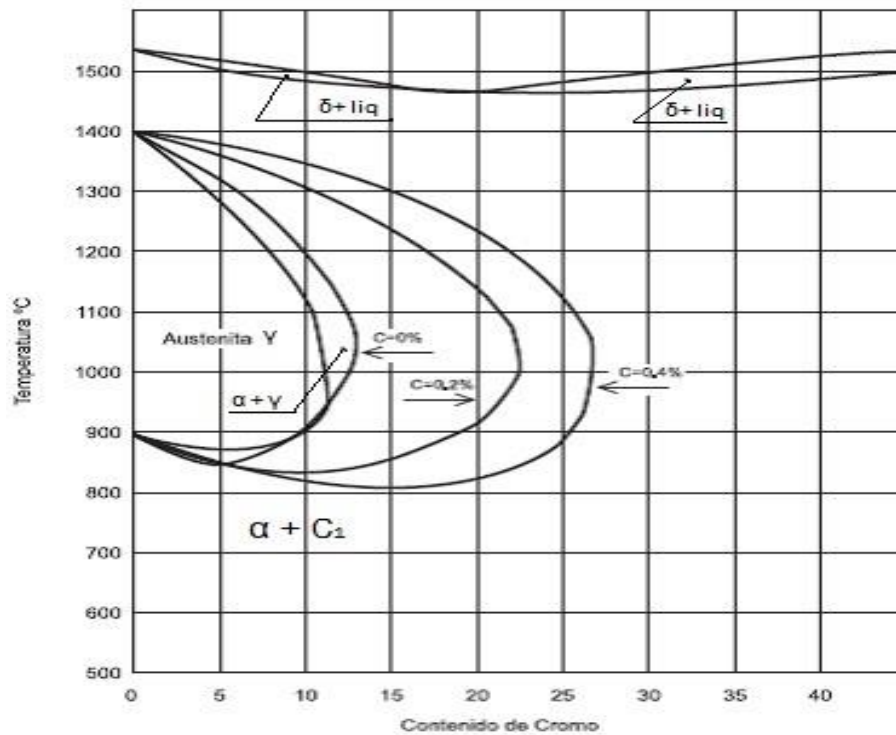


Figura 5. Influencia del carbono ampliando el bucle Gamma

- II. La segunda generación de estos aceros inoxidable se caracteriza por tener un menor contenido en carbono y un bajo contenido en nitrógeno. A esta generación pertenece el tipo 409 (0,04 %C - 11 %Cr -0,5% Ti) y el 405. En el primero de ellos el titanio se vincula con el nitrógeno quedando cromo libre, la segunda es una aleación similar pero estabilizada en este caso con aluminio.
- III. La tercera generación surgió a partir del año 1970, con la llegada de técnicas más eficientes en la descarburación del acero. En este caso los niveles de carbono y nitrógeno son como máximo del 0,02% y estabilizadores como titanio y niobio se amarran a cualquier intersticio libre. Un ejemplo es el tipo 444 (18 %Cr - 2%Mo), el cual está libre de austenita a cualquier temperatura, aunque a elevadas temperaturas se pueden formar fases intermetálicas, que aportan fragilidad.

PROPIEDADES Y APLICACIONES

En general, los aceros inoxidable ferríticos presentan una soldabilidad mayor que los martensíticos, aunque menor que la de los austeníticos. En cuanto a su resistencia a la corrosión, en general, es buena y está ligada a la alta presencia de cromo en su composición.

Los aceros con un 17% de cromo (430, 434, 436), tienen una excelente resistencia a la corrosión, de modo que son ampliamente utilizados en la fabricación de utensilios de cocina. Por otro lado, los ferríticos con mayor contenido en cromo (442, 446) se consideran aceros refractarios, ya que se utilizan en servicios a altas temperaturas, en virtud de su gran resistencia a la oxidación. Además, estos aceros tienen buena resistencia a la corrosión bajo tensión, *Stress Corrosion Cracking*, especialmente en medios que contengan cloruros.

Debido a su estructura ferrítica, estos aceros inoxidable presentan una buena ductilidad inicial pero su dureza y tenacidad es menor que la de otros tipos de aceros. De esta forma ofrecen una menor resistencia al impacto a temperaturas criogénicas, presentando un comportamiento frágil que aumenta con el espesor de la pieza. Además, no podrán ser endurecibles bajo tratamiento térmico; únicamente lo serán por deformación plástica en frío, aunque con una pérdida significativa de su ductilidad inicial.

El acero inoxidable ferrítico de mayor empleo y que más caracteriza a este grupo es el AISI 430 (EN 1.4016), también llamado acero “al 17% de cromo”. Es fácilmente conformable en frío y presenta una acritud inferior a la de los aceros austeníticos. Tiene buenas características de resistencia a la corrosión, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas, incluso puede resistir en caliente a los gases sulfurosos secos y a ácidos oxidantes suaves y orgánicos. Por este motivo se utiliza en la fabricación de equipos de manipulación de alimentos, sumideros, electrodomésticos y en las industrias automovilística y química.

El AISI 405, que también contiene aluminio, ha sido estudiado para permitir la obtención de buenas características de tenacidad en las estructuras soldadas. Por ejemplo, para fabricar cestas para tratamientos térmicos, tubos para intercambiadores de calor y campanas para torres de destilación.

El AISI 409, utilizado para la elaboración de silenciadores para automóviles, se conforma fácilmente por deformación plástica en frío y da lugar a soldaduras bastante tenaces.

Por último, cabe destacar el AISI 446, que corresponde con el acero ferrítico con mayor contenido en cromo y por ello tolera la oxidación en caliente hasta temperaturas de 1200°C. Consecuentemente, sus aplicaciones estarán ligadas a sectores en los que se trabaja a altas temperaturas como, por ejemplo, moldes para vidrio, recuperadores de calor, piezas de horno, etc.

3.1.2.3. Aceros inoxidables Austeníticos

GENERALIDADES

Los aceros inoxidables austeníticos se caracterizan porque contienen una cantidad importante de níquel (hasta el 35% en peso) y/o manganeso (hasta un 15%), los cuales son elementos gammágenos, cuyo efecto es contrario al del cromo, es decir, que su adición aumenta el rango térmico de la estabilidad del acero según la forma austenítica. Además, cabe mencionar que el contenido en cromo varía entre 16% - 26%.

La estructura cristalina austenítica resultante es del tipo cúbica centrada en las caras (FCC), donde los átomos de hierro ocupan los vértices del retículo y el centro de las caras, mientras que los átomos de carbono (no superior al 2,11% en peso) se presentan en el elemento intersticial ocupando los huecos internos que dejan los átomos de hierro dentro de la estructura.

La composición de estos aceros inoxidables se basa en el equilibrio entre elementos aleantes que promueven la formación de ferrita y aquellos que promueven la de austenita. En el primer grupo encontramos el cromo, molibdeno, niobio, titanio, tungsteno, aluminio y vanadio. Por otra parte, el elemento de austenización por excelencia es el níquel, aunque a elevadas temperaturas, el carbono, nitrógeno y cobre también transforman la ferrita en austenita. El papel del manganeso es fundamental, ya que tiende a estabilizar la austenita con respecto a la formación de martensita a altas temperaturas. Otra función del manganeso, es favorecer la solubilidad del nitrógeno en el acero, haciendo posible una familia de aceros inoxidables austeníticos con bajo contenido en níquel y alto contenido en manganeso y nitrógeno.

La familia de los aceros inoxidables austeníticos se divide en dos grupos: el de los austeníticos al cromo-níquel y el de los austeníticos al cromomanganeso-níquel. El primer grupo es el más importante, dado que a él pertenecen la mayor parte de los aceros inoxidables comúnmente empleados, por otra parte, los que pertenecen al segundo grupo son menos utilizados.

PROPIEDADES Y APLICACIONES

Los aceros inoxidables austeníticos son esencialmente amagnéticos y solo pueden ser endurecidos por trabajo en frío. Por lo general poseen excelentes propiedades criogénicas, buena resistencia a altas temperaturas y una excelente ductilidad.

Uno de los problemas típicos que se puede presentar en los aceros inoxidables austeníticos es la corrosión intergranular, fenómeno conocido también como sensibilización del acero. El proceso de sensibilización suele estar ligado a los calentamientos a que se ven sometidas aquellas zonas afectadas térmicamente por el proceso de soldadura en los aceros,

de manera que un acero sensibilizado puede sufrir corrosión intergranular en ambientes donde normalmente no deberían tener ningún tipo de corrosión.

Este proceso surge cuando los aceros permanecen durante un cierto tiempo en un rango de temperatura de entre 600 y 800°C, o cuando hayan sido enfriados lentamente durante este rango de tiempo. Cuando esto ocurre, se produce una precipitación intergranular (entre las juntas de granos de austenita) de carburos de cromo, de manera que las zonas adyacentes a donde se producen estos precipitados, quedan muy empobrecidas en cromo (porcentaje en $Cr < 12\%$), originando pilas electroquímicas donde estas áreas actúan de ánodo disolviéndose.

Para evitar este fenómeno de corrosión, en los aceros inoxidable austeníticos se suelen aplicar enfriamientos bruscos en agua tras un recocido de los aceros, o bien, se puede emplear aceros con bajo contenido de carbono ($C < 0,03\%$) o elementos fuertemente carburígenos como el titanio, niobio o tántalo.

Esta familia de aceros inoxidable se encuentra en la clasificación como la serie AISI 300, y se diferencian entre sí en función de la cantidad de níquel que contengan. Los aceros con mayor cantidad de níquel presentan una menor acritud durante su elaboración por deformación plástica y poseen características mecánicas no muy elevadas a temperatura ambiente, pero óptimas a bajas temperaturas, en especial la resiliencia y la resistencia a la fatiga.

Los aceros AISI 316 y AISI 317 se caracterizan porque cuentan con molibdeno, lo que los dota una mayor resistencia a la corrosión por picaduras (pitting corrosion) y un mejor comportamiento frente a la corrosión bajo tensión en comparación con los aceros AISI 304. Son utilizados en la industria química, petroquímica, alimentaria, farmacéutica y textil.

Los aceros AISI 321, AISI 347, AISI 348, X6 CrMoTi 17-12-2 y X6 CrNiMoNb 17-12-2, reciben el nombre de estabilizadores. Los tres primeros derivan del AISI 304 y el resto del AISI 306, con adiciones de elementos estabilizantes como el titanio y el niobio, con tántalo. Estos grupos están indicados para la realización de estructuras soldadas empleadas en ambientes con peligro a la corrosión intergranular.

Existen también los llamados aceros austeníticos “refractarios” que, debido a su alto contenido en cromo y níquel, poseen alta resistencia mecánica, tenacidad y excelente resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas. A este grupo pertenecen los aceros AISI 309S y AISI 310S, utilizados para aplicaciones que se encuentren sometidas a altas temperaturas como pueden ser hornos o calentadores de aire.

3.1.2.4. Aceros inoxidables Dúplex

GENERALIDADES

Los aceros de estructura austeno-ferrítica, conocidos comúnmente como dúplex, combinan aspectos característicos y a la vez diferenciadores de las familias de aceros austeníticos y ferríticos. Están caracterizados por poseer un contenido en cromo siempre mayor al 16%, asociado a níquel y molibdeno ($Cr=18\% - 28\%$, $Ni=4\% - 6\%$ y $Mo=1,5\% - 3\%$).

El descubrimiento de este grupo de aceros inoxidables data del año 1933, cuando gracias a un error en la elaboración de una colada, se observó que la estructura metalográfica resultante presentaba islas de ferrita en una matriz austenítica. Luego estos aceros cuentan con una estructura bifásica de ferrita y austenita, cuyas propiedades van a depender de las proporciones entre ambas fases. Esto es controlado con la adición de cromo y molibdeno (elementos alfégenos) por un lado, y de níquel y nitrógeno (elementos gammágenos) por otro. El nitrógeno es el encargado de aumentar el límite de fluencia y reducir la velocidad de formación de compuestos intermetálicos frágiles. El molibdeno por otro lado mejora la resistencia a la corrosión por picaduras.

PROPIEDADES Y APLICACIONES

Las propiedades de los aceros inoxidables dúplex son una combinación de las de aceros inoxidables austeníticos e inoxidables ferríticos. Con estos últimos comparten la buena resistencia a la corrosión bajo tensión en medios que contienen cloruros. Además, poseen una ductilidad y tenacidad intermedia a la de ambas familias y un límite elástico apreciablemente mayor que el de ferríticos y austeníticos.

Esta familia presenta una buena resistencia a la corrosión por picaduras y a la corrosión intergranular, debido a su bajo contenido en carbono.

Por otro lado, un problema que siempre está presente en los aceros dúplex, motivado fundamentalmente por la presencia habitual de elementos aleantes en proporciones importantes (cromo, níquel, molibdeno), es la posibilidad de precipitación de fases complejas que podrían fragilizar seriamente el acero y reducir su resistencia a la corrosión. Para evitar estas precipitaciones se ha de recocer el acero entre 1000 y 1050°C con el fin de obtener la mezcla bifásica deseada y enfriar rápidamente a continuación.

Los aceros austeno-ferríticos están indicados en aquellas aplicaciones donde sea necesario una buena soldabilidad, elevadas características mecánicas y resistencia a la corrosión en ambientes difíciles, como aquellos fuertemente ácidos y en agua de mar. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son la fabricación de tuberías para intercambiadores térmicos, tuberías para la conducción de petróleo, plataformas de ultramar, pozos de gas, material en plantas de desalación, etc.

A esta familia pertenecen los grupos AISI 2001, AISI 2304 y AISI 2205, este último contiene una proporción 40-60% de austenita y ferrita, de forma que se combinan las mejores propiedades de estas dos familias de inoxidable y lo convierte en el acero dúplex más utilizado.

3.2. Corrosión [7,8]

3.2.1. Introducción

La corrosión se puede definir como la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. Desde un punto de vista termodinámico, indica que el metal tiende a retornar al estado primitivo o de mínima energía.

En los materiales metálicos, el proceso de corrosión es normalmente electroquímico y da comienzo en la superficie. Lo que provoca dicho fenómeno es un flujo eléctrico generado por las diferencias químicas entre las piezas implicadas. Los átomos metálicos experimentan la pérdida de electrones en una reacción denominada oxidación la cual tiene lugar en el ánodo, por otra parte, los electrones generados se transfieren a la otra especie química en un proceso de reducción que tiene lugar en el cátodo.

Esto constituye la llamada *pila galvánica*, en donde la especie que se oxida (ánodo) cede sus electrones y la especie que se reduce (cátodo) acepta dichos electrones. La velocidad con la que esto sucede, velocidad de corrosión, depende de muchos factores tales como el ambiente donde se encuentra, la temperatura y la composición del material.

3.2.2. Clasificación de los procesos de corrosión

La corrosión se puede clasificar según su morfología o según el medio en que se desarrolla.

3.2.2.1. Clasificación de la corrosión según la morfología

Cuando se quieren evaluar los daños producidos por la corrosión resulta muy conveniente la clasificación en función de la forma en que se produce. Por ello, se puede distinguir entre corrosión generalizada o uniforme y corrosión localizada.

En primer lugar, la corrosión generalizada o uniforme, como su nombre indica, se extiende casi por igual en toda la superficie expuesta y la penetración media es igual en todos los puntos. En este tipo de corrosión se puede formar una capa de óxido que actúa como pasivador del fenómeno que reduce la velocidad del proceso, o bien, se produce una disolución dejando nuevamente expuesto el metal para que siga el proceso. Se trata del proceso corrosivo más común entre la mayoría de metales y aleaciones, aunque su presencia en aceros inoxidable es muy escasa.

Por otro lado, se encuentra la corrosión localizada, en donde la pérdida del metal ocurre en áreas discretas y localizadas. Esta a su vez, se puede subdividir en:

- **Corrosión en placas o selectiva:** en este caso el ataque no se distribuye de manera homogénea, sino que se localiza en determinadas zonas de la superficie metálica. Uno de los casos más habituales de este tipo de corrosión se da en aleaciones que presentan distintas fases. Dichas fases presentan diferente comportamiento frente a la corrosión en los medios agresivos, originándose un ataque selectivo sobre una de ellas.
- **Corrosión por picaduras (*pitting*):** este tipo de corrosión es altamente localizada y se produce en zonas de baja corrosión generalizada. El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie y se propaga rápidamente hacia el interior del metal, formando pequeños túneles. Muchas aleaciones, como los aceros inoxidable, son útiles porque producen una película de óxido, la cual reduce de forma importante la tasa de corrosión. Sin embargo, estas películas son a menudo susceptibles a la ruptura localizada, lo que da como resultado una acelerada disolución del metal. Este tipo de corrosión puede producir fallos estructurales en componentes por perforación y debilitamiento.
- **Corrosión intergranular:** se presenta cuando en los bordes de grano hay un empobrecimiento de un componente de la aleación. El ataque ocurre cuando el borde de grano es anódico respecto al grano en sí. Este tipo de corrosión predomina en los aceros inoxidable que, o bien por tratamientos térmicos mal realizados, calentamientos o enfriamientos defectuosos, o debido a calentamientos excesivos sufridos por un proceso de soldadura, los átomos de carbono tienden a precipitar en la frontera reticular como carburos de cromo. Esta situación, conocida como sensibilización, hace que la concentración de cromo sea mayor en la frontera reticular que en zonas contiguas a los mismos, originando regiones altamente susceptibles a la corrosión. Se trata de una corrosión localizada muy grave ya que reduce significativamente los valores de sus características mecánicas habituales.
- **Corrosión bajo tensión (*Stress Corrosion Cracking, SCC*):** este tipo de corrosión se presenta cuando un metal está sometido a la acción simultánea de un medio corrosivo y de tensiones de tracción. Se caracteriza por la presencia de grietas o fisuras en la superficie metálica, las cuales avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión.

3.2.2.2. Clasificación de la corrosión según el medio

Esta clasificación es la más importante desde un punto de vista científico. Los dos tipos que contempla esta clasificación son: corrosión química o directa y corrosión electroquímica.

- **Corrosión química:** bajo esta denominación se estudian aquellos casos en los que el metal reacciona con un medio no-iónico (por ejemplo, oxidación en aire a altas temperaturas). En la corrosión química (Figura 6), sobre la superficie del metal se forma una película de óxidos, la cual es distinta para los diferentes metales y aleaciones. En el caso de aleaciones de hierro con carbono, la película de óxidos es débil, se destruye con facilidad y continúa realizándose hacia el interior de la pieza.

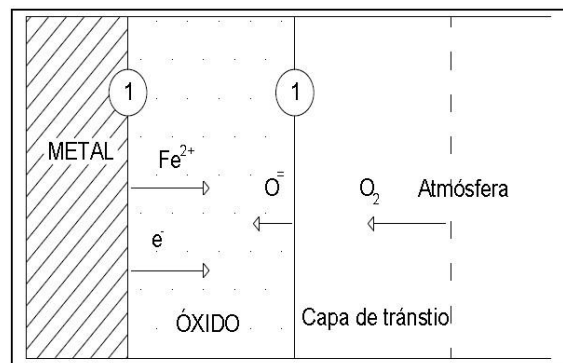


Figura 6. Corrosión química.

- **Corrosión electroquímica:** (Figura 7) se trata del tipo de corrosión más frecuente a temperatura ambiente y ocurre cuando los materiales metálicos están en contacto con medios conductores de la electricidad como pueden ser el agua, las soluciones salinas, o simplemente la humedad del aire o del suelo. Por ello en los procesos de corrosión electroquímica circulan, sobre el material expuesto a la corrosión, corrientes eléctricas. Las causas más frecuentes de este tipo de corrosión son:
 - El contacto de dos materiales eléctricamente diferentes.
 - Presencia de fases diferentes en una misma aleación.
 - Presencia de óxidos conductores de electrones.
 - Diferentes grados de aireación de una pieza metálica.
 - Corrientes inducidas por circuitos eléctricos mal aislados.
 - Impurezas, tensiones en el metal, etc.

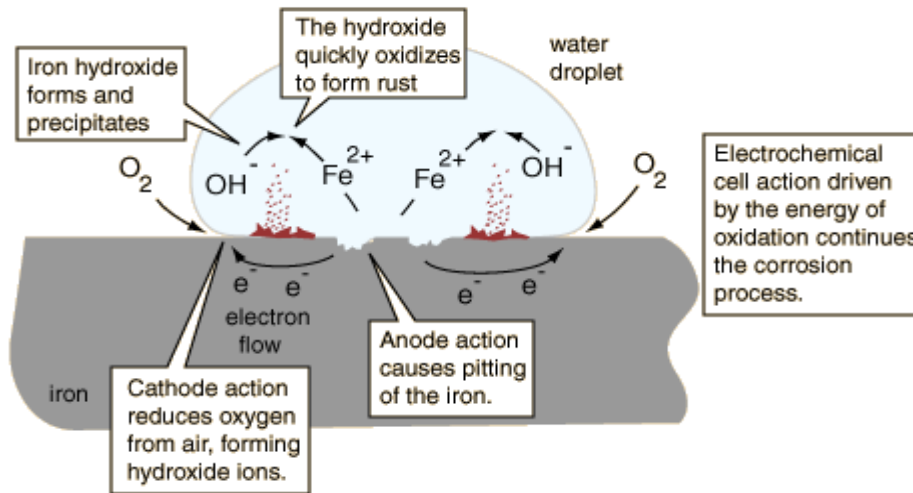


Figura 7. Corrosión electroquímica.

Dichos factores hacen que en el metal existan zonas de diferente potencial, es decir, que aparezcan zonas anódicas y zonas catódicas que convierten el cuerpo metálico junto con el medio agresivo en un gran conjunto de pilas electroquímicas.

3.2.3. Técnicas de estudio del comportamiento frente a la corrosión de los materiales

Debido a que la corrosión es uno de los principales inconvenientes que presentan los aceros, será interesante estudiarla para conocer sus características y poder luchar contra ella. Para ello se aplicarán métodos rápidos y cuantitativos, entre los que se pueden destacar:

- **Ensayo de pérdida de peso:** consiste en pesar la probeta del acero experimentado, antes y después del ensayo. De esta forma obtendremos un valor de la velocidad de corrosión que nos permitirá prever el comportamiento de este acero en unas condiciones muy cercanas a las de su utilización.
- **Ensayo electrolítico de reactivación potenciocinética de simple lazo (EPR):** tiene como objetivo estudiar el efecto de la sensibilización en los procesos de corrosión intergranular y corrosión bajo tensión. Consiste en el trazado de la curva de la polarización anódica en sentido inverso al convencional, en otras palabras, se toma como estado de partida el estado pasivo y se recorre la curva en dirección de potenciales decrecientes hasta alcanzar el potencial de corrosión.
- **Ensayo electrolítico de reactivación potenciocinética de doble lazo (EPRDL):** se trata de una modificación del anterior que consiste en polarizar el material desde el potencial de corrosión hacia el estado pasivo e invertir inmediatamente el

sentido de la polarización hasta alcanzar de nuevo el potencial de corrosión. De esta forma se generarán dos lazos, el primero correspondiente al barrido anódico o de activación y el segundo correspondiente al barrido catódico o de reactivación.

- **Ensayo de polarización anódica:** permite determinar el potencial de picaduras (E_p) a partir del cual la densidad de corriente se incrementa después de una zona pasiva, apareciendo nucleación y propagación de las picaduras. De esta forma se evalúa la susceptibilidad a la corrosión por picaduras de manera sencilla. La diferencia entre el potencial de corrosión (E_{corr}) y el potencial de picaduras establecerá la facilidad con que el material tiende a presentar este fenómeno, es decir, indica la resistencia a la corrosión. Las curvas de polarización (Figura 8) muestran la independencia entre el potencial del electrodo y la intensidad de corriente. Estas curvas pueden determinarse aplicando corriente constante, midiendo su potencial y repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente, o bien, aplicando un potencial constante y variando la intensidad.

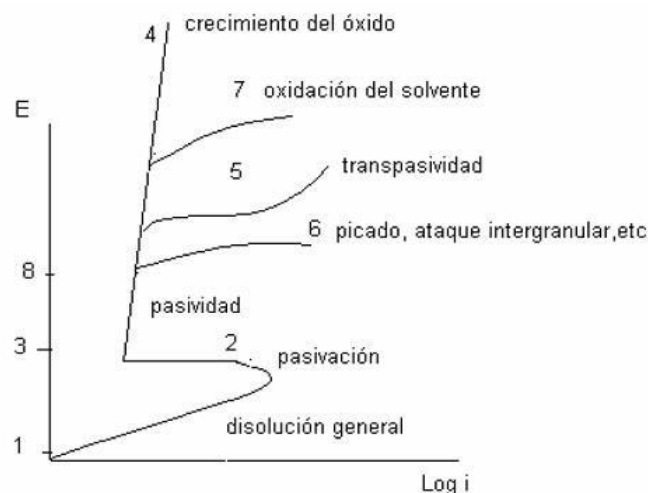


Figura 8. Curvas de polarización anódica ($E-\log I$)

En la figura anterior se muestran las diferentes formas que pueden tener las curvas anódicas. Dividiendo la gráfica en diferentes zonas, se llega a la siguiente conclusión: En primer lugar, en la zona 1-2 el metal se disuelve en forma activa. A continuación, en la zona 2-3, aparece una zona de pasividad donde se forma sobre el metal una película de óxido muy delgada que dificulta su disolución. Si esta película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial, el óxido irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente. Este último caso se muestra en la zona 3-4, pero cuando no sucede esto, aparecerán las curvas 5, 6 y 7.

