



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

**TÉCNICA DEL RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA
EL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A
LA CORROSIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES
(WROUGHT Y PULVIMETALÚRGICOS).**

Autor:

Casquete García, Andrés

Tutor:

Blanco Val, Yolanda

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

Valladolid, Mayo 2016.



RESUMEN

Recientemente se está teniendo un gran interés en nuevas técnicas electroquímicas para estudiar el comportamiento frente a la corrosión. Entre ellas se encuentra la técnica de Ruido Electroquímico (RE), técnica capaz de ampliar la información obtenida por otros ensayos. La técnica de ruido electroquímico es una técnica no destructiva, a tiempo real, con extrema sensibilidad y no requiere una perturbación externa para analizar la señal de salida provocada por el proceso de corrosión como sucede en los estudios potencio-cinéticos y potencio-dinámicos. Por todo ello se ha utilizado esta técnica para estudiar los fenómenos de corrosión en aceros inoxidables conformados por deformación plástica y aceros inoxidables pulvimetalúrgicos por su gran interés en procesos industriales.

Palabras claves: Ruido electroquímico, corrosión, picadura, repasivación, acero inoxidable.

ABSTRACT

Recently, greater interest has been found in the use of electrochemical technology for the study of corrosion behaviour. Among the many techniques available is that of the electrochemical noise (EN), a technique allowing for expanding upon information obtained through other testing processes. Electrochemical noise 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, a requirement found in potentiokinetic or potentiodynamic studies. As such, this technique has been employed for studying corrosion phenomena in stainless steel shaped through plastic deformation and stainless steel powder metallurgy given its great interest in industrial processes.

Key words: electrochemical noise, corrosion, pitting, repassivation, stainless steel



INDICE

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Enunciado del proyecto.....	11
1.2 Justificación del proyecto.....	11
1.3 Objetivos	12
1.4 Plan para el desarrollo del proyecto	13
2. ACEROS INOXIDABLES	17
2.1 Introducción	17
2.2 Aceros inoxidables Wrought	20
2.2.1 Aceros inoxidables martensíticos	21
2.2.2 Aceros inoxidables ferríticos.....	23
2.2.3 Aceros inoxidables austeníticos	26
2.2.4 Aceros inoxidables dúplex	28
2.3 Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos	29
3. PROCESO DE PULVIMETALURGIA	33
3.1 Introducción	33
3.2 Etapas del proceso de pulvimetalurgia.....	33
3.2.1 Fase de obtención de los polvos.....	34
3.2.2 Dosificación y mezcla.....	35
3.2.3 Compactación.....	36
3.2.4 Sinterización	38
3.2.5 Operaciones de acabado y operaciones secundarias.....	39
3.3 Propiedades de los sinterizados	40
3.4 Ventajas e inconvenientes de los sinterizados	41
3.5 Pulvimetalurgia en los aceros inoxidables	41
3.5.1 Fabricación del polvo	42
3.5.2 Sinterización de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.....	43
3.5.3 Propiedades de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos	44
3.6 Aceros pulvimetalúrgicos dúplex.....	45
4. CORROSIÓN.....	49
4.1 Introducción	49
4.2 Clasificación de los procesos de corrosión	49



4.2.1 Clasificación de la corrosión según la morfología.....	49
4.2.2 Clasificación de la corrosión según el medio	51
4.3 Técnicas de estudio del comportamiento frente a la corrosión de los materiales	52
4.4 Protección contra la corrosión	55
4.4.1 Protección electroquímica	55
4.4.2 Protección por recubrimientos protectores	56
5. RUIDO ELECTROQUÍMICO	59
5.1 Introducción	59
5.2 Medición del ruido electroquímico	60
5.3 Análisis de los datos de ruido electroquímico	61
5.4 Métodos de análisis.....	62
5.4.1 Series de tiempo.....	62
5.4.2 Métodos estadísticos	64
5.4.3 Dominio de la frecuencia	66
5.4.4 Análisis discriminante	67
5.5 Resistencia de ruido	68
5.6 Medición de la velocidad de corrosión.....	69
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL	73
6.1 Materiales utilizados.....	73
6.1.1 Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos	73
6.1.2 Aceros inoxidables conformados plásticamente.....	73
6.2 Proceso de conformado por sinterización.....	74
6.3 Preparación de las probetas	75
6.4 Preparación del ensayo de RE	76
6.5 Prueba de ruido electroquímico.....	78
6.5.1 Determinación del índice de localización (IL).....	79
6.5.2 Determinación de la resistencia al ruido (Rn) y la velocidad de corrosión (CR)	79
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	83
7.1 Ensayo de polarización anódica	83
7.2 Ensayo de ruido electroquímico.....	86
7.2.1 Examen visual.....	86



7.2.2 Obtención del Índice de Localización (IL)	94
7.2.3 Cálculo de la resistencia al ruido (Rn) y de la velocidad de corrosión (CR).....	95
7.2.4 Estudio del RE a distintos tiempos de ensayo	98
7.2.5 Estudio comparativo frente a los procesos de corrosión mediante el comportamiento del ruido electroquímico en los materiales estudiados	104
8. CONCLUSIONES	109
8.1 Recomendaciones para trabajos futuros	110
ANEXO 1. MICROGRAFÍAS.....	113
ANEXO 2. GRÁFICAS	117
ANEXO 3. EQUIPOS UTILIZADOS.....	123
BIBLIOGRAFÍA	131



1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Enunciado del proyecto

Técnica del ruido electroquímico para el estudio del comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidables (Wrought y pulvimetalúrgicos).

1.2 Justificación del proyecto

Los aceros inoxidables tienen un gran interés a nivel industrial, debido a que presentan una excelente combinación de buenas características mecánicas y una elevada resistencia a la corrosión. Por ello se ha seleccionado este tipo de material para nuestro estudio, eligiendo dos procesos de conformado diferentes. Por un lado se han cogido aceros inoxidables conformados por deformación plástica, muy utilizados industrialmente y por otro lado, aceros inoxidables pulvimetalúrgicos, materiales que en los últimos años han experimentado un gran avance ya que presentan ciertas ventajas frente a los aceros tradicionales como es la fabricación de piezas con formas complejas y con buen acabado superficial, imposibles de obtener por otros procedimientos.

El comportamiento frente a la corrosión es una de las características más importantes a tener en cuenta cuando un material está trabajando en servicio, por ello este trabajo va a estudiar este comportamiento en los aceros inoxidables conformados por deformación plástica y pulvimetalúrgicos.

Tradicionalmente el estudio del comportamiento frente a la corrosión que tienen los distintos materiales se ha llevado a cabo mediante diferentes técnicas electroquímicas, como pueden ser las técnicas de polarización anódica y polarización cíclica. Pero en los últimos años se está teniendo un gran interés en nuevas técnicas electroquímicas para estudiar este comportamiento. Entre ellas se encuentra la técnica de Ruido Electroquímico (RE), técnica capaz de ampliar la información obtenida por otros ensayos. La técnica de ruido electroquímico es una técnica no destructiva y no requiere una perturbación externa para analizar la señal de salida provocada por el proceso de corrosión como sucede en los estudios potencio-cinéticos y potencio-dinámicos.



La técnica de ruido electroquímico refleja la suma individual de los eventos aleatorios de las fluctuaciones del potencial y corriente de un material sujeto a condiciones de corrosión. Dichas fluctuaciones se miden entre dos electrodos idénticos o utilizando un electrodo de referencia conectado al electrodo de trabajo. El RE es en particular muy útil ya que mediante un análisis estadístico es posible obtener información concerniente a la naturaleza del proceso de corrosión, si analizamos los registros obtenidos se puede conocer si el material estudiado presenta corrosión localizada o uniforme, o por el contrario se encuentra en estado pasivo. También podremos saber de forma más precisa la velocidad de corrosión a partir de la resistencia al ruido variable más precisa que la empleada en otras técnicas, ya que mediante este estudio no hay perturbaciones en el medio por que se trabaja a potencial a circuito abierto.

1.3 Objetivos

Por todo lo anteriormente expuesto, el objetivo principal de este trabajo será el de estudiar el comportamiento de los aceros inoxidable frente a los procesos de corrosión. Entre los métodos de estudio existentes se ha elegido la técnica de Ruido Electroquímico ya que ésta presenta una serie de ventajas respecto al resto. Mientras que técnicas como la polarización anódica necesitan de una perturbación externa para realizar las mediciones, la técnica de RE no precisa de esta perturbación, por lo que no alterará el estado del sistema en estudio.

Para la realización de este estudio se elegirán dos tipos de aceros inoxidable: los aceros inoxidable conformados por deformación plástica en frío (Wrought) y los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos. Estos últimos elegidos por sus ventajas frente al conformado tradicional como ya se ha comentado en el apartado anterior.

Finalmente de los datos extraídos de los ensayos realizados pretendemos obtener: el tipo de corrosión, la velocidad de corrosión y una comparación entre los distintos materiales ensayados.

1.4 Plan para el desarrollo del proyecto

Para la realización de este trabajo se llevan a cabo una serie de etapas claramente diferenciadas:

1º. Etapa: Definición del material de trabajo

En primer lugar será necesario definir los materiales con los que se va a trabajar así como su composición química, y para el caso de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos sus condiciones de sinterizado.

2º. Etapa: Preparación de las probetas

Una vez elegidos los aceros inoxidables, se procede a empastillarlos y tratar la superficie libre (desbaste, pulido y ultrasonidos). Además se realiza un taladro en el lateral de la muestra con la finalidad de introducir una varilla que nos permita generar una pila electroquímica.

3º. Etapa: Estudio del ruido electroquímico

Se llevarán a cabo ensayos de ruido electroquímico, para diferentes tiempos de estudio y para cada una de las probetas elegidas.

4º. Etapa: Análisis de los resultados

En esta etapa se realiza la recogida de datos y análisis de los mismos. La información de cómo se comportan los materiales estudiados frente a la corrosión se obtendrá mediante distintos procedimientos en los cuales se encuentra:

- 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 es la corrosión por picaduras. También se podrá saber si el material es muy resistente a la corrosión y se comporta como 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, datos más fiables que los obtenidos por otras técnicas electroquímicas.
- 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.

5°. Etapa: Conclusiones

A partir de la información obtenida en la etapa anterior se extraerán las oportunas conclusiones.



2. ACEROS INOXIDABLES

2. ACEROS INOXIDABLES ^[1]

2.1 Introducción

RESEÑA HISTÓRICA

Desde hace varios siglos, el ser humano ha intentado encontrar un metal inmune a la corrosión. En el año 400 d.C se construyó en la india el Pilar de hierro de Delhi, el cual ha pasado a la historia de la siderurgia por llevar más de 1600 años sin sufrir las consecuencias de la oxidación.

Pero hasta el siglo XIX, con la llegada de la revolución industrial, nunca se puso especial atención en este tema. Fue Pierre Berthier, quien en 1821, se percató de cómo las aleaciones de hierro y cromo eran especialmente resistentes a algunos ácidos, aunque la dificultad de conseguir dichas aleaciones, hizo que su investigación fuese impracticable. Es en 1782 cuando Woods y Clark empiezan a fabricar aceros con 5% en cromo, dichos aceros ofrecían una resistencia a la corrosión mayor que la de los aceros ordinarios.

Posteriormente en 1892, en Sheffield (Inglaterra), Hadfield estudió las propiedades de aceros aleados con cromo, lo que le llevó a concluir que el cromo mejoraba notablemente la resistencia a la corrosión. Entre 1904 y 1910, Léon Guillet y Albert M. Portevin realizaron en Francia numerosos estudios sobre aceros aleados con cromo y níquel, determinando tratamientos y microestructuras de alguno de ellos e incluso fabricando aceros muy similares a los inoxidables que hay en la actualidad.

Durante la Primera Guerra Mundial en Inglaterra y Alemania, de forma independiente y casi simultánea, se descubrieron los aceros inoxidables que hoy día conocemos. El metalúrgico inglés Harry Brearly en su afán por encontrar una aleación que protegiese los cañones, descubrió que al agregar cromo a los aceros de bajo carbono obtenía aceros resistentes a las manchas (stainless) o resistentes a la oxidación. Por otra parte, fueron los doctores Strauss y Maurer quienes patentaron en el año 1912 dos grupos de aceros inoxidables al cromo-níquel de bajo contenido en carbono. Las composiciones y propiedades se mantuvieron en secreto mientras duró la guerra.

Posteriormente, a partir de las pocas aleaciones experimentadas y de un limitado número de grados comercialmente disponibles en 1930, la familia de los aceros inoxidables ha crecido de forma impresionante. Como consecuencia, en la actualidad contamos con un gran número de tipos y grados

de aceros inoxidable, y con una gran variedad de acabados, dimensiones y tratamientos de estos.

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 inoxidables 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 inoxidables 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 inoxidables se clasifican según los elementos que lo forman y su composición. Aquellos que solamente contienen cromo se denominan aceros inoxidables ferríticos, ya que tienen una microestructura metalográfica formada básicamente por ferrita. Estos inoxidables 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 inoxidables 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 inoxidables 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 inoxidables 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

2.2 Aceros inoxidables Wrought

Los aceros inoxidables conformados plásticamente (Wrought) son aleaciones de gran importancia en ingeniería, utilizados en una amplia gama de aplicaciones como por ejemplo, en la industria química y en productos comerciales de uso doméstico.

Fundamentalmente, los aceros inoxidables 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 inoxidables se debe a la presencia de una cantidad de cromo superior al 11%.

Históricamente los aceros inoxidables 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 inoxidables, surgen el cromo equivalente y el níquel equivalente y con ello el diagrama de Schaeffer (Figura 1), el cual se conoce como la hoja de ruta de los aceros inoxidables. Dicho diagrama fue obtenido de manera empírica y permite determinar la estructura, conociendo su 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.

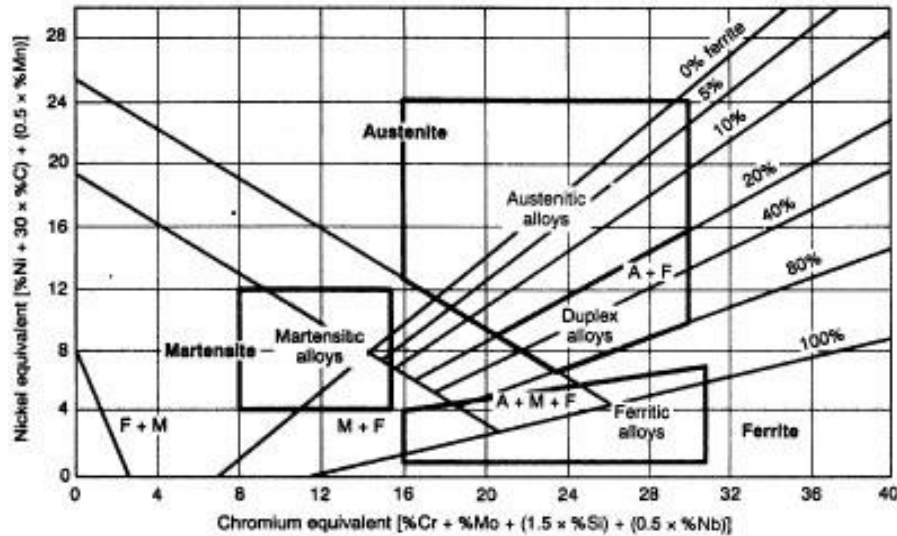


Figura 1. Diagrama de Schaeffer

2.2.1 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 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, mostrado en la Figura 2, 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.

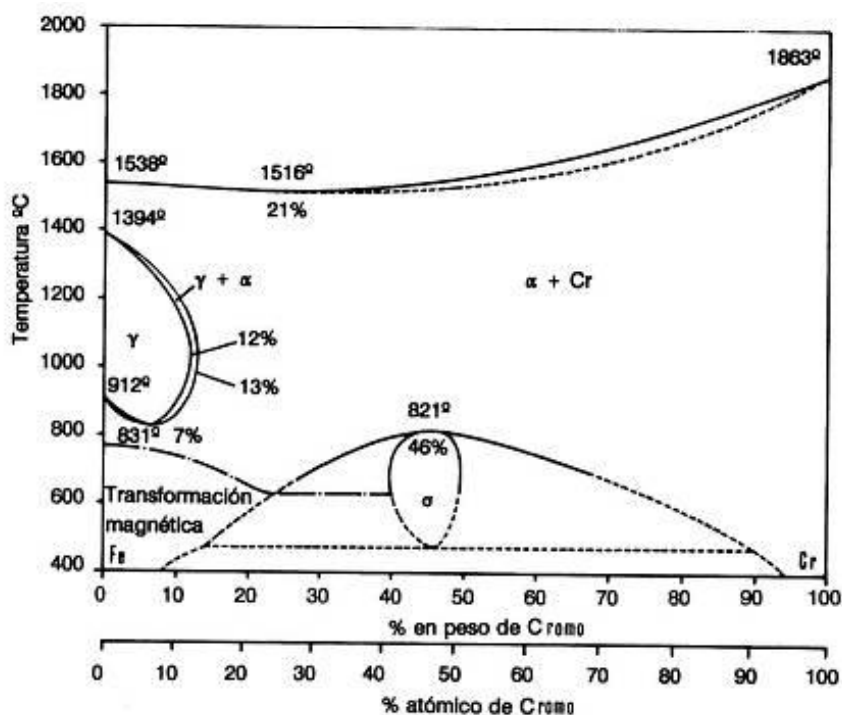


Figura 2. Diagrama Fe-Cr

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 inoxidable abarcan desde material quirúrgico, hasta muelles y válvulas.

2.2.2 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 3), 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.

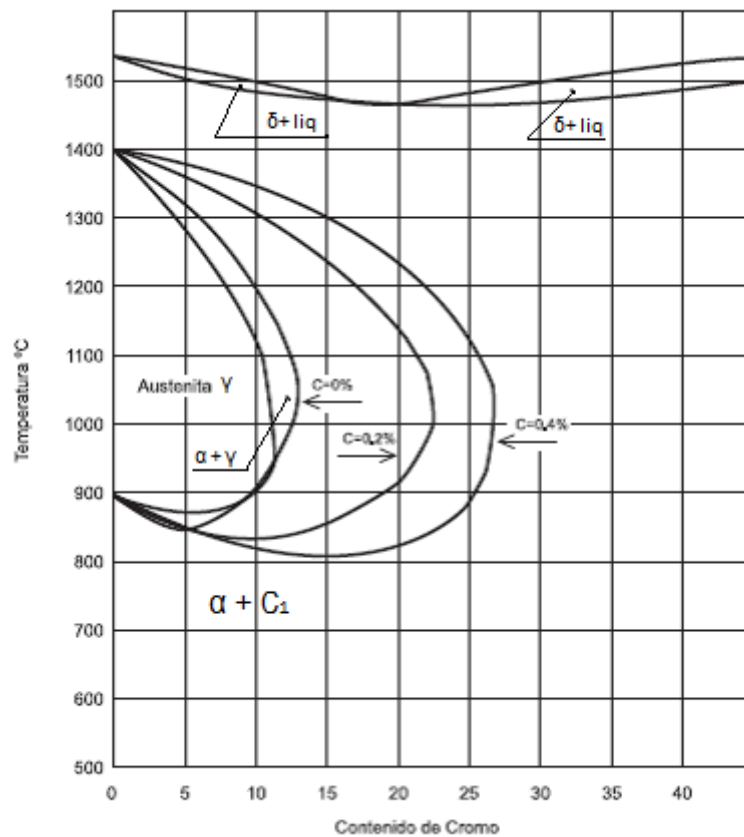


Figura 3. Influencia del carbono ampliando el bucle Gamma

2. 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.
3. 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.

2.2.3 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 adicción 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 cromo-manganeso-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 inoxidables 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 inoxidables 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 les 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.

2.2.4 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 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 adicción 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 inoxidables y lo convierte en el acero dúplex más utilizado.

2.3 Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos

Esta familia de aceros inoxidables pertenece al grupo de aceros elaborados mediante la compactación de polvos metálicos. En el apartado 3.5 se profundizará sobre este tipo de aceros inoxidables.



3. PROCESO DE PULVIMETALURGIA

3. PROCESO DE PULVIMETALURGIA [2]

3.1 Introducción

La pulvimetalurgia, también llamada metalurgia de polvos, se define como el conjunto de operaciones que nos permiten, partiendo de polvos metálicos, obtener piezas o elementos con formas y propiedades prefijadas. Para ello será necesario elegir dosis concretas de polvos metálicos finos, los cuáles posteriormente se comprimen para darles la forma deseada y finalmente se calientan en una atmósfera controlada durante el tiempo necesario para que se establezcan las propiedades requeridas.

Para la realización de estas operaciones y poder obtener un elemento por pulvimetalurgia se necesita tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- **Tamaño del producto final:** es muy importante cuando se realiza por inyección de metal.
- **Forma compleja:** una de las ventajas de este proceso de obtención de piezas es su capacidad para obtener formas complejas, aunque estas dependerán del método para conformar los polvos.
- **Tolerancias dimensionales:** característica que se ha de tener en cuenta en todos los procesos de producción de polvos. Las tolerancias están determinadas mediante varios parámetros como son las características del polvo, la compactación y el ciclo de sinterizado.
- **Propiedades físicas y mecánicas:** en pulvimetalurgia estas cualidades están directamente relacionadas con la densidad del producto y las condiciones del proceso.
- **Cantidad y coste:** la rentabilidad de esta forma de fabricación vendrá determinada por el número de piezas que sean producidas, siendo rentable a partir de un número determinado.

3.2 Etapas del proceso de pulvimetalurgia

La fabricación de una pieza por este método se lleva a cabo mediante una secuencia de etapas que van desde la manufactura de los polvos hasta un mecanizado final, en el caso de que este fuese necesario.

