



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

**Grado en Ingeniería Mecánica**

**ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DEL  
ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN EN LA  
RESPUESTA DE UNA UNIÓN SOLDADA A ENSAYOS  
EPR Y EPRDL**

**Autor:**

**Fernández Prieto, Laura**

**Tutor:**

**De Tiedra Frontaura, M<sup>a</sup> del Pilar  
Departamento de Ciencia de los  
Materiales e Ingeniería Metalúrgica**

**Valladolid, Julio 2016.**

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecerles a mis padres y mi hermana el apoyo incondicional que me han dado. Agradecerles también que no me hayan dejado rendirme, y por creer y confiar en mí. Sin su ayuda y apoyo hubiera sido imposible llegar hasta aquí.

En segundo lugar dar las gracias a mi tutora, María del Pilar. Gracias por su ayuda, sin la cuál no hubiera podido llevar a cabo este trabajo.

Y finalmente, a todos mis amigos y compañeros, por estar siempre a mi lado y animarme a seguir luchando por mis metas y por la gran satisfacción que compartimos al finalizar una etapa tan importante de nuestras vidas.

Gracias por todo, Valladolid, Julio 2016.

## RESUMEN, PALABRAS CLAVE.

En este trabajo se estudia la influencia del endurecimiento por precipitación en las distintas zonas que conforman al material tras una soldadura por puntos. Se comparan dos pruebas diferentes de reactivación electroquímica, el ensayo EPR y el EPRDL. Se estableció una metodología cuantitativa a través de la cuál se verifica que el mejor comportamiento se consigue con un tratamiento de sensibilización a 720°C para tiempos de exposición bajos, correspondiente a las 0,5 horas para ambos ensayos.

PALABRAS CLAVE: ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO, ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN, ENSAYO DE REACTIVACIÓN ELECTROQUÍMICA, SOLDADURA POR RESISTENCIA POR PUNTOS.

## ABSTRACT, KEYWORDS

This work studies the influence of precipitation hardening distinguishing the different areas that conform this material after resistance spot welding. Two different electrochemical reactivation tests are compared, the EPR and the EPRDL test. It was established a quantitative methodology through which verified that the best performance is achieved with a sensitization treatment at 720 ° C for low exposure times, corresponding to 0.5 hours for both tests.

KEYWORDS: AUSTENITIC STAINLESS STEEL, PRECIPITATION HARDENING, ELECTROCHEMICAL REACTIVATION TEST, RESISTANCE SPOT WELDING.

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. ENUNCIADO DEL TRABAJO	9
1.2. ANTECEDENTES	9
1.3. OBJETIVO	9
2. DESARROLLO	11
2.1. ACERO INOXIDABLE	11
2.1.1. RESEÑA HISTÓRICA	11
2.1.2. RESEÑA METALÚRGICA	12
2.1.3. ELEMENTOS DE LOS ACEROS INOXIDABLES	18
2.2. ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO	19
2.3. ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO ENDURECIBLE POR PRECIPITACIÓN	22
2.4. ACERO A286	24
2.5. SOLDADURA POR RESISTENCIA ELÉCTRICA	25
2.6. ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN	31
2.7. CORROSIÓN	32
2.7.1. ENSAYOS DE CORROSIÓN	34
2.7.1.1. ENSAYO EPR	35
2.7.1.2. ENSAYO EPRDL	40
3. PROCESO EXPERIMENTAL	43
3.1. INTRODUCCIÓN	43
3.2. OBTENCIÓN DE LAS PROBETAS	43
3.3. ESTUDIO MICROESTRUCTURAL	46
3.3.1. ATAQUE ELECTROLÍTICO CON ÁCIDO OXÁLICO	46
3.4. ENSAYOS DE CORROSIÓN	47
3.4.1. ENSAYO EPR	48
3.4.2. ENSAYO EPRDL	50
4. RESULTADOS	53
4.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	53
4.1.1. ATAQUE CON ÁCIDO OXÁLICO.	53
4.2. ENSAYOS DE CORROSIÓN	58

4.2.1. ENSAYOS EPR	58
4.2.2. ENSAYOS EPRDL	76
5. CONCLUSIONES	91
6. LÍNEAS DE FUTURO	94
7. ANEXOS	95
7.1. GRÁFICAS	95
7.1.1. ENSAYOS EPR	95
7.1.2. ENSAYOS EPRDL	105
7.1.3. REPETIBILIDAD EPR	115
7.1.4. REPETIBILIDAD EPRDL	119
7.2. TABLAS	123
8. EQUIPOS UTILIZADOS	130
9. BIBLIOGRAFÍA	135



## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1. ENUNCIADO DEL TRABAJO**

Análisis de la influencia del endurecimiento por precipitación en la respuesta de una unión soldada a ensayos EPR y EPRDL.

### **1.2. ANTECEDENTES**

Este trabajo se enmarca dentro de un estudio mucho más amplio que el Departamento de Materiales viene realizando desde hace ya unos años. Se ha trabajado en el ámbito de la corrosión de aceros inoxidable, evaluando cómo influyen en el comportamiento frente a diversos modos de corrosión variables como el grado de deformación, el tiempo de sensibilización, etc.

En este trabajo se trabaja con chapa de un acero inoxidable austenítico A-286 que además es endurecible por precipitación previamente sometida a uniones soldadas por resistencia.

### **1.3. OBJETIVO**

El trabajo “Análisis de la influencia del endurecimiento por precipitación en la respuesta de una unión soldada a ensayos EPR y EPRDL” pretende analizar la respuesta de las uniones soldadas, sometidas a endurecimiento por precipitación, a los ensayos EPR y EPRDL con el fin establecer una relación entre dicho endurecimiento por precipitación y la resistencia a la corrosión localizada de las distintas zonas que conforman la soldadura.

Este proyecto se encuadra dentro de un conjunto de proyectos que el Departamento de Materiales viene desarrollando en la actualidad. El objetivo común

de todos ellos es el conocimiento del comportamiento en servicio del acero inoxidable austenítico endurecible por precipitación A286.

En particular se ocupa de la evaluación de la corrosión del acero A286 mediante la realización de ensayos EPR y EPRDL, siendo estudiadas otras posibilidades por diferentes proyectos que se vienen realizando en la actualidad y que continuarán en un futuro.



## 2. DESARROLLO

### 2.1. ACERO INOXIDABLE

#### 2.1.1. RESEÑA HISTÓRICA

Los aceros inoxidable son un producto típico del siglo XX. Su descubrimiento y producción, precedido por casi un siglo de estudios, se consiguió gracias al desarrollo de la siderurgia a finales del siglo pasado, y a la llegada de los hornos eléctricos a comienzos de éste, los cuales permiten la obtención de estas aleaciones de gran pureza y compleja composición a nivel industrial y costos económicos.

La empresa Krupp solicitó en Alemania dos patentes en el año 1912 para aceros inoxidable austeníticos del 18% en cromo y del 8% en níquel. Un año más tarde la siderurgia Firth Brown de Gran Bretaña realiza la primera colada industrial de acero inoxidable martensítico para la fabricación de hojas de cuchillo con el 12,86% en cromo, 0,24% en carbono, 0,2% en silicio y 0,44% en manganeso. Será en 1914 cuando se ponga a punto la producción de acero inoxidable ferrítico con solo cromo en EEUU.

Sus primeras aplicaciones se destinan a la construcción de válvulas para motores de combustión interna durante la Primera Guerra Mundial. A partir de los años 20 comienza su difusión a todos los sectores, prosiguiendo su desarrollo hasta nuestros días.

En España cobran importancia a partir de los años 50 con la fabricación de barras y pletinas, destacando empresas como Roldan, S.A. y Olarra, S.A.

La Compañía Española para la fabricación del Acero Inoxidable, ACERINOX, comienza su actividad en 1970 para la fabricación de productos planos, chapas y flejes. Actualmente cuenta con cuatro de las factorías más competitivas del mundo en cuatro continentes distintos gracias a su excelente estructura productiva.

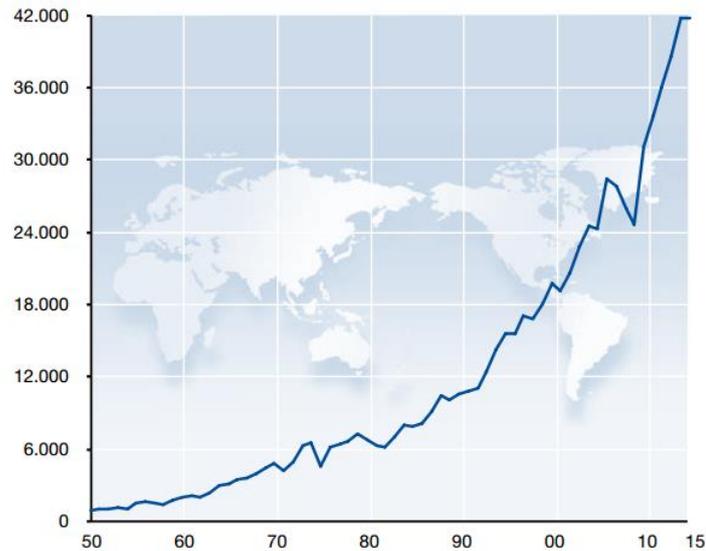


Fig. 1 – Producción mundial de acero inoxidable en 2015. [1]

En la figura 1 se muestra la producción mundial de acero inoxidable a lo largo del S. XX. Se puede observar que mientras que 1995 se acercaba a las 16 millones de toneladas, en 2010 dicha producción se había duplicado, con evolución en aumento, aunque con un cierto estancamiento este último año. Se aprecia un cambio de pendiente a partir de 1982, puesto que no había datos disponibles hasta la fecha de la producción de la URSS, China y Europa Oriental.

En la actualidad, la producción de aceros inoxidables se efectúa mediante métodos tradicionales, siendo estos bien el horno eléctrico de arco o bien el horno eléctrico de inducción, o mediante nuevos métodos que van perfeccionándose con el tiempo.

### 2.1.2. RESEÑA METALÚRGICA

En ingeniería metalúrgica, el término acero se utiliza para denominar a una mezcla de hierro con una cantidad de carbono variable, entre el 0,03% y el 2,14% en masa de su composición. Por debajo de este intervalo se encuentran las aleaciones consideradas como sólo de hierro, y por encima, las fundiciones, hasta alcanzar el



6,67% de carbono. Sus propiedades físico-químicas se consiguen mejorar mediante la adición de carbono y de otros elementos, tanto metálicos como no metálicos, conservando a su vez las propiedades metálicas del hierro.

El hierro presente en el acero se combina con el oxígeno del aire para formar óxidos de hierro, surgiendo así la necesidad de la existencia de los aceros inoxidable. La norma EN 10088 [2] define a los aceros inoxidable como aquellas aleaciones férricas que contienen cromo en una proporción mínima del 10,5%.

Fue a principios del S. XX cuando se descubrió que adicionando un poco más del 10% en cromo al acero, éste no presentaba óxidos en condiciones normales. El cromo tiende a combinarse con el oxígeno, generando una pátina de óxido de cromo sobre la superficie del acero. Esta película transparente, si el ambiente es suficientemente oxidante, se vuelve a reconstruir cuando se la daña, manteniendo así una protección permanente del acero. En la fig. 2 se muestra experimentalmente cómo el porcentaje de cromo en la aleación determina el mínimo de la pérdida de peso en ambiente corrosivo de forma cualitativa.

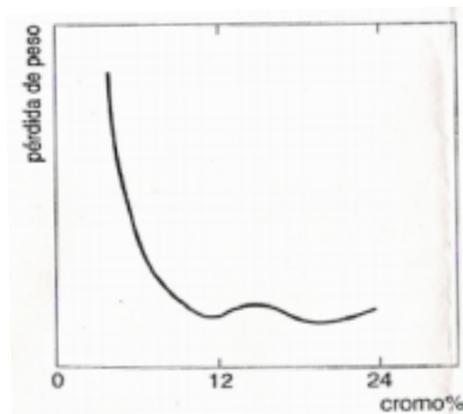


Fig. 2 - Curva de Tamman. [3]

La característica fundamental de los aceros inoxidable es, por tanto, su excelente comportamiento frente a la corrosión, tanto atmosférica, como ante otros agentes o medios más agresivos que puedan darse en el ambiente de trabajo.



Aparte del cromo, también pueden contener otros elementos, entre los cuales destacan el níquel y el molibdeno, de los cuáles se hablará más adelante.

En el caso de los aceros inoxidable se ha visto que entran en juego también otros elementos, como el cromo y el níquel, por tanto se tendrán en cuenta dos diagramas de estado más, el de ferro-cromo (fig.3) y el ferro-níquel (fig.4).

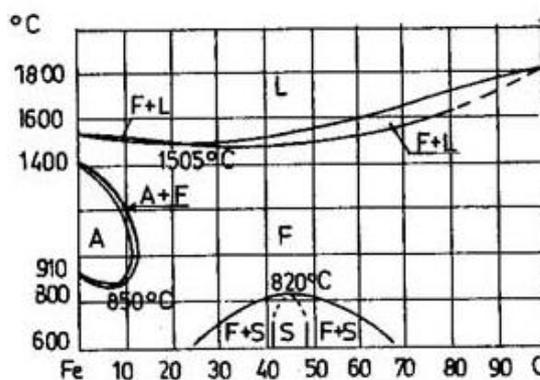


Fig. 3 - Diagrama ferro-cromo. [4]

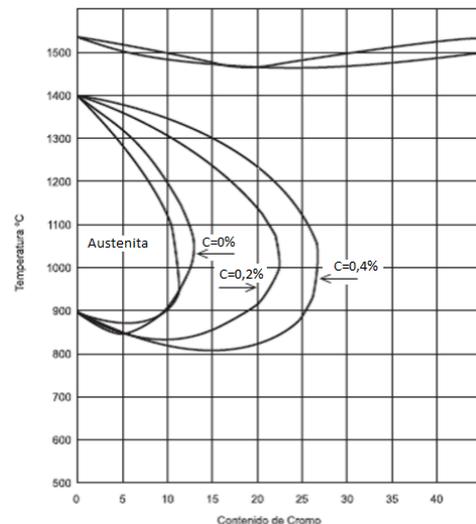


Fig. 4 - Diagrama ferro-cromo con diversos contenidos en carbono. [5]

En el diagrama ferro-cromo de la fig.4 la acción alfégena del cromo restringe el campo de existencia del hierro y para favorecer la expansión del hierro  $\alpha$ . Esto es válido para aleaciones teóricas solamente, puesto que en la fig.5 vemos la influencia del carbono, cuya acción es gammágena, de forma que el carbono delimita el campo de existencia del hierro gamma y por consiguiente de la austenita.

Para aceros inoxidable con alto contenido en cromo y temperaturas inferiores existe una nueva fase, denominada fase  $\sigma$ , que es un compuesto intermetálico hierro-cromo cuya aparición se manifiesta bajo la forma de un notable endurecimiento y extrema fragilidad. Es paramagnético, y perjudicial tanto en cuanto a su tenacidad, como en cuanto a su resistencia a la corrosión.

Otros elementos alfégenos son el silicio, el molibdeno, el titanio, el niobio y el tántalo.



En el diagrama ferro-níquel de la fig. 5 se puede ver cómo la acción gammágena del níquel ensancha el campo de formación de la austenita, ampliando su estabilidad.

También desplaza la estabilidad de la fase sigma hacia contenidos inferiores de cromo y temperaturas más elevadas.

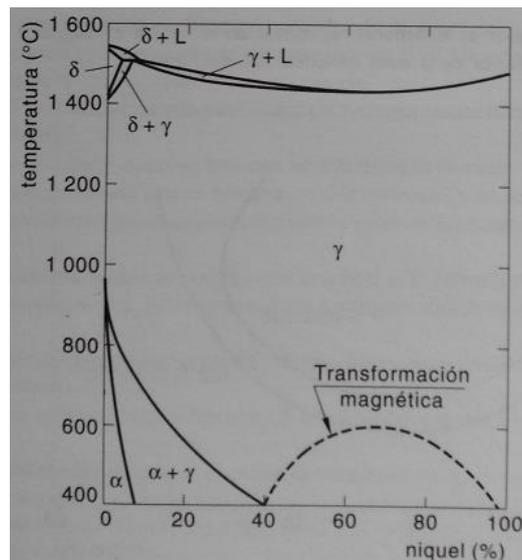


Fig. 5 - Diagrama ferro-níquel. [6]

Para contenidos en níquel superiores al 40% se observa una transformación magnética a pesar de la presencia de la fase gamma.

Otros elementos gammágenos son el carbono, como ya se ha mencionado; el manganeso, el nitrógeno y el cobre.

Atendiendo a las estructuras cristalinas formadas en la aleación, los aceros inoxidables se pueden clasificar en cuatro grandes familias, y una quinta basada más en el tipo de tratamiento térmico usado que en la estructura cristalina.

**Aceros ferríticos:** El contenido en carbono son inferiores al 0,1%, pudiendo alcanzar el 0,35% para niveles máximos de cromo. Este contenido está comprendido entre el 16 y el 30%. Son aceros magnéticos de poca soldabilidad. Su resistencia a la corrosión es de moderada a buena, viéndose incrementada con el contenido de



romo y algunas aleaciones de molibdeno. No pueden ser endurecidos por tratamiento térmico de temple, pero sí se les aplica normalmente un tratamiento de recocido para obtener mayor ductilidad y resistencia a la corrosión. Su uso se limita a procesos de conformado en frío debido a su poca dureza.

**Aceros martensíticos:** Su contenido en carbono está comprendido entre el 0,1 y el 0,5%, pudiendo alcanzar el 1%, mientras que su contenido en cromo oscilará entre el 11 y el 18%. Son endurecibles por tratamiento térmico, pudiendo desarrollar altos niveles de dureza y resistencia mecánica, independientemente de la temperatura de trabajo. Son aceros muy estables y magnéticos, y debido a su alto contenido en carbono y a la naturaleza de su dureza son de baja soldabilidad.

**Aceros austeníticos:** Esta familia de aceros es en la que se centra este trabajo. Su contenido en carbono es muy bajo, inferior al 0,1%, pudiendo alcanzar el 0,25% para niveles máximos de cromo y níquel. El contenido de cromo varía del 16 al 26%, mientras que el del níquel oscila entre el 6 y el 22%. Son los aceros más utilizados debido a su buena resistencia a la tracción, tenacidad y ductilidad. Son no magnéticos y no son endurecibles por tratamientos térmicos, sino por trabajo en frío. Tienen una excelente soldabilidad y resistencia a la corrosión.

**Aceros austenoferríticos o dúplex:** Son aleaciones cromo-níquel-molibdeno cuya composición está equilibrada para que exista cierta cantidad de ferrita junto a la austenita. El contenido en cromo oscila entre el 18 y el 26%, y de níquel entre el 4,5 y 6,5%. Son aceros soldables, magnéticos y con buenas características mecánicas.

**Aceros endurecibles por precipitación:** esta familia ofrece una alternativa a los aceros inoxidable austeníticos cuando se quieren asociar elevadas características mecánicas y de maquinabilidad. Son aleaciones hierro-cromo-níquel que se caracterizan por la resistencia mecánica obtenida a partir del endurecimiento por tratamiento térmico de envejecimiento.

Schaeffler ha establecido en un diagrama, representado en la fig. 6, la influencia de los elementos alfégenos y gammágenos en la formación de los diversos tipos de



aceros inoxidable. Considera los elementos alfégenos expresados en cromo equivalente,  $Cr_{eq}$  los elementos gammágenos en níquel equivalente,  $Ni_{eq}$ :

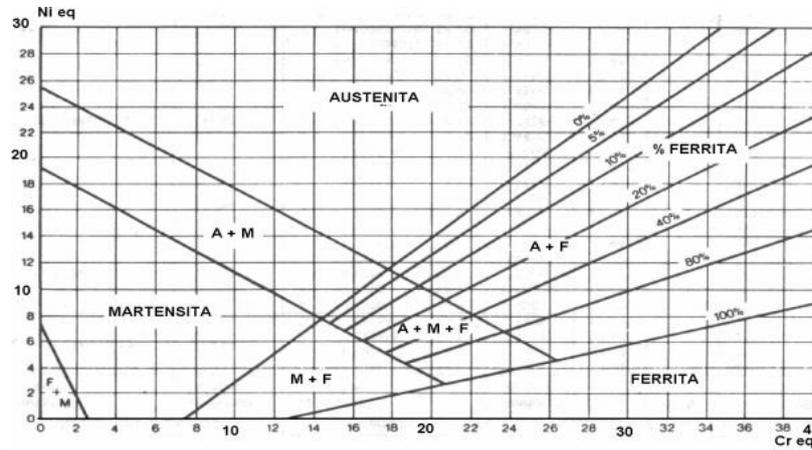


Fig.6 - Diagrama de Schaeffler. [7]

$$\text{Equivalente cromo} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb$$

$$\text{Equivalente níquel} = \%Ni + 30\%C + 30\%N + 0,5\%Mn$$

De forma genérica, la tabla 1 recoge las propiedades generales de los aceros inoxidables:

Tipo	Resistencia a la corrosión	Dureza	Magnéticos	Templables	Soldabilidad
Martensíticos	Baja	Alta	Sí	Sí	Pobre
Ferríticos	Buena	Media/Baja	Sí	No	Limitada
Austeníticos	Excelente	Alta	No	No	Excelente

Tabla 1 - Propiedades generales de los aceros inoxidables.

Más adelante se ampliará la información concerniente a los aceros inoxidables austeníticos endurecibles por precipitación, ya que es el tipo de acero en el que se va a centrar este estudio.



### 2.1.3. ELEMENTOS DE LOS ACEROS INOXIDABLES

Como ya se ha comentado, los elementos de aleación modifican la posición de los puntos críticos del diagrama hierro-carbono.

El níquel, carbono, manganeso, que son más solubles en la austenita que en la ferrita, favorecen la estabilización de la fase gamma y tienden a bajar los puntos críticos de transformación, es decir, la temperatura de cambio de una fase a otra. Estos elementos se denominan **gammágenos**.

Por el contrario el cromo, molibdeno, aluminio, vanadio, silicio que son más solubles en ferrita, tienden a estabilizar la fase alfa y elevar la temperatura de los puntos críticos. Estos elementos se denominan **alfágenos**.

Aluminio: se suele emplear frecuentemente como desoxidante en la fabricación de muchos aceros.

Boro: en pequeñas cantidades se combina con el carbono para formar carburos generando un revestimiento duro y mejorando la templabilidad y aumentar la capacidad de endurecimiento.

Manganeso: aparece prácticamente en todos los aceros como elemento de adición para neutralizar la influencia del azufre y del oxígeno, que siempre suelen contener los aceros cuando se encuentran en estado líquido en los hornos durante los procesos de fabricación. Se usa como desoxidante.

Molibdeno: aumenta mucho la profundidad de endurecimiento del acero, así como su tenacidad y su resistencia a la corrosión. Favorece la resistencia en caliente de los aceros austeníticos. Además mejora notablemente la resistencia a la tracción y la templabilidad.

Silicio: mejora ligeramente la templabilidad y la resistencia de los aceros a disminuir la tenacidad. Se usa como elemento desoxidante y aumenta la resistencia de los aceros bajos en carbono. Es conveniente que la concentración de silicio no sea muy alta para que la resistencia a la corrosión sea mayor.



Titanio y el niobio son elementos alógenos que suelen adicionarse a los aceros austeníticos para evitar la precipitación de carburos de cromo, que conlleva asociada una corrosión intergranular. Dado su fuerte carácter carburígeno pueden además dar lugar a fenómenos de endurecimiento por precipitación, aumentando la resistencia mecánica.

Vanadio: posee una enérgica acción desoxidante y forma carburos complejos con el hierro, proporcionando una buena resistencia a la fatiga, tracción y poder cortante en los aceros para herramientas.

Azufre: forma sulfuros con el hierro en los bordes de grano, de forma que el punto de fusión del eutéctico sea bajo. Se añade para facilitar el mecanizado, junto con el selenio, por arranque de viruta.

Fósforo: disminuye la ductilidad y fomenta la aparición de fosfuros de hierro, que junto a la austenita y a la cementita generan un microconstituyente llamado steadita, sumamente frágil y de punto de fusión relativamente bajo en los bordes de grano, transmitiendo así al material su fragilidad. Se añade para facilitar el mecanizado.

Cobalto: aumenta la dureza y resistencia, pero también reduce la templabilidad.

Wolframio: mantienen la dureza a elevada temperatura. Tiene gran tendencia a formar carburos, de gran estabilidad.

Nitrógeno: eleva la resistencia mecánica y es austenitizante, pero su contenido debe ser controlado puesto que también tiene efectos indeseables como provocar la disminución en la tenacidad, entre otros.

## 2.2. ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO

Dentro de los aceros inoxidable, los aceros austeníticos son los que más aplicaciones han tenido, empleándose ampliamente en sectores como la industria alimentaria y farmacéutica, la industria química y petroquímica, la industria aeronáutica, tornillería y elementos de unión, transportes terrestres, marítimos y aéreos; en calderería y fabricación de tubos, en el sector doméstico, etc.



Se caracterizan por una importante adición de níquel, elemento de austenización principal, y también de manganeso. Como ya se ha señalado, ambos son elementos gammágenos. Carecen de los puntos de transformación  $A_1$  y  $A_3$ , por lo que no sufren ninguna transformación desde su solidificación hasta la temperatura ambiente, no pudiendo ser endurecidos por tratamiento térmico.

Se suelen distinguir dos grupos:

- Austeníticos al cromo-níquel: es el grupo más importante, denominado “serie 300” en la clasificación AISI, y al que pertenecen la mayor parte de los aceros inoxidable. Son aleaciones de hierro, carbono, cromo y níquel, pudiéndose adicionar ocasionalmente otros elementos. El más representativo es el AISI 304.-El contenido en carbono varía desde valores inferiores al 0,03% hasta el 0,25%. El cromo se encuentra en cantidades entre el 17% y el 26% y el níquel entre el 7% y el 22%.

Dentro de este grupo, se pueden encontrar diferencias entre los distintos aceros:

Los aceros AISI 301, 302, 304, etc. se diferencian entre sí por las diversas cantidades de níquel que lo contienen. A mayor contenido en níquel, menor acritud ante la deformación plástica. Sus características mecánicas no son muy elevadas a temperatura ambiente, y son óptimas a bajas temperaturas.

Los aceros AISI 316 y 317 se diferencian de los anteriores por tener molibdeno. Mejora el comportamiento a corrosión bajo tensión y por picaduras. También hace que aumente la cantidad de níquel para asegurar la estabilidad de la austenita.

Los aceros AISI 321, 347, 348, etc. reciben el nombre de estabilizantes, por contener elementos como el titanio o el niobio con tántalo. Evitan la precipitación de carburos de cromo (fenómeno de sensibilización) en el intervalo de temperatura comprendido entre los 450 y los 850 °C, evitando así la corrosión intergranular.

Los aceros AISI 304L y AISI 316L tienen la particularidad de que el carbono está muy reducido, siendo inferior al 0,03%.



Los aceros AISI 309, 309S, 310S, etc. son aceros refractarios, con elevadas características mecánicas y de gran resistencia a la corrosión. Aunque son resistentes a temperaturas elevadas, para temperaturas del orden de 750 a 900 °C presentan fragilización por la presencia a la fase sigma.

Los aceros AISI 303 y 316F contienen azufre, proporcionándoles una buena maquinabilidad.

- Austeníticos al cromo-manganeso-níquel: están formados por aleaciones de hierro, carbono, cromo, manganeso y níquel. Se les conoce como “serie 200”, y se caracterizan porque parte del níquel de su composición es sustituido por otros elementos austenitizantes, como el nitrógeno o el manganeso.

En general, las principales propiedades de los aceros inoxidable austeníticos son [8]:

- Excelente resistencia a la corrosión, pero con susceptibilidad al ataque bajo tensiones en ambientes con cloruros.
- Endurecidos por deformación en frío y no por tratamiento térmico.
- Buena resistencia a fluencia, desgaste y a fatiga.
- Buena tenacidad, incluso a temperaturas bajas.
- Excelente soldabilidad.
- Buenas características de higiene.
- Formado sencillo y de fácil transformación.
- Tienen la habilidad de ser funcionales en temperaturas extremas.
- Baja permeabilidad magnética.
- Fácil mecanización para mecanizados de arranque de viruta.
- Si tienen altos contenidos en cromo y níquel, tendrán también una elevada resistencia a la oxidación en caliente.



### 2.3. ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO ENDURECIBLE POR PRECIPITACIÓN

Los aceros inoxidable endurecibles por precipitación son aceros inoxidable de Cr-Ni que contienen adicionalmente otros elementos de aleación como el Cu y Al que favorecen la precipitación de fases secundarias y el aumento de sus propiedades mecánicas cuando es sometido a un tratamiento térmico de envejecimiento.

Permiten asociar elevadas características de resistencia a la corrosión junto con la maquinabilidad, haciendo que sean una alternativa en la industria aeronáutica, espacial y motonáutica.

Se realiza un **tratamiento de solubilización**, calentando en torno a los 1.000 y 1.100°C para eliminar las tensiones internas acumuladas en el proceso de fabricación, y manteniéndolo el tiempo necesario para que la aleación complete la solubilización y homogeneización de la misma. Después se procede a enfriarlo hasta la temperatura ambiente, o un poco más alta, lo suficientemente rápido para obtener una fase sólida sobresaturada en estado inestable, evitando la sensibilización del acero en el intervalo crítico de 450 a 850°C. En el caso de los aceros inoxidable austeníticos endurecibles por precipitación, que es el tipo de acero objeto de este estudio, se obtiene austenita tras este primer tratamiento y un estado de máximo ablandamiento. A mayor temperatura y duración, mayor crecimiento de grano, sin beneficio alguno.

La segunda fase del proceso se trata de la realización del **tratamiento de precipitación, maduración o envejecimiento** de la aleación por permanencia del material a temperatura ambiente o por calentamiento a temperaturas moderadas. En esta etapa se conservan las características de la austenita, pero con la precipitación de pequeñas partículas submicroscópicas. El tiempo a esa temperatura determina la cantidad de carburo precipitado. Estas aparecen incrustadas en la matriz o solución sólida de la aleación, consiguiendo un control aceptable del número y tamaño de las mismas. Son solubles en la fase sólida a alta temperatura, pero no a bajas temperaturas y actúan como cuñas que fijan los cristales e impiden el deslizamiento que tiende a producirse entre los planos cristalinos de las aleaciones,



llamadas dislocaciones, ante fuertes sollicitaciones, obteniendo así una dureza y resistencia a la tracción muy elevadas, alcanzando valores más elevados que los que corresponden a la matriz austenítica. Para poder observarlas hay que recurrir al uso de aparatos de difracción de rayos X o microscopios electrónicos de alto poder de resolución, puesto que con los microscopios ópticos empleados normalmente en los laboratorios metalúrgicos no es posible.

Las condiciones más importantes que deben cumplir las aleaciones para que puedan ser endurecidas por precipitación son:

- i. Para una zona amplia de temperaturas una fase sólida de la aleación es soluble en otra. En decir, debe existir una zona en que la solución sólida se encuentren disueltas ambas fases y al disminuir la temperatura la fase soluta disminuye en solubilidad en la fase disolvente. Si es un proceso lento, comienzan a precipitar las partículas de la nueva fase, pero si ocurre rápidamente aparecerá la fase disolvente sobresaturada sin partículas precipitadas.
- ii. La elección de una composición adecuada para que se produzca la precipitación en forma adecuada.
- iii. Tamaño crítico de las partículas precipitadas, puesto que la máxima dureza y resistencia de las aleaciones que son endurecibles por precipitación se alcanza para un tamaño determinado.

Cuando los carburos de cromo precipitan en los bordes de grano, el área inmediatamente adyacente se vacía de cromo. Cuando la precipitación es relativamente continua, el empobrecimiento hace a los aceros inoxidable propensos a la corrosión intergranular, que es la disolución de la capa baja en cromo o envolvente que cubre a cada grano. La sensibilización también disminuye la resistencia a otras formas de corrosión como corrosión por picaduras, corrosión intersticial y corrosión bajo tensión.



Los aceros de bajo contenido en carbono requieren de una permanencia más prolongada para que se produzca el precipitado de carburos de cromo, pues como se observa en la fig.7 la nariz se ve desplazada a la derecha, con tiempos de sensibilización del orden de varias horas al disminuir su contenido.

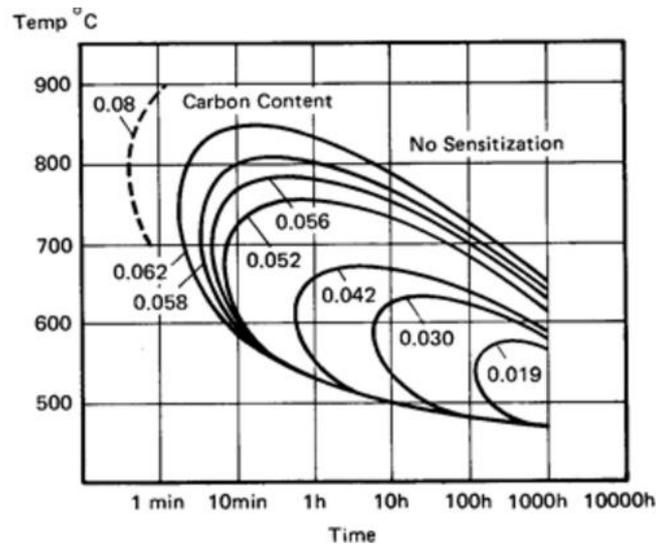


Fig. 7 - Curva tiempo-temperatura-sensibilización en función del %C. [9]

Otro método para evitar la sensibilización es utilizar aceros estabilizados. Estos contienen titanio y/o niobio y forman carburos fácilmente por su afinidad con el carbono, permitiendo así al cromo continuar en solución incluso tiempos más prolongados a temperatura en el intervalo de sensibilización.

#### 2.4. ACERO A286

La superaleación A286 es un acero inoxidable austenítico endurecible por precipitación, material objeto del presente estudio cuya composición es la siguiente:

24,74% Ni	1,18% Mo	0,032% C
14,98% Cr	0,5% Si	0,011% P
2,3% Ti	0,29% V	0,0046% B
1,24% Mn	0,16% Al	<0,0003% S



Este acero es utilizado en la industria nuclear [10], formando parte de la vasija de los reactores nucleares, los cuales soportan grandes tensiones, principalmente térmicas, consecuencia del calor producido. Esto es gracias a sus buenas propiedades físicas, concretamente el coeficiente de dilatación, el cuál es comparable al del acero AISI 304 que está en el orden de los  $16,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [11].

También es utilizado en la construcción de las piezas de transición para las turbinas de gas, responsables de recoger todos los gases de combustión y dirigirlos a la turbina de expansión [12]. Esto es gracias a su buena resistencia térmica, propiedades mecánicas superiores y facilidad de fabricación.

También se utilizan para equipos criogénicos no magnéticos [13] y en la industria espacial [14].

Reúne todas las buenas características mecánicas de un acero inoxidable, así como una elevada resistencia a la corrosión debido a su alto contenido en cromo, combinada con una excelente tenacidad gracias al níquel. Junto a su buena maquinabilidad y soldabilidad lo hacen una muy buena alternativa como material de fabricación en la industria.

Esta aleación tiene resistencia a la corrosión acuosa similar al acero inoxidable austenítico 316L, siendo ampliamente utilizado también en la industria petroquímica y de extracción de petróleo. También en tornillería, elementos de fijación y componentes de bombas; siendo adoptada también para matrices y contenedores de extrusión de metales no ferrosos [19].

## 2.5. SOLDADURA POR RESISTENCIA ELÉCTRICA

La soldadura por resistencia eléctrica es un proceso de fabricación, termoeléctrico, que combina el calor derivado del efecto Joule con una fuerza mecánica para conseguir la unión de los metales mediante fusión localizada de los mismos.



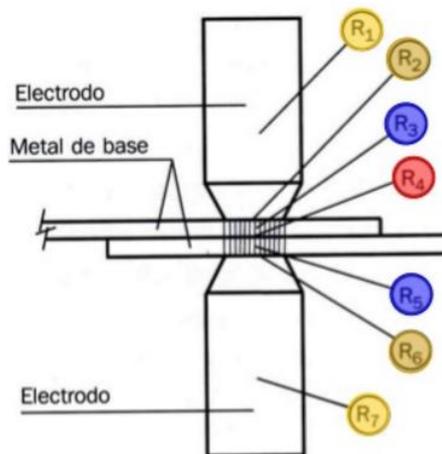
Esta fuerza se genera a través de la presión que ejercen los electrodos durante el ciclo de soldeo, mientras que el calor es liberado por el paso de una corriente eléctrica a través de la pieza, de acuerdo con la ley de Joule:

$$Q (J) = I^2 R t$$

Donde  $I$  es la intensidad de la corriente que circula (en amperios),  $R$  es la resistencia eléctrica (en ohmios), y  $t$  el tiempo durante el cual circula la corriente (en segundos).

La intensidad de corriente es el factor de mayor influencia en la generación de calor y, por tanto, el que más se debe controlar. Debe alcanzar un valor mínimo para que pueda generarse el calor suficiente y así alcanzar la temperatura de fusión del metal, pero sin superar un máximo que llevaría a un exceso de fusión y salpicaduras. Las corrientes son de alto amperaje, cuyos valores pueden oscilar entre los 1.000 y los 100.000 amperios, y de baja tensión, variando entre 1 y 30 voltios, mientras que el intervalo típico para el tiempo de soldadura está entre los 0,1 y 1 segundos.

..



**Fig.8** – Resistencias eléctricas de la unión.

[16]

En donde:

$R_1, R_7$ : resistencias de los electrodos.

$R_2, R_6$ : resistencias de contacto entre los electrodos y las chapas.

$R_3, R_5$ : resistencias de las chapas.

$R_4$ : resistencia de contacto entre chapas. La que realmente interesa en este estudio.

La resistencia de la unión a soldar coincide con la suma de las resistencias individuales de cada zona, mostradas en la fig.8, por estar conectadas eléctricamente en serie. Suele ser baja, comprendida entre los 50 y 500 microhmios, y se ve afectada por:



- La temperatura, cuyo aumento provoca una disminución de la resistencia.
- El aumento de la fuerza en los electrodos reduce las resistencias de contacto, R2, R4 y R6. Así como el desgaste y deterioro de los mismos provoca el aumento de las resistencias de contacto R2 y R6.
- El acabado y naturaleza de la superficie de las piezas a unir, puesto que a mayor limpieza y menor rugosidad, menores resistencias de contacto.

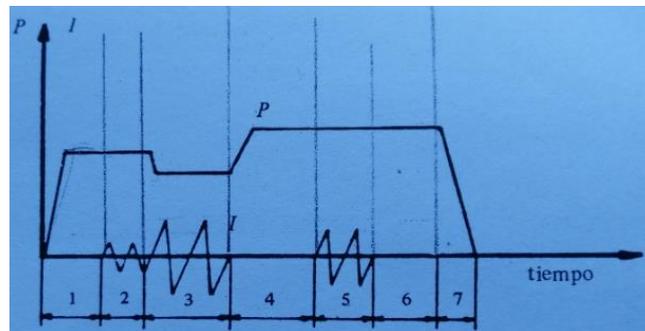


Fig.9 – Ciclo de soldado de corriente alterna monofásica. [17]

Durante la **fase de posicionamiento (1)** los electrodos ejercen una presión que mantiene unidas las superficies a soldar, como se muestra en la figura 9. En la fabricación en serie interesa que esta fase dure lo menos posible. Tras esto, puede que exista una **fase de precalentamiento (2)**, donde la intensidad de la corriente de precalentamiento es inferior a la intensidad de la corriente de soldadura. La temperatura alcanzada en esta fase se encuentra entre los 100 y 200 °C. En la **fase de soldadura (3)**, manteniendo una presión un poco menor entre los electrodos, pasa por ellos la corriente eléctrica con una diferencia de potencial. Esto genera un calentamiento que reduce la dureza y la carga de rotura de los materiales. En esta fase se alcanzan temperaturas entre los 1.500 y 1.700 °C. Puede que exista una **fase de tratamiento térmico (4, 5)**, que consiste en un temple aprovechando el calor generado en la etapa de soldadura, y un revenido a través de una intensidad



intermedia entre la de precalentamiento y la de soldadura, cuya temperatura se encuentra entre los 600 y los 700 °C. Una vez alcanzada la temperatura de soldeo, en la **fase de forja o mantenimiento (6)** incrementa la presión ejercida sobre los electrodos y se corta el paso de corriente, fomentando así la cristalización del grano y confiriéndole una estructura de grano fino. Esta etapa debe durar lo suficiente para que solidifique el metal fundido sobre la soldadura. Tras esta fase, se reduce la presión hasta liberar las piezas en la **fase de cadencia (7)**.

Existen diversos procedimientos de soldadura por resistencia eléctrica, los más importantes son:

A tope: barras y/o perfiles macizos.

- A tope
- Por chispa
- Por alta frecuencia

A solape: planos, chapas.

- Por resaltes o protuberancias
- Por roldanas
- **Por puntos**



>Este estudio se centrará en la **soldadura por puntos**.