En la curva 5, la película pasivante estará formada por elementos que puedan oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles. Dicho fenómeno se conoce con el nombre de transpasividad y es común en elementos como el cromo o el manganeso.

En la curva 6, la película pasivante puede perder estabilidad y por ello se produce la corrosión localizada. El picado crea problemas muy serios y se presenta en el hierro, cromo, etc.

En la curva 7, si el óxido pasivante es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y por ello se notará un aumento en la corriente de corrosión.

Cabe destacar que, si el potencial se mantiene entre los valores 3 y 8, la corrosión será despreciable y se dice que existe protección anódica.

3.3. Ruido Electroquímico [7,8]

3.3.1. Introducción

La palabra ruido se utiliza comúnmente para hacer referencia a un sonido no deseado, sin embargo, en términos científicos es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en un experimento.

La técnica del ruido electroquímico (Electrochemical Noise) como método de ensayo no destructivo para el estudio in situ de corrosión de los metales fue descrita por Iversen en 1968 y Tyagai estableció que es útil para monitorear los procesos de corrosión [13].

La medición puede realizarse bajo polarización externa o en condiciones de circuito abierto. La primera técnica es adecuada para el estudio de los procesos de corrosión, mientras que la segunda técnica es más apropiada para el monitoreo de la corrosión [14].

La naturaleza del ruido electroquímico no tiene que ver con señales audibles, sino con las fluctuaciones en el potencial y las corrientes electroquímicas de los procesos de corrosión que prevalecen en un determinado material debido a las reacciones catódicas y anódicas [15]. El ruido electroquímico en el potencial (ENP) se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente (ENC) es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica.

El beneficio prospectivo más atractivo de la medición de ruido electroquímico es la capacidad de obtener información sobre el tipo de corrosión que se está produciendo, pero no hay un acuerdo sobre que método de análisis es el óptimo para obtener dicha información.

Un registro de ruido electroquímico surge como consecuencia de la superposición en el tiempo de una serie de señales individuales. En general, los registros temporales de

una determinada señal se pueden clasificar atendiendo a criterios de aleatoriedad. Surgen así dos tipos de procesos:

I. **Deterministas.**

En estos procesos puede establecerse una relación causa-efecto. Además, son descritos en función del tiempo, pudiendo ser periódicos o no periódicos.

II. **No deterministas.**

También llamados aleatorios o estocásticos, se caracterizan porque no puede establecerse una relación causa-efecto, debido al elevado número de parámetros que influyen en los mismos. Por esta razón no pueden ser descritos en función del tiempo. La evolución de las variables características de estos procesos se describe por funciones de densidad de probabilidad o de distribución. Estos procesos se clasifican en estacionarios y transitorios.

Las señales de ruido electroquímico son registros temporales. Por lo tanto, el carácter aleatorio o determinista de los registros temporales de ruido electroquímico vendrá condicionado por la posibilidad de establecer una relación entre los distintos parámetros que gobiernan el proceso de corrosión estudiado [16].

La corrosión es considerada un proceso en equilibrio y de cinética constante, mientras que, en el caso del ruido electroquímico, se registran desequilibrios en las reacciones electroquímicas en intervalos de tiempo muy cortos.

El ruido electroquímico es, como la corrosión, un fenómeno de gran complejidad y, por tanto, sujeto a innumerables factores de influencia.

El fenómeno de ruido electroquímico no es la respuesta a algún tipo de excitación externa del sistema, sino en realidad una consecuencia inherente a los procesos electroquímicos involucrados en la corrosión, que ocurre aun cuando no se esté midiendo.

De este modo, las variaciones en potencial y corriente registradas como señales electroquímicas se derivan de la estocástica disolución del material, ocasionada, en primera medida, por la presencia de sitios de diferente energía en la superficie relacionados con heterogeneidades propias del material, como son: segregaciones, impurezas, fases de diferente composición química, tratamientos térmicos y mecánicos, anisotropías o defectos en la estructura cristalina.

La aplicación de la técnica de ruido electroquímico en el ámbito de la corrosión se puede clasificar en tres campos diferentes: investigación básica de fenómenos corrosivos, pruebas y evaluación de la corrosión y monitoreo a nivel industrial de la misma.

Para concluir, cabe señalar que a pesar del acelerado desarrollo en los últimos 40 años de la técnica de RE para el estudio y monitoreo de la corrosión, todavía queda camino por recorrer para lograr un completo entendimiento de la información electroquímica

contenida en la señal. Se requiere la unificación de criterios en cuanto a las técnicas de registro y análisis de las señales que permitan mejorar la reproducibilidad y confiabilidad de la técnica. Pese a todo lo anterior, sus claras ventajas frente a las técnicas electroquímicas tradicionales han posicionado la técnica de ruido electroquímico como la esperanza para alcanzar una mejor comprensión de la corrosión.

3.3.2. Medición del ruido electroquímico

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente pueden hacerse de manera simultánea, teniendo dos formas de tomar las medidas, como se muestra en la Figura 9. Para el caso a), el ruido del potencial se mide entre uno de los electrodos de trabajo y el electrodo de referencia (WE1-RE), mientras que el ruido en corriente se mide entre los dos electrodos de trabajo (WE1-WE2), comportándose estos dos electrodos como uno solo de área doble. Por otra parte, en el caso b), el primer par de electrodos (WE1-WE2) mide el ruido de potencial y el segundo par (WE2-WE3) el ruido en corriente, compartiendo ambos el electrodo WE2.

La medición simultánea permite obtener, por analogía con la Ley de Ohm, la resistencia de ruido electroquímico y mediante análisis espectral, la impedancia de ruido electroquímico.

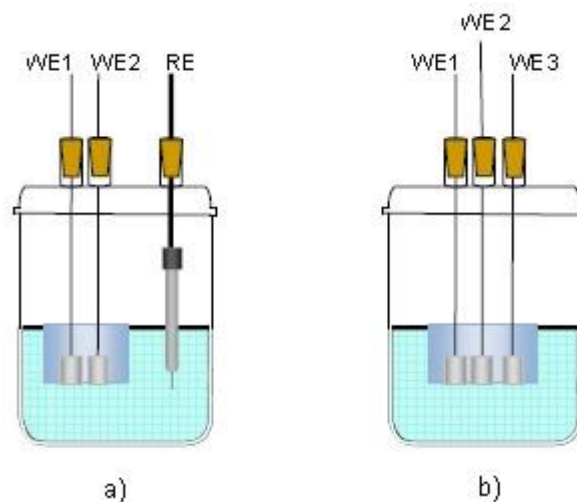


Figura 9. Medición del ruido electroquímico.

También se ha de tener en cuenta que el ruido en potencial es muy sensible en procesos de rompimiento de película y en etapas de iniciación de la corrosión localizada. Por otra parte, el ruido en corriente es más sensible una vez que el proceso alcanza la propagación del mismo, por esta razón la importancia de obtener ambas medidas al mismo tiempo.

Por último, cabe señalar que el número de lecturas efectuadas en una medición es una propiedad particular de los datos. La forma más usual para el registro de datos es almacenarlos en series temporales x_n , $n=1\dots, N$; donde x representa la señal de voltaje (V) o corriente (I) y N es el número total de puntos de la serie. De esta manera, los datos se toman en intervalos de tiempo t_m y la duración total de un registro es $T_m = (N)(t_m)$ ^[16].

3.3.3. Análisis de los datos del ruido electroquímico

Los datos de corriente y voltaje obtenidos en ensayos de ruido electroquímico proporcionan un tipo de información difícil de interpretar de forma directa. Normalmente los ensayos de ruido electroquímico se realizan en largos periodos de tiempo, lo que da lugar a una gran cantidad de datos difíciles de analizar. Por ello, con el fin de disponer de una información útil y fiable, se usan técnicas estadísticas cuya finalidad será:

- Organizar y preparar los datos obtenidos.
- Conseguir un entendimiento básico de los datos y de las relaciones existentes entre las variables analizadas.
- Detectar fallos en el diseño.
- Tratamiento y evaluación de datos ausentes.
- Identificación de casos atípicos.

La mayor parte de los métodos de análisis de datos que actualmente son utilizados, pueden clasificarse en:

1. Inspección directa de registros experimentales.
2. Análisis estadístico en el dominio temporal.
3. Análisis en el dominio de frecuencias.
4. Análisis basado en la Teoría del Caos.
5. Análisis basado en la transformada de Wavelets.

Antes de aplicar cualquiera de estos métodos es conveniente realizar un proceso de filtrado con el propósito de eliminar fluctuaciones de alta o baja frecuencia, las cuales, se pueden originar en presencia de una tendencia de corriente directa o ruido instrumental. Existen básicamente dos formas de filtrar los datos:

- La primera consiste en aplicar los llamados filtros de paso alto o filtros de ancho de banda. Se suelen emplear dos tipos de filtros, analógicos y digitales, cada uno con sus ventajas e inconvenientes. Se ha observado que el uso de filtros analógicos permite obtener una mejor calidad de las señales de ruido posterior a su digitalización. De todos modos, los filtros no actúan de forma ideal, por tanto, la

dinámica del filtro, así como el rango de frecuencias elegido afectará a la forma de las señales obtenidas, en consecuencia, ambos parámetros deberán ser considerados para el posterior análisis de los mismos.

- La segunda forma consiste en ajustar los datos a un polinomio de segundo o tercer orden.

3.3.4. Métodos de análisis

Según afirman Kearns, Scully, Roberge, Reichert & Dawson (2007), diversos métodos de análisis de los datos de ruido electroquímico pueden proveer de información concerniente a la naturaleza de los procesos de corrosión y a la magnitud de la velocidad de corrosión del sistema. La validación y la interpretación de los datos pueden depender de la tecnología utilizada para procesar la señal [17].

3.3.4.1. Series de tiempo

El análisis visual de los espectros de ruido electroquímico en función del tiempo suele ser la forma más rápida y sencilla de obtener información del sistema y, a través de este, se puede lograr una valoración cualitativa del estado electroquímico del mismo. Lo que se persigue obtener es información a través de la medida de la magnitud y de la forma de los citados tránsitos y su frecuencia de aparición.

En la Figura 10 se muestran tres ejemplos diferentes de series de tiempo:

- a) Se muestra un sistema bajo corrosión uniforme, el cual se caracteriza por la presencia de fluctuaciones rápidas de alta amplitud.
- b) Corrosión localizada o por picaduras, caracterizada por la fácil identificación de los tránsitos.
- c) Estado pasivo, se caracteriza por la pequeña amplitud de las fluctuaciones.

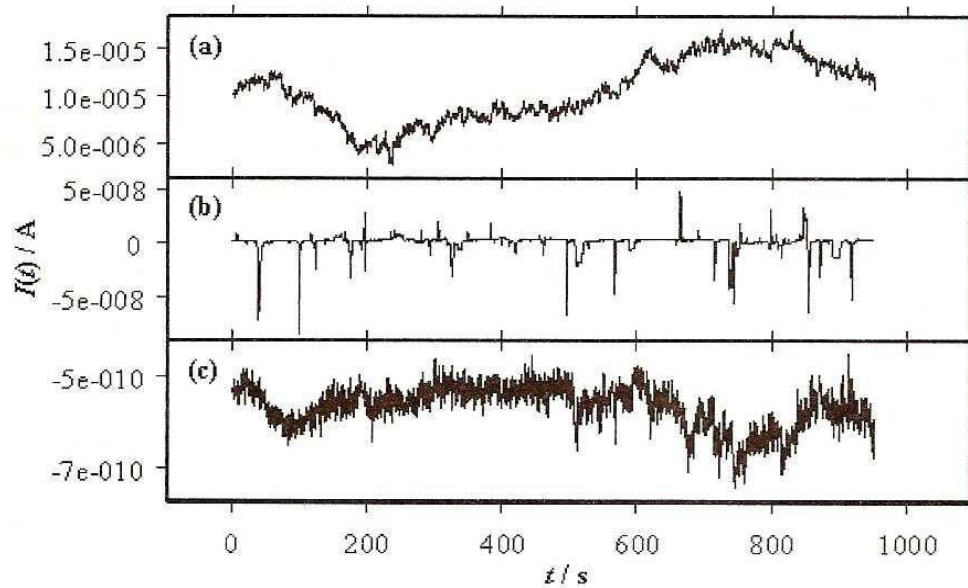


Figura 10. Series de tiempo.

Cabe señalar que un registro electroquímico generado en un sistema que experimenta un proceso de corrosión uniforme o de un estado pasivo, se caracteriza por mostrar pocos eventos individuales, es decir, es difícil encontrar tránsitos. No obstante, si estos existieran serían pequeños y con tiempos de relajación muy cortos y, por lo tanto, difíciles de detectar. Por el contrario, los procesos de corrosión localizada suelen dar lugar a la aparición de tránsitos de forma característica que se pueden distinguir con facilidad del resto del registro por su tamaño y duración.

Para el caso de corrosión por picaduras, cuando se produce la rotura de una capa protectora, en la señal de voltaje se observan tránsitos con forma característica; donde la caída del potencial está asociada a la reacción anódica, mientras que la recuperación se debe a una catódica que restablece el equilibrio del sistema. En otros casos, los tránsitos observados son de forma inversa a los mencionados anteriormente, es decir, se produce una lenta caída del potencial seguida de una rápida recuperación (Figura 11). Esto se asocia a una lenta activación de una capa parcialmente protectora seguida de una rápida repasivación. En cuanto a la forma de los tránsitos en corriente pueden presentar un comienzo lento seguido de una rápida disminución y en general tienen menor duración que los de potencial.

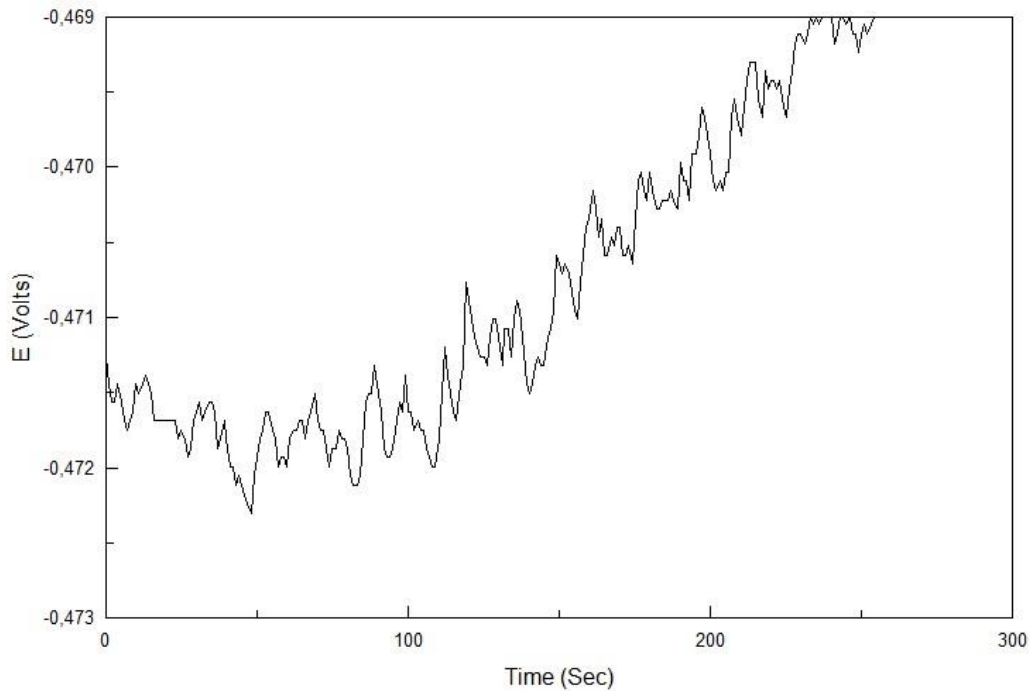


Figura 11. Espectro de potencial respecto a tiempo.

3.3.4.2. Métodos estadísticos

Los métodos estadísticos simples tratan a la serie de tiempo como una colección de potenciales o corrientes individuales, ignorando la relación entre un valor y el siguiente (muestra de la población). La serie de tiempo está definida completamente por la distribución de sus valores [18].

Además, se trata de un método simple y rápido para la interpretación del ruido electroquímico. A continuación, se muestran algunos de los parámetros estadísticos, así como la información que estos pueden dar:

- **Media o promedio**

Se trata del parámetro más común, aunque sólo sea una primera aproximación para condensar la información y estudiarla fácilmente. La media se calcula como la suma de todos los valores dividida entre el número de sumandos.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

Las fluctuaciones de la media en largos periodos de tiempo están directamente relacionados a cambios en los procesos de corrosión. El ruido en corriente teóricamente presentaría un valor de cero entre dos electrodos idénticos, aunque en la práctica esto no es así, debido a pequeñas diferencias en su comportamiento frente a la corrosión.

- **Varianza**

La *varianza* de una señal depende del rango de frecuencias de ésta, y corresponde a la potencia del ruido. Se espera que la *varianza* de la corriente aumente a medida que la velocidad de corrosión se incremente; así como también la corrosión se haga más localizada. En contraste la *varianza* del potencial disminuye a medida que la corrosión aumenta, pero se incrementa a medida que el ataque se hace más localizado.

$$S^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$$

- **Desviación estándar**

La desviación estándar es simplemente la raíz cuadrada de la varianza, y su cálculo e interpretación son básicamente la misma.

$$\sigma = \sqrt{S^2}$$

Es un parámetro muy utilizado y habla del ancho del trazo de la señal o dispersión de un conjunto de datos respecto al valor medio. Por tanto, su aplicación a los registros de voltaje y potencial puede ser de gran utilidad para cuantificar la amplitud de las fluctuaciones. Además, la desviación estándar es utilizada para calcular la resistencia de ruido Rn , la corriente I_{rms} y el índice de localización IL .

En el caso de que el proceso sea de corrosión localizada, se generarán unas señales de intensidad en las cuales la variación de su desviación estándar respecto al tiempo será mayor que para el caso de corrosión uniforme. Por otra parte, el valor de la desviación estándar de potencial se ve sobre todo influido por la polaridad de la superficie, más que por la actividad corrosiva.

Cuando la desviación estándar es dividida por la media se obtiene el coeficiente de variación o variabilidad, que es la medida de la cantidad de ruido comparado con la media. Este puede ser un indicador del proceso, utilizándolo con las corrientes de corrosión, aunque tratando las reacciones anódicas y catódicas separadamente.

A partir de las desviaciones estándar de potencial y corriente, por analogía con la ley de Ohm se calcula la mal llamada resistencia de ruido, equivalente a la resistencia de polarización. Esta se relaciona con la velocidad de corrosión uniforme o generalizada.

- **Media cuadrática (rms)**

La raíz cuadrática media es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del potencial o corriente (sin substraer la media). Es la medida de la potencia disponible de la señal, incluyendo el efecto de cualquier corriente directa (DC) o del promedio del potencial o corriente.

$$rms = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2}$$

Cabe señalar que la rms, varianza y desviación estándar están relacionadas, por lo que no será necesario calcular las tres.

$$rms = \sqrt{\bar{X}^2 + S^2}$$

- **Sesgo (skew)**

El *sesgo* es la medida de la simetría de la distribución. Un valor de cero implica una distribución simétrica alrededor de la media, mientras que un valor positivo indica un sesgo en dirección positiva y un valor negativo un sesgo negativo respecto a la media. Una serie de tiempo que presenta transientes unidireccionales presentará un sesgo cargado en una dirección, y esto es una medida útil para transitorios asociados a picaduras metaestables. La medida del *sesgo* en corriente indica: si es unidireccional que un solo electrodo está activo, y si es bidireccional ambos lo están.

- **Kurtosis**

La *kurtosis* es una medida de la forma de la distribución comparada con la distribución normal. Cuando el *kurtosis* vale cero, la forma será similar a la distribución normal (aunque no sea necesariamente una distribución normal). En el caso de presentar un *kurtosis* positivo, la distribución presentará mayor pico, en caso opuesto la forma será más plana. En términos generales el ruido electroquímico no presenta una forma o distribución normal, es decir, presenta sesgo y *kurtosis*.

- **Índice de localización (IL)**

El índice de localización es un parámetro estadístico que se define como la relación que existe entre la desviación estándar y la media cuadrática de la corriente [16].

$$IL = \frac{\sigma}{I_{rms}}$$

En general, la corrosión localizada se asocia con eventos electroquímicos de mayor amplitud que la corrosión uniforme. Es por ello que se utilizan métodos concernientes con la identificación de eventos de gran amplitud.

Botana-Aballe [16] y Eden (1998) [19] han reportado la clasificación para el índice de localización, la cual se muestra en la Tabla 1.

Tipo de corrosión	Valores de IL	
	Máximo	Mínimo
Corrosión localizada	1.0	0.1
Corrosión mixta	0.1	0.01
Corrosión uniforme	0.01	0.001

Tabla 1. Correlación entre IL y el tipo de corrosión.

3.3.4.3. Dominio de la frecuencia

El estimado espectral es el proceso de cálculo de la potencia presente en varias frecuencias en un registro infinito de datos. A la hora de analizar las frecuencias de una señal compleja, se divide la potencia en varias frecuencias, de esta forma obtenemos el llamado espectro en potencia (Figura 12) que es la gráfica de potencia en función de la frecuencia. Los cambios en la pendiente y la pendiente del espectro contienen información del tipo de proceso de corrosión [18].

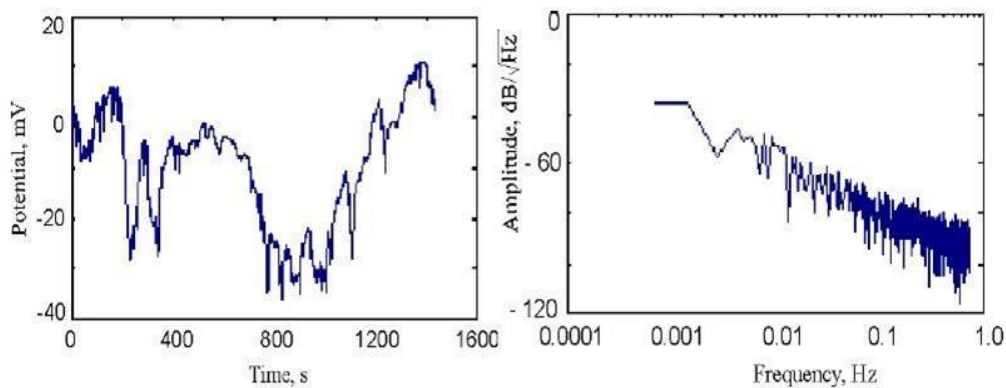


Figura 12. Serie de Potencial-Tiempo y Densidad Espectral

La estimación del espectro en potencia se realiza mediante dos métodos: la transformada de Fourier que produce un espectro ruidoso y el método de máxima entropía que produce un espectro más liso.

La principal ventaja que presenta el uso del método de la máxima entropía (MEM) frente a la transformada rápida de Fourier (FFT) para la estimación de la densidad de potencia espectral es que se obtienen espectros con mucha menos dispersión, lo que facilita su interpretación.

La Transformada de Fourier (FFT) suele ser el método más sencillo para obtener los espectros en función de la frecuencia, sin embargo, en realidad este es el método menos adecuado ya que el carácter estocástico (discontinuo, no periódico) de las señales de ruido electroquímico conlleva a que los eventos no puedan ser visualizados por el espectro. Ante esto, surge como alternativa el uso de la transformación conocida como *Short Time Fourier Transformation* (STFT), la cual permite la localización de frecuencias en señales variantes en el tiempo, pero ofrece una muy limitada resolución en frecuencia dependiendo del intervalo de tiempo seleccionado y viceversa.

3.3.4.3.1. Tratamiento de datos por transformada rápida de Fourier (FFT)

Para aplicar este tipo de análisis, se requiere que la señal sea estacionaria (con una media que tiende a cero) lo cual no siempre es cierto en sistemas de corrosión, especialmente en el inicio de las exposiciones lo que da problemas con la estimación espectral. Por esto se utiliza un artificio matemático que es la remoción de la tendencia o corrimiento en DC, usualmente en la forma de una substracción de los datos mediante una regresión lineal. Posteriormente se aplica una función ventana para escoger secciones de la serie de tiempo (suponiéndola infinita) que quiere analizarse. La ventana reduce la extensión de las frecuencias a lo largo del espectro. Una vez realizado esto se aplica el algoritmo transformada rápida de Fourier (FFT) o de máxima entropía (MEM) para obtener el espectro. Es bien sabido que no existe una forma exacta de estimar un espectro de potencia y que se pueden usar distintos métodos para estimarlo, en este caso usaremos la transformada rápida de Fourier (FFT).

El espectro que se obtiene es el de un comportamiento $1/f$ en el ancho de banda de bajas frecuencias considerado, presente en muchos procesos de la naturaleza incluyendo la corrosión.