3.2.1 Fase de obtención de los polvos

A priori, conseguir polvo de un metal no es tarea fácil, debido a que los metales se presentan en la naturaleza como sólidos continuos. Por lo tanto será necesario realizar una serie de operaciones para obtener estos polvos. Existen diferentes métodos para obtener el polvo metálico, y la elección de uno u otro vendrá determinada por el coste y las características requeridas. A continuación se exponen los métodos más utilizados.

- **Métodos mecánicos.** Se trata de uno de los métodos más importantes para la obtención de polvo y consiste en la trituración y molienda de la materia prima. Para ello se utiliza un molino de bolas, que consta de un contenedor cilíndrico sobre un eje rotatorio en cuyo interior se encuentran las esferas que colisionan entre sí con el material.
- **Métodos físicos.** A este grupo pertenece el método conocido como atomización, que consiste en proyectar un chorro de metal fundido contra un fluido (aire o agua). Debido a la súbita solidificación que tiene lugar, el metal aparece en forma pulverulenta. A continuación se recuece la masa formada en una atmósfera reductora, a fin de eliminar el óxido superficial que se haya formado. Este método se aplica para obtener polvos de hierro y acero, puesto que estos suelen estar libres de inclusiones no metálicas. En la atomización cabe tener en cuenta, como variables importantes del proceso, la temperatura, la naturaleza y presión del fluido y otros factores procedentes del diseño, como lo son, las dimensiones de la tobera, la altura de la caída, etc.
La atomización también se realiza utilizando un disco giratorio y vertiendo en él, el metal líquido y el agua en la misma dirección. Recientemente ha adquirido gran importancia la técnica del electrodo giratorio, destinada a atomizar aleaciones. Dicha técnica consiste en conectar un borne de la corriente eléctrica a un extremo del lingote y al extremo opuesto un electrodo de wolframio, de forma que al aplicar un potencial eléctrico, provoque la fusión del lingote. Por otra parte, la fuerza centrífuga del electrodo giratorio será suficiente para expulsar las gotas del metal líquido que solidificarán después en forma de polvos esféricos.
- **Métodos químicos.** Estos métodos parten de diversos compuestos como por ejemplo: óxidos, sulfuros, sulfatos y agentes reductores. Existen varios métodos químicos, entre los que cabe citar la deposición electrolítica, la descomposición de carbonilos y la reducción directa de óxidos. Este último es el más utilizado en la producción de polvos de hierro y utiliza como agentes reductores hidrógeno y monóxido de carbono.



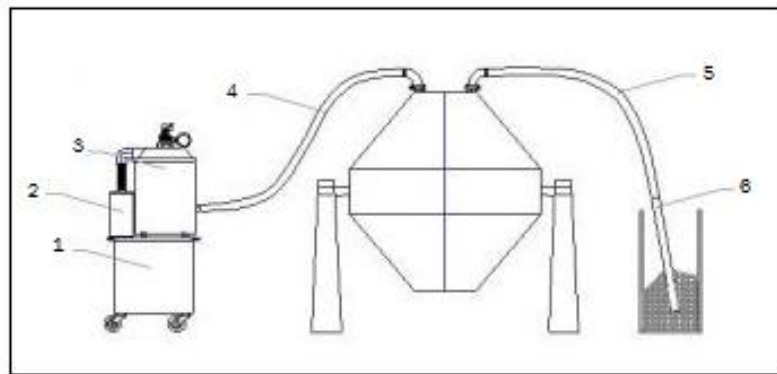
El comportamiento de los polvos metálicos durante las diversas operaciones de compactación y sinterización depende de una serie de características. Las propiedades fundamentales son las que definen básicamente el tipo de polvo, a este grupo pertenece la forma, tamaño, distribución y microestructura. Por otra parte, las propiedades secundarias derivan de las fundamentales y su determinación suele ser corriente en el control industrial. Entre ellas cabe citar la densidad, la velocidad de derrame, la superficie específica, la compactación, la plasticidad y la acritud.

3.2.2 Dosificación y mezcla

La manipulación de los polvos está encaminada a facilitar las etapas de compactación y de sinterización, además de mejorar las características del componente acabado. Como normalmente un solo tipo de polvo no posee todas las propiedades requeridas para la realización de un proceso o producto deseado, será necesario mezclar varios tipos de polvos con el fin de obtener dichas particularidades.

El principal elemento añadido en la mezcla de polvos es el lubricante, cuya finalidad es incrementar la fluidez del sistema para que la densidad del componente acabado sea elevada y homogénea. Típicos ejemplos de lubricantes son el ácido esteárico o el estearato de zinc, aunque también existen otros como el grafito que además de su función lubricante, puede alearse con el hierro durante el sinterizado.

La operación de mezcla se realiza, bajo condiciones controladas, en los mezcladores en forma de *doble cono* o *V* (Figura 4). Esta mezcla puede realizarse *al aire*, bajo una atmósfera inerte (sin oxidación) o en líquidos, estos últimos además actuarán como lubricantes consiguiendo una mezcla más uniforme.



- | | |
|-------------------------|--------------------------------|
| 1) Turbina Regenerativa | 4) Manguera de vacío |
| 2) Filtro secundario | 5) Manguera de aspiración |
| 3) Filtro primario | 6) Lanza captadora de producto |

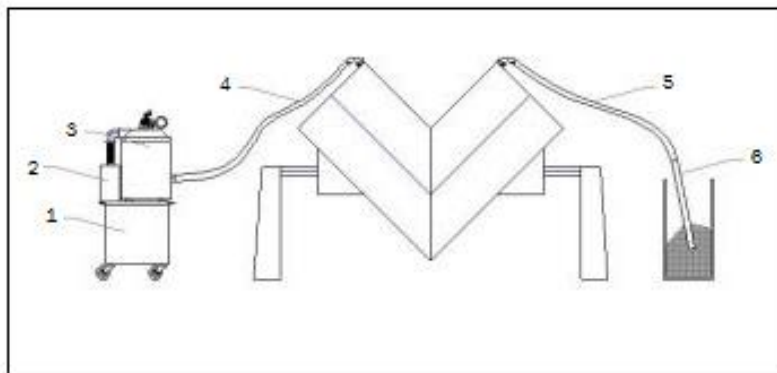


Figura 4. Mezclador Doble Cono (superior) y mezclador en "V" (inferior)

3.2.3 Compactación

La compactación es la etapa de la pulvimetalurgia que tiene por objeto dar la forma y consistencia a la masa de polvo para su manipulación, desde su expulsión de la matriz hasta el paso por el horno de sinterización. En esencia, consiste en aplicar una presión suficiente a la masa de polvo colocada en una matriz, que será el negativo de la forma terminada.

El prensado de los polvos (también conocido como compactación en verde) se lleva a cabo a temperatura ambiente, aunque en ocasiones pueda hacerse a elevadas temperaturas. Al aplicar esta presión, se disminuye la porosidad y, al mismo tiempo, se aumenta la cohesión entre las partículas y el número de puntos en contacto.

La máxima densidad del compactado verde dependerá de varios factores, como la intensidad de la presión aplicada, velocidad de aplicación,

susceptibilidad del material a la deformación plástica y propiedades inherentes de endurecimiento y características del polvo.

Por otra parte la densidad, la resistencia a la tracción y el alargamiento aumentan directamente con la temperatura y el tiempo de sinterizado, no obstante, si los compactos han sido obtenidos con grandes presiones, a medida que se aumente la temperatura de sinterizado, la densidad disminuirá.

Para realizar el proceso de compactado se pueden realizar diferentes técnicas. A continuación se muestran las más relevantes:

- **Compactación en frío:** consiste en la densificación de los polvos en prensas mecánicas, aunque también se pueden utilizar prensas hidráulicas o híbridas. Dicha compactación puede ser uniaxial, biaxial o isostática. Esta forma de compactación es apropiada para grandes series.
- **Compactación en caliente:** se utiliza cuando se quiere aumentar la resistencia en verde y la densidad. Este método ha sido empleado para compactar piezas de diamante y algunos carburos cementados.
- **Compactación por vibración:** la introducción de la vibración en la etapa de compactación reduce considerablemente la presión necesaria para obtener piezas de una determinada densidad. Otra ventaja de este método es el incremento de la vida útil de las matrices, ya que se eliminan las tensiones internas y se reduce el riesgo de rotura de piezas en el desmoldeo o durante la sinterización.
- **Moldeo por inyección de metal (MIM):** se basa en inyectar una mezcla homogénea de polvos y aglutinantes en un molde. Los aglutinantes son elegidos para proporcionar propiedades reológicas durante la inyección. Una de las ventajas más importantes de este proceso es la posibilidad de realizar piezas con formas complejas.
- **Presión isostática en caliente (HIP):** la presión isostática es la que permite compactar uniformemente y en todas las direcciones los materiales pulverulentos. De esta manera se puede obtener una pieza en verde de mayor densidad y homogeneidad que con otras técnicas. Debido a su bajo grado de producción y al alto coste del equipo, este proceso es utilizado para producir aceros para herramientas, superaleaciones, etc.

Una vez realizado el proceso de compactación, la pieza en verde muestra una serie de propiedades, las más importantes son:

- a) **Densidad en verde o porosidad.** Esta propiedad mide la efectividad de la compactación frente a la densificación y determina el comportamiento del material durante la sinterización. Normalmente la densidad en verde aumenta cuando incrementamos la presión de

- compactación y el tamaño de las partículas o al disminuir la dureza y resistencia de éstas.
- b) **Resistencia en verde.** La resistencia en verde de los compactados proviene de la unión mecánica de las irregularidades en las superficies de las partículas, la cual mejora con la deformación plástica. Esta resistencia crece con la superficie del polvo (lo que equivale a aumentar la irregularidad y disminuir el tamaño de las partículas), con el aumento de la rugosidad superficial y con la densidad en verde.
 - c) **Defectos de los compactados.** Estas deficiencias pueden disminuir la resistencia en verde, provocando rechazos en las piezas después de la sinterización. El principal problema es la aparición de grietas, producidas por exceso de lubricante, por una mala extracción o por un diseño inadecuado de la etapa.
 - d) **Diseño.** Para realizar un buen diseño hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones: que el compactado pueda salir con facilidad de la matriz y evitar secciones muy delgadas, ángulos completamente rectos o cambios bruscos de sección.
 - e) **Lubricación.** Su misión es reducir la fricción entre el polvo y la pared de la matriz y los punzones durante el compactado, y facilitar la salida del compacto durante la extracción del mismo.

3.2.4 Sinterización

La etapa de sinterizado consiste en un tratamiento térmico mediante el cual las piezas compactadas adquieren consistencia. Estas se calientan en una atmósfera controlada, a una temperatura inferior a su punto de fusión (temperatura de sinterizado, $T_s K = 2/3$ a $4/5$ de la temperatura de fusión) durante el tiempo suficiente para que las partículas se suelden, y el componente resultante adquiera resistencia mecánica.

De esta forma, el fin de la operación de sinterización es la transformación del comprimido en verde en una masa en la cual las partículas pierden su identidad y se puede realizar un crecimiento de los granos a través de los contornos de dichas partículas. Los factores que afectan al sinterizado se pueden dividir en tres grupos:

- **Características del material:** difusión superficial, difusión reticular, fluencia, nucleación, impurezas, etc.
- **Características de las partículas:** forma, tamaño, superficie y grado de trabajo en frío.
- **Características del procedimiento:** presión de compresión, temperatura de sinterizado, velocidad de calentamiento y enfriamiento, etc.

3.2.5 Operaciones de acabado y operaciones secundarias

Una vez que la pieza es sacada del horno se pueden realizar diversos tratamientos, similares a los que se realizan con los aceros convencionales. Las operaciones de acabado afectan a las dimensiones y tolerancias de las piezas y las operaciones secundarias afectan a la composición de la pieza, mejorando las propiedades. Cabe destacar las siguientes operaciones:

- **Endurecimiento superficial:** para controlar el abanico de operaciones de acabado, se ha de conocer bien la densidad del material sinterizado, sobre todo cuando se recubre la pieza con un fluido. A medida que la porosidad aumenta y la densidad disminuye, resulta más difícil controlar la dureza superficial. Además es importante evitar la porosidad interconectada. La adición de fósforo o azufre puede solucionar este problema.
- **Determinación de la profundidad del tratamiento superficial:** ha de ser una profundidad uniforme en la pieza. El espesor de la capa lo proporciona la capa de microdureza media.
- **Cementación:** no es típica de los aceros sinterizados. Aunque de aplicarse, será en componentes con alto contenido en níquel realizándose a temperaturas a las cuáles tenemos austenita, por ser una fase que introduce el carbono en la red.
- **Nitruración:** se realiza a temperaturas más bajas que la de austenización (500°C - 520°C), preferiblemente cuando se tiene fase ferrítica y utilizando una atmósfera de amoniaco disociado. Para un material sinterizado, la nitruración puede ser gaseosa o en plasma. Para realizar esta última, se aplica un potencial eléctrico en presencia de una atmósfera de N₂ a baja presión que se ioniza formando plasma. La nitruración aporta mayor dureza superficial que la cementación, además la formación de nitruros genera una red en la superficie que crea tensiones de compresión que son apropiadas para la fatiga, es decir, aporta un endurecimiento estructural.
- **Nitrocarburation:** es una variante en la que se realiza cementación y nitruración. Se realiza a temperaturas más altas que la nitruración, aunque sin llegar a las temperaturas de austenización.
- **Infiltración:** se realiza a temperaturas más altas que la temperatura de fusión del infiltrante, el cual se funde y penetra en la pieza. Presenta la ventaja de que aumenta la densidad y la resistencia, así como la impermeabilidad y presurización de las piezas. No obstante, el control dimensional disminuye y aumenta el coste de las materias primas y de producción.

- **Impregnación con polímeros o con aceite:** la pieza se sumerge en un polímero líquido o en aceite, mejorando la resistencia a la corrosión y preparando la pieza para otras operaciones de acabado superficial.
- **Calibrado:** consiste en aplicar una presión a la pieza sinterizada, mediante una matriz de forma idéntica a la empleada en la compactación, aunque de dimensiones más precisas. Esta operación normalmente se realiza a temperatura ambiente, lubricando las paredes de la matriz con aceite grafitizado o disulfuro de molibdeno.
- **Desbarbado y limpieza:** una vez que la pieza ya está sinterizada se procede a eliminar la grasa o suciedad y las rebabas. Existen varios métodos que persiguen esta finalidad, como pueden ser, el barrilado, el desbarbado vibratorio, la limpieza por ultrasonidos, etc.
- **Otras técnicas de acabado:** granallado, recubrimiento electrolítico, fosfatado, adición de azufre, tratamientos al vapor, densificación en caliente, etc.

3.3 Propiedades de los sinterizados

Dado que las propiedades de los productos sinterizados dependen de tantas variables (tipo y tamaño del polvo, cantidad y tipo de lubricante, presión de prensado, temperatura y tiempo de sinterización, tratamientos de acabado, etc.) es difícil exponer una información de validez general. Las propiedades abarcan todos los valores desde los correspondientes a las piezas porosas de baja densidad, con resistencias del orden de sólo 70 MPa, hasta los de las piezas de alta densidad y mínima porosidad, con resistencias de 275 a 350 MPa. En general, las propiedades mecánicas muestran una fuerte dependencia con la densidad, dependencia que las propiedades relacionadas con la fractura, tales como tenacidad, ductilidad y fatiga, exhiben más intensamente que la resistencia y la dureza.

Otro factor a tener en cuenta en las propiedades físicas será la porosidad. Dada la existencia de cavidades y fisuras de oclusión, la resistencia a la corrosión tiende a ser menor y la fragilidad mayor. Como aspecto positivo, la porosidad favorece mucho la amortiguación de sonido y vibraciones.

3.4 Ventajas e inconvenientes de los sinterizados

Al igual que otros procesos de fabricación, la pulvimetalurgia presenta una serie de ventajas e inconvenientes, los cuales han de tenerse en cuenta a la hora de elegir este proceso.

VENTAJAS

- En ciertos casos, la pulvimetalurgia es la única forma de producir determinadas piezas con determinados materiales. Por ejemplo, carburos cementados o materiales compuestos con matriz metálica.
- Ausencia de mecanizado, lo cual implica ahorro de material y energía. Esta ventaja hace que la industria pulvimetalúrgica en muchas ocasiones esté basada en las producciones de grandes series donde el coste del mecanizado influya decisivamente en el coste del producto sinterizado.
- Las formas obtenidas mediante pulvimetalurgia permiten ser complejas y fácilmente reproducibles.

INCONVENIENTES

- Características mecánicas inferiores frente a las piezas forjadas o fundidas debida a la existencia de porosidad. Por tanto su uso se limita cuando intervienen tensiones mecánicas elevadas.
- Se presentan limitaciones en el diseño, ya que las piezas deben presentar una sección uniforme a lo largo de la dirección de compresión.
- Menor resistencia a la corrosión, puesto que, al tratarse de un material poroso, la superficie expuesta será mayor.
- Debido a las elevadas presiones y la gran abrasión que se da en el proceso, las matrices deben ser robustas, lo que incrementará su precio.

3.5 Pulvimetalurgia en los aceros inoxidables

Aunque el proceso de metalurgia de polvos ya era utilizado por los egipcios en el año 3000 a.C, no fue hasta el año 1930 cuando se utilizó por primera vez para la elaboración de aceros inoxidables. Fue la Hardy Metallurgical Company, donde se mezclaron polvos de hierro, cromo y níquel en proporciones similares a las de los aceros *AISI 304*.

En 1942, J. Wulf preparó polvos de aceros inoxidables a partir de un acero *AISI 304* laminado. El material se colocó en una solución de $H_2SO_4-CuSO_4$



lo que provocó su desintegración, obteniéndose polvos de acero inoxidable. Las primeras piezas de acero inoxidable pulvimetalúrgico se hicieron a partir de este método. A finales de la década de los 40, Vanadium Alloys Steel Company (VASCO), producía aceros inoxidables prealeados mediante un proceso de desintegración rotatorio y posteriormente mediante la técnica de atomización en agua.

En los años posteriores se produce un fuerte crecimiento en la venta de polvos de aceros inoxidables, situando en 1990 la producción anual de polvos de acero inoxidable en torno al 1,2% del total de polvos producidos por procesos pulvimetalúrgicos en América del Norte.

El principal atractivo de la pulvimetalurgia es la habilidad para fabricar piezas de alta calidad. Dichas piezas poseen tolerancias dimensionales exactas y se pueden producir de manera económica. La sinterización de aceros inoxidables es más compleja debido a que existe una capa delgada de óxido de cromo en la superficie de las partículas, que evita un buen contacto entre las partículas y por tanto, la densificación de las piezas.

Los aceros inoxidables conformados por este tipo de vía, están adquiriendo una creciente importancia en distintos sectores industriales, donde generalmente se emplean para aplicaciones especiales, y sus mejores propiedades frente a otros aceros justifican el aumento del coste.

3.5.1 Fabricación del polvo

En los procesos de atomización actuales, el caldo de acero inoxidable se prepara habitualmente a base de chatarra, empleándose también hierro puro, níquel, cromo y molibdeno. Para obtener las propiedades deseadas y asegurar una atomización eficiente será necesario controlar la composición de este polvo.

La fusión de las materias primas se lleva a cabo en hornos de inducción (tanto en vacío, como en atmósfera controlada). Posteriormente este metal fundido pasa a una cámara de atomización, donde normalmente se utiliza agua como fluido. Las gotas fundidas caen libremente al fondo de la cámara, la cual está llena de agua. A continuación el agua es separada del polvo mediante centrifugación, filtración o evaporación. Finalmente el polvo es secado y cribado para eliminar las partículas más grandes, y de esta forma obtener el polvo comercial con una granulometría determinada. En el caso de los aceros inoxidables martensíticos, será necesario añadir una etapa adicional de recocido de los polvos.

3.5.2 Sinterización de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos

La etapa de sinterización es la más importante en el proceso de pulvimetalurgia, ya que tiene una fuerte influencia en la resistencia a la corrosión de la pieza. No obstante, esta resistencia será menor que en los aceros inoxidables convencionales, debido a la presencia de porosidad y a la posible existencia de restos de lubricante de la etapa de compactación.

Por otro lado, para un mismo acero inoxidable sinterizado, los parámetros más importantes, al margen de la geometría y la porosidad, son:

- **Impurezas.** La presencia de hierro libre disminuye la resistencia a la corrosión.
- **Residuos de lubricante.** El lubricante causará carburación de la aleación durante la sinterización, debido al elevado contenido en carbono. Por lo tanto disminuirá la resistencia a la corrosión.
- **Densidad de sinterización.** Cuanto mayor sea la densidad después de la etapa de sinterización, mejores serán las propiedades mecánicas y químicas.
- **Punto de rocío de la atmósfera de sinterización.** Debido al empobrecimiento en cromo de la matriz, a mayor punto de rocío, menor será la resistencia a la corrosión.
- **Temperatura de sinterizado.** Esta se encontrará comprendida entre los 1200°C y los 1250°C.
- **Velocidad de enfriamiento de sinterización.** Durante el enfriamiento, los carburos y los nitruros tienden a precipitar en forma de finas partículas. Con una velocidad de enfriamiento lenta (20°C/min), la precipitación de estos elementos se produce en los bordes de grano, con lo cual se origina un aumento de la resistencia mecánica y una mayor susceptibilidad a la corrosión intergranular. Por otro lado si se enfría en agua, velocidad de enfriamiento alta (250°C/min), se evita la aparición de carburos y nitruros. No obstante la velocidad de enfriamiento más utilizada será intermedia a ambas (75°C/min).
- **Tipo de atmósfera de sinterización.** Una de las principales características de los aceros inoxidables es que presentan mayor área superficial que los productos convencionales, por lo que estos son susceptibles de reaccionar con la atmósfera del horno de sinterización, dando compuestos que producen una disminución en las propiedades químicas del producto. En la Tabla 1 se muestran las principales atmósferas de sinterización.

