



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

**ANÁLISIS DE LOS TRÁNSITOS DE RUIDO
ELECTROQUÍMICO PARA ACEROS
INOXIDABLES EN MEDIOS CON CLORUROS.**

Autor:

Nieto Herreras, Darío

Tutor:

Blanco Val, Yolanda

García Cabezón, Cristina

Dpto. Ciencia de los

Materiales e Ingeniería

Metalúrgica

Valladolid, Julio de 2018



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES



RESUMEN

Recientemente se está teniendo un gran interés en nuevas técnicas electroquímicas para estudiar el comportamiento frente a la corrosión. Entre ellas se encuentra la técnica de Ruido Electroquímico (RE), técnica capaz de ampliar la información obtenida por otros ensayos convencionales. La técnica de ruido electroquímico es una técnica no destructiva, a tiempo real, con extrema sensibilidad, no requiere una perturbación externa para analizar la señal de salida provocada por el proceso de corrosión como sucede en los estudios potencio-cinéticos y potencio-dinámicos y proporciona mayor información donde se encuentran los mecanismos de corrosión que tienen lugar en un material sometido a un ambiente agresivo. Por todo ello se ha utilizado esta técnica para estudiar los fenómenos de corrosión en aceros inoxidable conformados por deformación plástica y aceros inoxidable pulvimetalúrgicos por su gran interés en procesos industriales. Y se pretende conocer los mecanismos de corrosión que sufren estos materiales.

Palabras claves: Aceros inoxidable, Ruido electroquímico, Mecanismos de corrosión, Frecuencia y repasivación.

ABSTRACT

Recently, greater interest has been found in the use of electrochemical technology for the study of corrosion behaviour. Among the many techniques available is that of the electrochemical noise (EN), a technique allowing for expanding upon information obtained through other testing processes. Electrochemical noise is a non-destructive, highly sensitive technique carried out in real time that eliminates the need for an external disturbance when analysing the output signal produced by the corrosive process, a requirement found in potentiokinetic or potentiodynamic studies and provides more information where the corrosion mechanisms that take place in a material subjected to an aggressive environment are found. As such, this technique has been employed for studying corrosion phenomena in stainless steel shaped through plastic deformation and stainless steel powder metallurgy given its great interest in industrial processes. And it is intended to know the mechanisms of corrosion suffered by these materials.

Key words: Stainless steels, Electrochemical noise, Mechanisms of corrosion, Frequency and repassivation.



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	9
1.1 Enunciado del proyecto.....	11
1.2 Justificación del proyecto	11
1.3 Objetivos	12
1.4 Plan para el desarrollo del proyecto	12
2. ANTECEDENTES	15
2.1 Aceros inoxidables	17
2.1.1 Introducción.....	17
2.1.2 Aceros inoxidables Wrought.....	20
2.1.2.1 Aceros inoxidables martensíticos.....	21
2.1.2.2 Aceros inoxidables ferríticos.....	23
2.1.2.3 Aceros inoxidables austeníticos	26
2.1.2.4 Aceros inoxidables dúplex.....	28
2.2 Pulvimetalurgia	30
2.2.1 Introducción.....	30
2.2.2 Etapas del proceso de pulvimetalurgia.....	30
2.2.2.1 Fase de obtención de los polvos	31
2.2.2.2 Dosificación y mezcla	32
2.2.2.3 Compactación	33
2.2.2.4 Sinterización	35
2.2.2.5 Operaciones de acabado y operaciones secundarias	36
2.2.3 Propiedades de los sinterizados.....	37
2.2.4 Ventajas e inconvenientes de los sinterizados.....	38
2.2.5 Pulvimetalurgia en los aceros inoxidables	38



2.2.5.1	Fabricación del polvo	39
2.2.5.2	Sinterización de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.....	40
2.2.5.3	Propiedades de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos	41
2.2.6	Aceros pulvimetalúrgicos dúplex.....	42
2.3	Corrosión	42
2.3.1	Introducción	42
2.3.2	Clasificación de los procesos de corrosión	43
2.3.2.1	Clasificación de la corrosión según la morfología	43
2.3.2.2	Clasificación de la corrosión según el medio.....	44
2.3.3	Técnicas de estudio del comportamiento frente a la corrosión de los materiales	46
2.3.4	Protección contra la corrosión.....	48
2.3.4.1	Protección electroquímica.....	48
2.3.4.2	Protección por recubrimientos protectores.....	51
3.	RUIDO ELECTROQUÍMICO.....	53
3.1	Introducción	55
3.2	Medición del ruido electroquímico.....	57
3.3	Análisis de los datos de ruido electroquímico.....	58
3.4	Métodos de análisis.....	59
3.4.1	Series de tiempo	59
3.4.2	Métodos estadísticos.....	61
3.4.3	Dominio de la frecuencia.....	64
3.4.3.1	Tratamiento de datos por transformada rápida de Fourier (FFT)	65
3.4.3.2	Análisis de datos.....	66
3.4.4	Análisis discriminante	67



3.5 Resistencia de ruido	68
3.6 Medición de la velocidad de corrosión.....	69
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	71
4.1 Realización de ensayos.....	73
4.1.1 Materiales utilizados.....	73
4.1.1.1 Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.....	73
4.1.1.2 Aceros inoxidables conformados plásticamente	73
4.1.2 Proceso de conformado por sinterización.....	74
4.1.3 Preparación de las probetas.....	75
4.1.4 Preparación del ensayo de RE	76
4.1.5 Prueba de ruido electroquímico.....	78
4.2 Tratamiento de datos	79
4.2.1 Transformada Rápida de Fourier(FFT)	79
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	83
5.1. Estudio del ruido electroquímico a partir de las pendientes de la Densidad Espectral de Potencial (PSD).....	86
5.1.1. Aceros Inoxidables conformados por deformación plásticas. (Wrought)	86
5.1.1.1. Acero 316W	86
5.1.1.2 Acero 430W.....	88
5.1.1.3 Acero 2205	90
5.1.1.4 Acero 2304	92
5.1.2. Aceros Pulvimetalúrgicos.....	94
5.1.2.1 Acero 316 PM	94
5.1.2.2 Acero 430 PM	97
5.1.2.3 Acero 50/50	99



5.1.3. Estudio de la pendiente en función de los dB.....	101
5.1.4. Estudio en función del valor del PSD partiendo de los datos I-t..	106
5.1.5. Estudio en función del valor del PSD	108
5.1.5.1 Aceros Inoxidables Wrought	108
5.1.5.2 Acero Inoxidables Pulvimetalúrgicos.....	109
5.2 Análisis de los mecanismos de corrosión existentes en el acero inoxidable 316PM.....	111
6.CONCLUSIONES	113
7.RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.....	117
ANEXOS	121
ANEXO I.....	122
ANEXO II	135
BIBLIOGRAFÍA.....	141



1.INTRODUCCIÓN



1.1 Enunciado del proyecto

Análisis de los tránsitos de ruido electroquímico para aceros inoxidables en medios con cloruros.

1.2 Justificación del proyecto

Los aceros inoxidables tienen un gran interés a nivel industrial, debido a que presentan una excelente combinación de buenas características mecánicas y una elevada resistencia a la corrosión.

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

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

La técnica de ruido electroquímico refleja la suma individual de los eventos aleatorios de las fluctuaciones del potencial y corriente de un material sujeto a condiciones de corrosión. Dichas fluctuaciones se miden entre dos electrodos idénticos o utilizando un electrodo de referencia conectado al electrodo de trabajo. El RE es en particular muy útil ya que mediante un análisis estadístico es posible obtener información concerniente a la naturaleza del proceso de corrosión, si analizamos los registros obtenidos se puede conocer si el material estudiado presenta corrosión localizada o uniforme, o por el contrario se encuentra en estado pasivo.

Podemos conocer los mecanismos de corrosión que sufren los diferentes materiales cuando están sometidos a un medio agresivo a través del estudio

en el dominio de la frecuencia de los registros de potencial-tiempo e intensidad-tiempo.

1.3 Objetivos

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

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

Finalmente, de los datos extraídos de los ensayos realizados pretendemos obtener: los mecanismos de corrosión y comparar los resultados para los distintos materiales estudiados.

1.4 Plan para el desarrollo del proyecto

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

1º. Etapa: Definición del material de trabajo

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

2º. Etapa: Preparación de las probetas

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

3º. Etapa: Estudio del ruido electroquímico

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

4º. Etapa: Análisis de los resultados

En esta etapa se realiza la recogida de datos y análisis de los mismos. La información de cómo se comportan los materiales estudiados frente a la corrosión se obtendrá mediante el estudio de los registros de potencial-tiempo en el dominio de la frecuencia:

- Partiendo de los datos de potencial-tiempo se realiza la Transformada Rápida de Fourier (FFT) y se calculan las pendientes de las gráficas obtenidas. (PSD/Hz, dB/Hz)
- De los valores de las pendientes obtenidas se extraerá el criterio para clasificar los distintos mecanismos de corrosión que tienen lugar en los ensayos realizados.
- Estudio de la actividad de los aceros inoxidables frente a los mecanismos de corrosión a través del PSD.
- Estudio del comportamiento de los distintos materiales cuando son sometidos a diferentes tiempos de ensayo en un medio agresivo.
- Análisis comparativo del comportamiento de los aceros estudiados cuando son sometidos a la técnica de RE en un mismo tiempo de ensayo.

5º. Etapa: Conclusiones

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





2. ANTECEDENTES



2.1 Aceros inoxidables

2.1.1 Introducción

RESEÑA HISTORICA

Desde hace varios siglos, el ser humano ha intentado encontrar un metal inmune a la corrosión.

Hacia el 1000 a.C en Oriente Medio y la India, los artesanos después de forjar el hierro endurecían la superficie de sus herramientas y armas calentándolas en carbón de leña al rojo vivo, consiguiendo de esta forma una “piel” de acero en la superficie.

En torno al 200 a.C los artesanos de la India colocaban trozos de hierro carbonado, o con “piel” de acero, en un recipiente de arcilla cerrado, o crisol, y lo calentaban intensamente en un horno. De esta manera el carbono se distribuía gradualmente a través del hierro produciendo un acero más uniforme.

En el año 400 d.C se construyó en la India el Pilar de hierro de Delhi, el cual ha pasado a la historia de la siderurgia por llevar más de 1600 años sin sufrir las consecuencias de la oxidación.

No fue hasta el siglo XIX, con la llegada de la revolución industrial, cuando se puso especial atención en este tema.

En 1821 Pierre Berthier se percató de cómo las aleaciones de hierro y cromo eran especialmente resistentes a algunos ácidos, aunque la dificultad de conseguir dichas aleaciones, hizo que su investigación en esa época se considerase impracticable.

Es en 1872 cuando Woods y Clark empezaron a fabricar aceros con 5% en cromo, dichos aceros ofrecían una resistencia a la corrosión mayor que la de los aceros ordinarios.

Posteriormente en 1892, en Sheffield (Inglaterra), Hadfield estudió las propiedades de aceros aleados con cromo, lo que le llevó a concluir que el cromo mejoraba notablemente la resistencia a la corrosión.

Entre 1904 y 1910, Léon Guillet y Albert M. Portevin realizaron en Francia numerosos estudios sobre aceros aleados con cromo y níquel, determinando tratamientos y microestructuras de alguno de ellos e incluso fabricando aceros muy similares a los inoxidables que hay en la actualidad. Hasta ese momento no se había dado importancia a la inoxidabilidad [1].

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

Posteriormente, a partir de las pocas aleaciones experimentadas en 1920 y de un limitado número de grados comercialmente disponibles en 1930, la familia de los aceros inoxidables ha crecido de forma considerable. Como consecuencia, en la actualidad contamos con un gran número de tipos y grados de aceros inoxidables, así como con una gran variedad de acabados, dimensiones y tratamientos de estos.

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

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

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

- En la ciudad: paradas de autobús, cabinas telefónicas y el resto de mobiliario urbano, fachadas de edificios, ascensores y escaleras, vagones de metro e infraestructuras de las estaciones, etc.

- En el hogar: cubertería, fregaderos, electrodomésticos, sartenes y baterías de cocina, hornos, equipamiento de jardín y mobiliario.
- En la industria: equipamiento para la fabricación de productos alimentarios y farmacéuticos, plantas químicas y petroquímicas, componentes de automoción y aeronáutica, depósitos de combustible y productos químicos.
- En la industria médica: gracias a su resistencia a la corrosión, sus propiedades higiénicas y sus propiedades estéticas.

CLASIFICACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES

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

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

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

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

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

- **Acero inoxidable extrasuave (13% de Cr y 0,15% de C)**: tiene una resistencia mecánica de 80 kg/mm² y una dureza de 175-205 HB. Se utiliza en la fabricación de elementos de máquinas, álabes de turbinas, válvulas, etc.

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

2.1.2 Aceros inoxidables Wrought

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

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

Históricamente los aceros inoxidables se han clasificado según su microestructura en ferríticos, austeníticos, martensíticos y dúplex (austeníticos y ferríticos). Se pueden añadir elementos como manganeso, silicio, molibdeno, niobio, titanio y nitrógeno, con el fin de modificar su microestructura y propiedades. Para describir en términos generales el efecto de estos aleantes sobre la microestructura de los aceros inoxidables, surgen el cromo equivalente y el níquel equivalente y con ello el diagrama de Schaeffer (Figura 1), el cual se conoce como la hoja de ruta de los aceros inoxidables. Dicho diagrama fue obtenido de manera empírica y permite determinar la estructura, conociendo su composición química, empleando las siguientes expresiones:

$$\text{Níquel equivalente} = \%Ni + 0,5*(\%Mn) + 30*(\%C)$$

$$\text{Cromo equivalente} = \%Cr + \%Mo + 1,5*(\%Si) + 0,5*(\%Nb) + 2*(\%Ti)$$

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

Cmáx. 0,2%

Mnmáx. 1,0%

Simáx. 1,0%

Momáx. 3,0%

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

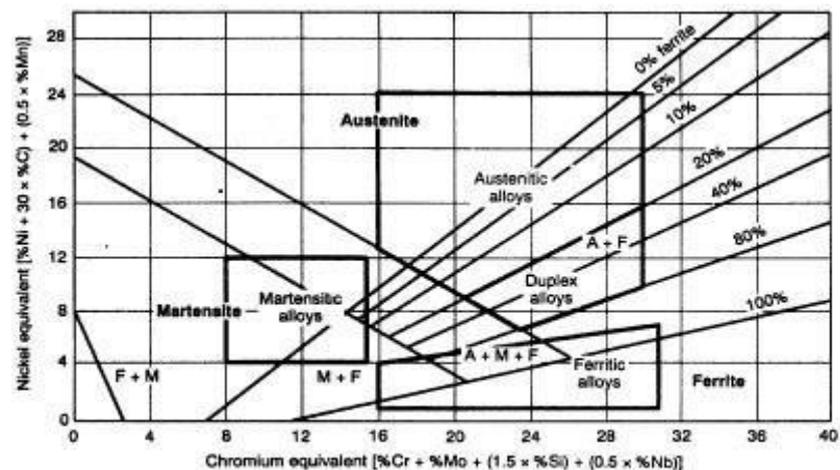


Figura 1. Diagrama de Schaeffer

2.1.2.1 Aceros inoxidables martensíticos

GENERALIDADES

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

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

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

El diagrama de fases de hierro-cromo (Figura 2), indica que por encima de un nivel aproximadamente del 12% de Cr, no hay presencia de austenita a ninguna temperatura, por lo que no puede ser endurecido ni por enfriamiento ni por calentamiento. Sin embargo, la adicción de carbono aumenta el rango de contenido de cromo sobre el cual se puede formar austenita a elevadas temperaturas. Cabe señalar que el nitrógeno, níquel, cobre y manganeso también amplían este rango.