Las características de los espectros incluyen una meseta a bajas frecuencias seguida de una pendiente y posiblemente una segunda meseta para más altas frecuencias. Se han utilizado las modificaciones de la pendiente para caracterizar los tipos de corrosión. La meseta en bajas frecuencias parece estar asociada a fenómenos de transporte mientras que

la meseta en altas frecuencias puede confundirse con el nivel de ruido del instrumento y el efecto producido por los datos redundantes (Aliasing) [18].

La selección de velocidad de muestreo debe ser mayor al doble del límite superior del rango de frecuencia elegido, evitando de esta forma el fenómeno de Aliasing de la señal y por consiguiente la distorsión o pérdida de información.

Es muy importante distinguir entre los espectros de ruido en potencial, corriente y de impedancia, evitando compararlos, y mostrar sus diferencias entre sí. Los cambios en la pendiente y la propia pendiente del espectro contienen información del tipo de proceso de corrosión.

3.3.4.3.2. Análisis de datos

Una vez transformados los datos de ruido electroquímico en función del tiempo al dominio de las frecuencias, aplicando bien la transformada rápida de Fourier (FFT) o el método de máxima entropía (MEM) se obtienen los gráficos de densidad espectral de potencia (PSD). La densidad espectral de potencia se obtiene de la siguiente manera:

$$\log PSD_i = A_i + S_i \log f$$

Donde A_i y S_i son respectivamente la intensidad del ruido y la pendiente de caída de la corriente de los gráficos de PSD [20].

De estos gráficos PSD pueden obtenerse tres importantes parámetros:

1. Pendiente de la alta frecuencia de la región lineal (k).
2. Frecuencia crítica o frecuencia de corte (f_c).
3. La meseta de baja frecuencia o nivel de ruido blanco (w).

Generalmente estos valores de k , f_c y w de la densidad espectral de potencia pueden estar relacionados, en cierta medida, con la severidad de la corrosión. En algunos estudios, la pendiente de alta frecuencia de la región lineal (k) se ha propuesto como un indicador del tipo de corrosión. Sin embargo, Bagley encontró que los tipos de corrosión no se pueden distinguir de manera confiable según estos valores.

Mansfeld y Xiao encontraron errónea la conclusión hecha por Searson y Dawson la cual indicaba que una pendiente de -20dB es característica de la corrosión localizada y se concluyó que ninguno de los valores k , f_c y w pueden estar directamente relacionados con la gravedad de la corrosión [21].

Los resultados parecen indicar que, a mayor pendiente, la superficie del surco de desgaste permanecerá en estado pasivo, mientras que, cuando se obtienen valores más

negativos el mecanismo se asemeja más a un proceso de corrosión uniforme. Valores entre los descritos anteriormente se corresponden con un proceso de corrosión localizada.

Singularidades:

- Patrón de ruido blanco característico de corrosión uniforme.
- Arañazos paralelos debidos a un mecanismo de desgaste especialmente abrasivo.

Resumen:

- Valores altos de PSD (densidad de potencia espectral) indican procesos de abrasión de la superficie y mayor aceleración debido al desgaste mecánico.
- Valores bajos de PSD indican materiales que mantienen intacta su película pasiva durante el deslizamiento.

3.3.4.4. Análisis discriminante

En muchas mediciones de corrosión se necesita discriminar entre dos o más estados o condiciones. Por ejemplo, entre un estado de picado y otro de pasividad. La técnica de ruido permite la posibilidad de derivar muchos parámetros, por lo que en esta situación es difícil decidir el mejor método para discriminar entre los dos estados.

Una aproximación al problema determina la separación de los valores promedio de un parámetro dado para los dos estados, relativos a la desviación estándar de ese parámetro. Si se utiliza el espectro de potencia a partir de la FFT, se puede derivar una función discriminante a partir de la relación:

$$D(f) = [(PSD_1/PSD_2) - (PSD_2/PSD_1 - 2)]^{0.5}$$

Donde PSD_1 y PSD_2 son los espectros de los estados para cada frecuencia f . Por lo tanto, cuanto mayor sea el valor de $D(f)$ a esa frecuencia, más se puede discriminar entre los dos datos. Se puede derivar el espectro de la función $D(f)$ siendo posible detectar aquellas frecuencias en las cuales es fácil de discriminar entre los dos estados.

3.3.4.4.1. Resistencia de Ruido

El término de resistencia de ruido, R_n , aparece debido al propósito de complementar la información proporcionada por los registros individuales de ruido de corriente y voltaje. Al comprobar que entre los registros de ruido de corriente y voltaje existía una correlación, se buscó la forma de relacionarlos dando como resultado lo que hoy se conoce como

resistencia de ruido. Esta se define como la relación entre la desviación estándar del ruido de potencial (σ_V) y la desviación estándar del ruido de corriente (σ_I).

$$R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I}$$

Por tanto, las variaciones en potencial se pueden considerar como una respuesta del sistema a las variaciones de corriente o viceversa.

Por otro lado, también podemos estudiar la resistencia de polarización, R_p . Esta magnitud estará relacionada con las curvas de Tafel anódicas y catódicas según la ecuación de Stern-Geary:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}}$$

Dicha ecuación consiste en la medida de la relación existente entre el potencial y la densidad de corriente (i_{corr}) en estado estacionario, excitando el sistema mediante señales de corriente continua y que como resultado dará la resistencia de polarización (R_p). En dicha ecuación la constante B relaciona las pendientes anódicas (β_a) y catódica (β_c) de Tafel del sistema y se calcula:

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)}$$

A la hora de comparar la resistencia de ruido (R_n) con la resistencia a la polarización (R_p), se ha de tener en cuenta que para obtener esta última será necesario polarizar la muestra con una señal externa, mientras que, para calcular la resistencia de ruido, el sistema se desplaza del equilibrio de forma espontánea.

Por otra parte, algunos autores [16,22] han analizado la relación de estas dos resistencias llegando a la conclusión que ambas son equivalentes. Aunque como la resistencia de ruido presenta la ventaja que puede calcularse sin polarizar la muestra, será la elegida para calcular la velocidad de corrosión [23].

$$R_n = \frac{B}{i_{corr}}$$

3.3.4.4.2. Medición de la Velocidad de Corrosión

Una vez obtenida la densidad de corriente (i_{corr}) mediante la ecuación anterior, se podrá evaluar la velocidad de corrosión (CR , *Corrosion Rate*) a través de la siguiente expresión:

$$CR = k \frac{i_{corr}}{\rho} EW$$

Donde:

- k : constante expresada en diferentes sistemas de unidades
- ρ : densidad del material utilizado
- i_{corr} : densidad de corriente
- EW : peso equivalente del material utilizado

CR	i_{corr}	ρ	Valor de k
mpy	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	g/cm^3	0.1288 mpy g/ μA cm
mm/año	A/m ²	kg/m ³	327,2 mm kg/A m año
mm/año	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	g/cm^3	$3,27 \times 10^{-3}$ mm g/ μA cm año

Tabla 2. Valores de k para el cálculo de la velocidad de corrosión.





4. DESARROLLO EXPERIMENTAL



4.1. Realización de ensayos

4.1.1. Materiales utilizados

Los aceros inoxidables utilizados para la realización de los ensayos serán aceros conformados por deformación plástica. Se seleccionarán cuatro tipos de aceros diferentes: uno de tipo austenítico (316W), otro de tipo ferrítico (430W) y dos de tipo dúplex o austeno-ferríticos (2205 y 2304).

Para determinar la composición química de los aceros se utilizará un espectrómetro de chispa "Spectro Analytical Instruments". El método consiste en detectar las longitudes de onda características de cada elemento que compone el acero cuando sus electrones son excitados mediante una chispa. Con esta técnica podremos determinar tanto los elementos presentes como la cantidad en la que se encuentran (%) en cada uno de los aceros elegidos.

	Cr	Ni	Mo	Si	C	N	Mn	Cu
316W	17,32	10,85	2	0,37	0,04	0,0337	1,36	0,33
430W	16,55	0,12	0,01	0,42	0,03	0,0327	0,4	0,09
2304	22,75	4,79	0,38	0,42	0,04	0,1422	1,45	0,28
2205	22,18	5,49	3	0,39	0,03	0,247	1,43	0,14

Tabla 3. Composición de los aceros (en %)

4.1.2. Preparación de las probetas

Se procederá a la preparación de las probetas de cada uno de los aceros elegidos (dos probetas por cada acero) para llevar a cabo la realización de los ensayos de Ruido Electroquímico. El proceso de preparación consta de varias etapas:

- 1ª Corte: Será necesario cortar un trozo de acero de 1cm^2 con la ayuda de una tronzadora de precisión con refrigeración (Anexo IV A).
- 2ª Empastillado: Se continuará con el empastillado en metacrilato del trozo de acero cortado anteriormente. La operación se ejecutará con la ayuda de una prensa metalográfica (Anexo IV B). Al finalizar la etapa obtendremos una probeta de metacrilato con forma cilíndrica en la que irá embebido el trozo de acero.

- 3ª Taladrado: En esta etapa se va a ejecutar un taladro en uno de los laterales de la probeta. Para realizar la operación con mayor facilidad es necesario lijar previamente un trozo de la probeta con el objetivo de conseguir una superficie plana que sirva de apoyo para el taladro. Dicho plano se llevará a cabo usando una lijadora de cinta (Anexo IV C). Una vez finalizada la operación anterior, se efectuará una perforación en el metacrilato hasta llegar a hacer contacto con el trozo de acero, para ello utilizaremos un taladro de columna (Anexo IV D).
- 4ª Desbastado: Se procederá a realizar un desbastado utilizando una desbastadora de discos giratorios (con papel de lija) refrigerados con agua (Anexo IV E). Con esta operación se conseguirá eliminar posibles irregularidades que pueda contener la cara de trabajo de la probeta.
- 5ª Pulido: Se repetirá el mismo procedimiento que en el apartado anterior, pero en este caso se utiliza una pulidora con discos giratorios (con paños de fieltro) (Anexo IV F) y un líquido que contiene partículas abrasivas. En este caso obtenemos un acabado más pulido en la cara de trabajo que en apartado anterior.

Tras la realización de estos pasos obtenemos las probetas listas para la realización de los ensayos. Figura 13.

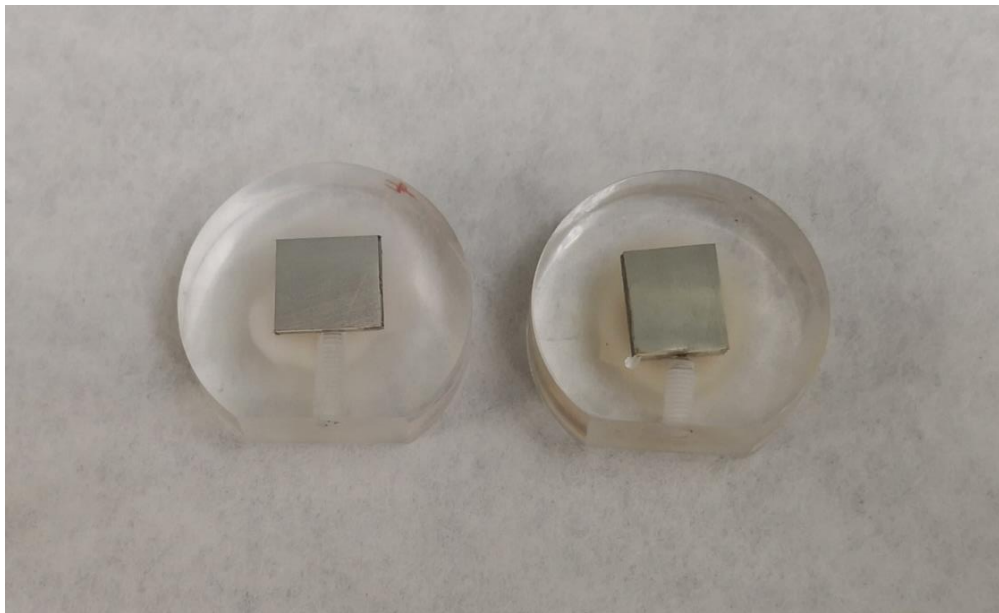


Figura 13. Probetas terminadas.

4.1.3. Preparación del ensayo del Ruido Electroquímico [24]

En esta etapa nos dispondremos a la preparación de todo lo necesario para la realización del ensayo de RE. Serán necesarias dos probetas del mismo tipo de acero para cada ensayo.

Primeramente, se introducirá una varilla de latón en el orificio realizado con el taladro durante la preparación de las probetas. La varilla debe de llegar a contactar con el trozo de acero para que se pueda formar una pila electroquímica. La conexión entre varilla y acero se comprobará mediante un polímetro. Posteriormente las varillas serán introducidas en sendos tubos de vidrio para evitar el contacto entre el electrolito y la varilla. En la parte de unión entre los tubos de cristal y la probeta se colocarán unas gomas de estanqueidad que impedirán que se produzca entrada del electrolito en el interior de los tubos, aislando de este modo las varillas. Los tubos de cristal se introducirán en un elemento plástico que hará las veces de tapón del matraz. Se colocarán gomas de estanqueidad en la zona exterior del tapón donde se encuentran los agujeros por los que pasan los tubos de vidrio. Dichas gomas servirán para evitar que los tubos deslicen libremente y, además, para evitar entrada/salida de gases al matraz. A su vez, para evitar el movimiento de las varillas de latón se colocarán unas tuercas en la parte superior que se roscarán hasta que hagan contacto con los tubos de cristal. La parte superior de las varillas deberá quedar al descubierto para poder conectar los electrodos correspondientes a la hora de realizar el ensayo. En la Figura 14 se puede observar el montaje final de las probetas.

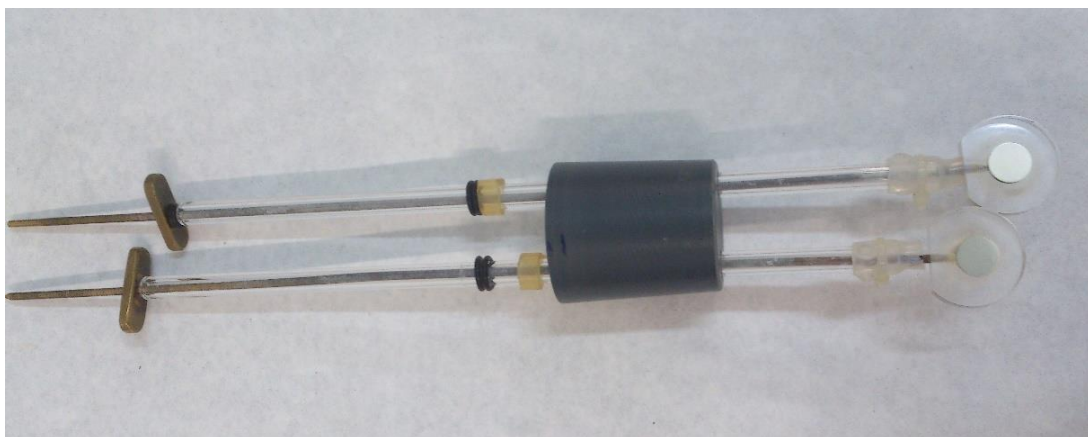


Figura 14. Montaje de las probetas.

Una vez realizado el montaje anterior, se colocará el tapón en la zona superior del matraz quedando herméticamente cerrado y con las probetas en su interior. También se introducirá por otro de los orificios del matraz el electrodo de referencia, el cual quedará entre las dos probetas, a su misma altura y enfrente con ambas superficies de trabajo como se puede observar en la Figura 15.



Figura 15. Montaje de las probetas y electrodo de referencia en el matraz.

La siguiente etapa será la preparación del electrolito. Para la realización de este estudio se ha elegido el medio biológico PBS (Phosphate Buffered Saline) cuya composición es la siguiente:

- Agua destilada (H_2O): 2 litros.
- Cloruro sódico ($NaCl$): 16 gramos.
- Cloruro de Potasio (KCl): 0,4 gramos.
- Fosfato Disódico (Na_2HPO_4): 1, 19 gramos.
- Fosfato Monopotásico (KH_2PO_4): 0,4 gramos.

Se verterá la solución en el interior hasta que las superficies de acero de las probetas queden completamente cubiertas.

A continuación, se introducirá el matraz en un recipiente que contiene agua a $37^\circ C$, la cual se mantendrá durante toda la duración del ensayo.

En el interior del matraz se colocará un agitador magnético y, además, por otro de los orificios, se inyectarán una corriente de burbujas de nitrógeno de alta pureza para producir una desaireación en la disolución, lo cual nos permitirá una menor dispersión en los resultados. Los dos agujeros del matraz que queden libres también se cerrarán herméticamente con sendos tapones.

El último paso consistirá en conectar los electrodos de trabajo (varillas conectadas a las probetas) y el electrodo de referencia al equipo de la manera siguiente:

- Electrodo de referencia: Se conectará al electrodo de referencia 1 del equipo (RE1)
- Electrodo de trabajo 1: Se puentearán las tomas del electrodo de referencia 2 y la toma WE del equipo y se conectarán al electrodo de trabajo 1.
- Electrodo de trabajo 2: Se conectará a la toma de tierra (EARTH) del equipo.
- Cabe destacar que la toma del contraelectrodo (CE) del equipo no se utiliza.

Las conexiones al equipo pueden apreciarse en las Figuras 16 y 17.

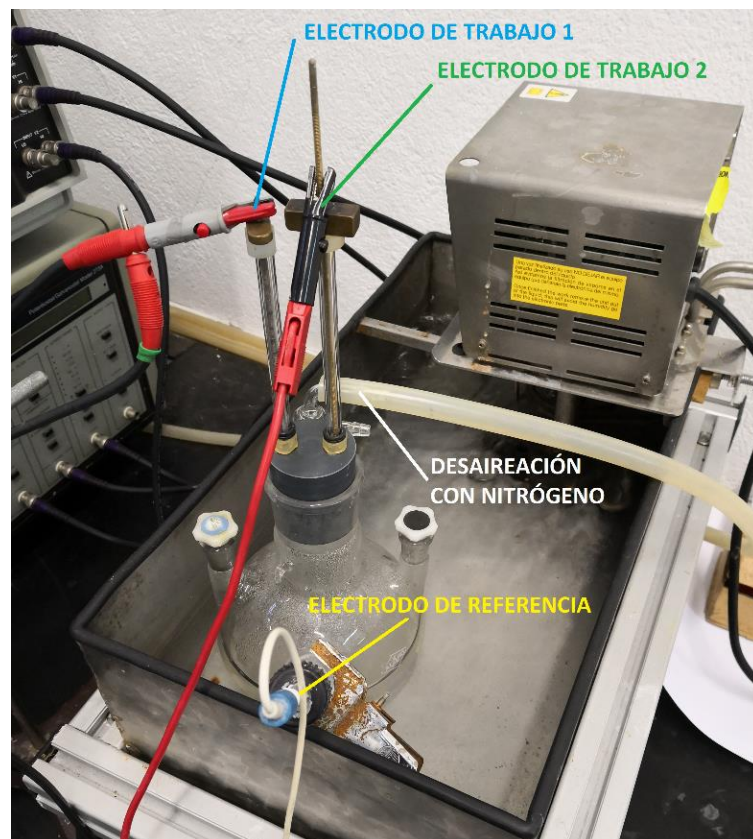


Figura 16. Conexiones de los electrodos.



Figura 17. Conexiones del equipo de medida.

4.1.4. Ensayo de Ruido Electroquímico

Los tiempos de realización que se tomarán para la realización de los ensayos y para cada uno de los aceros serán 30, 60, 120 y 240 minutos realizándose a una temperatura de 37°C. La velocidad de toma de datos será de 1 Hz, es decir un valor (de corriente y de tensión) por segundo [24].

Al finalizar el ensayo se retirarán las probetas, se lavarán con agua y jabón y se llevarán al microscopio (Anexo IV G) para realizar una inspección visual del grado de corrosión que ha sufrido la probeta. El microscopio, además de permitir la inspección in situ de la probeta permite la captura de imágenes (micrografías) para su posterior tratamiento.

El equipo que se va a utilizar para realizar los ensayos de Ruido Electroquímico será un potencióstato/galvanostato/ZRA de la marca y modelo Solatron 1285 (Anexo IV H) conectado a un ordenador con software Corrview para la toma e interpretación de datos. En la Figura 18 se puede observar un plano general de las conexiones y equipos utilizados en los ensayos de Ruido Electroquímico.

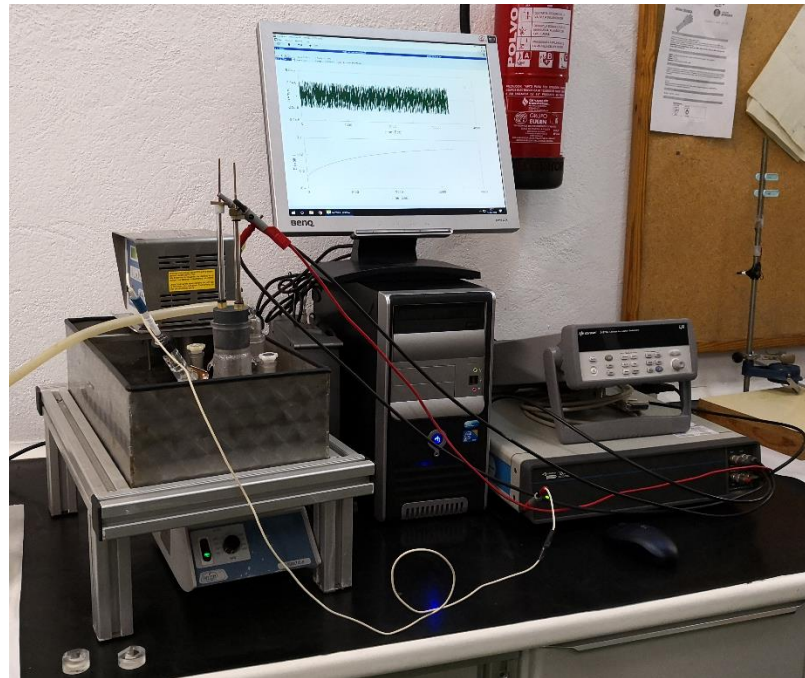


Figura 18. Vista general de las conexiones y equipos utilizados en los ensayos.

4.2. Tratamiento de datos

Para el tratamiento de los datos obtenidos en los ensayos se han utilizado varias técnicas las cuales se detallan a continuación.

4.2.1. Estudio Visual

El estudio visual se ha dividido a su vez en la realización de dos estudios diferentes los cuales son el análisis de los registros E-t e I-t y la inspección de las micrografías obtenidas mediante microscopio una vez finalizados los ensayos.

El análisis de los registros E-t e I-t (Figura 19) nos permite observar las variaciones de los valores de la tensión y la corriente en función del tiempo. Dichas variaciones nos informan de si existe ataque en el material, así como el mecanismo de corrosión.

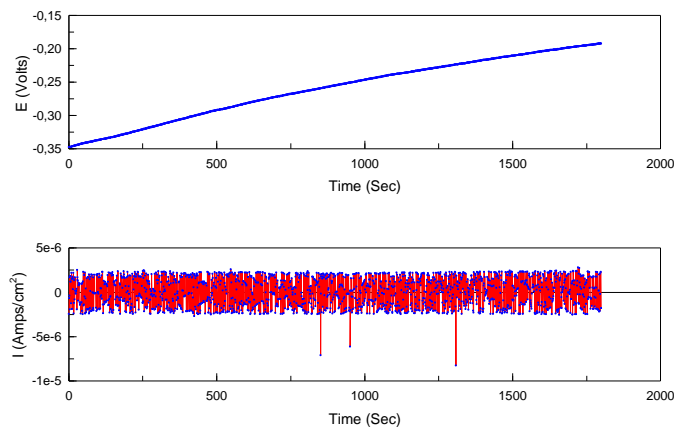


Figura 19. Registro E-t e I-t obtenidos en un ensayo de Ruido Electroquímico.

El estudio de las micrografías (Figura 20) nos permite ver el estado en el que ha quedado la superficie de la probeta una vez realizado el ensayo y de este modo saber si se ha producido corrosión y de qué tipo.

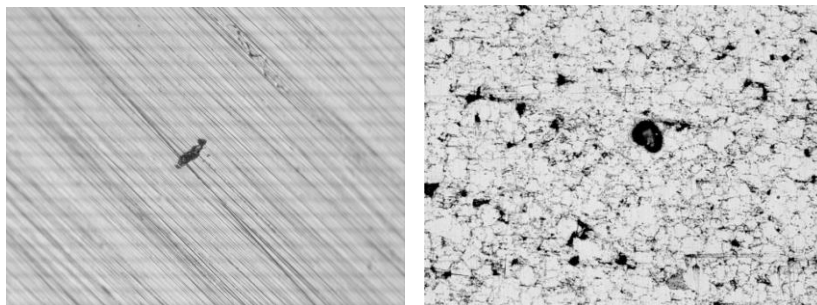


Figura 20. Micrografías de aceros después de un ensayo de Ruido Electroquímico.