Amoniaco disociado de bajo punto de rocío	Hidrógeno de bajo punto de rocío	Vacío	N ₂ /H ₂
Mejor grado de densificación y contracción	Alto grado de densificación y contracción	Empleando gas inerte como gas de fondo, se obtienen propiedades similares a la sinterización en hidrógeno	Rápida absorción de nitrógeno, lo que provoca la formación de nitruros de cromo
Mejores resistencias mecánicas y menor ductilidad	Menores resistencias mecánicas y mayor ductilidad		
Menor resistencia a la corrosión	Buena resistencia a la corrosión	Mejores resistencias a la corrosión	Menor resistencia a la corrosión intergranular

Tabla 1. Principales atmósferas de sinterización

3.5.3 Propiedades de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos

A la hora de elegir un acero inoxidable fabricado mediante pulvimetalurgia, se tendrán en cuenta las siguientes características:

- Buenas propiedades mecánicas, ductilidad y resistencia al impacto.
- Aceptable resistencia al desgaste.
- Propiedades amagnéticas (serie 300) o propiedades magnéticas (serie 400).
- Son tratables térmicamente.
- Buena apariencia superficial.
- La resistencia a la corrosión es la razón más importante para la selección de los aceros inoxidables frente a otro tipo de aleaciones. Sin embargo, un proceso de fabricación inadecuado puede reducirla significativamente.



3.6 Aceros pulvimetalúrgicos dúplex

Los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos dúplex se han convertido en aleaciones de uso creciente en las industrias químicas y petroquímicas, así como en aplicaciones específicas como pueden ser las industrias de la pulpa y el papel.

Sus principales ventajas, respecto a los austeníticos pulvimetalúrgicos, son: una mayor resistencia mecánica, mayor resistencia a la corrosión localizada, tanto picaduras como intergranular, y la más importante, una superior resistencia a la corrosión bajo tensiones en medios cloruros. Además de tener otras propiedades como son una gran resistencia a la corrosión por fatiga y abrasión, y una baja dilatación térmica.

En comparación con otros aceros inoxidable pulvimetalúrgicos, como pueden ser los ASTM 316L/316N, no sólo son superiores en su resistencia a la corrosión sino en las grandes posibilidades de disminuir drásticamente los espesores debido a sus altas propiedades mecánicas.



4. CORROSIÓN

4. CORROSIÓN [3]

4.1 Introducción

La corrosión se puede definir como la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente 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.

4.2 Clasificación de los procesos de corrosión

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

4.2.1 Clasificación de la corrosión según la morfología

Cuando se quiere 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 se presenta 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.

4.2.2 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.

- a) **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 5), 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.

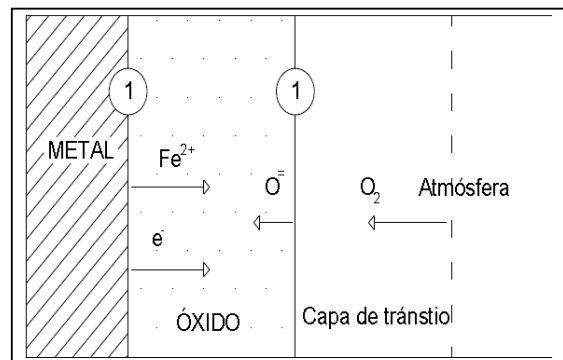


Figura 5. Corrosión química

- b) **Corrosión electroquímica:** (Figura 6) 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.

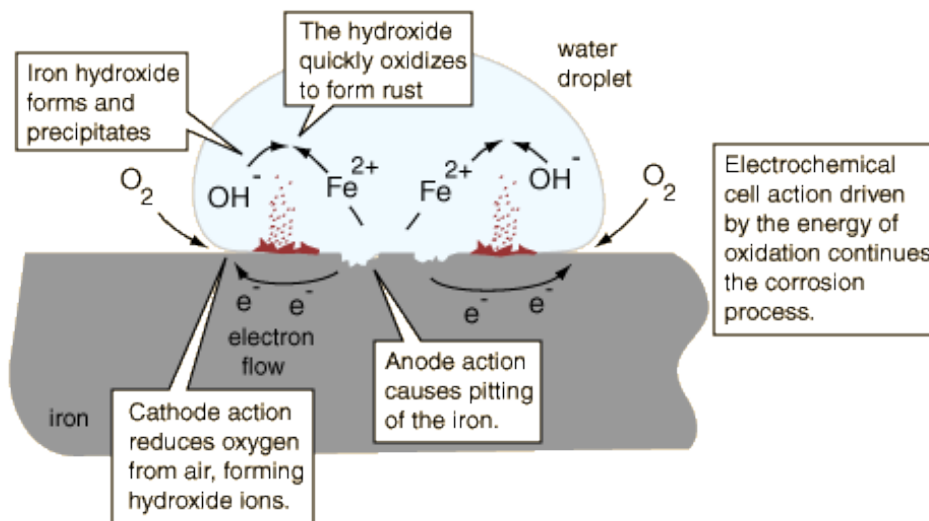


Figura 6. Corrosión electroquímica

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.

4.3 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 7) 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.

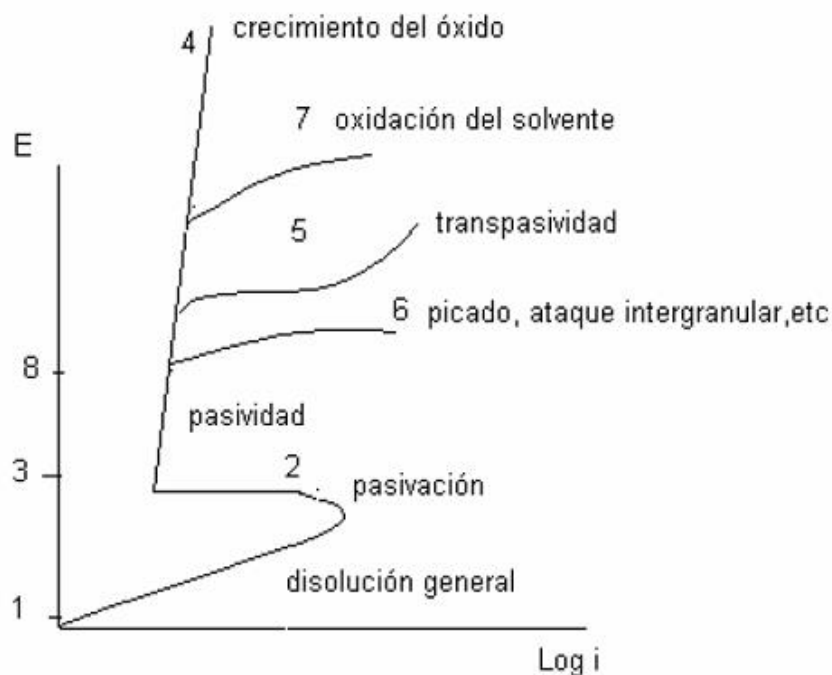


Figura 7. Curvas polarización anódica (E-log I)

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.

4.4 Protección contra la corrosión

La corrosión es uno de los principales factores responsables de la destrucción del acero, uno de los materiales más empleados en la industria. Este proceso origina pérdidas económicas muy importantes pudiéndose cifrar, según comenta Luis Bilurbina Alter ^[4], en el 3-4 % del PIB en países industrializados, unos 18 millones de euros anuales. Algunos de los ejemplos más comunes de estos procesos son la rotura de los tubos de escape y silenciadores de los automotores, el cambio continuo de los serpentines de las calefacciones, roturas de los tanques de almacenamiento y tuberías de conducción de agua, el derrumbe de puentes, rotura de oleoductos que transportan crudo, etc. Por todo ello es muy importante conocer cómo podemos evitar o reducir dicha corrosión. Se puede proteger la corrosión por dos tipos de métodos.

4.4.1 Protección electroquímica

Suelen ser económicos, de ahí su gran utilización. Las dos técnicas más importantes son:

- Protección catódica

La protección catódica (Figura 8) se basa en conectar un trozo de Fe (u otro metal) a un cuerpo de menor potencial de reducción, de esta forma el ánodo agregado se corroe y tiene capacidad de proteger al trozo de Fe que se transforma en un gran cátodo. El ánodo, llamado *ánodo de sacrificio*, debe ser renovado una vez que se haya consumido.

De esta forma se protegen tanques, calderas, cascos de buques, tuberías enterradas, etc. Otra forma de dar protección es conectar el metal a proteger a una fuente de corriente continua con un voltaje adecuado. En general esto se realiza estableciendo una diferencia de potencial constante de 1-2 V entre el cuerpo a proteger y un ánodo que se entierra (grafito, coque, etc.)

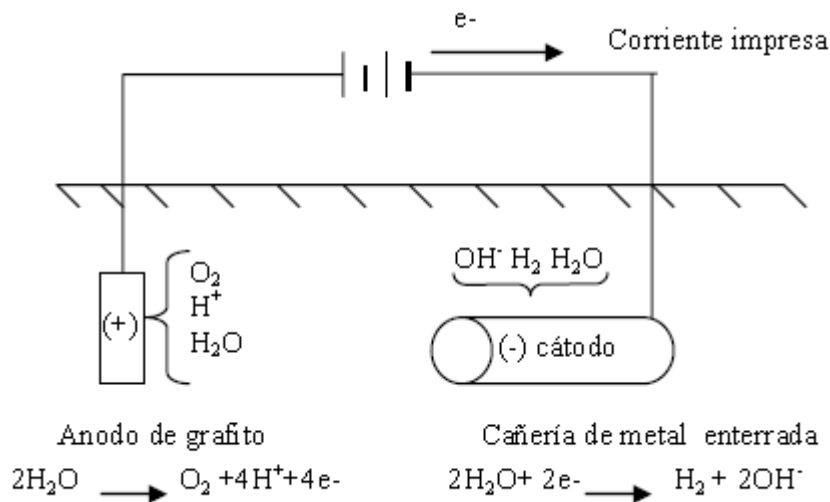


Figura 8. Protección catódica con fuente DC

- Protección anódica

La protección anódica se debe a la formación de capas de óxidos o bien de capas pasivas en la superficie del metal a proteger. Es muy utilizado en la protección en recipientes de acero inoxidable para ácido sulfúrico.

4.4.2 Protección por recubrimientos protectores

Otros recursos de protección consisten en la aplicación de capas adherentes, impermeables sobre el metal a proteger. Se pueden usar para obtener estas capas, diferentes técnicas:

- **Recubrimientos orgánicos:** a este grupo pertenecen las pinturas, lacas o resinas. Son capaces de ofrecer una buena resistencia a la intemperie, una buena adherencia a la superficie tratada y un terminado decorativo y duradero.
- **Recubrimientos inorgánicos:** son numerosos los recubrimientos de este tipo. Un ejemplo son los vitrificados o esmaltes vítreos, que son recubrimientos duros, compactos, adyacentes y con una alta resistencia química frente a un gran número de agentes corrosivos.
- **Recubrimientos metálicos:** este tipo de recubrimiento es muy importante, ya que permite la elección del metal que más adecuado sea a la superficie a proteger. Son muy frecuentes en el acero.



5. RUIDO ELECTROQUÍMICO

5. RUIDO ELECTROQUÍMICO [5]

5.1 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) surge a finales de los años setenta como método de ensayo no destructivo para el estudio in situ de corrosión de los metales [6]. Además es una técnica que se está empleando actualmente de manera prometedora para el análisis e identificación de los procesos de corrosión [7].

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 [8]. 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.

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:

1. **Deterministas.** En estos procesos puede establecerse una relación causa-efecto. Además son descritos en función del tiempo, pudiendo ser periódicos o no periódicos.
2. **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 [9].

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.

5.2 Medición del ruido electroquímico

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente pueden hacerse de manera simultánea, 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.

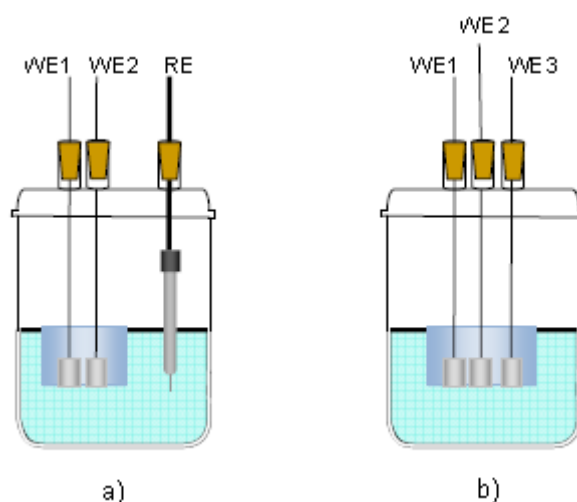


Figura 9. Medición del ruido electroquímico

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 $T_m = (N)(t_m)$ [9].

5.3 Análisis de los datos de 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 y la segunda forma consiste en ajustar los datos a un polinomio de segundo o tercer orden.

5.4 Métodos de análisis

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.

5.4.1 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:

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

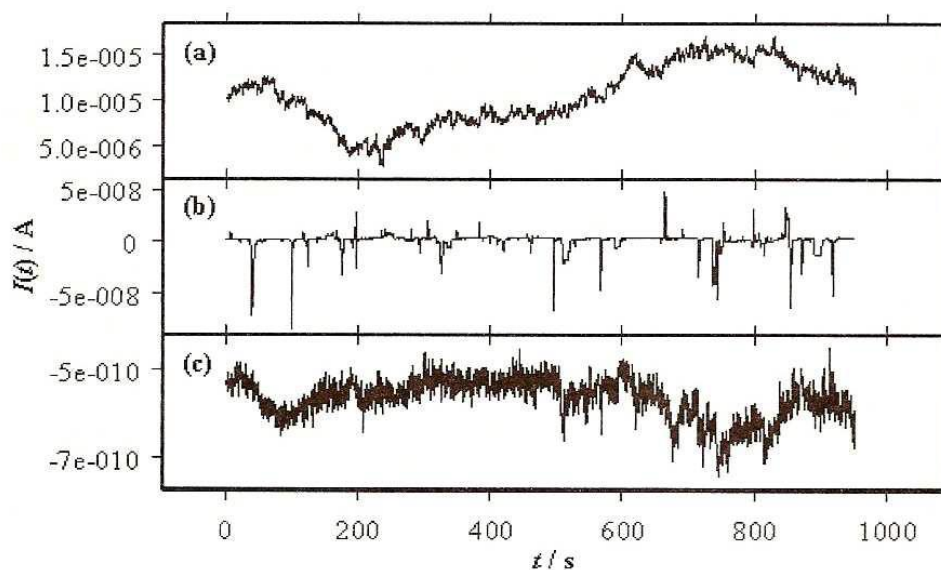


Figura 10. Series de tiempo

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.

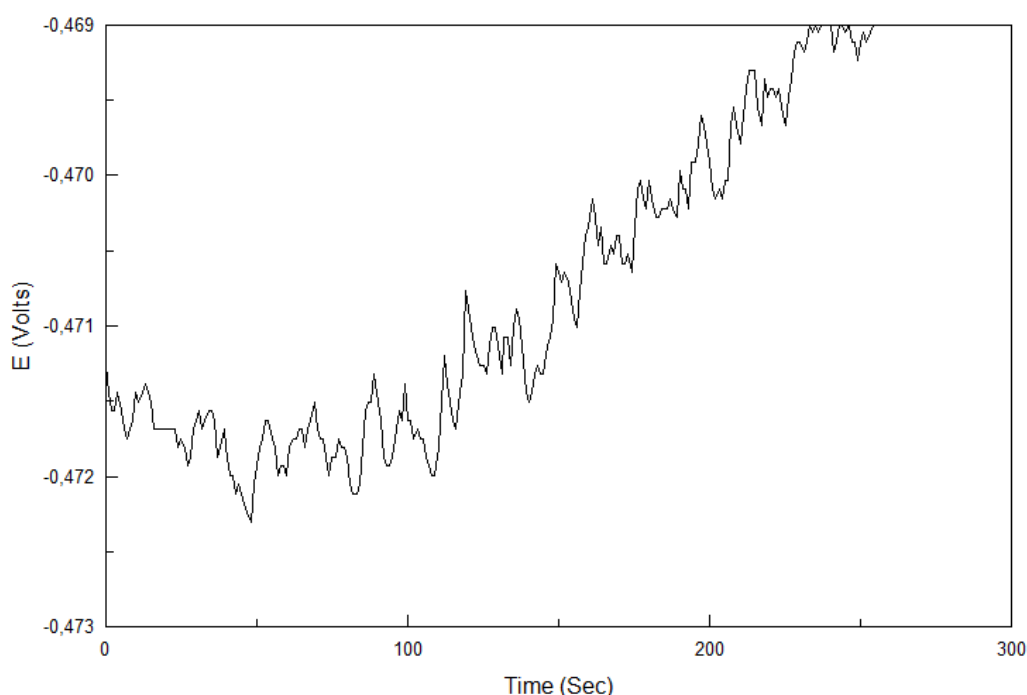


Figura 11. Espectro de potencial respecto a tiempo

5.4.2 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.

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 R_n , 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 sustraer 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 si el signo es distinto, el sesgo será positivo o negativo respecto a la media. 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 [9].

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

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.

Eden [10] y Botana-Aballe [9] han reportado la clasificación para el índice de localización, la cual se muestra en la Tabla 2.

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 2. Correlación entre IL y el tipo de corrosión

5.4.3 Dominio de la frecuencia [11]

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.

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

La Transformada de Fourier (FTT) 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.

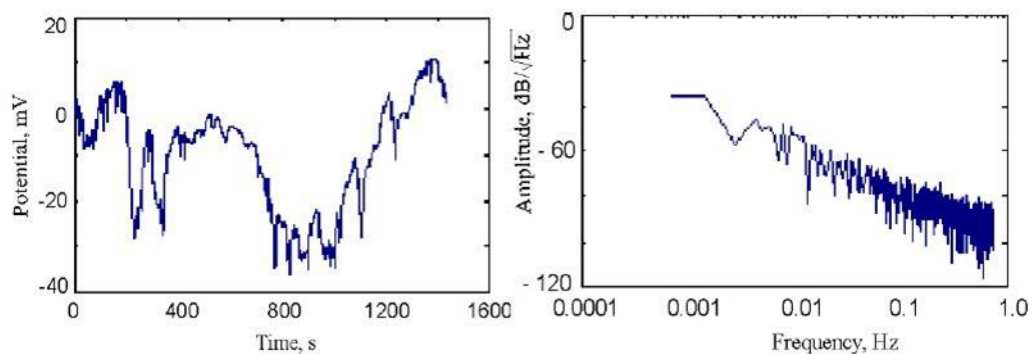


Figura 12. Serie de Potencial-tiempo y Densidad Espectral

5.4.4 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 .

5.5 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 ambos registros 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. De esta forma, existirá una constante que relacione dichas variables y que pueda utilizarse para evaluar la facilidad o dificultad con que se da la transferencia de carga a través de la superficie de los electrodos de trabajo.

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 anódica (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 ^[9,12] 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 ^[13].

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

5.6 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 3. Valores de k para el cálculo de la velocidad de corrosión



6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1 Materiales utilizados

Los aceros inoxidable utilizados para estudiar la velocidad de corrosión los dividiremos en dos grupos: aceros inoxidable pulvimetalúrgicos y aceros inoxidable conformados plásticamente.

6.1.1 Aceros inoxidable pulvimetalúrgicos

Para la elaboración de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos se han utilizado polvos de acero inoxidable los cuales tienen la siguiente composición química:

	Cr	Ni	Mo	Si	C	Cu
316 L	16,1%	13,55%	2,24%	0,87	0,021	0,02

	Cr	Ni	Mo	Si	C	N	O
430 L	16%	0,2%	0,01%	0,88%	<0,03%	<0,03%	<0,03%

Tabla 4. Composición de los polvos para los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos

6.1.2 Aceros inoxidable conformados plásticamente

La composición química de los aceros inoxidable conformados plásticamente, se obtendrá con la ayuda del espectrómetro de chispa “*Spectro Analytical Instruments*”. Este método consiste en detectar las longitudes de onda características de cada elemento cuando sus electrones son excitados mediante una chispa. Por lo tanto, de esta forma se determinarán los elementos y el contenido (%) de cada uno de ellos, presentes en la muestra.

	Cr	Ni	Mo	Si	C	N	Mn	Cu
316 L	17,32	10,85	2	0,37	0,04	0,0337	1,36	0,33
430	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 5. Composición aceros inoxidables conformados plásticamente

6.2 Proceso de conformado por sinterización

Para el estudio de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos será necesario obtener previamente los compactos. Para el caso estudiado, se elaborarán un acero inoxidable austenítico (316L), un acero inoxidable ferrítico (430L) y un acero inoxidable dúplex austenítico–ferrítico (50/50).

En primer lugar se formarán las probetas de los aceros base en condiciones de compactado y sinterización que han sido determinadas en proyectos de investigación previos. Estas corresponden a la presión de compactación de 750 MPa, con tiempos de aplicación de la carga de 600 segundos y una posterior sinterización a 1250°C con tiempos de mantenimiento de 60 minutos. Finalmente se realizará un enfriamiento rápido en agua.