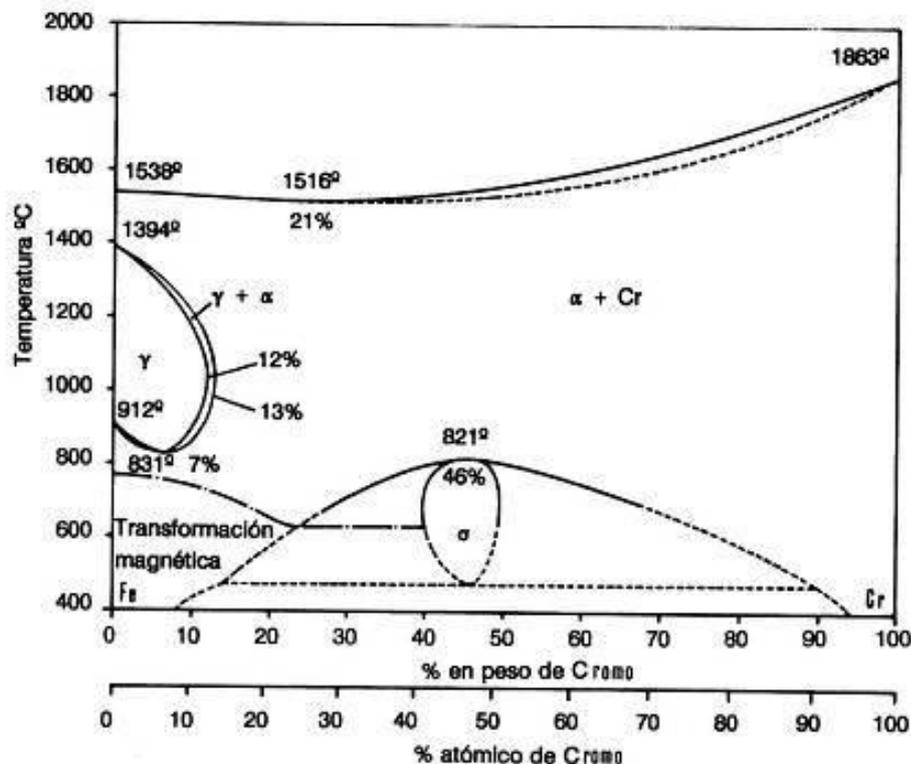


Figura 2. Diagrama Fe-Cr

PROPIEDADES Y APLICACIONES

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

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

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

2.1.2.2 Aceros inoxidable ferríticos

GENERALIDADES

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

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

1. La primera generación data de las primeras décadas del siglo XX, cuando la descarburación era ineficiente. El mejor ejemplo es el inoxidable 430, que contiene un 17% de Cr y hasta un 0,12% de C. Observando su diagrama binario (Figura 3), podemos ver que a temperaturas superiores a 1250°C esta aleación es totalmente ferrítica, y a temperaturas próximas a 1030°C la ferrita y la austenita coexisten. Un enfriamiento adicional causa la aparición de carburos. Entonces, a unos 920°C, la austenita desaparece manteniéndose la ferrita y algunos carburos hasta la temperatura ambiente. A esta generación también pertenece el tipo 446.

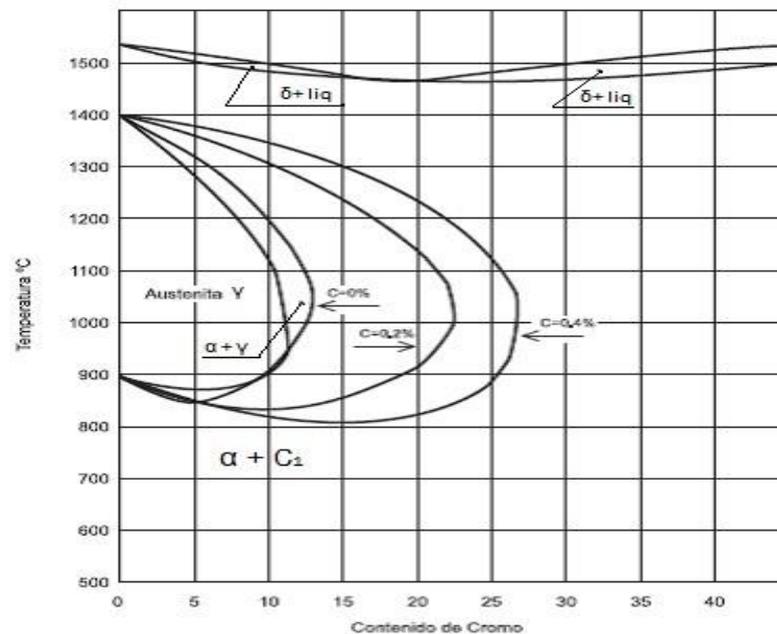


Figura 3. Influencia del carbono ampliando el bucle Gamma

2. La segunda generación de estos aceros inoxidables se caracteriza por tener un menor contenido en carbono y un bajo contenido en nitrógeno. A esta generación pertenece el tipo 409 (0,04 %C - 11 %Cr -0,5% Ti) y el 405. En el primero de ellos el titanio se vincula con el nitrógeno quedando cromo libre, la segunda es una aleación similar pero estabilizada en este caso con aluminio.
3. La tercera generación surgió a partir del año 1970, con la llegada de técnicas más eficientes en la descarburación del acero. En este caso los niveles de carbono y nitrógeno son como máximo del 0,02% y estabilizadores como titanio y niobio se amarran a

cualquier intersticio libre. Un ejemplo es el tipo 444 (18 %Cr - 2%Mo), el cual está libre de austenita a cualquier temperatura, aunque a elevadas temperaturas se pueden formar fases intermetálicas que aportan fragilidad.

PROPIEDADES Y APLICACIONES

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

Los aceros con un 17% de cromo (430, 434, 436), tienen una excelente resistencia a la corrosión, de modo que son ampliamente utilizados en la fabricación de utensilios de cocina. Por otro lado, los ferríticos con mayor contenido en cromo (442, 446) se consideran aceros refractarios, ya que se utilizan en servicios a altas temperaturas, en virtud de su gran resistencia a la oxidación. Además, estos aceros tienen buena resistencia a la corrosión bajo tensión, Stress Corrosion Cracking (Pag40), especialmente en medios que contengan cloruros.

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

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

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

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

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

2.1.2.3 Aceros inoxidables austeníticos

GENERALIDADES

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

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

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

La familia de los aceros inoxidables austeníticos se divide en dos grupos: el de los austeníticos al cromo-níquel y el de los austeníticos al cromomanganeso-níquel. El primer grupo es el más importante, dado que a él

pertenecen la mayor parte de los aceros inoxidable comúnmente empleados, por otra parte, los que pertenecen al segundo grupo son menos utilizados.

PROPIEDADES Y APLICACIONES

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

Uno de los problemas típicos que se puede presentar en los aceros inoxidable austeníticos es la corrosión intergranular, fenómeno conocido también como sensibilización del acero. El proceso de sensibilización suele estar ligado a los calentamientos a que se ven sometidas aquellas zonas afectadas térmicamente por el proceso de soldadura en los aceros, de manera que un acero sensibilizado puede sufrir corrosión intergranular en ambientes donde normalmente no deberían tener ningún tipo de corrosión.

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

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

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

Los aceros AISI 316 y AISI 317 se caracterizan porque cuentan con molibdeno, lo que los dota una mayor resistencia a la corrosión por picaduras (pitting corrosión) y un mejor comportamiento frente a la corrosión bajo tensión

en comparación con los aceros AISI 304. Son utilizados en la industria química, petroquímica, alimentaria, farmacéutica y textil.

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

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

2.1.2.4 Aceros inoxidables dúplex

GENERALIDADES

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

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

PROPIEDADES Y APLICACIONES

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

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

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

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

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

2.2 Pulvimetalurgia

2.2.1 Introducción

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

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

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

2.2.2 Etapas del proceso de pulvimetalurgia

La fabricación de una pieza por este método se lleva a cabo mediante una secuencia de etapas que van desde la manufactura de los polvos hasta un mecanizado final, en el caso de que este fuese necesario [2].

2.2.2.1 Fase de obtención de los polvos

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

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

Existen varios métodos químicos, entre los que cabe citar la deposición electrolítica, la descomposición de carbonilos y la reducción directa de óxidos. Este último es el más utilizado en la producción de polvos de hierro y utiliza como agentes reductores hidrógeno y monóxido de carbono.

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

2.2.2.2 Dosificación y mezcla

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

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

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

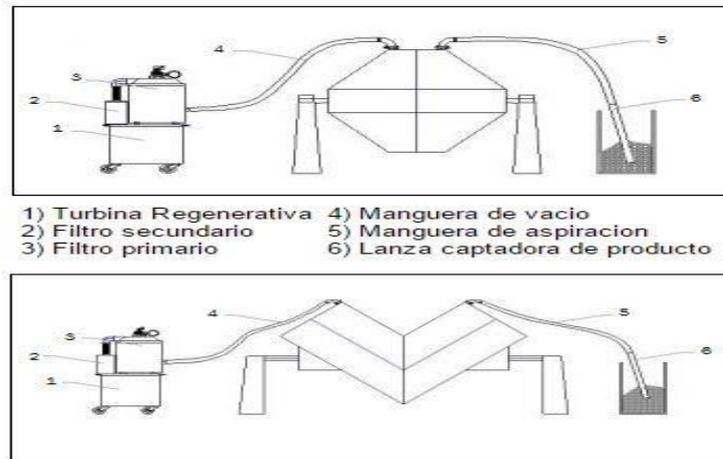


Figura 4. Mezclador Doble Cono (superior) y mezclador en "V" (inferior)

2.2.2.3 Compactación

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

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

La máxima densidad del compactado verde dependerá de varios factores, como la intensidad de la presión aplicada, velocidad de aplicación, susceptibilidad del material a la deformación plástica y propiedades inherentes de endurecimiento y características del polvo.

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

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

- **Compactación en frío:** consiste en la densificación de los polvos en prensas mecánicas, aunque también se pueden utilizar prensas

hidráulicas o híbridas. Dicha compactación puede ser uniaxial, biaxial o isostática. Esta forma de compactación es apropiada para grandes series.

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

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

- **Densidad en verde o porosidad:** esta propiedad mide la efectividad de la compactación frente a la densificación y determina el comportamiento del material durante la sinterización. Normalmente la densidad en verde aumenta cuando incrementamos la presión de compactación y el tamaño de las partículas o al disminuir la dureza y resistencia de éstas.
- **Resistencia en verde:** la resistencia en verde de los compactados proviene de la unión mecánica de las irregularidades en las superficies de las partículas, la cual mejora con la deformación plástica. Esta resistencia crece con la superficie del polvo (lo que equivale a aumentar la irregularidad y disminuir el tamaño de las

partículas), con el aumento de la rugosidad superficial y con la densidad en verde.

- **Defectos de los compactados:** estas deficiencias pueden disminuir la resistencia en verde, provocando rechazos en las piezas después de la sinterización. El principal problema es la aparición de grietas, producidas por exceso de lubricante, por una mala extracción o por un diseño inadecuado de la etapa.
- **Diseño:** para realizar un buen diseño hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones: que el compactado pueda salir con facilidad de la matriz y evitar secciones muy delgadas, ángulos completamente rectos o cambios bruscos de sección.
- **Lubricación:** su misión es reducir la fricción entre el polvo y la pared de la matriz y los punzones durante el compactado, y facilitar la salida del compacto durante la extracción del mismo.

2.2.2.4 Sinterización

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

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

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

2.2.2.5 Operaciones de acabado y operaciones secundarias

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

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

resistencia, así como la impermeabilidad y presurización de las piezas. No obstante, el control dimensional disminuye y aumenta el coste de las materias primas y de producción.

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

2.2.3 Propiedades de los sinterizados

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

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

2.2.4 Ventajas e inconvenientes de los sinterizados

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

VENTAJAS:

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

INCONVENIENTES:

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

2.2.5 Pulvimetalurgia en los aceros inoxidables

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

En 1942, J. Wulf preparó polvos de aceros inoxidable a partir de un acero AISI 304 laminado. El material se colocó en una solución de H_2SO_4 - $CuSO_4$ lo que provocó su desintegración, obteniéndose polvos de acero inoxidable. Las primeras piezas de acero inoxidable pulvimetalúrgico se hicieron a partir de este método. A finales de la década de los 40, Vanadium Alloys Steel Company (VASCO), producía aceros inoxidables prealeados mediante un proceso de desintegración rotatorio y posteriormente mediante la técnica de atomización en agua.

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

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

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

2.2.5.1 Fabricación del polvo

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

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

inoxidables martensíticos, será necesario añadir una etapa adicional de recocido de los polvos.

2.2.5.2 Sinterización de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.

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

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

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

son susceptibles de reaccionar con la atmósfera del horno de sinterización, dando compuestos que producen una disminución en las propiedades químicas del producto. En la Tabla 1 se muestran las principales atmósferas de sinterización.

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

Tabla 1. Principales atmósferas de sinterización

2.2.5.3 Propiedades de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos

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

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

2.2.6 Aceros pulvimetalúrgicos dúplex

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

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

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

2.3 Corrosión

2.3.1 Introducción

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

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

Esto constituye la llamada pila galvánica, en donde la especie que se oxida (ánodo) cede sus electrones y la especie que se reduce (cátodo) acepta dichos electrones. La velocidad con la que esto sucede, velocidad de corrosión,

depende de muchos factores tales como el ambiente donde se encuentra, la temperatura y la composición del material [3].

2.3.2 Clasificación de los procesos de corrosión

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

2.3.2.1 Clasificación de la corrosión según la morfología

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

En primer lugar, la corrosión generalizada o uniforme, como su nombre indica, se extiende casi por igual en toda la superficie expuesta y la penetración media es igual en todos los puntos. En este tipo de corrosión se

puede formar una capa de óxido que actúa como pasivador del fenómeno que reduce la velocidad del proceso, o bien, se produce una disolución dejando nuevamente expuesto el metal para que siga el proceso. Se trata del proceso corrosivo más común entre la mayoría de metales y aleaciones, aunque su presencia en aceros inoxidable es muy escasa.