4.2.2. Estudio Estadístico

4.2.2.1. Determinación del Índice de Localización (IL)

Mediante el Índice de Localización podemos obtener información del tipo de corrosión que afecta al acero, pudiendo ser localizada, mixta o uniforme dependiendo de los valores que tome el IL como ya se indicó en la Tabla 1 del apartado 3.3.4.2 del presente trabajo.

Para la obtención del Índice de Localización se exportaron en una hoja de Excel los datos de tensión y corriente obtenidos en la realización de los ensayos del Ruido Electroquímico. Primeramente, ha sido necesario calcular de la desviación estándar de la corriente (σ_i) además de la raíz cuadrática media de la corriente (I_{rms}). Posteriormente se ha

obtenido el Índice de Localización dividiendo entre sí ambos valores (σ_i / I_{rms}) y se ha determinado el tipo de corrosión para cada ensayo.

4.2.2.2. Determinación de la Velocidad de Corrosión (CR)

La Velocidad de Corrosión (CR) nos proporciona información de la tasa de desintegración del material cuando es expuesto a un medio externo. Mayores valores de la CR indica que el acero se desintegra de forma más rápida y por tanto tendrá una mayor tendencia a la corrosión.

Una vez calculados todos los datos necesarios con las relaciones del apartado 3.3.4.4 de este trabajo, se calcula finalmente la velocidad de corrosión (CR):

$$CR = k \frac{i_{corr}}{\rho} EW$$

Teniendo que k es una constante cuyos valores se han reflejado en la Tabla 2 del apartado 3.3.4.4.2. de este trabajo (se ha elegido $k=3,27 \cdot 10^{-3}$ mm·g/ μ A·cm·año), i_{corr} es el valor de la densidad de corriente de corrosión (μ A/cm²), ρ es la densidad correspondiente para cada acero (g/cm³) y EW es el peso equivalente que tiene un valor de 27,9 g. Con los valores elegidos para cada parámetro se obtiene un valor de la Velocidad de Corrosión en mm/año que posteriormente se han pasado a μ m/año para una mejor comprensión de los datos.

4.2.3. Estudio en el dominio de la frecuencia

Mediante el método de la Transformada Rápida de Fourier lo que se pretende obtener es la gráfica de la Densidad Espectral de Potencial (PSD) frente a la frecuencia y posteriormente hallar el valor de la pendiente realizando una simple regresión lineal. Con el valor numérico de la pendiente podemos conocer el mecanismo de corrosión que ha sufrido el acero de acuerdo a la Tabla 4.

Valor de la pendiente	Tipo de corrosión
0 a -2	Estado Pasivo
-2 a -4	Inicio de Picadura
< -4	Corrosión Uniforme

Tabla 4. Tipo de corrosión en función del valor de la pendiente de la gráfica PSD.

Para la realización de la Transformada Rápida de Fourier y posterior obtención de la pendiente de la PSD, se han exportado los datos de tensión y corriente extraídos en la realización de los ensayos del Ruido Electroquímico a una hoja del software OriginPro. La secuencia de etapas a seguir ha sido redactada en un estudio previo denominado “Análisis de los Tránsitos de Ruido Electroquímico para aceros inoxidables en medios con cloruros” [7].

Una vez realizado el tratamiento de los datos se obtiene la representación de la pendiente (línea roja) sobre el gráfico, así como una tabla que nos indica el valor numérico de ésta. Ver Figura 21.

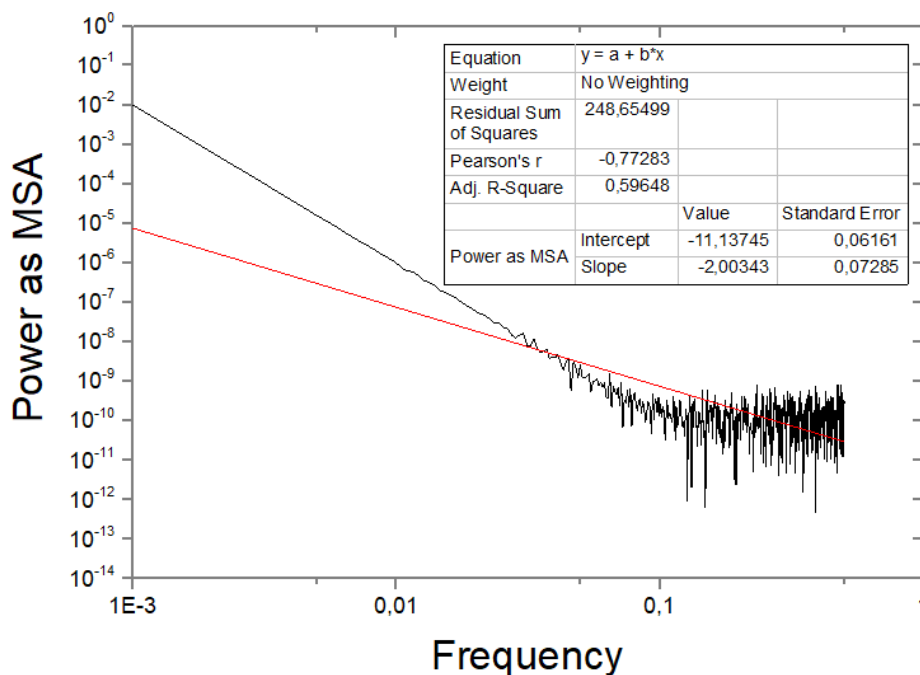


Figura 21. Representación de la pendiente y cuadro con su valor numérico.

Como se ha indicado, el valor numérico de la pendiente se utilizará para conocer el mecanismo de corrosión que ha sufrido el acero durante el ensayo. En este caso el valor obtenido es de -2,00343 que correspondería con un estado de inicio de picadura.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



5.1. Ensayo de Polarización Anódica

Este ensayo permite conocer el comportamiento de los materiales frente a la corrosión por picaduras a través del estudio de las curvas de polarización. Aunque fundamentalmente se utilice para conocer la pasividad del material, este método también proporciona bastantes deducciones acerca de la cinética del ataque y el estado del material. Este estudio sigue la norma ASTM G-5 [25] y es uno de los ensayos más tradicionales en el campo del estudio de la corrosión [8].

En la Figura 22 se encuentran representadas las curvas de Polarización Anódica que se han obtenido para los diferentes materiales y en la Tabla 5 se muestran los datos más representativos obtenidos en el ensayo.

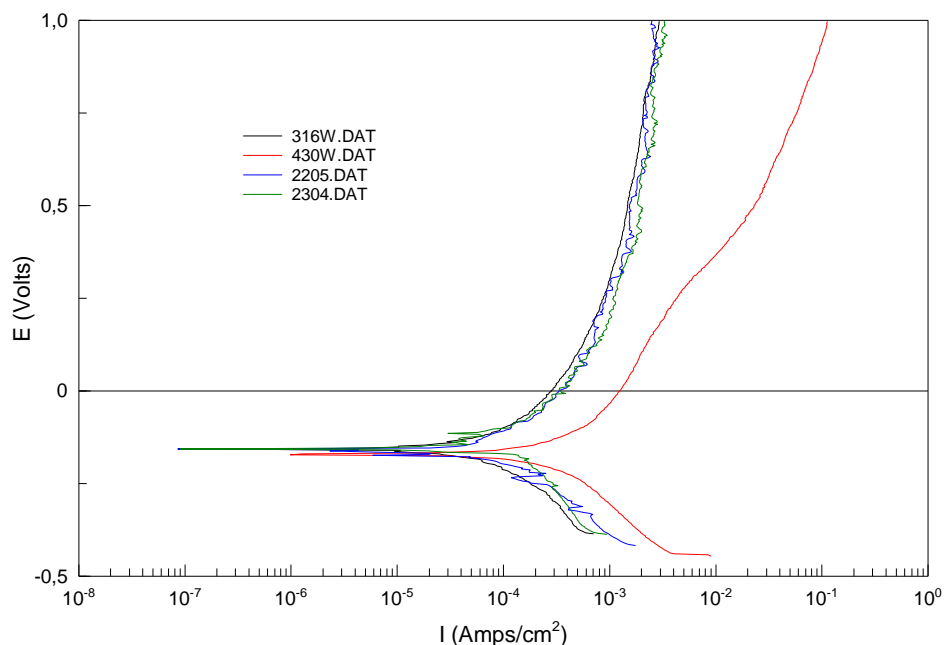


Figura 22. Curvas de Polarización Anódica.

Observando las curvas de polarización vemos que todas tienen un comportamiento muy parecido, con valores similares de potencial de corrosión. En cuanto a los potenciales de picaduras, el único que muestra un valor más o menos definido es el acero 430W, en el resto de materiales lo que tenemos es un crecimiento continuo de la densidad de corriente una vez que se ha superado la densidad de corriente mínima de pasivación. Los aceros 2205 y 2304 son los que presentan menores densidades de corriente (siendo ligeramente inferior la del 2205), por tanto, ofrecen un mejor comportamiento frente a corrosión por picaduras. Claramente el peor comportamiento es el del acero 430W ya que la densidad de corriente es muy superior respecto a las demás. Analizando las velocidades de corrosión podemos ver cómo, nuevamente, los aceros dúplex siendo los que menores valores tienen (inferior para

el 2205 otra vez), por lo que son los que mejor se comportan y como, de nuevo, el 430W tiene el peor comportamiento ya que es el que mayor tasa de disolución presenta.

Acero	Potencial de Corrosión (V)	Densidad de Corriente (i_{corr}) ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Velocidad de corrosión (CR) ($\mu\text{m}/\text{año}$)
316W	-0,157	0,66	7,574
430W	-0,172	0,99	11,730
2205	-0,156	0,086	1,019
2304	-0,156	0,09	1,053

Tabla 5. Datos representativos del ensayo de Polarización Anódica.

El ensayo de Polarización Anódica nos permite comprobar como tenemos un diferente comportamiento frente a la corrosión dependiendo de la composición del material. A continuación, se va a realizar el estudio mediante la técnica de Ruido Electroquímico (RE) con el fin de obtener mayor información sobre los procesos de corrosión que sufren los mismos aceros cuando son sometidos a un medio biológico. Mientras que la técnica de polarización anódica aplica un potencial externo al potencial de corrosión para obtener la curva, la técnica de ruido electroquímico no necesita alterar el estado del sistema a estudiar con una perturbación externa [13], ya que el ensayo se llevará a cabo a potencial a circuito abierto.

5.2. Ensayo de Ruido Electroquímico (RE)

A continuación, se va a proceder al análisis de los resultados obtenidos en el ensayo de Ruido Electroquímico. El estudio consistirá en un examen visual de las gráficas E-t e I-t y de las micrografías, un tratamiento estadístico de los datos para obtener los valores del Índice de Localización (IL) y la Velocidad de Corrosión (CR) y un estudio en el dominio de la Frecuencia calculando la pendiente de la Densidad Espectral de Potencial (PSD).

5.2.1. Estudio de los registros de E-t e I-t, Índice de Localización (IL) y las pendientes de la Densidad Espectral de Potencial (PSD) obtenidos a partir del ensayo de RE en medio biológico

En este apartado se van a examinar los registros de potencial-tiempo y corriente-tiempo en busca de transitorios que nos informen de la formación de picaduras, las cuales pueden ser metaestables y disolverse con el tiempo o ser permanentes. También cabe la posibilidad de que no existan transitorios lo que nos podría indicar la presencia de corrosión uniforme o bien estado pasivo [26]. Además, se procederá a la interpretación de los datos calculados a partir de los registros E-t e I-t como son los índices de Localización (IL) y pendientes de la Densidad Espectral de Potencial (PSD). De todos los registros que se han obtenido durante la realización de los ensayos, se va a proceder a la descripción de los más significativos.

5.2.1.1. Acero 316 W

Estudiando el registro de los datos hallados para el acero 316W (Figura 23), podemos ver como el potencial se incrementa de forma leve pero constante hasta que alcanza un valor estable para tiempos largos de ensayo (caso de 4 horas de ensayo Anexo I A). El comportamiento descrito es indicativo de que la superficie alcanza un estado pasivo para duraciones, ya que, el potencial se estabiliza a valores mayores de los de partida. Aunque aparecen pequeñas picaduras que originan tránsitos cortos en los registros I-t, la capa que recubre al acero, la cual evita que este se deteriore (capa pasiva), se recupera e intensifica originando una menor susceptibilidad de sufrir ataque por picaduras.

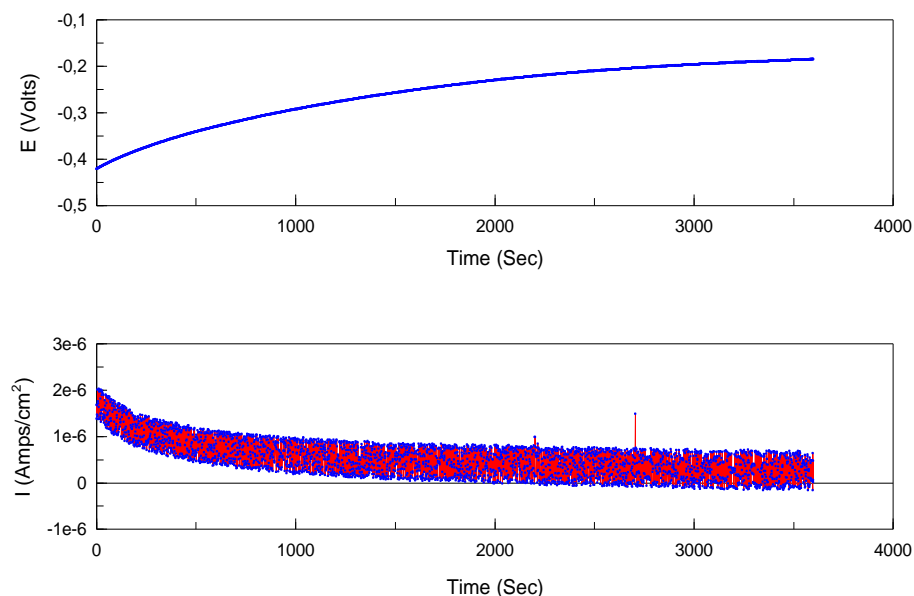


Figura 23. Registro E-t y I-t para el acero 316W a una duración de ensayo de 60 minutos.

Analizando los registros de corriente, se aprecia la aparición de picaduras metaestables (tránsitos de corto tiempo que desaparecen poco después de formarse al

regenerarse la capa pasiva del acero) en todas las gráficas obtenidas. En la Figura 24 izquierda se muestra una ampliación de la gráfica I-t del ensayo de 60 minutos, en la que se puede intuir claramente el inicio y desaparición de una picadura aproximadamente a los 2700 segundos. Esta información queda contrastada con las micrografías (Figura 24 derecha y Anexo II A) tomadas una vez finalizado el ensayo, donde se observan pequeñas picaduras, las cuales no se han propagado a lo largo del tiempo.

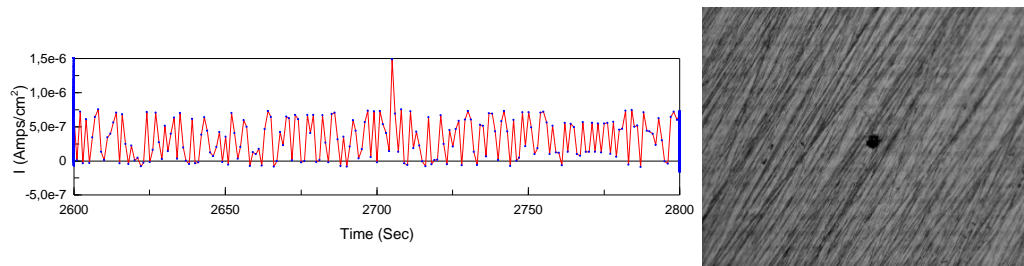


Figura 24. Izquierda: Detalle de inicio y desaparición de una picadura en el ensayo de 60 minutos. Derecha: Micrografía a 100x de una picadura hallada al finalizar el ensayo de 60 minutos.

Una vez realizado el análisis estadístico de los datos extraídos de los registros de E-t e I-t, es fácil afirmar que el tipo de corrosión que afecta al material es de tipo localizada, ya que el Índice de Localización (IL) (Tabla 6) se encuentra entre 1 y 0,1 para todas las duraciones de ensayo.

ACERO	TIEMPO (min)	IL	TIPO DE CORROSIÓN
316W	30	0.9989	Corrosión localizada
	60	0.5998	Corrosión localizada
	120	0.9994	Corrosión localizada
	240	0.9984	Corrosión localizada

Tabla 6. Valores del Índice de localización para el acero 316W en función del tiempo de ensayo.

Y por último se confirman dichas conclusiones con el análisis en dominio de la frecuencia mediante la Transformada Rápida de Fourier (FFT). En la Figura 25 se muestra la gráfica de la PSD para el estudio de 120 minutos con un valor de la pendiente de -2,51271. En el Anexo III A) se encuentra la gráfica para el ensayo de 240 minutos cuya pendiente tiene un valor de -1,77541. Ambas cifras son muy próximas a -2, por lo que la probeta se encuentra en un estado de inicio de picadura.

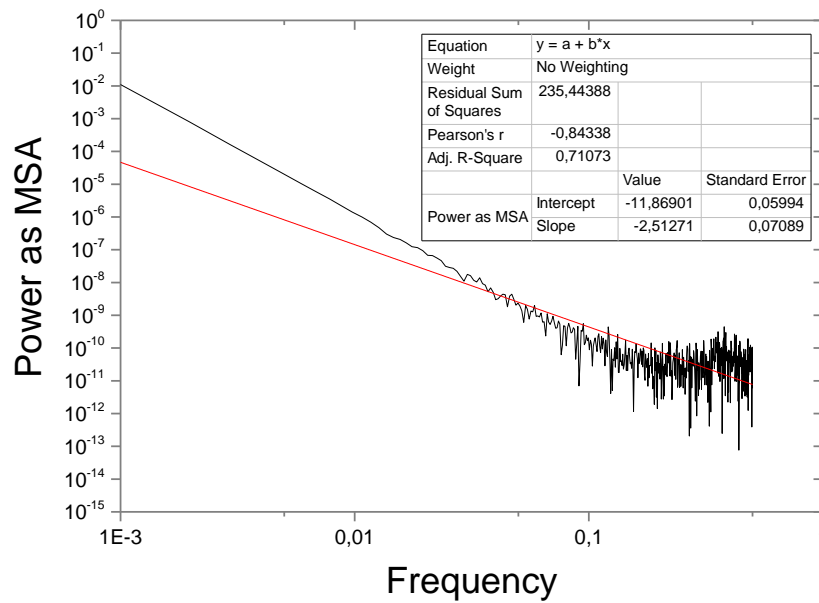


Figura 25. Gráfica que contiene la pendiente del acero 316W para una duración de ensayo de 120 minutos.

En la Tabla 7 se adjuntan los valores de la pendiente para las diferentes duraciones del ensayo los cuales indican que a medida que se incrementa el tiempo de ensayo la pendiente va siendo menos negativa, informándonos de que pasamos de corrosión por picadura a estado pasivo del material. Haciendo referencia nuevamente a lo que se ha descrito anteriormente, al estar los valores de la pendiente en torno a un valor de -2 nos da información de que el acero presenta un estado de corrosión localizada (inicio de picadura). También se puede decir que a medida que aumenta el tiempo la capa pasiva va creciendo llevando al material a un estado completamente pasivo puesto que la pendiente obtenida en la transformada de Fourier es menos negativa.

Acero 316W				
Tiempo (min)	30	60	120	240
Pendiente	-2,737	-3,001	-2,513	-1,775

Tabla 7. Valor de las diferentes pendientes del acero 316W en función del tiempo.

5.2.1.2. Acero 430 W

Como se puede ver en la Figura 26, para tiempo de ensayo de 60 minutos (y 120 minutos, Anexo I B) se aprecia con claridad la formación de picaduras metaestables tanto en el registro E-t como en el I-t, ya que se resaltan con claridad los transitorios de gran amplitud y corto período de tiempo, coincidiendo además para mismos tiempos en ambas gráficas.

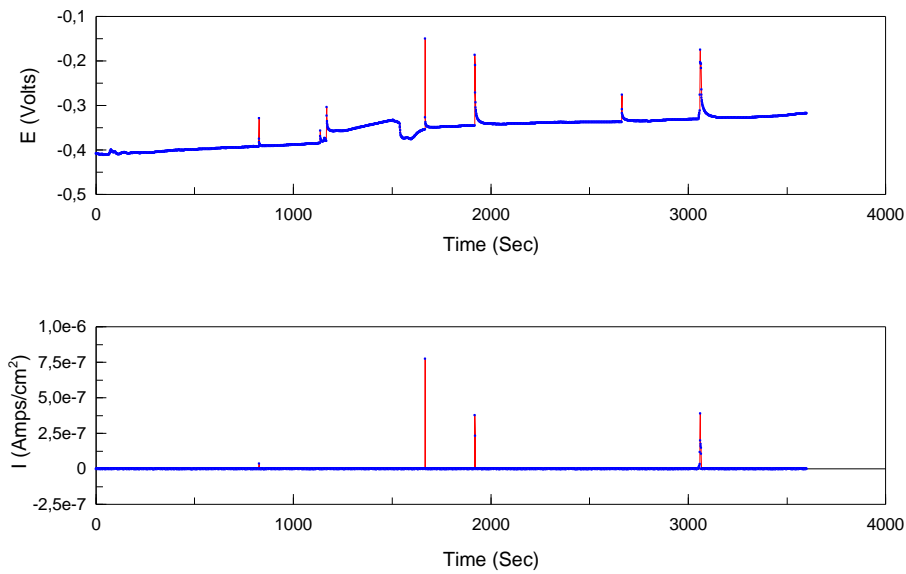


Figura 26. Gráficas de E-t e I-t para el acero 430W a una duración de 60 minutos.

De acuerdo con las micrografías tomadas podemos afirmar que para mayores tiempos de ensayo crece el número de picaduras encontradas, aunque no se aprecia un gran crecimiento en tamaño de las mismas.

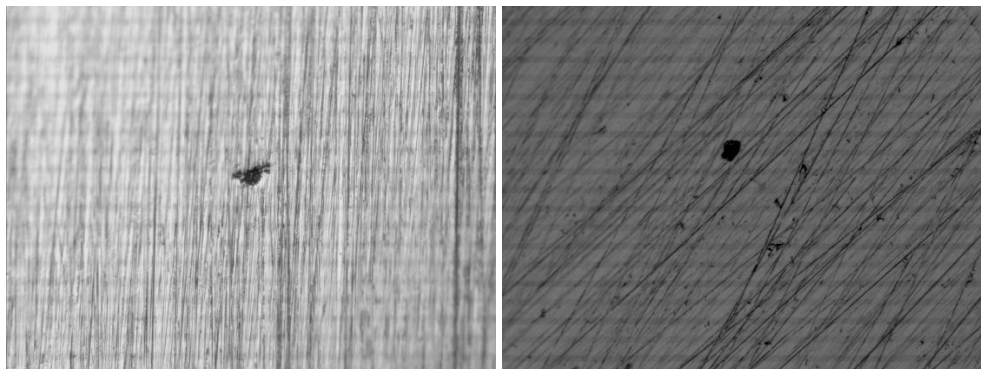


Figura 27. Micrografías a 100x para el acero 430W a 120 y 240 minutos respectivamente.

A la hora de realizar el tratamiento estadístico de los datos, tenemos que todos los valores del Índice de Localización se encuentran comprendidos entre 1 y 0,1 (Tabla 8) por lo que estamos frente a un tipo de corrosión localizada en todos los casos.

ACERO	TIEMPO (min)	IL	TIPO DE CORROSIÓN
430W	30	0,8754	Corrosión localizada
	60	0,9981	Corrosión localizada
	120	0,9995	Corrosión localizada
	240	0,9923	Corrosión localizada

Tabla 8. Tabla con los Índices de Localización para el acero 430 W.

Una vez realizadas las Transformadas Rápidas de Fourier (FFT) se ha obtenido el valor de las pendientes. Tenemos valores que disminuyen a medida que se aumente el tiempo de ensayo, pero siguen siendo valores más negativos que -2, indicando que estamos en ataque por picadura en todos los casos. En el caso de 60 minutos (Anexo III B) hay un decrecimiento ligero de la pendiente, algo comprensible ya que partimos de un estado pasivo y vamos a un proceso de corrosión localizada que se mantiene durante ensayo de largo tiempo, informándonos de que no se vuelve a obtener el estado inicial del material. Cabe destacar que, como se ha demostrado en estudios anteriores, las pendientes muy negativas pueden confundirse entre el estado pasivo y la corrosión uniforme [27].