Por otra parte, a la hora de elaborar el acero inoxidable dúplex se seguirán los siguientes pasos:

1. Inicialmente se pesan los polvos de los aceros inoxidables 316L y 430L, en este caso la proporción será 50/50.
2. A continuación estos polvos se introducen en un agitador de polvos, hasta conseguir una mezcla homogénea.
3. Una vez obtenida la cantidad de polvos correspondiente a la probeta, se introducen en una prensa hidráulica de simple efecto (anexo 3.a) controlada mediante un ordenador y una matriz de compactación. Es muy importante que previamente se hayan limpiado las superficies de la prensa y la matriz de compactación, así como impregnado la matriz con el polvo lubricante, para extraer la probeta compactada con facilidad y sin dañarla. Esta compactación se realizará a humedad y temperatura ambiente.
4. Una vez se tienen todas las probetas compactadas, éstas permanecerán durante una hora en un horno (anexo 3.b) a 1250°C y con una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno (95/5). Este proceso de

sinterización cuenta con los pasos siguientes: se conecta la salida de la bombona de gas de mezcla nitrógeno-hidrógeno con la cavidad donde se sinterizan las probetas, a continuación se tapan los extremos de estas cavidades antes de abrir la bombona de gas y por último se enciende el horno.

5. Para poner fin al proceso, se procederá a un enfriamiento rápido en agua.

6.3 Preparación de las probetas

Para poder realizar los ensayos de ruido electroquímico será necesario elaborar probetas con los diferentes materiales utilizados. Este proceso consta de las siguientes etapas:

- **Corte:** se corta un trozo de 1 cm² con una tronzadora de precisión con refrigeración (anexo 3.c).
- **Empastillado:** se realiza el empastillado con metacrilato, de los cortes anteriores mediante una prensa metalográfica (anexo 3.d). Después de este proceso obtenemos una probeta de forma cilíndrica.
- **Taladrado:** antes de realizar el taladro será necesario hacer un plano sobre el que apoyarse, para ello se utilizará una lijadora de cinta (anexo 3.e). Sobre dicho plano y con ayuda de un taladro de columna (anexo 3.f) se perforará hasta llegar a hacer contacto con el acero inoxidable.
- **Desbastado:** debido a las irregularidades que pueda contener la cara de trabajo será necesario hacer un desbastado. Para ello se utilizarán discos giratorios de desbaste (papel de lija) refrigerados con agua (anexo 3.g).
- **Lavado con baño de ultrasonidos:** las probetas elaboradas con aceros inoxidables pulvimetalúrgicos son introducidas en un baño de ultrasonidos (anexo 3.h) durante un minuto.
- **Pulido:** con ayuda de una pulidora mecánica con paños de fieltro (anexo 3.i) y un líquido con partículas abrasivas, se procede a pulir las probetas.

Una vez finalizados estos pasos se obtienen unas probetas como las mostradas en la Figura 13.

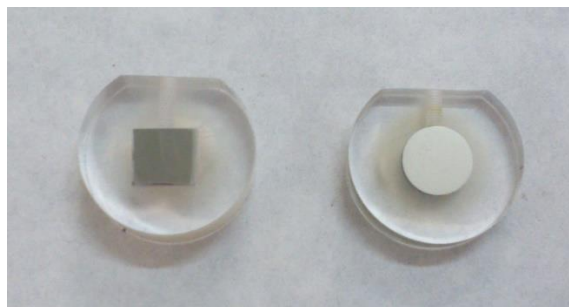


Figura 13. Probetas finalizadas

6.4 Preparación del ensayo de RE ^[14]

Una vez obtenidas las probetas de cada material se procederá a preparar el ensayo de ruido electroquímico.

En primer lugar se realizarán las conexiones de cada una de las dos probetas que van a utilizarse en cada ensayo. Para ello, se roscará una varilla de latón en la perforación que se realizó en el apartado anterior. Es muy importante que el extremo de la varilla haga contacto con la probeta del acero inoxidable, por lo que será necesario comprobarlo con un polímetro. A continuación, estas varillas serán introducidas dentro de un tubo de vidrio para protegerlas del medio, situando entre el tubo y la probeta una junta de plástico para evitar posibles fugas. Por último, ambos tubos atravesarán un tapón que servirá de cierre del matraz. En la Figura 14 se puede ver como se realiza la conexión de las probetas.

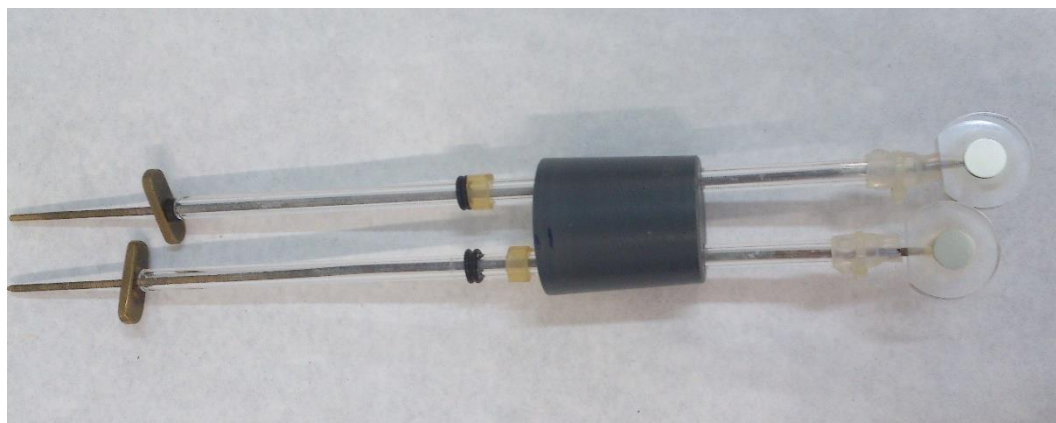


Figura 14. Conexión de las probetas

En la Figura 15 se muestra el montaje de las probetas en el matraz. Para que éste permanezca hermético, se ajustará con un tapón en la parte superior. El electrodo de referencia se sitúa entre las dos probetas de forma que esté enfrentado a ellas.



Figura 15. Montaje de las probetas en el matraz

El siguiente paso será la preparación del medio ácido. El cual se verterá en el matraz hasta que ambas probetas queden cubiertas por completo. Su composición será la siguiente:

- 133,15 ml de H_2SO_4
- 146 g de NaCl
- Disolvente: agua, hasta completar 5 litros de disolución

A continuación se introducirá el matraz dentro de un recipiente de agua con el propósito de igualar la temperatura del agua ($37^\circ C$), con la temperatura del electrolito. Además cabe señalar que se introducirá en el matraz un agitador magnético y que se producirá una desaireación burbujeando nitrógeno de alta pureza en la disolución. Esta desaireación permitirá una menor dispersión de los resultados.

Por último, ya solo queda conectar los electrodos de trabajo y el electrodo de referencia al equipo utilizado. La conexión se realizará como se indica en la Figura 16.



Figura 16. Montaje de la celda electroquímica

6.5 Prueba de ruido electroquímico

Para la realización de las pruebas se consideró la guía recomendada por la ASTM denominada Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement. G 199-09 [13].

Los ensayos se realizaron a una temperatura de 37°C y a tiempos comunes de 10, 20 y 40 minutos, aunque en función del acero inoxidable también se experimentó a otros tiempos. La velocidad de adquisición de los datos es de 1 punto por segundo.

Una vez terminado el ensayo se limpian las probetas con alcohol y se observan al microscopio. De esta forma se comprueba visualmente el grado de corrosión que alcanza el acero inoxidable.

El equipo utilizado en el ensayo de ruido electroquímico se trata de un potencióstato/galvanostato/ZRA marca *Solartron 1285* (anexo 3.j), así como el software *Corrview* para la grabación e interpretación de los datos. En la Figura 17 se muestra el montaje del ensayo y los equipos utilizados en él.



Figura 17. Equipo empleado en las mediciones de ruido electroquímico

6.5.1 Determinación del índice de localización (IL)

El índice de localización permite conocer si la corrosión es localizada o uniforme. Para calcularlo se introdujeron los datos del ensayo en una tabla Excel, se calcularon la desviación estándar en corriente (σ_i) y la raíz media cuadrática de la corriente (I_{rms}) y haciendo el cociente entre ambas σ_i/I_{rms} se obtuvo dicho índice. A partir de los valores de la Tabla 3 se clasificaron los tipos de corrosión.

6.5.2 Determinación de la resistencia al ruido (Rn) y la velocidad de corrosión (CR)

El cálculo de la resistencia de ruido se realizó mediante la razón de la desviación estándar del ruido en potencial (σ_V) sobre la desviación estándar del ruido en corriente (σ_I), ya comentada en el capítulo 5. Cada una de las dos desviaciones fue calculada a partir de los datos que proporcionó el ensayo de RE.

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

Una vez obtenido R_n se procedió a calcular la velocidad de corrosión (CR). Para ello se siguieron los siguientes pasos:

- 1) Cálculo de la constante de Stern-Geary (B). En primer lugar fue necesario obtener mediante el CorrView las pendientes anódicas y catódicas, β_a y β_c respectivamente. Y finalmente, introduciendo éstas en la ecuación de Stern-Geary se obtuvo el valor de B.

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

- 2) En el siguiente paso se calculó la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) a partir de B y R_n , calculados anteriormente.

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

- 3) Por último se calcularon las velocidades de corrosión (CR) de cada material. Para ello se utilizó la siguiente expresión:

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

Donde el peso equivalente (EW) tiene un valor de 27,9g y la constante k ($k=3,27 \times 10^{-3}$ mm.g/ μ A.cm.año) se obtiene de la Tabla 3, de forma que el resultado quede expresado en mm/año. Por otra parte los valores de la densidad de corriente son los obtenidos en el apartado anterior y la densidad es función del material utilizado en cada ensayo.



7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se van a presentar los resultados experimentales y el análisis de los mismos, así como una comparación frente a los resultados obtenidos por otros métodos.

En primer lugar se hará un pequeño resumen de los datos derivados del proceso de polarización anódica (PA) para los materiales ensayados en el presente trabajo. Posteriormente se analizarán los resultados extraídos del comportamiento del ruido electroquímico cuando la muestra está sometida a un proceso corrosivo. En el estudio de los datos se comienza por una inspección visual de los registros de potencial-tiempo e intensidad-tiempo, seguida del cálculo del índice de localización (IL), de la resistencia al ruido (R_n) y de la velocidad de corrosión (CR). Finalmente se hace una pequeña comparativa entre el comportamiento de los diferentes materiales.

7.1 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 ^[15] y es uno de los ensayos más tradicionales en el campo del estudio de la corrosión.

En la Figura 18, se muestran las curvas de polarización anódica en medio ácido obtenidas para los cuatro aceros conformados por deformación plástica.

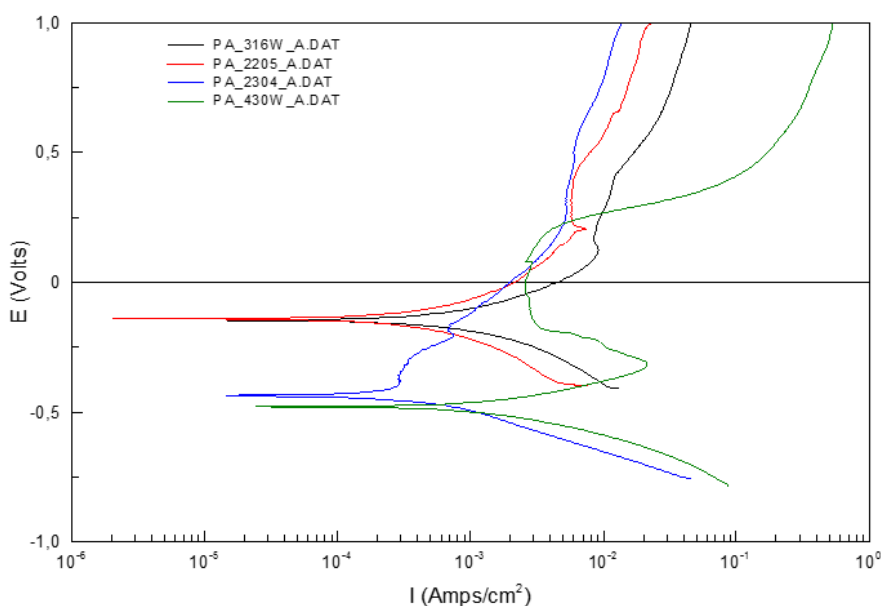


Figura 18. Curvas de polarización anódica (Wrought)

Estudiando las curvas vemos que el acero austenítico es el que posee el potencial más noble, muy parecido al del acero dúplex 2205. En el lado opuesto se encuentra el acero ferrítico que claramente presenta el potencial de corrosión menos noble y una zona de pasividad mucho más marcada aunque reducida con un potencial de picaduras menos noble. Los aceros dúplex presentan menores densidades de corriente, incluso mejores que la del acero austenítico, lo que pone de manifiesto el buen comportamiento de ambos aceros dúplex a los procesos de corrosión localizada en medios ácidos con cloruros susceptibles de dar lugar a corrosión por picaduras. Los cálculos de velocidad de corrosión están indicados en la Tabla 6.

Material	Potencial de Corrosión (mV)	Densidad de Corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Velocidad de corrosión (mmPY)
316W	-0,147	443,9	5,15
2205	-0,142	253	2,99
2304	-0,439	249	2,91
430W	-0,482	656	7,66

Tabla 6. Velocidad de corrosión con polarización anódica

Ahora pasamos a analizar el comportamiento de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos. En la Figura 19 se muestra las que se recogen de modo conjunto las curvas de polarización obtenidas para los aceros base y aceros dúplex todos ellos sinterizados en atmósfera de nitrógeno y en estado de recepción.

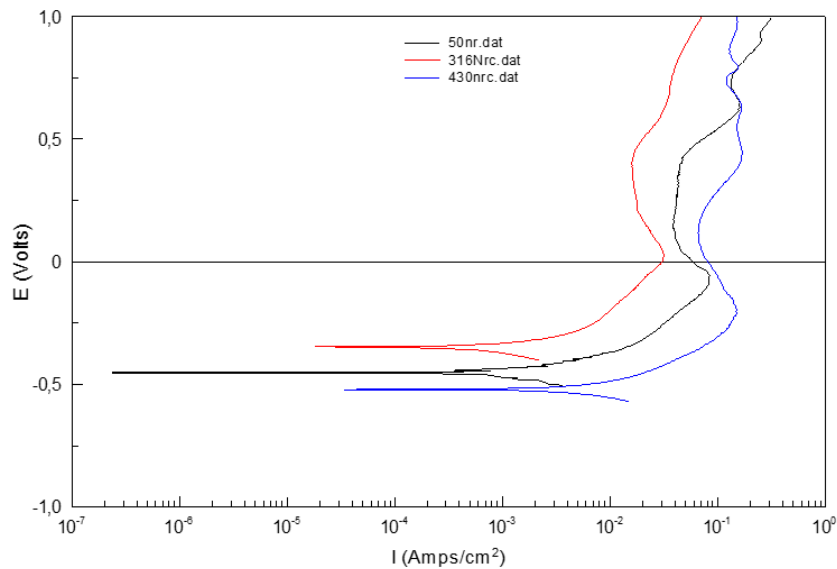


Figura 19. Polarización anódica

Observando las curvas se puede decir que el acero inoxidable austenítico es el que muestra, como era presumible, un potencial de corrosión claramente más noble mientras que el ferrítico es el que posee el potencial de corrosión más negativo. Igualmente el efecto beneficioso de la estructura austenítica es claramente observable en las densidades de corriente, el acero austenítico muestra las menores densidades de corriente tanto en la zona de actividad como de pasividad mientras que el acero ferrítico presenta los valores más altos. El acero dúplex 50N con una composición intermedia es el que presenta un comportamiento anódico diferenciado. Es el que presenta una pasividad más estable, así lo indica el mayor rellano de pasividad encontrado y mínima densidad de corriente pasiva, incluso menor que la del acero inoxidable austenítico. En lo que respecta al potencial de picaduras, el acero ferrítico no muestra un verdadero potencial crítico sino más bien un continuo crecimiento de la densidad de corriente una vez que se supera la densidad de corriente mínima de pasivación. El acero inoxidable austenítico es el que presenta mayor valor para el potencial de picaduras crítico.

Los datos del estudio de Tafel practicado a los diferentes tipos de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos se recoge en la Tabla 7 adjunta.

Material	Potencial de Corrosión(mV)	Densidad de Corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Velocidad de corrosión (mmPY)
316N	-349	648,46	8,99
50N	-450	727,78	10,01
430N	-520	2493,9	29,18

Tabla 7. Datos de Tafel

Mediante el estudio de las curvas de polarización podemos decir que existe un comportamiento diferente en función de la composición del material y de su proceso de conformado. Donde se ha visto que los materiales obtenidos por deformación presentan mejor comportamiento frente a la corrosión por picaduras que los aceros conformados mediante metalurgia de polvos. Para una mejor comprensión de los procesos de corrosión que presentan estos materiales cuando son sometidos a un medio rico en cloruros (electrolito empleado en polarización anódica) se van a llevar a cabo ensayos de ruido electroquímico. Mientras que la técnica de polarización anódica aplica un potencial externo al potencial de corrosión para obtener la curva de polarización, la técnica de ruido electroquímico no necesita alterar el estado del sistema a estudiar con una perturbación externa ^[6], ya que el ensayo se llevará a cabo a potencial a circuito abierto. Por ello en este trabajo nos hemos planteado estudiar el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidable conformados por deformación y pulvimetalurgia mediante la técnica de ruido electroquímico.

7.2 Ensayo de ruido electroquímico

Debido a que la información suministrada por la técnica de ruido electroquímico es muy amplia, en este trabajo nos hemos centrado principalmente en el estudio visual de los registros E-tiempo e I-tiempo, obtención del índice de localización (IL) y extracción de la velocidad de corrosión a partir de la resistencia al ruido. De este modo hemos querido hacer más asumible la información obtenida.

Comenzaremos analizando visualmente las curvas de los diferentes materiales ensayados. En los anexos 1 y 2 se mostrarán aquellas micrografías y espectros de los registros del RE que no aparezcan en este apartado.

7.2.1 Examen visual

Lo que nos interesa de estos registros es la existencia o no de transitorios de corriente en periodos de tiempo cortos, indicativos de comienzo de picadura y si ese transitorio nos conduce a una picadura estable o se redisuelve con el tiempo. Puede no existir transitorio informando de corrosión uniforme o estado pasivo ^[16]. De todos los registros obtenidos mostraremos los más representativos.

1) ACEROS INOXIDABLES CONFORMADOS POR DEFORMACIÓN PLÁSTICA EN FRÍO (WROUGHT)

- **316W**

En la Figura 20 podemos observar que al comienzo del ensayo aparece una caída de potencial seguida de una lenta recuperación indicativa de la existencia de corrosión localizada, pero podríamos decir también que se trata de corrosión uniforme debido a la ausencia de tránsitos claros de picadura en el registro de tiempo. Sin embargo si analizamos ahora el periodo de tiempo que va desde los 2000 segundos aproximadamente (Figura 21) al final del proceso podemos ver claramente esas caídas de potencial con rápida recuperación probablemente debidas a altas tasas de disolución como consecuencia de la formación de una picadura y regeneración de capa pasiva por reducción del oxígeno. Luego se puede afirmar que hay formación de picadura y recuperación de la capa pasiva sin crecimiento de la picadura. Esta observación en los registros de tiempo puede ser relacionada con procesos de picadura metaestable [16,17]. Lo comentado anteriormente se puede relacionar con las micrografías de la superficie de la muestra después de realizar el ensayo a tiempos largos de inmersión (3 horas) donde la micrografía obtenida (anexo 1.a) no muestra un gran aumento ni en cantidad ni en tamaño de las picaduras mostradas a cortos tiempos de ensayo.

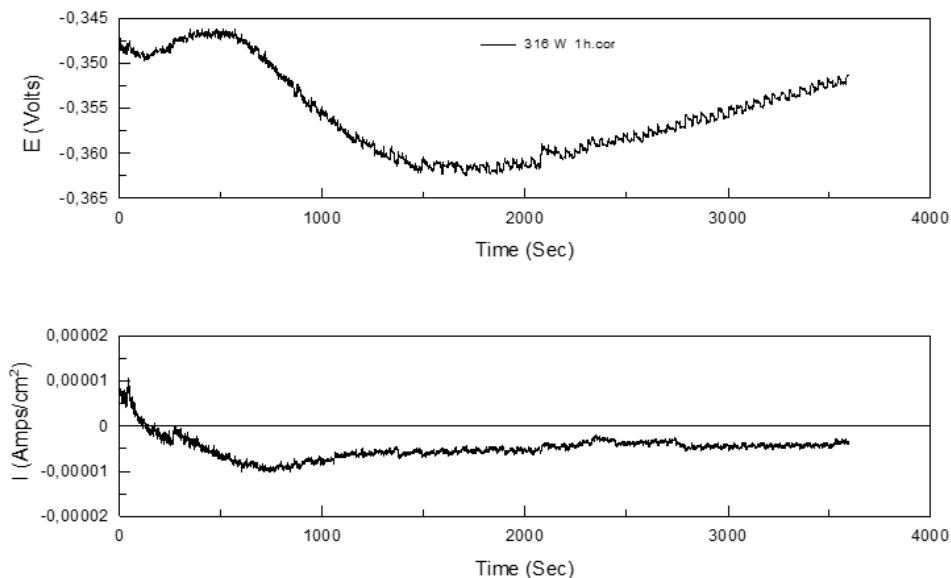


Figura 20. Registros de potencial e intensidad tiempo 316W (1h)

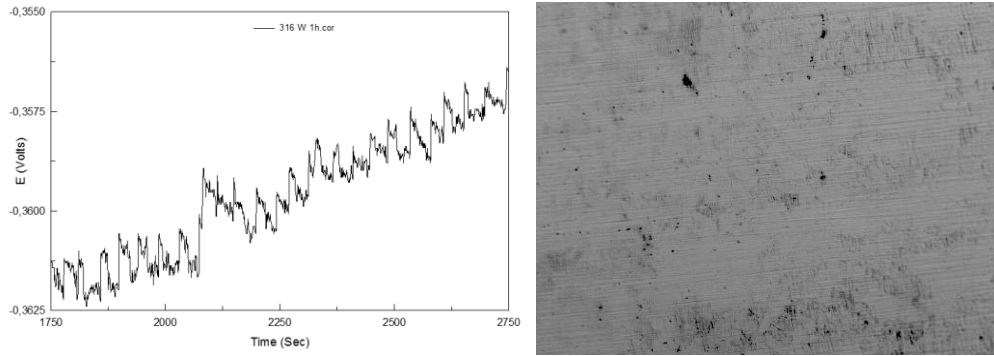


Figura 21. Recuperación de la capa pasiva (izquierda) y micrografía 1h - 100X (derecha)

- **430W**

En la Figura 22 se ve una ligera caída de potencial asociada con un aumento en la corriente al inicio del ensayo, seguido éste de una lenta recuperación alcanzando incluso potenciales mayores a los iniciales y volviendo a caer hasta estabilizarse. La forma de estos registros junto a la micrografía de la superficie ensayada (Figura 23) donde se ve una superficie muy atacada, nos informa de corrosión localizada sin recuperación de capa pasiva. Si es verdad que no aparecen transitorios tan claramente 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 de la corrosión por picadura [17].