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

- **Corrosión en placas o selectiva:** en este caso el ataque no se distribuye de manera homogénea, sino que se localiza en determinadas zonas de la superficie metálica. Uno de los casos más habituales de este tipo de corrosión se da en aleaciones que presentan distintas fases. Dichas fases presentan diferente comportamiento frente a la corrosión en los medios agresivos, originándose un ataque selectivo sobre una de ellas.
- **Corrosión por picaduras (*pitting*):** este tipo de corrosión es altamente localizada y se produce en zonas de baja corrosión generalizada. El ataque se localiza en zonas aisladas de la

superficie y se propaga rápidamente hacia el interior del metal, formando pequeños túneles. Muchas aleaciones, como los aceros inoxidable, son útiles porque producen una película de óxido, la cual reduce de forma importante la tasa de corrosión. Sin embargo, estas películas son a menudo susceptibles a la ruptura localizada, lo que da como resultado una acelerada disolución del metal. Este tipo de corrosión puede producir fallos estructurales en componentes por perforación y debilitamiento.

- **Corrosión intergranular:** se presenta cuando en los bordes de grano hay un empobrecimiento de un componente de la aleación. El ataque se presenta cuando el borde de grano es anódico respecto al grano en sí. Este tipo de corrosión predomina en los aceros inoxidable que, o bien por tratamientos térmicos mal realizados, calentamientos o enfriamientos defectuosos, o debido a calentamientos excesivos sufridos por un proceso de soldadura, los átomos de carbono tienden a precipitar en la frontera reticular como carburos de cromo. Esta situación, conocida como sensibilización, hace que la concentración de cromo sea mayor en la frontera reticular que en zonas contiguas a los mismos, originando regiones altamente susceptibles a la corrosión. Se trata de una corrosión localizada muy grave ya que reduce significativamente los valores de sus características mecánicas habituales.
- **Corrosión bajo tensión (*Stress Corrosion Cracking, SCC*):** este tipo de corrosión se presenta cuando un metal está sometido a la acción simultánea de un medio corrosivo y de tensiones de tracción. Se caracteriza por la presencia de grietas o fisuras en la superficie metálica, las cuales avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión.

2.3.2.2 Clasificación de la corrosión según el medio

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

- **Corrosión química:** bajo esta denominación se estudian aquellos casos en los que el metal reacciona con un medio no-iónico (por ejemplo, oxidación en aire a altas temperaturas). En la corrosión química (Figura 5), sobre la superficie del metal se forma una

película de óxidos, la cual es distinta para los diferentes metales y aleaciones. En el caso de aleaciones de hierro con carbono, la película de óxidos es débil, se destruye con facilidad y continúa realizándose hacia el interior de la pieza.

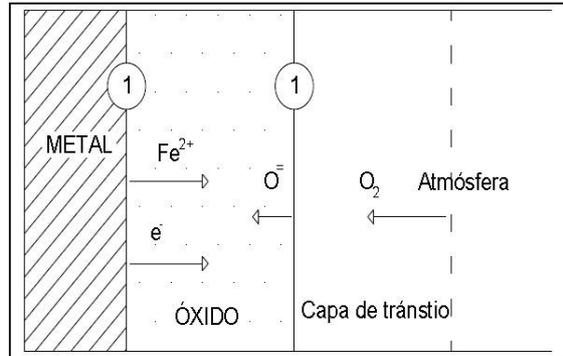


Figura 5. Corrosión química

- **Corrosión electroquímica:** (Figura 6) se trata del tipo de corrosión más frecuente a temperatura ambiente y ocurre cuando los materiales metálicos están en contacto con medios conductores de la electricidad como pueden ser el agua, las soluciones salinas, o simplemente la humedad del aire o del suelo. Por ello en los procesos de corrosión electroquímica circulan, sobre el material expuesto a la corrosión, corrientes eléctricas. Las causas más frecuentes de este tipo de corrosión son:

- El contacto de dos materiales eléctricamente diferentes.
- Presencia de fases diferentes en una misma aleación.
- Presencia de óxidos conductores de electrones.
- Diferentes grados de aireación de una pieza metálica.
- Corrientes inducidas por circuitos eléctricos mal aislados.
- Impurezas, tensiones en el metal, etc.

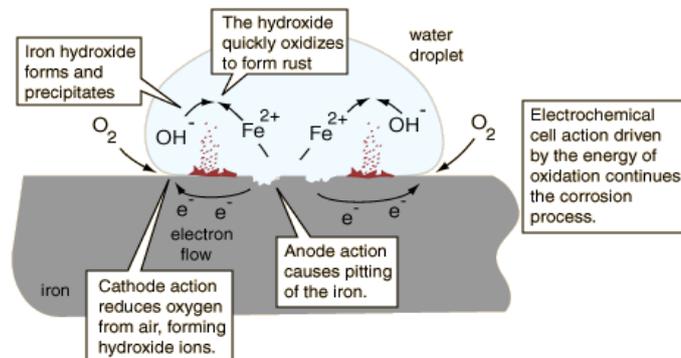


Figura 6. Corrosión electroquímica

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

2.3.3 Técnicas de estudio del comportamiento frente a la corrosión de los materiales

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

- **Ensayo de pérdida de peso:** consiste en pesar la probeta del acero experimentado, antes y después del ensayo. De esta forma obtendremos un valor de la velocidad de corrosión que nos permitirá prever el comportamiento de este acero en unas condiciones muy cercanas a las de su utilización.
- **Ensayo electrolítico de reactivación potenciocinética de simple lazo (EPR):** tiene como objetivo estudiar el efecto de la sensibilización en los procesos de corrosión intergranular y corrosión bajo tensión. Consiste en el trazado de la curva de la polarización anódica en sentido inverso al convencional, en otras palabras, se toma como estado de partida el estado pasivo y se recorre la curva en dirección de potenciales decrecientes hasta alcanzar el potencial de corrosión.
- **Ensayo electrolítico de reactivación potenciocinética de doble lazo (EPRDL):** se trata de una modificación del anterior que consiste en polarizar el material desde el potencial de corrosión hacia el estado pasivo e invertir inmediatamente el sentido de la polarización hasta alcanzar de nuevo el potencial de corrosión. De esta forma se generarán dos lazos, el primero correspondiente al barrido anódico o de activación y el segundo correspondiente al barrido catódico o de reactivación.
- **Ensayo de polarización anódica:** permite determinar el potencial de picaduras (E_p) a partir del cual la densidad de corriente se incrementa después de una zona pasiva, apareciendo nucleación y propagación de las picaduras. De esta forma se evalúa la susceptibilidad a la corrosión por picaduras de manera sencilla. La

diferencia entre el potencial de corrosión (E_{corr}) y el potencial de picaduras establecerá la facilidad con que el material tiende a presentar este fenómeno, es decir, indica la resistencia a la corrosión. Las curvas de polarización (Figura 7) muestran la independencia entre el potencial del electrodo y la intensidad de corriente. Estas curvas pueden determinarse aplicando corriente constante, midiendo su potencial y repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente, o bien, aplicando un potencial constante y variando la intensidad.

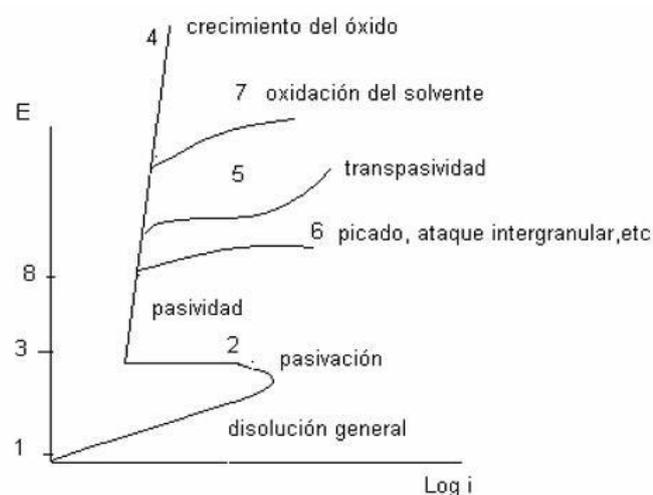


Figura 7. Curvas polarización anódica (E -log I)

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

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

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

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

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

2.3.4 Protección contra la corrosión

La corrosión es uno de los principales factores responsables de la destrucción del acero, uno de los materiales más empleados en la industria.

Este proceso origina pérdidas económicas muy importantes pudiéndose cifrar, en el 3-4 % del PIB en países industrializados, unos 18 millones de euros anuales. Algunos de los ejemplos más comunes de estos procesos son la rotura de los tubos de escape y silenciadores de los automotores, el cambio continuo de los serpentines de las calefacciones, roturas de los tanques de almacenamiento y tuberías de conducción de agua, el derrumbe de puentes, rotura de oleoductos que transportan crudo, etc. Por todo ello es muy importante conocer cómo podemos evitar o reducir dicha corrosión [4].

2.3.4.1 Protección electroquímica

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

- **Protección catódica:** la protección catódica se basa en conectar un trozo de Fe (u otro metal) a un cuerpo de menor potencial de reducción, de esta forma el ánodo agregado se corroe y tiene capacidad de proteger al trozo de Fe que se transforma en un gran cátodo. La protección catódica puede obtenerse de dos maneras:
 - **Por ánodos de sacrificio:** (Figura 8) se fundamenta en la creación de una pila galvánica en la que el metal a proteger actúe forzosamente de cátodo. Consta de una fácil instalación y requiere un bajo mantenimiento, esta

modalidad de protección catódica distribuye la corriente de manera uniforme y no necesita de una fuente de corriente externa. De esta forma se protegen tanques, calderas, cascos de buques, tuberías enterradas, etc.

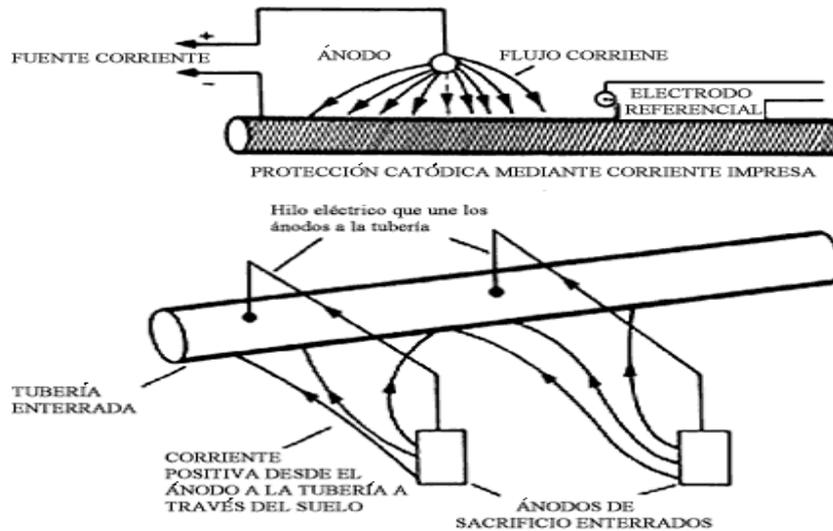


Figura 8. Protección catódica mediante ánodos de sacrificio.

- **Por corriente impresa:** (Figura 9) consiste en conectar el metal a proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua, pura o rectificada, y el polo positivo a un electrodo auxiliar. Lo que permite un elevado grado de voltaje, lo que requiere un mayor suministro eléctrico y es idóneo para estructuras mal revestidas. En general esto se realiza estableciendo una diferencia de potencial constante de 1-2 V entre el cuerpo a proteger y un ánodo que se entierra (grafito, coque, etc.)

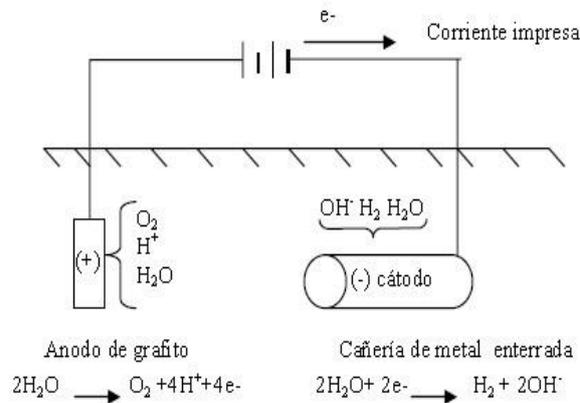


Figura 9. Protección catódica con fuente DC



-Protección anódica: la protección anódica consiste en la polarización de la pieza metálica hasta un potencial fijo más positivo que el de equilibrio metal/disolución. En estas condiciones, la velocidad de corrosión debería incrementarse notablemente, pero, en ciertos casos (es decir, para ciertos materiales), se observa que esta velocidad es prácticamente cero. La explicación se encuentra en el hecho de que, al aumentar el potencial aplicado a la pieza, se forma una capa superficial de óxidos metálicos que “impermeabilizan” al metal masivo frente al medio agresivo en el que se encuentra. Evidentemente, esta capa de óxidos debe poseer ciertas características físicas y químicas para proteger al metal de forma efectiva. La curva de polarización del material que debe ser protegido puede usarse para decidir si es más conveniente una polarización anódica o catódica. Si el sistema presenta una región pasiva claramente distinguible se puede proteger anódicamente. La curva de polarización de un sistema que se pasiva se caracteriza por presentar tres dominios claramente distinguibles: para las tensiones más negativas la densidad de corriente crece con la polarización: se corresponde con la disolución anódica del metal. Para potenciales superiores a un valor bien definido (E_{pp} : potencial de pasivación primario) la densidad de corriente (j_{pass}) se convierte en despreciable. Por encima de la tensión mínima de desprendimiento de oxígeno, la densidad de corriente crece de nuevo con la polarización. Para que un metal esté protegido su potencial debe desplazarse a valores positivos hasta la zona de pasivación. Es imprescindible no exceder el potencial de transición entre las zonas pasivas y transpasiva o de descarga de oxígeno, por lo que normalmente se usa un potencióstato que hace a la vez de fuente de corriente. Una característica típica de la protección anódica es que la fuente de corriente debe proporcionar corrientes altas para que ocurra el proceso de pasivación, mientras que sólo se requiere una pequeña corriente para mantener la protección. También es posible usar corrientes protectoras intermitentes si el sistema permanece pasivo durante un tiempo suficientemente largo.

2.3.4.2 Protección por recubrimientos protectores

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

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





3. RUIDO ELECTROQUÍMICO



3.1 Introducción

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

La técnica del ruido electroquímico (Electrochemical Noise) como método de ensayo no destructivo para el estudio in situ de corrosión de los metales fue descrita por Iversion en 1968 y Tyagai estableció que es útil para monitorear los procesos de corrosión [5]

La medición puede realizarse bajo polarización externa o en condiciones de circuito abierto. La primera técnica es adecuada para el estudio de los procesos de corrosión, mientras que la segunda técnica es más apropiada para el monitoreo de la corrosión [6]

La naturaleza del ruido electroquímico no tiene que ver con señales audibles, sino con las fluctuaciones en el potencial y las corrientes electroquímicas de los procesos de corrosión que prevalecen en un determinado material debido a las reacciones catódicas y anódicas [7]. El ruido electroquímico en el potencial (ENP) se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente (ENC) es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica.