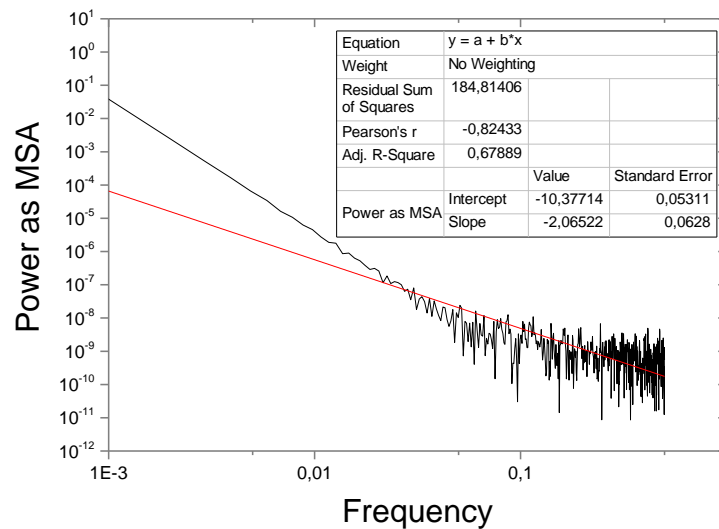


Figura 28. Valor de la pendiente para el ensayo de 120 minutos para el acero 430W.

Acero 430W				
Tiempo (min)	30	60	120	240
Pendiente	-3,398	-1,327	-3,065	-2,205

Tabla 9. Valor de las pendientes para el acero 430 W.

5.2.1.3. Acero 2205

En este acero el registro más llamativo es el caso de 60 minutos (Figura 29) ya que en la gráfica de intensidad-tiempo se aprecia la formación de varias picaduras metaestables. La curva potencial tiempo presenta dos pequeñas caídas de tensión (una al inicio y otra pasada la mitad del ensayo) lo que nos indica que hay corrosión localizada por la formación de picaduras. Aun así, el potencial crece de forma constante por lo que se produce una regeneración de la capa pasiva, evitando que haya un aumento en el tamaño de las picaduras. Caso similar tenemos para el registro de 120 minutos (Anexo I C) aunque se ha

registrado un número menor de tránsitos en la gráfica I-t que nos indiquen la formación de picaduras.

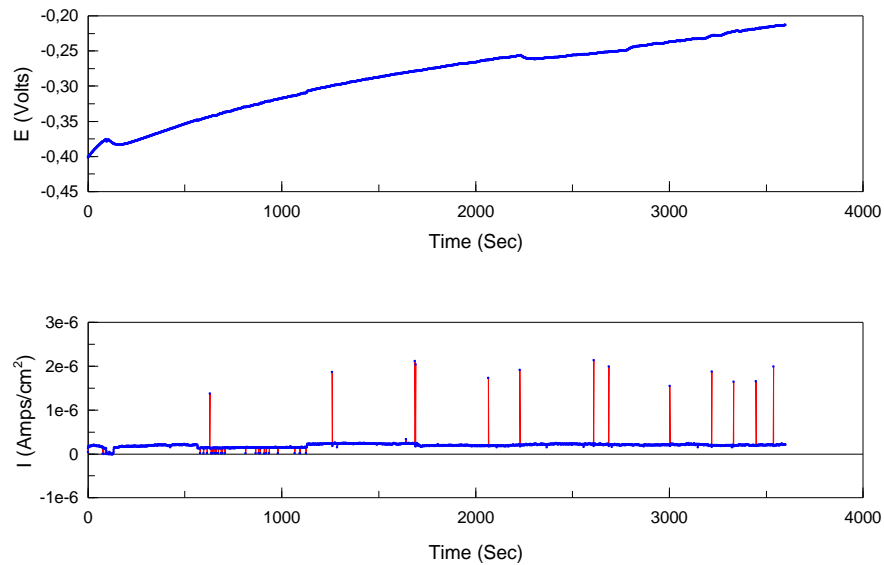


Figura 29. Gráficas E-t e I-t para el acero 2205 a una duración de ensayo de 60 minutos.

Mediante el análisis de las micrografías podemos ver que todas las probetas de los diferentes ensayos (Anexo II B) presentan un número bastante bajo de picaduras llegando incluso a no encontrar ninguna en dos probetas en ensayos diferentes.



Figura 30. Micrografía a 100x del acero 2205 para una duración de ensayo de 60 minutos.

Calculando el Índice de Localización nos encontramos nuevamente con que los valores están comprendidos entre 1 y 0,1 informando de que el tipo de ataque que presenta el acero es nuevamente localizado.

ACERO	TIEMPO (min)	IL	TIPO DE CORROSIÓN
2205	30	0,3022	Corrosión localizada
	60	0,4758	Corrosión localizada
	120	0,3318	Corrosión localizada
	240	0,9987	Corrosión localizada

Tabla 10. Valores del Índice de Localización para el acero 2205.

Mediante el ensayo del dominio de la frecuencia, vemos que la pendiente toma valores bastante negativos (Figura 31 y Anexo III C). La existencia de dichos valores tan negativos se puede explicar teniendo en cuenta que los tránsitos del ruido electroquímico en el estado pasivo presentan un aspecto de ruido blanco similar a los de corrosión generalizada [27]. De este modo es factible afirmar que el tipo de corrosión que afecta a este acero es por picaduras, aunque en pequeña cantidad ya que, como se ha señalado anteriormente, la capa pasiva no se ve dañada en exceso. Además, las cifras de las pendientes (Tabla 11) permanecen en valores muy similares durante todo el proceso, siendo esto indicativo de que la cinética de corrosión no varía a lo largo del tiempo y de este modo podemos deducir que el proceso de deterioro va a ser siempre el mismo, estando por tanto en un inicio de picadura de forma constante.

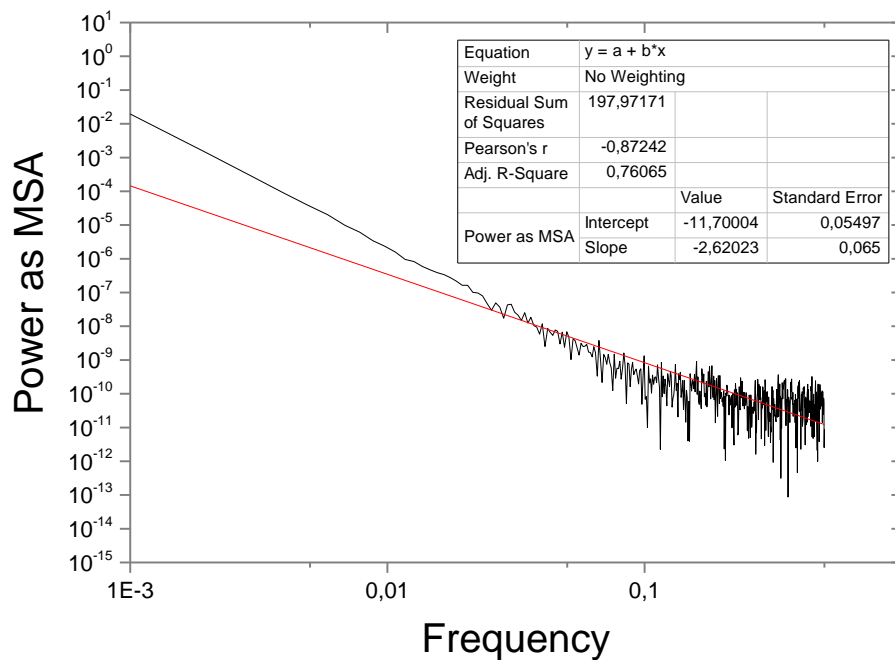


Figura 31. Pendiente del acero 2205 para una duración de ensayo de 240 minutos.

Acero 2205				
Tiempo (min)	30	60	120	240
Pendiente	-3,166	-3,378	-2,936	-2,620

Tabla 11. Valores de la pendiente para el acero 2205.

5.2.1.4. Acero 2304

Analizando los registros de E-t e I-t se puede apreciar como la tensión crece de forma continua llegando a un valor en el que se estabiliza tal (Figura 32 y Anexo I D). Si tenemos en cuenta la corriente, vemos la aparición de picos que sobresalen y que corresponden con la formación de picaduras.

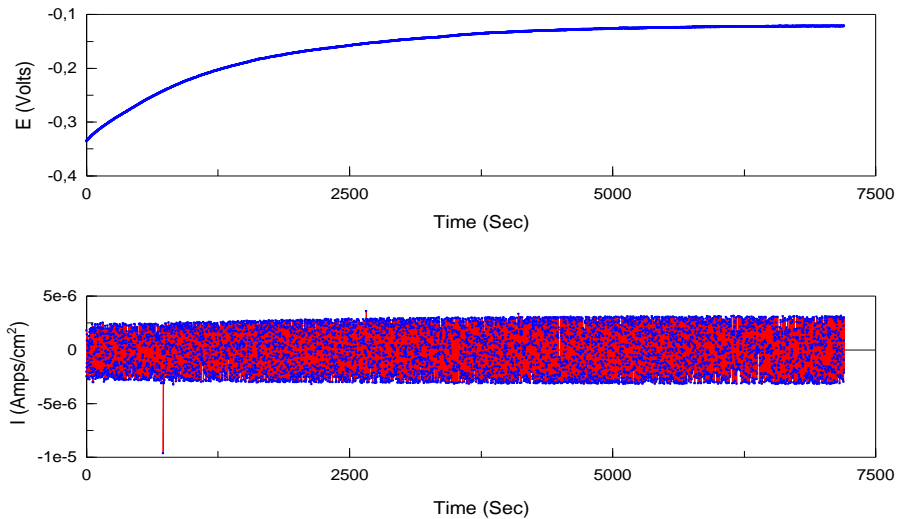


Figura 32. Gráficas de Tensión y Corriente en función del tiempo para un ensayo de 120 minutos del acero 2304.

Al estudiar las micrografías (Figura 33 y Anexo II C), podemos observar pequeñas picaduras corroborando que los resultados anteriormente expuestos coinciden con las imágenes registradas.

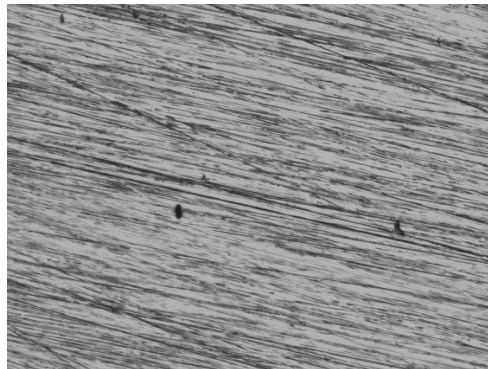


Figura 33. Micrografías a 100x del acero 2304 para ensayos de 120 y 60 minutos respectivamente.

Realizando el tratamiento estadístico de datos encontramos que los valores del Índice de Localización se encuentran entre 1 y 0,1 indicando nuevamente que tenemos corrosión localizada.

ACERO	TIEMPO (min)	IL	TIPO DE CORROSIÓN
2304	30	0,9994	Corrosión localizada
	60	0,9886	Corrosión localizada
	120	0,9999	Corrosión localizada
	240	0,9993	Corrosión localizada

Tabla 12. Valores del Índice de Localización para el acero 2304.

Por último, examinando los registros en el dominio de la frecuencia y una vez realizadas las Transformadas Rápidas de Fourier (Figura 34 y Anexo III D) obtenemos que los valores de la pendiente están en un valor en torno a -2 y que no hay grandes variaciones (Tabla 13) por lo que la corrosión será constante y de tipo inicio de picadura en todos los intervalos de tiempo.

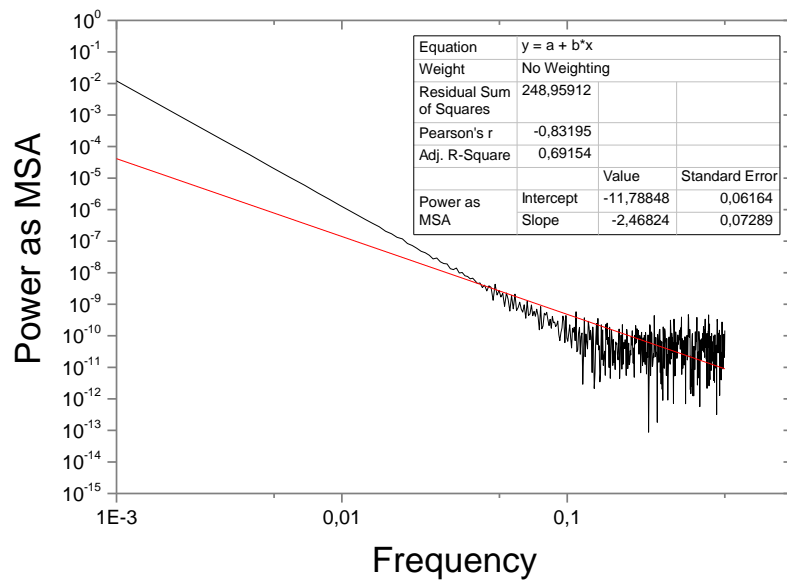


Figura 34. Valor de la pendiente para el acero 2304 a una duración de ensayo de 120 minutos.

Acero 2304				
Tiempo (min)	30	60	120	240
Pendiente	-2,003	-2,485	-2,468	-2,220

Tabla 13. Valores de la pendiente obtenidos para el acero 2304.

5.2.2. Estudio de la Resistencia al ruido (R_n) y de la Velocidad de Corrosión (CR)

En la Tabla 14 se encuentran registrados los valores obtenidos de la Resistencia al Ruido (R_n) y de la Velocidad de Corrosión (CR) además de otras cifras necesarias para su cálculo como son la Densidad de Corriente (i_{corr}) o la constante B para cada acero extraída de las gráficas de polarización anódica.

ACERO	TIEMPO (min)	R_n ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} (A/cm^2)	B (mV)	CR ($\mu\text{m}/\text{año}$)
316W	120	21178,711	4,666E-06	98,825	53,549
430W	120	8272,704	8,496E-06	70,287	100,667
2205	120	430809,830	5,616E-08	24,196	0,665
2304	120	24440,714	1,412E-06	34,519	16,166

Tabla 14. Valores de la Resistencia al Ruido (R_n) y de la Velocidad de Corrosión (CR) para los diferentes ensayos.

A la hora de analizar los valores de la Velocidad de Corrosión (CR) vemos que las conclusiones son las mismas que las extraídas en los estudios de las gráficas de potencial-tiempo y corriente-tiempo y de las pendientes de la Densidad Espectral de Potencial (PSD) que se han realizado en el apartado anterior. Como se puede observar, los materiales que tenían un mejor comportamiento frente a la corrosión presentan una menor Velocidad de Corrosión y los que se veían más atacados presentan mayores valores de CR. De este modo encontramos que los aceros dúplex poseen las velocidades de corrosión más bajas y el acero ferrítico tiene las más altas.

Valorando las cifras calculadas para el acero 316W (Tabla 15), apreciamos que la Velocidad de Corrosión es menor en el ensayo de 60 que en el de 30 minutos lo cual puede deberse a una ligera regeneración de capa pasiva que disminuye la velocidad de erosión del material, pero para ensayos más largos vemos que se incrementa progresivamente, causado seguramente por la aparición de una nueva picadura. El material se encuentra por tanto en la etapa de formación de nuevas picaduras.

ACERO	TIEMPO (min)	R_n ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} (A/cm^2)	B (mV)	CR ($\mu\text{m}/\text{año}$)
316W	30	27533,013	3,589E-06	98,825	41,191
	60	157459,284	6,276E-07	98,825	7,203
	120	21178,711	4,666E-06	98,825	53,549
	240	7123,802	1,387E-05	98,825	159,200

Tabla 15. Valores de la Resistencia al Ruido (R_n) y de la Velocidad de Corrosión (CR) para el acero 316W.

5.2.3. Estudio de RE para mismo acero a diferentes tiempos de ensayo

En este apartado se va a realizar una comparativa con los diferentes tiempos de ensayo para cada acero. En dicho estudio se tendrá en cuenta el registro potencial-tiempo y las micrografías tomadas correspondientes a cada experimento.

5.2.3.1. Acero 316 W

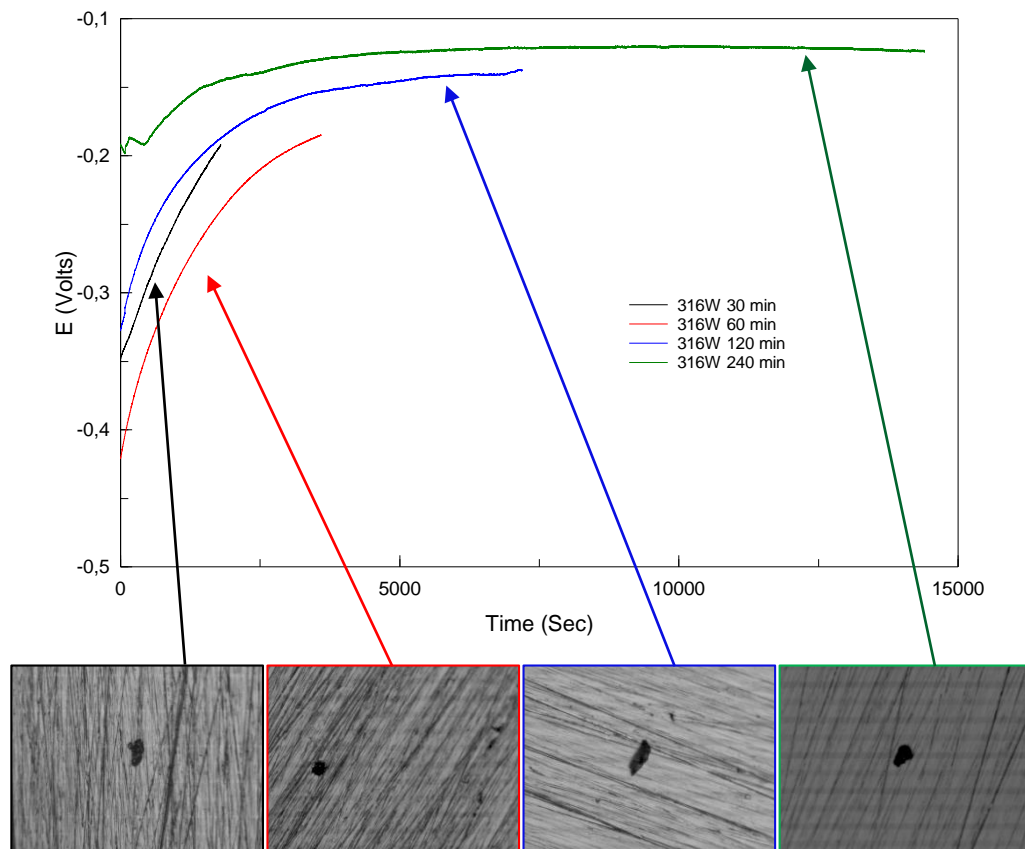


Figura 35. Gráfica E-t y micrografías a 100X para los diferentes ensayos del acero 316W.

En el caso del acero 316W, los potenciales se incrementan independientemente del tiempo de ensayo (Figura 35), tendiendo por tanto a un estado que tiende a la pasivación del material en todos los casos. En el registro de 240 minutos se producen unas leves caídas de potencial que atribuibles al inicio de picadura, pero como vemos están seguidas de una posterior recuperación lo cual es indicativo de que se produjo la nucleación de las picaduras pero que no hubo una propagación de las mismas a lo largo de la prueba. Observando los

ensayos a largos tiempos (120 y 240) vemos como el potencial llega a unos valores en los que se estabiliza, indicando de este modo que la capa pasiva no se ha deteriorado y el ataque por picaduras es muy leve. Podemos confirmar la información con las micrografías de la Figura 35 en las que vemos que las picaduras se mantienen constantes tanto en número como en tamaño a lo largo del tiempo. Cabe destacar como en las micrografías de 60 y 120 minutos se aprecia la generación de picaduras de mucho menor tamaño.

5.2.3.2. Acero 430 W

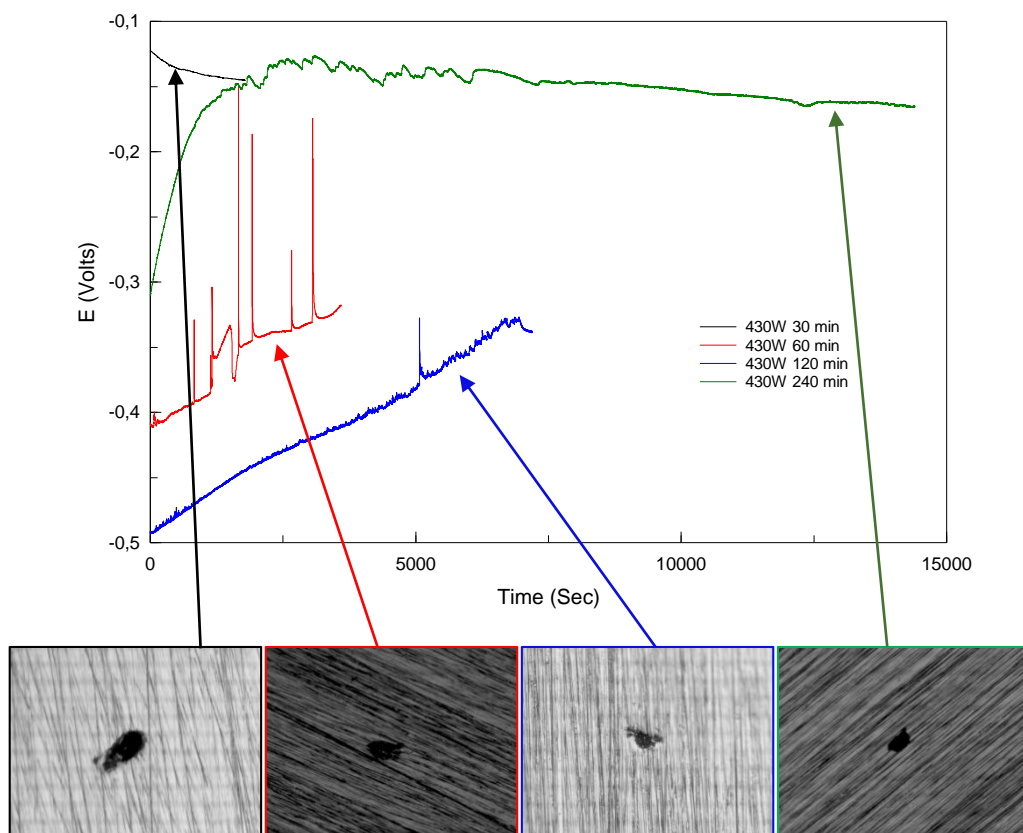


Figura 36. Gráficas E-t y micrografías a 100X para los diferentes ensayos del acero 430W.

Analizando la Figura 36, podemos ver que el potencial se incrementa para todos los tiempos de ensayo salvo para el de 30 minutos. El aumento de la tensión hacia zonas más nobles nos señala que el material avanza hacia un estado pasivo. En el ensayo de 30 minutos se observa una caída tanto en el voltaje como en la intensidad (ver anexo I B), siendo indicativo de que el material está perdiendo su capa protectora, pero a su vez comienza en potenciales menos anódicos que el resto de ensayos lo cual nos muestra que hay mayor resistencia a corrosión. Esto puede deberse a la mejor preparación de la superficie de la probeta, muy importante en el comportamiento del material en el efecto de la corrosión. En los ensayos de 60 y 120 minutos es fácil apreciar picos en la gráfica del potencial lo que indica

generación de picaduras, hecho que se puede corroborar con las micrografías. Para períodos de tiempo largos (240 minutos) el voltaje crece rápidamente al principio del ensayo pasando posteriormente por una zona con lentas caídas de potencial y una rápida recuperación para finalmente llegar a un valor estable. Las zona con las variaciones de potencial se corresponde con la generación de picaduras metaestables que desaparecen al regenerarse la capa pasiva cuando la tensión se vuelve estable.

5.2.3.3. Acero 2205

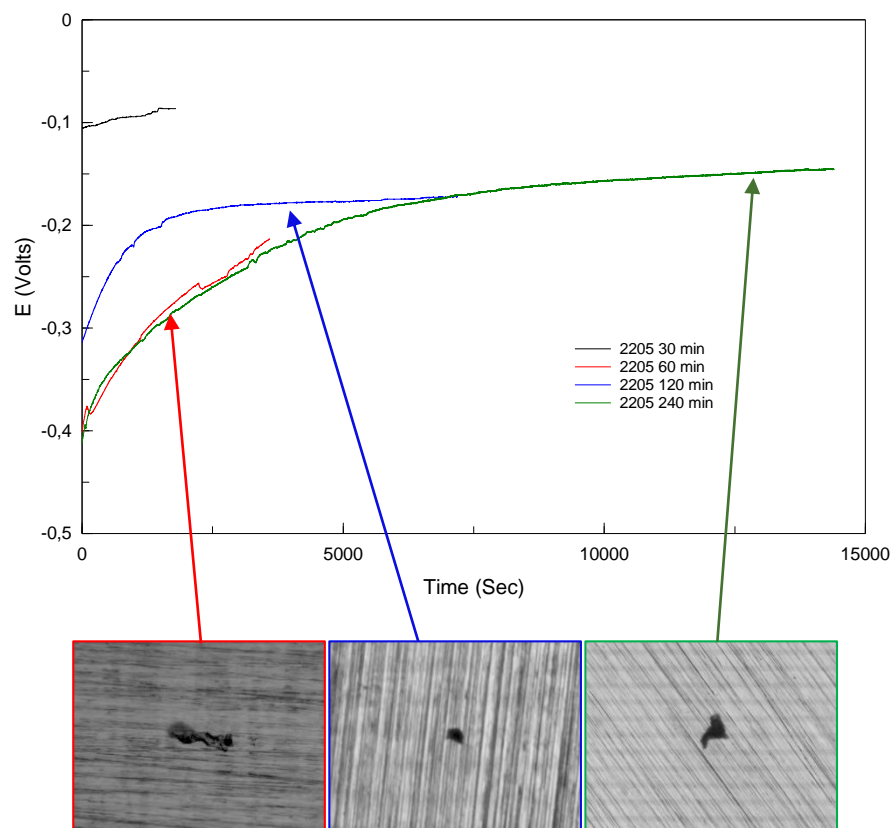


Figura 37. Gráficas E-t y micrografías a 100X para los ensayos del acero 2205.