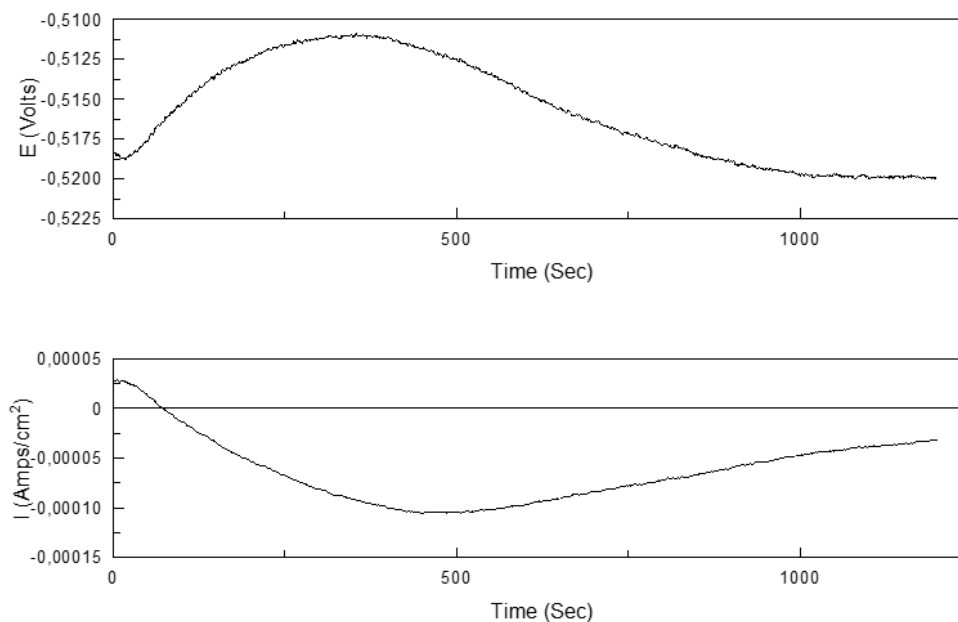


Figura 22. Registros de potencial e intensidad tiempo 430W (20 min)



Figura 23. Micrografía 20 min - 100X

- **2205**

La Figura 24 es un registro típico de estado pasivo ya que no existen fluctuaciones en el registro potencial-tiempo hasta alcanzar un valor estable como se ve en ensayos a más largo tiempo (anexo 2.c), indicando esto un estado pasivo de la superficie. En cuanto al registro de corriente-tiempo se muestran picos de muy baja amplitud y alta velocidad de repetición y además un patrón de ruido blanco es observado indicando estado pasivo.

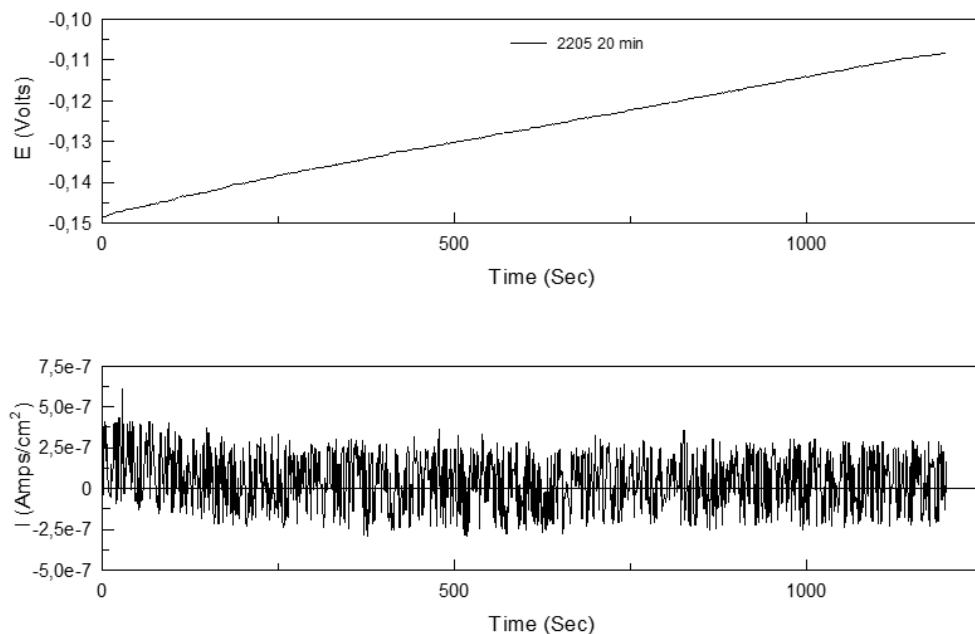


Figura 24. Registros de potencial e intensidad tiempo 2205 (20 min)



Figura 25. Micrografía 20 min - 100X

- **2304**

Podemos ver en la Figura 26 como hay pequeños tránsitos al inicio del ensayo y amplias fluctuaciones de intensidad. Sólo nos fue posible detectar picadura en una de las micrografías ya que las muestras eran muy sensibles a la corrosión intergranular y ocultaban toda información sobre la corrosión por picaduras. Aun así se puede apreciar transitorios muy débiles al inicio del estudio y ampliando más la imagen podemos apreciar transitorios indicativos de la formación de picaduras en la capa pasiva que no se recupera.

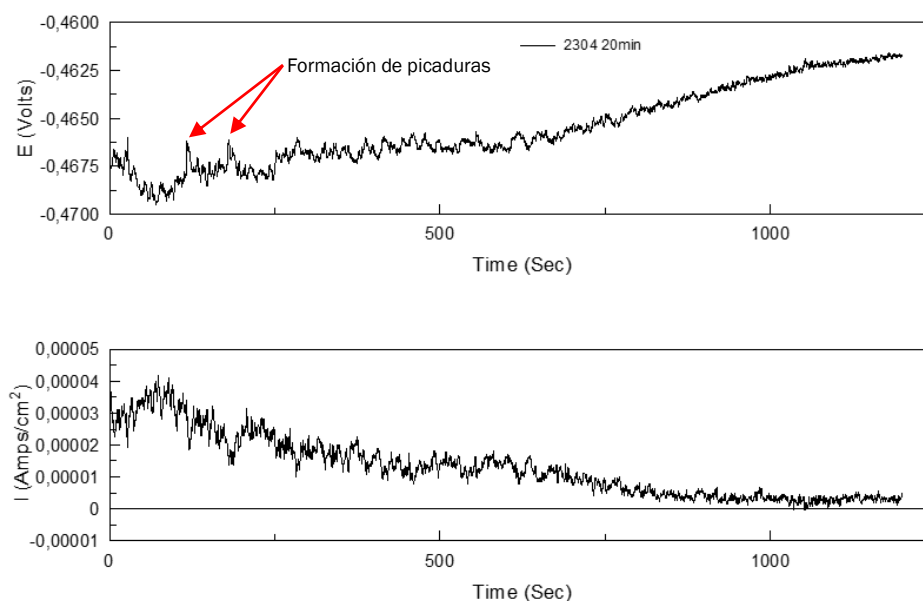


Figura 26. Registros de potencial e intensidad tiempo 2304 (20 min)

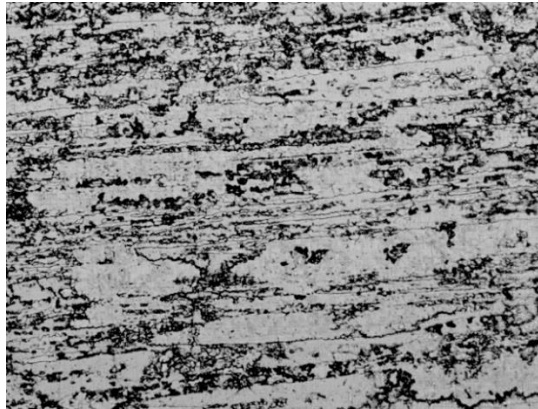


Figura 27. Micrografía 20 min - 100X

2) ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS

- 316 PM

Observando tanto de forma visual, como en el microscopio la superficie de las muestras ensayadas en los distintos tiempos, se encontró presencia de ataque por picadura, pero en pequeñas cantidades y de pequeño tamaño. En cuanto a los registros de potencial y corriente frente al tiempo Figura 28 muestran picos bien definidos característicos de formación de picaduras. Concretamente en el registro mostrado aparece, a 375 segundos aproximadamente Figura 29, un pico indicando la formación de picadura. Se puede decir que las picaduras aparecen y desaparecen como consecuencia de la existencia de mecanismos de recuperación de la capa pasiva ya que como se ha comentado en líneas anteriores la presencia de picaduras en la superficie ensayada es muy pequeña y no se observa crecimiento de la misma.

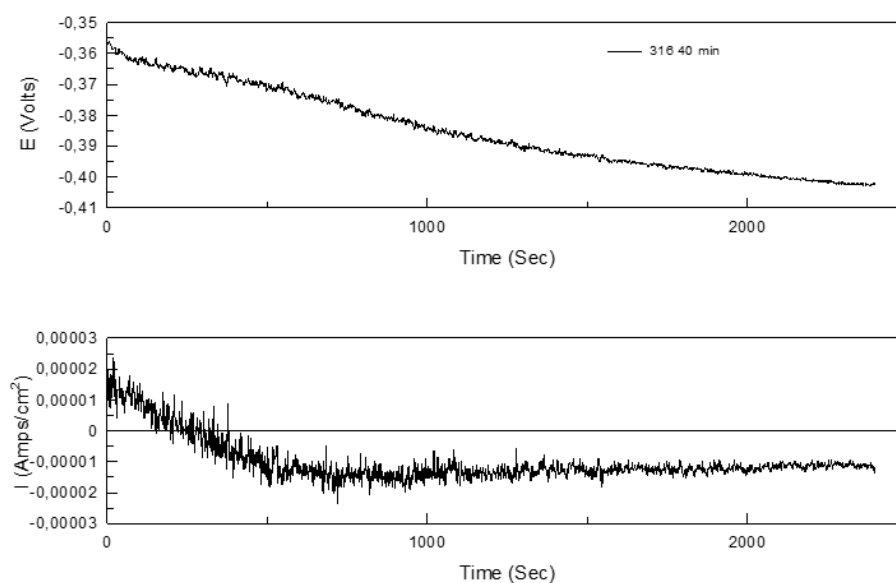


Figura 28. Registros de potencial e intensidad tiempo 316 (40 min)

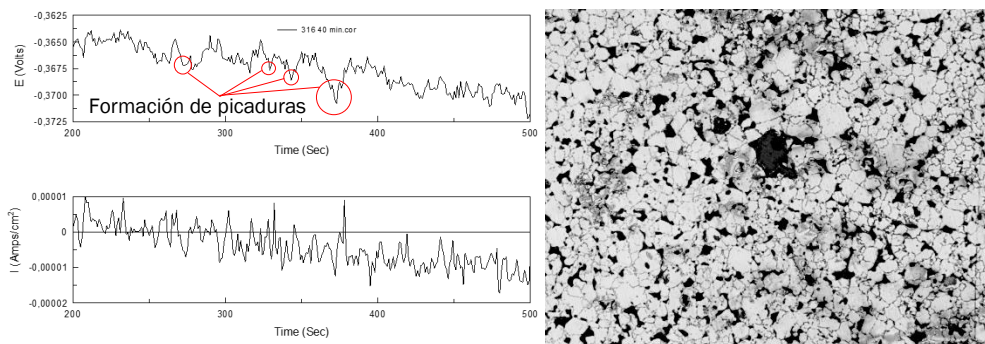


Figura 29. 316 ampliado (izquierda) y micrografía 40 min - 100X (derecha)

- **430 PM**

En este material tras una primera inspección visual en microscopio metalográfico (Figura 31), hemos observado la superficie totalmente atacada. Esto acompañado de la observación de los registros de ruido en potencial y corriente (Figura 30), nos hace llegar a la conclusión que aparece corrosión en toda la superficie consecuencia probablemente a otro tipo de corrosión como la corrosión intergranular difícil de estudiar por esta técnica como ya se ha comentado anteriormente. Se llega a esta solución tras no apreciar aparición de altos valores de caídas y recuperación de potencial en tiempos cortos que nos informarían de la formación de picadura y recuperación de la capa protectora, ni fluctuaciones indicativas de picadura estable debido a la no recuperación del estado pasivo.

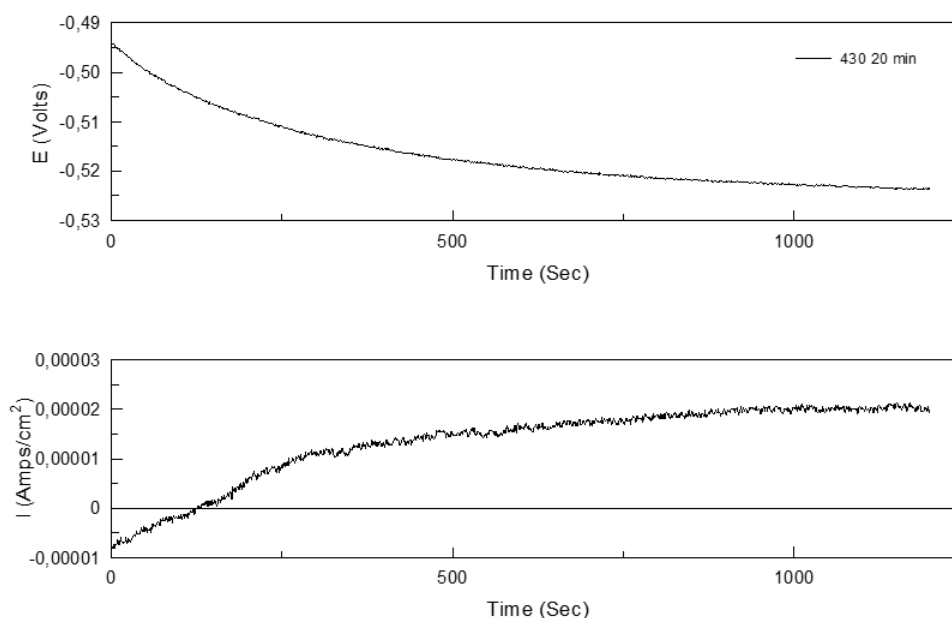


Figura 30. Registros de potencial e intensidad tiempo 430 (20 min)

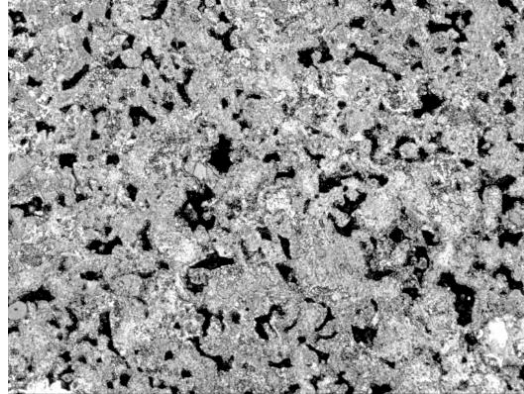


Figura 31. Micrografía 20 min - 100X

- **5050**

En la Figura 32 vemos picos bien marcados en los registros de corriente frente al tiempo, pero aparece descenso de potencial a medida que avanza el ensayo. Comparando los datos extraídos con las micrografías captadas después del ensayo (Figura 33) se puede decir que hay ataque de la capa pasiva mediante corrosión por picaduras, donde dicho ataque origina grandes picaduras y en gran cantidad informándonos de la no recuperación del comportamiento pasivo.

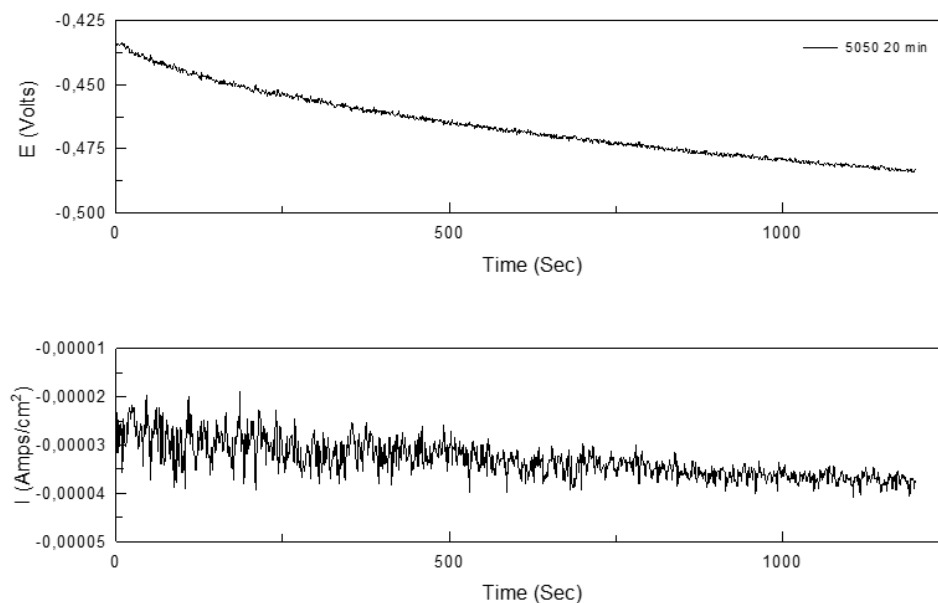


Figura 32. Registros de potencial e intensidad tiempo 5050 (20 min)

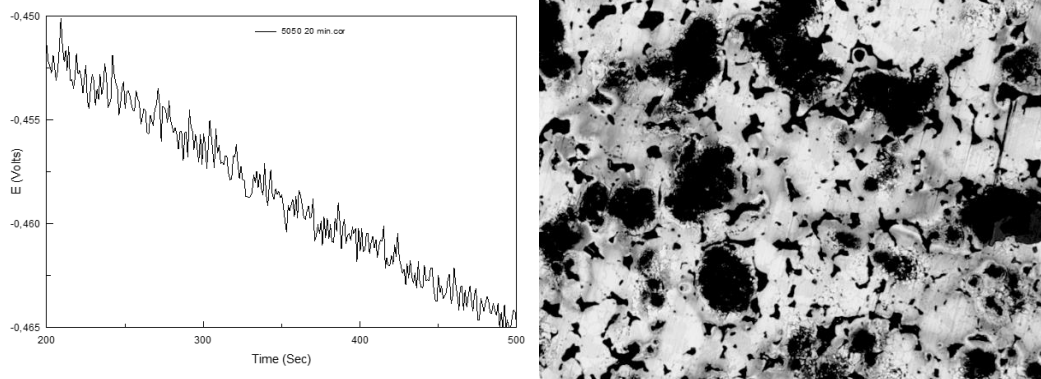


Figura 33. Ampliación (izquierda) y micrografía 40 min - 100X (derecha)

7.2.2 Obtención del Índice de Localización (IL)

El cálculo del índice de localización para cada una de las muestras conformadas por deformación en frío y las muestras obtenidas mediante metalurgia de polvos aparecen en las tablas 8 y 9 respectivamente. Para el caso de los Wrought vemos que todos tienen un índice de localización entre 1 y 0,1 indicativo de corrosión localizada. Solo en uno de los casos (430, 10 min) presenta corrosión mixta. Lo cual es coherente con la información obtenida de los registros potencial-tiempo del apartado anterior donde este material presentaba ataque intenso en la superficie ensayada.

	tiempo	IL	Tipo de corrosión
316 W ($\rho=7,95\text{g/cm}^2$)	10 min	0,5698	Corrosión localizada
	20 min	0,1516	Corrosión localizada
	40 min	0,7413	Corrosión localizada
	1 h	0,5247	Corrosión localizada
	3 h	0,6465	Corrosión localizada
430 W ($\rho=7,7\text{g/cm}^2$)	5 min	0,4759	Corrosión localizada
	10 min	0,0994	Corrosión mixta
	20 min	0,4653	Corrosión localizada
	40 min	0,9817	Corrosión localizada
2205 ($\rho=7,7\text{g/cm}^2$)	10 min	0,6021	Corrosión localizada
	20 min	0,9981	Corrosión localizada
	40 min	0,7197	Corrosión localizada
	1 h	0,7507	Corrosión localizada
	6,5 h	0,9605	Corrosión localizada
2304 ($\rho=7,8\text{g/cm}^2$)	5 min	0,4915	Corrosión localizada
	10 min	0,5076	Corrosión localizada
	20 min	0,9596	Corrosión localizada
	40 min	0,9555	Corrosión localizada

Tabla 8. Índice de localización de los aceros conformados en frío

En cuanto a los índices de localización de las muestras pulvimetalúrgicas, decir que prácticamente todas ellas se encuentran en los valores de corrosión localizada, salvo la probeta dúplex a 10 min que tiene corrosión mixta. Esto puede ser debido al poco tiempo de exposición, ya que con tiempos mayores presenta corrosión localizada. Del mismo modo se puede explicar para la probeta Wrought 430, 10 min.

	tiempo	IL	Tipo de corrosión
316 ($\rho=6,58 \text{ g/cm}^2$)	5 min	0,2552	Corrosión localizada
	10 min	0,3075	Corrosión localizada
	20 min	0,1747	Corrosión localizada
	40 min	0,5791	Corrosión localizada
	1 h	0,2859	Corrosión localizada
	2 h	0,638	Corrosión localizada
430 ($\rho=6,5 \text{ g/cm}^2$)	5 min	0,104	Corrosión localizada
	10 min	0,4164	Corrosión localizada
	20 min	0,4957	Corrosión localizada
	40 min	0,3865	Corrosión localizada
5050 ($\rho=6,6 \text{ g/cm}^2$)	5 min	0,2215	Corrosión localizada
	10 min	0,0848	Corrosión mixta
	20 min	0,1138	Corrosión localizada
	40 min	0,1825	Corrosión localizada

Tabla 9. Índice de localización de los aceros pulvimetalúrgicos

Para concluir este apartado, decir que los aceros inoxidables Wrought y pulvimetalúrgicos presentan corrosión localizada mediante corrosión por picaduras cuando se les somete a un medio ácido. Datos que confirman otros estudios de comportamiento frente a la corrosión localizada de estos materiales, realizados en trabajos anteriores.