Este método es el más usado, requiere que los materiales bases se dispongan solapados entre sendos electrodos, donde uno de ellos será fijo y se le llama contraelectrodo. Estos no son consumibles y no requieren de material de aporte. Se encargan de aplicar secuencialmente la presión y la corriente correspondiente al ciclo, produciendo así el punto de soldadura, también llamada lenteja.

El punto se encuentra bajo los electrodos y en la superficie de contacto de los materiales, debido a ser la zona de mayor resistencia eléctrica y por tanto la zona donde se genera mayor calor. En la figura 10 se representa de forma esquemática la realización del punto.

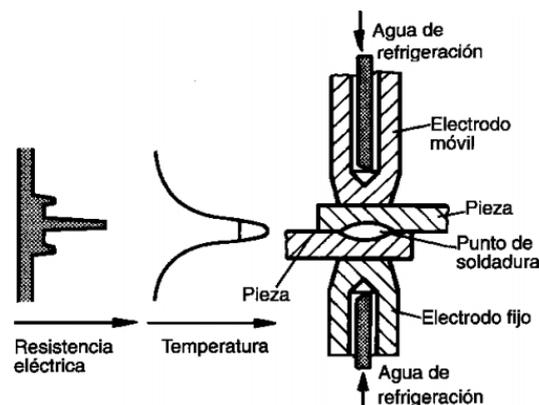


Fig.10 - Esquema de un punto de soldadura. [18]

Para aumentar la producción en serie se colocan varios electrodos al mismo lado respecto al material base, y al lado contrario el contraelectrodo, pudiendo producir varios puntos a la vez.

La fusión produce en el material soldado una serie de transformaciones, según la figura 11 se representan las distintas zonas existentes en una unión soldada:

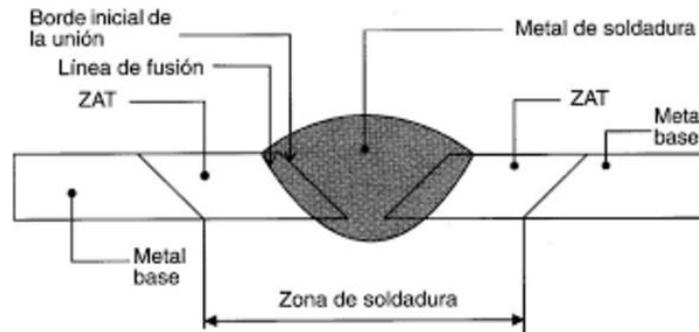


Fig.11 - Zonas de la unión soldada. [19]

Se aprecia que se tienen tres zonas:

- Metal base: no ha sufrido ninguna transformación en el proceso de soldeo.
- Zona afectada térmicamente: zona adyacente a la soldadura donde tienen origen la mayoría de los fallos en servicio. No funde, pero sí varía microestructuralmente en función del calor generado. Está asociada con la corrosión intergranular y transgranular.
- Metal fundido: zona de metal base que ha sido fundida y solidificada, formando la lenteja. Tiene estructura de bruto de colada, es decir, frágil. Contiene mayor contenido en ferrita que el metal base debido al rápido enfriamiento. Su tamaño aumenta con la entrada de calor. Está asociada con la corrosión interdendrítica.

En concreto, los aceros inoxidable austeníticos, que son los que nos conciernen, tiene una buena soldabilidad. Son los más usados, pero su buen comportamiento puede verse afectada por el proceso de soldadura, puesto que el calor generado puede causar la sensibilización del material, pudiendo precipitar carburos de cromo. Esto generaría su debilitamiento, pudiendo llegar a aparecer una rotura en el ZAT.



Este procedimiento se realiza con un alto grado de automatización y tiene sus principales aplicaciones en la industrial de la automoción, electrodomésticos y carpintería metálica.

## 2.6. ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN

El acero A286 es un material cuyo principal mecanismo de endurecimiento es mediante un tratamiento de envejecimiento a una temperatura comprendida entre los 600 y los 850 °C donde precipita la fase ordenada fcc  $\gamma'$ , fase intermetálica basada en  $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ , la cual es coherente con la matriz austenítica.

De otros estudios se concluye que “la temperatura de 730 °C es crítica en cuanto a la inestabilidad de la fase endurecedora  $\gamma'$ , la cual colapsa dando lugar a la precipitación de la fase estable  $\eta$ , fragilizante”[20]. Es decir, el tamaño de las partículas crece con el aumento de los tiempos de exposición a esa temperatura, según el llamado “crecimiento de Ostwald” hasta que se convierte en inestable, de forma que la fase metaestable  $\gamma'$  se descompone en la fase  $\eta$  estable  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . Esto perjudica a las propiedades mecánicas de la aleación. Esta fase nuclea en los bordes de grano austeníticos y crecen en las zonas con mayor cantidad de precipitados  $\gamma'$  de la matriz.

El estudio de la influencia de estas fases generadas durante el proceso de endurecimiento por precipitación ante la corrosión de la aleación A286 se realizó mediante los métodos electroquímicos EPR y EPRDL. Estos son más rápidos, sensibles y precisos que los convencionales, permitiendo evaluar el grado de sensibilización del mismo [21]. A partir de este, se sabe que los parámetros representativos de ambos procedimientos, alcanzan un pico tanto para el estudio a 670 °C como para el de 720 °C. Ese punto evidencia el tiempo de envejecimiento en que aparece la fase  $\eta$  en el borde de grano. Los precipitados de  $\gamma'$  y  $\eta$  causan que la capa pasiva generada sea más inestable generando un aumento en la densidad de corriente entre la capa pasiva y la susceptibilidad ante la corrosión localizada.



El objetivo de este estudio es ver cómo afecta este endurecimiento por precipitación en las distintas zonas de la soldadura por puntos realizada en el acero A286.

## 2.7. CORROSIÓN

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. Es un fenómeno muy complejo que depende de muchos parámetros: características del material, composición y velocidad del agente agresivo, temperatura del agente agresivo y de la superficie en que actúa, estado de puesta en servicio del material, estado de sollicitación del material y diseño de la pieza, así como la presión y condiciones ambientales.

Todos los aceros inoxidable tienen el cromo suficiente para conferirles sus características de inoxidable. Además, si contienen níquel verán reforzados aún más su resistencia a la corrosión.

Cuando queda expuesto a agentes oxidantes, genera una película de óxido de cromo que constituye una coraza frente a los ataques de la corrosión.

Son varios los riesgos que amenazan el uso de los aceros inoxidable: corrosión generalizada, corrosión galvánica, corrosión intersticial, corrosión por picaduras, corrosión bajo tensiones, corrosión por fatiga, corrosión intergranular, corrosión por contacto, corrosión por erosión, cavitación y rozamiento [22].

La **corrosión intergranular o intercrystalina**, y el principal punto débil de los aceros inoxidable austeníticos, será el objeto de este estudio. Se puede producir cuando el material en presencia de agentes corrosivos determinados se encuentra sensibilizado. Esto ocurre cuando el acero inoxidable permanece un cierto tiempo a una temperatura comprendida en el intervalo de sensibilización, siendo este para aceros inoxidable austeníticos entre los 450 y los 850°C; para los ferríticos temperaturas mayores a los 950°C, y entre 1250 y 1300°C para los austeníticos estabilizados.

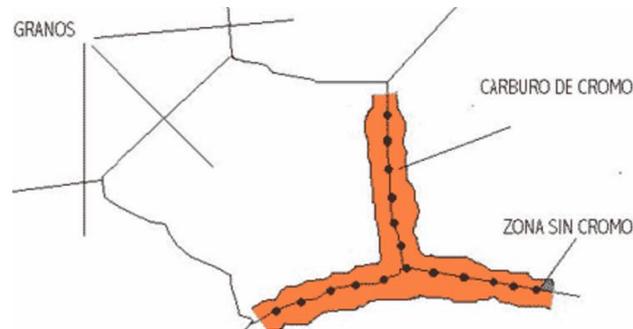


Fig. 12 – Representación de la precipitación de carburos de cromo. [23]

Este tipo de corrosión ataca penetrando a lo largo de los bordes de grano, grano a grano empeorando así su resistencia mecánica y tenacidad, fig. 12. Ocurre mediante la precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano, e incluso en zonas intermedias del grano cuando están presentes las bandas de deslizamiento, y empobreciendo las zonas adyacentes de dicho elemento, de forma que son más difíciles de pasivar y más susceptibles a ser atacadas por el agente corrosivo, como se muestra en la fig. 13 para un acero AISI 304. Se generan así elementos catódicos (en el interior del grano) y elementos anódicos (zonas empobrecidas en carbono) que facilitan el progreso de la corrosión.

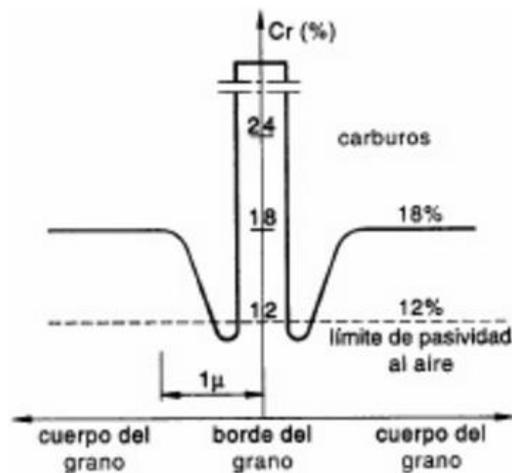


Fig. 13 – Variación del % Cr en presencia de carburos de cromo. [24]



Una de las soluciones para aumentar la resistencia a este tipo de corrosión es bajar el contenido de carbono, pues el tiempo necesario para la sensibilización es tanto mayor cuanto menos es el contenido en este elemento. Este límite es de 0,002% en carbono para los ferríticos, y poco más del 0,02% en carbono para austeníticos. Otra solución es añadir elementos estabilizadores como el titanio y el niobio para que formen los correspondientes carburos, anulando las condiciones previas al ataque selectivo del borde de grano.

En el caso de que el material se encuentre sensibilizado, es recomendable realizar un tratamiento de solubilización para redissolver los carburos precipitados.

En estructuras soldadas es necesario conocer bien el comportamiento de las distintas zonas que conforman la unión, pues este tipo de corrosión actúa como una fisura en el cordón, denominada “hoja de cuchillo”, y dependiendo del tamaño de la misma, es posible que no se le pueda aplicar un tratamiento de solubilización.

### 2.7.1. ENSAYOS DE CORROSIÓN

La composición y la integridad física de un material se alteran en un medio corrosivo. Ante la necesidad de conocer las cualidades de los diferentes materiales a la corrosión, se han propuesto a lo largo del tiempo numerosos ensayos electroquímicos como alternativa a los ensayos clásicos.

Esto es debido a que son métodos rápidos, no destructivos, cuantitativos y capaces de detectar bajos grados de sensibilización suficientemente.

Este estudio se centra especialmente en los ensayos electroquímicos de susceptibilidad a procesos de corrosión localizada, no destructivos, capaces de detectar grados de sensibilización suficientemente bajos de forma cuantitativa, fácil y rápida. Consisten en la exposición de la superficie metálica del acero A286 a evaluar en una solución de  $H_2SO_4$  diluido, con KSCN como activador o pasivador.



Se compararán los resultados con otro ensayo microestructural, mediante un ataque de ácido oxálico tras varios tratamientos térmicos.

El objetivo de esta comparación es clarificar las características de las distintas zonas de la soldadura, así como definir las correlaciones de estas pruebas y ver qué método más adecuado y apropiado para determinar el grado de sensibilización.

#### 2.7.1.1. ENSAYO EPR

Según la norma ASTM G 108-92 [25] se propone como método de cuantificación no destructiva del grado de sensibilización en acero AISI 304 y 304L, basándose en la aceptación del método para estudiar el efecto de la sensibilización en los procesos de corrosión intergranular. También se ha usado con éxito para determinar el comportamiento de otros aceros inoxidable y de aleaciones de base níquel, para los cuales habrá que modificar las condiciones de ensayo y los métodos de evaluación.

Se recorre la curva de polarización anódica en sentido inverso al convencional, tomando como estado de partida el estado pasivo en dirección a potenciales decrecientes hasta alcanzar el potencial a circuito abierto.

Tras el barrido de potencial se precipitarán carburos en ciertas zonas con el subsiguiente empobrecimiento en cromo. Estas zonas son más reactivas puesto que es más fácil la disolución de la capa pasiva mientras se encuentran en estado pasivo. La reactivación de dichas zonas origina un rápido aumento de la densidad de corriente cuando el potencial cambia de la región pasiva a la activa.

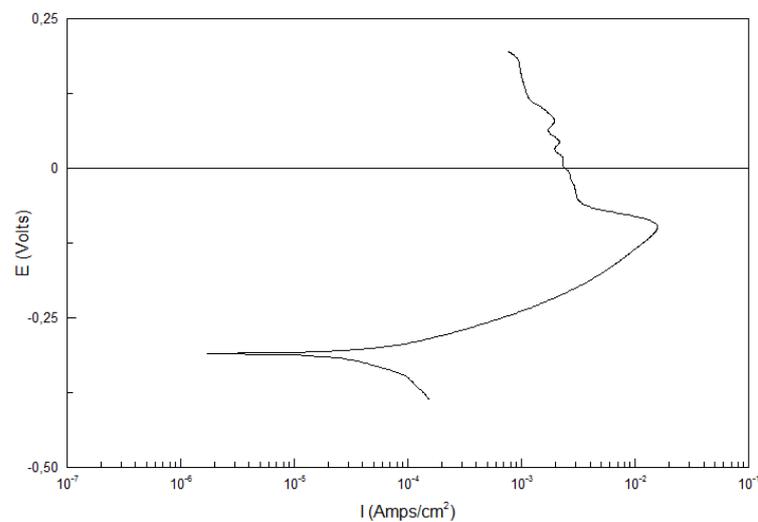
La norma ASTM propone los siguientes parámetros de ensayo:

- Electrolito: solución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M y KSCN 0,01M.
- Temperatura del ensayo: 30°C.
- Estado superficial: pulido con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ .
- Potencial inicial: 200 mV.
- Tiempo de parada inicial: 2 minutos.
- Barrido de potencial: desde 200 mV hasta  $E_{\text{corr}} \pm 50$  mV.



- Velocidad de barrido: 6 V/h.

Se determina la densidad de corriente a cada valor de potencial del barrido de reactivación y finalmente se registra la curva de polarización Voltaje - Densidad de Corriente, representando la intensidad de corriente en escala semilogarítmica en el eje de abscisas, y los potenciales en el eje de ordenadas. En la fig.14 se muestra la curva de polarización típica de un ensayo EPR:



**Fig.14** – Curva característica del ensayo EPR.

Para la determinación del grado de sensibilización se pueden tomar diversos parámetros. Estos pueden ser:

- Potencial de reactivación ( $E_R$ ): potencial a partir del cual se produce un aumento sustancial de la densidad de corriente.
- Densidad de corriente del pico de reactivación ( $I_R$ )
- Carga de reactivación ( $Q_R$ ): carga eléctrica que pasa a través de la interfase metal electrolito. Este es el que recomienda la norma en base a trabajos experimentales donde se demuestra que  $Q_R$  es la medida de mayor sensibilidad en la determinación de la susceptibilidad a la corrosión intergranular en el ensayo EPR aunque, igualmente establece la utilidad de la densidad de corrosión máxima  $I_R$ .



La carga de reactivación es el resultado de la integración del área bajo la curva de reactivación. Para poder comparar materiales de diferente tamaño de grano se propuso corregir este valor en función de ello, por lo que como resultado del ensayo se utiliza la carga normalizada  $P_R$ , que representa la carga por unidad de área de borde de grano, dada por la ecuación:

$$P_R = \frac{Q_R}{GBA}$$

Donde  $Q_R$  es la carga de reactivación, expresada en Culombios/cm<sup>2</sup>, y GBA es la superficie total del borde de grano dada por la ecuación:

$$GBA = A \cdot (5,09544 \cdot 10^{-3} \cdot E^{0,3})$$

Donde A es el área de la probeta (cm<sup>2</sup>).

Se asume que la carga de reactivación es debida al ataque de la superficie de los bordes de grano de forma uniforme y suponiendo que la zona atacada tiene un espesor constante e igual a  $2 \cdot (5 \cdot 10^{-5})$  cm. Sin embargo esto puede no representar el proceso real. Así se ha observado que la anchura de las zonas atacadas es diferente en diversos aceros y además el ataque tampoco parece distribuirse uniformemente. En muchos casos además de ataque intergranular hay ataque intragranular que también contribuye al grado de sensibilización.

Por otra parte el ensayo EPR implica la determinación de la cantidad de carga que resulta de la corrosión de las zonas desprovistas de cromo rodeadas por carburos. Si bien en la mayoría de los casos estas zonas se localizan en los bordes de grano, es posible, dependiendo de la microestructura del acero y del tratamiento termomecánico que haya experimentado, que se localicen en el interior del grano y que, lógicamente, contribuyan al total de la carga de reactivación total, sin que influyan en la susceptibilidad del material a la corrosión intergranular. Por ello la norma recomienda observar la microestructura después del ensayo para distinguir los lugares de ataque intergranulares de los transgranulares.



### DESARROLLO DEL ENSAYO EPR:

La preparación y montaje de la probeta en el electrodo de trabajo se realiza de la forma citada en el *apartado 3.4*.

En este ensayo, el barrido de reactivación va precedido de un tiempo de pasivación de la superficie en la zona anódica.

Al igual que en el ensayo EPRDL se utiliza como electrolito una disolución 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M KSCN. La temperatura de ensayo es de  $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  y se mantiene la desaireación con nitrógeno y la agitación magnética durante el ensayo.

El ensayo consta de las siguientes etapas:

El ensayo EPR es sensible a la preparación superficial de las muestras, por lo que su pulido ha de ser minucioso. Por ello, se introdujo una fase previa al ensayo EPR llamada “fase de acondicionamiento electroquímico” que consta de las siguientes etapas:

- Tiempo de estabilización del potencial de corrosión durante cinco minutos a circuito abierto. Este potencial debe estar dentro de la zona activa. En caso de que la probeta se hubiera pasivado, deberán los pasos de preparación de la probeta descritas en el *apartado 3.2*. La desaireación se realiza burbujeando nitrógeno de alta pureza en la solución de ensayo. La norma no incluye dentro de sus requerimientos de desaireación con nitrógeno, sin embargo se ha podido comprobar una mayor dispersión de resultados en la aplicación de esta técnica de ensayo, cuando se retiraba la desaireación.
- Ataque anódico a  $-220 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  frente al electrodo de calomelanos, que se toma como electrodo de referencia, durante dos minutos. La aplicación de este potencial constante correspondiente a la zona activa ocasiona un efecto de acondicionamiento y electropulido que hace desaparecer las rayas producidas en los desbastes y pulidos que no hubieran desaparecido. Se selecciona como potencial activo  $-220 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ , ya que potenciales más elevados, correspondientes al pico activo, generan mayores grados de ataque dando lugar a la aparición de fosas en bordes de grano, mientras que



potenciales más negativos implican grados de pulido débiles que exigen alargar considerablemente los tiempos de aplicación. Durante esta etapa de ataque anódico se advierte la formación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie de la probeta, en la zona próxima al puente salino, como consecuencia probablemente de una atracción electrostática. Por ello se aconseja introducir agitación durante todo el ensayo mediante un agitador magnético que se coloca en la célula de ensayo.

- Parada a potencial de circuito abierto durante dos minutos. Este mantenimiento es necesario para que el potencial de corrosión se estabilice tras la realización del ataque anódico.
- Limpieza catódica a  $-600\text{mV}_{\text{SCE}}$  durante dos minutos. Ya se ha mencionado la formación de productos de corrosión durante el ataque anódico. La agitación, que si bien constituye una considerable ayuda en esta tarea, no es totalmente suficiente. Por ello, se precisa introducir en esta etapa de limpieza a potencial catódico para eliminar completamente estos productos de reacción, que aumentan considerablemente la reproducibilidad de este método de ensayo.
- Parada a potencial de circuito abierto durante cinco minutos. Una vez efectuada la limpieza es necesario lograr de nuevo que la muestra alcance el potencial de corrosión, ante de la realización del ensayo de reactivación. Así se establece que el potencial de corrosión de estabilidad al cabo de aproximadamente cinco minutos tras la aplicación del potencial catódico.

Una vez concluidas todas estas etapas de acondicionamiento electroquímico se procede a la segunda fase del ensayo constituida por el propio ensayo de reactivación potenciocinética. Este consta de dos etapas:

- Pasivación de la probeta, polarizándola a un potencial de  $+200\text{mV}_{\text{SCE}}$  durante dos minutos.
- Barrido de reactivación. La muestra se polariza catódicamente desde  $+200\text{mV}$  hasta  $50\text{mV}$  por debajo del potencial de corrosión que se ha



registrado en la etapa final del acondicionamiento electroquímico. Este barrido se hace a velocidad constante de 6 V/h.

A partir de la gráfica generada se pueden conocer algunos parámetros de ensayo tales como la densidad máxima de reactivación  $I_R$  y el potencial de reactivación  $E_R$ .

La integración de la curva de reactivación permite obtener la carga eléctrica de reactivación  $Q_R$ , en culombios, que se utilizará también como resultado del ensayo. El valor de la carga eléctrica de reactivación se corrige en función del tamaño de grano del material, para obtener la denominada carga de reactivación normalizada  $P_R$  cuya obtención ya ha sido explicada.

#### 2.7.1.2. ENSAYO EPRDL

En la década de los 80, se desarrolló un nuevo método electroquímico potenciocinético para evaluar la susceptibilidad a la corrosión intergranular. Este método de ensayo conocido como EPRDL, es básicamente una modificación del anterior y ha desplazado en muchos casos a éste.

Consiste en polarizar el material desde el potencial de corrosión hacia el estado pasivo hasta alcanzar aproximadamente 200 mV (SCE) e invertir inmediatamente el sentido de la polarización, hasta alcanzar de nuevo el potencial de corrosión. Por tanto, se generan dos lazos, uno correspondiente al barrido anódico o de activación y otro correspondiente al barrido catódico o de reactivación.

Parecen influir decisivamente en los resultados del ensayo parámetros como la concentración de la solución de ensayo, temperatura de ensayo, desaireación, preparación superficial de la muestra, potencial de pasivación y velocidad de barrido. Han sido estudiados con objeto de aumentar la sensibilidad, selectividad y capacidad de discriminación del método para los diferentes tipos de aceros inoxidables.



En la mayoría de los ensayos se utilizan, en el caso de aceros AISI 304 y 304L como parámetros y solución de ensayo los propuestos por Clarke para el EPR, aunque se han realizado numerosos trabajos empleando condiciones y medios de ensayo diferentes. Para aceros inoxidable aleados con molibdeno se han observado mejores correlaciones con los ensayos clásicos cuando se introduce en la solución de ensayo cloruro sódico e igualmente con velocidades de barrido menores.

También se ha empleado con éxito para detectar corrosión intergranular en aceros ferríticos y en aceros dúplex modificando ligeramente los parámetros de ensayo con objeto de aumentar la sensibilidad y reproducibilidad.

Se ha comprobado que los resultados del ensayo EPRDL son prácticamente independientes del grado de preparación superficial de la muestra. Por tanto, no se requiere pulidos tan finos como en el ensayo EPR, pudiendo realizarse sobre probetas desbastadas con granulometría 100, lo cual constituye una gran ventaja.

Con respecto a los resultados del ensayo, se han propuesto distintas medidas para evaluarlo cualitativamente. La relación entre los valores máximos de corriente de la curva anódica y catódica " $I_R/I_A$ ", es decir, la relación entre la intensidad del pico de reactivación y de pasivación, proporciona un buen criterio de evaluación. Un material susceptible presentara una relación " $I_R/I_A$ " elevada pues en las zonas empobrecidas en cromo se romperá fácilmente la capa pasiva durante el barrido de reactivación, lo que origina un gran incremento de la intensidad de corriente en relación con la intensidad de corriente de pasivación del material.

También es usual como medida de evaluación de la susceptibilidad la reacción entre la carga de reactivación  $Q_R$  (carga eléctrica que atraviesa la interfase metal-electrolito) y la de pasivación  $Q_A$  (carga que mide las características potenciodinámicas en la región catódica, en el mismo rango de potenciales). Cuanto mayor sea la relación, mayor será la susceptibilidad.

En principio, dado que la evaluación cuantitativa del ensayo resulta de una medida comparativa actividad-pasividad, se consideró que no era preciso normalizar los resultados del ensayo en función del tamaño de grano; sin embargo, se han



encontrado mejores correlaciones realizando normalizaciones en las relaciones de carga e intensidad similares a las empleadas en el ensayo EPR.

$$\frac{I_R}{I_A} = \frac{I_R}{(I_A \cdot 5,09544 \cdot 10^{-3} e^{0,34696X})}$$

$$\frac{Q_R}{Q_A} = \frac{Q_R}{(Q_A \cdot 5,09544 \cdot 10^{-3} e^{0,34696X})}$$

El ensayo EPRDL resulta ser menos sensible a errores provocados en resquicios debidos a una defectuosa delimitación del área reactiva, por otra parte, al igual que ocurre con el ensayo EPR, es mucho más sensible a grados de sensibilización bajos, presentando saturación para los mayores grados.

Finalmente, señalar que se han encontrado muy buenas correlaciones entre este ensayo y los clásicos normalizados, lo que lo convierte en una buena alternativa a los mismos, tanto para detectar sensibilización en la recepción de componentes de instalaciones industriales, como para el seguimiento y control de la corrosión intergranular en componentes y estructuras ya montadas.



### 3. PROCESO EXPERIMENTAL

#### 3.1. INTRODUCCIÓN

Previo a comenzar con el proyecto se realizó un estudio de viabilidad para determinar la repetitividad y validez tanto del ensayo EPR, como del ensayo EPRDL. Para ello se ensayaron 6 veces consecutivas una probeta pre-seleccionada para cada método electroquímico y se compararon y analizaron los resultados obtenidos.

Dichos resultados para los casos EPR y EPRDL están detallados, respectivamente, en los *apartados 4.2.1 y 4.2.2*.

Una vez constatada la viabilidad del proyecto se procede al ensayo del acero inoxidable austenítico endurecible por precipitación A286 mediante los métodos EPR y EPRDL. Este está soldado mediante un proceso de soldadura por resistencia por puntos. El objeto de este estudio es ver la influencia del endurecimiento por precipitación en las distintas zonas que conforman la soldadura para distintos tiempos de sensibilización.

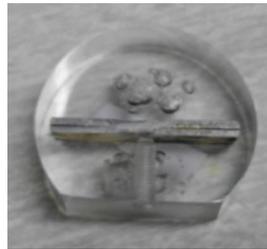
#### 3.2. OBTENCIÓN DE LAS PROBETAS

La pieza objeto de estudio consta de dos placas de acero inoxidable austenítico endurecible por precipitación A286 de aproximadamente 1 mm de espesor cada una, soldadas entre sí por puntos mediante un proceso de soldadura por resistencia.

En primer lugar, se somete la muestra a 720°C en el horno. Se procede a la realización del punto de soldadura. Se corta longitudinalmente según las placas soldadas por el punto, para obtener dos probetas de cada unión soldada. Se empastilla en metacrilato mediante una prensa, de forma que en una de las bases de la superficie cilíndrica tendremos la probeta, y en la otra suficiente metacrilato permitiendo su mejor manipulación. Se crea una superficie plana con una lija continua en el contorno de la pastilla cilíndrica, de forma paralela a las placas de



acero. Se realiza un taladro desde la superficie mecanizada hasta contactar con la probeta de acero inoxidable, lo más perpendicularmente posible. Seguidamente se procede a realizar una rosca interna mediante un macho de roscar, para poder roscar posteriormente la varilla que tendrá que hacer contacto con el acero, cerrando un circuito eléctrico entre la superficie metálica y dicha varilla, fig.15.



**Fig. 15** – Probeta en buen estado.

La superficie de la muestra a ensayar se desbasta en varias etapas. La primera de ellas se realiza con papel de esmeril P220 para dejar la superficie plana. Después se procede a reducir la profundidad de las rayas creadas cambiando los discos según su creciente granulometría, de P600, P800 y P1000. Para facilitar la tarea se desbasta en sentido perpendicular a la dirección de las rayas anteriores, cambiando la orientación de la probeta. Después se realiza un pulido en tres etapas, empleando paños para pulir con polvo de diamante como abrasivo aplicado en spray. Se comienza puliendo con un paño de partículas de 6  $\mu\text{m}$ , y se sigue con partículas de 3 y de 1  $\mu\text{m}$  para finalizar, obteniendo una superficie de espejo lista para ensayar.

Se generan, como mínimo, 6 probetas a ensayar. En cada probeta se realizan 3 ensayos distintos según la zona que se quiere estudiar, puesto que se realizan un estudio “macro” para las probetas completas, y un estudio “micro” para el metal base (MB) y la zona afectada térmicamente (ZAT) de cada probeta. Es decir, en total tendremos 18 condiciones distintas a estudiar, tanto para el ensayo de EPR como para el ensayo de EPRDL.



En la tabla 2 se recogen las 18 condiciones de endurecimiento por precipitación:

Nº	Tiempo (h)	Zona objeto de estudio
1	0,5	Completa
2	0,5	MB
3	0,5	ZAT
4	10	Completa
5	10	MB
6	10	ZAT
7	25	Completa
8	25	MB
9	25	ZAT
10	50	Completa
11	50	MB
12	50	ZAT
13	100	Completa
14	100	MB
15	100	ZAT
16	200	Completa
17	200	MB
18	200	ZAT

**Tabla 2** - Condiciones objeto de estudio.

El método que se sigue para poder aislar de cada probeta la zona de metal base y la zona afectada térmicamente consistirá en pintar con laca aquello que no se quiere ensayar. Eso implicará alguna leve alteración en los resultados, puesto que no estará recién pulida la probeta, pero que se verá solventada por la etapa de acondicionamiento previo a los ensayos, que se comentará más adelante.



### 3.3. ESTUDIO MICROESTRUCTURAL

#### 3.3.1. ATAQUE ELECTROLITICO CON ÁCIDO OXÁLICO

Este ensayo se recoge en la norma ASTM A-262 [26]. Tiene como objetivo producir un ataque selectivo y disolución de las fases ricas en cromo mediante un ataque electroquímico, como es el caso de los carburos precipitados en borde de grano, de forma que no se revelan las zonas empobrecidas en cromo.

La probeta de acero inoxidable actúa como cátodo y la solución acuosa de ácido oxálico al 10% como ánodo a temperatura ambiente. Manteniendo la probeta sumergida unos 90 segundos aproximadamente actúa una densidad de corriente de 1 A/cm<sup>2</sup>. Se lava rápidamente la muestra atacada para eliminar restos de la solución ácida y ya está preparada para su observación en el microscopio metalográfico. Se pueden encontrar 3 tipos de microestructuras:

- Estructura escalonada (step): aceptable desde el punto de vista de la corrosión intergranular pues el borde de grano se encuentra libre de carburos.
- Estructuras en fosas (ditch): es susceptible a la corrosión intergranular porque tiene uno o más granos totalmente rodeados por carburos.
- Estructura dual (dual): los granos están totalmente rodeados de carburos, fomentando la susceptibilidad a la corrosión intergranular del acero.

Los resultados obtenidos son cualitativos puesto que es un ensayo no destructivo. Nos permite estimar la extensión de la ZAT afectada por cambios microestructurales.

En este caso, se hará un estudio de dos probetas completas de tiempos de permanencia a 720°C muy diferentes, siendo de 0,5 horas y de 200 horas. Sus dimensiones se muestran en la tabla 3:

Probeta	Completa			
	Área (mm <sup>2</sup> )			Área (cm <sup>2</sup> )
	Largo (mm)	Ancho (mm)	A=L·a	
0,5 h	22,8	2,3	52,44	0,05244
200 h	25,5	2,5	63,75	0,06375

Tabla 3 - Dimensiones de las probetas objeto de estudio.



### 3.4. ENSAYOS DE CORROSIÓN

En primer lugar se coloca el matraz con el electrolito y un agitador magnético en un baño termostático a  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ , que garantice una temperatura constante. El electrolito consiste en una disolución de 133,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 4,859 g de KSCN para un volumen de 5L.

La muestra preparada se monta en el electrodo de trabajo gracias a una varilla de latón roscada en el taladro de la probeta, como ya se ha comentado previamente. Con un voltímetro se comprueba que la varilla haga contacto con la superficie metálica y a continuación dicha varilla se introduce dentro de un tubo de vidrio que se sella perfectamente contra la probeta gracias al apriete de una palomilla colocada en el extremo opuesto. Este sellado se asegura con una goma deformable situada entre el tubo y la probeta proporcionando una correcta estanqueidad evitando fugas de corriente por el sistema, y se vuelve a comprobar el contacto eléctrico entre la probeta y la varilla.

Una vez montada de este modo en el electrodo de trabajo (WE) se sumerge en el electrolito a través de la entrada central del matraz, actuando como ánodo.

Se tienen dos contraelectrodos de grafito a ambos lados del WE, actuando como cátodos haciendo que el reparto de iones sea más homogéneo en la celdilla.

También se tiene una entrada nitrógeno para mantener los niveles de oxígeno constantes en la disolución, creando una atmósfera inerte en el ensayo, de esta forma se consigue obtener menos ruido y mayor nitidez y estabilidad en las gráficas.

En la entrada al matraz restante, se monta el electrodo de calomelanos. Este es un electrodo de referencia basado en una disolución sobresaturada de KCl. Se encuentra en contacto con Cl y con  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y conectado al electrolito a través de una porcelana porosa llamada puente salino.



**Fig. 16** – Celdilla electroquímica.

Para evitar cualquier tipo de contaminación, y para un correcto uso y montaje del mismo, según fig. 16, es necesario limpiar con agua destilada cada elemento antes de colocarlo en la celdilla.

Se enciende el potenciostato, y antes de proceder al ensayo se deja que se estabilice el equipo durante unos minutos.

### 3.4.1. ENSAYO EPR

El control del ensayo se realiza desde el ordenador, gracias al programa Corrware, desde donde se planifican las etapas del ensayo, así como sus parámetros.

La realización del ensayo EPR se hizo conforme a lo establecido por la norma ASTM G108-92 como ya se ha especificado anteriormente, no obstante se introdujeron algunas modificaciones como la composición del electrolito, la generación de atmósfera inerte mediante  $N_2$  o la fase previa de acondicionamiento.

Los parámetros típicos de Corrware para la etapa de barrido se muestran en la figura 17:



Experiment Type	Experiment Description
Open Circuit	[5 Min][default]
Potentiostatic	[-0.22 Ref; 120 Sec][default]
Open Circuit	[2 Min][default]
Potentiostatic	[-0.6 Ref; 60 Sec][default]
Open Circuit	[5 Min][default]
Potentiostatic	[0.2 Ref; 120 Sec][default]
Potentiodynamic	[0.2 Ref; -0.1 OC; 1.67mV/S][default]

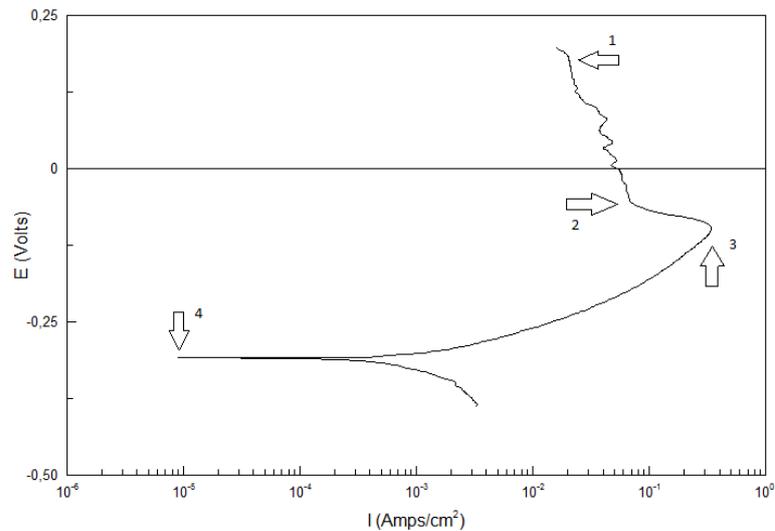
Fig. 17 - Corware.

Como último resultado del ensayo el programa proporciona una gráfica a partir de la cual se realizará un posterior análisis.

Otro programa suministrado por el fabricante del potenciostato es el CorrView, desde el cual se filtran y normalizan los datos. Esto es importante debido a las diversas áreas de las probetas, pudiendo presentar la intensidad de corriente en función del área a estudiar. Los datos a tener en cuenta en una gráfica típica de EPR vienen representados en la tabla 4 a partir de los puntos característicos mostrados en la fig. 18:

Punto	Parámetro	Descripción	Unidades
1	$I_{min}$	Intensidad mínima de barrido	$A/cm^2$
2	$I_{pas}$	Intensidad de pasivación.	$A/cm^2$
2	$E_{pas}$	Potencial de pasivación.	V
3	$I_r$	Intensidad de reactivación. Intensidad máxima alcanzada.	$A/cm^2$
4	$E_r$	Potencial de reactivación. Potencial de corrosión.	V
2 - 4	$Q_r$	Carga de reactivación. Área bajo la curva de reactivación entre los puntos 2 y 4.	$C/cm^2$

Tabla 4. Datos característicos en gráfica EPR.



**Fig. 18** – Puntos característicos en gráfica EPR.

Para la obtención de dichos parámetros en función del área objeto de estudio de cada probeta, se procede a medirlas con un pie de rey. Los resultados se adjuntan en las tablas 12 y 13 del anexo, *apartado 7.2*.

El significado y análisis de todos los datos obtenidos en los ensayos son explicados en detalle en el *apartado 4.2.1*, expuestos según la tabla 5:

Probeta	A (cm <sup>2</sup> )	I <sub>min</sub> ( $\frac{A}{cm^2}$ )	I <sub>pas</sub> ( $\frac{A}{cm^2}$ )	E <sub>pas</sub> (V)	I <sub>r</sub> ( $\frac{A}{cm^2}$ )	E <sub>r</sub> (V)	Q <sub>r</sub> ( $\frac{C}{cm^2}$ )

**Tabla 5** – Modelo de tabla para los resultados EPR.

### 3.4.2. ENSAYO EPRDL

El control del ensayo se realiza desde el ordenador, gracias al programa Corrware, desde donde se planifican las etapas del ensayo, así como sus parámetros.

La realización del ensayo EPRDL se hizo conforme a lo establecido por la norma ASTM G108-92, como ya se ha mencionado anteriormente, no obstante se introdujeron algunas modificaciones como la composición del electrolito, la



generación de atmósfera inerte mediante  $N_2$  o la fase de pulido electrolítico de la superficie previa para favorecer la estabilización del potencial de corrosión.

Los parámetros típicos de Corrware para la etapa de barrido se muestran en la figura 19:

Experiment Type	Experiment Description
Open Circuit	[5 Min][default]
Potentiodynamic	[-0.05 OC;0.3 Ref;-0.05 OC;1.67mV/S][default]

Fig. 19 - Corrware.

Como último resultado del ensayo el programa nos proporciona una gráfica a partir de la cual se realiza un posterior análisis de los datos empleando nuevamente el programa CorrView, con el que se filtran y normalizan los datos.

Los datos a tener en cuenta en una gráfica típica de EPR vienen representados en la tabla 6 a partir de los puntos característicos mostrados en la fig. 19, pudiendo observarse que son más que para el ensayo de EPR. Esto es debido a que este método, llamado de curva doble, está constituido por la curva de reactivación y la curva de activación:

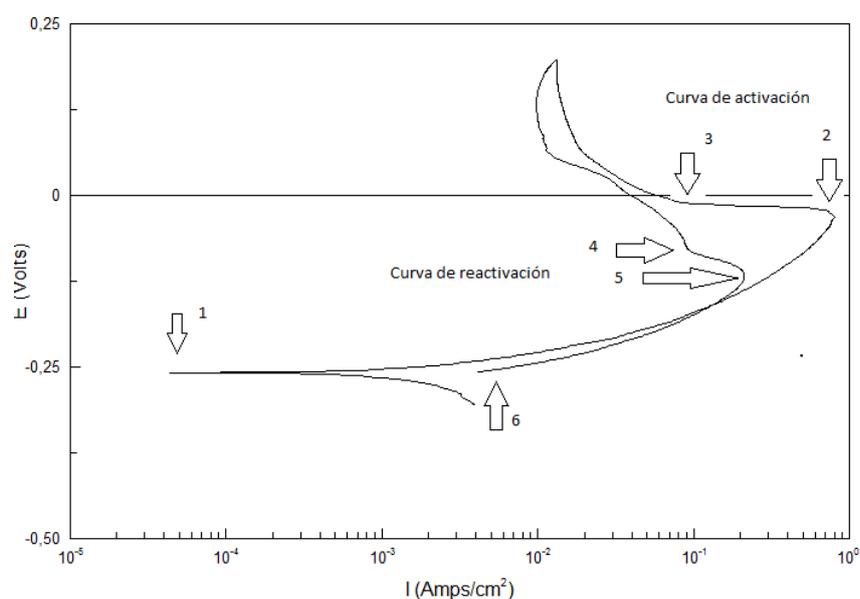


Fig. 19 - Puntos característicos en gráfica EPRDL.