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

Un registro de ruido electroquímico surge como consecuencia de la superposición en el tiempo de una serie de señales individuales. En general, los registros temporales de una determinada señal se pueden clasificar atendiendo a criterios de aleatoriedad. Surgen así dos tipos de procesos:

1. Deterministas.

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

2. No deterministas.

También llamados aleatorios o estocásticos, se caracterizan porque no puede establecerse una relación causa-efecto, debido al elevado número de parámetros que influyen en los mismos. Por esta razón no pueden ser descritos

en función del tiempo. La evolución de las variables características de estos procesos se describe por funciones de densidad de probabilidad o de distribución. Estos procesos se clasifican en estacionarios y transitorios.

Las señales de ruido electroquímico son registros temporales. Por lo tanto, el carácter aleatorio o determinista de los registros temporales de ruido electroquímico vendrá condicionado por la posibilidad de establecer una relación entre los distintos parámetros que gobiernan el proceso de corrosión estudiado [8].

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

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

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

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

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

Para concluir, cabe señalar que a pesar del acelerado desarrollo en los últimos 40 años de la técnica de RE para el estudio y monitoreo de la corrosión, todavía queda camino por recorrer para lograr un completo entendimiento de la información electroquímica contenida en la señal. Se requiere la unificación de criterios en cuanto a las técnicas de registro y análisis de las señales que permitan mejorar la reproducibilidad y confiabilidad de la técnica. Pese a todo lo anterior, sus claras ventajas frente a las técnicas electroquímicas tradicionales han posicionado la técnica de ruido electroquímico como la esperanza para alcanzar una mejor comprensión de la corrosión.

3.2 Medición del ruido electroquímico

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente pueden hacerse de manera simultánea, como se muestra en la Figura 10. Para el caso a), el ruido del potencial se mide entre uno de los electrodos de trabajo y el electrodo de referencia (WE1-RE), mientras que el ruido en corriente se mide entre los dos electrodos de trabajo (WE1-WE2), comportándose estos dos electrodos como uno solo de área doble. Por otra parte, en el caso b), el primer par de electrodos (WE1-WE2) mide el ruido de potencial y el segundo par (WE2-WE3) el ruido en corriente, compartiendo ambos el electrodo WE2.

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

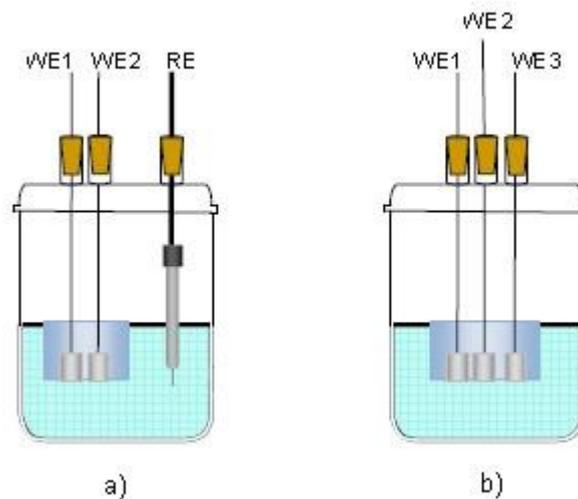


Figura 10. Medición del ruido electroquímico

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

Por último, cabe señalar que el número de lecturas efectuadas en una medición es una propiedad particular de los datos. La forma más usual para el registro de datos es almacenarlos en series temporales x_n , $n=1\dots, N$; donde x representa la señal de voltaje (V) o corriente (I) y N es el número total de puntos de la serie. De esta manera, los datos se toman en intervalos de tiempo t_m y la duración total de un registro es $T_m = (N)(t_m)$ [8].

3.3 Análisis de los datos de ruido electroquímico

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

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

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

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

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

Existen básicamente dos formas de filtrar los datos:

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

consecuencia, ambos parámetros deberán ser considerados para el posterior análisis de los mismos.

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

3.4 Métodos de análisis

Los diversos métodos de análisis de los datos de ruido electroquímico pueden proveer de información concerniente a la naturaleza de los procesos de corrosión y a la magnitud de la velocidad de corrosión del sistema. La validación y la interpretación de los datos pueden depender de la tecnología utilizada para procesar la señal [9].

3.4.1 Series de tiempo

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

En la Figura 11 se muestran tres ejemplos diferentes de series de tiempo:

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

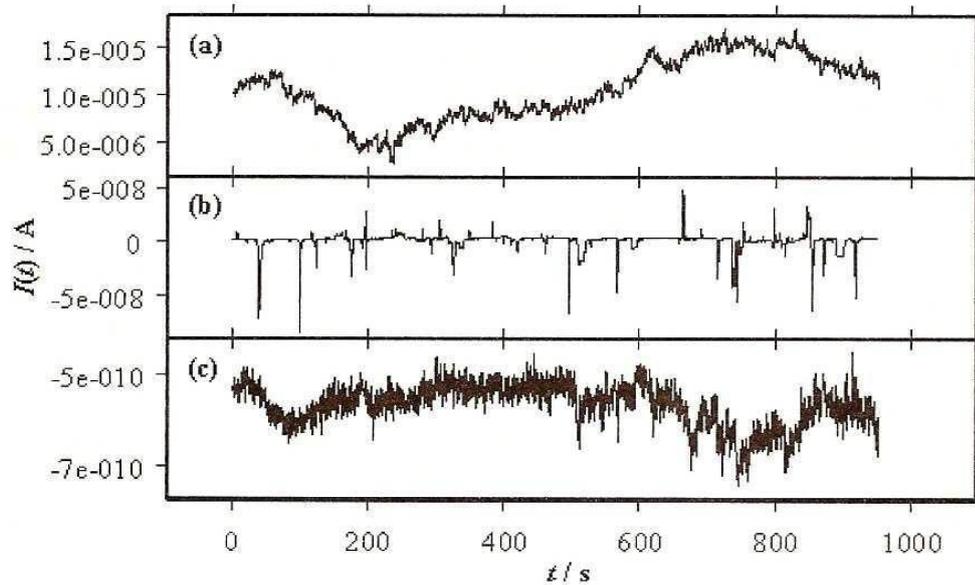


Figura 11. Series de tiempo

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

Para el caso de corrosión por picaduras, cuando se produce la rotura de una capa protectora, en la señal de voltaje se observan tránsitos con forma característica; donde la caída del potencial está asociada a la reacción anódica, mientras que la recuperación se debe a una catódica que restablece el equilibrio del sistema. En otros casos, los tránsitos observados son de forma inversa a los mencionados anteriormente, es decir, se produce una lenta caída del potencial seguida de una rápida recuperación (Figura 12). Esto se asocia a una lenta activación de una capa parcialmente protectora seguida de una rápida repasivación. En cuanto a la forma de los tránsitos en corriente pueden presentar un comienzo lento seguido de una rápida disminución y en general tienen menor duración que los de potencial.

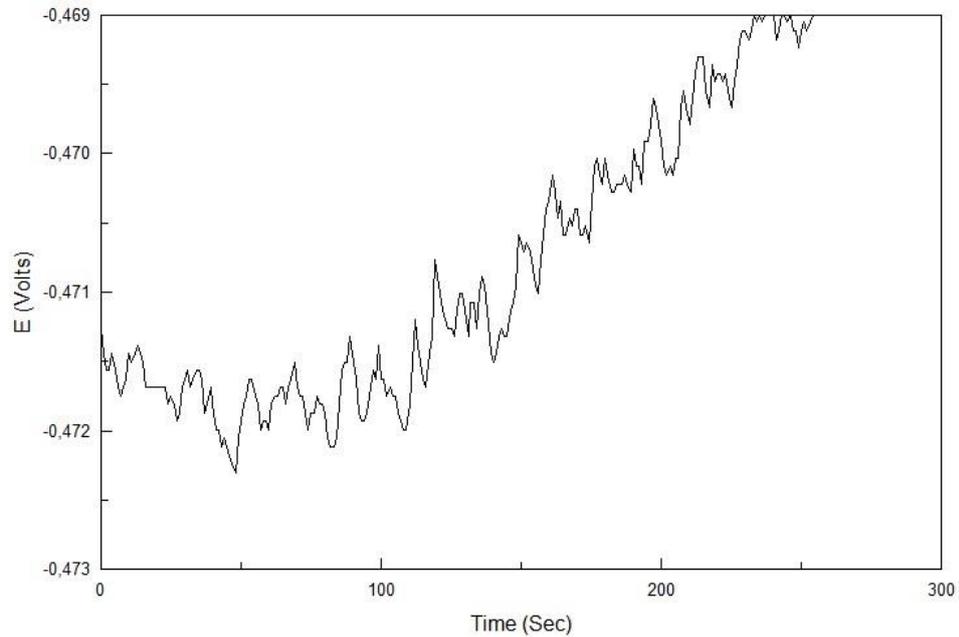


Figura 12. Espectro de potencial respecto a tiempo

3.4.2 Métodos estadísticos

Los métodos estadísticos simples tratan a la serie de tiempo como una colección de potenciales o corrientes individuales, ignorando la relación entre un valor y el siguiente (muestra de la población). La serie de tiempo está definida completamente por la distribución de sus valores [10].

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

- **Media o promedio**

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

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

Las fluctuaciones de la media en largos periodos de tiempo están directamente relacionados a cambios en los procesos de corrosión. El ruido en corriente teóricamente presentaría un valor de cero entre dos electrodos

idénticos, aunque en la práctica esto no es así, debido a pequeñas diferencias en su comportamiento frente a la corrosión.

- **Varianza**

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

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

- **Desviación estándar**

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

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

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

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

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

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

- **Media cuadrática (rms)**

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

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

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

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

- **Sesgo (skew)**

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

- **Kurtosis**

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

- **Índice de localización (IL)**

El índice de localización es un parámetro estadístico que se define como la relación que existe entre la desviación estándar y la media cuadrática de la corriente [8].

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

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

La clasificación para el índice de localización se muestra en la Tabla 2 [11].

Tipo de corrosión	Valores de IL	
	Máximo	Mínimo
Corrosión localizada	1,0	0,1
Corrosión mixta	0,1	0,01
Corrosión uniforme	0,01	0,001

Tabla 2. Correlación entre IL y el tipo de corrosión

3.4.3 Dominio de la frecuencia

El estimado espectral es el proceso de cálculo de la potencia presente en varias frecuencias en un registro infinito de datos. A la hora de analizar las frecuencias de una señal compleja, se divide la potencia en varias frecuencias, de esta forma obtenemos el llamado espectro en potencia (Figura 13) que es la gráfica de potencia en función de la frecuencia. Los cambios en la pendiente y la pendiente del espectro contienen información del tipo de proceso de corrosión [10].

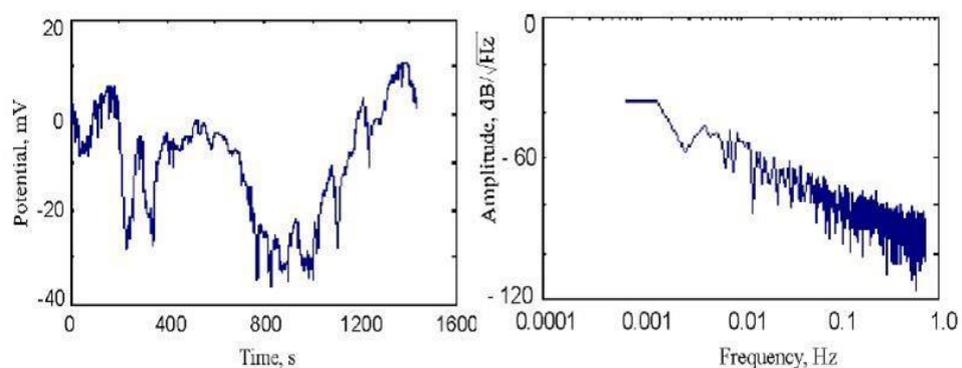


Figura 13. Serie de Potencial-tiempo y Densidad Espectral

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

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

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

3.4.3.1 Tratamiento de datos por transformada rápida de Fourier (FFT)

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

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

Las características de los espectros incluyen una meseta a bajas frecuencias seguida de una pendiente y posiblemente una segunda meseta para más altas frecuencias. Se han utilizado las modificaciones de la pendiente para caracterizar los tipos de corrosión. La meseta en bajas frecuencias parece estar asociada a fenómenos de transporte mientras que la meseta en altas frecuencias puede confundirse con el nivel de ruido del instrumento y el efecto producido por los datos redundantes (Aliasing) [10].

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

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

3.4.3.2 Análisis de datos

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

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

Donde A_i y S_i son respectivamente la intensidad del ruido y la pendiente de caída de la corriente de los gráficos de PSD [12].

De estos gráficos PSD pueden obtenerse tres importantes parámetros:

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

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

Mansfeld y Xiao encontraron que la conclusión hecha por Searson y Dawson de que una pendiente de -20dB es característica de la corrosión localizada no es siempre correcta, se concluyó que ninguno de los valores k , f_c y w pueden estar directamente relacionados con la gravedad de la corrosión, [13].

Los resultados parecen indicar que, a mayor pendiente, la superficie del surco de desgaste permanecerá en estado pasivo, mientras que, cuando se obtienen valores menores el mecanismo se asemeja más a un proceso de corrosión uniforme. Valores entre los descritos anteriormente se corresponden con un proceso de corrosión localizada.

Singularidades:

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

Resumen:

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

3.4.4 Análisis discriminante

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

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

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

Donde PSD_1 y PSD_2 son los espectros de los estados para cada frecuencia f . Por lo tanto, mientras mayor sea el valor de $D(f)$ a esa frecuencia, se puede discriminar entre los dos datos. Se puede derivar el espectro de la

función $D(f)$ siendo posible detectar aquellas frecuencias en las cuales es fácil de discriminar entre los dos estados.

3.5 Resistencia de ruido

El término de resistencia de ruido, Rn , aparece debido al propósito de complementar la información proporcionada por los registros individuales de ruido de corriente y voltaje. La resistencia al ruido electroquímico se considera como una técnica sólida para estimar la velocidad de corrosión, aunque no está claro que ofrezca cualquier beneficio real en comparación con la medición de resistencia de polarización lineal o la espectroscopia de impedancia electroquímica.

Al comprobar que entre ambos registros existía una correlación, se buscó la forma de relacionarlos dando como resultado lo que hoy se conoce como resistencia de ruido. Esta se define como la relación entre la desviación estándar del ruido de potencial (σ_v) y la desviación estándar del ruido de corriente (σ_I).

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

Por tanto, las variaciones en potencial se pueden considerar como una respuesta del sistema a las variaciones de corriente o viceversa. De esta forma, existirá una constante que relacione dichas variables y que pueda utilizarse para evaluar la facilidad o dificultad con que se da la transferencia de carga a través de la superficie de los electrodos de trabajo.