7.2.3 Cálculo de la resistencia al ruido (Rn) y de la velocidad de corrosión (CR)

Como vimos en el capítulo dedicado al proceso experimental, para obtener la velocidad de corrosión es necesario realizar una serie de cálculos con los datos extraídos de los registros potencial-tiempo y corriente-tiempo. Entre ellos se encontraba el cálculo de Rn, el coeficiente de Stern-Geary (B) y la intensidad de corrosión. Los resultados obtenidos para el caso de los aceros inoxidables conformados por deformación en frío, se muestran en la Tabla 10.

	tiempo	Rn(Ohm•cm ²)	i _{corr} (A/cm ²)	B(mV)	CR(mm/año)
316W	20 min	6458	9,131•10 ⁻⁸	0,590	0,00105
	1h	1889	6,717•10 ⁻⁶	12,687	0,07708
430W	10 min	958	3,811•10 ⁻⁵	36,530	0,45156
	40 min	192	2,570•10 ⁻⁴	49,449	3,045
2205W	10 min	17219	2,042•10 ⁻⁷	3,517	0,00242
	40 min	78407	4,929•10 ⁻⁷	38,650	0,00584
	1 h	40630	2,021•10 ⁻⁷	8,212	0,00239
	6,5 h	98522	3,887•10 ⁻⁸	3,830	0,00046
2304W	10 min	424	3,079•10 ⁻⁴	130,549	3,601
	20 min	329	1,704•10 ⁻⁴	56,002	1,993
	40 min	1878	1,879•10 ⁻³	723,207	21,973

Tabla 10. Resultados para los aceros conformados en frío

Las velocidades de corrosión obtenidas para distintos tiempos de ensayo corroboran la información extraída del estudio visual de los registros potencial-tiempo e intensidad-tiempo. Vemos que en aquellos casos donde aparecía corrosión localizada sin regeneración de capa protectora aumenta la velocidad de corrosión con el tiempo de ensayo y presentan mayores velocidades de disolución que en aquellos materiales donde aparece el estado pasivo o mecanismos de regeneración de la capa protectora. En el caso en donde aparece estado pasivo, la velocidad de corrosión va decayendo con el tiempo (2205W) llegando a mínimos valores a largos tiempos de ensayo. También se puede resaltar el ensayo 2304W donde la velocidad de corrosión a los 10 minutos es mayor que a los 20 minutos, no habiendo recuperación de capa pasiva. Esto es debido porque a cortos tiempos ocurre una rápida generación de la picadura originando grandes intensidades por la alta tasa de disolución del material y no se da tiempo a la estabilización de dicha intensidad.

Del mismo modo, en la Tabla 11, se muestran los valores cuando los aceros inoxidable ensayados han sido obtenidos mediante la compactación de polvos.

	tiempo	Rn(Ohm•cm ²)	i _{corr} (A/cm ²)	B(mV)	CR(mm/año)
316	5 min	1297	4,42•10 ⁻⁵	57,347	0,61310
	20 min	2105	3,00•10 ⁻⁵	63,151	0,41593
	40 min	1888	2,45•10 ⁻⁵	46,221	0,33940
	1h	4145	4,40•10 ⁻⁶	18,216	0,06094
430	5 min	1768	1,40•10 ⁻⁷	0,248	0,00197
	20 min	949	2,73•10 ⁻⁵	25,938	0,38349
	40 min	839	5,2•10 ⁻⁵	44,392	0,74376
5050	5 min	739	2,08•10 ⁻⁵	15,359	0,28724
	10 min	2103	1,68•10 ⁻⁷	0,354	0,00232
	20 min	3417	2,48•10 ⁻⁷	0,847	0,00343
	40 min	1799	2,97•10 ⁻⁵	53,383	0,41019

Tabla 11. Resultados para los aceros pulvimetalúrgicos

Haciendo el mismo análisis que en el caso anterior, decir que también los datos de velocidad de corrosión corroboran los datos obtenidos en los registros de potencial tiempo e intensidad tiempo. El acero 316 PM presenta una ligera disminución de la velocidad de corrosión con el tiempo de ensayo, debido probablemente a la regeneración de la capa pasiva, pero en este caso de manera lenta. En el caso del dúplex 5050 no hay regeneración de capa y la velocidad de disolución aumenta con el tiempo de ensayo. Por último el 430 PM presenta mayor velocidad de corrosión, mostrando una superficie muy atacada (Figura 31). Al igual que en el caso anterior vemos que en tiempo cortos la velocidad es alta debido a la formación de la picadura.

Visto el comportamiento individual frente a la corrosión mediante la técnica del ruido electroquímico, se puede afirmar que aquellos materiales que presentan mejor comportamiento en cuanto a velocidad de disolución son aquellos que dieron mejores resultados en los ensayos potencio-cinéticos de polarización anódica, donde se encuentran los aceros inoxidable austeníticos seguidos de los dúplex. Si bien es verdad que en aquellos materiales donde aparece un gran ataque como consecuencia de la presencia de otro proceso de corrosión diferente a la corrosión por picaduras, los resultados obtenidos no coinciden con los realizados en otros trabajos mediante polarización anódica.

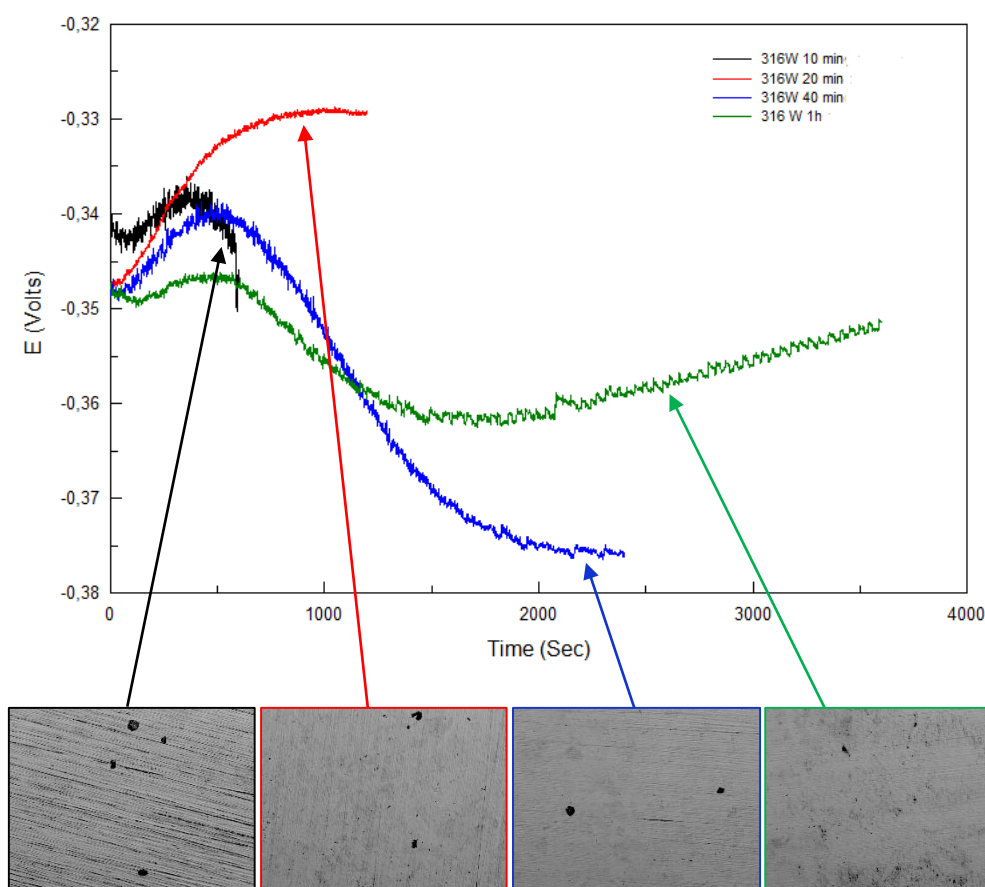
7.2.4 Estudio del RE a distintos tiempos de ensayo

A continuación se realiza un análisis de los materiales estudiados a diferentes tiempos de ensayo. Para ello se comparan las diferentes curvas Potencial – tiempo, acompañadas de sus micrografías a 100 aumentos.

1) ACEROS INOXIDABLES CONFORMADOS POR DEFORMACIÓN PLÁSTICA EN FRÍO (WROUGHT)

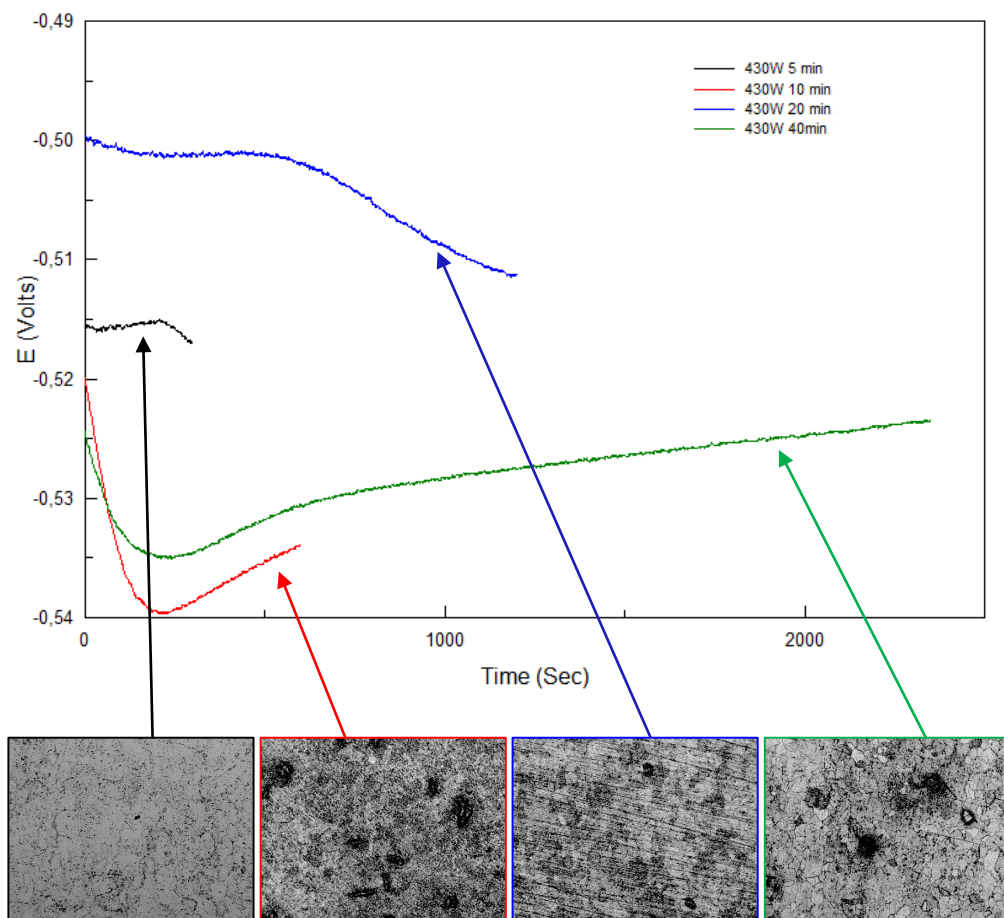
• 316W

En el gráfico adjunto podemos ver que el comportamiento es similar para los tiempos ensayados, en todos se aprecia una ligera caída de potencial seguida de una rápida recuperación. Sin embargo, si observamos los registros a mayores tiempos, vemos que el potencial vuelve a caer, incluso a valores más anódicos que los de partida. Para los registros de 1 y 3 horas (anexo 2.a) el potencial vuelve a recuperarse lentamente, aunque dicha recuperación no resulta para la repasivación total y por lo tanto la picadura avanza lentamente con el tiempo. Dicho comportamiento se observa en las micrografías, donde a tiempos mayores se aprecia alguna picadura más, pero de menor tamaño, indicando que la corrosión avanza a baja velocidad.



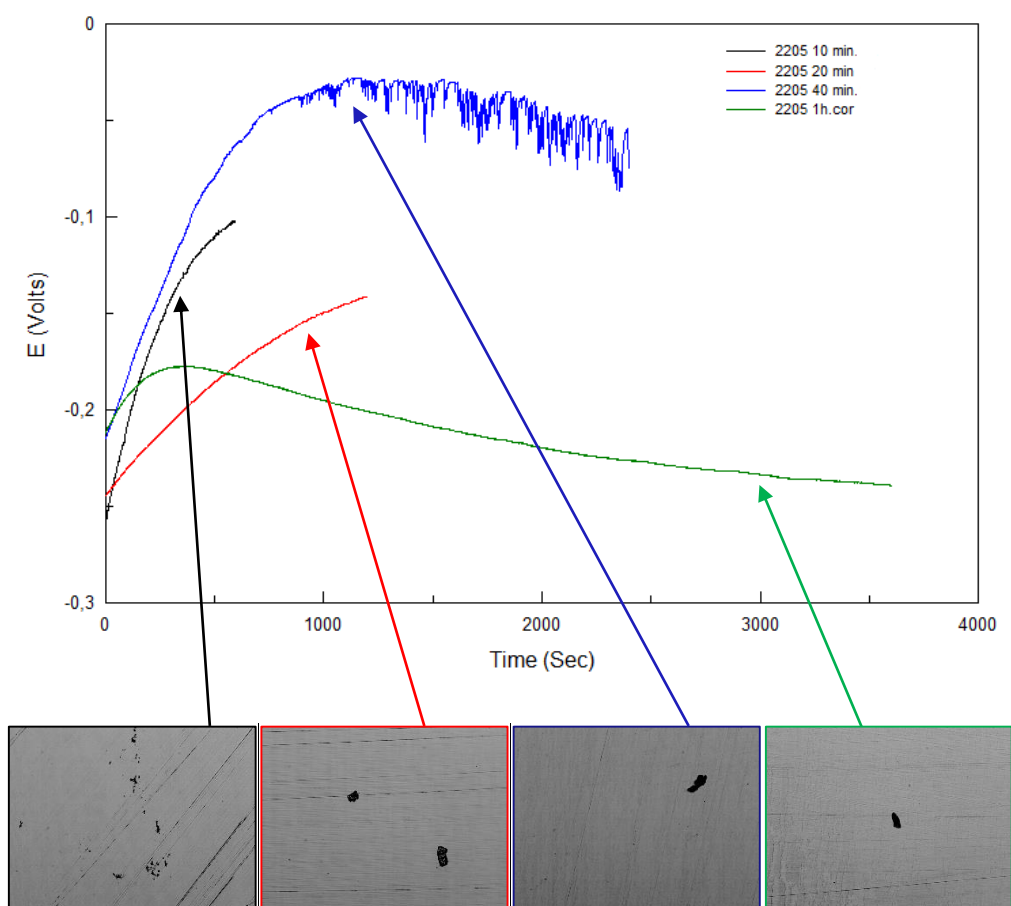
- **430W**

Se aprecia una ligera caída de potencial a tiempos cortos con aumento de intensidad de corriente. A tiempos mayores (40 minutos) vemos como el potencial cae rápidamente a valores más anódicos y posteriormente se recupera lentamente llegando a estabilizarse. En las micrografías adjuntas reflejan que a medida que aumenta el tiempo del ensayo, la probeta está más deteriorada lo que se corresponde con el aumento de densidad de corriente y la lenta recuperación de potencial que nos informa de la no repasivación y por lo tanto progresa la corrosión localizada. También destacar que en este material aparece otro tipo de corrosión localizada que interfiere en los datos de corrosión por picadura.



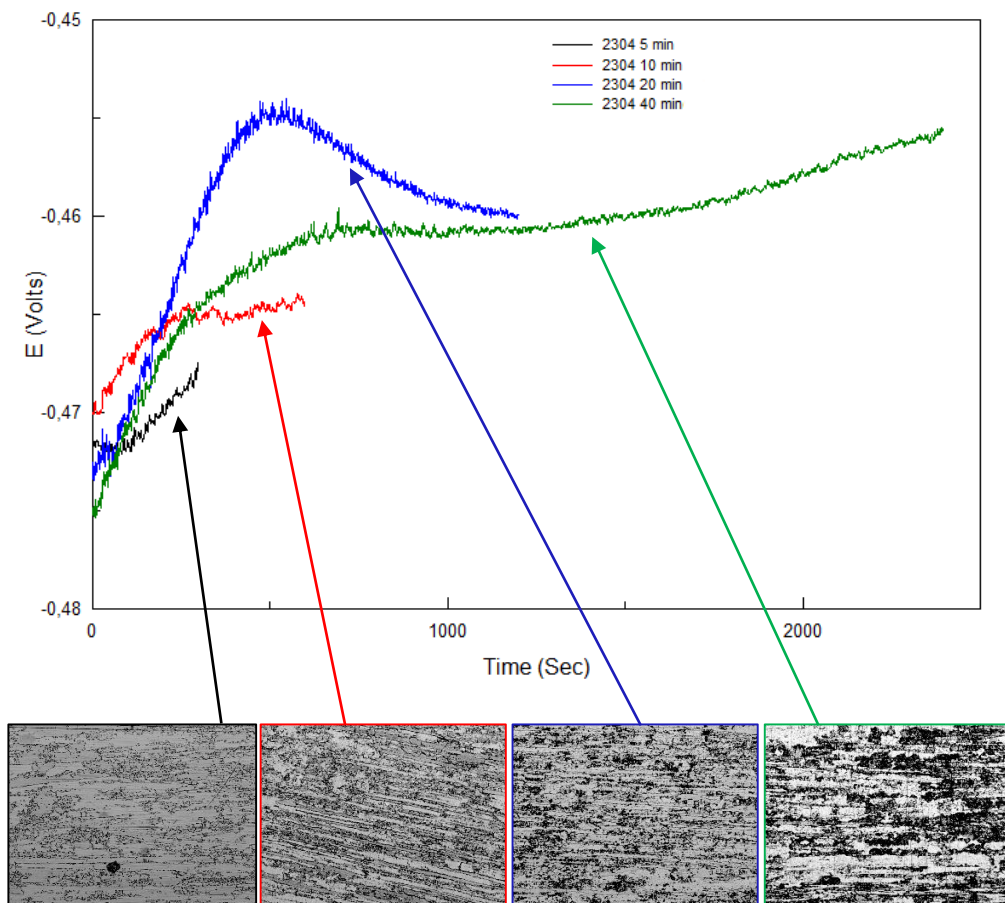
- **2205**

En la serie de tiempo en potencial que se muestra en la figura inferior se observa un ennoblecimiento de los valores del potencial desde potenciales más anódicos, informándonos por lo tanto de la estado pasivo por parte del material bajo estudio. Como vemos en el registro de 40 minutos, presenta tránsitos de baja amplitud y pronta recuperación. Estos tránsitos súbitos también han sido observados en los registros de corriente (anexo 2.b), asociados a la nucleación de picadura metaestable, ya que viendo que el potencial continúa su tendencia hacia valores más nobles, se puede suponer que estas picaduras nuclearon pero esto no significa que el ataque se propague. Esta justificación se corrobora con las micrografías que acompañan a los registros de potencial, donde a tiempos cortos aparecen picaduras que no aumentan en cantidad ni en tamaño al prolongar el ensayo. Al contrario, las picaduras con el tiempo disminuyen y son más pequeñas informándonos de la repasivación del material.