Punto	Parámetro	Descripción	Unidades
1	Ea	Potencial de activación.	V
2	la	Intensidad de activación. Intensidad máxima alcanzada en la curva de activación.	A/cm <sup>2</sup>
3	lpas_a	Intensidad de pasivación en la curva de activación.	A/cm <sup>2</sup>
3	Epas_a	Potencial de pasivación en la curva de activación.	V
4	lpas_r	Potencial de pasivación en la curva de reactivación.	A/cm <sup>2</sup>
4	Epas_r	Potencial de pasivación en la curva de reactivación.	V
5	lr	Intensidad de reactivación. Intensidad máxima alcanzada en la curva de reactivación.	A/cm <sup>2</sup>
6	Er	Potencial de reactivación. Potencial de corrosión en la curva de reactivación.	V
de 1 a 3	Qa	Carga de reactivación. Área bajo la curva de reactivación entre los puntos 1 y 3.	C/cm <sup>2</sup>
de 4 a 6	Qr	Carga de activación. Área bajo la curva de activación entre los puntos 6 y 4.	C/cm <sup>2</sup>

Tabla 6. Datos característicos en gráfica EPRDL.

Para la obtención de dichos parámetros en función del área objeto de estudio de cada probeta, se procede a medirlas con un pie de rey. Los resultados se adjuntan en las tablas 14 y 15 del anexo, *apartado 7.2.*

El significado y análisis de todos los datos obtenidos en los ensayos son explicados en detalle en el *apartado 4.2.2.* Serán expuestos según la tabla 7:

Probeta	A (cm <sup>2</sup> )	lpas_a $\left(\frac{A}{cm^2}\right)$	Ea (V)	la $\left(\frac{A}{cm^2}\right)$	Ea (V)	Qa $\left(\frac{C}{cm^2}\right)$	lpas_r $\left(\frac{A}{cm^2}\right)$	Er (V)	lr $\left(\frac{A}{cm^2}\right)$	Er (V)	Qr $\left(\frac{C}{cm^2}\right)$	$\frac{Qr}{Qa}$	$\frac{lr}{la}$

Tabla 7 - Modelo de tabla para los resultados EPRDL.

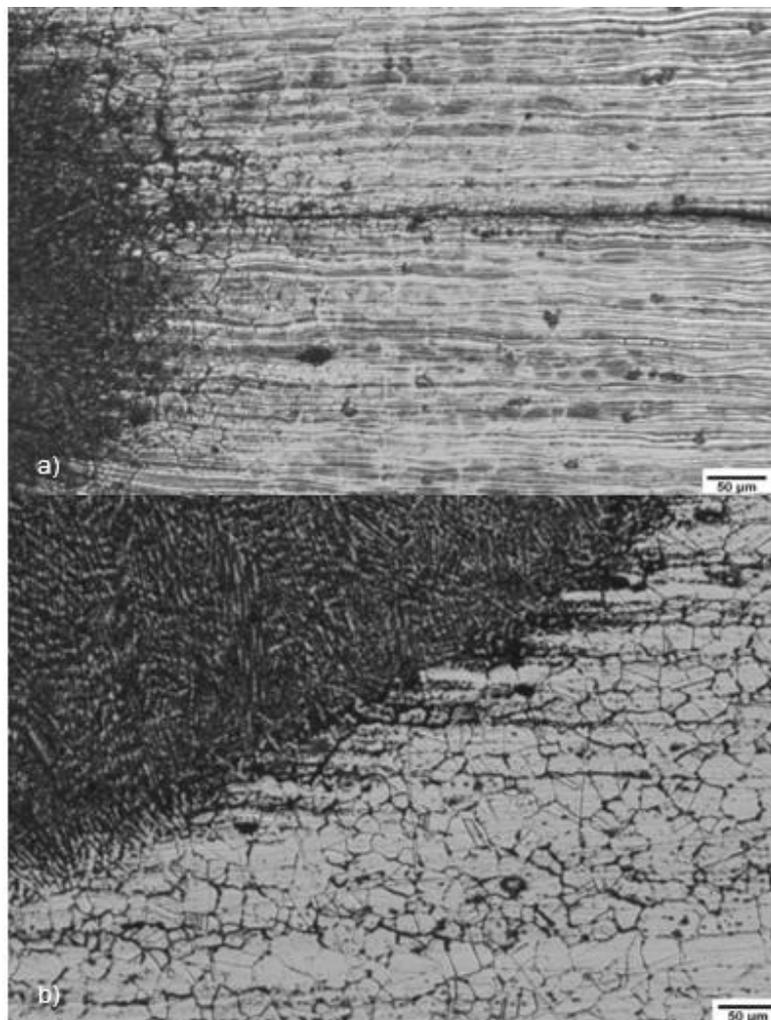


## 4. RESULTADOS

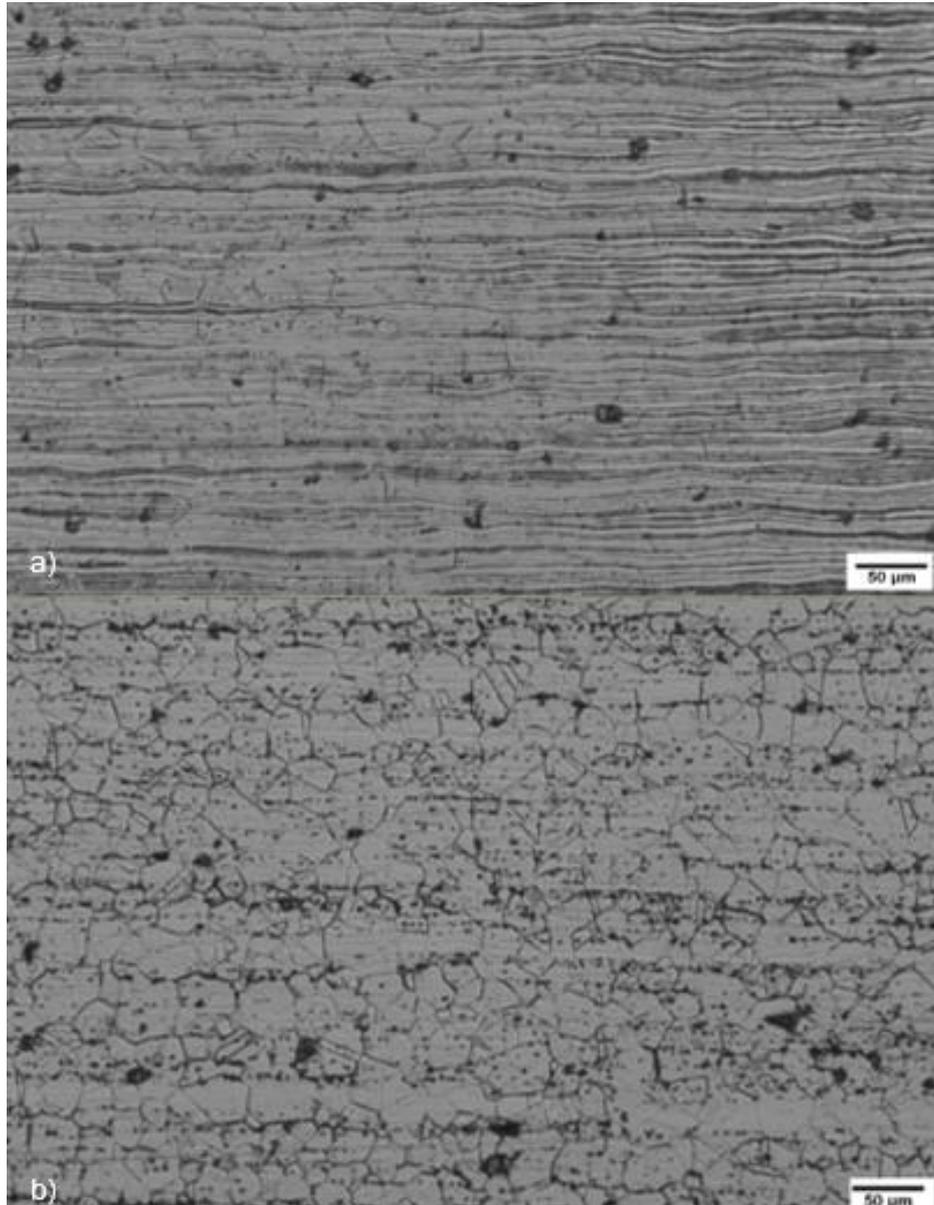
### 4.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

#### 4.1.1. ATAQUE CON ÁCIDO OXÁLICO

A continuación se muestran los resultados de la observación microestructural del acero A286 de las probetas anteriormente descritas en el *apartado* 3.3:



**Fig 20.** - Estructura atacada después de la prueba de ácido oxálico. Zona afectada térmicamente a 100X: a)0,5 h, b)200 h.



**Fig.21** - Estructura atacada después de la prueba de ácido oxálico, metal base a 100X: a)0,5 h, b)200 h.

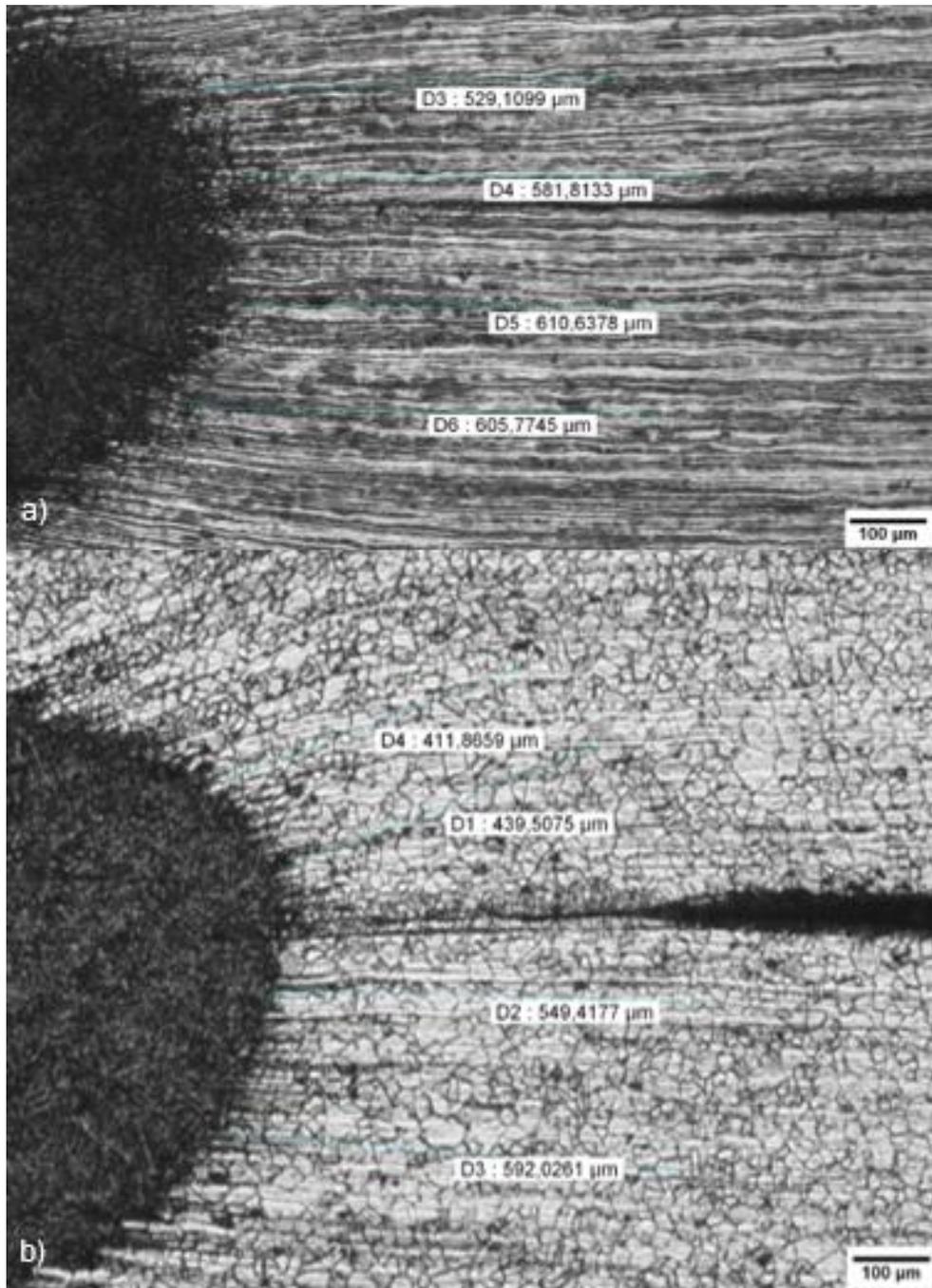
Para periodos cortos de exposición a 720°C de 0,5 horas, solo una pequeña fracción de los límites de grano es atacada por el oxálico. La ferrita  $\delta$  que se muestra en bandas orientadas según la dirección de laminación, tiene menor grado de descomposición para exposiciones menos prolongadas. Tiempos de exposición más prolongados de 200 horas verifican una clara acentuación del ataque, así como una



mejor observación de los granos poligonales austeníticos porque la ferrita  $\delta$  está más descompuesta y hay un mayor ataque en el borde de grano. Ambas consideraciones se muestran en las figuras 20 y 21, donde la superior hace referencia a un tiempo de envejecimiento de 0,5 horas, y la inferior a 200 horas.

Se puede concluir que el tránsito de metal base a metal fundido es más significativa para una permanencia menor de 0,5 horas que para la probeta de 200 horas, siendo más sencillo determinar el orden de magnitud de la zona afectada térmicamente según la figura 22, donde es del orden de las 500 y 600  $\mu\text{m}$  y de 400 - 500  $\mu\text{m}$  para tiempos de exposición de 0,5 y 200 horas, respectivamente.

En la figura 23 se puede observar que aumenta la corrosión interdendrítica de la zona fundida.



**Fig.22** – Medida de la zona afectada térmicamente tras la prueba de ácido oxálico, a 50X: a) 0,5 h, b) 200 h.



**Fig. 23-** Estructura atacada después de la prueba de ácido oxálico, metal fundido a 100X: a)0,5 h, b)200 h.



## 4.2. ENSAYOS DE CORROSIÓN

En el siguiente apartado se comentarán los resultados correspondientes a los ensayos de corrosión en medios ácidos, altamente agresivos, que tratan de simular condiciones ambientales a las que suelen ser sometidos los aceros inoxidable en muchas de sus aplicaciones industriales. Para caracterizar su comportamiento frente a la corrosión se utilizan dos ensayos de reactivación potenciocinética, el de curva simple (EPR) y el de curva doble (EPRDL), bajo un estudio previo de viabilidad de los mismos mediante ensayos de repetitividad.

### 4.2.1. ENSAYOS EPR

El objeto del estudio de viabilidad es comprobar la repetitividad de los ensayos, y ver que los valores característicos para el estudio de la corrosión no sufren grandes variaciones para una misma probeta, verificando así su reproducibilidad.

Para ello se va a tomar una probeta sensibilizada durante 50 horas, cuyo estudio abarcará la totalidad del área de la misma. El área objeto de estudio aparece en la tabla 17 del *apartado 7.2* del anexo, cuyo valor es de 0,05313 cm<sup>2</sup>.

Las gráficas obtenidas del estudio de viabilidad al realizar los ensayos EPR se muestran de forma comparativa en la fig. 24 y sus parámetros de corrosión representativos correspondientes en la tabla 8:

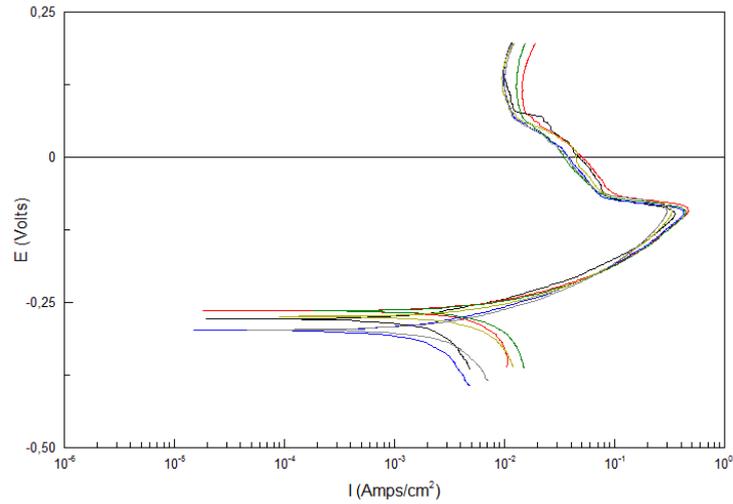
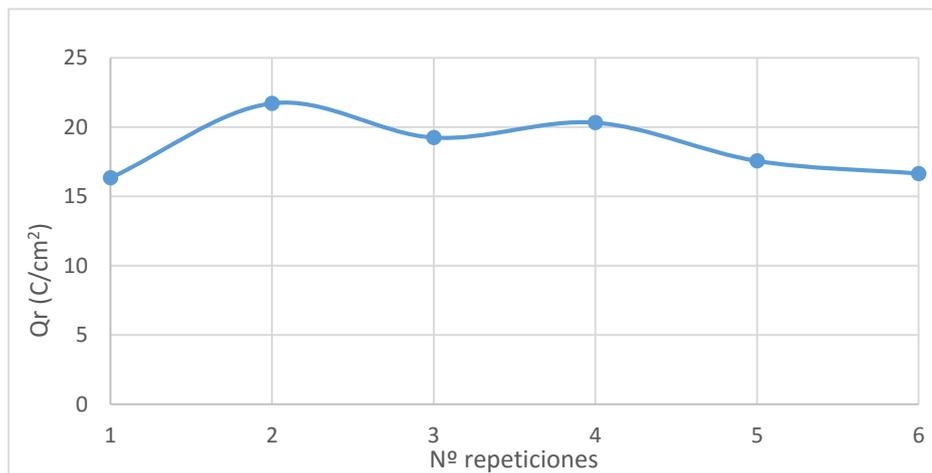
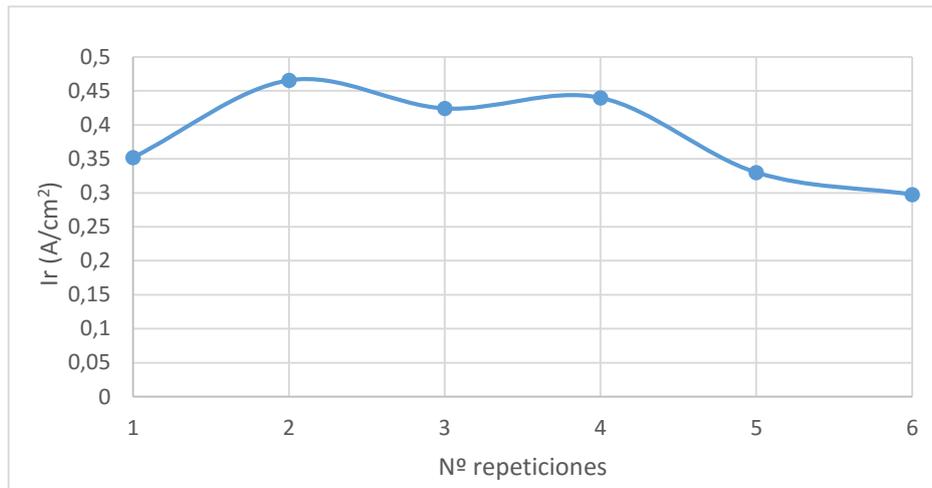


Fig. 24 – Comparativa de gráficas de repetitividad EPR.

Las gráficas se encuentran individualmente en el apartado 7.1.3, desde la nº37 a la nº 42.

Nº	A (cm <sup>2</sup> )	I <sub>min</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	I <sub>pass</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>pass</sub> (V)	I <sub>r</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>r</sub> (V)	Q <sub>r</sub> (C/cm <sup>2</sup> )
1	0,05612	0,0098321	0,082363	-0,065	0,35202	-0,27811	16,332
2	0,05612	0,01448	0,091266	-0,058	0,46547	-0,26448	21,722
3	0,05612	0,0098545	0,075361	-0,067	0,42409	-0,29748	19,248
4	0,05612	0,012845	0,083056	-0,067	0,43973	-0,26411	20,328
5	0,05612	0,0094526	0,086514	-0,064	0,32998	-0,27393	17,565
6	0,05612	0,0099865	0,092758	-0,066	0,29758	-0,29715	16,653

Tabla 8 – Resultado estudios viabilidad.



Se observa que existe una coherencia entre los parámetros Ir y Qr, puesto que siguen la misma tendencia.

Los resultados obtenidos en el ensayo EPR de las uniones soldadas de las que consta el proyecto se han dispuesto en la tabla 9, en la que se muestran por filas las distintas probetas y los valores representativos de las gráficas obtenidas. La designación de cada probeta viene detallada, como ya se ha visto, en la tabla 2.



Nº	A (cm <sup>2</sup> )	I <sub>min</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	I <sub>pas</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>pas</sub> (V)	I <sub>r</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>r</sub> (V)	Q <sub>r</sub> (C/cm <sup>2</sup> )
1	0,078585	0,0005233	0,0024669	-0,030296	0,02939	-0,31589	2,0971
2	0,020095	0,0052286	0,0052286	0,051667	0,038391	-0,24285	3,0584
3	0,011925	0,0057256	0,0068978	- 0,0030391	0,046159	-0,25515	3,6101
4	0,04576	0,0033791	0,055871	-0,066	0,27017	-0,28619	14,113
5	0,01632	0,0027651	0,053629	-0,081	0,23829	-0,32993	11,056
6	0,015015	0,011958	0,011958	-58926	0,2699	-0,19726	11,78
7	0,046115	0,016194	0,073255	-0,058	0,33911	-0,3087	17,695
8	0,018	0,014467	0,048058	-0,085963	0,16539	-0,3327	8,1986
9	0,01452	0,0069393	0,028844	-0,058	0,24235	-0,29867	12,842
10	0,05856	0,0098019	0,062861	-0,053741	0,17851	-0,294	9,0205
11	0,018285	0,025046	0,08602	-0,070889	0,51159	-0,26073	20,974
12	0,011865	0,0082942	0,02803	-0,082	0,22119	-0,33411	9,8152
13	0,0544025	0,0077401	0,090703	-0,066	0,41978	-0,32233	19,02
14	0,01892	0,0025818	0,1039	-0,070111	0,48943	-0,28648	21,043
15	0,012705	0,016249	0,0633	-0,068	0,43911	-0,29411	20,939
16	0,064	0,020987	0,11401	-0,07	0,31157	-0,32865	16,61
17	0,01628	0,017731	0,13913	-0,05969	0,47091	-0,30541	21,942
18	0,010675	0,014841	0,074251	-0,062926	0,50117	-0,30511	24,985

Tabla 9 – Resultados del ensayo EPR.

A continuación se comparan las curvas obtenidas en los ensayos EPR según la zona de estudio: probeta completa, metal base y metal fundido; representadas en las figuras 25, 32 y 37 respectivamente. Se generan para cada caso unas gráficas que representan la variación de intensidad frente al tiempo de maduración del tratamiento de envejecimiento y la variación de la carga de reactivación frente al mismo tiempo.



- a. Comparación del estudio de las probetas completas (n<sup>os</sup> 1, 4, 7, 10, 13 y 16 de la tabla 2) en función de los distintos tiempos de envejecimiento:

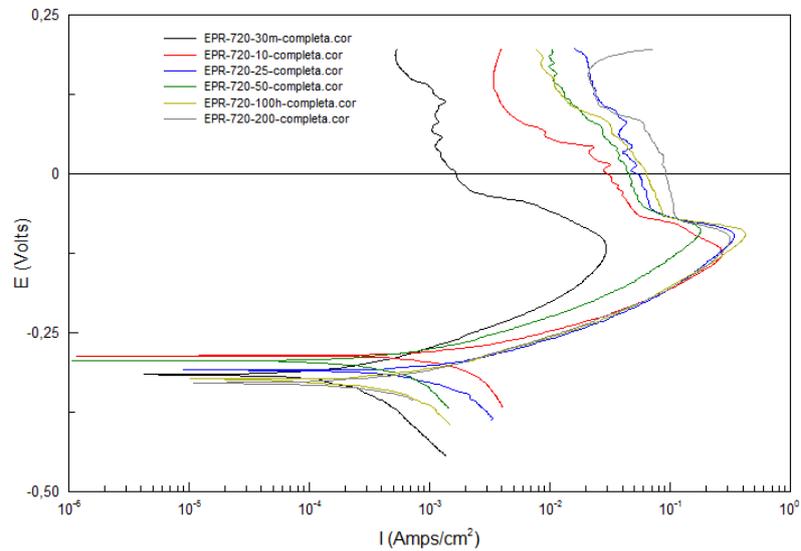


Fig. 25 – Curvas EPR de probetas completas para distintos tiempos de envejecimiento.

Los resultados obtenidos de las curvas EPR son analizados utilizando los parámetros de densidad de intensidad de reactivación  $I_r$  (fig. 26) y de carga de reactivación  $Q_r$  (fig. 27) frente a los distintos tiempos de envejecimiento.

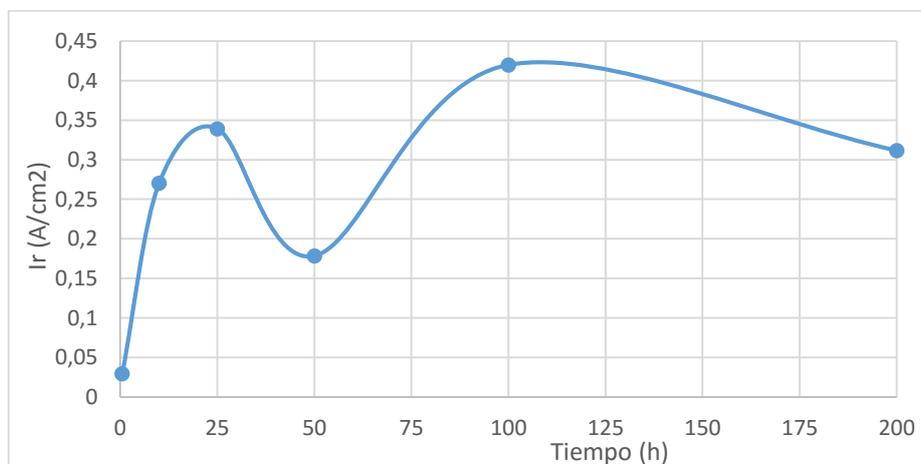
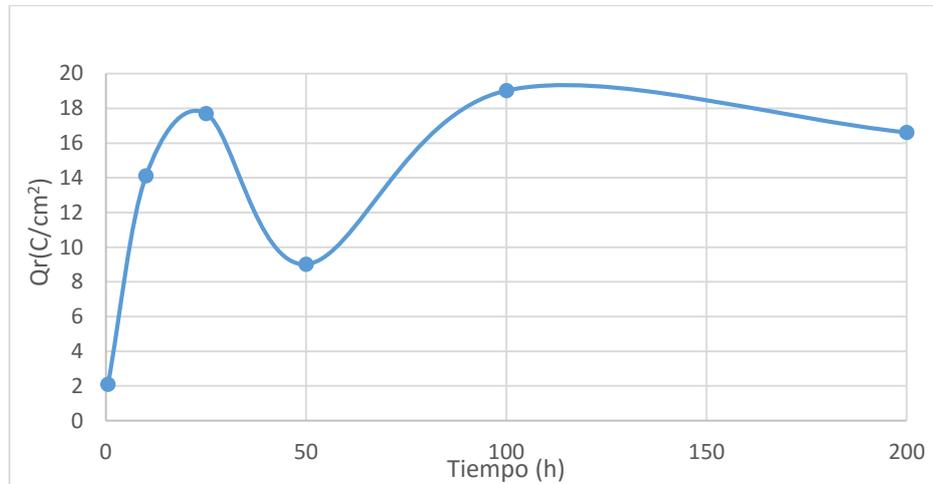


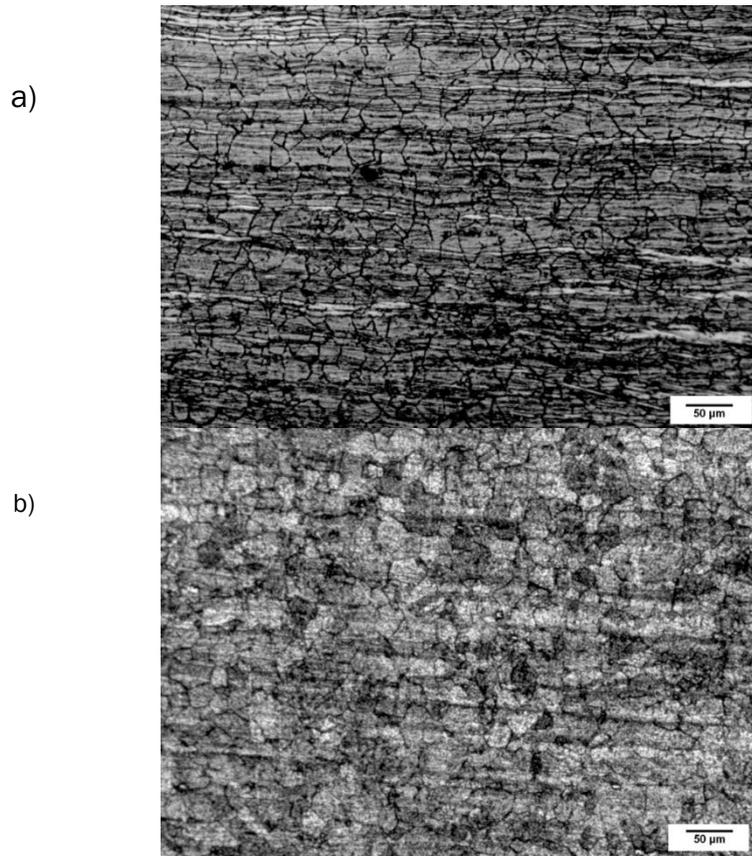
Fig. 26 – Máxima densidad de reactivación frente al tiempo de envejecimiento obtenido de la prueba EPR para probetas completas.



**Fig. 27** – Máxima carga de reactivación frente al tiempo de envejecimiento obtenido de la prueba EPR para probetas completas.

Se comprueba mediante ensayo de probeta completa el comportamiento de la densidad de corriente frente al tiempo de envejecimiento. Se verifica una misma tendencia para ambos parámetros característicos, de forma que la curva en ambos casos es creciente hasta las 25 horas, donde alcanza un máximo de intensidad. Después disminuye para el caso del tratamiento de 50 horas, volviendo a aumentar alcanzando un máximo absoluto de la gráfica. Este punto de máxima intensidad evidencia el peor comportamiento para el caso de un tratamiento de 100 horas a 720°C. El mejor comportamiento, por tanto, será para un tratamiento de 0,5 horas, donde la intensidad máxima alcanzada es la menor de todas.

En la figura 28 se muestran los resultados del ensayo sobre el metal base del material expuesto a 720°C durante 0,5 horas, frente a 10 horas, verificando una mayor corrosión a medida que aumenta el tiempo de sensibilización, quedando así justificado un mejor comportamiento a menor tiempo de tratamiento.



**Fig. 28** – Las micrografías muestran el diferente grado de ataque que experimentan ambas probetas tras el ensayo del metal base de probetas completas, 100X: a)0,5h, b)10h.

Se verifica en la figura 29 ese mismo comportamiento para el caso de la zona afectada térmicamente.

En ambos casos se aprecia para el caso de 0,5 horas las bandas de ferrita dispuestas longitudinalmente según la dirección de laminación, mientras que en el tratamiento de 10 horas esas bandas ya han sido descompuestas casi en su totalidad, apreciándose una mayor corrosión.

En la figura 29 se puede apreciar también una mayor corrosión interdendrítica en el punto de soldadura.

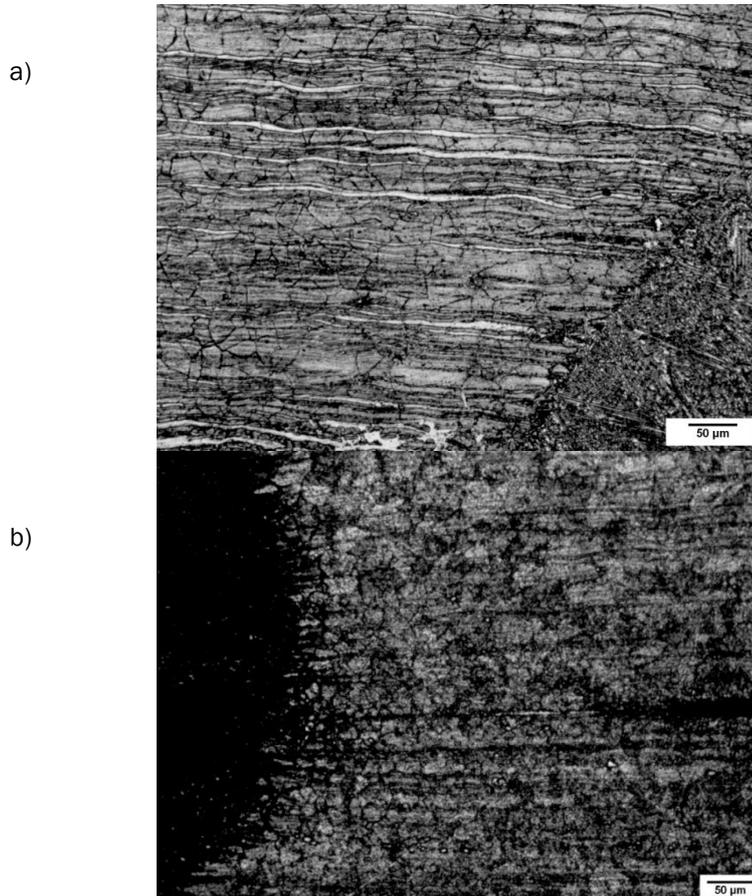
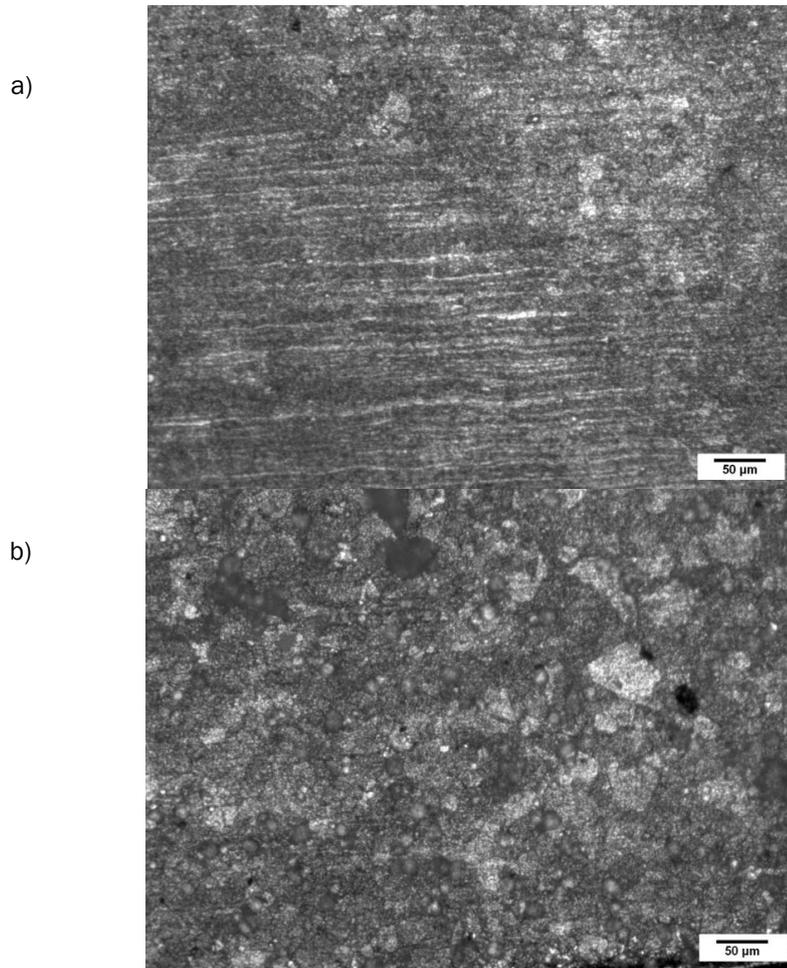


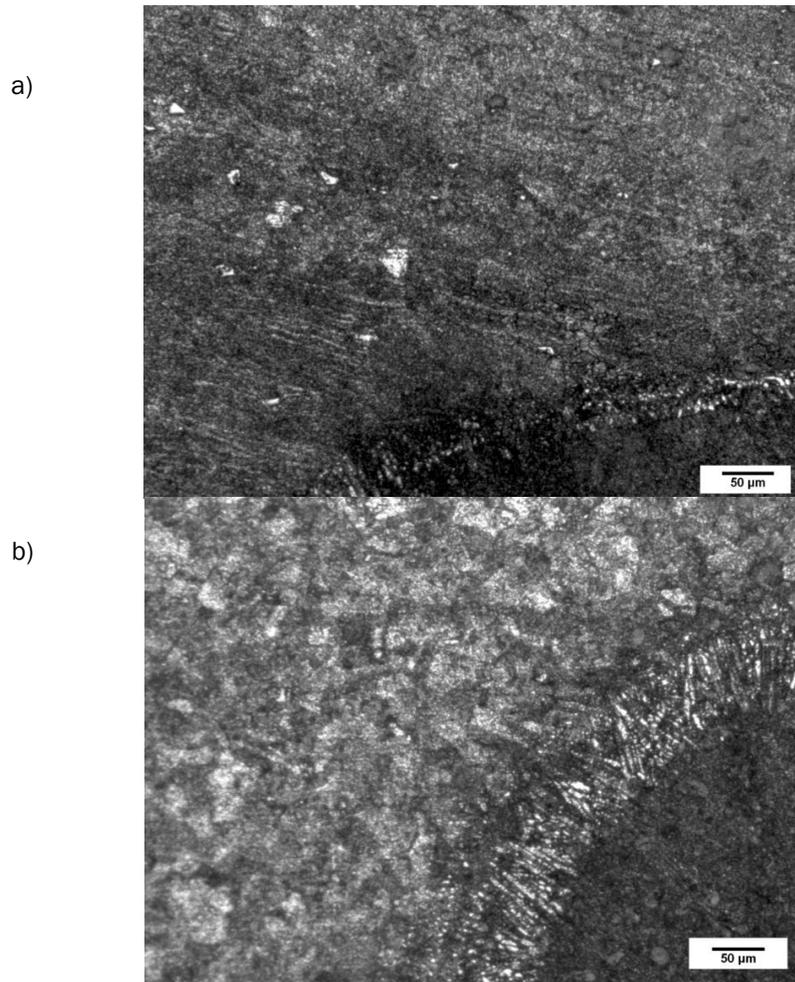
Fig. 29 – Micrografías del ZAT tras el ensayo de probetas completas, 100X: a)0,5h, b)10h.

En la figura 30 se muestra la microestructura del metal base para el caso de 100 horas, el cual se ha definido como el de peor comportamiento, quedando evidenciado frente a una microestructura de una probeta de 50 horas por una mayor corrosión.



**Fig. 30** - Micrografías del metal base de probetas completas, 100X: a)50h, b)100h.

En la figura 31 las micrografías muestran el estado de ataque de ambas probetas tras el ensayo.



**Fig. 31** - Micrografías del ZAT para probetas completas, 100X: a)50h, b)100h.



- b. Comparación del estudio del metal base de las probetas (n<sup>os</sup> 2, 5, 8, 11, 14 y 17 de la tabla 2) en función de los distintos tiempos de envejecimiento:

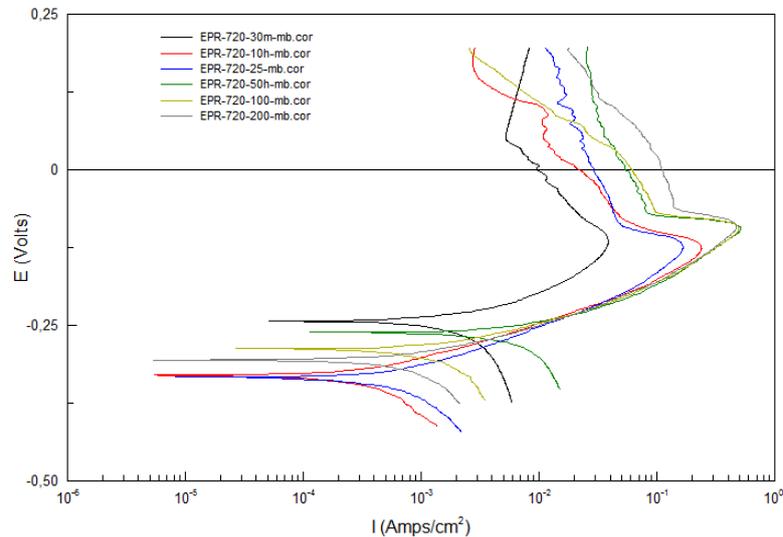


Fig. 32 - Curvas EPR de probetas de metal base para distintos tiempos de envejecimiento.

Los resultados obtenidos de las curvas EPR son analizados utilizando los parámetros  $I_r$  (fig. 33) y  $Q_r$  (fig. 34) frente a los distintos tiempos de envejecimiento.