Esta magnitud estará relacionada con las curvas de Tafel anódicas y catódicas según la ecuación de Stern-Geary:

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

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

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

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

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

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

3.6 Medición de la velocidad de corrosión

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

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

Donde:

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

CR	i_{corr}	ρ	Valor de k
mpy	$\mu A/cm^2$	g/cm^3	0,1288 mpy $g/\mu A cm$
mm/año	A/m^2	kg/m^3	327,2 mm $kg/A m año$
mm/año	$\mu A/cm^2$	g/cm^3	$3,27 \times 10^{-3}$ mm $g/\mu A cm$ año

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





4. DESARROLLO EXPERIMENTAL



4.1 Realización de ensayos

4.1.1 Materiales utilizados

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

4.1.1.1 Aceros inoxidable pulvimetalúrgicos

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

	Cr	Ni	Mo	Si	C	Cu	
316 L	16,1%	13,55%	2,24%	0,87	0,021	0,02	
	Cr	Ni	Mo	Si	C	N	O
430 L	16%	0,2%	0,01%	0,88%	<0,03%	<0,03%	<0,03%

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

4.1.1.2 Aceros inoxidable conformados plásticamente

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

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

Tabla 5. Composición aceros inoxidables conformados plásticamente

4.1.2 Proceso de conformado por sinterización

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

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

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

1. Inicialmente se pesan los polvos de los aceros inoxidables 316L y 430L, en este caso la proporción será 50/50.
2. A continuación, estos polvos se introducen en un agitador de polvos, hasta conseguir una mezcla homogénea.
3. Una vez obtenida la cantidad de polvos correspondiente a la probeta, se introducen en una prensa hidráulica de simple efecto (anexo 3.a) controlada mediante un ordenador y una matriz de compactación. Es muy importante que previamente se hayan limpiado las superficies de la prensa y la matriz de compactación, así como impregnado la matriz con el polvo lubricante, para extraer la probeta compactada con facilidad y sin dañarla. Esta compactación se realizará a humedad y temperatura ambiente.

4. Una vez se tienen todas las probetas compactadas, éstas permanecerán durante una hora en un horno (anexo 3.b) a 1250°C y con una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno (95/5). Este proceso de sinterización cuenta con los pasos siguientes: se conecta la salida de la bombona de gas de mezcla nitrógeno-hidrógeno con la cavidad donde se sinterizan las probetas, a continuación, se tapan los extremos de estas cavidades antes de abrir la bombona de gas y por último se enciende el horno.
5. Para poner fin al proceso, se procederá a un enfriamiento rápido en agua.

4.1.3 Preparación de las probetas

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

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

Una vez finalizados estos pasos se obtienen unas probetas como las mostradas en la Figura 14.

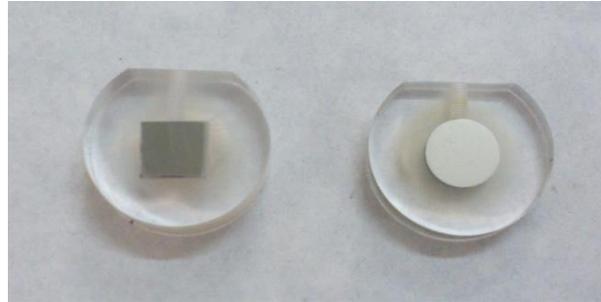


Figura 14. Probetas finalizadas

4.1.4 Preparación del ensayo de RE

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

En primer lugar, se realizarán las conexiones de cada una de las dos probetas que van a utilizarse en cada ensayo. Para ello, se roscará una varilla de latón en la perforación que se realizó en el apartado anterior. Es muy importante que el extremo de la varilla haga contacto con la probeta del acero inoxidable, por lo que será necesario comprobarlo con un polímetro. A continuación, estas varillas serán introducidas dentro de un tubo de vidrio para protegerlas del medio, situando entre el tubo y la probeta una junta de plástico para evitar posibles fugas. Por último, ambos tubos atravesarán un tapón que servirá de cierre del matraz. En la Figura 15 se puede ver como se realiza la conexión de las probetas.

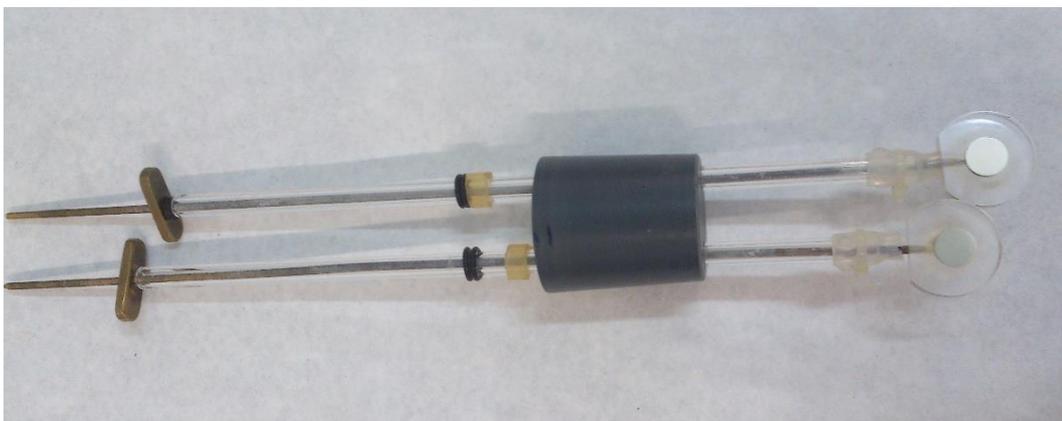


Figura 15. Conexión de las probetas

En la Figura 16 se muestra el montaje de las probetas en el matraz. Para que éste permanezca hermético, se ajustará con un tapón en la parte superior. El electrodo de referencia se sitúa entre las dos probetas de forma que esté enfrentado a ellas.



Figura 16. Montaje de las probetas en el matraz

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

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

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

Por último, ya solo queda conectar los electrodos de trabajo y el electrodo de referencia al equipo utilizado. La conexión se realizará como se indica en la Figura 17.



Figura 17. Montaje de la celda electroquímica

4.1.5 Prueba de ruido electroquímico

Los ensayos se realizaron a una temperatura de 37°C y a tiempos comunes de 10, 20 y 40 minutos, aunque en función del acero inoxidable también se experimentó a otros tiempos. La velocidad de adquisición de los datos es de 1 punto por segundo [14].

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

El equipo utilizado en el ensayo de ruido electroquímico se trata de un potenciostato/galvanostato/ZRA marca *Solartron 1285* (anexo 3.j), así como el software *Corrview* para la grabación e interpretación de los datos. En la Figura 18 se muestra el montaje del ensayo y los equipos utilizados en él.



Figura 18. Equipo empleado en las mediciones de ruido electroquímico

4.2 Tratamiento de datos

4.2.1 Transformada Rápida de Fourier(FFT)

Partiendo de los datos obtenidos en los ensayos experimentales [15], usando el programa CView se obtienen dos curvas de datos, una potencial-tiempo y otra intensidad-tiempo. Mediante un simple copy-paste estos datos se llevan al programa OriginPro con el que se va a realizar la transformada rápida de Fourier (FFT), aunque se puede realizar la FFT tanto de los datos de potencial como de los datos de intensidad, en este caso se decide realizar la FFT a partir de los datos del potencial.

Una vez se tienen los datos en el programa OriginPro se procede a realizar la FFT a través de la pestaña Analysis de la barra de herramientas (Figura 19).

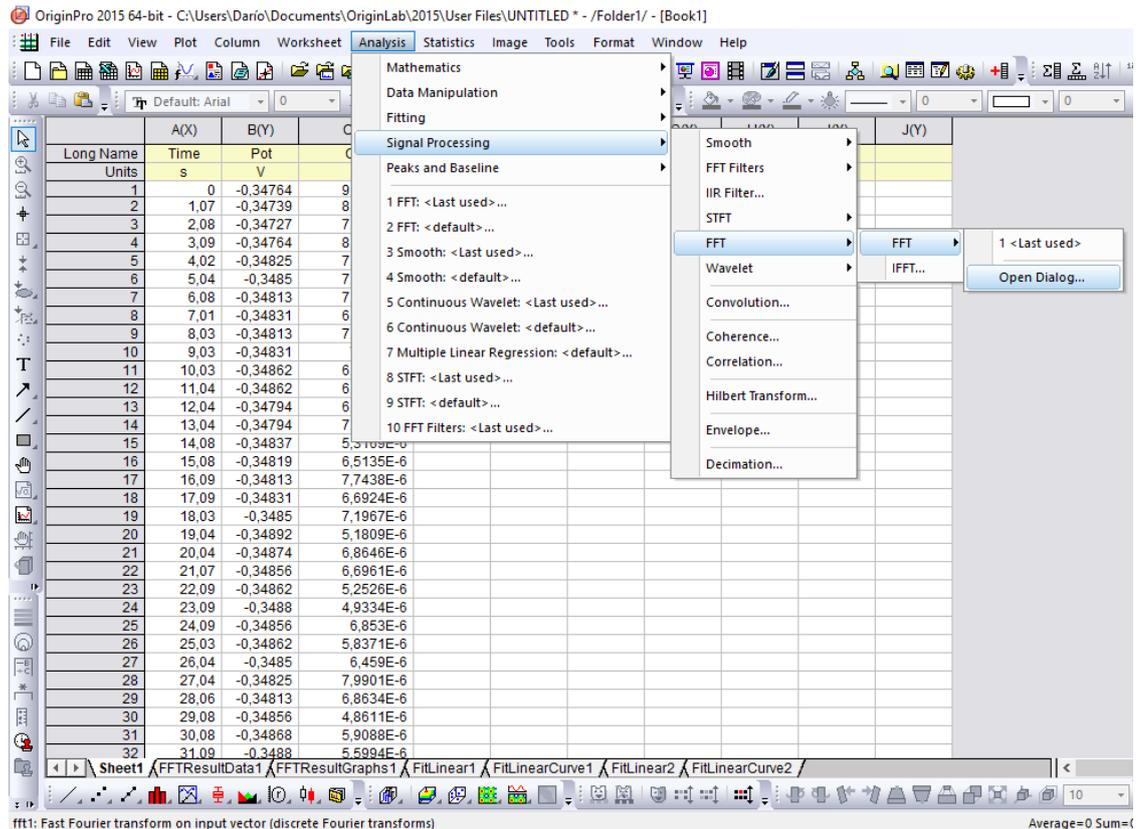


Figura 19. Comando transformada rápida de Fourier

Se abre el cuadro de dialogo de la función FFT, en este cuadro de dialogo se seleccionan algunos parámetros, entre los que cabe destacar, la ventana tipo Welch (Figura 20).

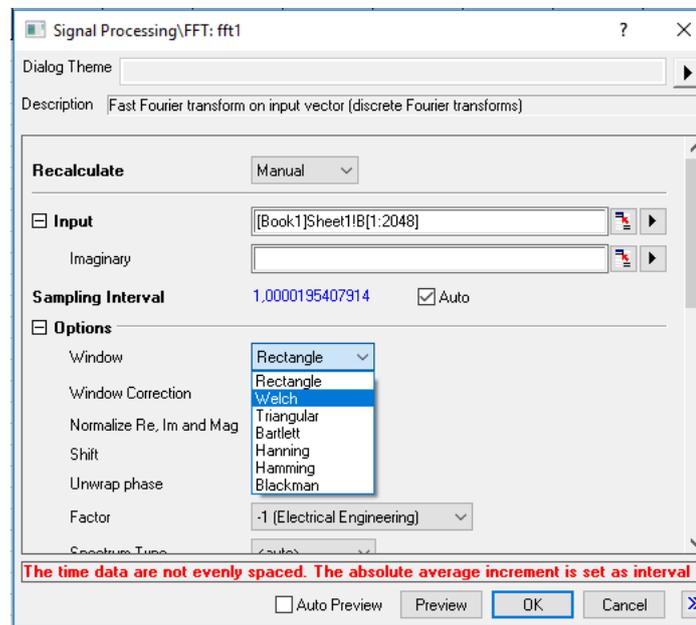


Figura 20. Estimación de densidad espectral tipo Welch

En física, ingeniería y matemáticas aplicadas, el método de Welch, que lleva el nombre de P.D. Welch, se utiliza para estimar la potencia de una señal a diferentes frecuencias: es decir, es un enfoque para la estimación de densidad espectral.

El método se basa en el concepto de utilizar estimaciones de espectro de periodo-grama, que son el resultado de convertir una señal del dominio de tiempo al dominio de frecuencia. El método de Welch es una mejora en el método de estimación del espectrograma estándar y en el método de Bartlett, ya que reduce el ruido en los espectros de potencia estimados a cambio de reducir la resolución de frecuencia. Debido al ruido causado por datos imperfectos y finitos, a menudo se desea la reducción de ruido del método de Welch.

El método consiste en dividir los datos de series de tiempo en segmentos (posiblemente superpuestos), calcular un periodo-grama modificado de cada segmento y luego promediar las estimaciones de PSD. El resultado es el estimado de PSD de Welch.

Una vez realizada la FFT el programa nos devuelve los datos de frecuencia y PSD, que representados en escala logarítmica dan lugar a la gráfica que se analizará para conocer su pendiente y, por tanto, su tipo de corrosión. En esta ocasión mediante el menú Analysis de la barra de

herramientas, para seleccionar el comando Fitting y la función Linear Fit (Figura 21).

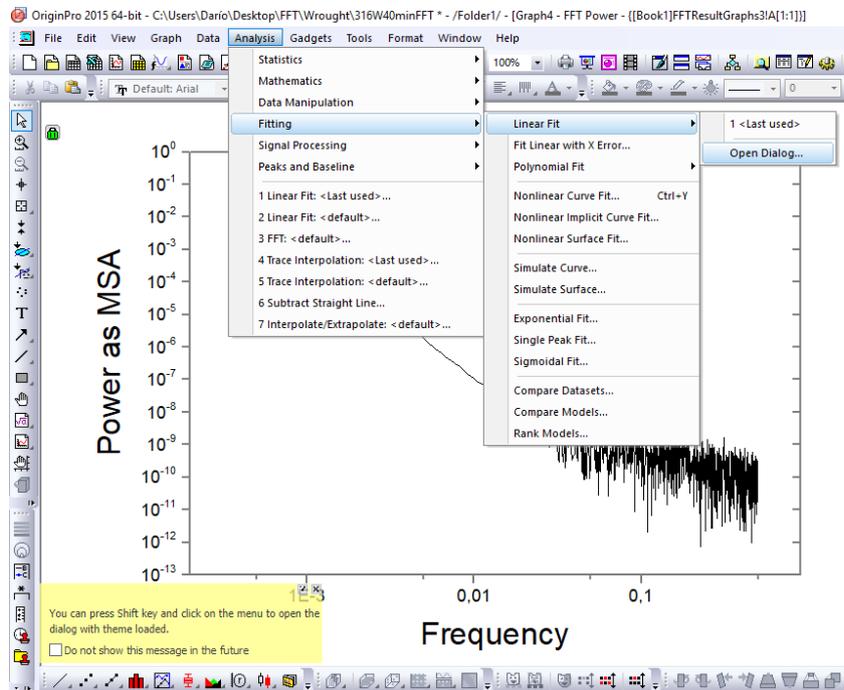


Figura 21. Pendiente con Linear Fit

Una vez seleccionada la función Linear Fit, aparece un menú con el que se selecciona el rango de datos del que se quiere conocer su pendiente, (Figura 22).