- **2304**

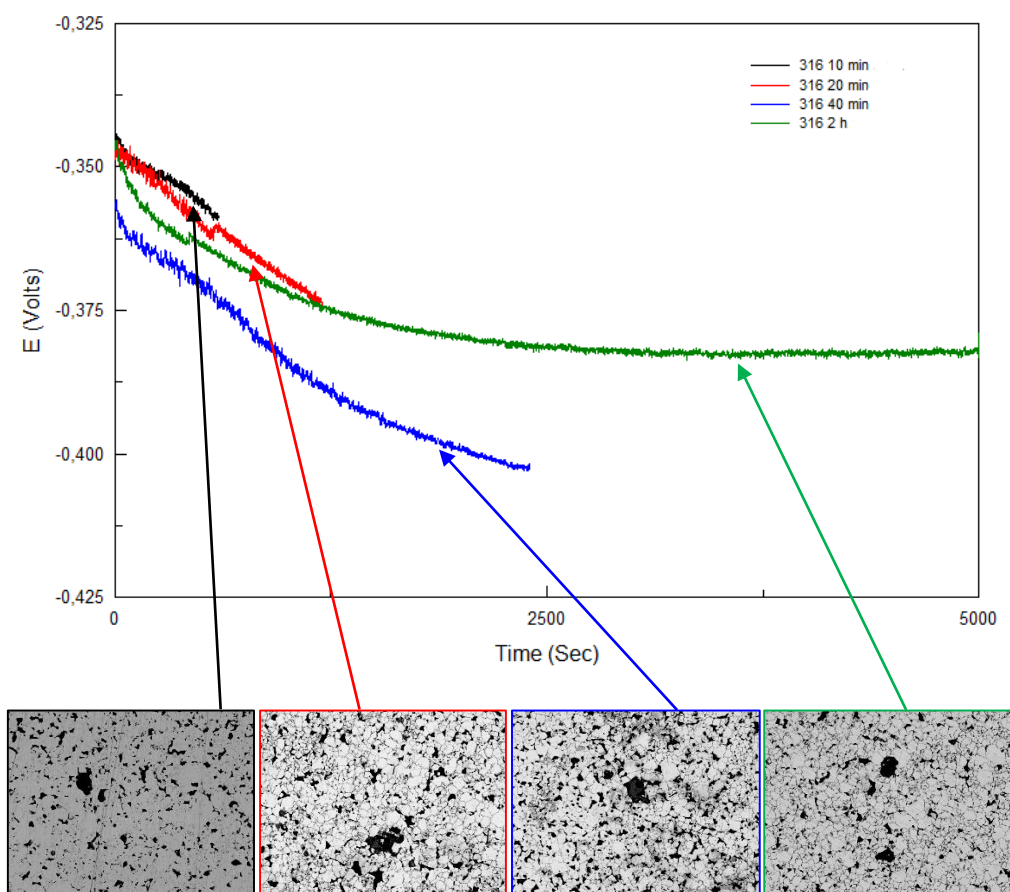
Aumento de potencial en todos los casos. Datos que no se corresponden con las micrografías observadas ya que después de los ensayos las probetas aparecen muy atacadas. Estudiando más detenidamente estas imágenes vemos que el ataque predominante se corresponde con corrosión en borde de grano dificultando el estudio del comportamiento frente a la corrosión por picaduras. Se puede afirmar que aparecen picaduras a tiempos de ensayo cortos como en la micrografía de 5 minutos, donde vemos claramente la existencia de una picadura la cual no aparece a mayores tiempos de ensayo, como muestran las micrografías siguientes donde predomina el ataque intergranular, ocultando la existencia de posibles picaduras. La corrosión intergranular pura, no puede estudiarse mediante la técnica de ruido electroquímico debido a que el ruido de la punta de penetración intergranular es protegido por las paredes [17]. Lo que si podemos decir claramente, es que presenta corrosión localizada con rotura de la capa pasiva que no se regenera.



2) ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS

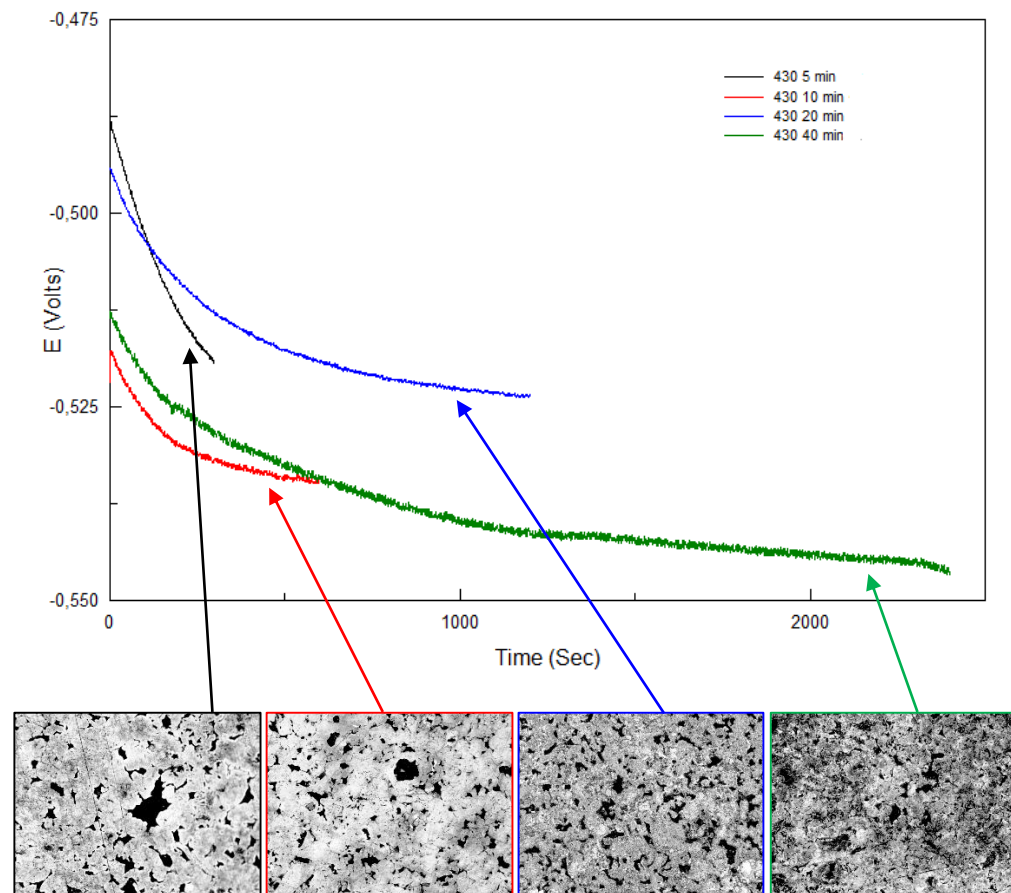
- 316 PM

En todos los tiempos ensayados se observa un descenso de potencial a valores más activos causado posiblemente por la disolución de la película pasiva. Aunque todos siguen la misma tendencia, destacar que en el registro obtenido tras 2 horas de ensayo muestra una estabilización de potencial, indicando probablemente el comienzo de la repasivación. En el registro de corriente del mismo ensayo también aparece estabilización de la corriente, quizá al no aumentar el número de sitios activos. Las velocidades de corrosión obtenidas en el apartado anterior justifican este comportamiento. Del mismo modo las micrografías confirman lo anteriormente expuesto, ya que no se aprecia aumento ni en tamaño ni en número de las picaduras inicialmente originadas con el paso del tiempo.



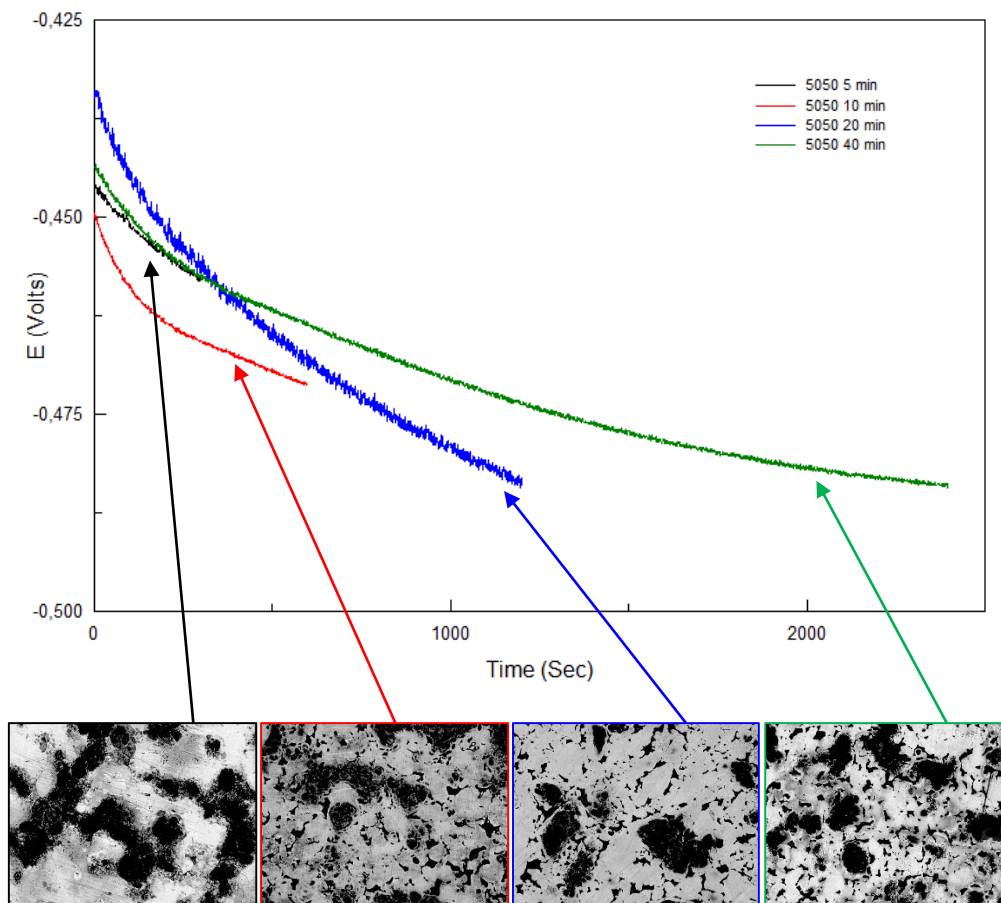
- **430 PM**

Comportamiento similar al mostrado en el material austenítico anterior. Aparece caída de potencial y esa caída continúa con el aumento del tiempo del ensayo sin llegar a estabilizarse, de tal manera que existe disolución de la capa protectora sin recuperación de la misma. Este comportamiento se corresponde con los datos de velocidad de corrosión, donde aumentaba con el incremento del tiempo. Viendo las micrografías la picadura no se reduce a corto tiempo, ya que a largos periodos la probeta está totalmente atacada y no podemos apreciar nada.



- **5050 PM**

De nuevo en este material aparece un descenso del potencial de corrosión en todos los tiempos ensayados y también un avance de la picadura en cantidad y tamaño con el aumento del tiempo. Por lo tanto podemos suponer que la causa de la caída del potencial se debe a la rotura de la capa pasiva y formación de las picaduras, y al no aparecer estabilización de dichos potenciales, no hay recuperación del estado pasivo.



7.2.5 Estudio comparativo frente a los procesos de corrosión mediante el comportamiento del ruido electroquímico en los materiales estudiados

Del gráfico potencial-tiempo de la Figura 34, podemos decir es que como ya se ha ido extrayendo de los anteriores estudios el dúplex 2205 es el que presenta un comportamiento mejor frente a los procesos de corrosión localizada ya que la tendencia del potencial de corrosión a medida que avanza

el tiempo de ensayo es a aumentar, informándonos de la protección del material mediante capa pasiva.

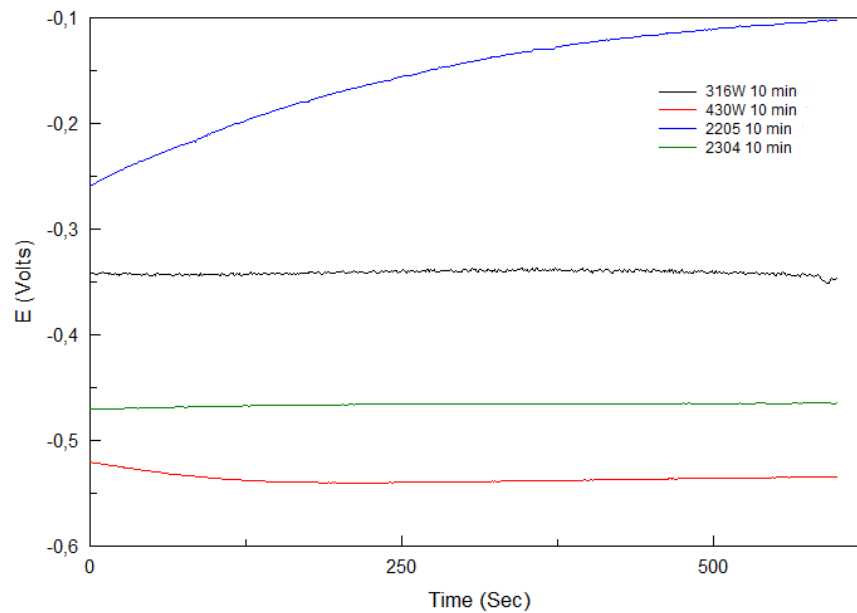


Figura 34. Comparación (E-t) Wrought, 10 min

En el registro intensidad-tiempo (Figura 35), se aprecia como el acero ferrítico presenta el peor comportamiento frente a la corrosión, con grandes aumentos de intensidades de corriente. Mientras que el dúplex 2205 presenta un típico espectro de estado pasivo. En el acero austenítico el comportamiento es típico de corrosión por picaduras con presencia de picos de intensidad, comportamiento similar tiene el dúplex 2304.

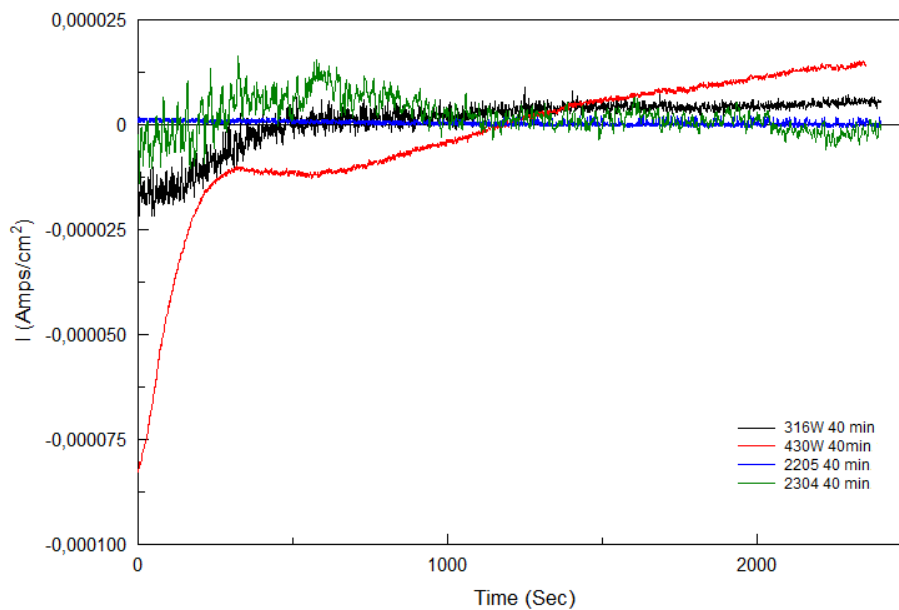


Figura 35. Comparación (I-t) Wrought, 40 min

Viendo el registro potencial-tiempo (Figura 36) de los materiales pulvimetalúrgicos, volvemos a encontrarnos con el mismo comportamiento que el observado en apartados anteriores. Los tres aceros presentan la misma tendencia cuando les realizamos el ensayo de ruido electroquímico. En todos desciende el potencial con el tiempo de ensayo. El peor comportamiento vuelve a presentarlo el 430PM que posee potenciales más anódicos, seguido del dúplex y por último el acero austenítico. En el registro intensidad-tiempo (Figura 37) el acero 430PM presenta un claro aumento de la intensidad con el tiempo como consecuencia de la mayor disolución de la probeta a medida que transcurre el ensayo. Los aceros austenítico y dúplex presentan comportamientos similares indicando corrosión por picaduras.

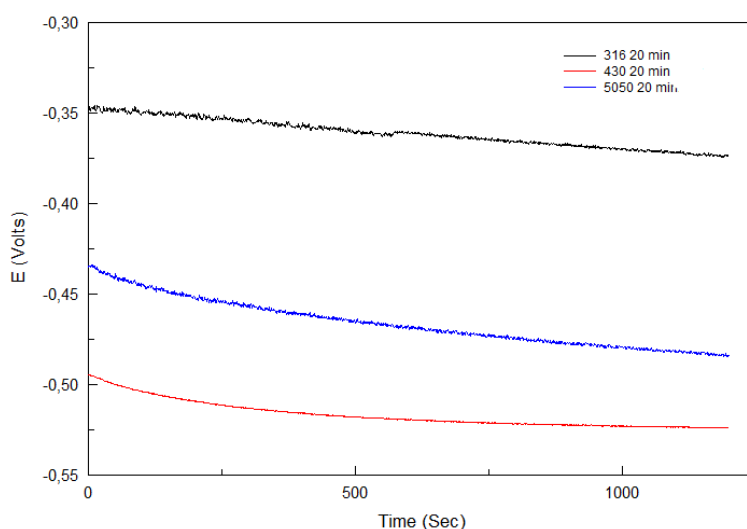


Figura 36. Comparación (E-t) PM, 20 min

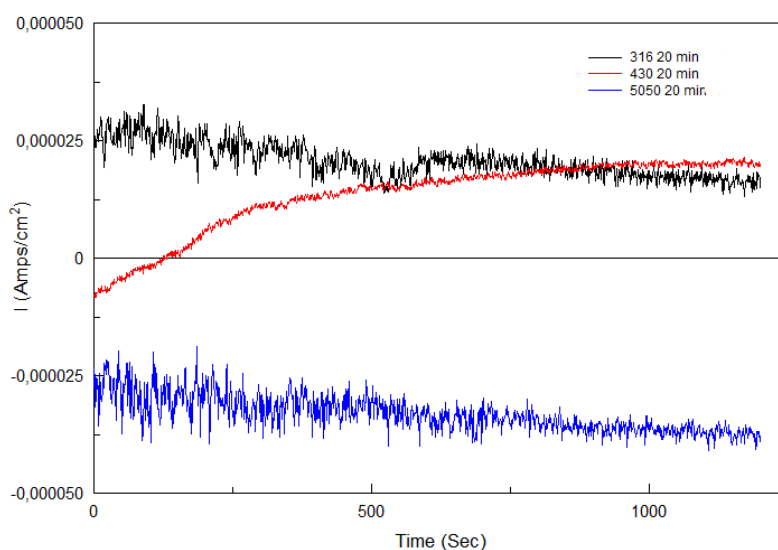


Figura 37. Comparación (I-t) PM, 20 min



8. CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES

1. Hemos podido comprobar que mediante la técnica de ruido electroquímico para el estudio del comportamiento a la corrosión se puede extraer información clara y precisa sobre el estado en el que se encuentran los materiales cuando son sometidos a diversos medios. Esta información nos la proporcionan los datos extraídos de los registros de Potencial-tiempo e Intensidad-tiempo.
2. La observación visual de las señales de RE nos permite saber si el material se encuentra en estado pasivo, presenta corrosión localizada o por el contrario corrosión uniforme. En los materiales estudiados hemos visto que solamente el acero dúplex conformado por deformación plástica 2205 se encuentra en estado pasivo con aparición de picaduras metaestables que se redisuelven. Los aceros ferríticos tanto Wrought como pulvimetalúrgico tienen el peor comportamiento apareciendo corrosión casi generalizada en toda la superficie ensayada. Los demás aceros presentan un típico espectro de corrosión por picadura.
3. Por medio del Índice de Localización (IL) obtenido de los ensayos de RE hemos podido determinar el tipo de corrosión que sufren los distintos materiales ensayados (corrosión localizada, mixta o uniforme). Todos los materiales presentan corrosión localizada.
4. Mediante las medidas de la resistencia de ruido se calcula las velocidades de corrosión. Donde las mayores tasas de disolución las vuelven a presentar los aceros ferríticos (Wrought y PM). Por el contrario el acero inoxidable dúplex 2205 tiene tasas mínimas, confirmándonos el estado pasivo.
5. La información obtenida mediante esta técnica corrobora los datos ya existentes de los ensayos por PA. Si bien es verdad que mediante esta técnica no se introduce dispersión en el medio de estudio.
6. La técnica del RE permite la determinación de procesos submicroscópicos de nucleación de la corrosión, con extrema sensibilidad y en tiempo real, lo cual, por ser imposible con los métodos electroquímicos tradicionales, abrió una ventana en la investigación y monitoreo de la corrosión.



8.1 Recomendaciones para trabajos futuros

- En algunos materiales donde los espectros de intensidad-tiempo eran difíciles de interpretar, podemos realizar un nuevo estudio mediante el método por dominio de frecuencias de este modo obtenemos el llamado *espectro en potencia* que es la gráfica de potencia en función de la frecuencia. La estimación del espectro en potencia se realiza mediante los métodos la transformada de Fourier o el método de máxima entropía.
- Estudio del comportamiento del ruido electroquímico con velocidades de adquisición de datos diferentes a las realizadas en este trabajo.
- A partir de este trabajo se puede seguir avanzando con nuevos materiales como aceros inoxidables dedicados para biomateriales.
- Además en el grupo de investigación en el que he trabajado se pretende utilizar esta técnica para los estudios de tribocorrosión.