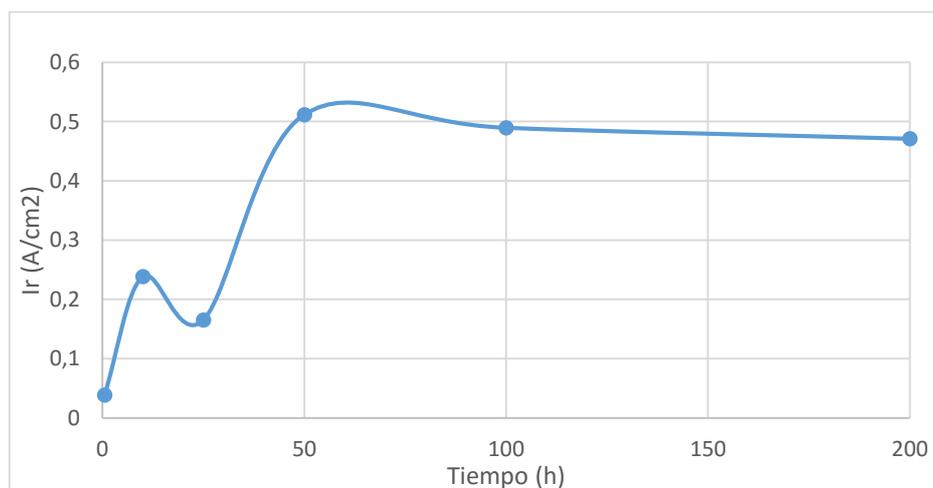
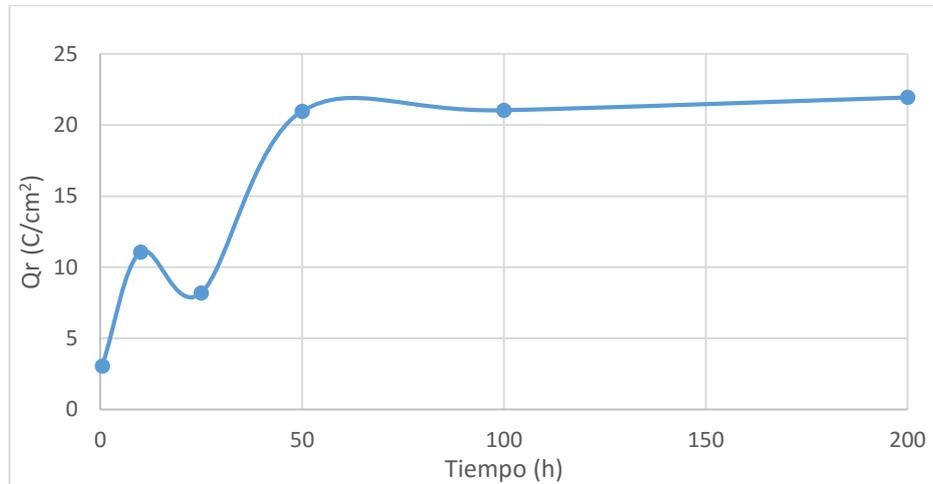


Fig. 33 - Máxima densidad de reactivación frente al tiempo de envejecimiento obtenido de la prueba EPR para metal base.

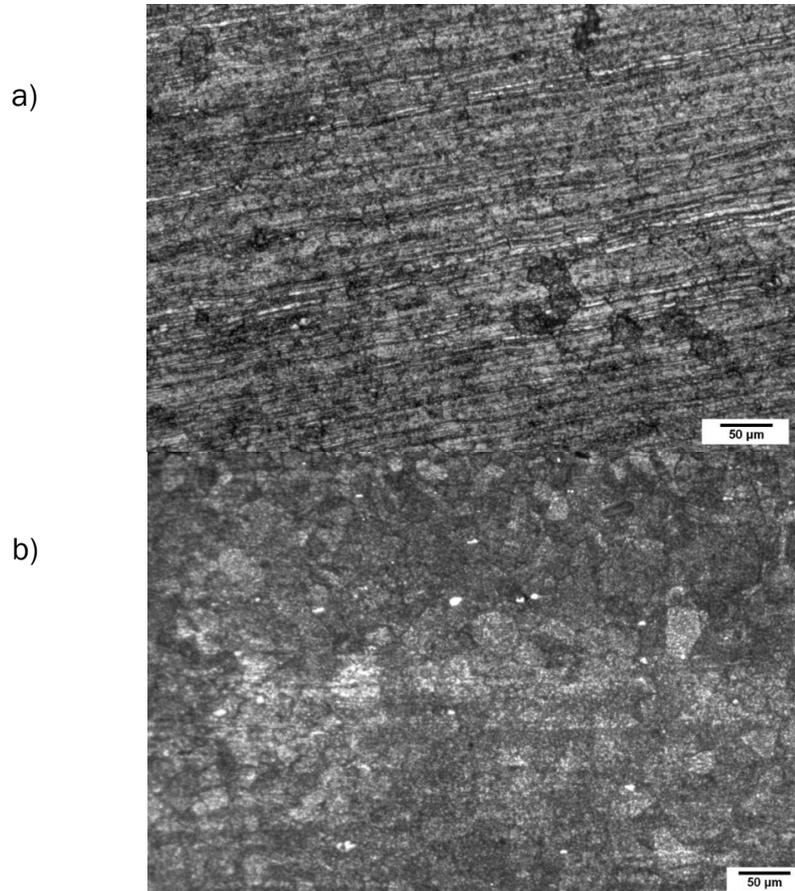


**Fig. 34** – Máxima carga de reactivación frente al tiempo de envejecimiento obtenido de la prueba EPR para metal base.

Se comprueba que para el estudio micro de las distintas zonas del metal base, el comportamiento de la densidad de corriente y de la carga de reactivación siguen la misma tendencia.

El mejor comportamiento en ambos casos se alcanza para tiempos de exposición de menores, de 0,5 horas, alcanzando un máximo para tratamientos de 50 horas y con ello, un peor comportamiento. A partir de ese momento parece que tanto la intensidad como la carga de activación disminuyen ligeramente.

En la figura 35 se demuestra una mayor corrosión para el caso del tratamiento de 10 horas, frente al de 0,5 horas. A los 30 minutos de tratamiento la fase  $\gamma'$  ya se encuentra precipitada, cuyo tamaño aumenta para tiempos más largos, quedando así justificado un mejor comportamiento a menor tiempo de tratamiento.



**Fig. 35** - Micrografías del metal base, 100X: a)0,5h, b)10h.

En la figura 36 se comparan las microestructuras para tiempos de exposición de 25, 50 y 200 horas. Se ha indicado anteriormente que el peor comportamiento en este caso era para el de 200 horas, quedando demostrado en la imagen con una mayor corrosión que el tratamiento anterior de 25 horas, el cual muestra ferrita delta sin descomponer y bordes de granos de austenita no atacados en su totalidad. También se compara con el tratamiento de 200 horas, el cuál también presenta corrosión, pero en menor medida.

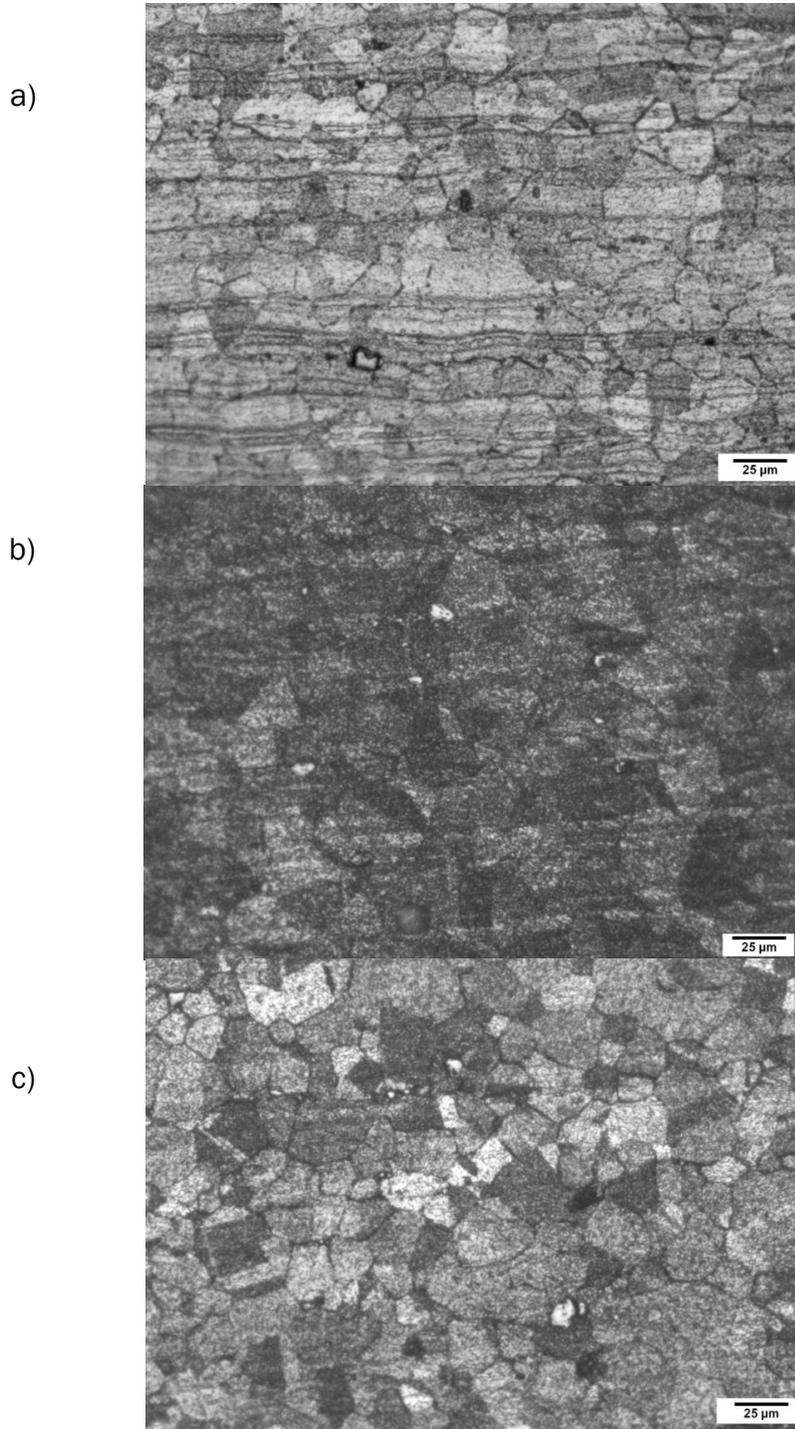


Fig. 36 - Micrografías del metal base, 200X: a)25h, b)50h, c)200h.



- c. Comparación del estudio del metal fundido de las probetas (n<sup>os</sup> 3, 6, 9, 12, 15 y 18 de la tabla 2) en función de los distintos tiempos de envejecimiento:

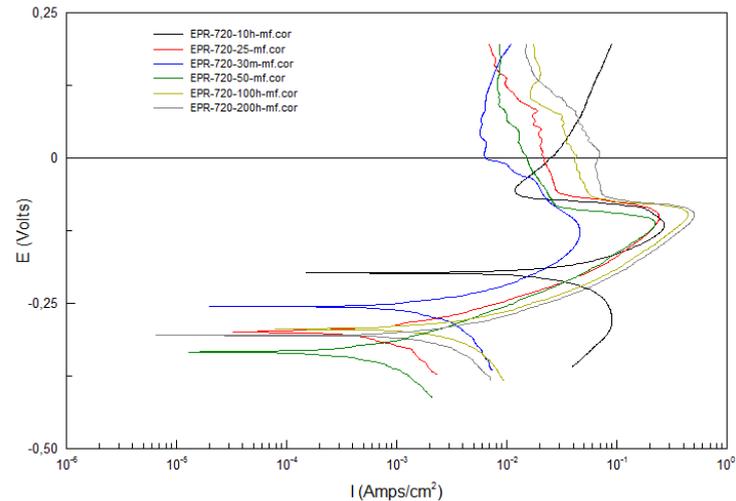


Fig. 37 - Curvas EPR de probetas de metal fundido para distintos tiempos de envejecimiento.

Los resultados obtenidos de las curvas EPR son analizados utilizando los parámetros  $I_r$  (fig. 38) y  $Q_r$  (fig. 39) frente a los distintos tiempos de envejecimiento.

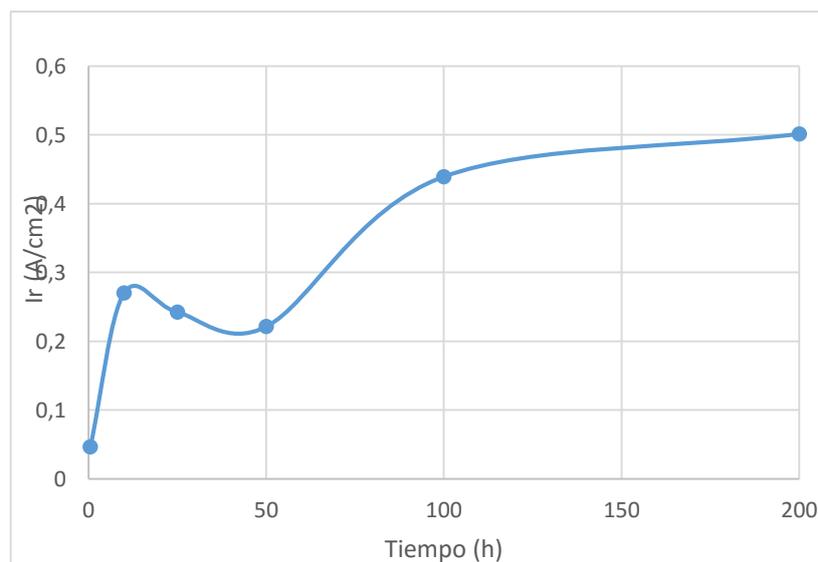
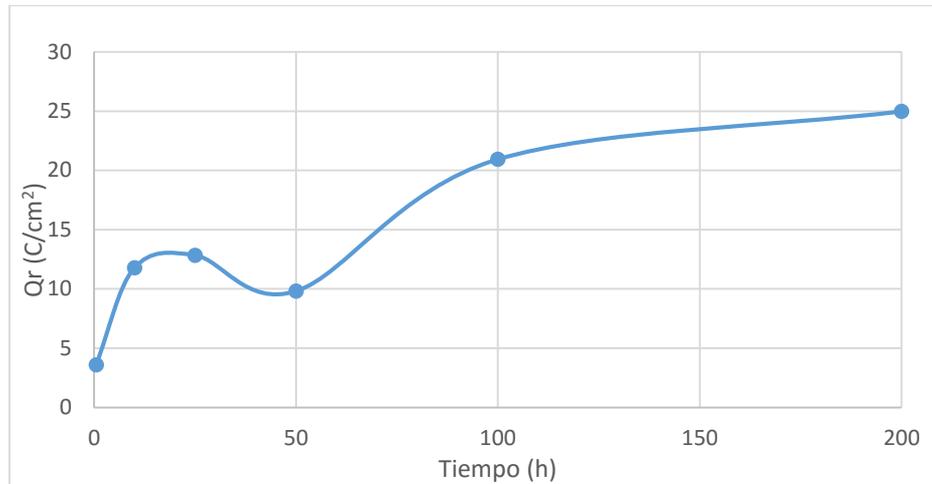


Fig. 38 - Máxima densidad de reactivación frente al tiempo de envejecimiento obtenido de la prueba EPR para metal fundido.



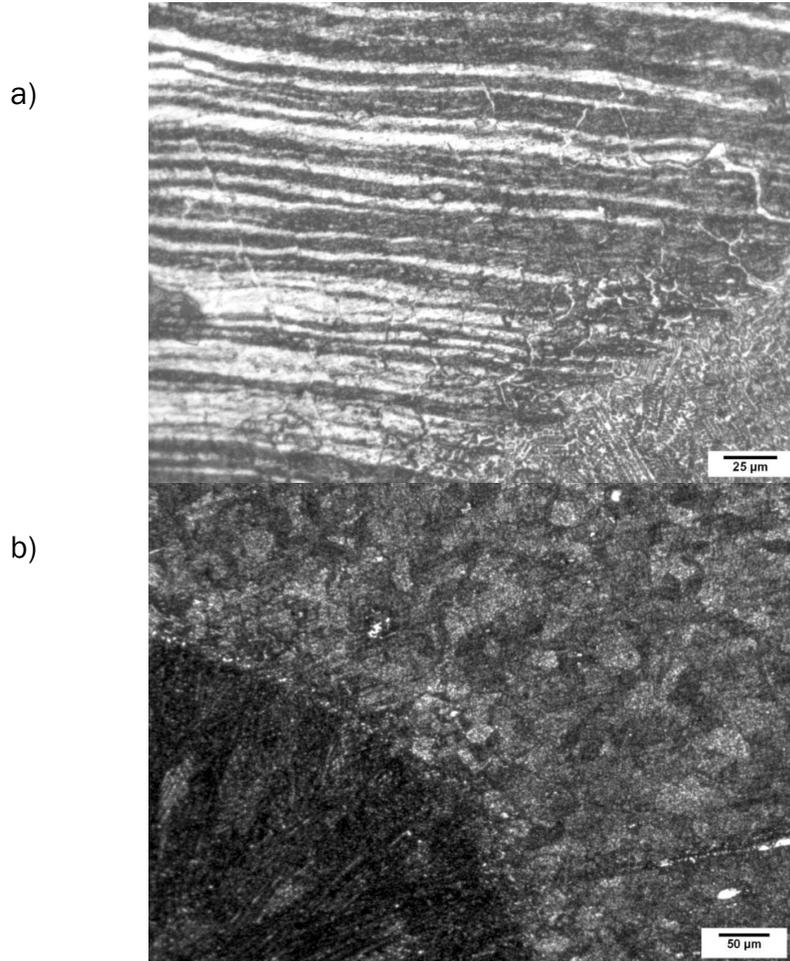
**Fig. 39** – Máxima carga de reactivación frente al tiempo de envejecimiento obtenido de la prueba EPR para metal fundido.

Se comprueba que para el estudio microestructural del metal fundido, la tendencia de las curvas Ir y Qr es la misma, pero cabe destacar que para tiempos de 10 horas y 25 horas, es mayor la intensidad en el primer caso, mientras que la carga de reactivación es mayor en el segundo. Esto puede deberse a un error a la hora de tomar los datos de las gráficas, a partir de los cuales se calcula la carga de reactivación mediante integración de los mismos.

No obstante, se verifica en ambos casos que el mejor comportamiento se evidencia para tiempos de tratamiento bajos de 0,5 horas, mientras que el peor comportamiento es para tiempos de 200 horas.

Cabe mencionar que a partir de las 50 horas el comportamiento de ambas curvas es creciente con el tiempo de envejecimiento.

La figura 40 se demuestra una mayor corrosión para el caso del tratamiento de 10 horas, frente al de 0,5 horas, tanto en la zona afectada térmicamente como en el punto de soldadura. Por tanto, el material ante un tratamiento de 10 horas está más atacado que para uno de 0,5 horas.

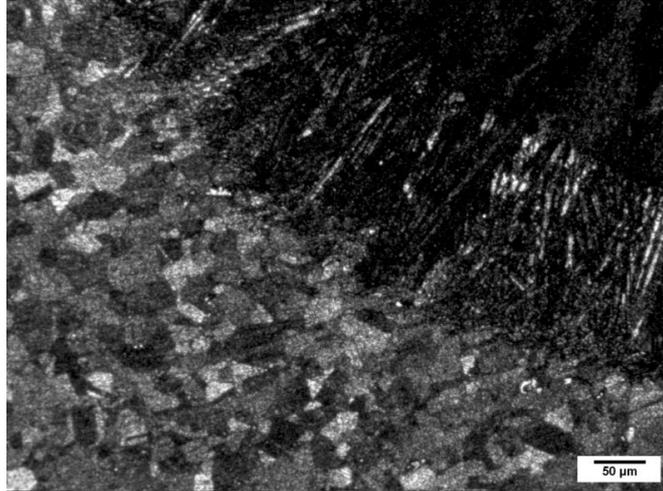


**Fig. 40** - Micrografías del punto de soldadura, 100X: a)0,5h a 200X, b)10h a 100X.

La figura 41 compara las microestructuras para tiempos de 100 horas y 200 horas evidenciando el peor comportamiento de ésta última, presentando un mayor ataque en los granos poligonales de austenita.



a)



b)

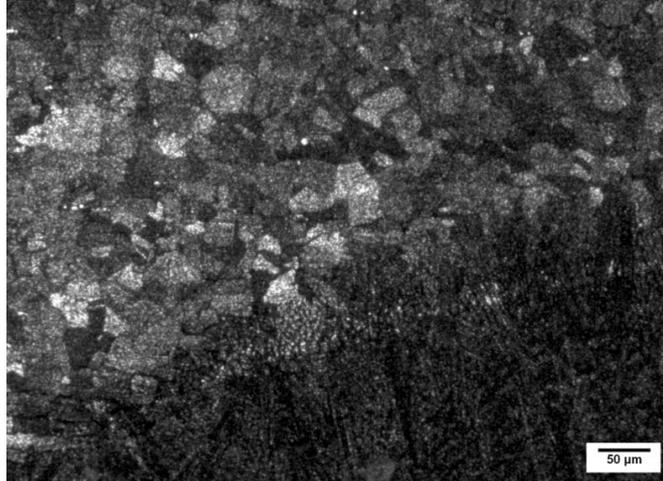


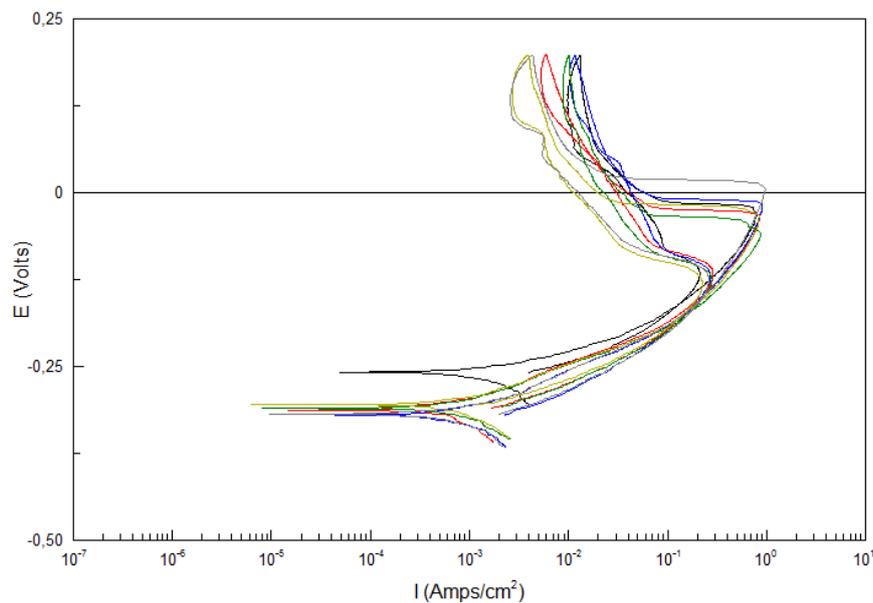
Fig. 41 - Micrografías de la ZAT, 100X: a)100h, b)200h.



#### 4.2.2. ENSAYOS EPRDL

Para el estudio de repetitividad de los ensayos se toma también una probeta completa sometida a un tratamiento de envejecimiento durante 50 horas. El área objeto de estudio aparece en la tabla 17 del *apartado 7.2* del anexo, cuyo valor es de 0,05612 cm<sup>2</sup>.

Las gráficas obtenidas del estudio de viabilidad al realizar los ensayos EPRDL se muestran de forma comparativa en la fig.42 y sus parámetros de corrosión representativos correspondientes en la tabla 10:



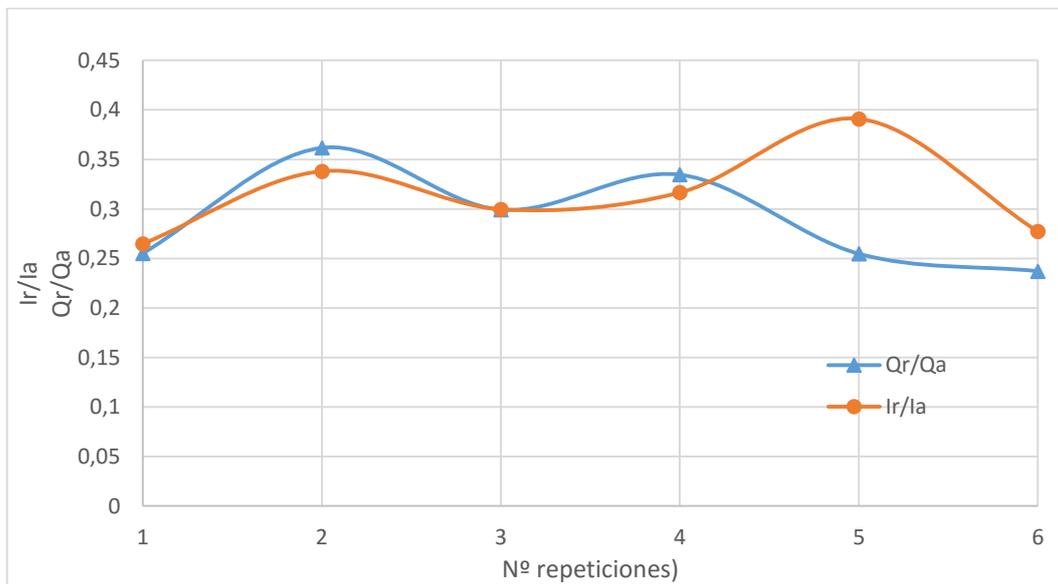
**Fig. 42** – Comparativa de gráficas de repetitividad EPRDL.

Las gráficas se encuentran individualmente en el *apartado 7.1.4*, desde la n°43 a la n° 48.



Nº	A (cm <sup>2</sup> )	l <sub>pass_a</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>pass_a</sub> (V)	I <sub>a</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>a</sub> (V)	Q <sub>a</sub> (C/cm <sup>2</sup> )		
1	0,05313	0,08842	-0,012	0,79867	-0,258	43,243		
2	0,05313	0,068825	-0,021	0,84886	-0,31333	45,712		
3	0,05313	0,07208	-0,006	0,90114	-0,31944	54,258		
4	0,05313	0,06626	-0,032	0,87549	-0,31056	45,827		
5	0,05313	0,03169	-0,014	0,8249	-0,30493	49,724		
6	0,05313	0,029467	0,022852	0,939	-0,31841	66,199		
Nº	A (cm <sup>2</sup> )	l <sub>pass_r</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>pass_r</sub> (V)	I <sub>r</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>r</sub> (V)	Q <sub>r</sub> (C/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>r</sub> /Q <sub>a</sub>	I <sub>r</sub> /I <sub>a</sub>
1	0,05313	0,094569	-0,081	0,21149	-0,2585	11,035	0,25518581	0,26480273
2	0,05313	0,068163	-0,073	0,28696	-0,31	16,533	0,36167746	0,33805339
3	0,05313	0,080857	-0,074	0,27005	-0,31983	16,234	0,29920012	0,29967597
4	0,05313	0,070609	-0,084	0,2771	-0,30783	15,332	0,33456259	0,31650847
5	0,05313	0,035413	-0,0788	0,322499	-0,30425	12,668	0,25476631	0,39095527
6	0,05313	0,035728	-0,06963	0,26036	-0,31842	15,703	0,23720902	0,2772737

Tabla 10 - Resultado estudios viabilidad.





Al representar en una misma gráfica los dos parámetros característicos del ensayo EPRDL,  $I_r/I_a$  y  $Q_r/Q_a$ , se puede comprobar que existe una coherencia entre ambos parámetros, excepto para el ensayo 5.

Los resultados obtenidos en el ensayo EPRDL de las uniones soldadas de las que consta el proyecto se han dispuesto en la tabla 11, en la que se muestran por filas las distintas probetas y los valores representativos de las gráficas obtenidas. La designación de cada probeta viene detallada, como ya hemos visto, en la tabla 2.

También se comparan las curvas obtenidas en los ensayos EPR según la zona de estudio: probeta completa, metal base y metal fundido; representadas en las figuras 43, 49 y 53 respectivamente. Se generan para cada caso unas gráficas que representan la variación de intensidad frente al tiempo de maduración del tratamiento de envejecimiento y la variación de la carga de reactivación frente al mismo tiempo.

Nº	A (cm <sup>2</sup> )	$I_{pas\_a}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{pas\_a}$ (V)	$I_a$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_a$ (V)	$Q_a$ (C/cm <sup>2</sup> )
1	0,0554925	0,011847	-0,007	0,65404	-0,25385	34,285
2	0,02322	0,0061306	-0,011741	0,7397	-0,2663	35,201
3	0,012065	0,024316	-0,028	0,64229	-0,2433	32,262
4	0,0461125	0,044613	-0,011	0,60095	-0,25552	31,224
5	0,01632	0,054257	-0,039926	0,54201	-0,27789	25,042
6	0,01239	0,055544	-0,03	0,68672	-0,25381	34,54
7	0,042655	0,061498	0,002107	1,013	-0,28915	57,422
8	0,02079	0,0699551	-0,034189	1,0816	-0,30243	51,013
9	0,012065	0,13158	-0,024884	1,058	-0,24062	54,491
10	0,05412	0,090676	-0,011	0,71809	-0,29733	41,94
11	0,02568	0,092775	-0,028877	0,64518	-0,23263	30,699
12	0,01121	0,046116	-0,016	1,2323	-0,30259	66,184
13	0,0506	0,12614	-0,007	0,80105	-0,30695	48,055
14	0,0182525	0,14068	-0,023963	0,65337	-0,26604	32,886
15	0,01269	0,076113	-0,029241	0,8367	-0,26072	44,956
16	0,06024	0,14095	-0,027021	0,63338	-0,26663	31,29
17	0,0154	0,19271	-0,02479	0,95172	-0,28065	48,505
18	0,0128	0,1237	-0,033012	0,7684	-0,26862	35,648



Nº	A (cm <sup>2</sup> )	Ipas_r (A/cm <sup>2</sup> )	Epas_r (V)	Ir (A/cm <sup>2</sup> )	Er (V)	Qr (C/cm <sup>2</sup> )	Qr/Qa	Ir/la
1	0,0554	0,0012507	0,01814	0,02685	-0,2502	2,3431	0,0683418	0,0410571
2	0,023	0,00351777	-0,037	0,014386	-0,2583	1,3285	0,0377404	0,0194484
3	0,0125	0,0082102	-0,07188	0,035336	-0,2436	1,9788	0,06133532	0,0550156
4	0,0461	0,035406	-0,082	0,07178	-0,2522	3,9479	0,126438	0,1194525
5	0,016	0,053253	-0,103	0,096071	-0,2690	5,1257	0,20468413	0,177249
6	0,0124	0,032529	-0,079	0,13068	-0,2562	8,0192	0,2321714	0,190295
7	0,04265	0,07093	-0,075	0,25974	-0,2846	15,564	0,2710459	0,256406
8	0,0208	0,062566	-0,08279	0,3446	-0,2978	18,824	0,3690039	0,318602
9	0,01206	0,0877	-0,066	0,31093	-0,2374	18,346	0,3366794	0,293884
10	0,0541	0,085646	-0,078	0,21452	-0,2974	12,413	0,2959704	0,2987369
11	0,0256	0,067829	-0,08381	0,15572	-0,2330	7,031	0,2290302	0,241359
12	0,0112	0,031741	-0,057	0,40344	-0,3045	25,039	0,3783240	0,3273878
13	0,0506	0,09976	-0,07495	0,24481	-0,3051	14,846	0,3089376	0,3056113
14	0,01825	0,11554	-0,08018	0,17589	-0,2682	9,4129	0,2862281	0,2692042
15	0,01269	0,06136	-0,08300	0,22485	-0,2600	12,239	0,2722439	0,2687343
16	0,0602	0,11443	-0,08003	0,14753	-0,2678	7,9267	0,2533301	0,2329249
17	0,0154	0,17827	-0,08	0,27575	-0,280	14,607	0,3011442	0,2897385
18	0,0128	0,08195	-0,08459	0,15946	-0,269	8,4264	0,2363779	0,2075221

Tabla 11 – Resultados del ensayo EPRDL.



- a) Comparación del estudio de las probetas completas (n<sup>os</sup> 1, 4, 7, 10, 13 y 16 de la tabla 2) en función de los distintos tiempos de envejecimiento:

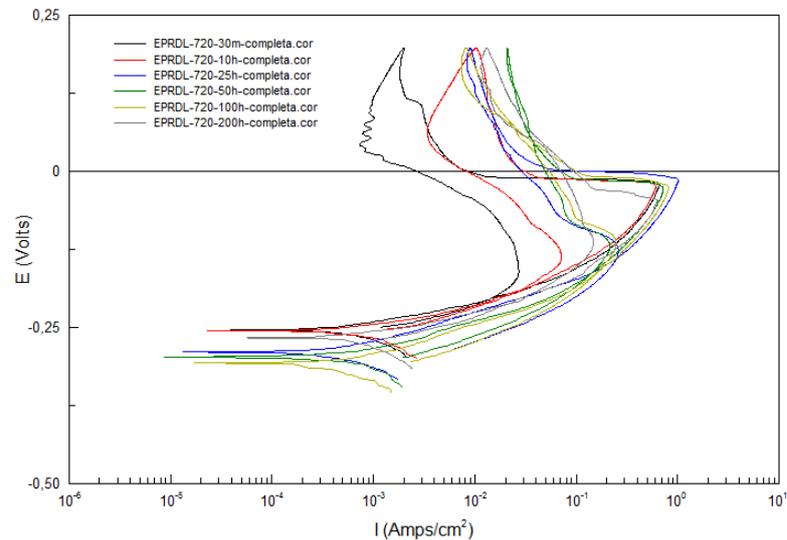


Fig. 43 – Curvas EPRDL de probetas completas para distintos tiempos de envejecimiento.

Los resultados obtenidos de las curvas EPRDL son analizados utilizando los parámetros de relación de intensidades  $I_r/I_a$  y de relación de cargas  $Q_r/Q_a$  (fig. 44) frente a los distintos tiempos de envejecimiento.

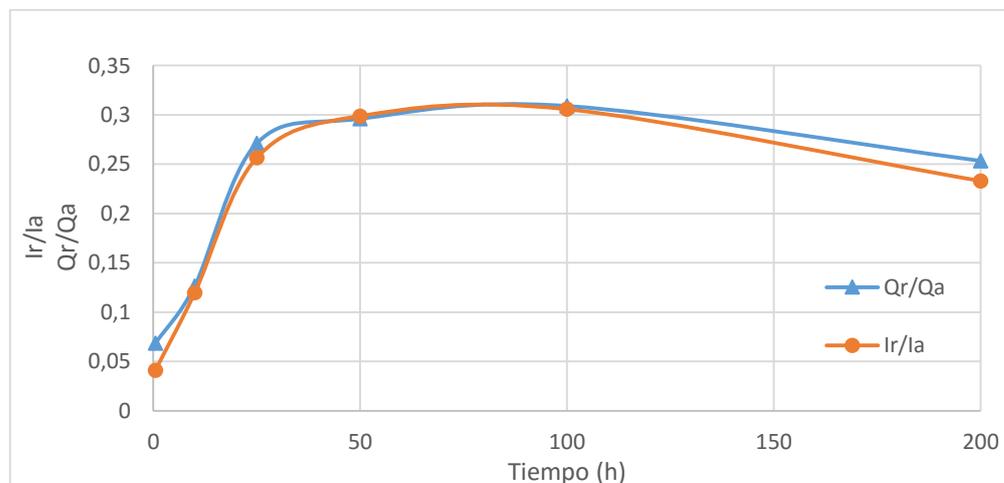


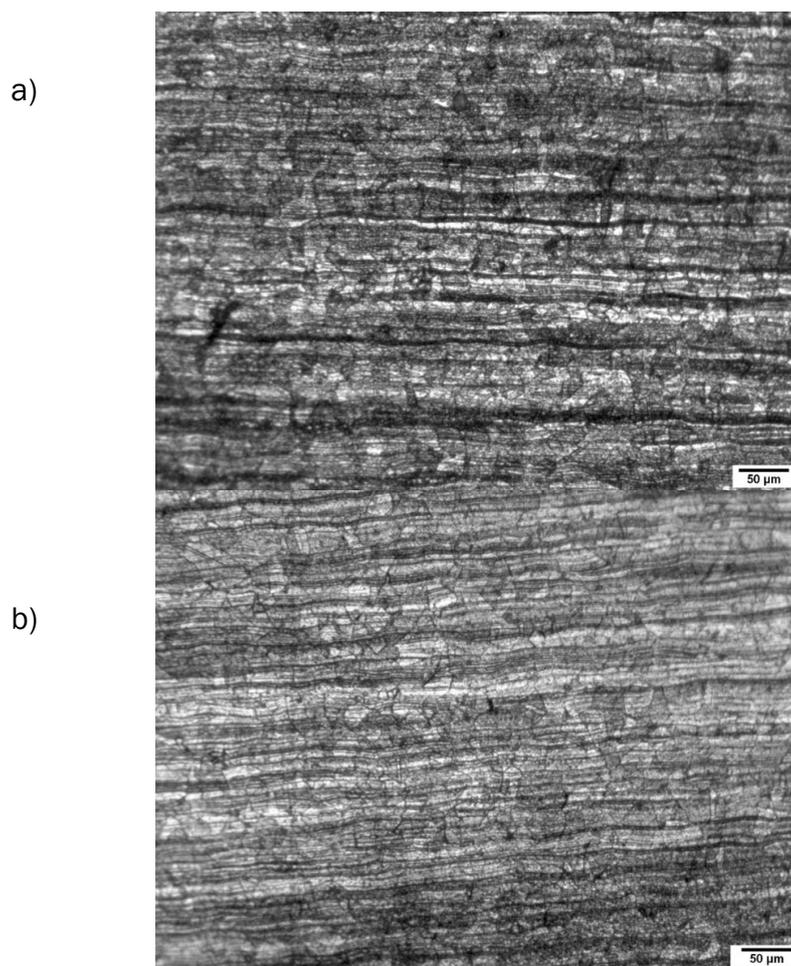
Fig. 44. - Máxima coherencia entre densidades y cargas frente al tiempo de envejecimiento obtenidos de la prueba EPRDL para probetas completas.



Se comprueba que para el ensayo sobre probeta completa el comportamiento de la relación entre densidades de corriente y de cargas es creciente hasta las 50 horas, donde alcanzan un máximo, manteniéndose prácticamente constante hasta las 100h y después decrecen.

Tras analizar los datos, se concluye un mejor comportamiento para los menores tiempos de tratamiento, de 0,5 horas, mientras que el peor comportamiento ocurre para los tratamientos de 50 y 100 horas.

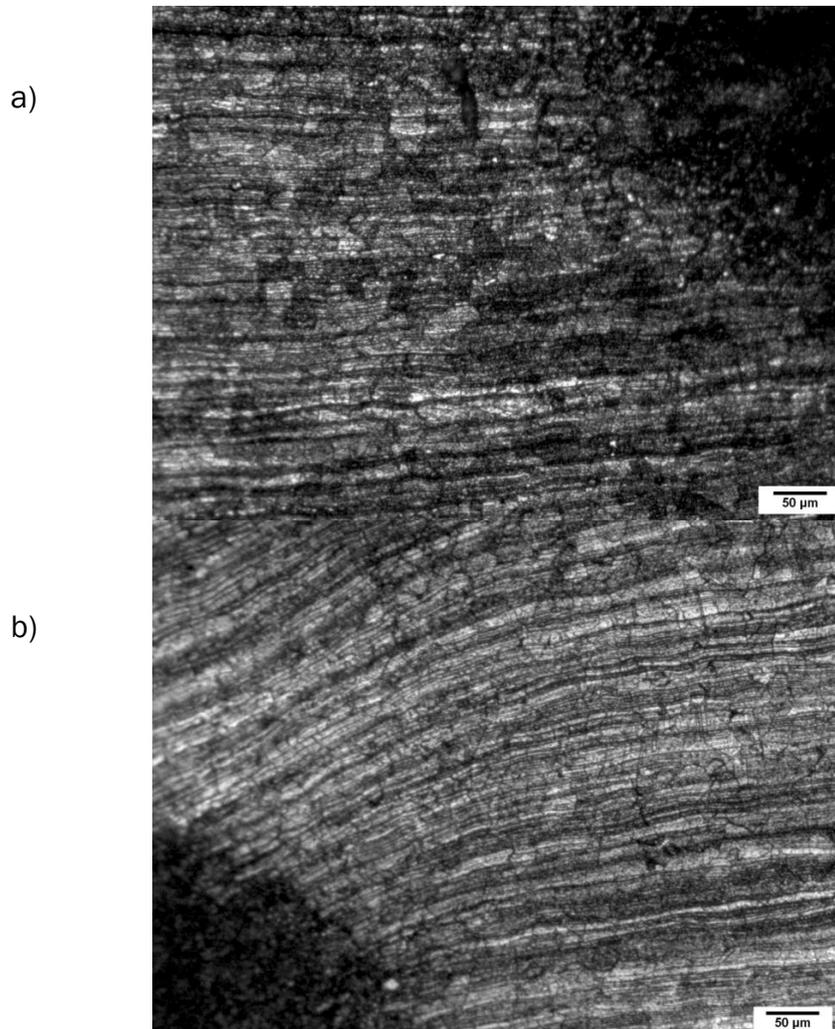
En la figura 45 se compara las microestructuras del metal base expuesto a  $720^{\circ}\text{C}$  durante 0,5 horas, frente a 10 horas. Ambas fotos muestran el estado de ataque de las muestras tras el ensayo.