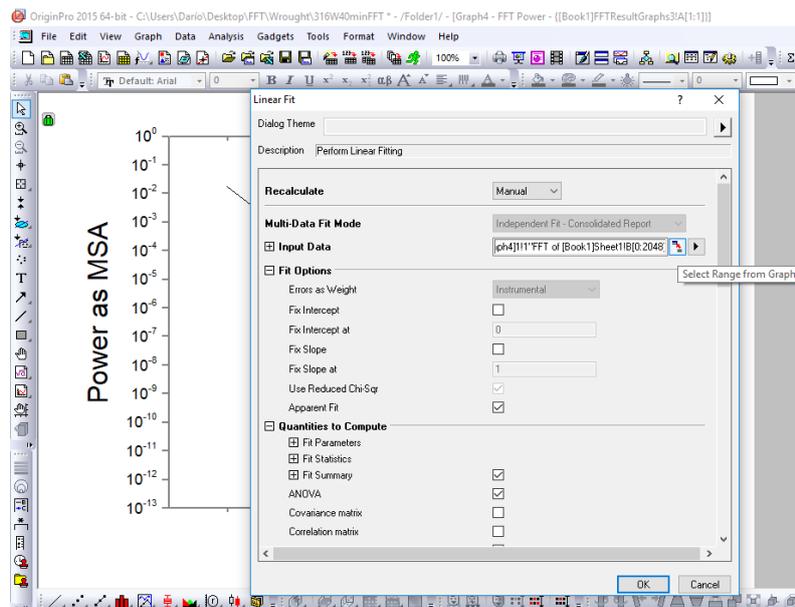


Figura 22. Seleccionar datos para cálculo de la pendiente

Una vez seleccionados los datos que se quieren estudiar, pulsando OK el programa calcula la pendiente y la representa por medio de una línea roja y nos genera una tabla con los resultados (Figura 23). En este caso se obtiene una pendiente de -1.66375 . Dicha pendiente sirve para conocer el tipo de corrosión que afecta al material estudiado.

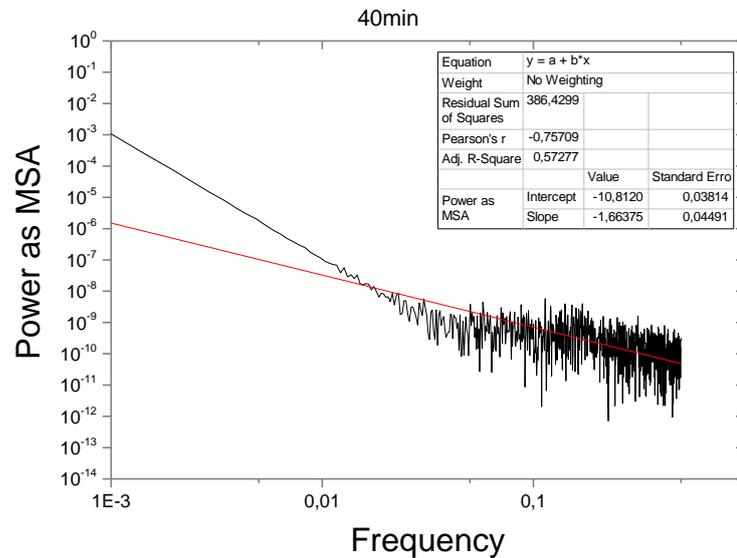


Figura 23. Cálculo de la pendiente

Este será el proceso a seguir para analizar cada uno de los aceros estudiados, tanto aceros Wrought como pulvimetalúrgicos.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



A partir de los registros de ruido electroquímico obtenidos en los ensayos realizados a los aceros inoxidables conformados por deformación plástica y pulvimetalúrgicos en trabajos anteriores, se va a estudiar el comportamiento a la corrosión mediante el tratamiento de los datos en el dominio de frecuencias.

El estudio del comportamiento a la corrosión de estos aceros mediante la técnica de ruido electroquímico ha sido realizado en un previo TFG [15], mediante el estudio visual y estadístico de los registros de potencial-tiempo e intensidad-tiempo. Estos estudios nos informaron de la velocidad de corrosión y del índice de localización. Ahora lo que se pretende es corroborar el comportamiento allí explicado mediante el tratamiento de los datos en el dominio de la frecuencia y nos permita desarrollar pautas para poder predecir y conocer los procesos de corrosión que tienen lugar en cualquier material. Además, se tratará de identificar los mecanismos de corrosión presentes en los diferentes ensayos realizados.

El procedimiento de trabajo será el expuesto en el apartado anterior y buscaremos los valores de las pendientes en la zona de bajas frecuencias, la variación de dicha pendiente a medida que avanza el ensayo y el valor del PSD. Estos datos los analizaremos teniendo en cuenta los siguientes comportamientos:

- Valor de la pendiente: este dato nos dirá si el material ensayado está en una etapa de pasivación, inicio de picadura (corrosión localizada) o corrosión generalizada [16].
- Variación de la pendiente con el tiempo de ensayo: Si la pendiente permanece constante nos informa de que la cinética de la reacción no cambia, y por lo tanto los mecanismos de corrosión tampoco. Si el valor de la pendiente de la densidad espectral de potencial cambia es debido a que existen diferentes procesos en el sistema que se está estudiando [17].
- Valor de PSD: El valor de la densidad espectral está relacionado con la actividad que presenta el material en un medio determinado. Cuanto mayor es este valor menor actividad y comportamiento más noble frente a la corrosión va a presentar el material ensayado. Por el contrario, para menores valores mayor actividad y peor comportamiento frente a la corrosión [18].

Disponemos de datos de ruido desde los 300 segundos (5 minutos) hasta 21600 segundos (6 horas) en algunos casos. Para hacer un estudio comparativo entre todos los materiales se tomará como dato de referencia los ensayos realizados a 2400 segundos (40 minutos). Sin embargo, en determinados estudios necesitaremos irnos a tiempos mayores.

Los datos se agrupan en registros temporales de tamaño relativamente bajo, como 1024, 2048 o 4096 datos. Es aconsejable tomar un número de puntos que sea potencia de 2, ya que es un requisito indispensable si se pretende procesar los datos mediante la transformada rápida de Fourier (FFT).

5.1. Estudio del ruido electroquímico a partir de las pendientes de la Densidad Espectral de Potencial (PSD)

5.1.1. Aceros Inoxidables conformados por deformación plásticas. (Wrought)

Las pendientes se extraerán de la zona de baja frecuencia, es decir, de los datos comprendidos entre 10-3 y 0,5 Hz. Sin embargo, no existe un acuerdo total con respecto a la frecuencia de muestreo óptima.

De los artículos estudiados se ha extraído la siguiente información:

- Pendientes próximas a cero → Estados Pasivo
- Pendientes de -2 → Inicio de Picadura
- Pendientes de -4 → Corrosión Uniforme

5.1.1.1. Acero 316W

Datos estadísticos y estudio visual:

Rn(Ω/cm^2)	Vc (mpy)	IL
6198,7	0,035	0,74

Tabla 6. Resistencia de ruido, velocidad de corrosión e índice de localización (316W).

Corrosión localizada, con picadura metaestable y regeneración de capa pasiva.

El estudio de los datos de ruido electroquímico mediante el análisis del dominio de frecuencias a través de la transformada de Fourier nos permite corroborar los resultados extraídos del estudio visual de los registros potencial-tiempo e intensidad-tiempo. Debido a que las pendientes en la zona están situadas en todos los casos en torno a un valor de -2 , nos indica la existencia de inicio de picadura y por lo tanto existencia de corrosión localizada.

El valor de la pendiente a diferentes tiempos de ensayo permanece constante, por lo que la cinética de corrosión no varía indicándonos que no cambia el mecanismo de corrosión, lo que nos indica que el material se encuentra en continuo inicio de picadura. Las picaduras generadas mediante el proceso de corrosión son metaestables, y una vez que se forman se redisuelven regenerándose la capa pasiva.

Esta explicación queda reforzada con los valores del índice de localización, la resistencia al ruido, las velocidades de corrosión y la micrografía adjunta (Figura 24).

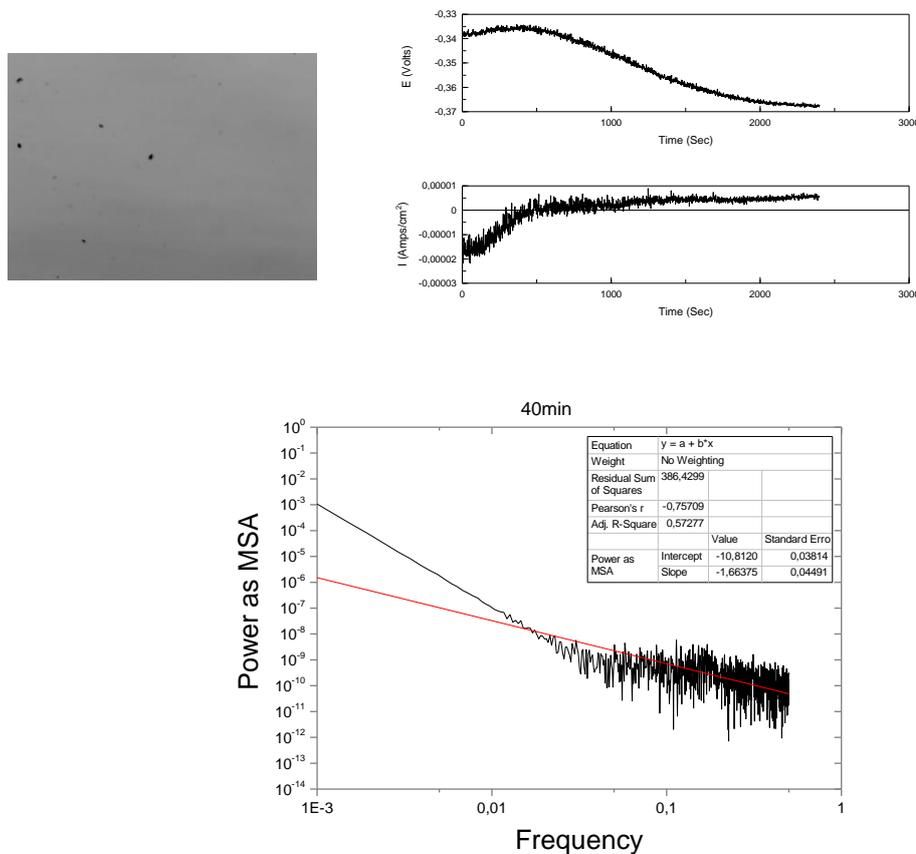


Figura 24. Micrografía, registro E-t e I-t y pendiente (316W)

Acero	316W			
Tiempo (min)	10	20	40	60
Pendiente	-2,93	-2,42	-1,66	-2,08

Tabla 7. Pendiente para distintos tiempos de ensayo (316W)

Se observa una variación de pendiente a valores menos negativos en los 40 minutos (Tabla 7), lo que indica que el acero tiende a un estado menos activo y por tanto regeneración de la capa protectora.

5.1.1.2 Acero 430W

Datos estadísticos y estudio visual:

Rn(Ω/cm^2)	Vc (mpy)	IL
192,4	0,139	0,98

Tabla 8. Resistencia de ruido, velocidad de corrosión e índice de localización (430W).

Corrosión localizada, corrosión intergranular y no regeneración de capa pasiva.

En trabajos anteriores ocurría que la información que nos aportaba el estudio visual de los registros de potencial-tiempo e Intensidad-tiempo realizados sobre este material no se correspondían con lo observado en la micrografía obtenida tras la realización del ensayo, ni con los datos estadísticos de IL y velocidad de corrosión (Tabla 8).

En la microestructura abajo mostrada se observaba un ataque considerable que no correspondía con el estudio visual del registro de potencial-tiempo donde muestra una evolución del potencial a valores más positivos y por lo tanto un material menos activo. Este hecho ya se ha observado en otros materiales y también se ha visto que en estos casos los registros de E-t e I-t son similares. Aquí también se puede observar ese comportamiento, pues a partir de los 500 segundos los registros de E-t e I-t son iguales.

La justificación que se da a este comportamiento es que no existe un solo mecanismo de corrosión [19], sino que hay más de uno y en este caso en

concreto parece ser que junto a el proceso de corrosión por picaduras aparece también corrosión intergranular.

En los IL obtenidos tras los estudios estadísticos, el dato correspondiente a los 10 minutos de ensayo nos daba un comportamiento de corrosión mixta, lo que confirma nuestra reflexión sobre este análisis.

La pendiente obtenida en el dominio de frecuencias en los 40 minutos de ensayo es mucho más negativa que en el caso anterior con un valor próximo a -4 (Figura 25), informando un ataque más profundo que en el acero inoxidable austenítico.

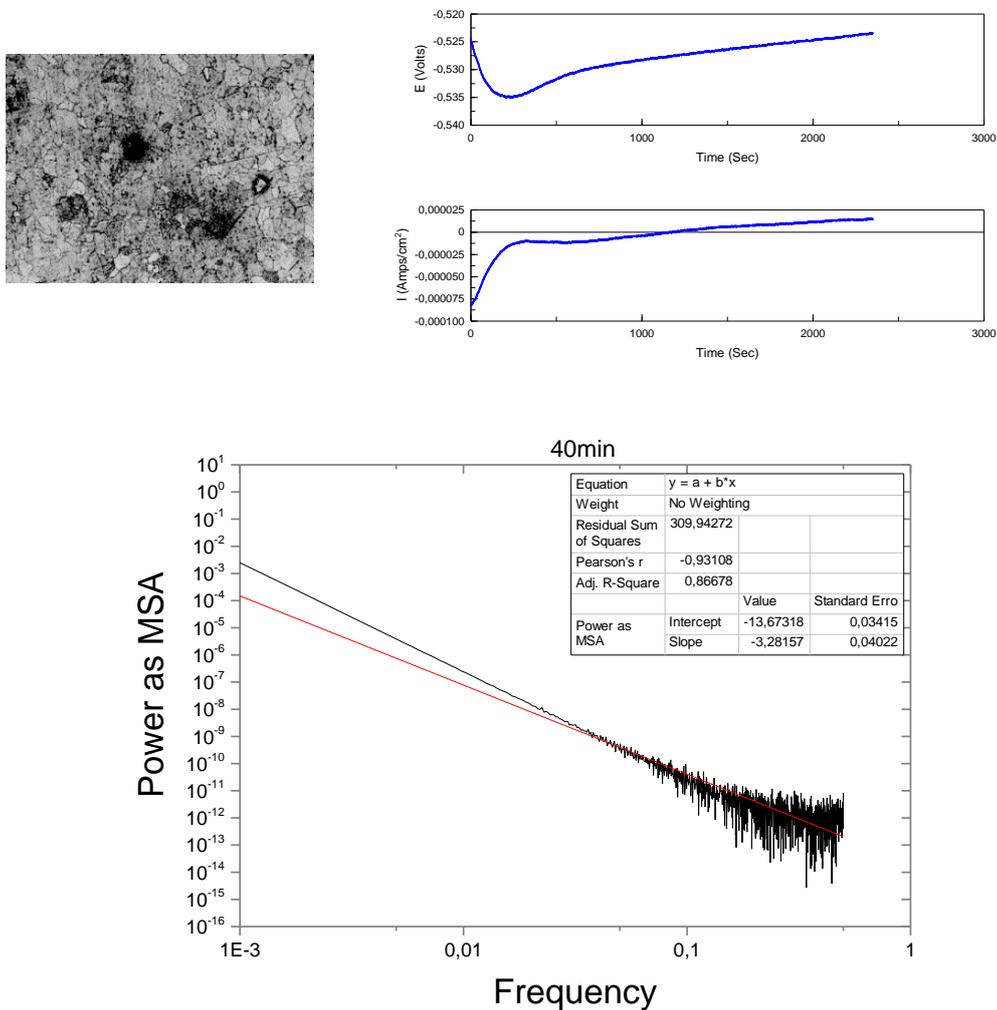


Figura 25. Micrografía, registro E-t e I-t y pendiente (430W)

Acero	430W		
Tiempo (min)	10	20	40
Pendiente	-4,75349	-3,68679	-3,28157

Tabla 9. Pendiente para distintos tiempos de ensayo (430W).