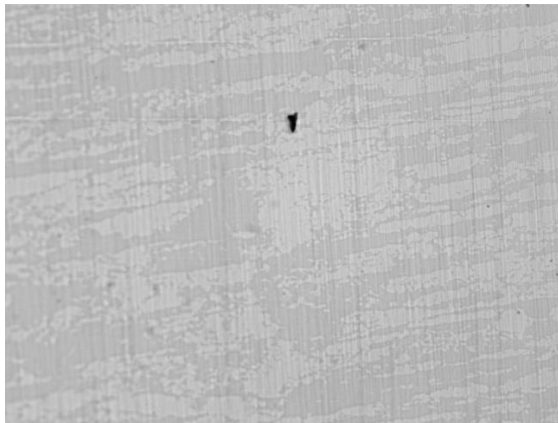
ANEXO 1. MICROGRAFÍAS

ANEXO 1. MICROGRAFÍAS

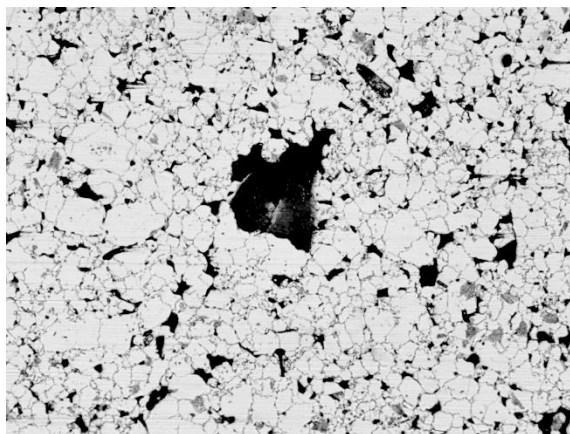
a) Micrografía 316 - 3h (100X)



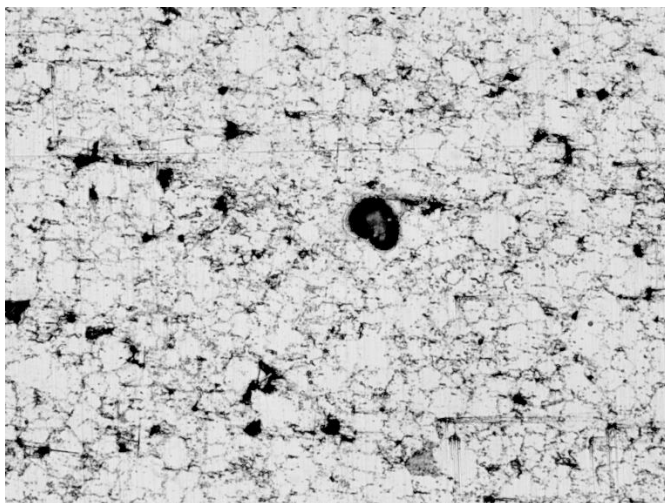
b) Micrografía 2205 - 6,5h (100X)



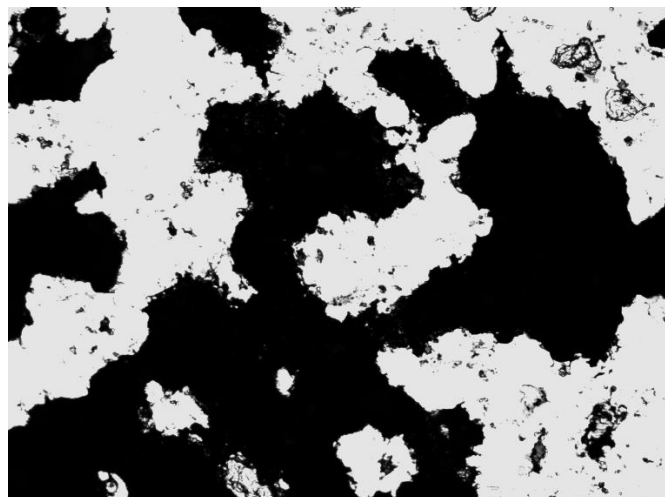
c) Micrografía 316PM - 1h (100X)



d) 316PM - 6h (100X)



e) 5050PM - 7h (100X)

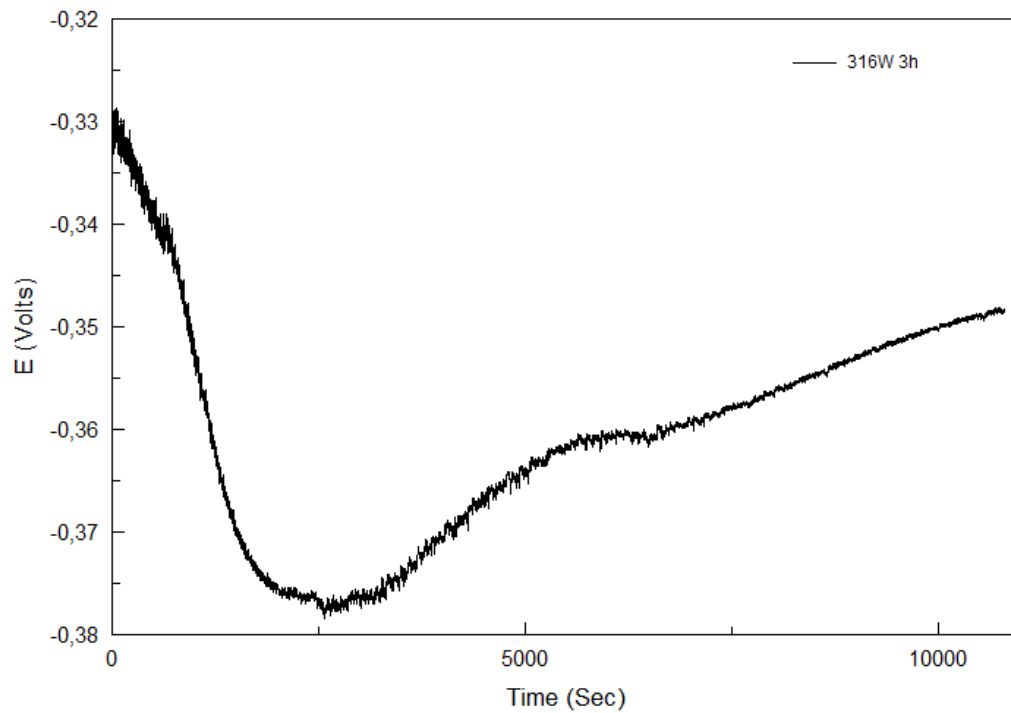




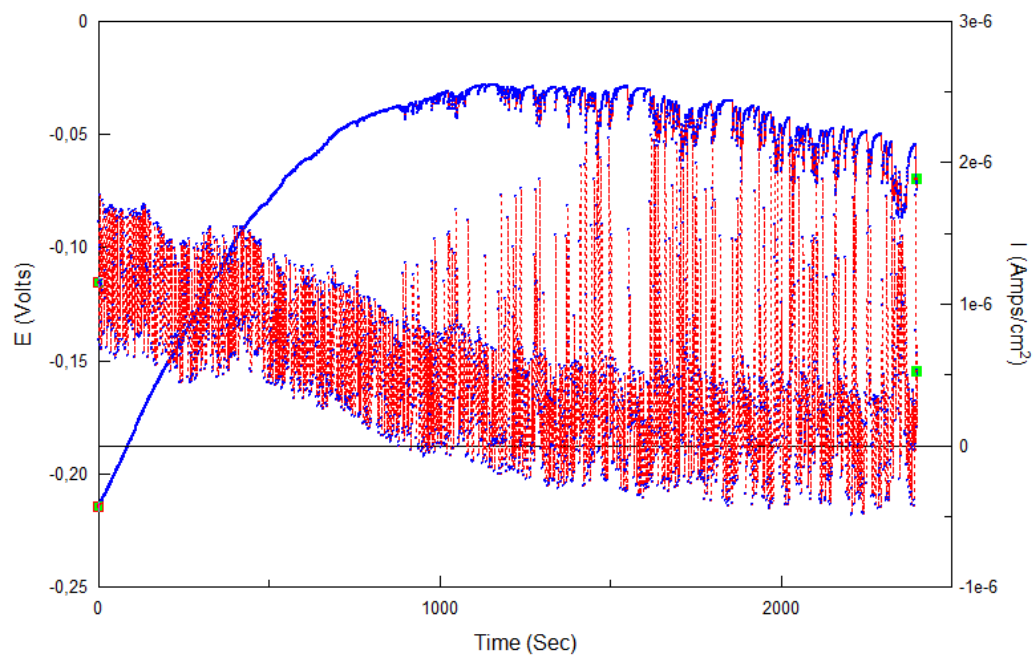
ANEXO 2. GRÁFICAS

ANEXO 2. GRÁFICAS

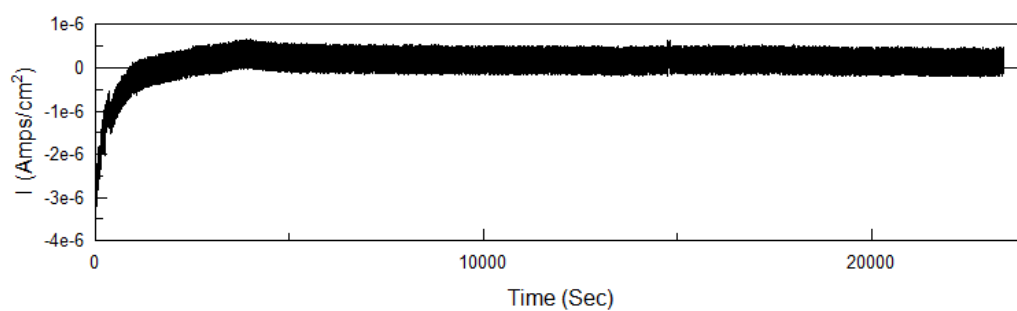
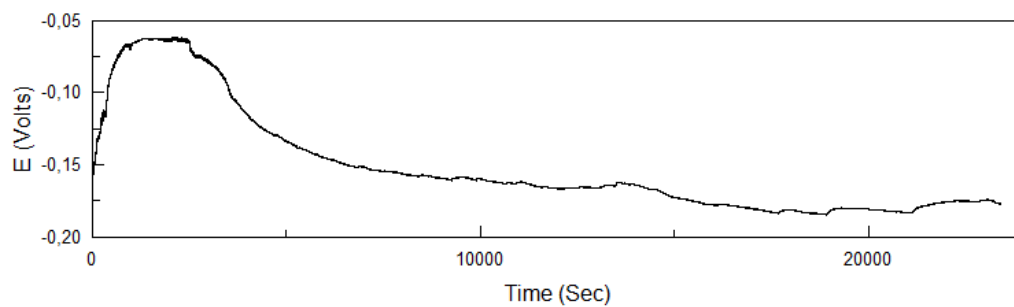
a) 316W (3h) Potencial-tiempo



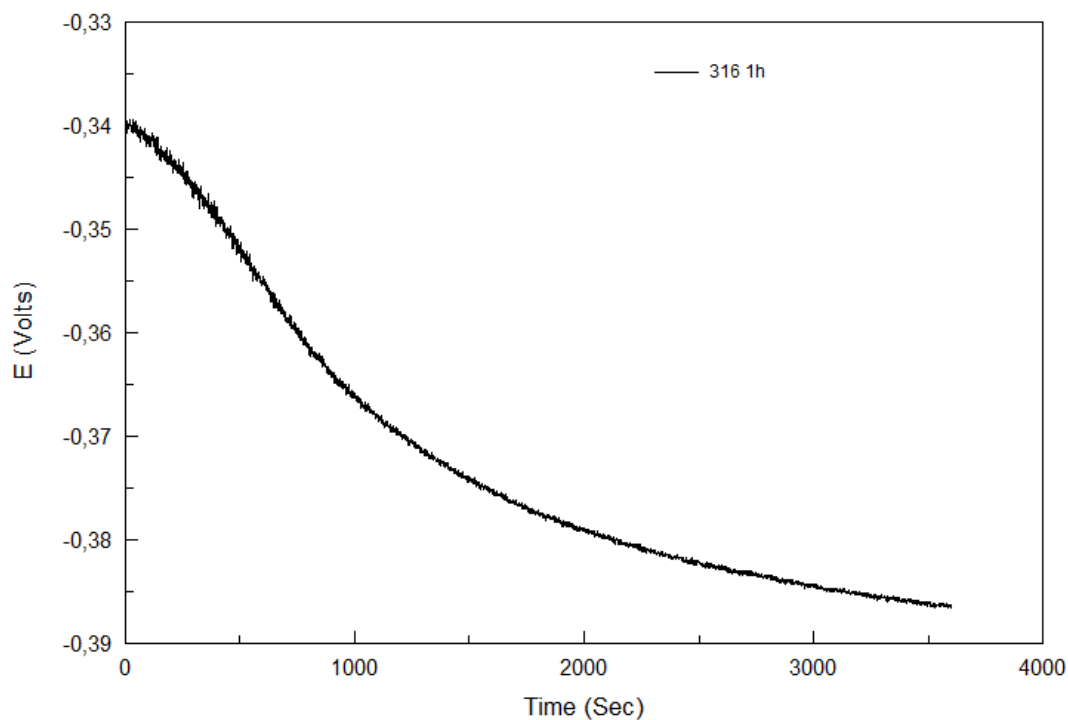
b) 2205 (40 min) Potencial/Intensidad-tiempo



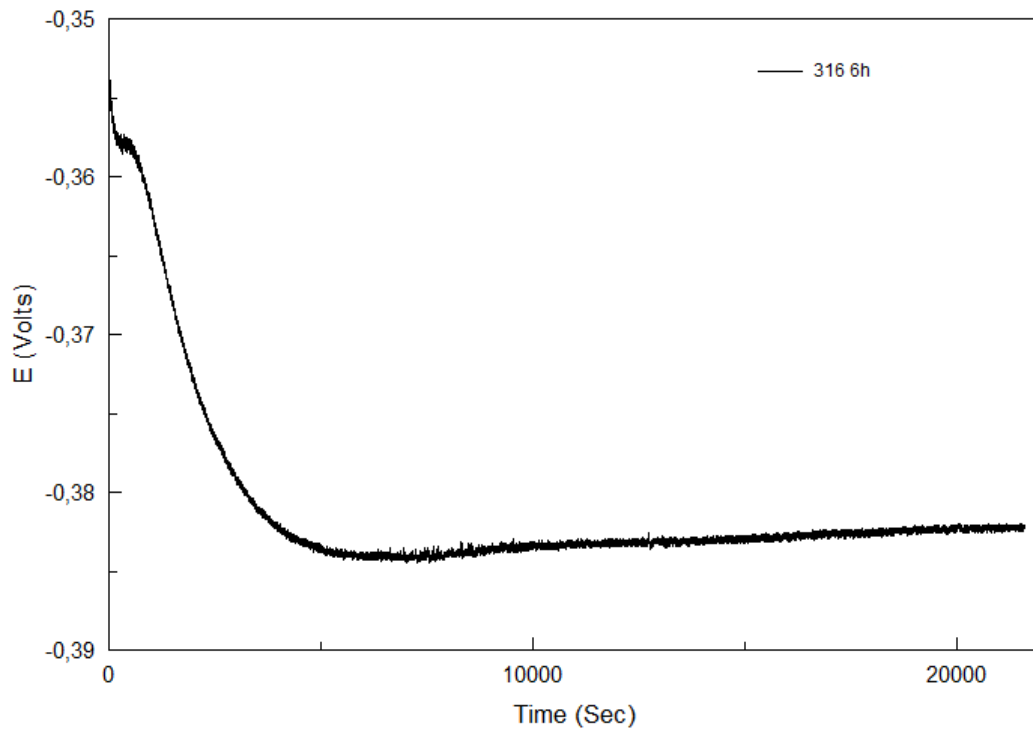
c) 2205 (6h 30 min) Potencial-tiempo e Intensidad-tiempo



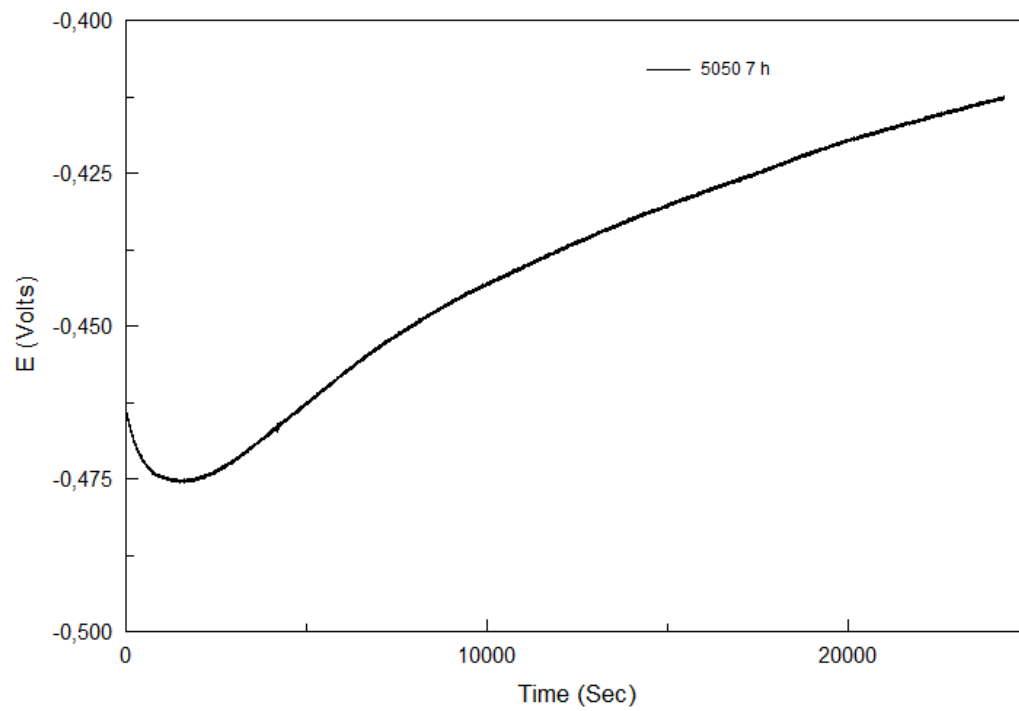
d) 316 PM (1h) Potencial-tiempo



e) 316 PM (6h) Potencial-tiempo



f) 5050 PM (7h) Potencial-tiempo





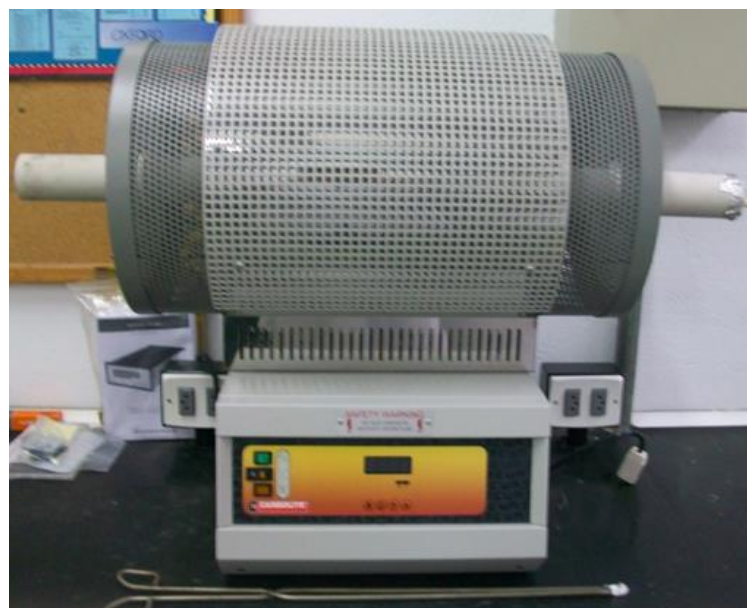
ANEXO 3. EQUIPOS UTILIZADOS

ANEXO 3. EQUIPOS UTILIZADOS

a) Prensa hidráulica de compactación



b) Horno de sinterizado



c) Tronzadora metalográfica de precisión



d) Prensa metalográfica



e) Lijadora de cinta



f) Taladro de columna



g) Desbastadora



h) Equipo de limpieza por ultrasonidos



i) Pulidora mecánica



j) Solartron





BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Di Caprio (1987). *Los aceros inoxidables*. Traducción de J. Aparicio Verdoy y adaptación técnica de M. Forés. Barcelona. Editorial: Ebrisa.
- [2] F.R Morral, E. Jimeno, P. Molera (1985). *Metalurgia general. Tomo II*. Barcelona. Editorial: Reverté
- [3] ASM Handbook, Volume 13. *Corrosion*. ASM International
- [4] L. Bilurbina Alter (2003). *Corrosión y protección*. Barcelona. Universidad Politécnica de Cataluña
- [5] J.R Kearns, J.R Scully, P.R Roberge, D.L Reichert, J.L Dawson. *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. ASTM
- [6] W.P Iverson. *Transient voltaje change produced in corroding metal and alloy*. Journal of the Electrochemical Society 6 (1968) 617-618.
- [7] M.G Pujar, T. Anita, H. Shaikh, R.K Daval, H.S Khatak. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007)301-310. U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam *J.Electrochem. Soc.* 144, (1997) 31.
- [8] S. Girija, U. Kamachi Mudali, V.R. Raju, R.K Dayal, H.S Hatak, Baldev Raj., “*Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method*”, Mat. Sci. and Eng. A407, 188, (2005).
- [9] Javier Botana, Álvaro Aballe, Mariano Marcos Bárcena. *Ruido Electroquímico: Métodos de Análisis*. Universidad de Cádiz, Septem Ediciones, España, 2002.
- [10] D.A Eden, *Electrochemical Noise - The First Two Octaves*, NACE Corrosion 98, Houston, USA, 1998, paper 386.
- [11] J.M Malo-Tamayo, J. Uruchurtu. *Técnica del Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión*. Instituto de investigaciones eléctricas
- [12] Yong-Jun Tan, *Interpreting Electrochemical Noise Resistance as a Statistical Linear Polarization Resistance*, Journal of Corrosion Science and Engineering, Volume 1 Paper 11, 1999.
- [13] F. Mansfeld, C.C Lee. “*J. Electrochem*” Soc.144 (1997) 2068
- [14] ASTM STANDARD, G 199-09 Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement
- [15] ASTM G5-94 (Reapproved 2004), Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [16] S. Girija, U. Kamachi, V.R. Raju, R.K. Dayal, H.S. Khatak, Baldev Raj. *Materials Science and Engineering A 407* (2005) 188-195
- [17] R.A. Cottis, RUSSIAN JOURNAL OF ELECTROCHEMISTRY Vol. 42 No. 5 2006