**Fig. 45.** - Las micrografías muestran el diferente grado de ataque que experimentan ambas probetas tras el ensayo del metal base de probetas completas, 100X: a)0,5h, b)10h.

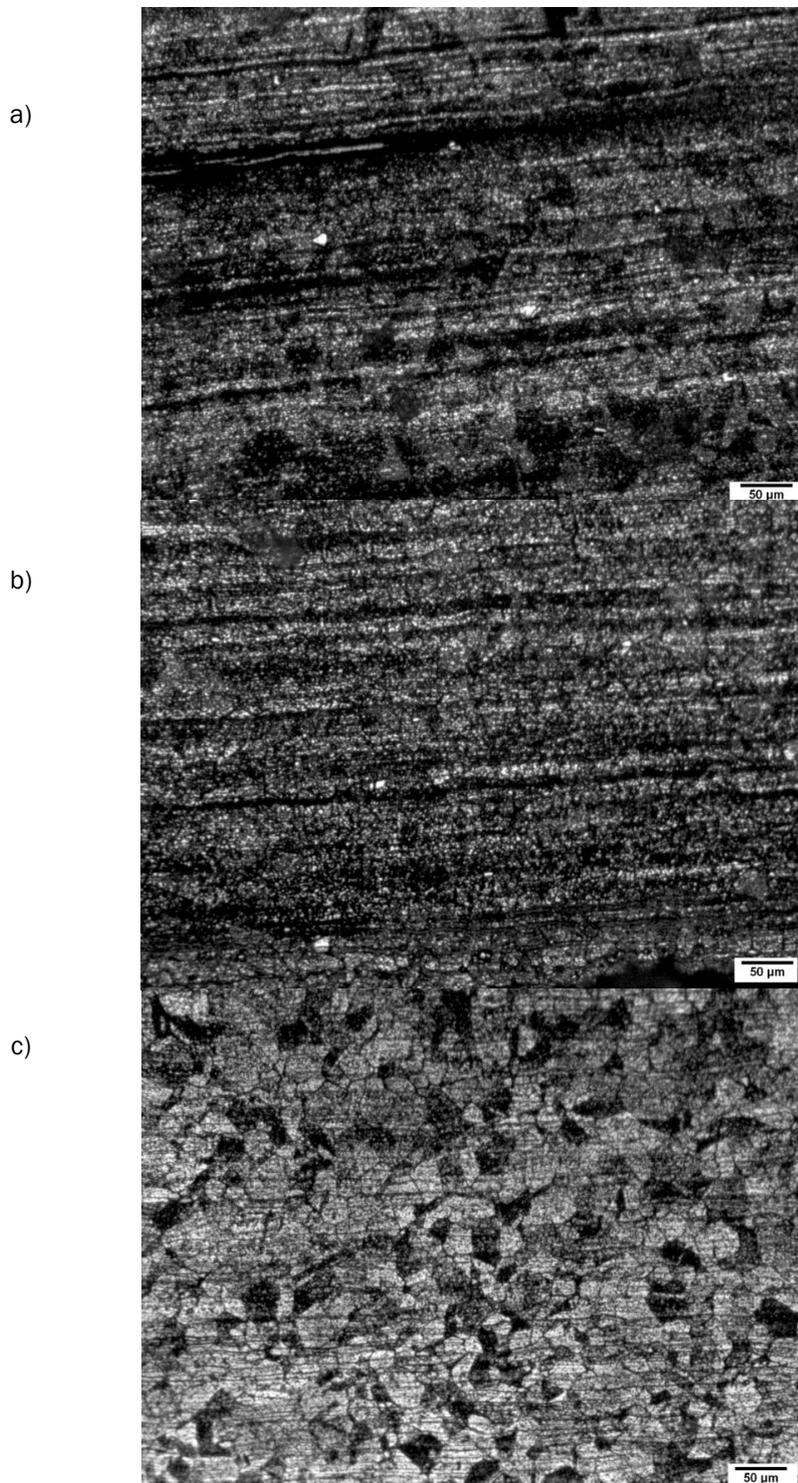


Esa tendencia se mantiene para el caso de la zona afectada térmicamente, fig 46.



**Fig. 46.** - Micrografías del ZAT tras el ensayo de probetas completas, 100X: a)0,5h, b)10h.

En la figura 47 se muestra la microestructura del metal base para los casos de 50 y 100 horas, considerados de peor comportamiento, junto con la correspondiente al tratamiento 200 horas, con el fin de evidenciar una corrosión más acentuada en los casos en que los parámetros característicos alcanzan un máximo. Se comprueba un comportamiento análogo para las microestructuras de las zonas afectadas térmicamente, fig. 48.



**Fig. 47.** - Las micrografías muestran el diferente grado de ataque que experimentan ambas probetas tras el ensayo del metal base de probetas completas, 100X: a)50h, b)100h, c)200h.

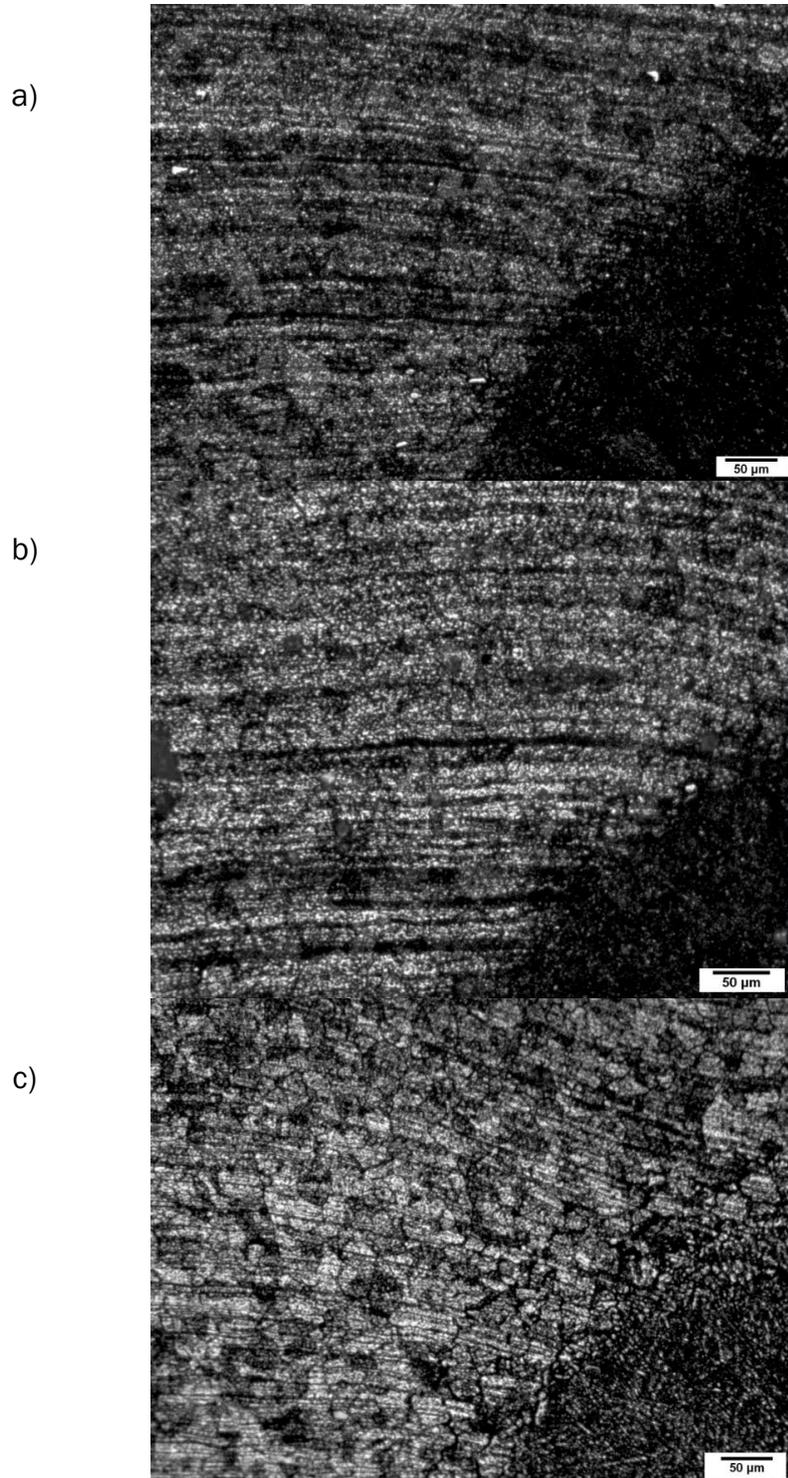
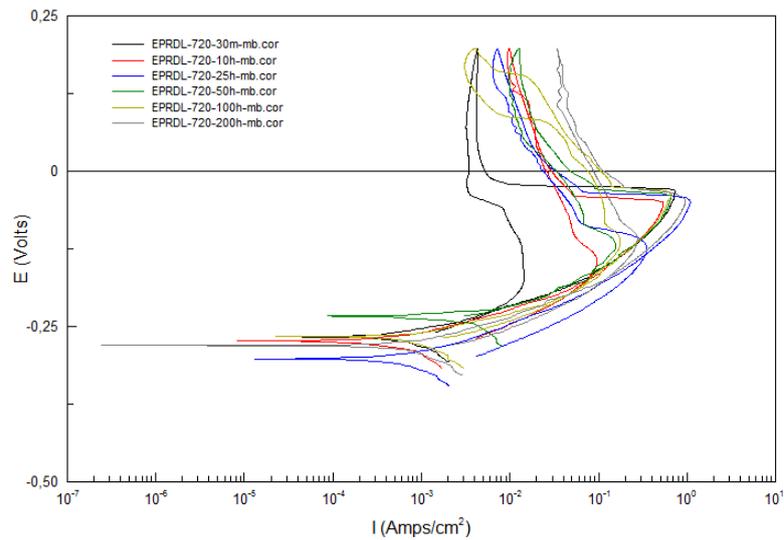


Fig. 48. - Micrografías del ZAT tras el ensayo de probetas completas, 100X: a)50h, b)100h, c)200h.

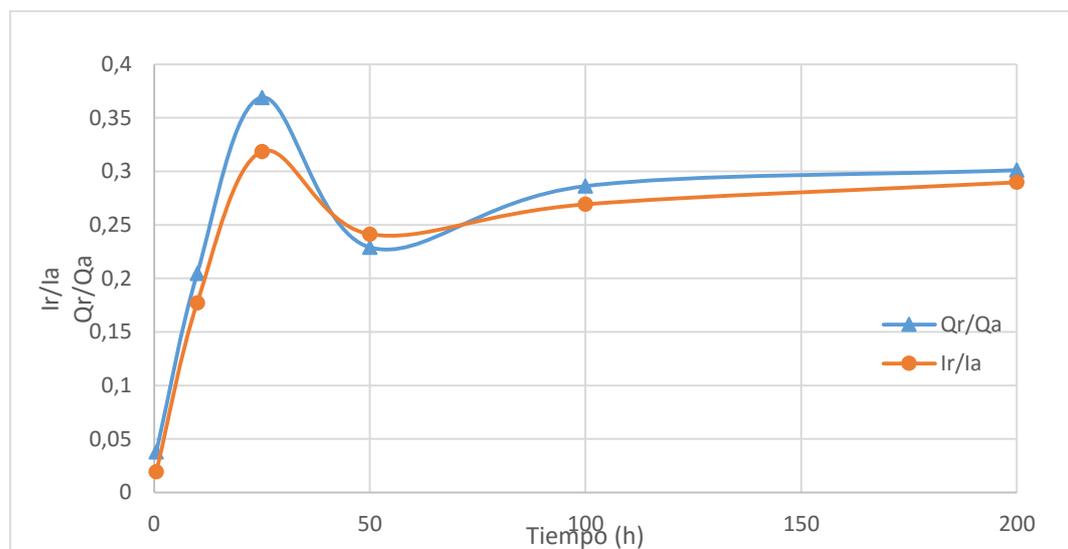


b) Comparación del estudio del metal base de las probetas probetas (n<sup>os</sup> 2, 5, 8, 11, 14 y 17 de la tabla 2) en función de los distintos tiempos de envejecimiento:



**Fig. 49** – Curvas EPRDL metal base para distintos tiempos de envejecimiento.

Los resultados obtenidos de las curvas EPRDL son analizados utilizando los parámetros  $I_r/I_a$  y  $Q_r/Q_a$  (fig. 50) frente a los distintos tiempos de envejecimiento.



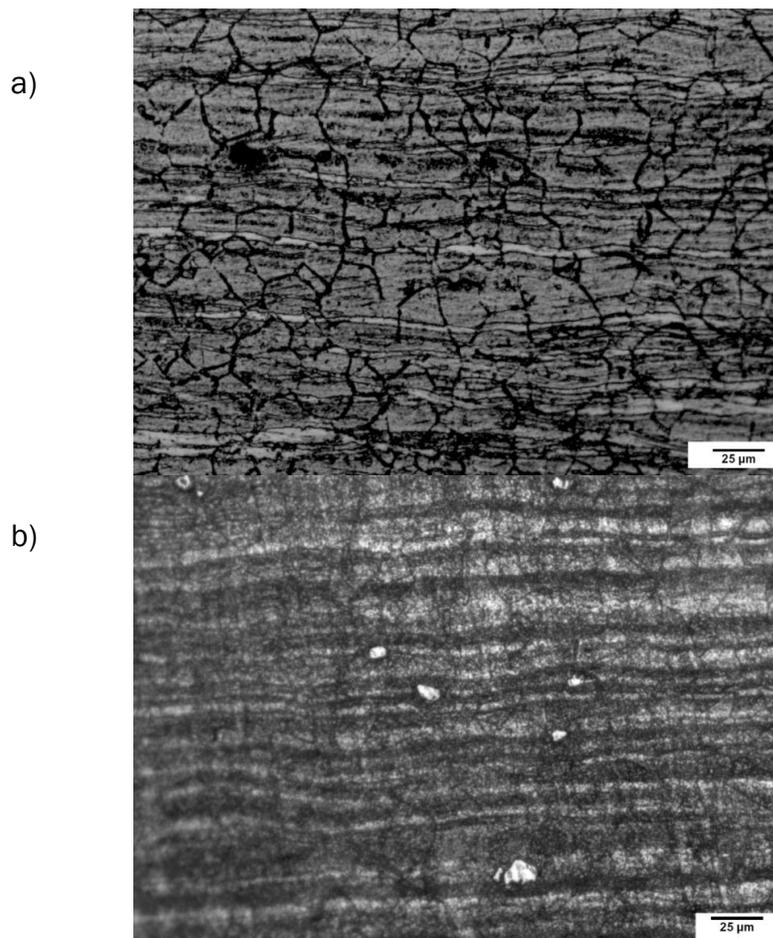
**Fig. 50** – Máxima coherencia entre densidades y cargas frente al tiempo de envejecimiento obtenidos de la prueba EPRDL para probetas completas.



Se comprueba que para el estudio micro de las distintas zonas del metal base, el comportamiento de la relación de densidades y de cargas siguen la misma tendencia.

El mejor comportamiento se evidencia para tiempos menores de exposición, siendo este el caso de 0,5 horas, alcanzando un máximo para tratamientos de 25 horas y con ello, el peor comportamiento. A partir de las 100 horas se estabilizan los valores en torno al 0,3.

La figura 51 muestra una mayor corrosión para el caso de 10 horas de tratamiento frente al de 0,5 horas. A tiempos mayores, mayor crecimiento de grano sufre el precipitado de la fase  $\gamma'$ , quedando así justificando así su peor comportamiento.



**Fig. 51** – Micrografías del metal base, 200X: a)0,5h, b)10h.



La figura 52 muestra las microestructuras correspondientes a tratamientos de 25 y 50 horas, con el fin de evidenciar una mayor corrosión en el primer caso, considerado de peor comportamiento, respecto al segundo.

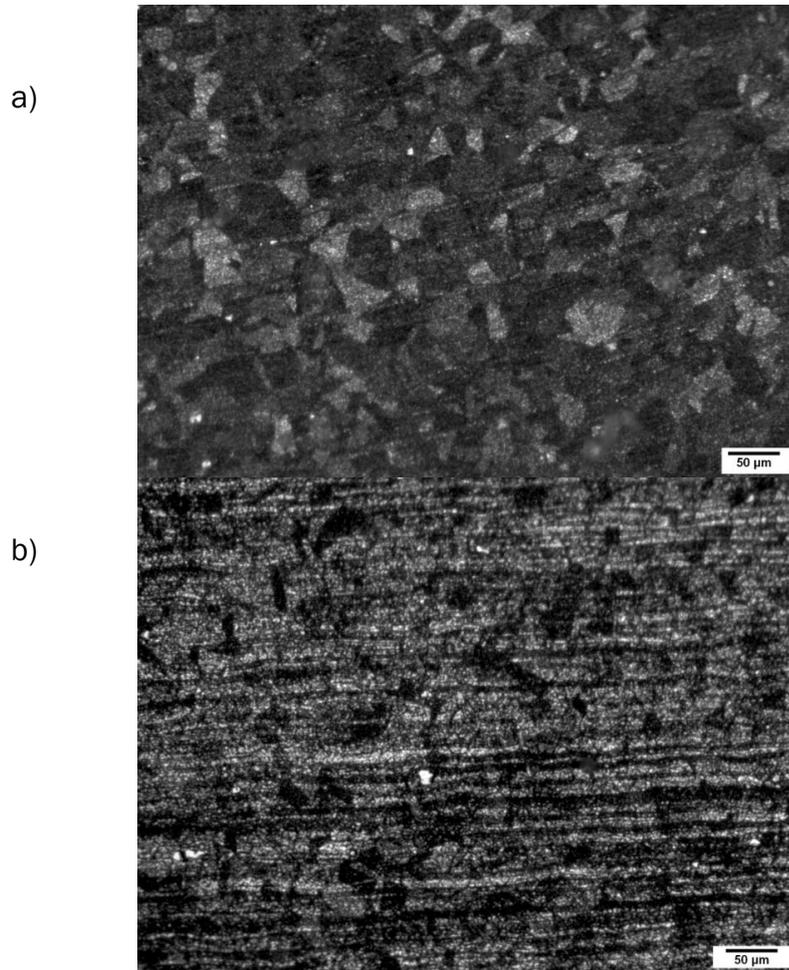
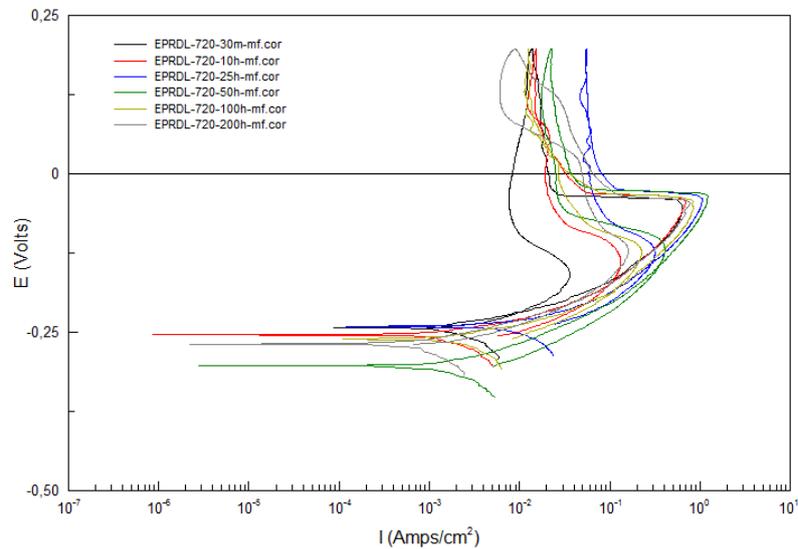


Fig. 52 - Micrografías del metal base, 100X: a)25h, b)50h.

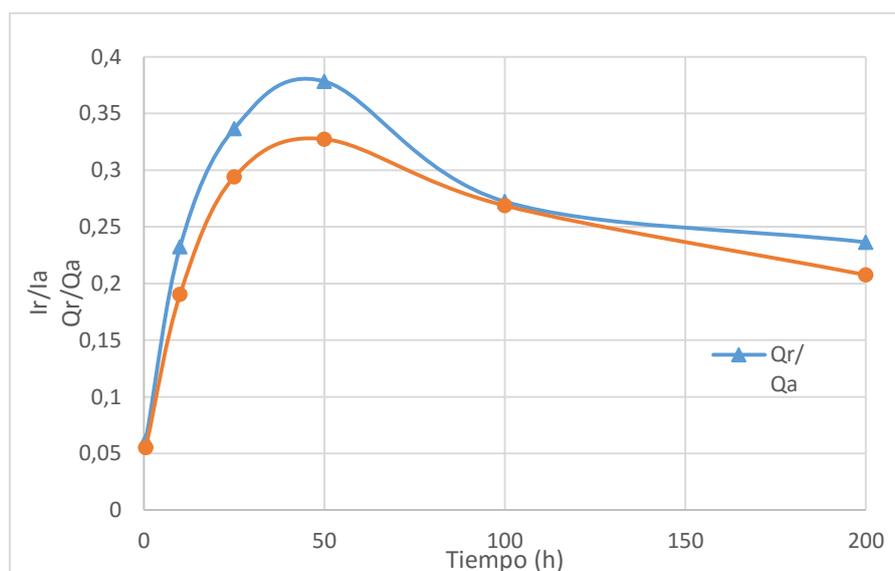


c) Comparación del estudio del metal fundido de las probetas (n<sup>os</sup> 3, 6, 9, 12, 15 y 18 de la tabla 2) en función de los distintos tiempos de envejecimiento:



**Fig. 53** - Curvas EPRDL de probetas de metal fundido para distintos tiempos de envejecimiento.

Los resultados obtenidos de las curvas EPRDL son analizados utilizando los parámetros característicos en la figura 54 frente a los distintos tiempos de envejecimiento:



**Fig. 54**- Curvas EPRDL de probetas de metal fundido para distintos tiempos de envejecimiento.



Se comprueba que para el estudio micro de las zonas del metal fundido, los máximos alcanzados para  $I_r/I_a$  y  $Q_r/Q_a$  alcanzan un máximo para tratamientos de 50 horas, a partir del cuál comienzan a disminuir, indicativo de un peor comportamiento. El valor más pequeño se corresponde al tratamiento de 0,5 horas, el cual se considera de mejor comportamiento.

En la figura 55 se demuestra una corrosión más acentuada para el caso del tratamiento de 10 horas frente al de 0,5 horas, tanto en la zona afectada térmicamente como en el punto de soldadura. Por tanto se concluye que muestra mayor ataque tras tratamientos de 10 horas.

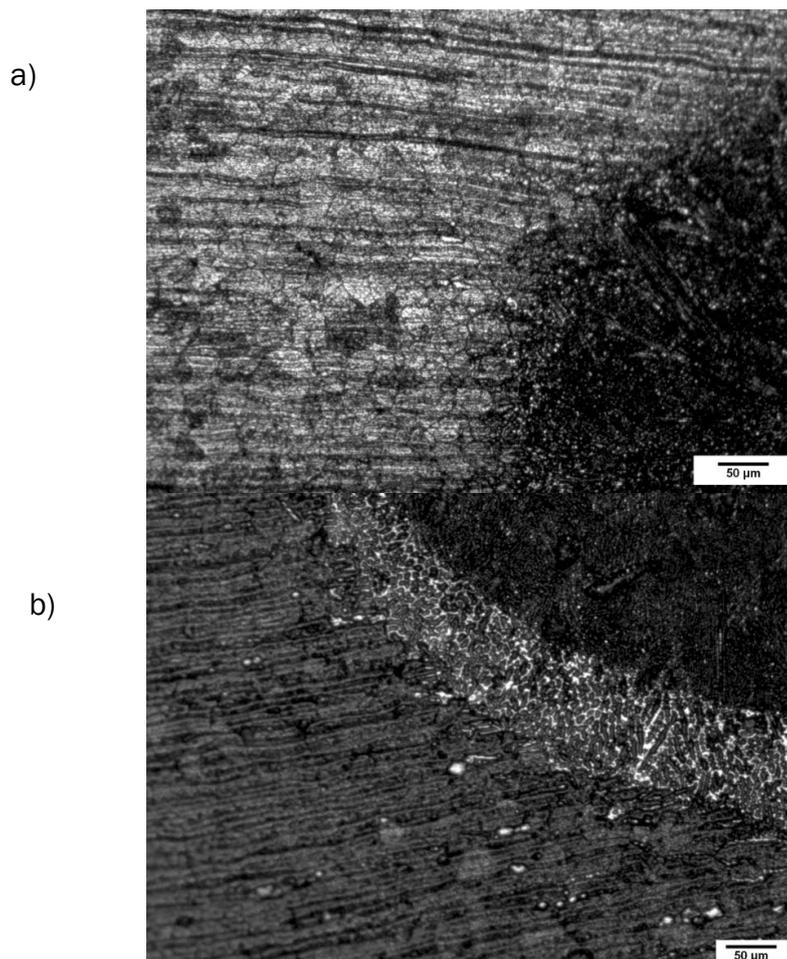
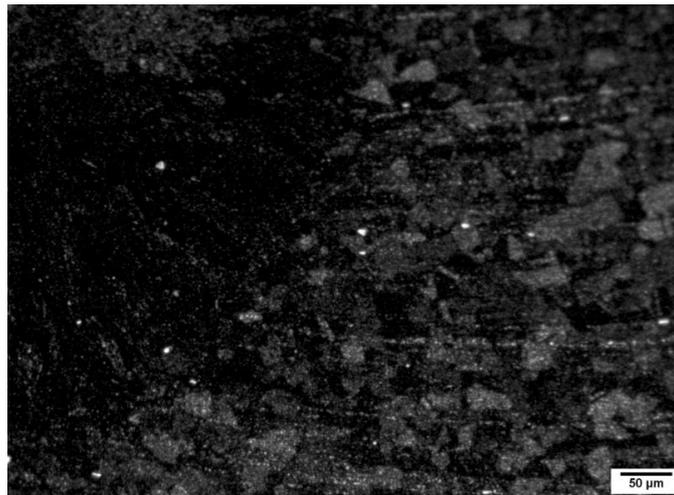


Fig. 55 - Micrografías de la ZAT, 100X: a)0,5h, b)10h.

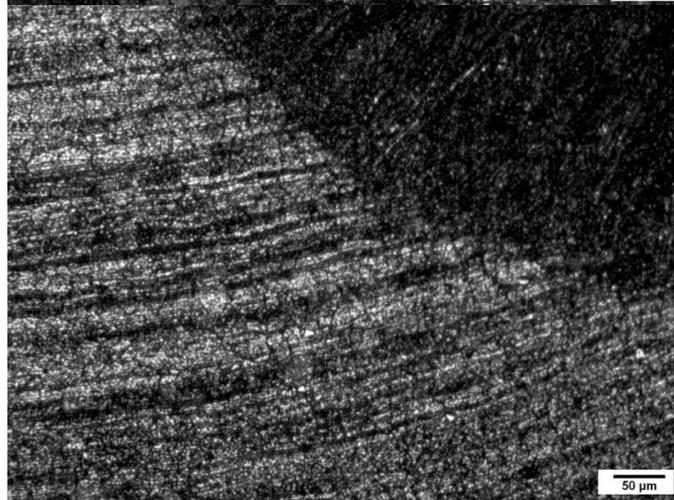


La figura 56 compara las microestructuras correspondientes a los tratamientos de 50 y 100 horas, demostrando la correlación entre alcanzar el máximo valor en los parámetros característicos del ensayo y una mayor corrosión en el material.

a)



b)



**Fig. 56** – Micrografías de la ZAT, 100X: a)50h, b)100h.



## 5. CONCLUSIONES

### Ensayo EPR

- En el ensayo en probetas completas, el mejor comportamiento detectado se corresponde al tratamiento de 0,5 horas, y el peor para las 100 horas de tratamiento.
- En el ensayo sobre zona localizada del metal base aislado, se consigue también para tratamientos de 0,5 horas el mejor comportamiento, mientras que el peor se corresponde a tratamientos de 50 horas.
- En el ensayo micro sobre el metal fundido y zona afectada térmicamente, el tratamiento que genera un mejor comportamiento se corresponde al de 0,5 horas, y el que genera el peor comportamiento requiere tratamientos de 200 horas.
- En todos los casos existe una buena correlación en la tendencia de los parámetros característicos del ensayo,  $I_{max}$  y  $Q_r$ , frente al tiempo de los tratamientos de sensibilización.

### Ensayo EPRDL

- En el ensayo en probetas completas, el mejor comportamiento detectado se corresponde al tratamiento de 0,5 horas, y el peor para tratamientos de 50 y 100 horas.
- En el ensayo sobre zona localizada del metal base aislado, se consigue también para tratamientos de 0,5 horas el mejor comportamiento, mientras que el peor se corresponde a tratamientos de 25 horas.
- En el ensayo micro sobre el metal fundido y zona afectada térmicamente, el tratamiento que genera un mejor comportamiento se corresponde al de



0,5 horas, y el que genera el peor comportamiento requiere tratamientos de 50 horas.

- Existe una buena correlación en la tendencia de los parámetros característicos del ensayo,  $\frac{I_r}{I_a}$  y  $\frac{Q_r}{Q_a}$ , frente los diferentes tiempos adoptados al tratamiento de envejecimiento.

Se puede concluir, por tanto, que el mejor comportamiento subyace en un tratamiento de sensibilización a 720°C para tiempos de exposición bajos, correspondiente a las 0,5 horas, tanto para ensayos EPR como para ensayos EPRDL.

Para el estudio micro del metal base aislado, es más sensible el método EPRDL, porque indica un peor comportamiento del material tras las 25 horas de tratamiento. Ese resultado es consecuente con estudios realizados anteriormente, donde se determinaba que en ese momento la fase  $\gamma'$  se descomponía dando lugar a la fase estable  $\eta$ , principal responsable del endurecimiento por precipitación del material, causando una inestabilidad en la capa pasiva generada y provocando en consecuencia un aumento en la densidad de corriente entre esta y la susceptibilidad ante la corrosión localizada.

En el estudio micro de la zona afectada térmicamente y punto de soldadura, el EPRDL indica que el peor comportamiento se alcanza tras 50 horas de tratamiento. Una posibilidad puede ser que tras la soldadura, esa zona sufre un enfriamiento muy rápido. Como consecuencia se genera una microestructura donde la aparición, crecimiento y descomposición de la fase  $\gamma'$  puede darse a distintos tiempos que en el metal base.

Análogamente, el estudio macro en probeta completa mediante el ensayo EPRDL indica peores comportamientos para tratamientos de 50 y 100 horas, mientras que el ensayo EPR sugiere que eso ocurre tras las 100 horas de tratamiento. Es difícil establecer una relación, puesto que aquí se engloban las distintas zonas que



conforman la probeta, con sus respectivas microestructuras y corrosiones, las cuales pueden ser intergranular, transgranular e interdendrítica.

El ensayo micro en zona localizada de la zona afectada térmicamente y punto de soldadura mediante EPR indica que el peor comportamiento se alcanza tras 200 horas de tratamiento. Análogamente, el estudio micro mediante el ensayo EPR de la zona de metal base aislada indica peores comportamientos para tratamientos de 50 horas. No podemos establecer ninguna relación entre los resultados manifestados por ambos ensayos con la información obtenida hasta el momento.



## 6. LÍNEAS DE FUTURO

El trabajo recogido en el proyecto deja abiertas varias vías en este tipo de uniones que completarían su comportamiento en servicio.

Una de ellas supondría comparar estos resultados con los obtenidos mediante otros ensayos para esta misma temperatura de sensibilización de 720°C, como los de polarización anódica, que permita hacer un estudio de la resistencia al ataque localizado por picaduras, que supone una gran limitación en determinadas condiciones de trabajo.

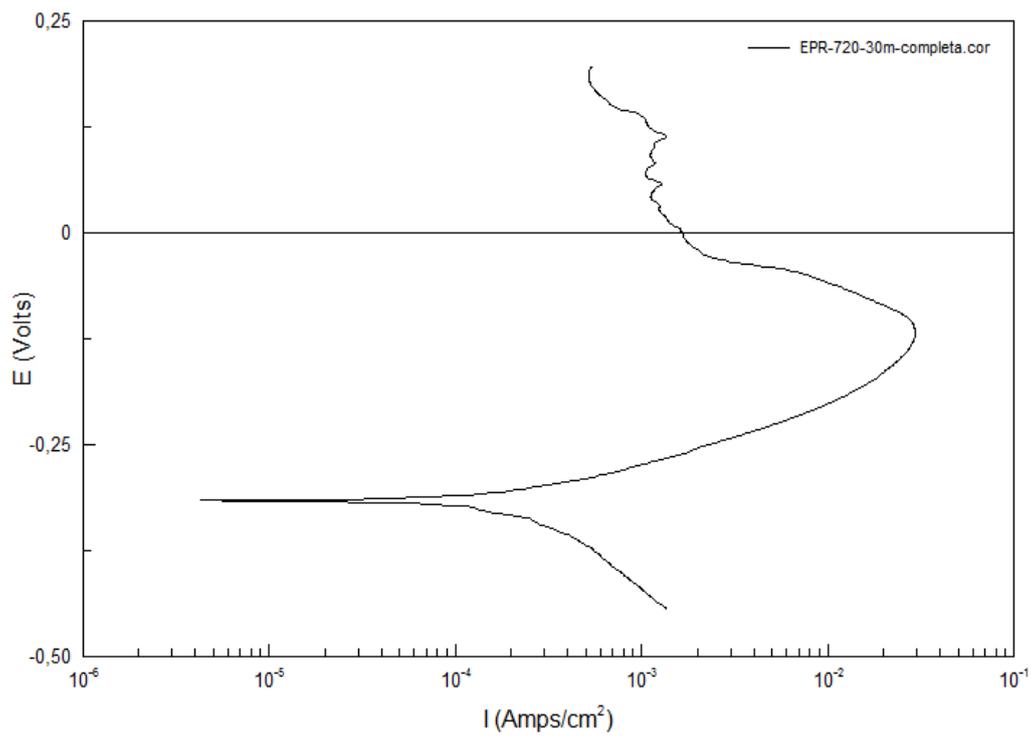
Otro estudio podría ser la realización de estos mismos ensayos con diferentes tipos de soldadura ampliamente utilizados en la industria.



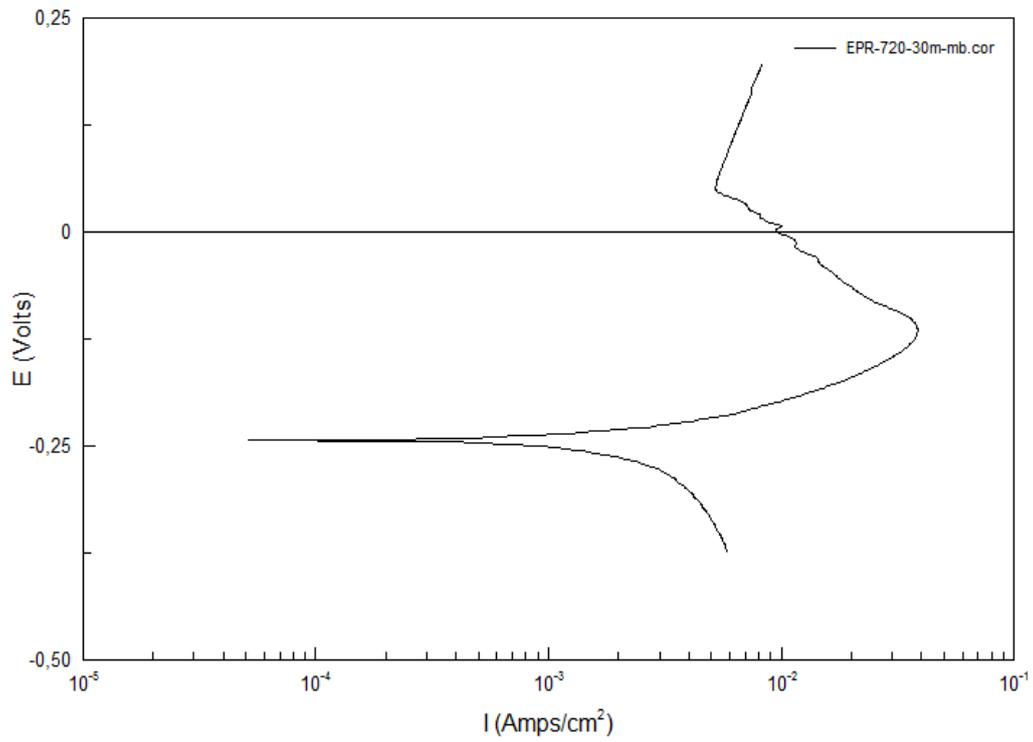
## 7. ANEXOS

### 7.1. GRÁFICAS

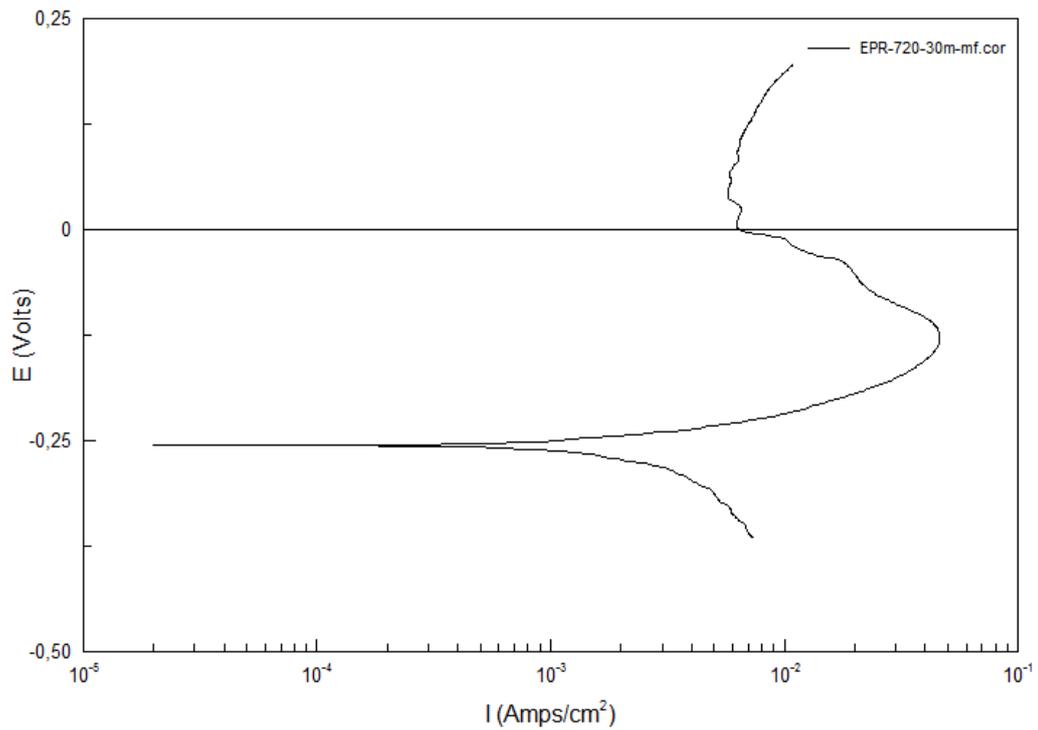
#### 7.1.1. ENSAYO EPR



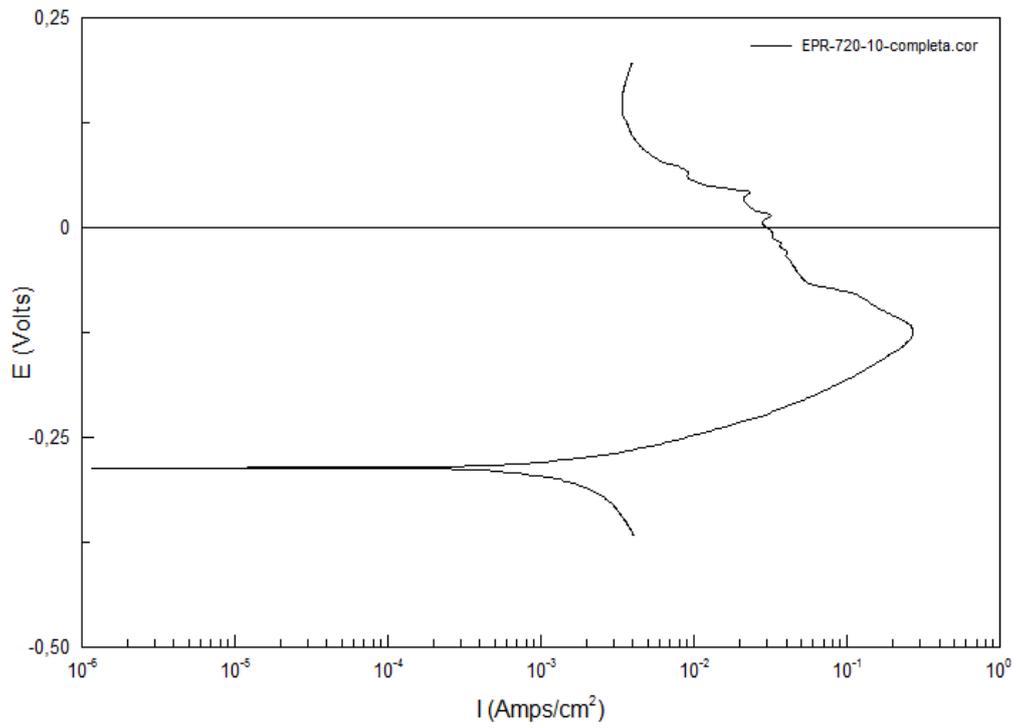
Gráfica nº1: TT 30 minutos – Completa



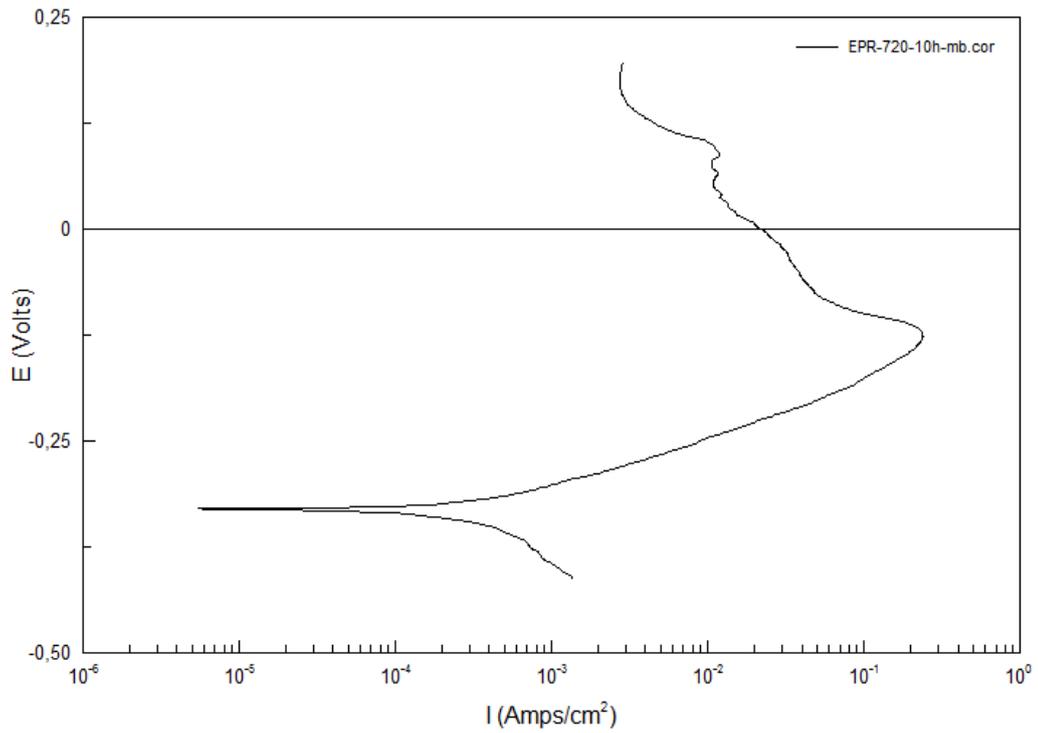
Gráfica n°2: TT 30 minutos - Metal Base



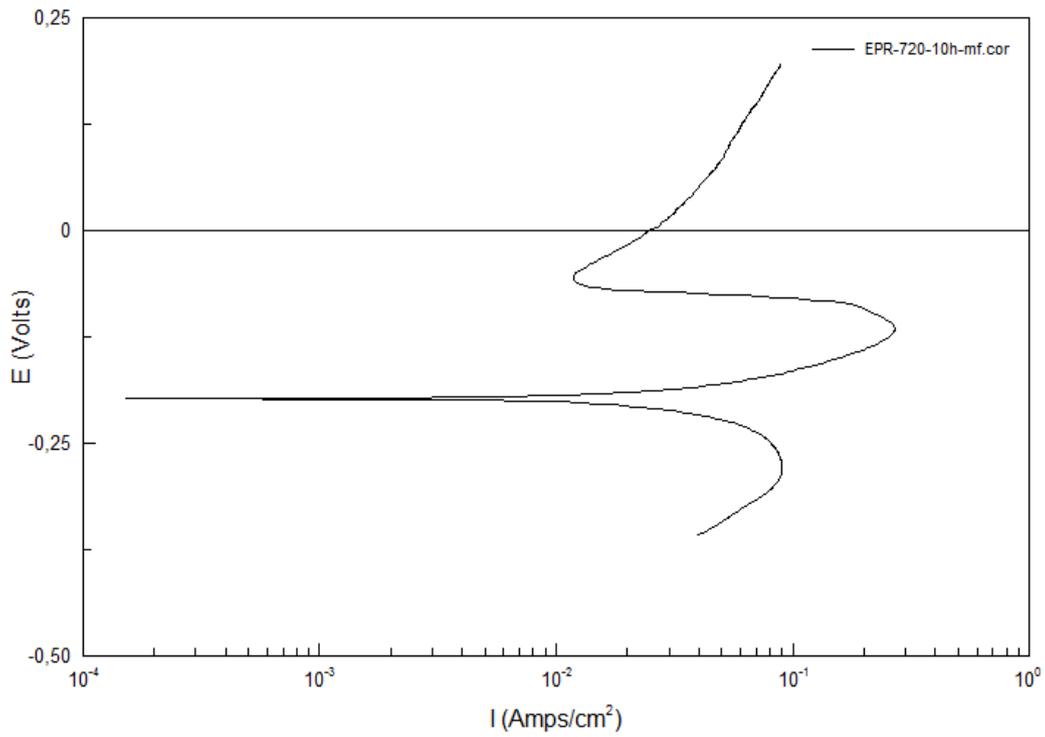
Gráfica n°3: TT 30 minutos - Metal Fundido