Estudiando la evolución de las pendientes a diferentes tiempos de ensayo vemos que no permanecen constantes (Tabla 9), pero siguen siendo menores de -2, indicándonos un ataque generalizado en toda la superficie.

5.1.1.3 Acero 2205

Datos estadísticos y estudio visual:

Rn(Ω/cm^2)	Vc (mpy)	IL
78406,9	0,00193	0,72

Tabla 10. Resistencia de ruido, velocidad de corrosión e índice de localización (2205).

Corrosión localizada, con picadura metaestable y regeneración de capa pasiva.

En los registros de ruido electroquímico podemos observar que hay un ennoblecimiento de los valores de potencial, con valores muy pequeños de las velocidades de corrosión (altos valores de resistencia al ruido) así como lo refleja la micrografía. Pero el IL nos informa de corrosión localizada (Tabla 10).

Con todos estos datos junto con la pendiente obtenida tras realizar las FFT podemos afirmar que el mecanismo de corrosión que tiene lugar en este acero es la formación de picaduras metaestables que se disuelven recuperándose la capa protectora, por lo tanto, nos indica un buen comportamiento de este material frente a la corrosión en medios clorados (Figura 26).

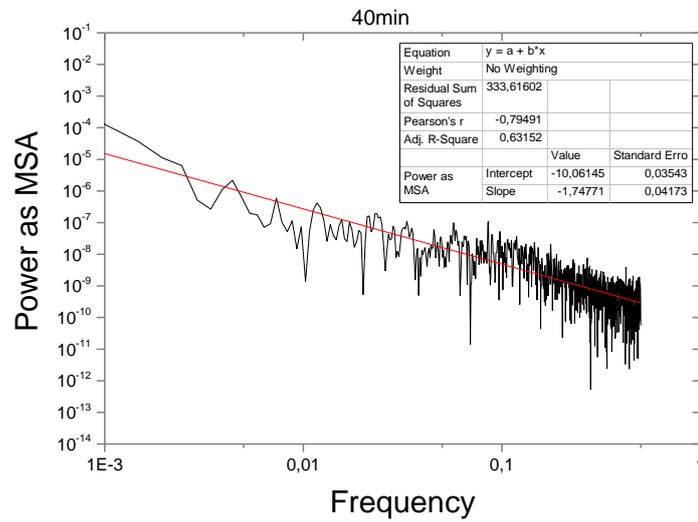
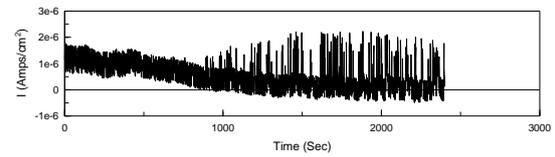
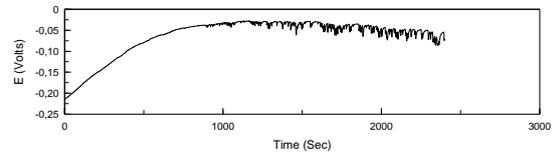
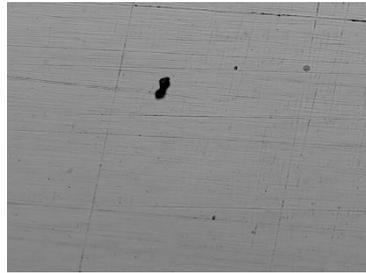


Figura 26. Micrografía, registro E-t e I-t y pendiente (2205)

Acero	2205		
Tiempo (min)	10	20	40
Pendiente	-3,0305	-2,73287	-1,74771

Tabla 11. Pendiente para distintos tiempos de ensayo (2205).

Aquí podemos apreciar que las pendientes de las FFT van hacia valores menos negativos a medida que aumenta el tiempo de ensayo (Tabla 11). Este fenómeno lo podemos explicar a través de la regeneración de la capa pasiva.

Los ensayos a tiempos cortos no permiten la recuperación de la capa pasiva dando valores más negativos de las pendientes. Si dejamos que el sistema se recupere las pendientes se van a ir acercando a -1 e incluso en algunos materiales a cero.

Otra explicación a la existencia de pendientes tan negativas a tiempos cortos de ensayos es que los tránsitos del ruido electroquímico en el estado pasivo presentan un aspecto de ruido blanco similar a los de corrosión generalizada [20], luego se puede decir que el material al inicio del ensayo presenta capa protectora estable y que posteriormente ocurre el ataque mediante picaduras metaestables, que darán lugar a la recuperación de la capa en su totalidad.

Analizando todos los datos tanto visuales como estadísticos combinados con la FFT nos decantamos por la segunda explicación, ya que en ningún momento se observa un ataque generalizado en la probeta.

5.1.1.4 Acero 2304

Datos estadísticos y estudio visual:

Rn(Ω/cm^2)	Vc (mpy)	IL
384,96	0,082	0,96

Tabla 12. Resistencia de ruido, velocidad de corrosión e índice de localización (2304).

Corrosión localizada, corrosión intergranular y no regeneración de capa pasiva.

Igual que en el caso del acero 430W, el estudio visual del registro de potencial-tiempo e intensidad-tiempo indica un buen comportamiento de este material frente a la corrosión, ya que el potencial va hacia valores más positivos y la intensidad permanece constante. Sin embargo, la microestructura nos dice totalmente lo contrario ya que se encuentra un gran ataque en toda la superficie. La discrepancia entre estos dos resultados puede eliminarse mediante el estudio en el dominio de la frecuencia al aplicar la FFT.

La obtención de la pendiente de la curva en PSD-Frecuencia a tiempos de ensayo de 40 minutos (Figura 27), da un valor más negativo de -2, en concreto -2.82, por lo que la corrosión es más próxima a corrosión generalizada que corrosión localizada.

En el estudio visual no observamos la presencia de picaduras en la superficie de la probeta, luego podemos confirmar que existe un mecanismo de corrosión diferente al de picaduras, como es la corrosión intergranular. Si bien es verdad, que la corrosión intergranular no es fácil de detectar a través del ruido electroquímico porque la disolución de los bordes de grano hace de barrera a la señal originando ruido blanco semejante al originado por el estado pasivo.

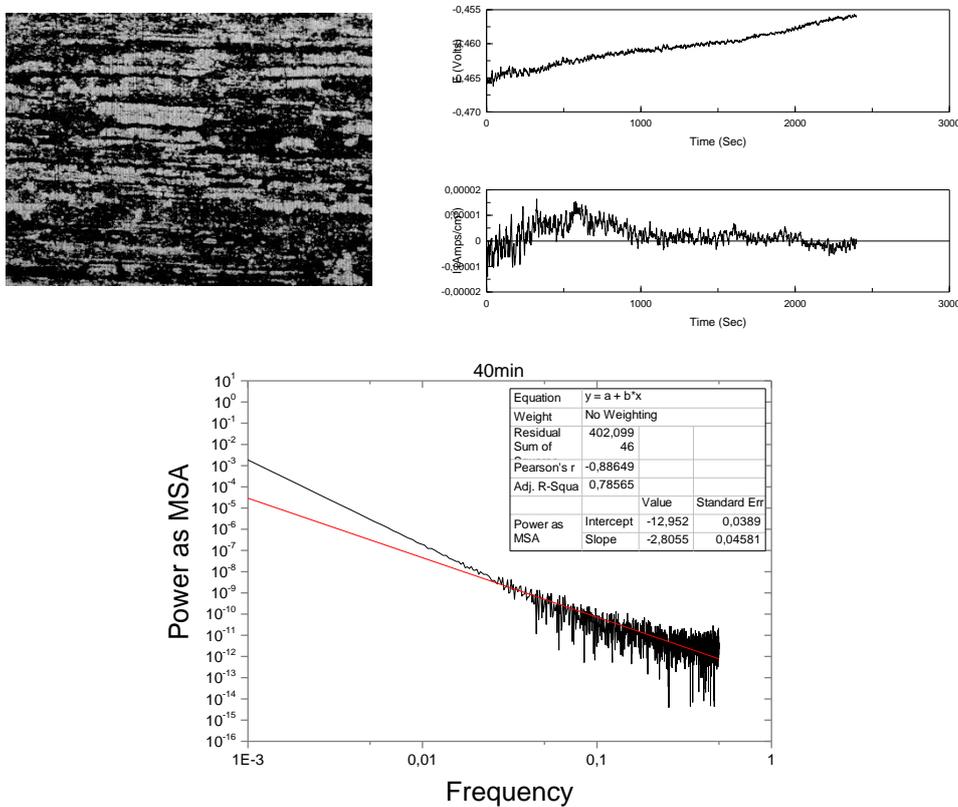


Figura 27. Micrografía, registro E-t e I-t y pendiente (2304)

Acero	2304			
Tiempo (min)	10	20	40	60
Pendiente	-4,29427	-2,84806	-2,8155	-2,3269

Tabla 13. Pendiente para distintos tiempos de ensayo (2304).

Aparece un cambio del valor de la pendiente al pasar de los 10 minutos (Tabla 13), a los 20 minutos indicándonos que también puede existir más de un tipo de mecanismo de corrosión. Luego no podemos descartar la existencia de picaduras que pueden quedar ocultas por el fuerte ataque de la corrosión intergranular.

Finalizado el estudio de estos cuatro materiales podemos concluir diciendo que, si nos fijamos en los valores de las pendientes de las FFT de estos materiales vemos que en aquellos materiales con un buen comportamiento a la corrosión en medios clorados como el 316W o el dúplex 2205 tienen pendientes de -2 e incluso menores acercándose a -1, indicando la repasivación de la superficie. A medida que las pendientes se hacen más negativas el material es más susceptible a la corrosión tanto localizada como generalizada, como se puede observar en el comportamiento de los materiales 430W y 2304, cuyas pendientes son valores menores de -3 llegando a -4.

Acero	Pendiente
316W	-1,66
430W	-3,69
2205	-1,75
2304	-2,82

Tabla 14. Comparación pendiente material para el mismo tiempo de ensayo (40 min).

5.1.2. Aceros Pulvimetalúrgicos

5.1.2.1 Acero 316 PM

Datos estadísticos y estudio visual:

Rn(Ω/cm^2)	Vc (mpy)	IL
18945,87	0,00125	0,58

Tabla 15. Resistencia de ruido, velocidad de corrosión e índice de localización (316PM).

Corrosión localizada, con picadura metaestable y regeneración de capa pasiva.

En este material se han realizado ensayos a tiempos mayores de los anteriormente expuestos llegando hasta 10800 datos registrados.

La observación de las micrografías (Figura 28) en cada uno de los periodos de tiempo realizados nos informa de presencia de picaduras aisladas que se mantienen constantes en cuanto a tamaño, indicándonos la existencia de corrosión localizada con presencia de picadura metaestable que va regenerando la capa pasiva. Este comportamiento mostrado en las micrografías se puede corroborar con el tratamiento de los datos experimentales obtenidos mediante el ruido electroquímico y tratados en el dominio de frecuencias.

Este estudio nos proporciona una pendiente en torno a -2 para todos los tiempos estudiados, de modo que los mecanismos de corrosión permanecen inalterables durante los diferentes tiempos de ensayo. Tanto lo observado en la microestructura como el estudio visual de los registros potencial e intensidad-tiempo son corroborados por los resultados extraídos al realizar la FFT (Figura 29).

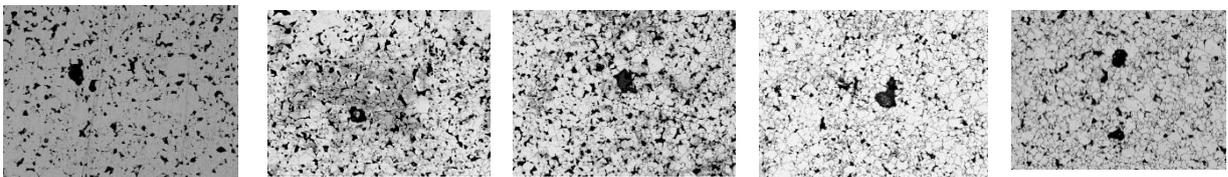


Figura 28. Micrografías de los distintos tiempos de ensayo de izq. a dcha. 10, 20, 40, 60 y 120 min.