Al estudiar las gráficas del acero 2205 podemos observar que el comportamiento es bastante similar en todos los casos ya que se produce constante aumento de tensión hacia potenciales menos anódicos mostrando un buen comportamiento de la capa pasiva. Si analizamos los gráficos de I-t tenemos que para el ensayo de 60 minutos (Figura 38 izquierda) se aprecia la presencia saltos de gran amplitud que se corresponderían con la formación de picaduras metaestables ya que en las micrografías encontramos la presencia de alguna picadura siendo el número total muy bajo. Cabe reseñar como los ensayos de 60 y 240 (Figura 37) minutos describen una trayectoria muy similar partiendo incluso desde el mismo potencial inicial, aunque en el diagrama I-t (Figura 38) difieren ya que en el de 240

aparecen menos tránsitos que indiquen la formación de picaduras metaestables. Como última indicación, tenemos que para el ensayo de 30 minutos no se ha incluido micrografía en la Figura 37 ya que no se han detectado picaduras reseñables a la hora de realizar la inspección, lo cual es comprensible ya que como indica el gráfico, es el ensayo que tiene un potencial más positivo y por tanto menos susceptible de sufrir ataque.

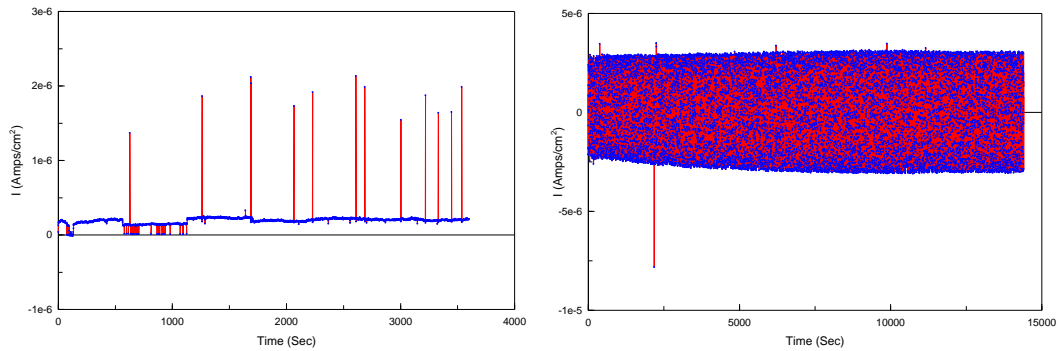


Figura 38. Gráficas I-t del acero 2205 para 60 minutos (izquierda) y para 240 minutos (derecha).

5.2.3.4. Acero 2304

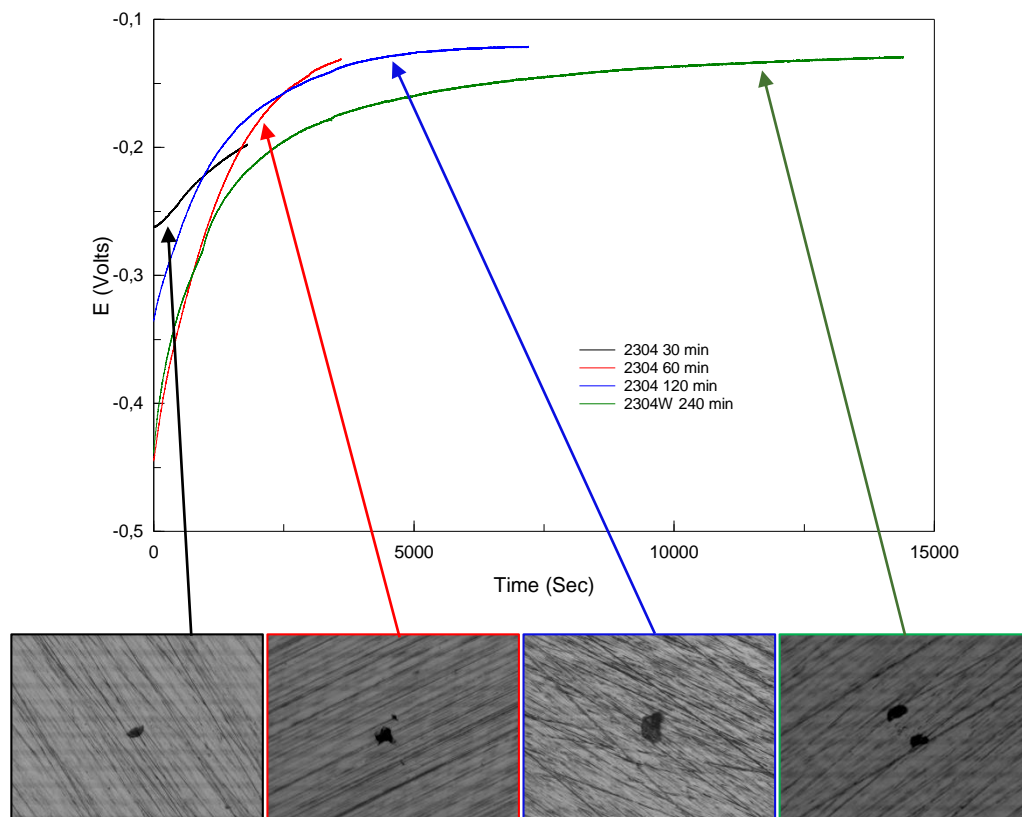


Figura 39. Gráficas E-t y micrografías a 100X para el acero 2304.

De acuerdo con el gráfico, todas las curvas se mueven hacia potenciales más positivos alcanzando un valor estable para largos tiempos de ensayo. La observación de los registros de intensidad frente al tiempo no nos aporta gran información al ser prácticamente todas semejantes con picos esporádicos en el tiempo (Anexo I D).

5.2.4. Comparativa de RE para diferentes aceros al mismo tiempo y diferentes tiempos con mismo acero

A continuación, vamos a proceder a comparar las gráficas de E-t y las de la PSD de los diferentes aceros, tomando como referencia un mismo tiempo de ensayo, para ello se han seleccionado las gráficas más representativas.

A la hora de analizar los registros E-t (Figura 40), se ve claramente que el acero 430W es el que presenta un peor comportamiento a tiempos mayores frente al ataque por picaduras puesto que la tendencia del potencial es a disminuir a medida que avanza el tiempo siendo el que termina con el valor más negativo al final del ensayo. Los demás aceros tienen comportamiento semejante ya que se tiende a estabilizar el potencial a valores mayores de los de partida.

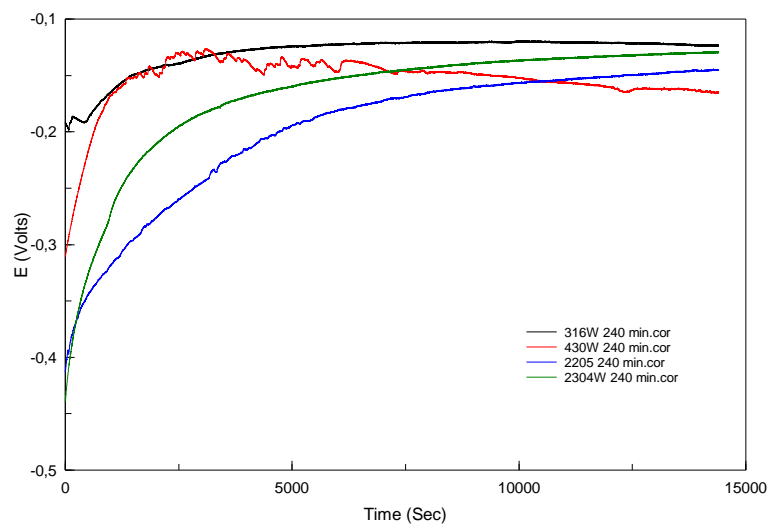


Figura 40. Gráficas E-t de los diferentes aceros para una duración de ensayo de 240 minutos.

La comparativa de las gráficas de corriente-tiempo no se ha realizado debido a que todos los trazados descritos por los aceros se superponen unos a otros y no es posible obtener una información clara de ellas. Se ha adjuntado en el Anexo I E) un ejemplo de gráfica con los valores de intensidad para los distintos aceros a un mismo tiempo de ensayo.

Los datos de la PSD confirman la tendencia vista hasta ahora, donde el mejor comportamiento frente a la corrosión pertenece a los aceros dúplex, siendo los que tienen

mayores valores de densidad espectral como se puede observar en las gráficas de la Figura 41.

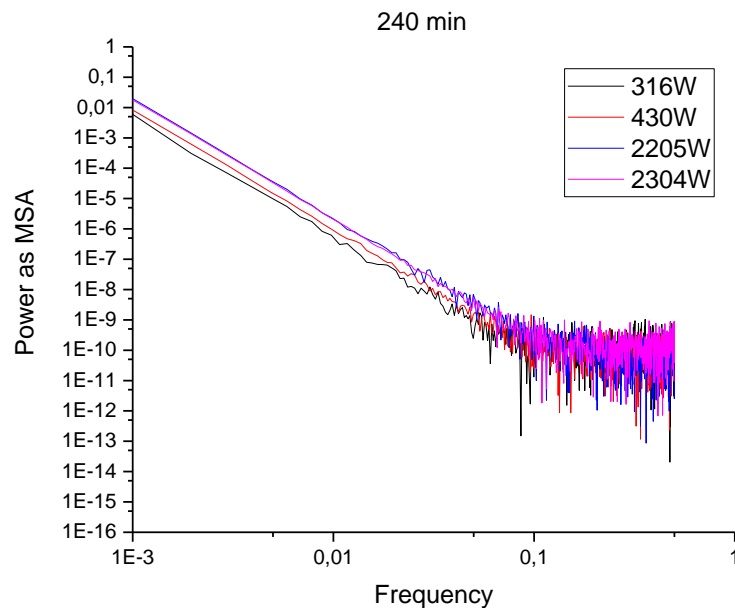


Figura 41. Gráficas PSD para los diferentes aceros a 240 minutos.

Siguiendo con el estudio de las PSD vamos a comparar ahora un mismo material a diferentes tiempos. Se han elegido los aceros 2205 y 430W ya que son los que tienen un comportamiento más representativo.

Para el caso del 2205 (Figura 42) vemos como a medida que aumenta el tiempo de ensayo el acero se va estabilizando debido a que las gráficas de la PSD se van desplazando hacia valores mayores. Esto nos indica un mejor comportamiento frente a la corrosión a medida que se va incrementando el periodo de exposición.

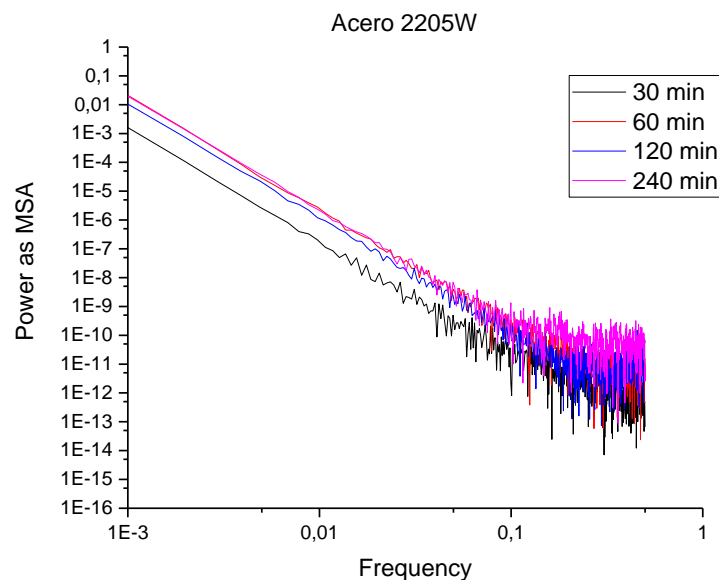


Figura 42. Gráficas PSD para los diferentes tiempos de ensayo del acero 2205.

Para el caso acero 430W (Figura 43), como podemos observar, ocurre lo contrario a lo descrito en el caso anterior puesto que las gráficas se van desplazando a valores menores según se aumenta el tiempo de ensayo. Esto nos indica un peor comportamiento a medida que crece la duración de la exposición al medio biológico.

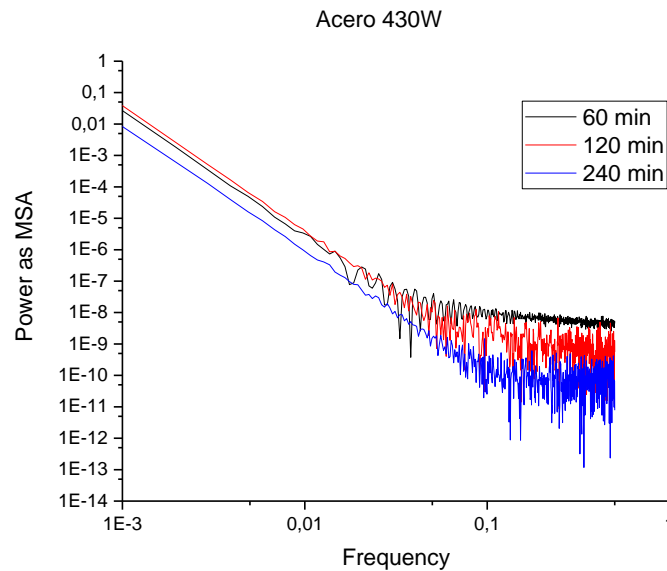


Figura 43. Gráficas PSD para los diferentes tiempos de ensayo del acero 430W.

5.2.5. Comparativa de comportamiento del acero 430W en función de la calidad superficial

El objetivo de este apartado es llegar a una conclusión para diferenciar el tipo de acabado superficial de un acero en función del comportamiento que este tenga frente a la corrosión, puesto que como es comprensible, el acero se sufrirá más o menos deterioro dependiendo de la rugosidad de la superficie.

Para la realización del estudio se ha elegido el acero 430W y se van a estudiar los ensayos de 30 y 60 minutos respectivamente. En función de los registros E-t se va a determinar cuál de ellos presentaba mejor acabado a la hora de la realización del ensayo.

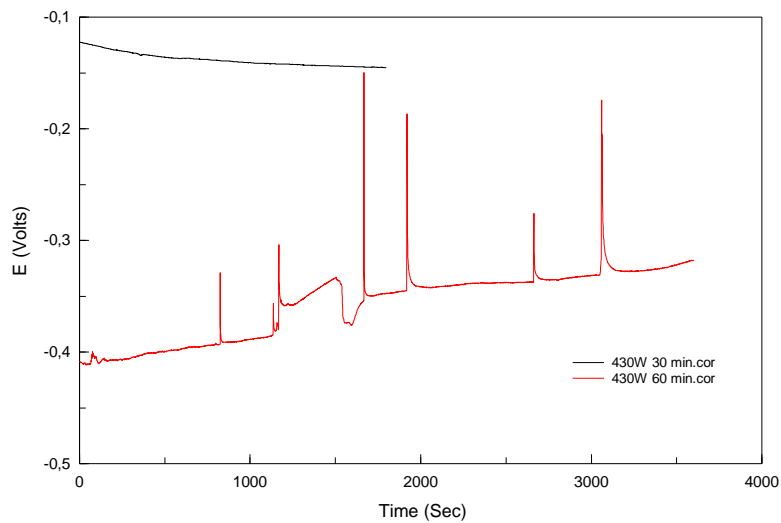


Figura 44. Gráficas E-t acero 430W a 30 y 60 minutos.

En la Figura 44 se ilustra las gráficas de potencial respecto al tiempo para ambos ensayos. Como podemos comprobar, la tensión inicial de ambos es diferente siendo más negativo la de 60 minutos. Un potencial más negativo significa un comportamiento más anódico del material y por tanto una mayor tendencia a la corrosión.

Como se ha indicado, el acabado superficial condiciona el grado de ataque que sufre la superficie. Un acabado más pulido presenta una superficie más uniforme y menos irregularidades por lo que el deterioro sufrido será menor que en un acabado de desbaste [28].

En vistas a lo anteriormente expuesto, se puede concluir que el acero 430W a 30 minutos de duración de ensayo tenía un mejor acabado superficial puesto que tiene un potencial menos negativo a lo largo de todo el tiempo de ensayo y no se aprecian tránsitos que indiquen la formación de picaduras metaestables, lo que nos dice que ha sufrido un menor ataque en la capa pasiva. En el caso de 60 minutos, tenemos un incremento progresivo del potencial, pero es fácil observar claramente la formación de varias picaduras metaestables, lo cual combinado a que tiene un potencial mucho más negativo, indica que el acabado superficial era peor que el de 30 minutos.

5.2.6. Comparativa de comportamiento de los aceros en medio biológico frente a medio ácido

En este epígrafe se va a proceder a la comparación de los datos de corrosión obtenidos en los ensayos de Ruido Electroquímico (RE) que se han tratado en éste proyecto

con los extraídos en trabajos previos [7,8] para los mismos materiales, pero cambiando el medio biológico por medio ácido.

5.2.6.1. Acero 316 W

De acuerdo a los estudios realizados a partir de las gráficas de E-t e I-t, los materiales presentan corrosión localizada con picadura metaestable y regeneración de la capa pasiva para ambos medios, aunque en el caso del medio ácido el ataque es más pronunciado.

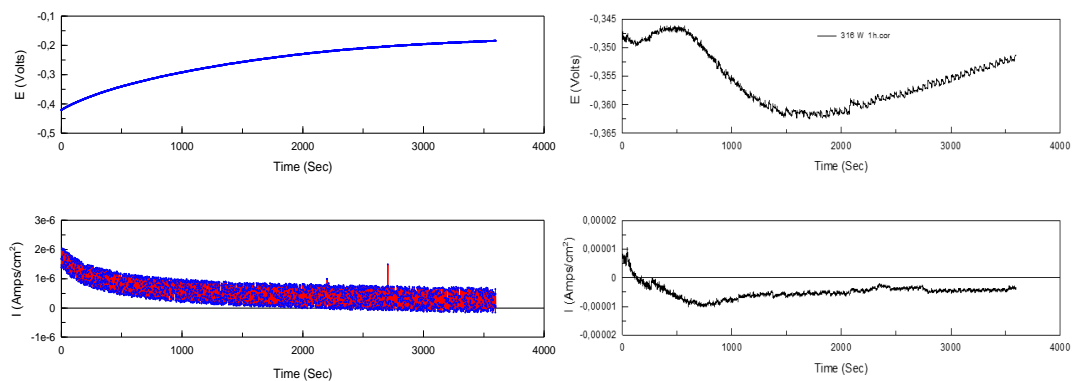


Figura 45. Gráficas E-t e I-t para el acero 316W a tiempo de 1h en medio biológico (izda.) y medio ácido (dcha.).

Esto se puede corroborar viendo las micrografías (Figura 46) ya que tenemos que el material está atacado en ambas, pero presenta mayor concentración de picaduras en el medio ácido.

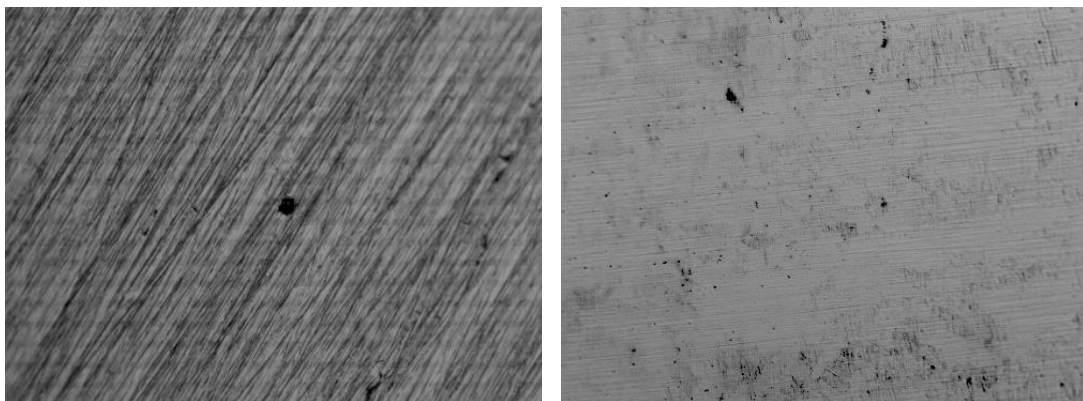


Figura 46. Micrografías para el acero 316W a 100X a tiempo de 60 min en medio biológico (izda.) y medio ácido (dcha.).

Comparando los Índices de Localización (Tabla 16) obtenemos que para todos los ensayos y para ambos medios se obtiene un tipo de corrosión localizada ya que los valores se encuentran comprendidos en el rango de 0,1 a 1.

Medio Biológico				Medio Ácido			
Acero	Tiempo (min)	IL	Tipo de corrosión	Acero	Tiempo (min)	IL	Tipo de corrosión
316 W	60	0,5998	Corrosión localizada	316 W	60	0,5247	Corrosión localizada

Tabla 16. Valor de los Índices de Localización para el acero 316W según el medio de ensayo.

Analizando la Velocidad de Corrosión (CR) podemos ver como la tasa con la que se deteriora el material es de mayor escala en el medio ácido.

Medio Biológico			Medio Ácido		
Acero	Tiempo (min)	Velocidad de Corrosión (CR) ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Acero	Tiempo (min)	Velocidad de Corrosión (CR) ($\mu\text{m}/\text{año}$)
316 W	60	7,203	316 W	60	77,08

Tabla 17. Valor de la Velocidad de Corrosión para el acero 316W para medio biológico y ácido.

A la hora de estudiar los valores de la pendiente de la Densidad Espectral de Potencial (PSD), nuevamente observamos que los valores nos dan un resultado similar en ambos medios, estando las cifras en torno a -2, indicando que el mecanismo de corrosión es por picaduras y además que las picaduras que se originan son metaestables.

Medio Biológico			Medio Ácido		
Acero	Tiempo (min)	Pendiente del PSD	Acero	Tiempo (min)	Pendiente del PSD
316 W	60	-3,001	316 W	60	-2,08

Tabla 18. Valor de las pendientes del PSD para el acero 316W según el medio.

5.2.6.2. Acero 430 W

Examinando los registros de E-t e I-t, se puede afirmar que el comportamiento del acero 430W en ambos medios difiere. Mientras que en el medio biológico es fácil distinguir la formación de picaduras metaestables en ambos registros (Figura 47), en el caso del medio ácido no es así, ya que no aparecen transitorios marcados de forma tan definida como en el caso anterior, seguramente debido a la existencia de corrosión intergranular no detectable mediante la técnica de ruido electroquímico y obstaculizando el estudio del ataque por picadura [29].

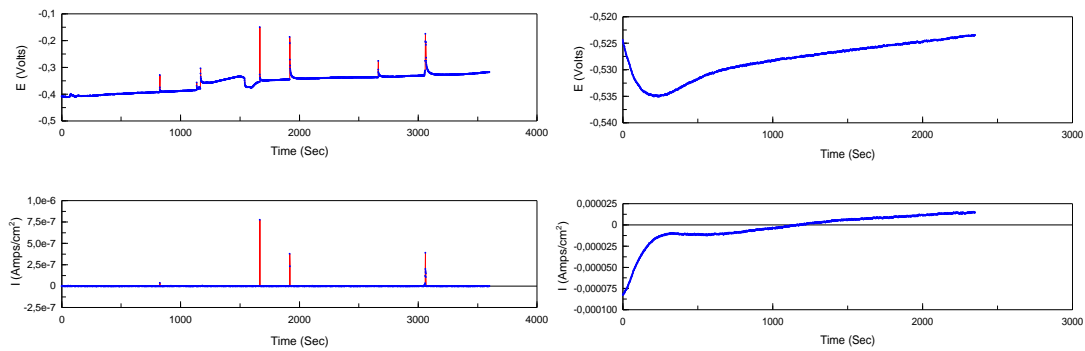


Figura 47. Gráficas E-t e I-t para el acero 430W a tiempos de 60 min en medio biológico (izda.) y 40 min en medio ácido (dcha.).

En las micrografías (Figura 48) tenemos que en ambientes ácidos aparece corrosión por picaduras además de intergranular para todos los tiempos de ensayo mientras que para el caso del medio biológico es de tipo localizada en todas las pruebas, aunque aparece un mayor número de picaduras visibles a medida que se incrementa la duración.