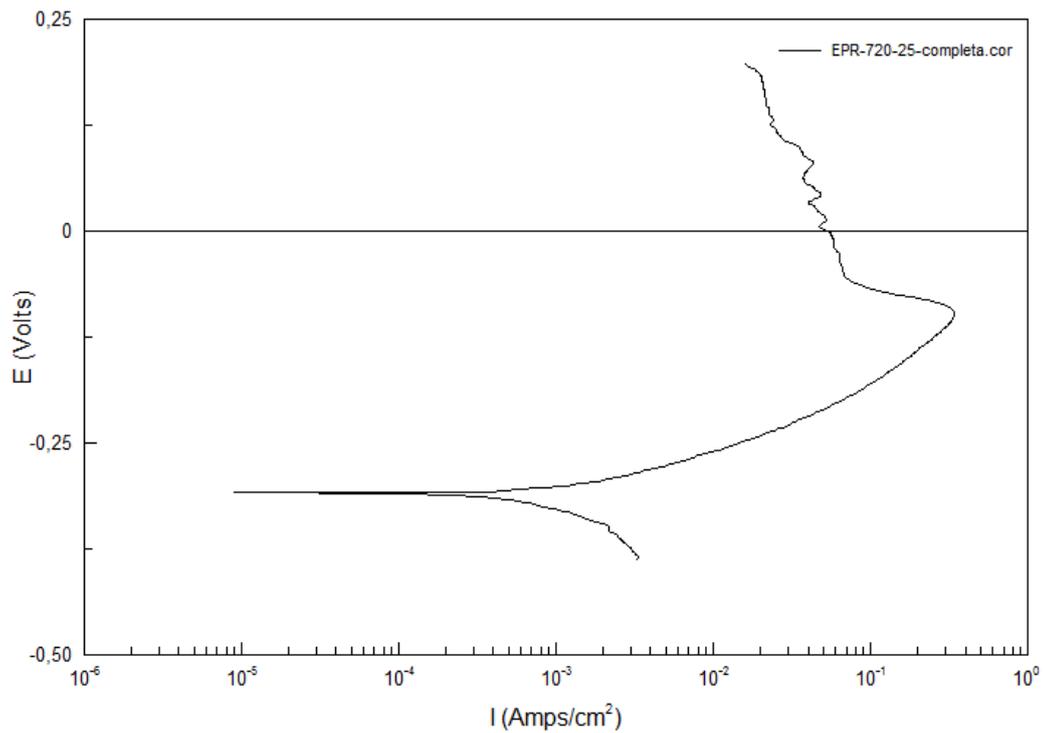
Gráfica n°4: TT 10 horas - Completa



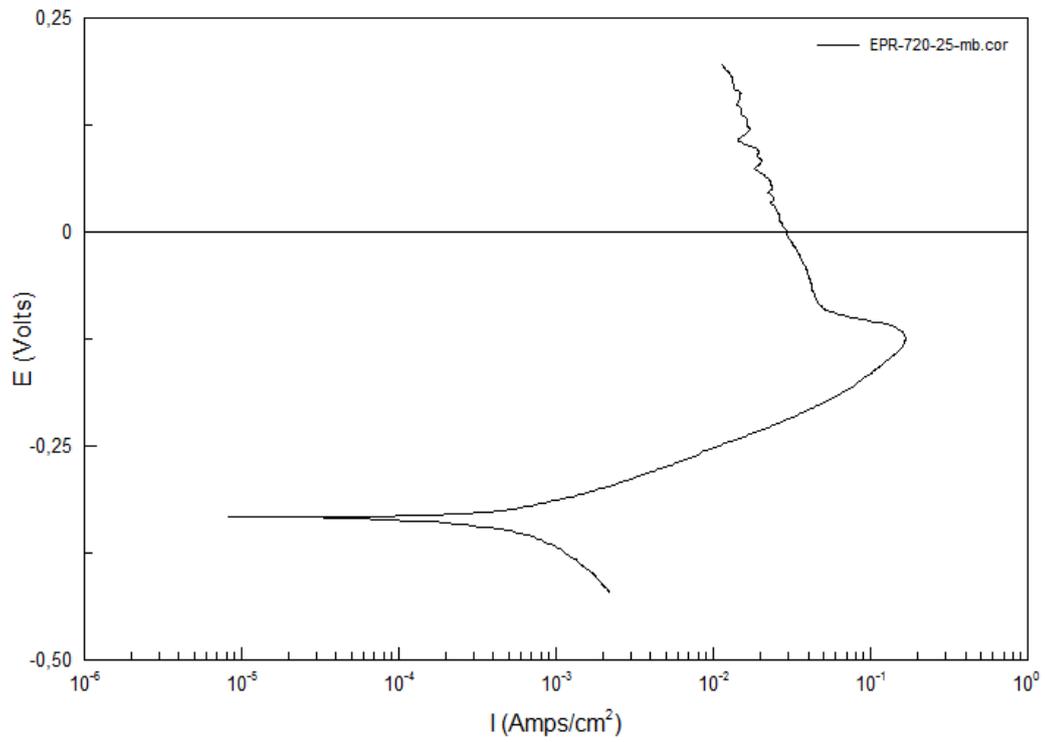
Gráfica n°5: TT 10 horas - Metal Base



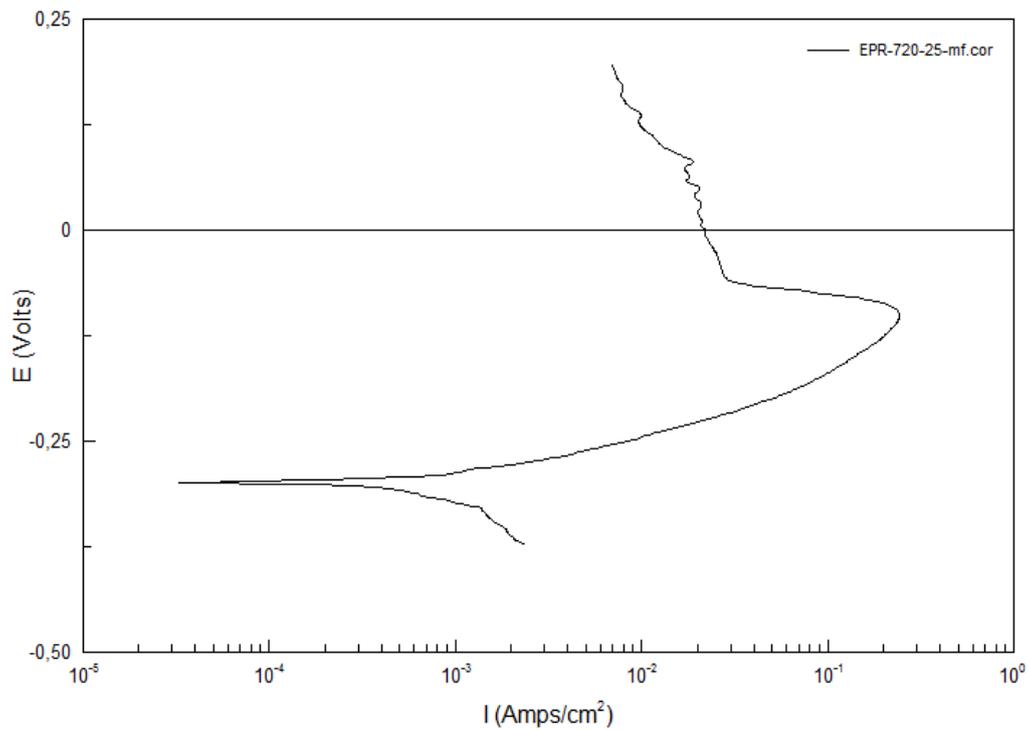
Gráfica nº6: TT 10 horas - Metal Fundido



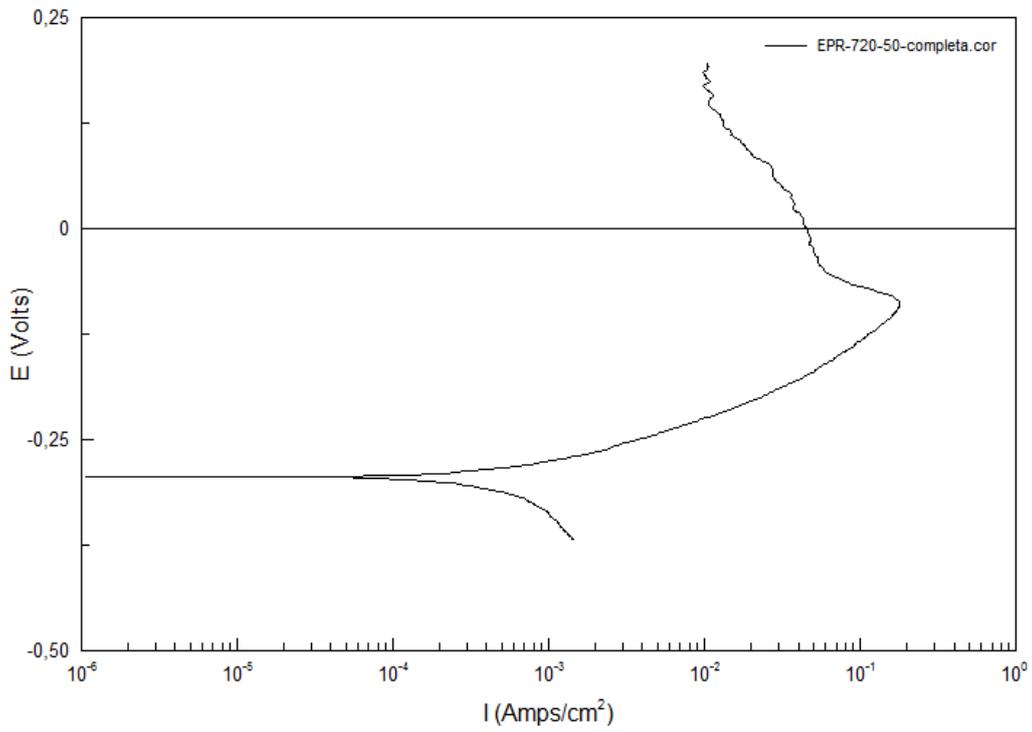
Gráfica nº7: TT 25 horas - Completa



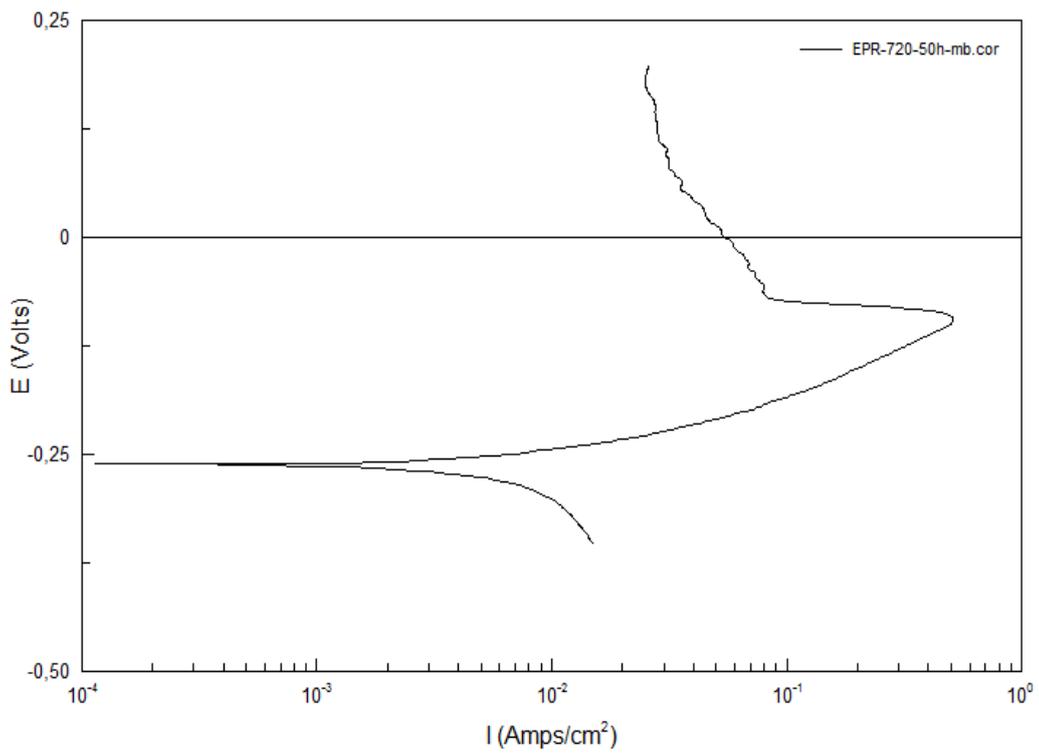
Gráfica nº8: TT 25 horas - Metal Base



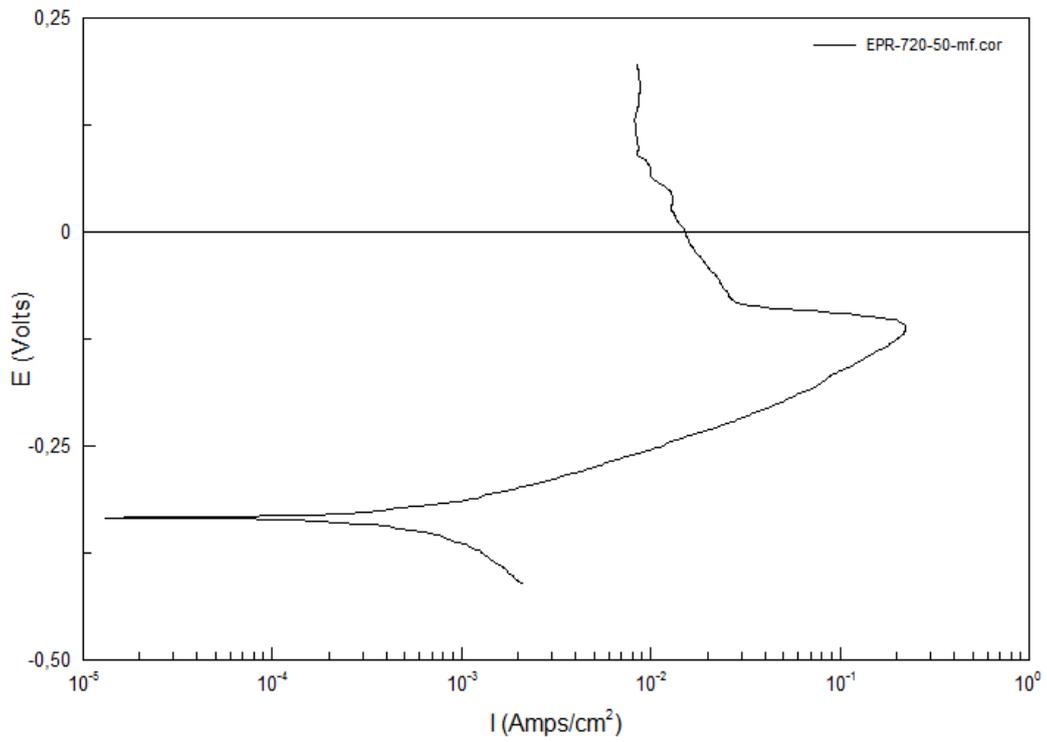
Gráfica nº9: TT 25 horas - Metal Fundido



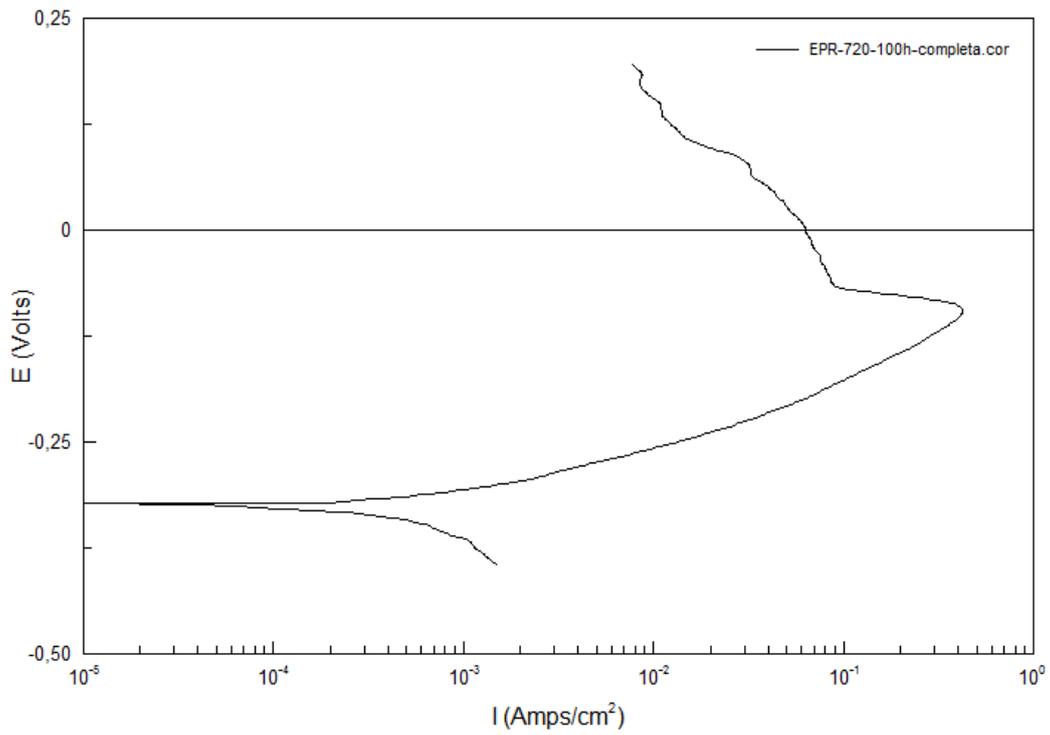
Gráfica nº10: TT 50 horas - Completa



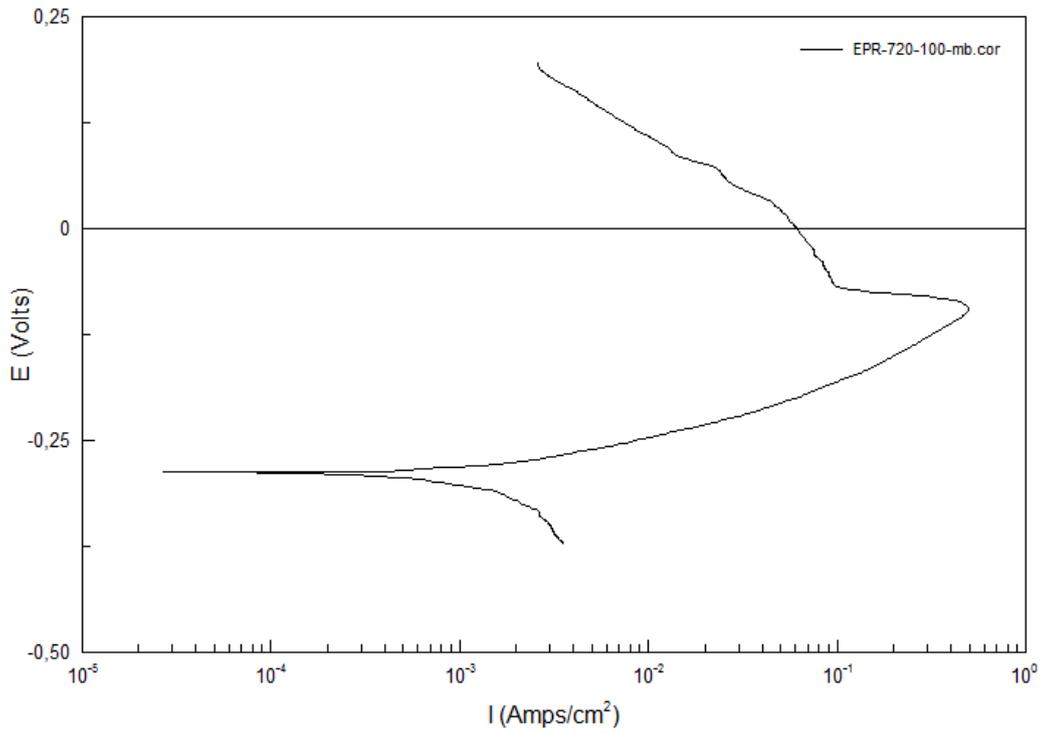
Gráfica nº11: TT 50 horas - Metal Base



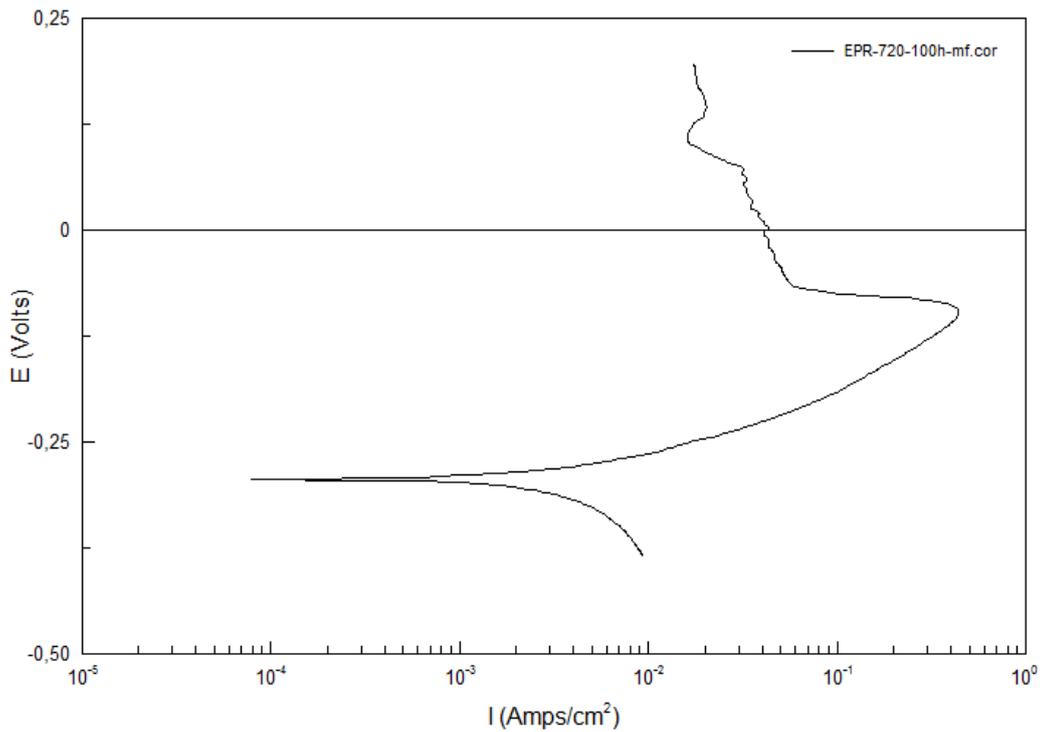
Gráfica n°12: TT 50 horas – Metal Fundido



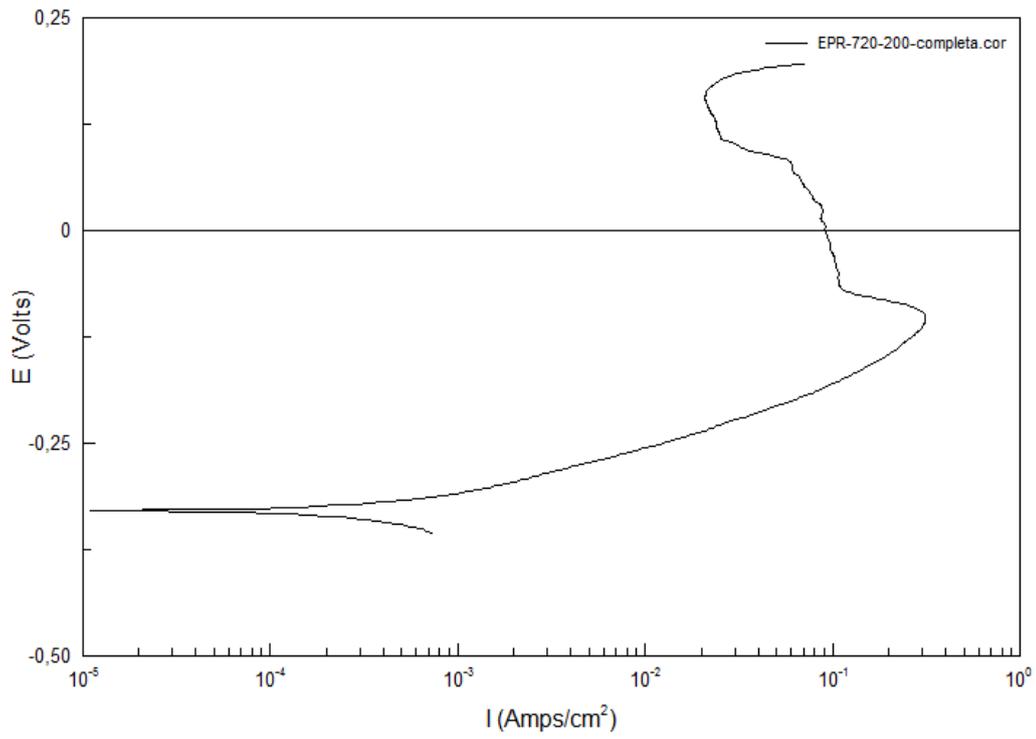
Gráfica n°13: TT 100 horas – Completa



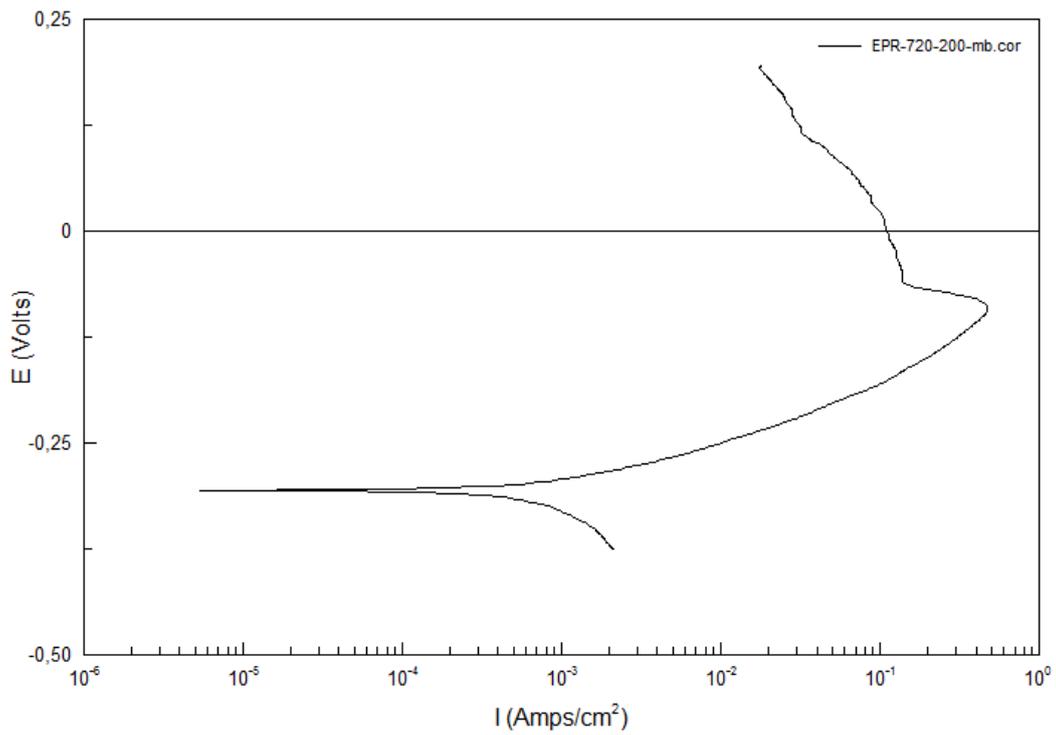
Gráfica nº14: TT 100 horas - Metal Base



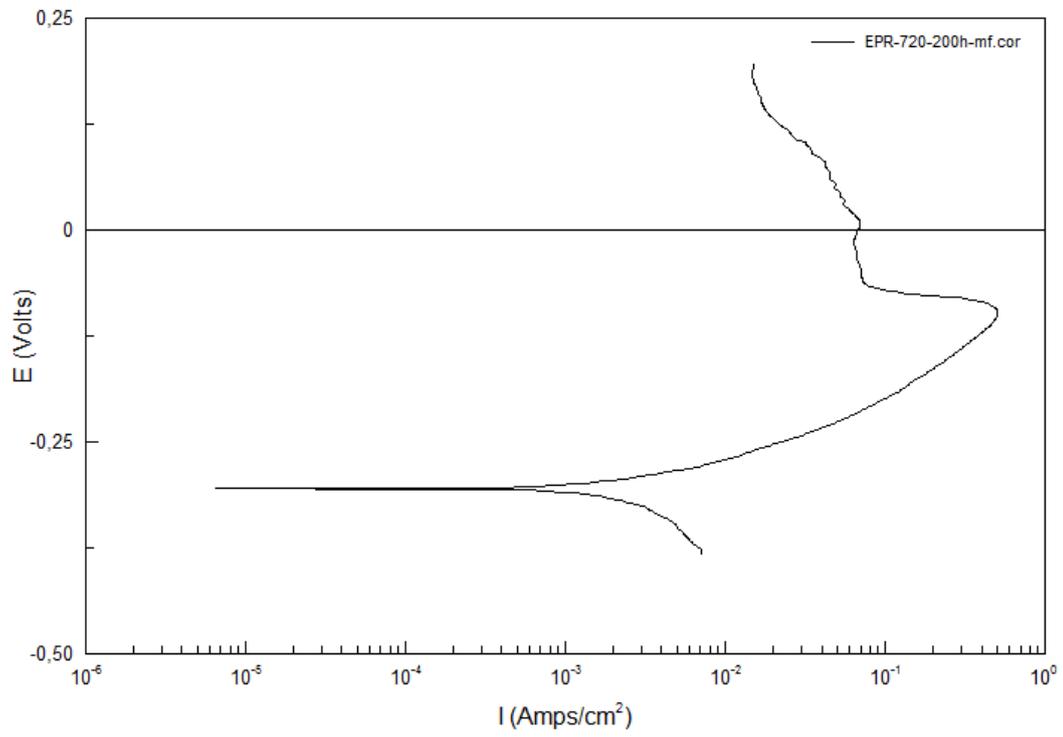
Gráfica nº15: TT 100 horas - Metal Fundido



Gráfica nº16: TT 200 horas - Completa



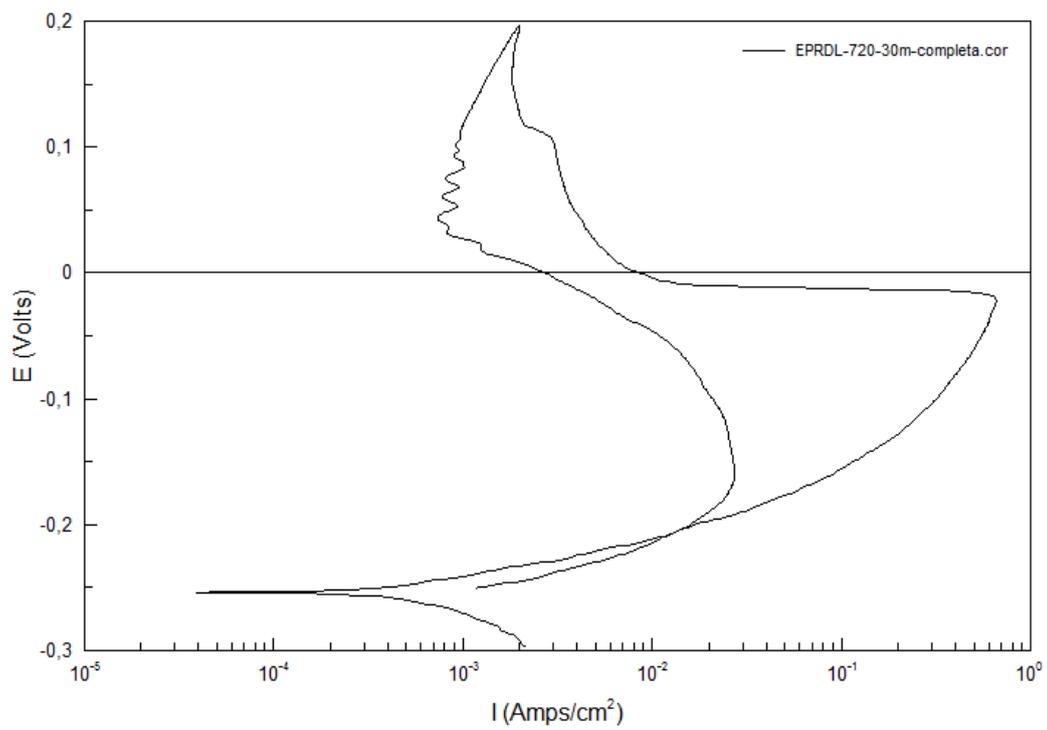
Gráfica nº17: TT 200 horas - Metal Base



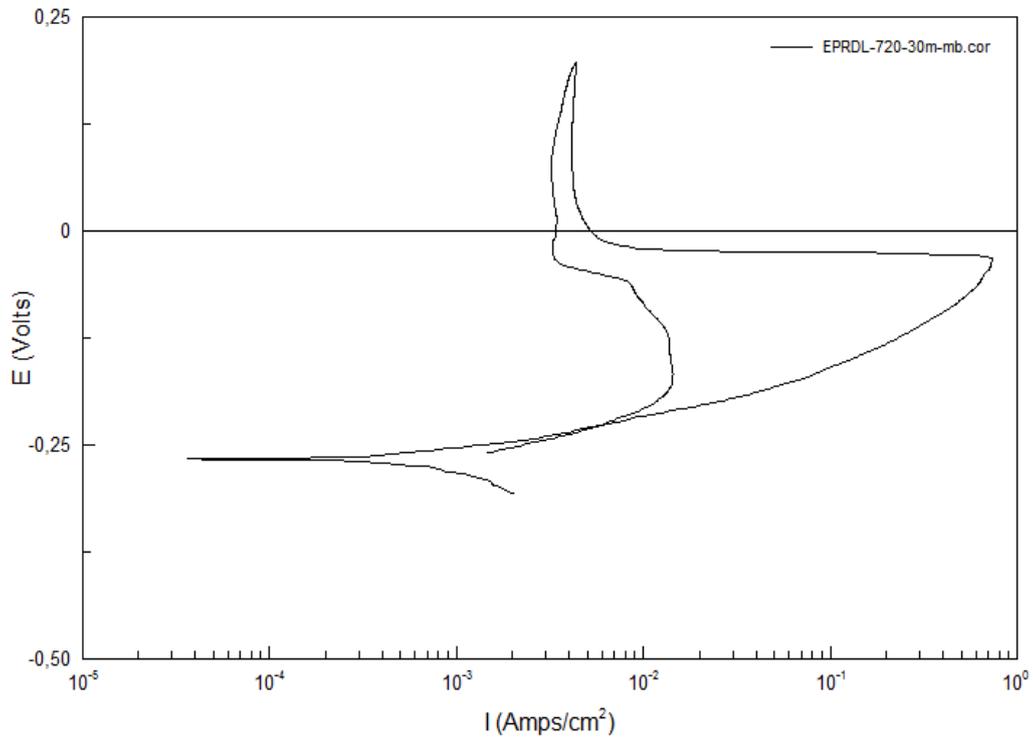
Gráfica nº18: TT 200 horas - Metal Fundido