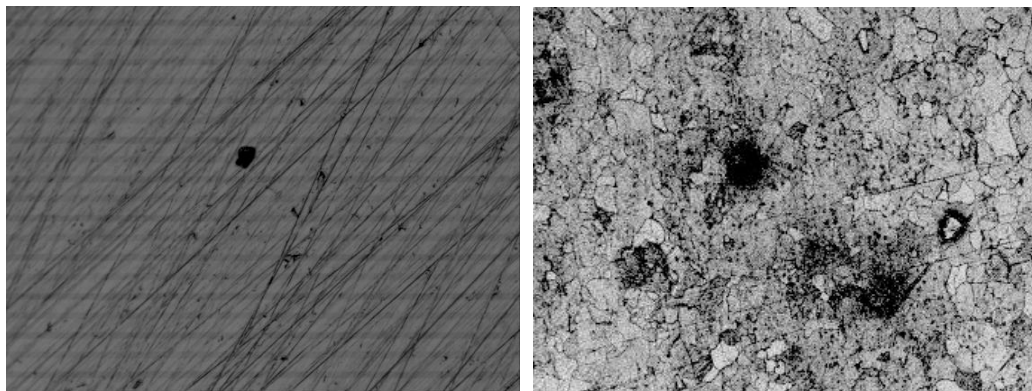


Figura 48. Micrografías para el acero 430W a 100X a tiempo de 240 min en medio biológico (izda.) y 40 min en medio ácido (dcha.).

A la hora de estudiar los Índices de Localización, tenemos corrosión localizada en todos los ensayos salvo un caso en el que es de tipo mixta en el medio ácido (Ver estudios previos [7]). Este hecho es comprensible ya que, como hemos visto en las micrografías, también teníamos un ataque por corrosión intergranular en este medio.

Observando los datos de la Tabla 19, donde se recogen los valores de las Velocidades de Corrosión (CR), se ve como la velocidad es mucho mayor en ambientes ácidos, lo cual es entendible debido a que, este medio ataca de forma más agresiva al acero.

Medio Biológico			Medio Ácido		
Acero	Tiempo (min)	Velocidad de Corrosión (CR) ($\mu\text{m/año}$)	Acero	Tiempo (min)	Velocidad de Corrosión (CR) ($\mu\text{m/año}$)
430 W	60	0,468	430 W	40	3045

Tabla 1919. Valor de la Velocidad de Corrosión (CR) para el acero 430W para medio biológico y ácido.

Comparando las pendientes de la PSD podemos también señalar las diferencias que se han expuesto anteriormente, puesto que para el medio ácido las pendientes son mucho más negativas indicando un ataque más generalizado en toda la superficie de la probeta.

Medio Biológico			Medio Ácido		
Acero	Tiempo (min)	Pendiente del PSD	Acero	Tiempo (min)	Pendiente del PSD
430 W	30	-3,398	430 W	20	-3,687
	60	-1,327		40	-3,282

Tabla 200. Valor de las pendientes del PSD para el acero 430W según el medio.

5.2.6.3. Acero 2205

En el caso de este acero los resultados de los estudios vuelven a coincidir ya que en ambos medios presenta un patrón de corrosión localizada con la formación de picaduras metaestables y una posterior regeneración de la capa pasiva.

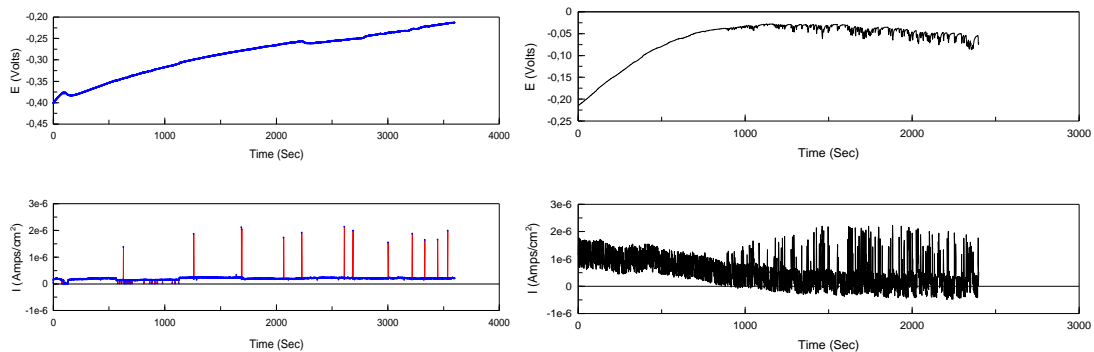


Figura 49. Gráficas E-t e I-t para el acero 2205 a tiempos de 60 min en medio biológico (izda.) y 40 min en medio ácido (dcha.).

Realizando el análisis de las micrografías (Figura 50), apenas encontramos picaduras reseñables sobre la superficie de los aceros, lo cual nos indica un buen comportamiento en ambos medios.

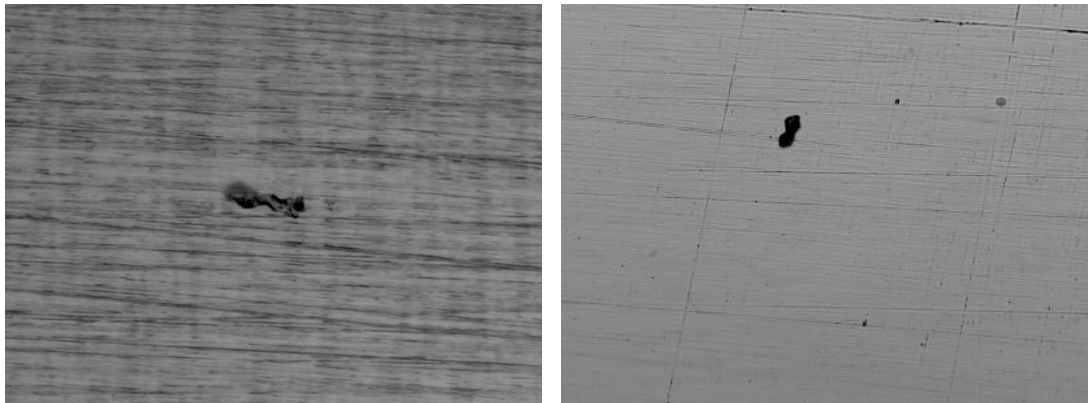


Figura 50. Micrografías para el acero 2205 a 100X a tiempo de 60 min en medio biológico (izda.) y 40 min en medio ácido (dcha.).

Estudiando los valores del Índice de Localización (Tabla 21), el único fenómeno de ataque que aparece es de corrosión localizada para todos los ensayos, siendo esto coherente con lo anteriormente descrito.

Medio Biológico				Medio Ácido			
Acero	Tiempo (min)	IL	Tipo de corrosión	Acero	Tiempo (min)	IL	Tipo de corrosión
2205	30	0,3022	Corrosión localizada	2205	40	0,7197	Corrosión localizada
	60	0,4758	Corrosión localizada		60	0,7507	Corrosión localizada

Tabla 211. Valor de los Índices de Localización para el acero 2205 según el medio de ensayo.

Viendo los datos de la Tabla 22 correspondientes a las Velocidades de Corrosión (CR), se deduce que el medio ácido ataca con mayor agresividad, con diferencia de un orden de magnitud para tiempos similares. No obstante, este acero es el que menor CR presenta en ambos medios.

Medio Biológico			Medio Ácido		
Acero	Tiempo (min)	Velocidad de Corrosión (CR) ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Acero	Tiempo (min)	Velocidad de Corrosión (CR) ($\mu\text{m}/\text{año}$)
2205	30	0,248	2205	40	5,84
	60	0,619		60	2,39

Tabla 222. Valor de la Velocidad de Corrosión (CR) para el acero 2205 para medio biológico y ácido.

En este caso los valores de la pendiente de la PSD (Tabla 23) en medio biológico son elevados, aunque como se ha descrito en el apartado 5.1.3, el ataque que presenta es el de corrosión por picaduras. De la misma forma se llegó a similar conclusión para los ensayos en medio ácido.

Medio Biológico			Medio Ácido		
Acero	Tiempo (min)	Pendiente del PSD	Acero	Tiempo (min)	Pendiente del PSD
2205	30	-3,166	2205	20	-2,733
	60	-3,378		40	-1,748

Tabla 233. Valor de las pendientes del PSD para el acero 2205 según el medio.

5.2.6.4. Acero 2304

En este caso tenemos que el mecanismo de deterioro que afecta al acero en ambos ambientes difiere. En el medio biológico la corrosión que aparece principalmente es por picaduras mientras que en el medio ácido la probeta presentaba un fuerte daño por corrosión intergranular y aunque sí que se nota algún pico transitorio que indique la formación de picaduras no se pudieron apreciar correctamente.

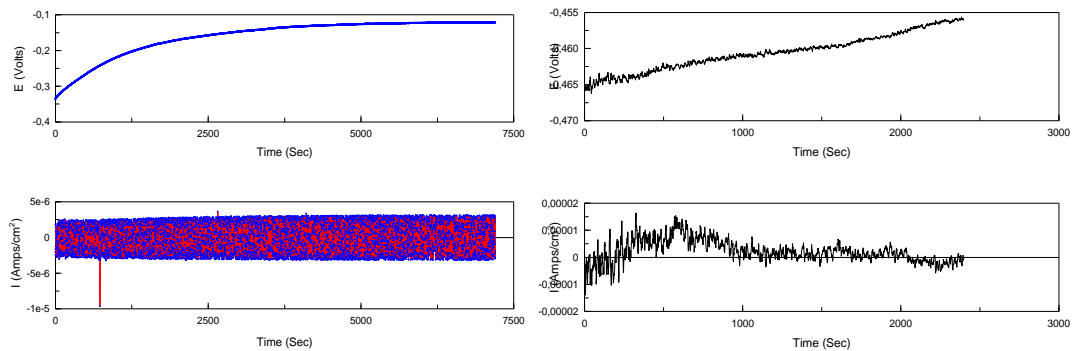


Figura 51. Gráficas E-t e I-t para el acero 2304 a tiempos de 120 min en medio biológico (izda.) y 40 min en medio ácido (dcha.).

De acuerdo a lo indicado antes se puede visualizar en la Figura 52 como la probeta sumergida en medio biológico presenta varias picaduras dispersas a lo largo de la superficie mientras que la ensayada en medio ácido tiene los bordes de grano muy atacados, imposibilitando así la visualización de posibles picaduras que se pudieran haber formado.

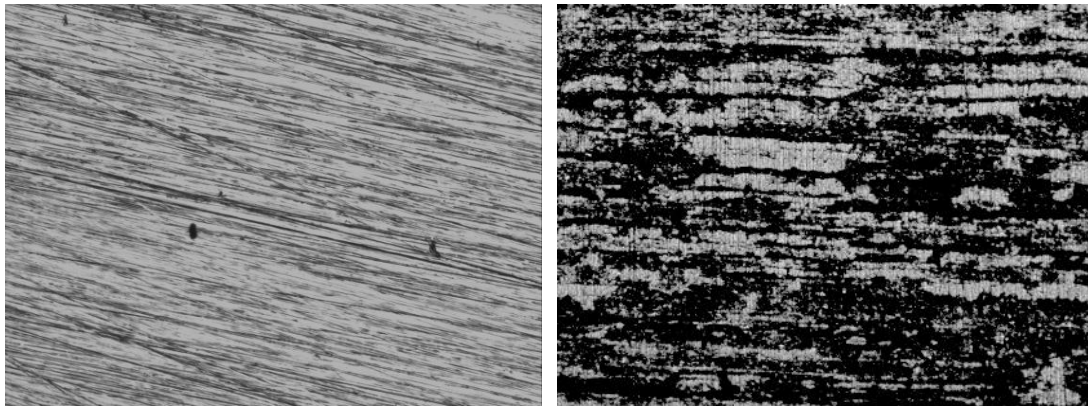


Figura 52. Micrografías para el acero 2304 a 100X a tiempo de 120 min en medio biológico (izda.) y 40 min en medio ácido (dcha.).

Los valores obtenidos en el IL (Tabla 24) para todos los ensayos nos muestran que el tipo de corrosión que afecta al material en ambos medios es de tipo localizada, aunque como hemos visto en las micrografías para el medio ácido sería más acertado decir que sufre un tipo de corrosión mixta.

Medio Biológico				Medio Ácido			
Acero	Tiempo (min)	IL	Tipo de corrosión	Acero	Tiempo (min)	IL	Tipo de corrosión
2304	30	0,9994	Corrosión localizada	2304	20	0,9596	Corrosión localizada
	60	0,9886	Corrosión localizada		40	0,9555	Corrosión localizada

Tabla 24. Valor de los Índices de Localización para el acero 2304 según el medio de ensayo.

A la hora de analizar las Velocidades de Corrosión recogidos en la Tabla 25, vemos como para tiempos de ensayo similares las velocidades de disolución del material son mucho más elevadas en medio ácido para tiempos de ensayo similares. Dichos valores coinciden nuevamente con el tipo de corrosión observado en las micrografías.

Medio Biológico			Medio Ácido		
Acero	Tiempo (min)	Velocidad de Corrosión (CR) ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Acero	Tiempo (min)	Velocidad de Corrosión (CR) ($\mu\text{m}/\text{año}$)
2304	60	8,868	2304	60	21973

Tabla 245. Valor de la Velocidad de Corrosión (CR) para el acero 2304 para medio biológico y ácido





6. CONCLUSIONES



Conclusiones

- Al realizar los estudios visuales, estadísticos y FFT a partir de los datos que nos proporcionan la técnica del Ruido Electroquímico (RE) podemos concluir que los aceros inoxidables Wrought sufren corrosión localizada por picadura en todos casos.
- Mediante el cálculo de las Velocidades de Corrosión (CR) se ha podido obtener la tasa de disolución de cada material. Las menores Velocidades de Corrosión se han obtenido en los aceros dúplex 2205 y 2304. Mientras que el acero que presenta peor comportamiento es el acero ferrítico 430W.
- Analizando los datos en el dominio de la frecuencia, utilizando el método de las Transformadas Rápidas de Fourier (FFT), se ha podido concluir el mecanismo de corrosión que afecta a los aceros, siendo en todos ellos corrosión por picaduras y además en estado de generación de picadura metaestable, la cual es capaz de redisolverse para formar de nuevo la capa pasiva.
- Comparando estos estudios con los ya obtenidos en trabajos previos en medio ácido, los aceros conformados por deformación plástica presentan tasas de disolución más bajas en medio biológico que en medio ácido, y un mismo mecanismo de corrosión en todos los casos en medio biológico, ya que en medio ácido aparecen diferentes mecanismos de corrosión.





7. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS





Recomendaciones para trabajos futuros

Como recomendaciones para trabajos futuros se propone:

- Estudio de la Tribocorrosión en medio biológico para los materiales utilizados en este trabajo.
- Ensayos a tiempos de mayor duración (días).
- Estudio biocompatibilidad para ser utilizados como materiales biológicos.





8. BIBLIOGRAFÍA



Bibliografía

- [1] J.M. Sánchez-Amaya, M. Bethencourt, L. Gonzalez-Rovira y F.J. Botana. *Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas*. Revista de Metalurgia 45 (2). CSIC (2009).
- [2] A. Macías Ramos. *Diseño, Fabricación y Caracterización de cilindros de Ti c.p. con porosidad alargada fabricados por Freeze Cast, para aplicaciones biomédicas*. Sevilla: Escuela Técnica Superior de Ingeniería (2015).
- [3] O. García Bodelón. *Biomateriales metálicos endoprotésico: biocompatibilidad y biodegradación*. Madrid: Facultad de Ciencias Biológicas, Departamento de Bioquímica y Biología Molecular I de la UCM. (2015).
- [4] F.J. Gil Y J.A. Planell. *Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones*. Barcelona: Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la E.T.S. Ingenieros Industriales de la UPC.
- [5] G. Duffo. *Guía didáctica "Colección Materiales y materias primas", Capítulo 8 Biomateriales*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Instituto Nacional de Educación Tecnológica, Ministerio de Educación. Saavedra 789, C1229ACE (2011).
- [6] F.J. Gil, M.P. Ginebra, J.A. Planell. *Metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros*. Barcelona: E.T.S. de Ingenieros Industriales de la UPC. Biomecánica, VII, 13 (73-78), (1999).
- [7] D. Nieto Herreras. *Análisis de los Tránsitos de Ruido Electroquímico para Aceros Inoxidables en Medios con Cloruros*. Valladolid: Escuela de Ingenierías Industriales (2018).
- [8] A. Casquete García. *Técnica del Ruido Electroquímico para el estudio del comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidable (Wrought y pulvimetalúrgicos)*. Valladolid: Escuela de Ingenierías Industriales. (2016).
- [9] C. Cruz González. *Fabricación y caracterización de un Acero Inoxidable Austenítico aleado con Nb*. México D.F.: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. (2013).
- [10] Mikell P. Groover. *Fundamentos de Manufactura moderna*. McGraw-Hill Interamericana de España S.L. Edición: 3ª (2007).
- [11] Ing. Horst Apholt. *Basic Knowledge. Forgings – Significance, Design, Production, Application*. Alemania: Infostelle Industrieverband Massivumformung e. V.
- [12] S. Kalpakjian & S. R. Schmid. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Pearson Prentice Hall. Edición 5ª (2008).
- [13] W.P Iverson. *Transient voltaje change produced in corroding metal and alloy*. Journal of the Electrochemical Society 6 (1968) 617-618.

- [14] M. Pujar, T. Anita, H. Shaikh, R. Daval & H. Khatak. *Analysis of Electrochemical Noise (EN) Data Using MEM for Pitting Corrosion of 316 SS in Chloride Solution*. International Journal of Electrochemical Science. (2007). 301-310.
- [15] S. Girija, U. Kamachi Mudali, V. Raju, R. Dayal, H. Hatak & R. Baldeb. *Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method*. Materials science and engineering, (2005). 188.
- [16] J. Botana, A. Aballe, & M. M. Bárcena. *Ruido Electroquímico: Métodos de Análisis*. Cádiz: Septem Ediciones. (2002).
- [17] J. Kearns, J. Scully, P. Roberge, D. Reichert & J. Dawson. *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. Materials and Corrosion, 327-404. (2007).
- [18] J. Malo-Tamayo & J. Uruchurtu Chavarín. *Técnica del Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión*. Queretaro: Juan Genesca LLongueras. (2001).
- [19] D.A Eden. *Electrochemical Noise - The First Two Octaves*. NACE Corrosion 98, Houston, USA, 1998, paper 386.
- [20] T. Zhang, Y. Shao, G. Meng & F. Wang. *Electrochemical noise analysis of corrosion of AZ91D magnesium alloy in alkaline chloride solution*. Electrochimica Acta 53. (2007). 561-568.
- [21] Y. Shi, Z. Zhang, F. Cao & J. Zhang. *Dimensional analysis applied to pitting corrosion measurements*. Electrochimica Acta 53. (2008). 2688-2698.
- [22] Yong-Jun Tan. *Interpreting Electrochemical Noise Resistance as a Statistical Linear Polarization Resistance*. Journal of Corrosion Science and Engineering, Volume 1 Paper 11, 1999.
- [23] F. Mansfeld & C.C Lee. *J. Electrochem. Soc.*144 (1997) 2068.
- [24] ASTM. G199-09. *Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement*. ASTM STANDARD (2014).
- [25] ASTM G5-94. *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*. ATSM STANDARD (Reapproved 2004)
- [26] S. Girija, U. Kamachi, V.R. Raju, R.K. Dayal, H.S. Khatak, Baldev Raj. *Materials Science and Engineering*. A 407 (2005) 188-195
- [27] X. F. Liu, J. Zhan, Q. J. Liu. *The influence of tensile stress on electrochemical noise from aluminum alloy in chloride media*. 51 (2009) 1460-1466.
- [28] J. M. Pintado Fe. *Fallos en servicio de los materiales metálicos*. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (1992).
- [29] R.A. Cottis. *Russian Journal of Electrochemistry*. Vol. 42 No. 5 2006.



9. ANEXOS



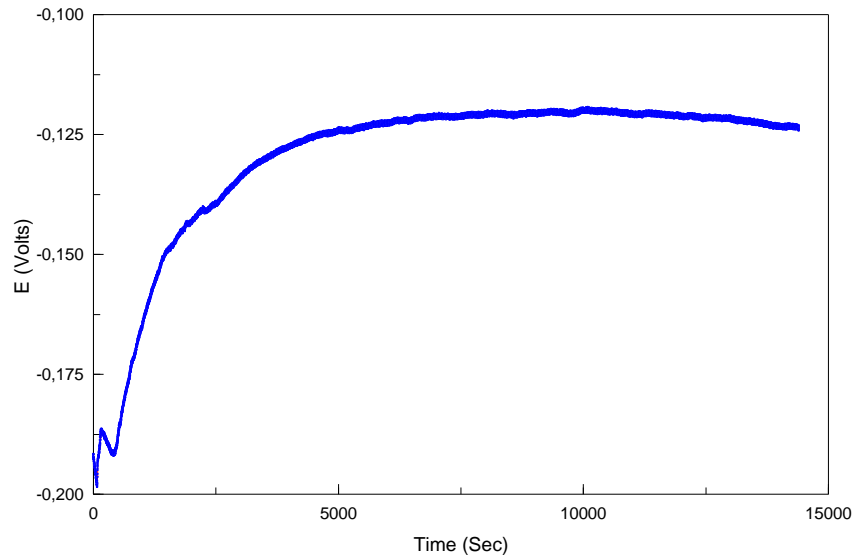


ANEXO I. GRÁFICAS E-t E I-t



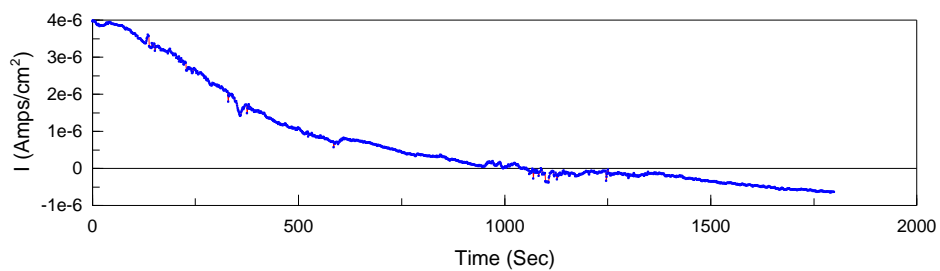
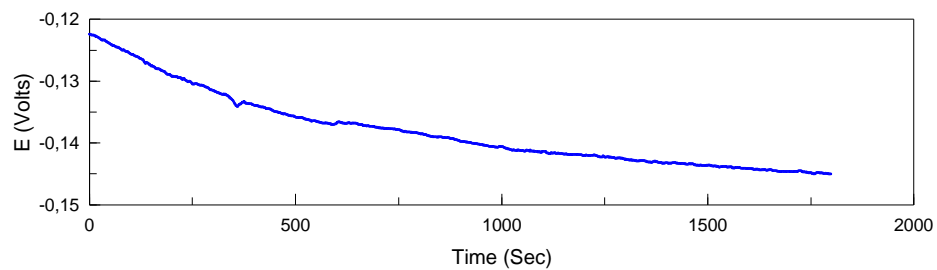
A) Acero 316W

- Acero 316W Gráfica E- t a 240 minutos.

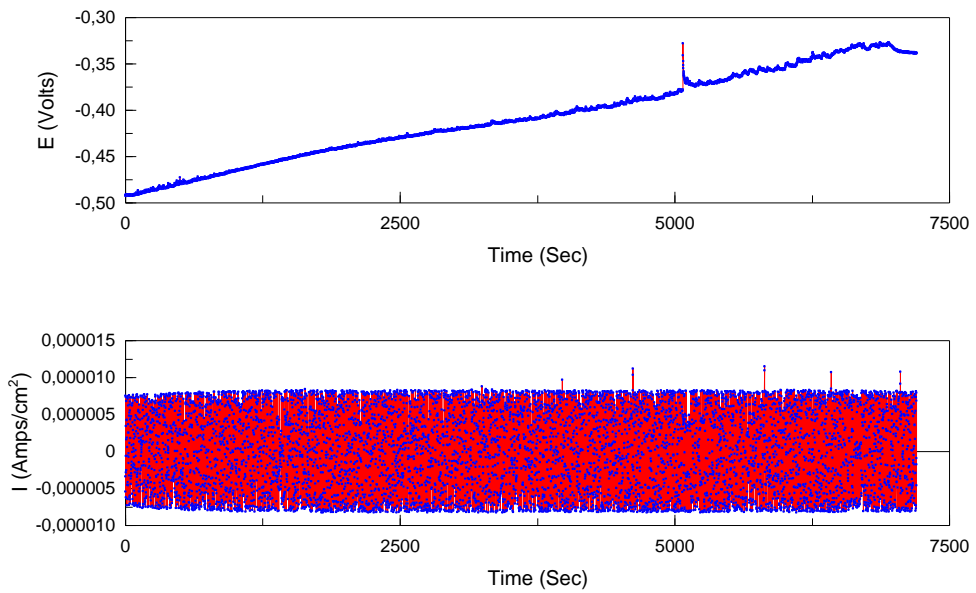


B) Acero 430W.