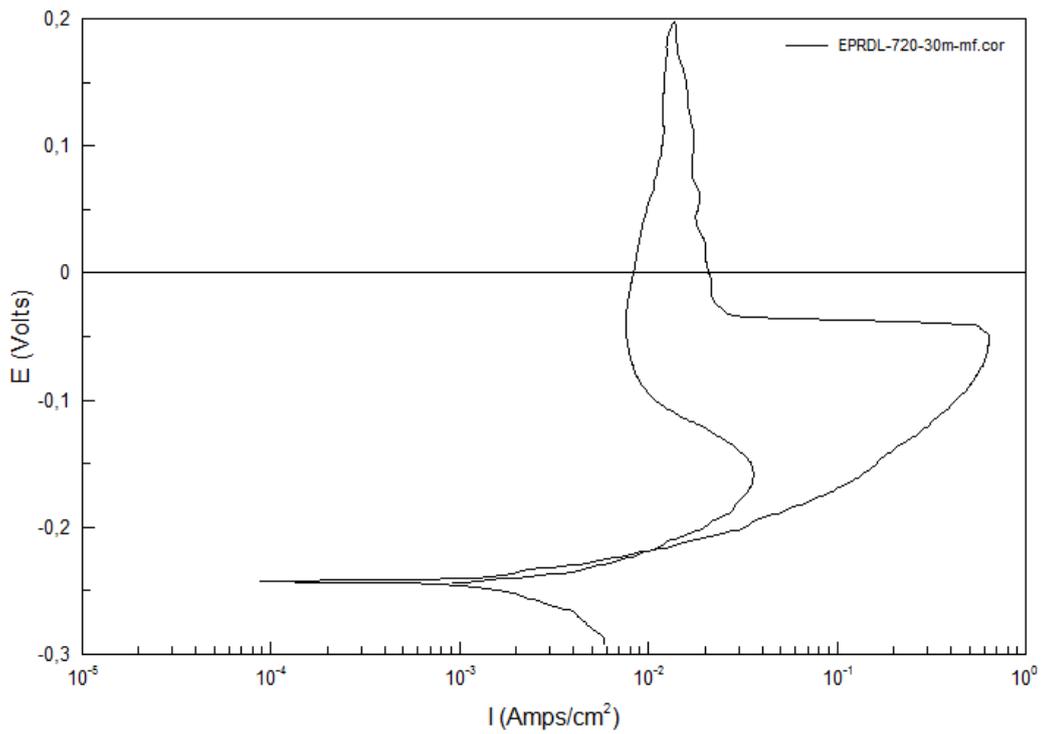
7.1.2. ENSAYO EPRDL



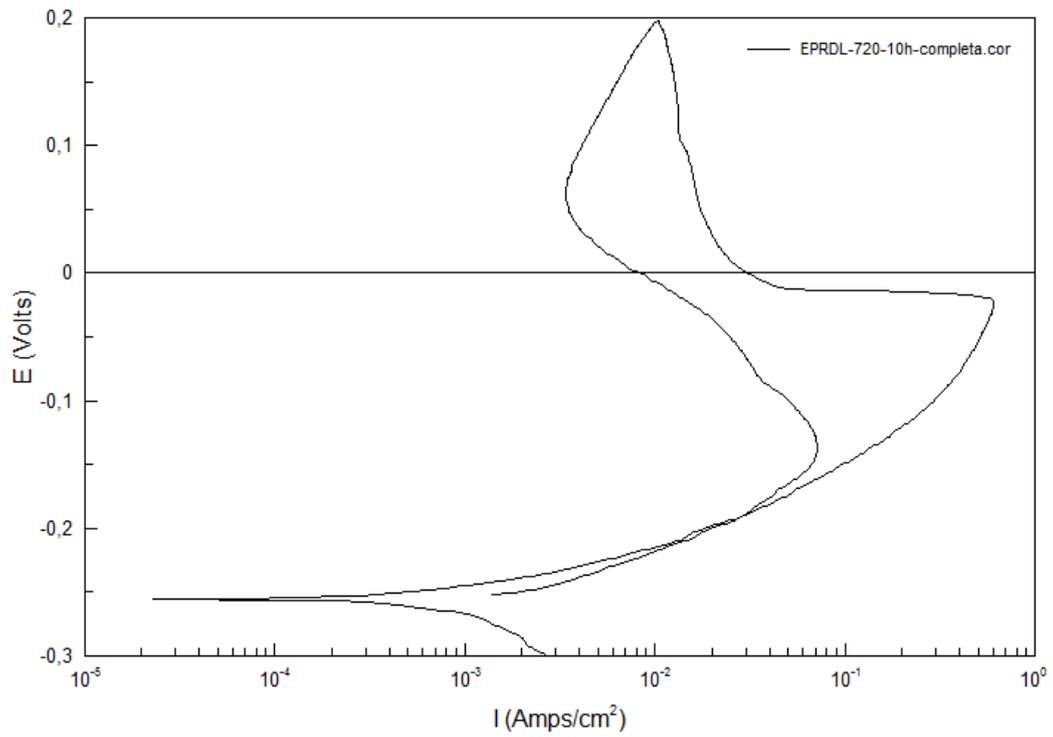
Gráfica nº19: TT 30 minutos - Completa



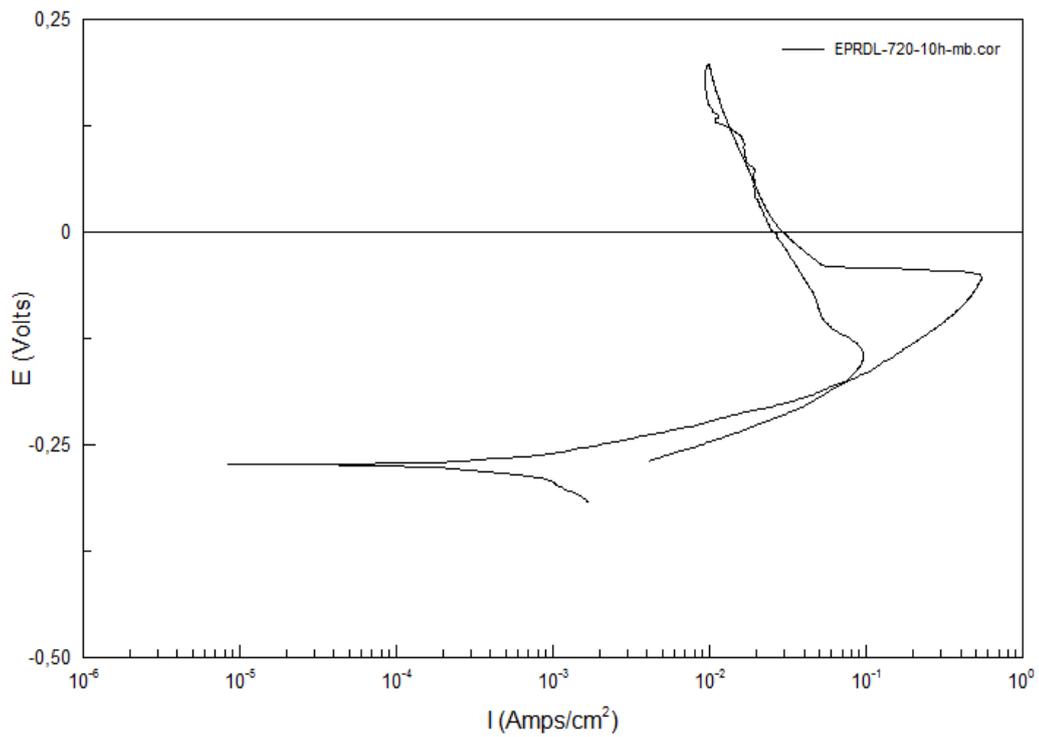
Gráfica n°20: TT 30 minutos - Metal Base



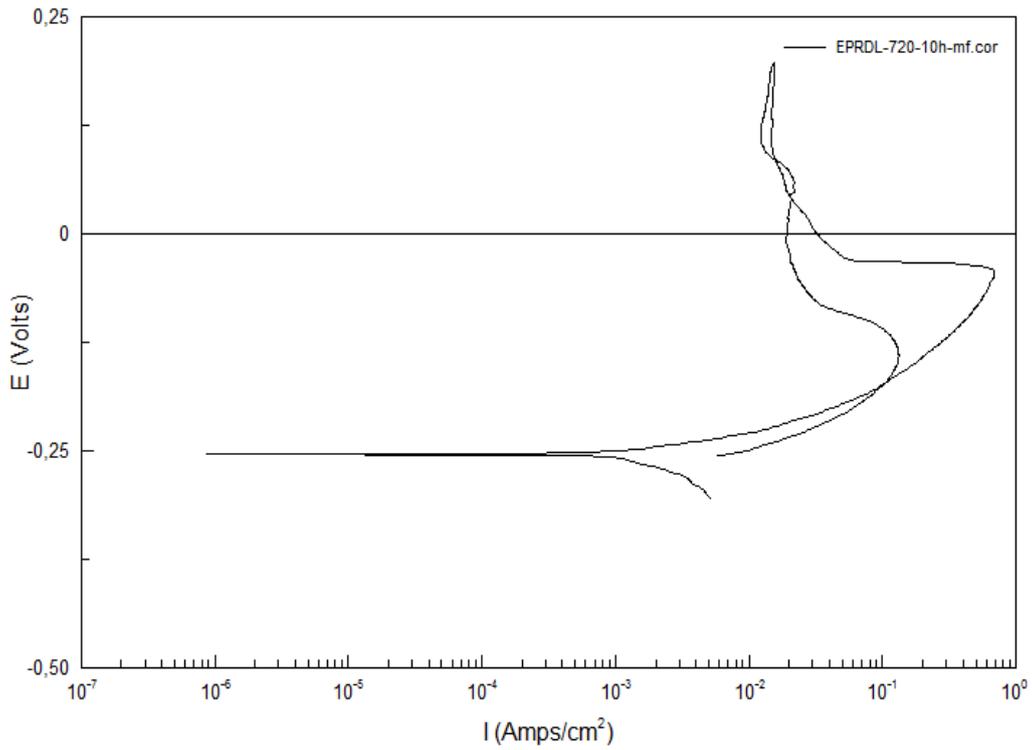
Gráfica n°21: TT 30 minutos - Metal Fundid



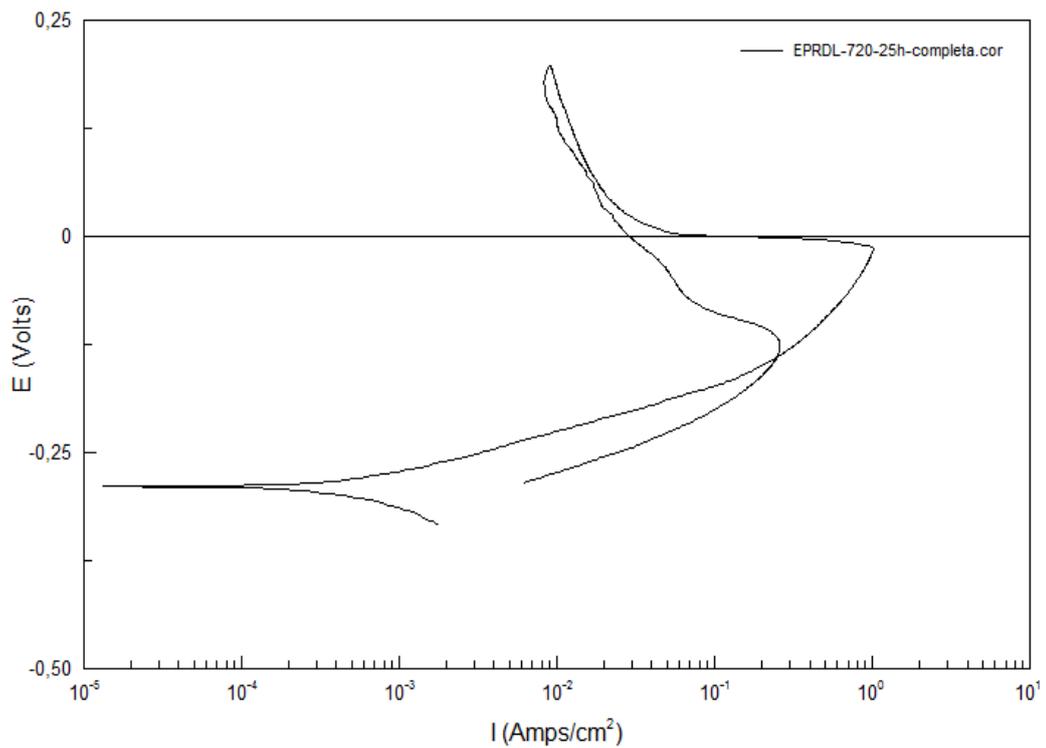
Gráfica n°22: TT 10 horas - Completa



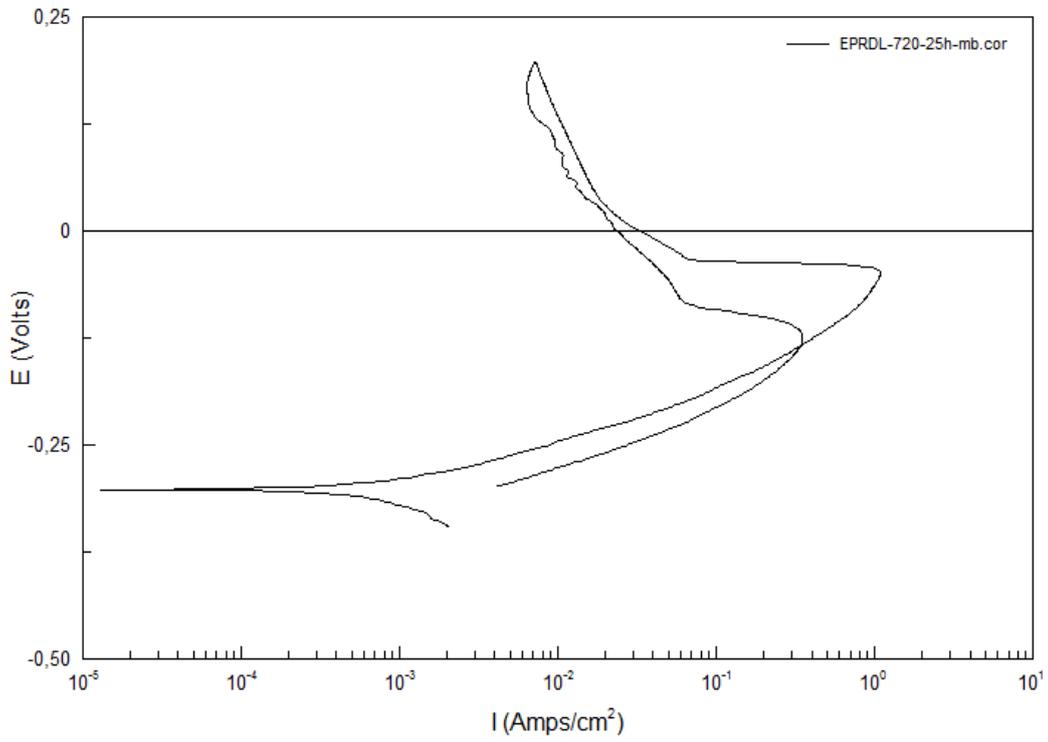
Gráfica n°23: TT 10 horas - Metal Base



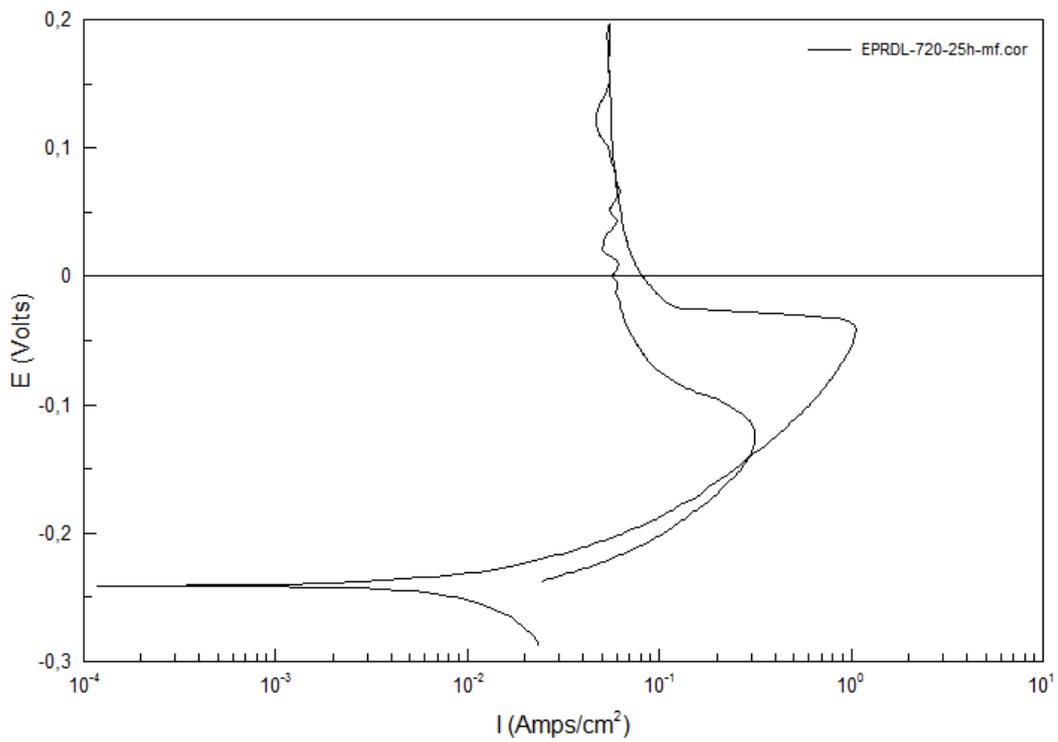
Gráfica n°24: TT 10 horas - Metal Fundido



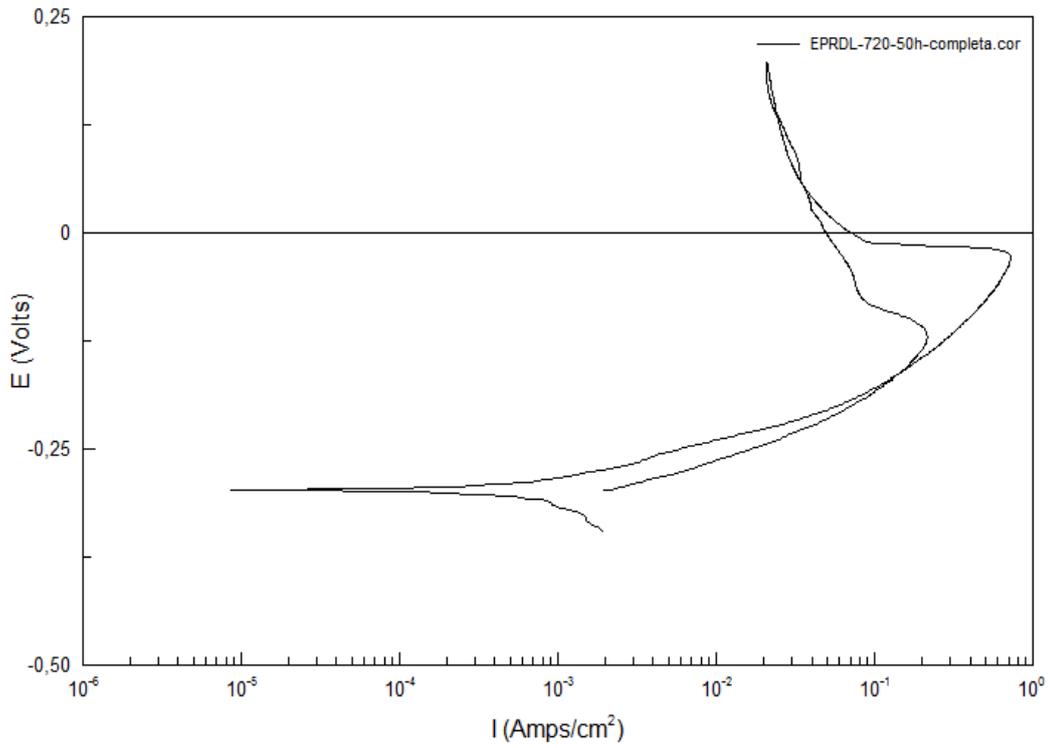
Gráfica n°25: TT 25 horas - Completa



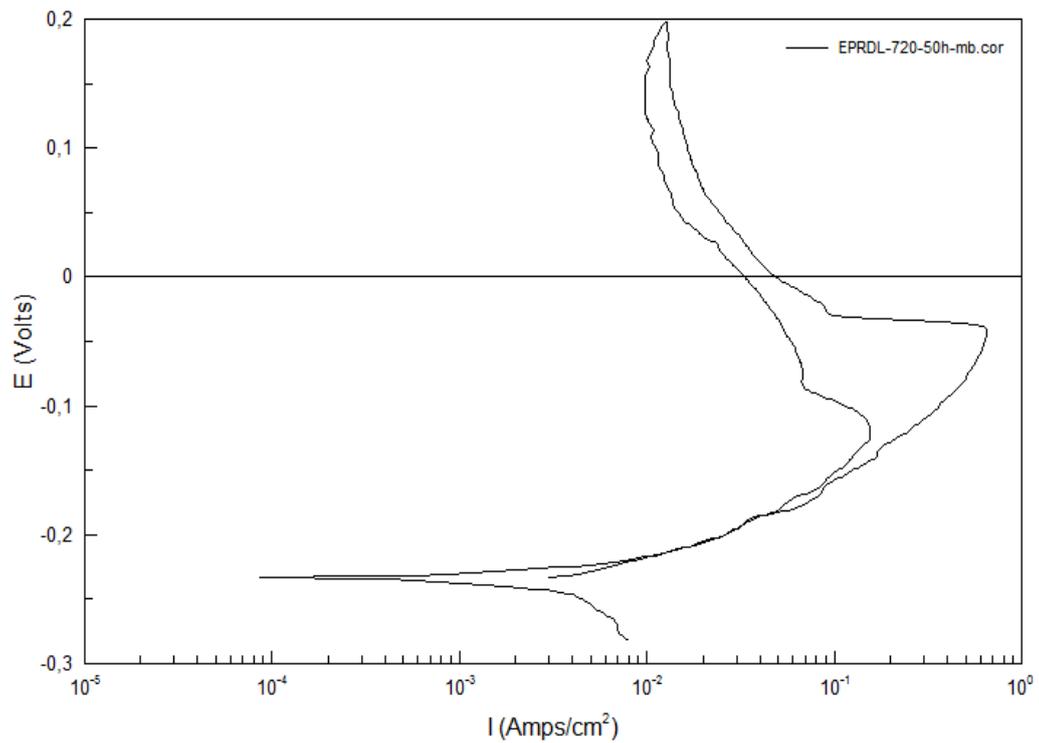
Gráfica nº26: TT 25 horas – Metal Base



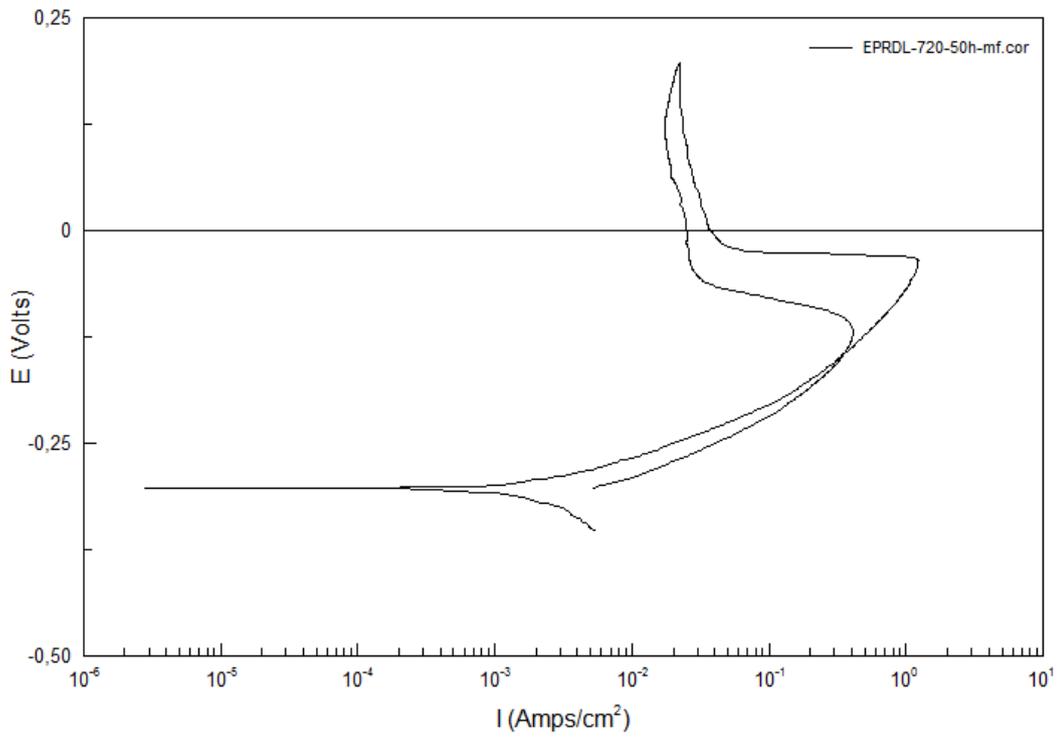
Gráfica nº27: TT 25 horas – Metal Fundido



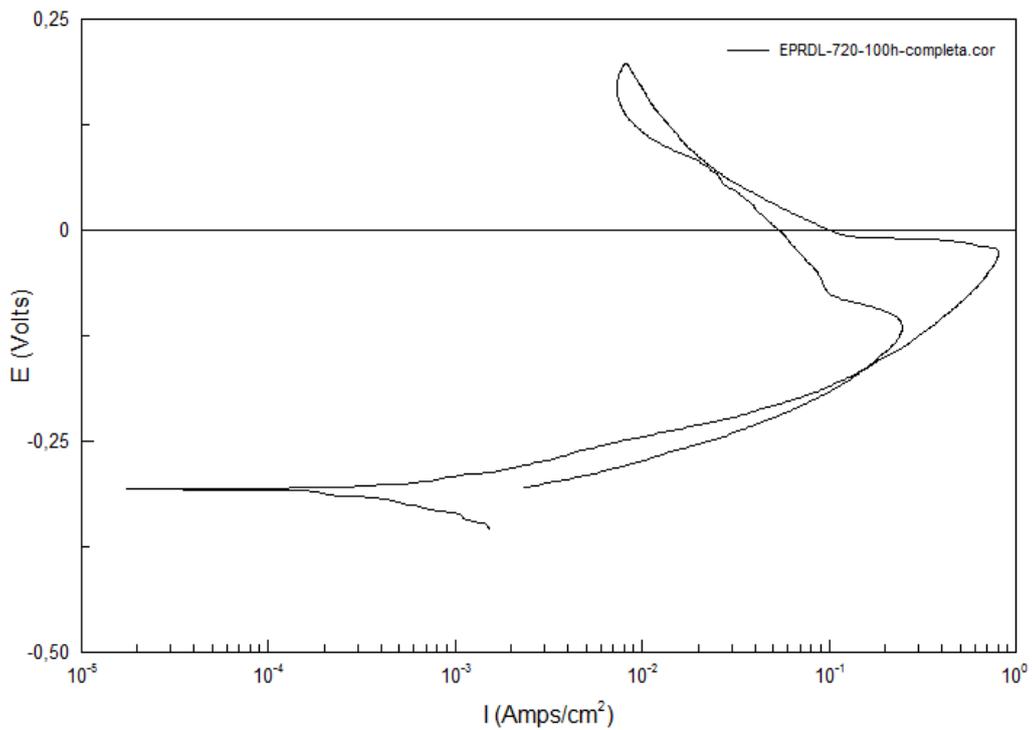
Gráfica nº28: TT 50 horas - Completa



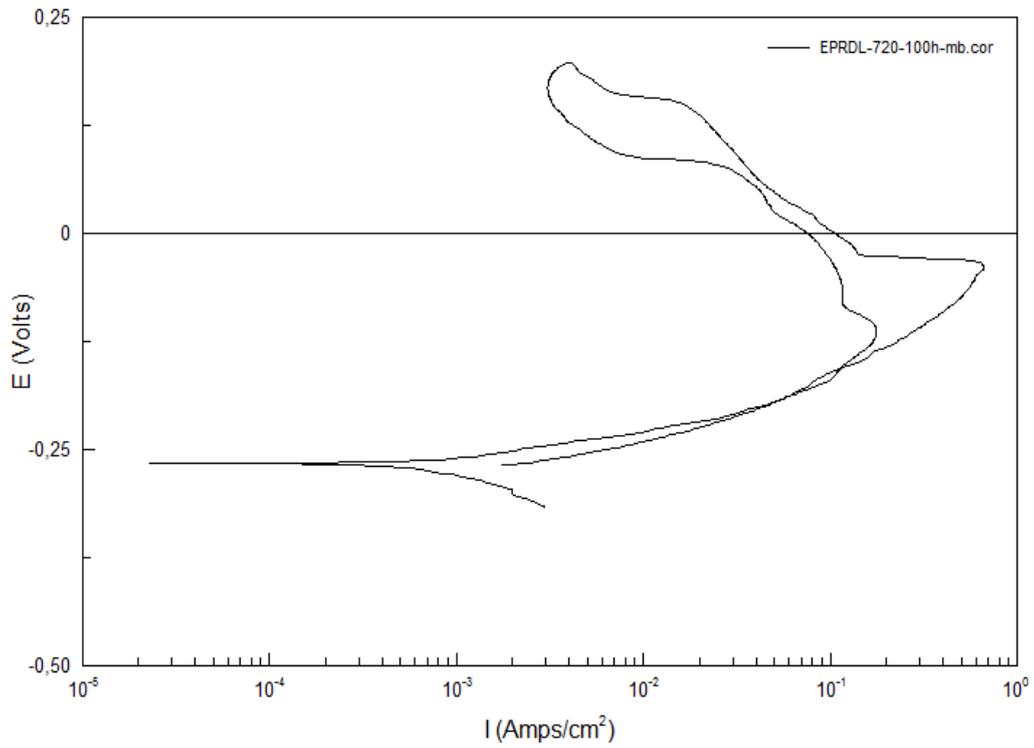
Gráfica nº29: TT 50 horas - Metal Base



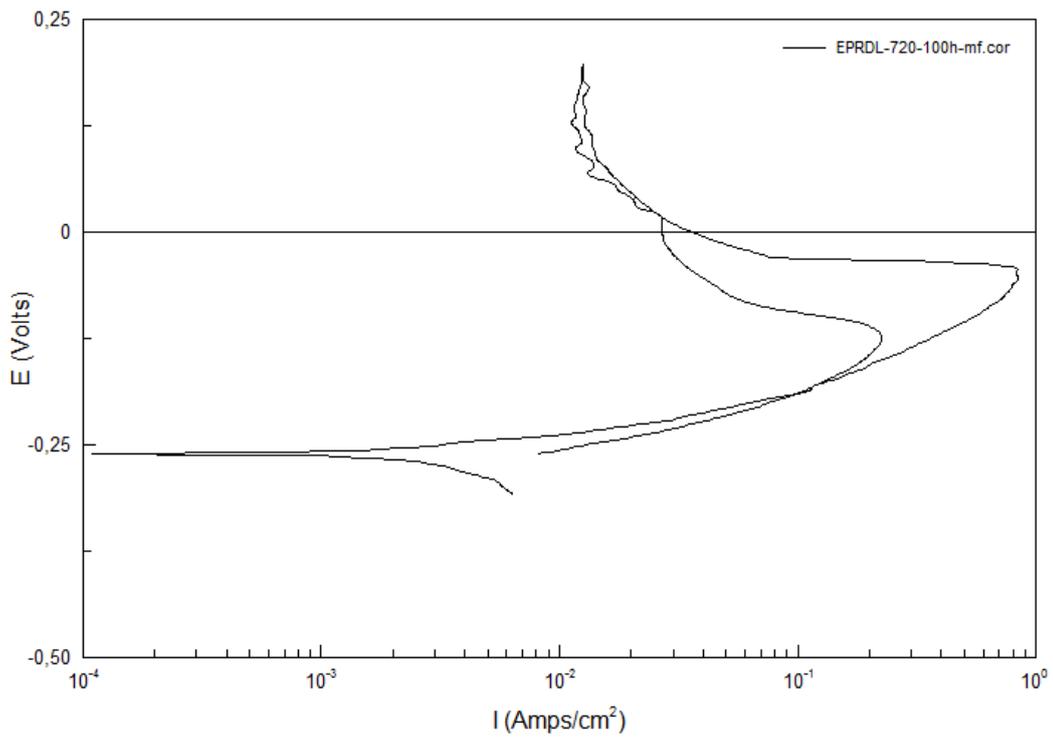
Gráfica n°30: TT 50 horas – Metal Fundido



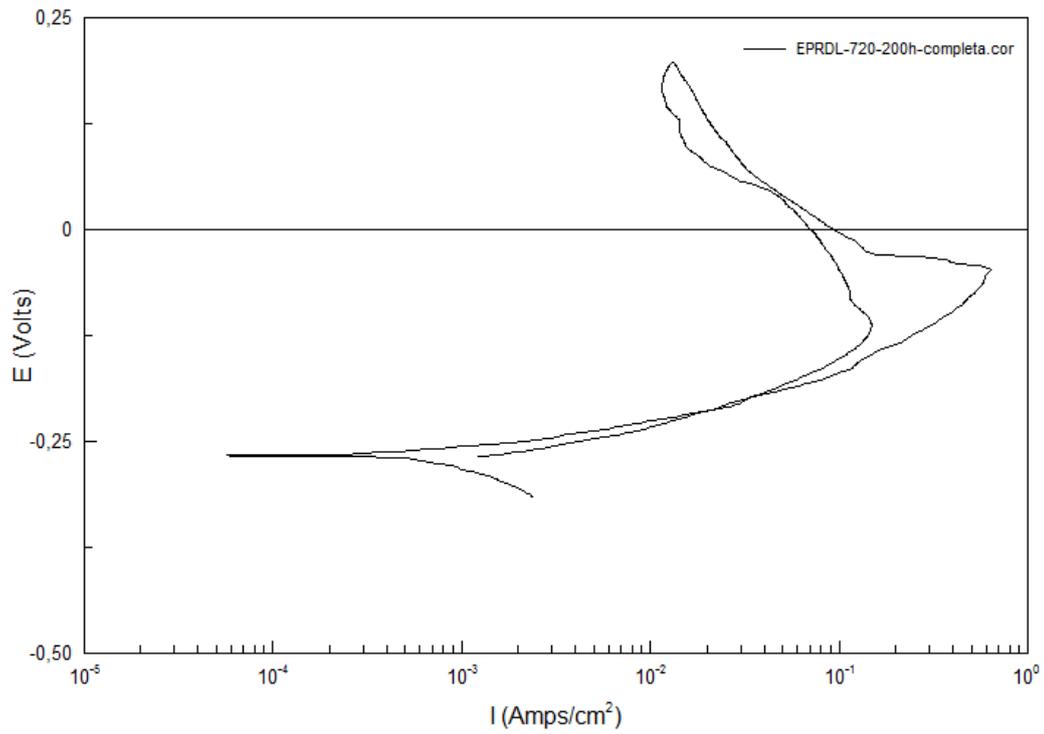
Gráfica n°31: TT 100 horas – Completa



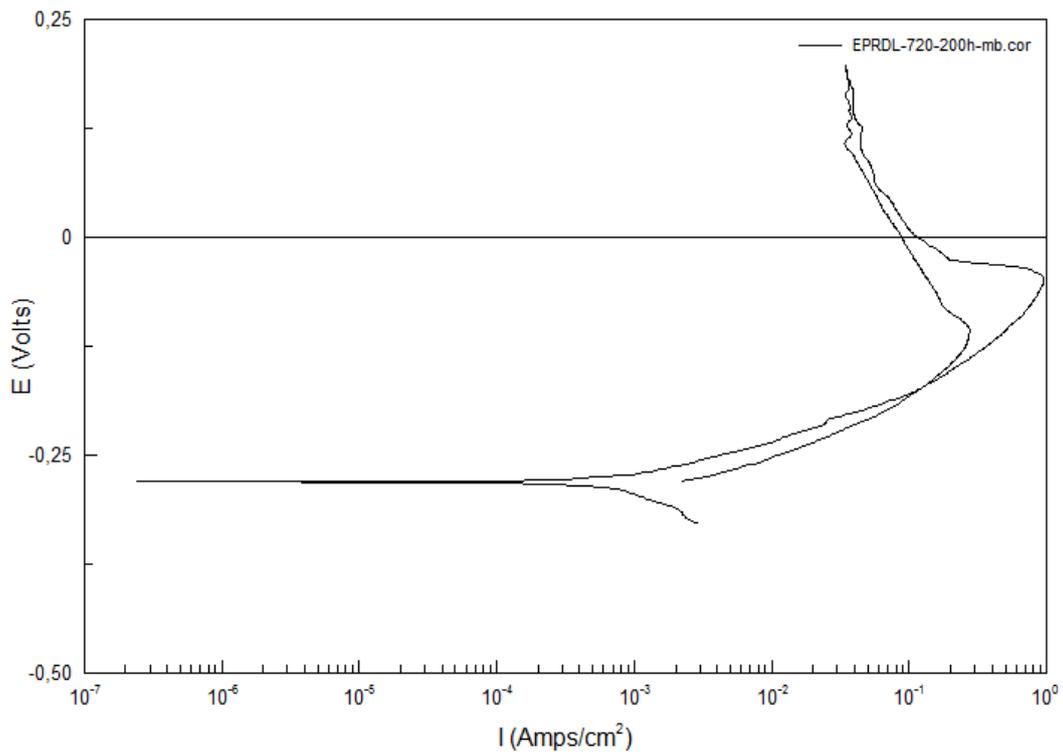
Gráfica n°32: TT 100 horas - Metal Base



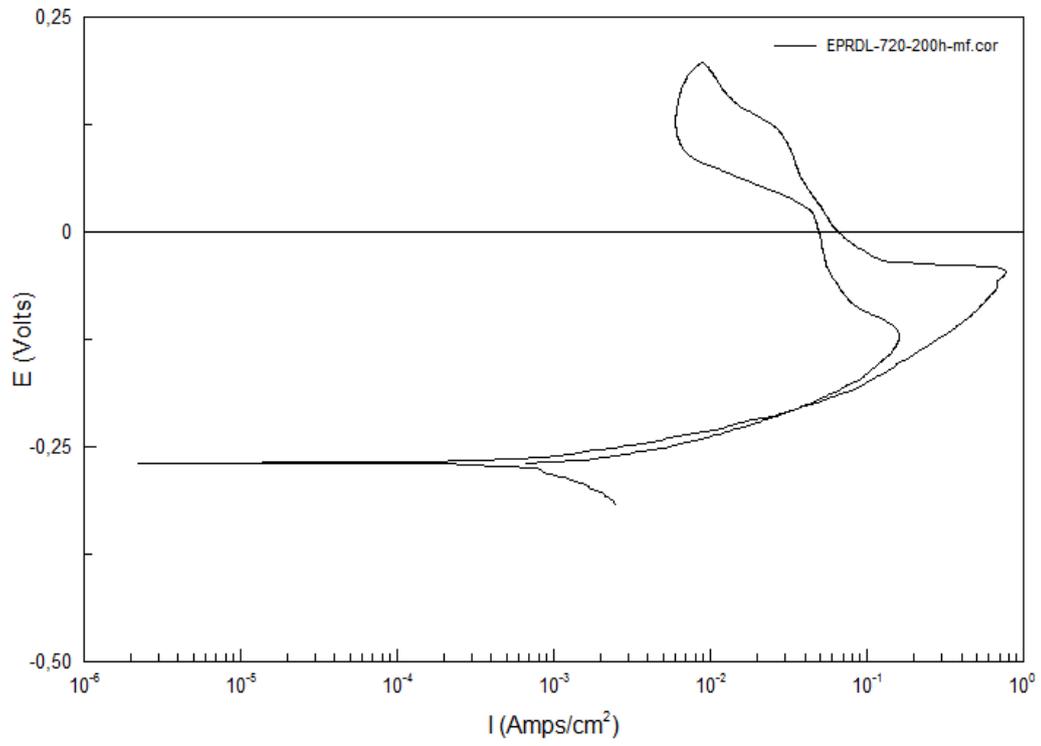
Gráfica n°33: TT 100 horas - Metal Fundido



Gráfica n°34: TT 200 horas - Completa



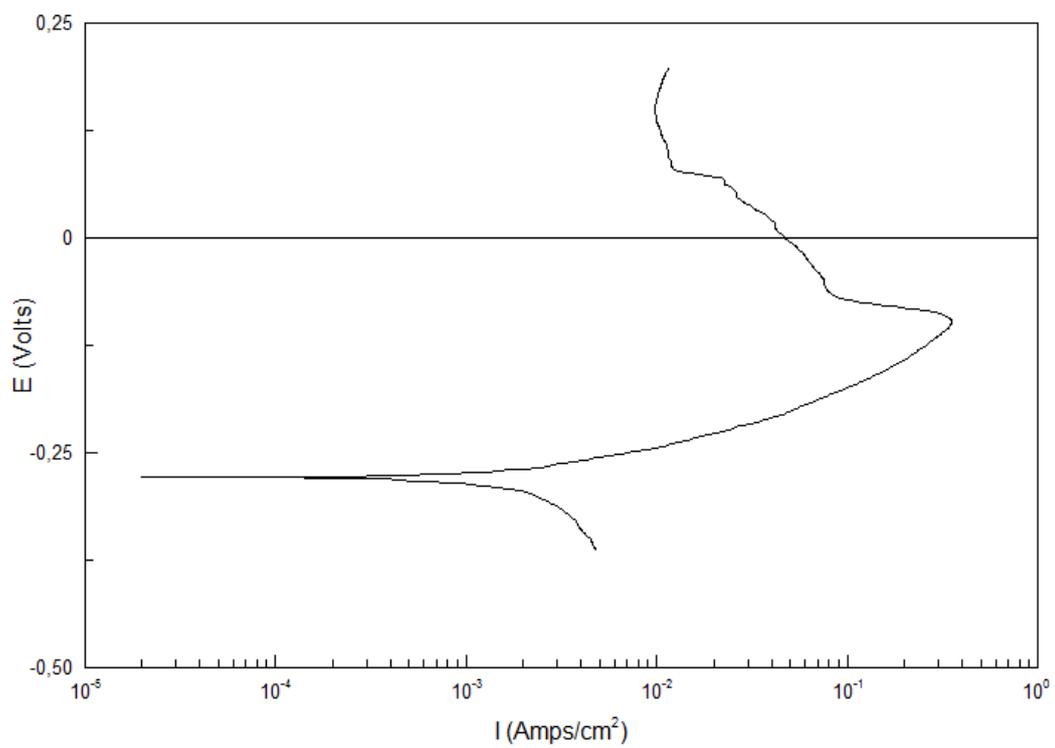
Gráfica n°35: TT 200 horas - Metal Base



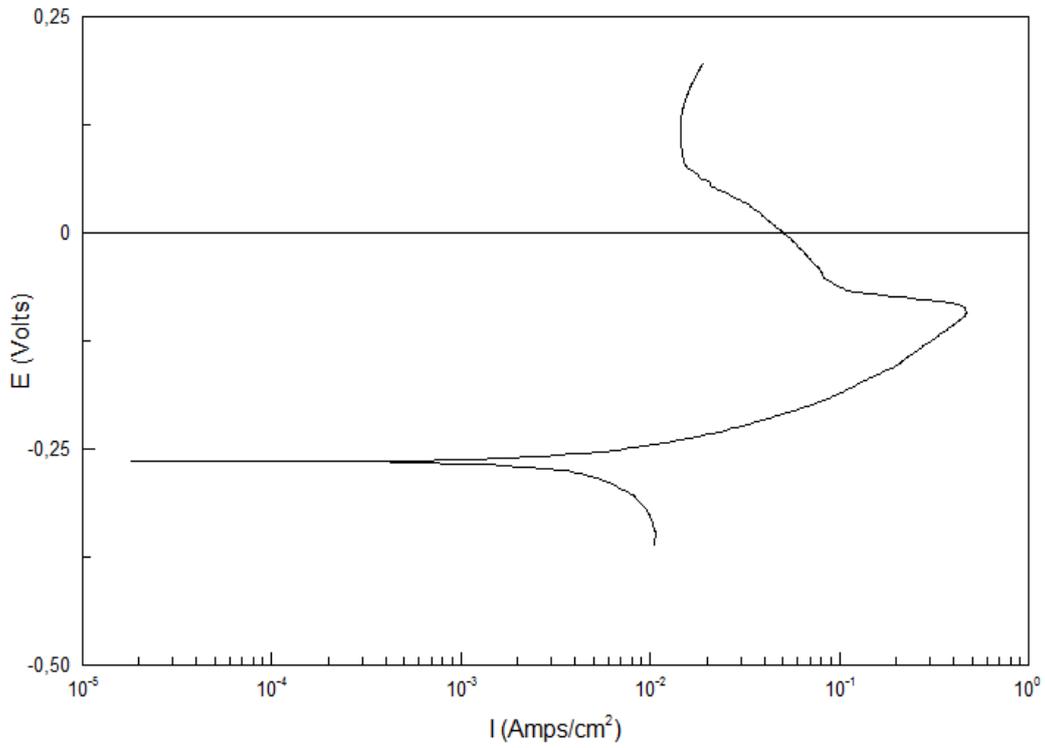
Gráfica nº36: TT 200 horas - Metal Fundido



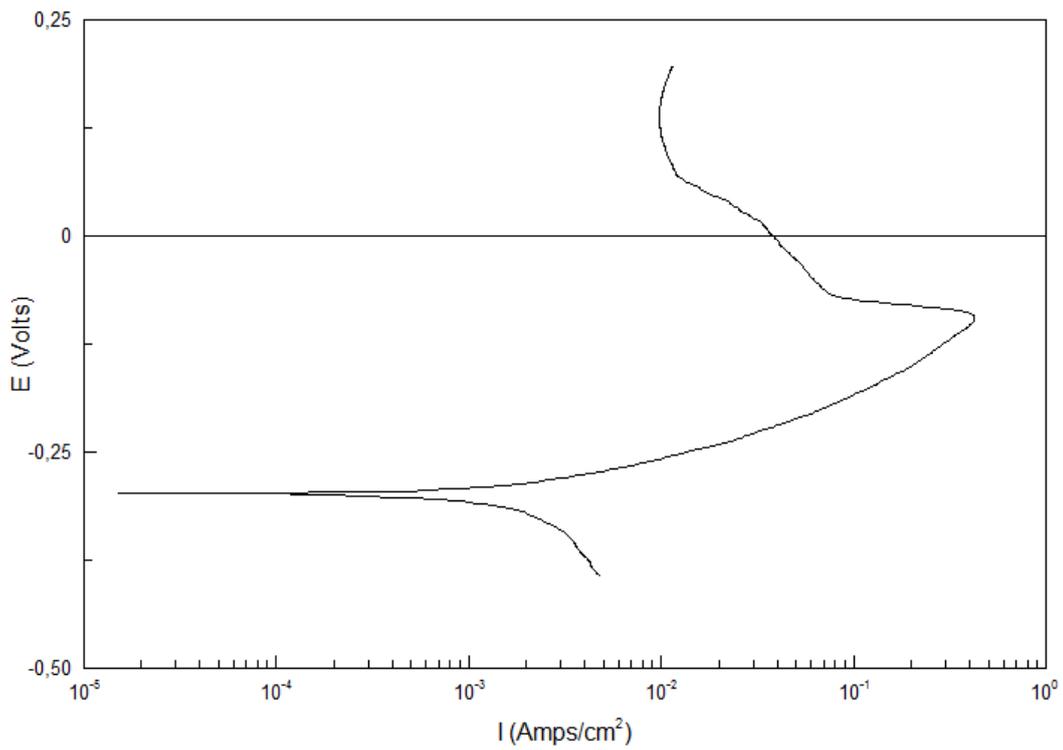
### 7.1.3. REPETITIVIDAD EPR



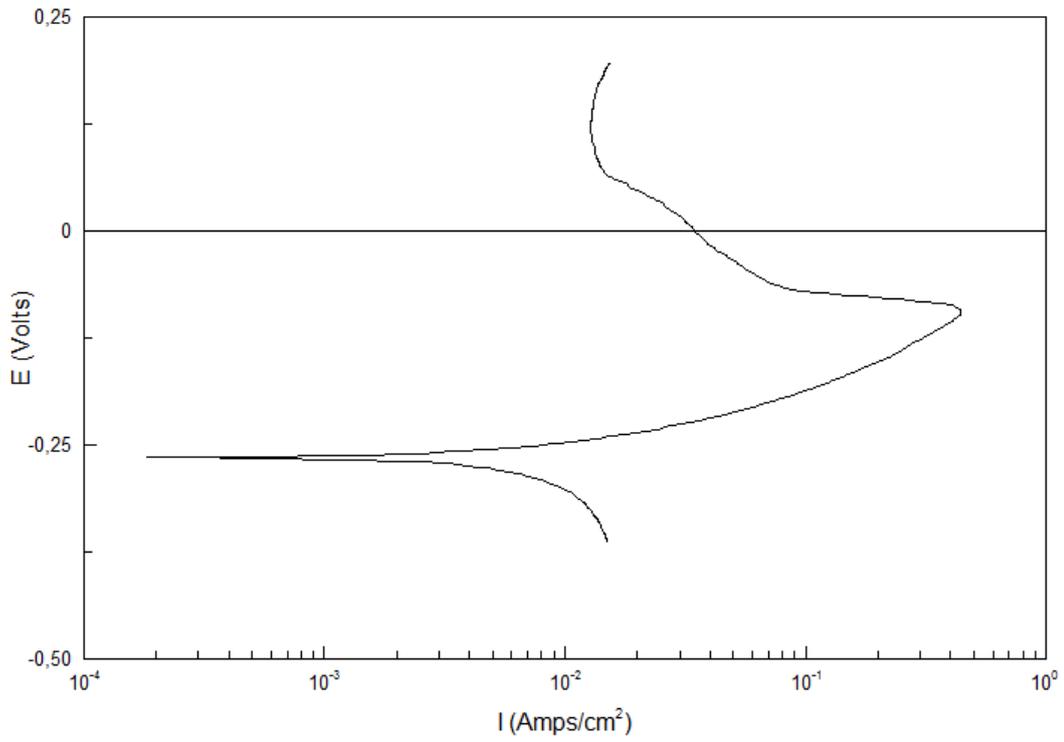
Gráfica nº37: 50 horas – Completa



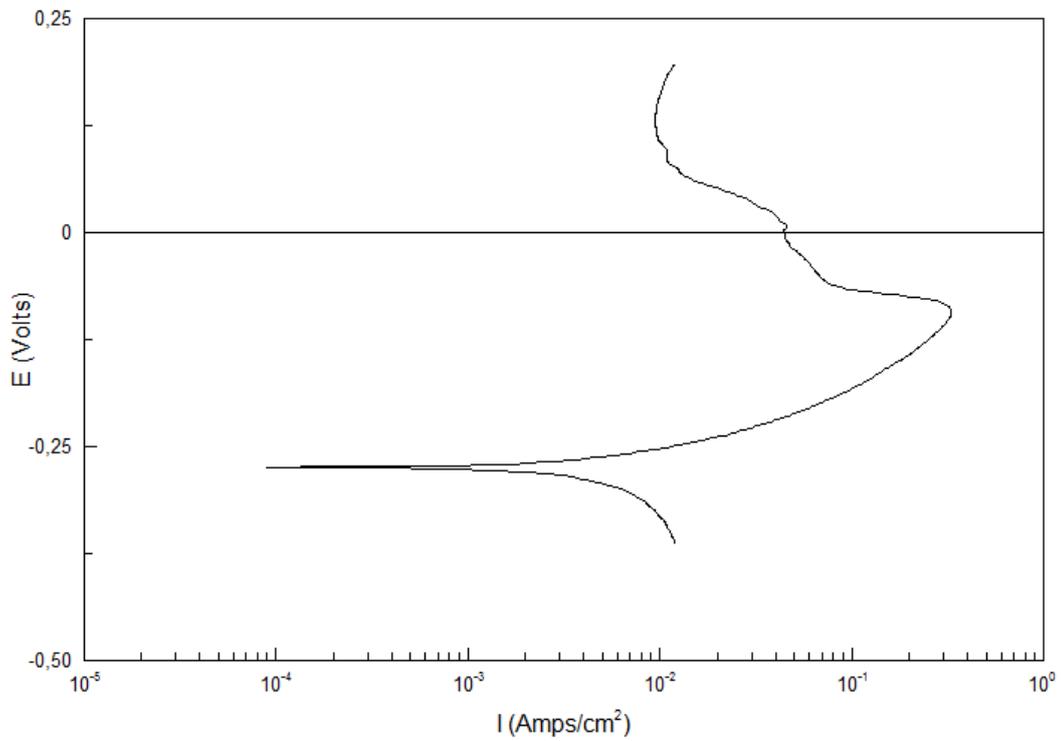
Gráfica nº38: 50 horas - Completa



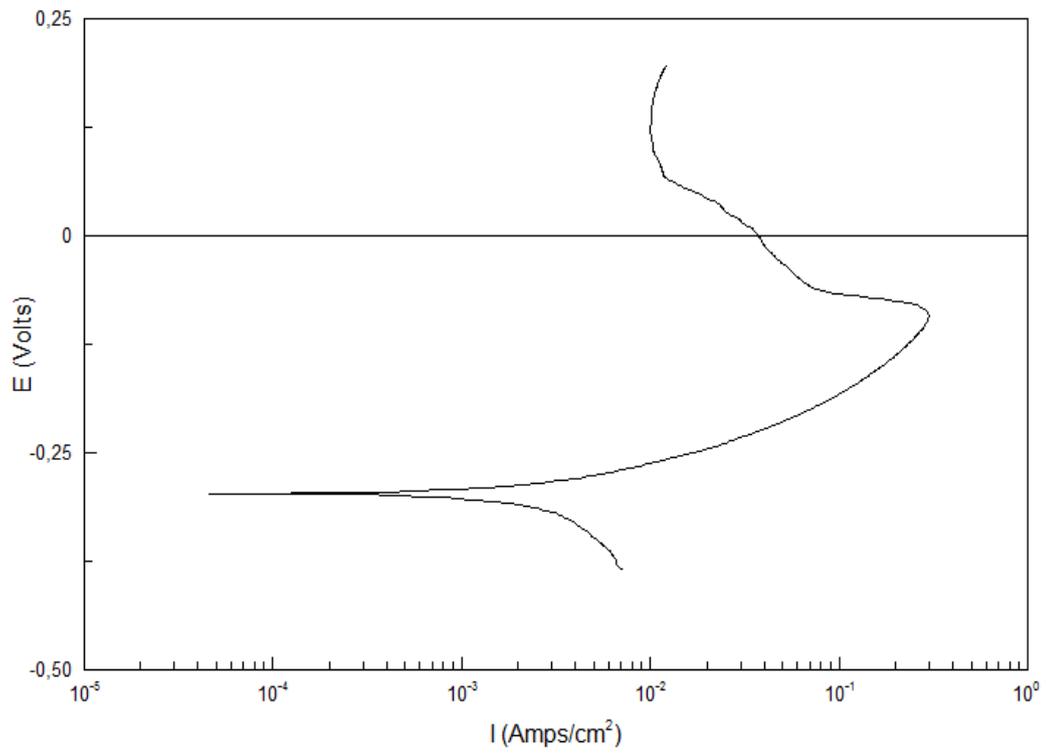
Gráfica nº39: 50 horas - Completa



Gráfica nº40: 50 horas - Completa



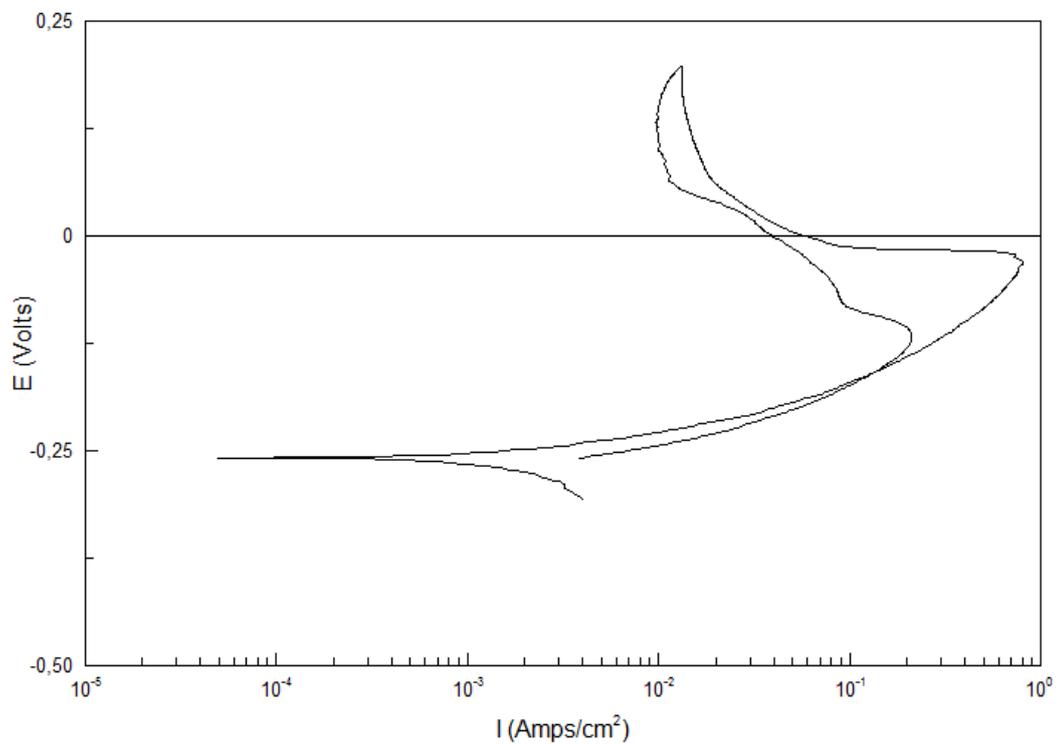
Gráfica nº41: 50 horas - Completa



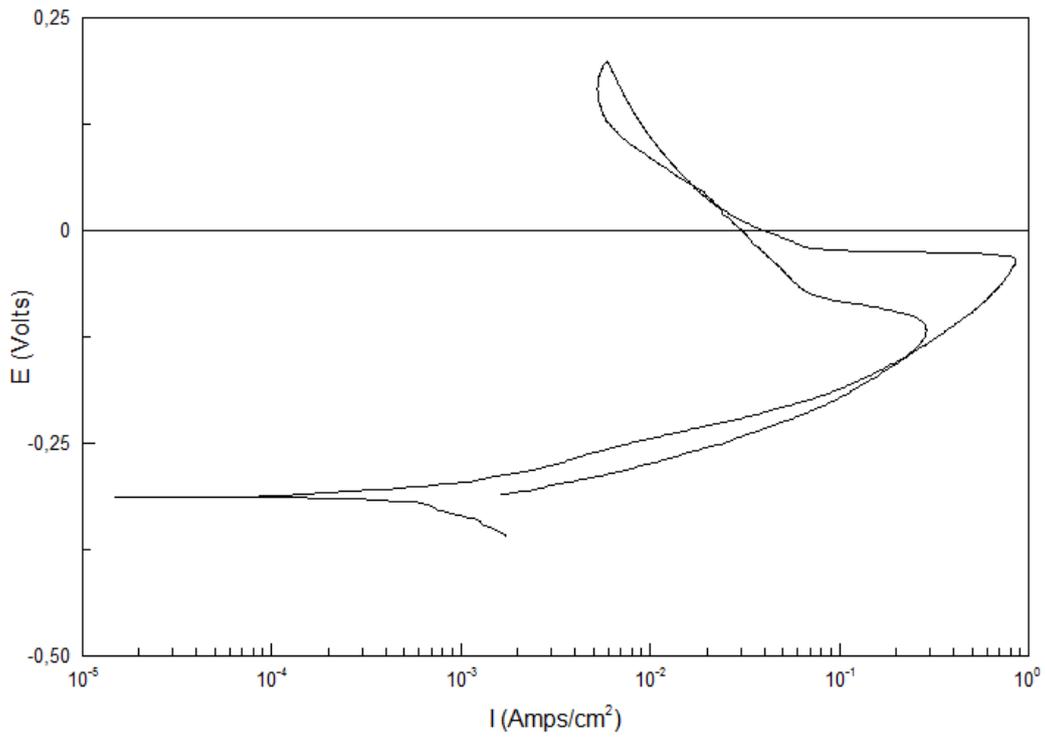
Gráfica nº42: 50 horas - Completa



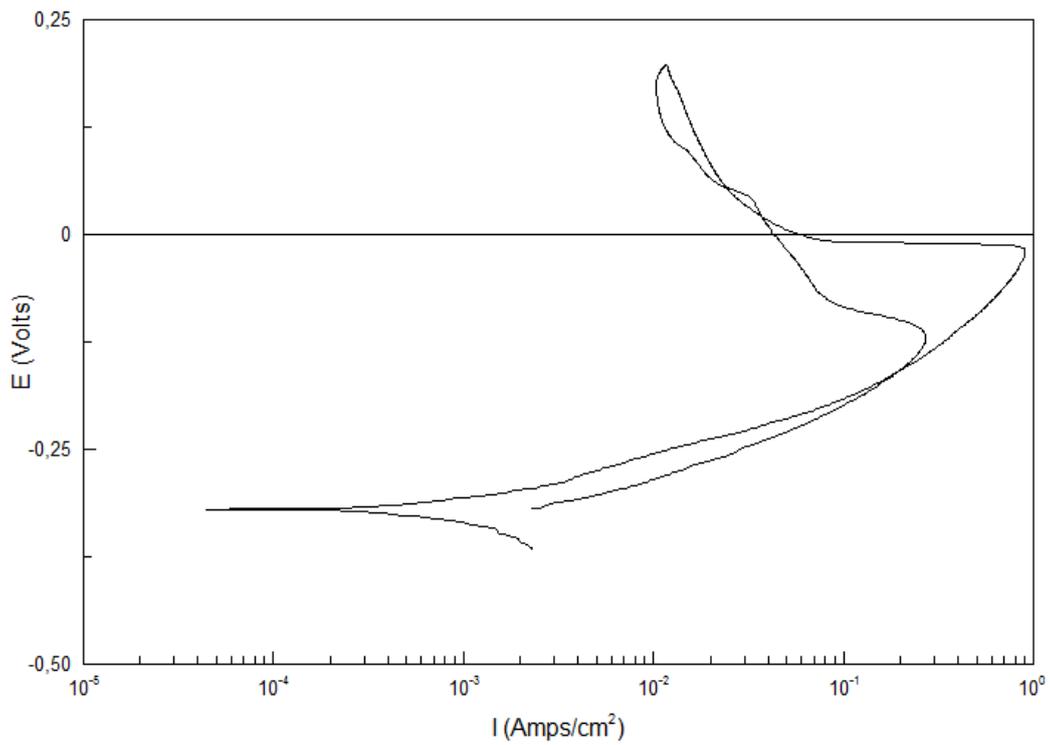
7.1.4. REPETITIVIDAD EPRDL



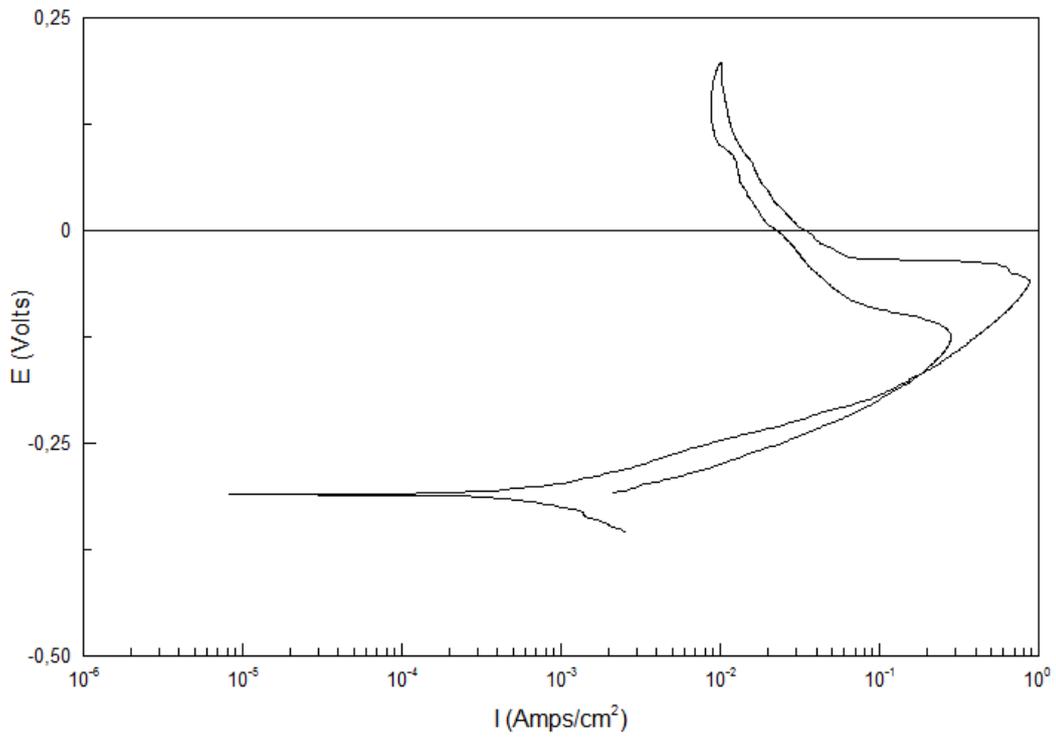
Gráfica nº43: 50 horas - Completa



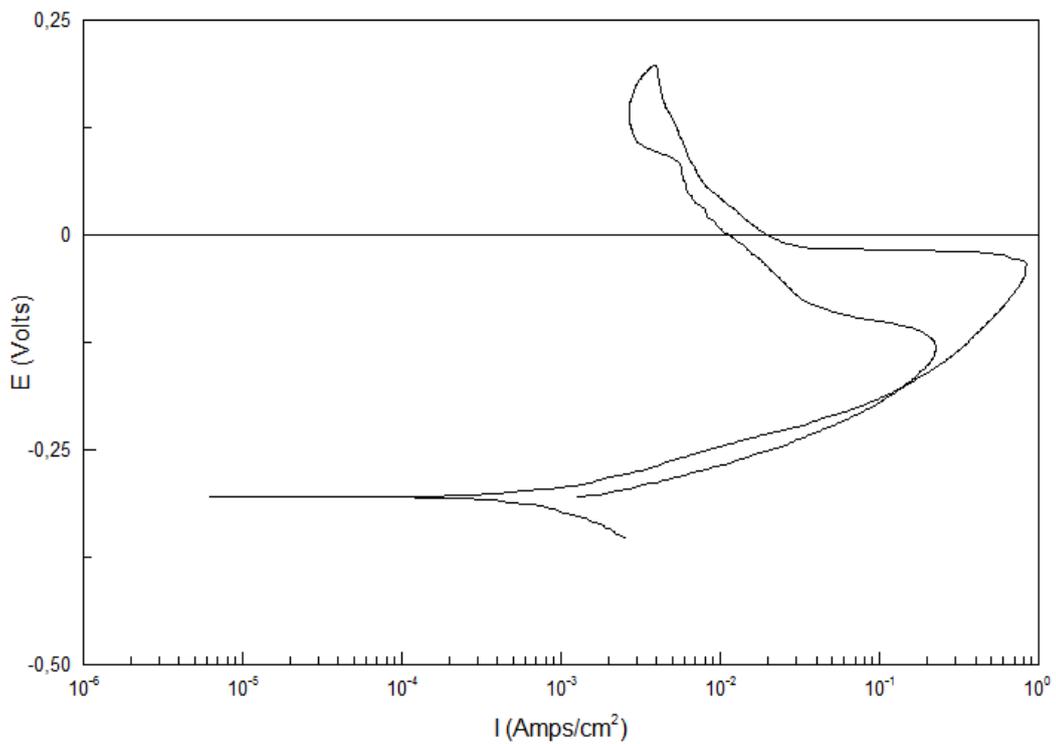
Gráfica n°44: 50 horas - Completa



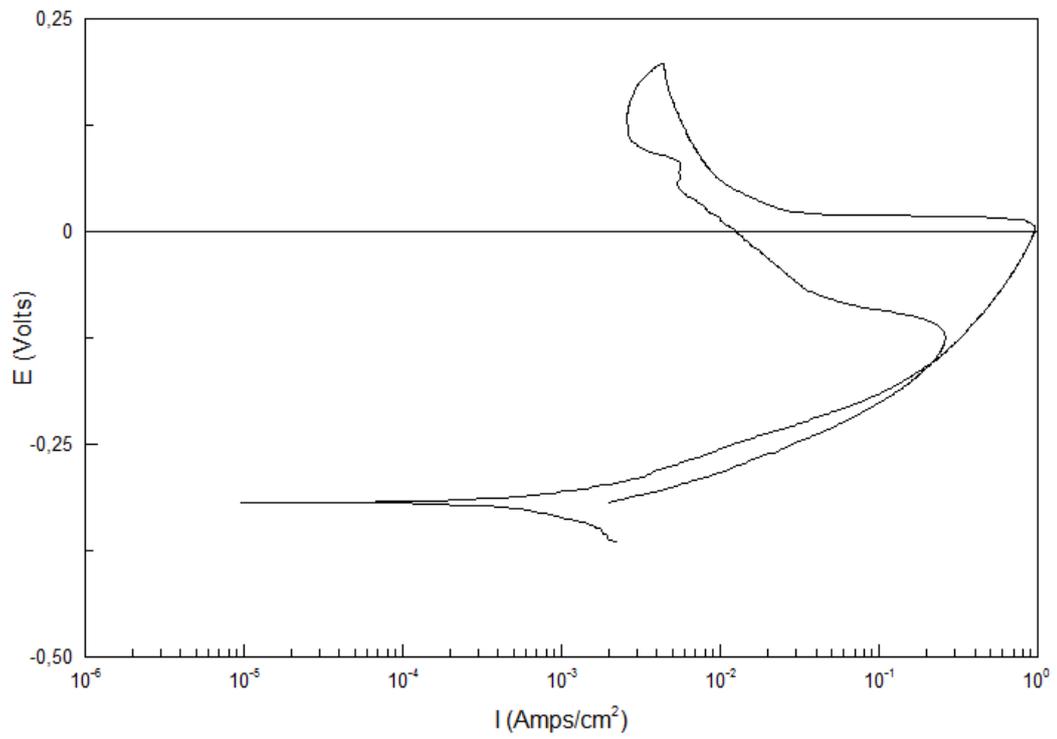
Gráfica n°45: 50 horas - Completa



Gráfica n°46: 50 horas - Completa



Gráfica n°47: 50 horas - Completa



Gráfica nº48: 50 horas - Completa



7.2. TABLAS

Para calcular las áreas objeto de estudio de cada probeta EPR procedemos a tomar cada medida repitiéndola 3 veces y haciendo una media de las mismas:

Probeta	Completa			
	Área (mm <sup>2</sup> )			
	Largo (mm)		Ancho (mm)	
0,5 h	16,95	16,9	4,55	4,65
	16,85		4,7	
	16,9		4,7	
10 h	20,5	20,8	2,4	2,2
	20,7		2,1	
	21,2		2,1	
25 h	20	20,05	2,45	2,3
	20,15		2,25	
	20		2,2	
50 h	24,4	24,4	2,2	2,4
	24,3		2,6	
	24,5		2,4	
100 h	23,1	23,15	2	2,35
	23,35		2,5	
	23		2,55	
200 h	25,7	25,6	2,45	2,5
	25,5		2,55	
	25,6		2,5	
Probeta	Metal base			
	Área (mm <sup>2</sup> )			
	Largo (mm)		Ancho (mm)	
0,5 h	8,6	8,55	2,2	2,35
	8,4		2,4	
	8,65		2,45	
10 h	6,5	6,8	2,2	2,4
	7,1		2,4	
	6,8		2,6	
25 h	7	7,2	2,75	2,5
	7,4		2,4	
	7,2		2,35	
50 h	7,8	7,95	2,4	2,3
	8		2,4	



	8,05		2,1	
100 h	8,95	8,8	2	2,15
	8,3		2,2	
	9,15		2,25	
200 h	7,3	7,4	2	2,2
	7,7		2,3	
	7,2		2,3	
Probeta	<b>Metal fundido</b>			
	Área (mm <sup>2</sup> )			
	Largo (mm)		Ancho (mm)	
0,5 h	5,7	5,85	2	2,05
	5,9		2	
	5,95		2,15	
10 h	7,75	7,7	2	1,95
	7,7		1,8	
	7,65		2,05	
25 h	6,5	6,6	2	2,2
	6,5		2,3	
	6,8		2,3	
50 h	5,5	5,65	2,15	2,1
	5,6		2,15	
	5,85		2	
100 h	6	6,05	2,3	2,1
	6,15		1,95	
	6		2,05	
200 h	6,2	6,1	1,65	1,75
	6		1,7	
	6,1		1,9	

Tabla 12 - Repeticiones en las medidas de las áreas de las probetas EPR.



La tabla 13 representa las áreas de cada probeta a ensayar para EPR:

Probeta	Completa			
	Área (mm <sup>2</sup> )			Área (cm <sup>2</sup> )
	Largo (mm)	Ancho (mm)	A=L·a	
0,5 h	16,9	4,65	78,585	0,078585
10 h	20,8	2,2	45,76	0,04576
25 h	20,05	2,3	46,115	0,046115
50 h	24,4	2,4	58,56	0,05856
100 h	23,15	2,35	54,4025	0,0544025
200 h	25,6	2,5	64	0,064
Probeta	Metal base			
	Área (mm <sup>2</sup> )			Área (cm <sup>2</sup> )
	Largo (mm)	Ancho (mm)	A=L·a	
0,5 h	8,55	2,35	20,0925	0,0200925
10 h	6,8	2,4	16,32	0,01632
25 h	7,2	2,5	18	0,018
50 h	7,95	2,3	18,285	0,018285
100 h	8,8	2,15	18,92	0,01892
200 h	7,4	2,2	16,28	0,01628
Probeta	Metal fundido			
	Área (mm <sup>2</sup> )			Área (cm <sup>2</sup> )
	Largo (mm)	Ancho (mm)	A=L·a	
0,5 h	5,85	2,05	11,9925	0,0119925
10 h	7,7	1,95	15,015	0,015015
25 h	6,6	2,2	14,52	0,01452
50 h	5,65	2,1	11,865	0,011865
100 h	6,05	2,1	12,705	0,012705
200 h	6,1	1,75	10,675	0,010675

Tabla 13. Áreas medidas de cada probeta objeto de estudio con EPR.



Para calcular las áreas objeto de estudio de cada probeta EPRDL procedemos a tomar cada medida repitiéndola 3 veces y haciendo una media de las mismas:

Probeta	Completa			
	Área (mm <sup>2</sup> )			
	Largo (mm)		Ancho (mm)	
0,5 h	22,5	22,65	2,4	2,45
	22,6		2,45	
	22,85		2,5	
10 h	20	20,05	2,1	2,25
	20,15		2,2	
	20		2,45	
25 h	22,46	22,45	2,1	1,9
	22,39		2	
	22,5		1,6	
50 h	24,7	24,6	2,05	2,2
	24,5		2,15	
	24,6		2,4	
100 h	23,1	23	2,4	2,2
	23,1		2,1	
	22,8		2,1	
200 h	25	25,1	2,35	2,4
	25,3		2,4	
	25		2,45	
Probeta	Metal base			
	Área (mm <sup>2</sup> )			
	Largo (mm)		Ancho (mm)	
0,5 h	5,4	5,4	4,25	4,3
	5,45		4,15	
	5,35		4,5	
10 h	6	6,1	2,4	2,4
	6,2		2,3	
	6,1		2,5	
25 h	9,95	9,9	1,95	2,1
	9,7		2,15	
	10,05		2,2	
50 h	10,65	10,7	2,45	2,4
	10,6		2,3	
	10,85		2,45	
100 h	7,5	7,45	2,5	2,45
	7,25		2,55	
	7,6		2,3	



200 h	7,65	7,7	1,9	2
	7,6		1,85	
	7,85		2,25	
Probeta	<b>Metal fundido</b>			
	Área (mm <sup>2</sup> )			
	Largo (mm)		Ancho (mm)	
0,5 h	6,15	6,35	1,95	1,9
	6,4		1,95	
	6,5		1,8	
10 h	5,85	5,9	2,1	2,1
	5,7		2,15	
	6,15		2,05	
25 h	6,2	6,35	1,9	1,9
	6,4		1,85	
	6,45		1,95	
50 h	5,95	5,9	1,95	1,9
	5,95		1,9	
	5,8		1,85	
100 h	7	7,05	1,95	1,8
	7,15		1,7	
	7		1,75	
200 h	6,3	6,4	2,05	2
	6,5		2,05	
	6,4		1,9	

Tabla 14 - Repeticiones en las medidas de las áreas de las probetas EPRDL.



La tabla 15 representa las áreas de cada probeta a ensayar para EPRDL:

Probeta	Completa			
	Área (mm <sup>2</sup> )			Área (cm <sup>2</sup> )
	Largo (mm)	Ancho (mm)	A=Lxa	
0,5 h	22,65	2,45	55,4925	0,0554925
10 h	20,05	2,25	45,1125	0,0451125
25 h	22,45	1,9	42,655	0,042655
50 h	24,6	2,2	54,12	0,05412
100 h	23	2,2	50,6	0,0506
200 h	25,1	2,4	60,24	0,06024
Probeta	Metal base			
	Área (mm <sup>2</sup> )			Área (cm <sup>2</sup> )
	Largo (mm)	Ancho (mm)	A=Lxa	
0,5 h	5,4	4,3	23,22	0,02322
10 h	6,1	2,4	14,64	0,01464
25 h	9,9	2,1	20,79	0,02079
50 h	10,7	2,4	25,68	0,02568
100 h	7,45	2,45	18,2525	0,0182525
200 h	7,7	2	15,4	0,0154
Probeta	Metal fundido			
	Área (mm <sup>2</sup> )			Área (cm <sup>2</sup> )
	Largo (mm)	Ancho (mm)	A=Lxa	
0,5 h	6,35	1,9	12,065	0,012065
10 h	5,9	2,1	12,39	0,01239
25 h	6,35	1,9	12,065	0,012065
50 h	5,9	1,9	11,21	0,01121
100 h	7,05	1,8	12,69	0,01269
200 h	6,4	2	12,8	0,0128

Tabla 15. Áreas medidas de cada probeta objeto de estudio con EPRDL.



Análogamente, para las probetas objeto del estudio de repetitividad, tanto de EPR como de EPRDL hemos realizado esa triple medición del área para cada caso, con su respectiva media:

	Largo (mm <sup>2</sup> )		Ancho (mm <sup>2</sup> )	
A1	24,1	24,15	2,2	2,2
	24,25		2	
	24,1		2,4	
A2	24,3	24,4	2,45	2,3
	24,65		2,15	
	24,25		2,3	

Tabla 16 - Repeticiones en las medidas de las áreas de repetitividad.

	Largo (mm <sup>2</sup> )	Ancho (mm <sup>2</sup> )	Área (mm <sup>2</sup> )	Área (cm <sup>2</sup> )
A1	24,15	2,2	53,13	0,05313
A2	24,4	2,3	56,12	0,05612

Tabla 17. Áreas de repetitividad.

Donde A1 se corresponde con el área de la probeta a ensayar con el método EPR, y el A2 se corresponde con el área de la probeta a ensayar con EPRDL.



## 8. EQUIPOS UTILIZADOS

- Tronzadora metalográfica de precisión.



- Lijadora de cinta.





- Taladradora.



- Equipo de desbaste y pulido.





- Equipo electrolítico.
- Potenciostato/galvanostato.



- Prensa metalográfica.





- Horno.



- Pie de rey.



- Digital modular imaging system.



## 9. BIBLIOGRAFÍA

### Libros de consulta:

[3], [5], [6]. DI CAPRIO, Gabriele. Los aceros inoxidables: martensíticos, ferríticos, austeníticos, duplex, endurecibles por precipitación; características; resistencia a la corrosión; elaboración por deformación plástica y por arranque de viruta; soldadura y unión; acabados superficiales; criterios de elección, de proyecto y de utilización; ambiente; construcción; energía; alimentaria; salud; transporte. Grupinox, 1999.

[16], [17]. GÓMEZ, Manuel Reina; CALVO, Felipe A. Calvo. Soldadura de los aceros. Aplicaciones. 1988.

[22]. GONZÁLEZ FERNÁNDEZ, José A. Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas. 1989.

### Artículos:

[10], [21]. MARTÍN, Óscar; DE TIEDRA, Pilar; SAN JUAN, Manuel. Study of influence of gamma prime and eta phases on corrosion behaviour of A286 superalloy by using electrochemical potentiokinetic techniques.. Materials & Design, Volume 87, 15 December 2015, Pages 266-271.

[14], [20]. DE CICCIO, H., et al. Caracterización del envejecimiento de la superaleación A286.

**Normativa:**

[2]. UNE-EN 10088:1996 “Aceros inoxidables. Parte 1: Relación de aceros inoxidables”.)

[25]. ASTM G 108-92. Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) or Detecting Sensitization of AISI Type 3’4 and 304L Stainless Steels.

[26]. “ASTM A-262 STANDARD”.

**Páginas Webs:**

[1]. Informe annual 2015. Consulta 05-06-2016. Disponible en <http://www.acerinox.com>

[7], [9], [11], [13], [18], [19], [23], [24]. <http://www.google.com>

[12]. Acero especial Alloy A-286. Consulta 07-06-2016. Disponible en <http://www.metallium.mx/acero-especial/acero-especial-alloy-a-286/>

[4]. Influencia de los distintos elementos de aleación en los aceros inoxidables. Consulta 14-06-2016. Disponible en <http://www.fortinox.com/corrosion-influencia.html>

[8]. Consulta 14-07-2016. Disponible en <http://www-ist.cea.fr>

[15]. Metales, aleaciones especiales y biomaterials. Consulta 04-07-2016. Disponible en <http://www.cordes.com.ar>