- Acero 430W Gráficas E-t e I-t 30 minutos

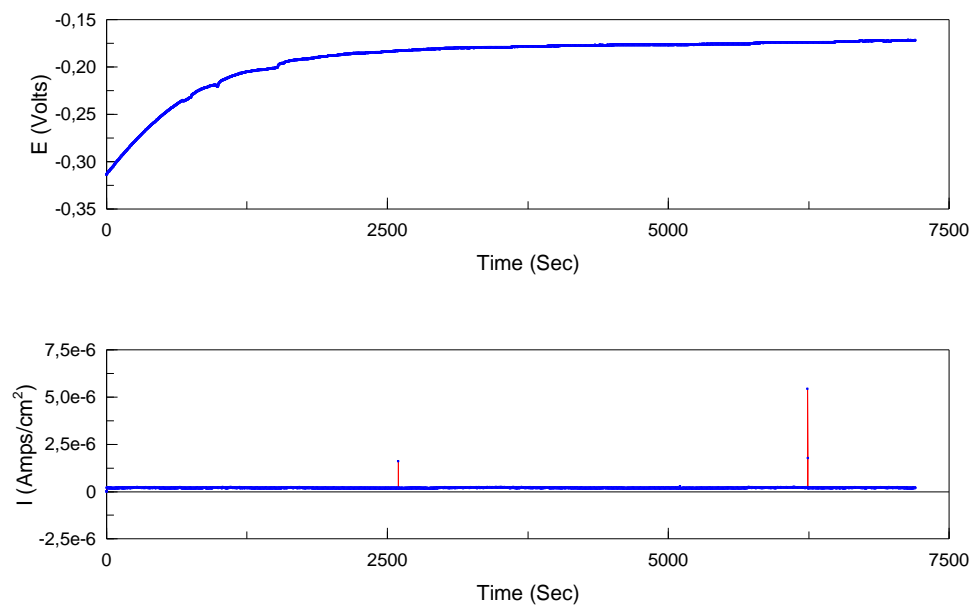


- Acero 430W Gráficas E-t e I-t 120 minutos



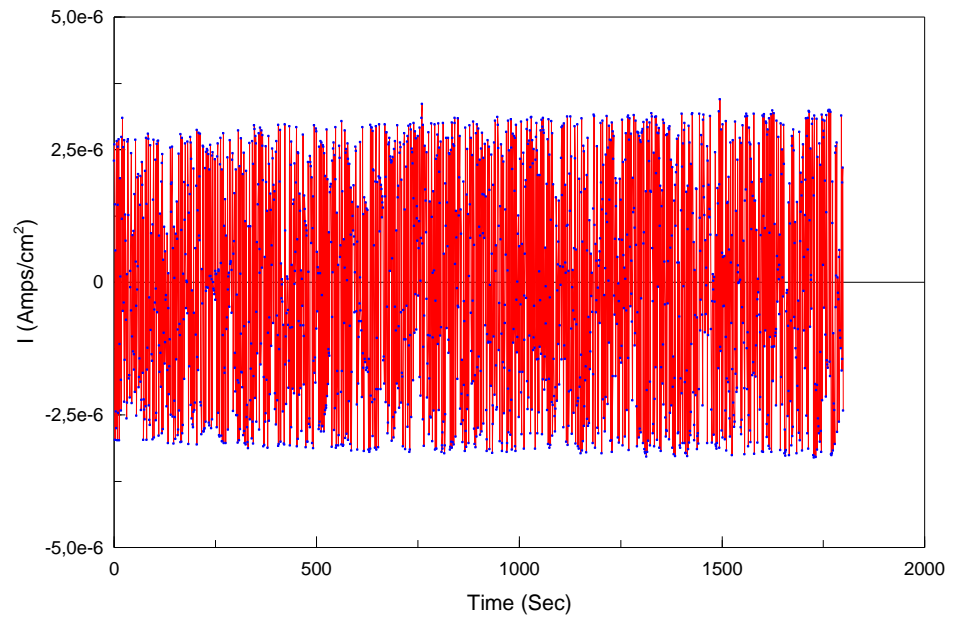
C) Acero 2205

- Acero 2205 Gráficas E-t e I-t 120 minutos.

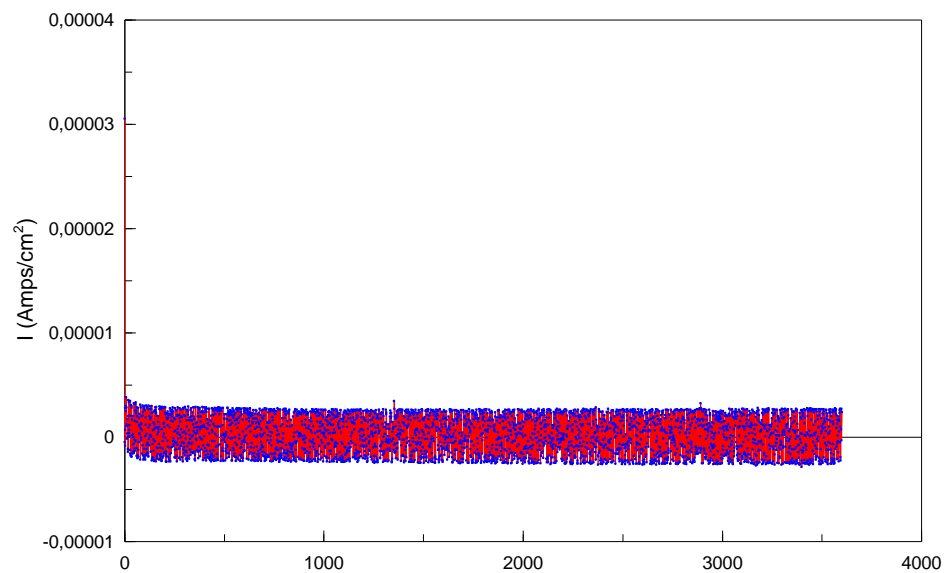


D) Acero 2304

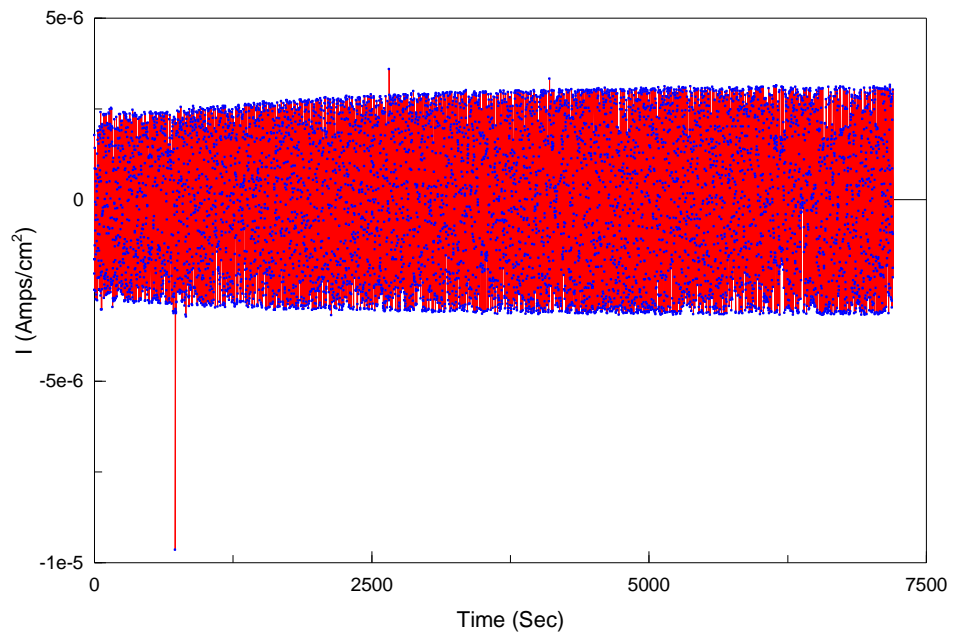
- Acero 2304 Gráfica I-t 30 minutos.



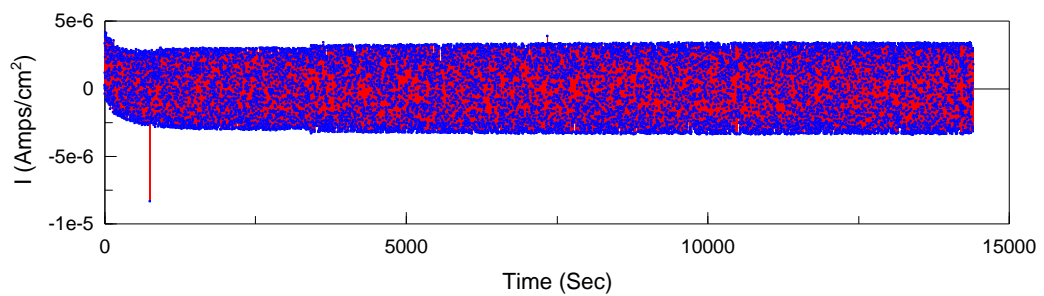
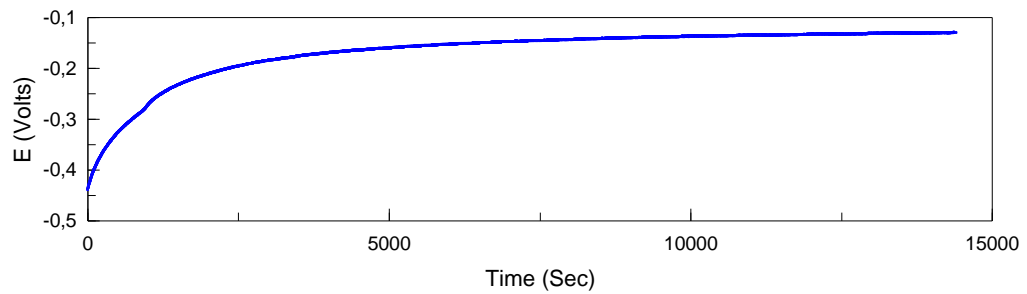
- Acero 2304 Gráfica I-t 60 minutos.



- Acero 2304 Gráfica I-t 120 minutos.

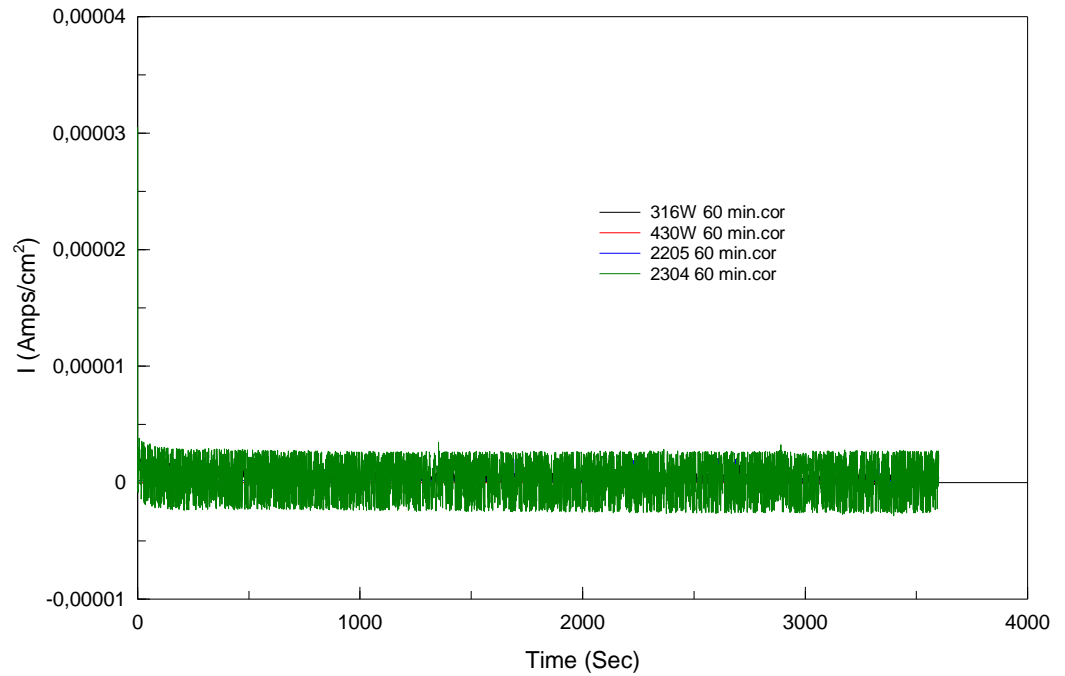


- Acero 2304 Gráficas E-t e I-t 240 minutos.



E) Comparativa ensayos para un mismo tiempo

- Gráfica I-t para los diferentes aceros a 60 minutos





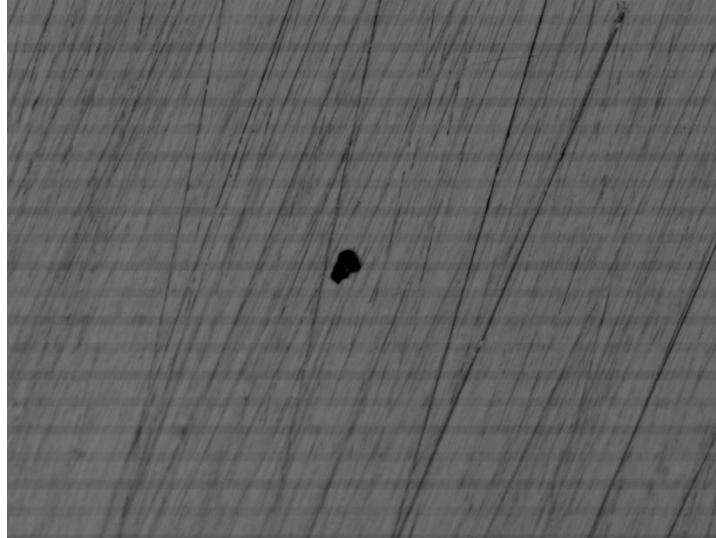


ANEXO II. MICROGRAFÍAS



A) Acero 316W

- Acero 316W Micrografía ensayo 240 minutos a 100x.



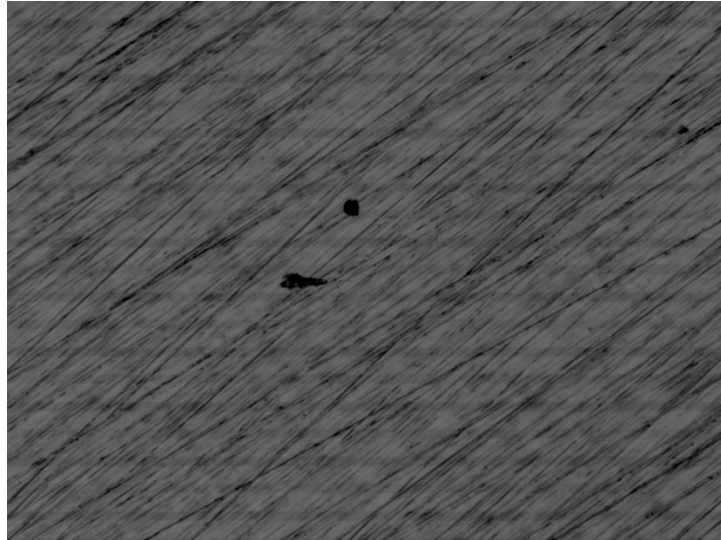
B) Acero 2205

- Acero 2205 Micrografía ensayo 240 minutos a 100x.



C) Acero 2304

Acero 2304 Micrografía ensayo 240 minutos a 100x.



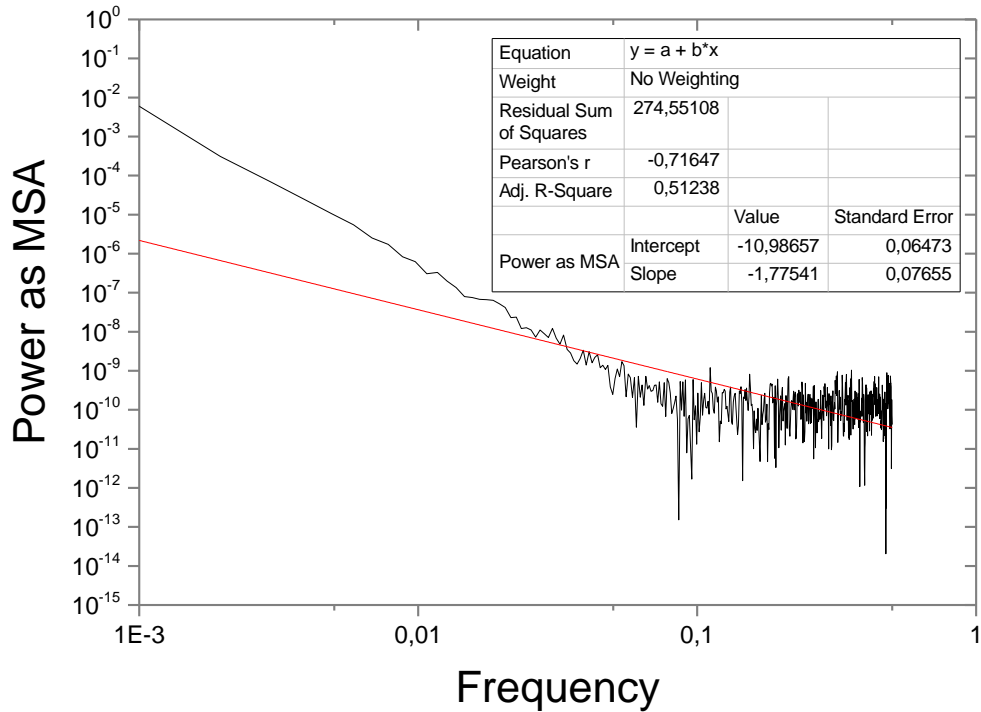


ANEXO III. GRÁFICAS PSD



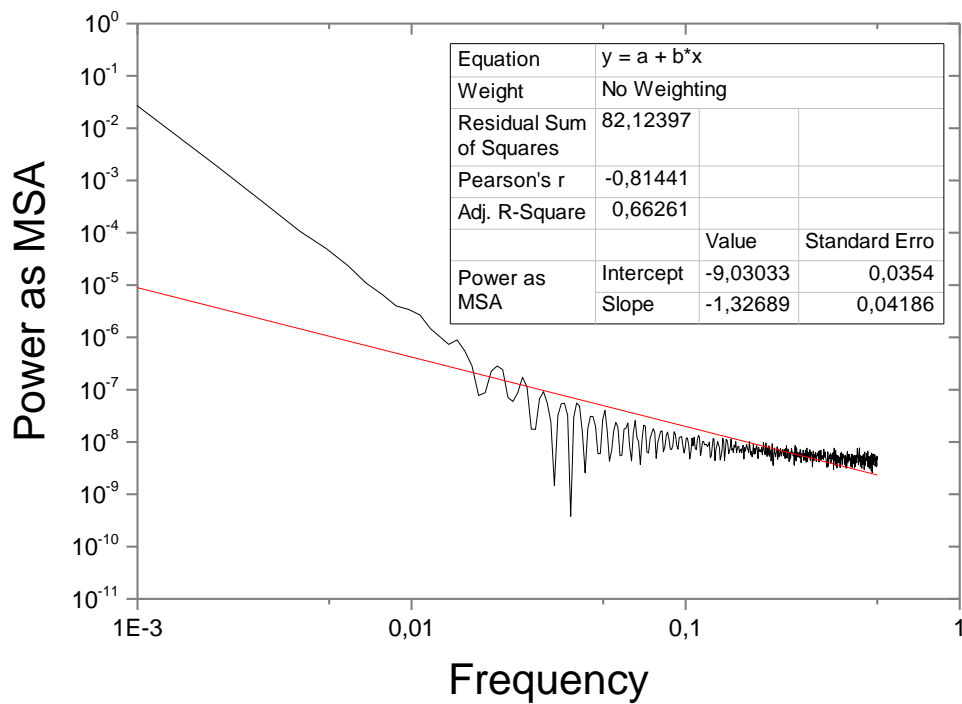
A) Acero 316W

- Acero 316W Gráfica pendiente de la PSD 240 minutos.



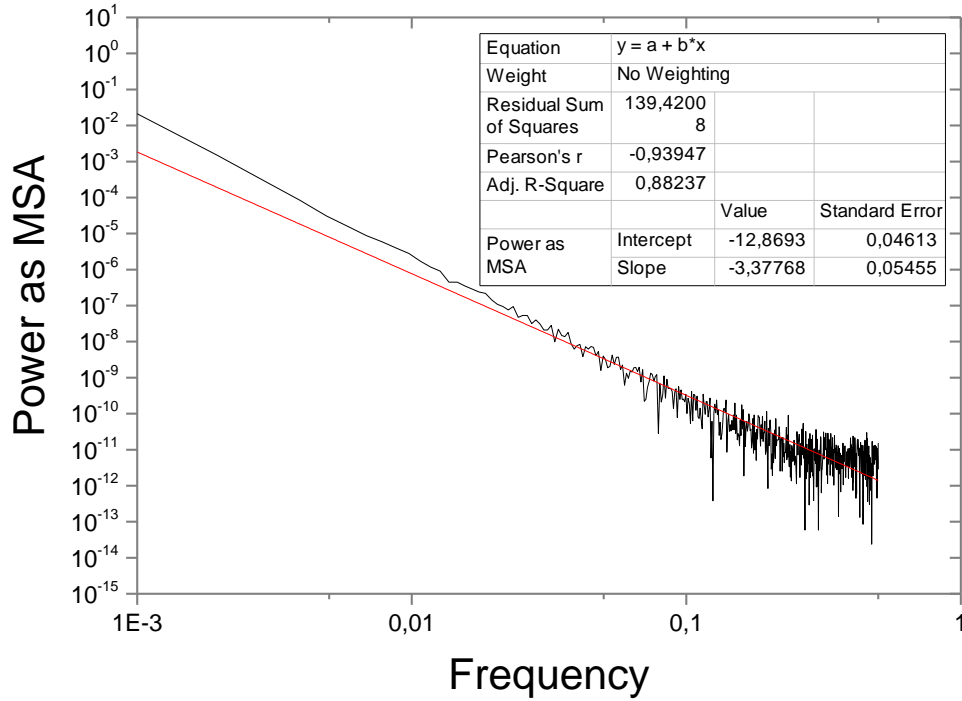
B) Acero 430W

- Acero 430W Gráfica pendiente de la PSD a 60 minutos.



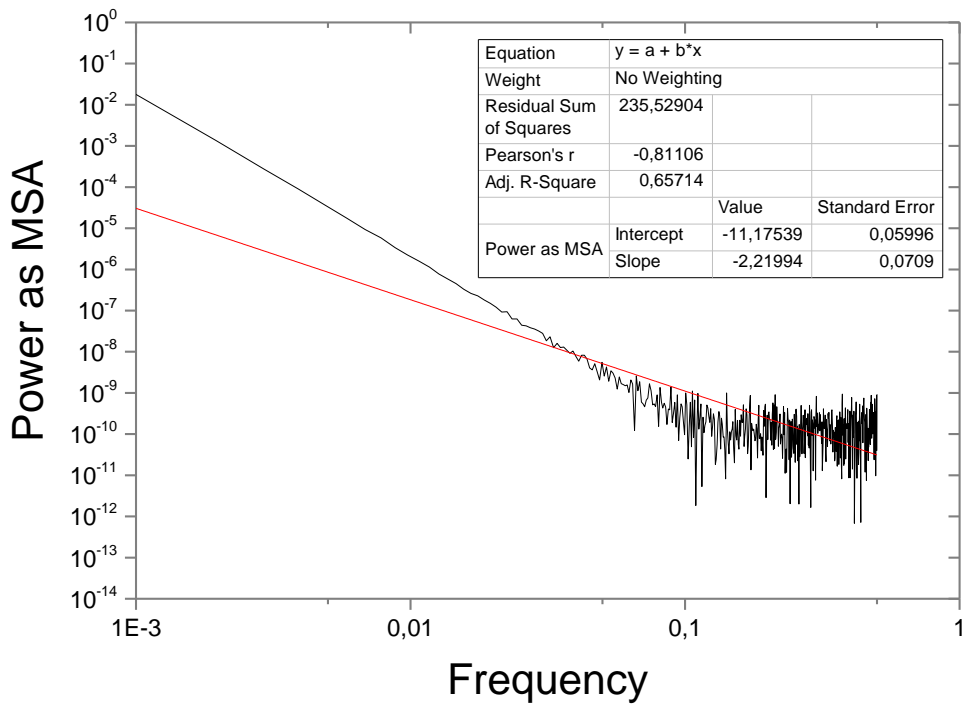
C) Acero 2205

- Acero 2205 Gráfica pendiente de la PSD a 60 minutos.



D) Acero 2304

- Acero 2304 Gráfica pendiente de la PSD





ANEXO IV. EQUIPOS UTILIZADOS



A) Tronzadora de precisión con refrigeración.



B) Prensa metalográfica.



C) Lijadora de cinta.



D) Taladro de columna.



E) Desbastadora de discos giratorios.



F) Pulidora con discos giratorios.



G) Microscopio



H) Solatron 1285