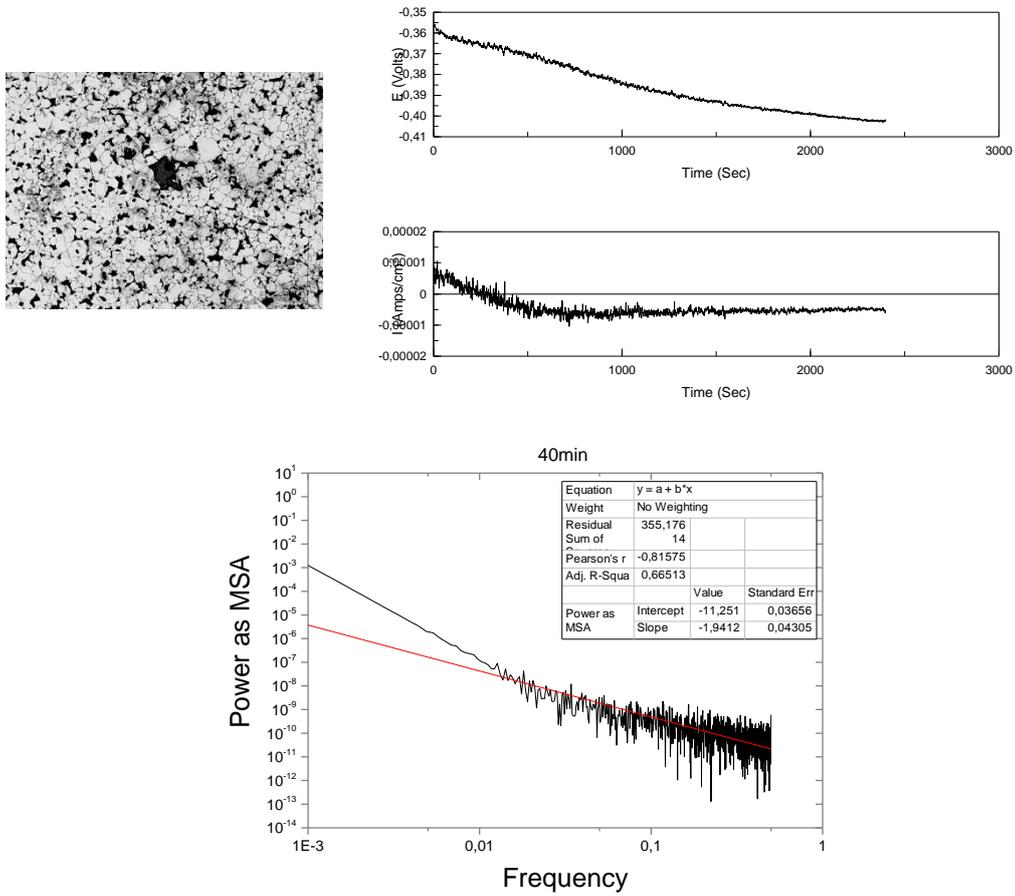


Figura 29. Micrografía, registro E-t e I-t y pendiente (316PM)

Acero	316 PM				
Tiempo (min)	10	20	40	60	120
Pendiente	-2,6608	-2,04051	-1,94125	-1,98312	-1,40514

Tabla 16. Pendiente para distintos tiempos de ensayo (316PM).

Se observa que a medida que va aumentando el tiempo de ensayo, los valores de las pendientes se van aproximando a valores próximos a cero (Tabla 16). Este hecho puede explicarse mediante la recuperación del estado pasivo en su totalidad a tiempos mayores de ensayo.

5.1.2.2 Acero 430 PM

Datos estadísticos y estudio visual:

Rn(Ω/cm^2)	Vc (mpy)	IL
837,5	0,016	0,39

Tabla 17. Resistencia de ruido, velocidad de corrosión e índice de localización (316PM).

Corrosión localizada, con picadura metaestable y regeneración de capa pasiva.

Las pendientes de las FFT para los tiempos estudiados son más negativas que en el 316PM con valores menores de -2 para todos los tiempos ensayado incluidos el ensayo a 40 minutos. Lo que nos muestra una corrosión generalizada en todo el material.

Con las micrografías y los registros potencial-tiempo e intensidad-tiempo (Figura 30) obtenidos tras los ensayos de ruido electroquímico podemos justificar que esta afirmación es correcta, resultado igual que el que se vió en el acero 430 conformado por deformación plástica.

Además, las velocidades de corrosión obtenidas [15] van aumentando a medida que aumenta el tiempo de ensayo indicándonos que la capa protectora no se regenera originándose deterioro en toda la superficie. Los registros de ruido electroquímico potencial-tiempo e intensidad-tiempo presentan el mismo comportamiento a partir de los 1500 segundos, ocurriendo lo mismo que en el acero 430W.

Uniendo toda la información podemos decir que este acero sufre diferentes mecanismos de corrosión que se corresponden con picadura y corrosión intergranular. La picadura puede originarse debido a una imperfección causada por la corrosión previa.

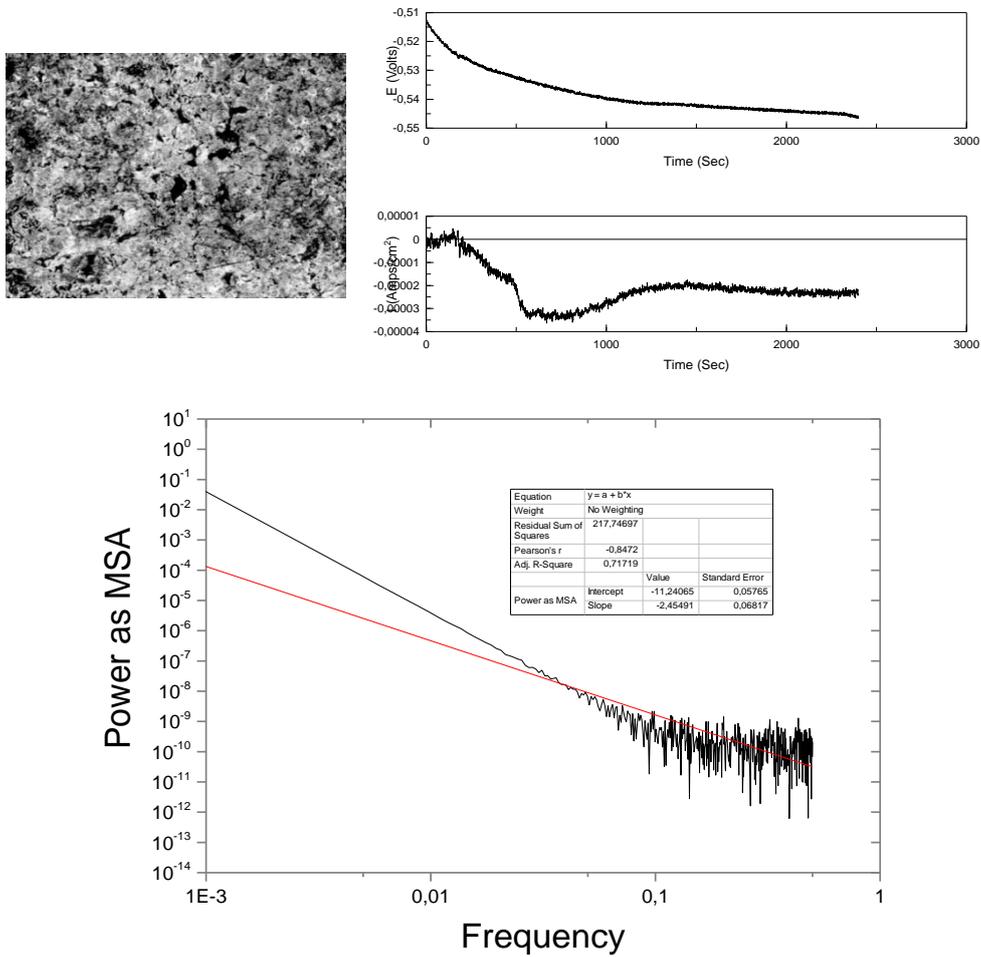


Figura 30. Micrografía, registro E-t e I-t y pendiente (430PM)

Acero	430 PM		
Tiempo (min)	10	20	40
Pendiente	-3,5911	-3,31144	-2,4591

Tabla 18. Pendiente para distintos tiempos de ensayo (430PM).

Viendo la evolución de las pendientes (Tabla 18) hay un cambio de 20 a 40 minutos donde se puede decir que pasamos de un mecanismo de corrosión (intergranular) a otro (picadura).

5.1.2.3 Acero 50/50

Datos estadísticos y estudio visual:

Rn(Ω/cm^2)	Vc (mpy)	IL
1799,3	0,0016	0,18

Tabla 19. Resistencia de ruido, velocidad de corrosión e índice de localización (50/50).

Corrosión localizada, corrosión por crevice y no regeneración de la capa pasiva.

Este acero inoxidable sufre de corrosión por crevice como se puede observar en la micrografía. La iniciación y el aspecto de la propagación de la corrosión por crevice es similar a el mecanismo de corrosión por picadura [21].

Sin embargo, la corrosión por crevice va acompañada de una gran caída de potencial. Los registros de potencial-tiempo muestran una fuerte caída del potencial, y en la imagen de la superficie ensayada se ve claramente atacada con grandes picaduras en toda la superficie.

Al igual que ocurría en el acero 430W y 430PM los registros de ruido electroquímico nos muestran espectros potencial-tiempo e Intensidad-tiempo semejantes, que además presentan un comportamiento de estado pasivo (en el registro I-t), sin embargo, la micrografía indica que hay grandes picaduras y en gran cantidad (Figura 31). Lo que parece indicar que coexisten dos tipos de ataque diferente, uno causado por la corrosión por crevice y otro minoritario el de picadura [19].

El cambio de pendiente de -3.7 a -2 (Tabla 20), informa del cambio del estado del material o del mecanismo de corrosión. Como ya se ha comentado hay autores que nos dicen que las pendientes tan negativas también pueden atribuirse al estado pasivo, ya que los registros de ruido muestran el típico patrón de ruido blanco al igual que la corrosión uniforme. Por lo que, podemos decir con seguridad que a tiempos cortos de ensayo el material está en estado pasivo y a medida que aumenta el tiempo aparece la picadura estable dando lugar a crevice.

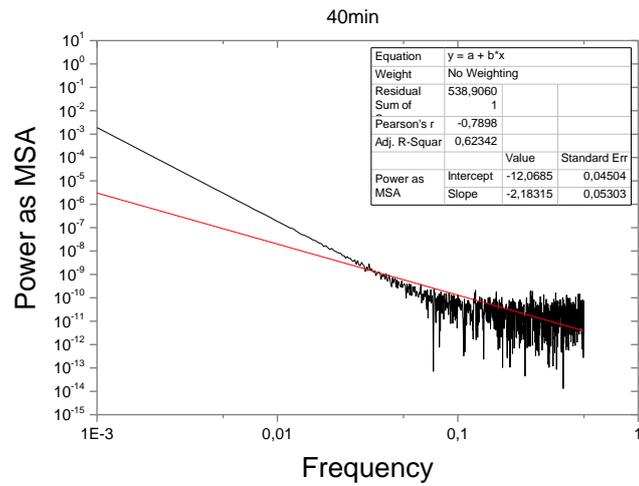
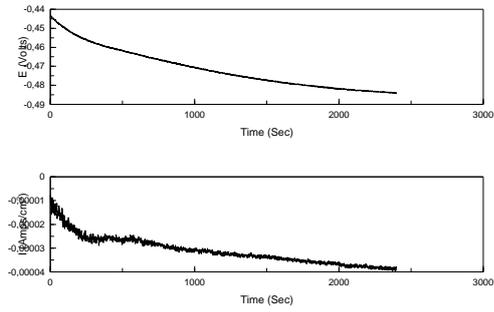
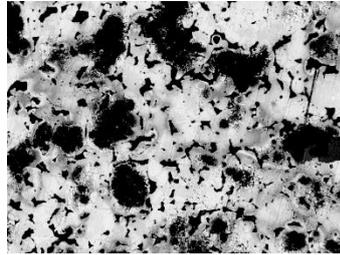


Figura 31. Micrografía, registro E-t e I-t y pendiente (50/50)

Acero	50/50		
Tiempo (min)	10	20	40
Pendiente	-3,70569	-2,02488	-2,18315

Tabla 20. Pendiente para distintos tiempos de ensayo (50/50).

Igual que hemos comparado los resultados entre sí de los aceros conformados por deformación vamos a hacer con estos aceros pulvimetalúrgicos (Tabla 21). Ahora no podemos discriminar solamente con las pendientes los tres comportamientos ya que todos poseen pendientes semejantes. Si bien valores de menores de -2 informan de un ataque mayor que cuando son mayores de -2. Aun así, sigue habiendo una diferencia de comportamiento cuando las pendientes son mayores o menores de -2.

Acero	Pendiente
316PM	-1,94
430PM	-2,46
50/50	-2,18

Tabla 21. Comparación pendiente material para el mismo tiempo de ensayo (40 min).

5.1.3. Estudio de la pendiente en función de los dB

Hay investigadores como J. Perdomo y M. Singh [22] que trabajan con unidades de la densidad espectral en potencial en dB, donde las pendientes son positivas y de órdenes superiores a las de PSD/frec (Hz).

Dichos estudios indicaron que las pendientes mayores de -20 dB/Hz corresponden a corrosión localizada, las pendientes menores de -40 dB/Hz corrosión generalizada y las pendientes comprendidas entre -20 y -40 dB/Hz es corrosión mixta.

Siguiendo este criterio y calculando las pendientes en estas unidades podemos decir que los ensayos realizados en nuestros materiales confirman dicho comportamiento (Tabla 22).

El acero 316W y 2205 presentan pendientes mayores de -20 confirmando la corrosión por picaduras. El 430W y 2304 dan pendientes entre -20 y -40, lo que indica corrosión mixta y eso es lo que hemos observado en estos materiales. Queremos destacar que el acero 430W al presentar una pendiente muy próxima a -40 no podremos asegurar que no aparezca corrosión uniforme.

En cuanto a los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos el acero 316PM posee una pendiente de -19 lo que se corresponde con corrosión localizada (picadura). El 430PM y el dúplex 50/50 tienen pendientes menores de -20 pero

mayores de -40 lo cual corresponde con el mecanismo de corrosión mixta observado.

Acero	Pendiente	Mecanismo de corrosión
316W	-16,65	Corrosión localizada (Picadura metaestable)
430W	-32,83	Corrosión mixta o corrosión uniforme
2205	-17,49	Corrosión localizada (Picadura metaestable)
2304	-28,07	Corrosión mixta(intergranular-picadura)
316PM	-19,34	Corrosión localizada (Picadura metaestable)
430PM	-24,58	Corrosión mixta(intergranular-picadura)
50/50 PM	-21,85	Corrosión mixta(Picadura-Crevice)

Tabla 22. Pendiente en dB para el mismo tiempo de ensayo (40 min).

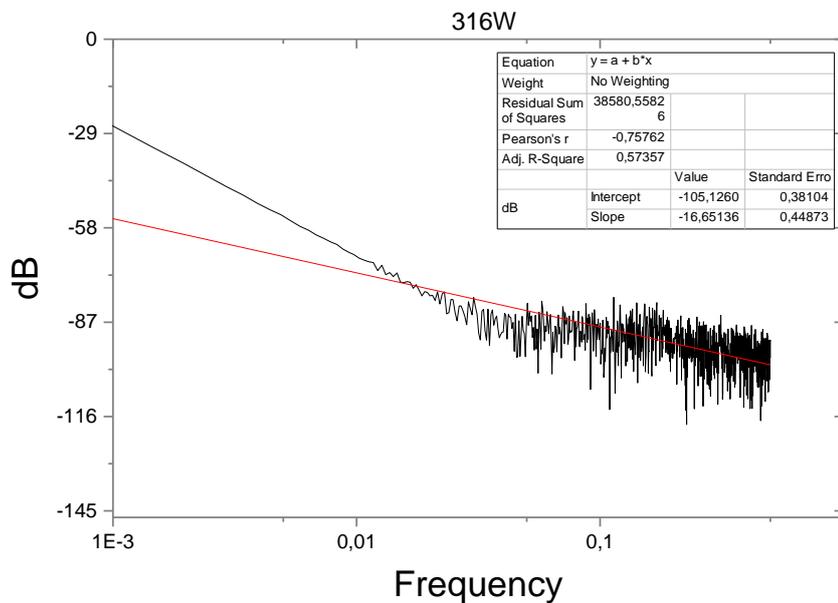


Figura 32. Pendiente en dB ensayo de 40 minutos (316W)

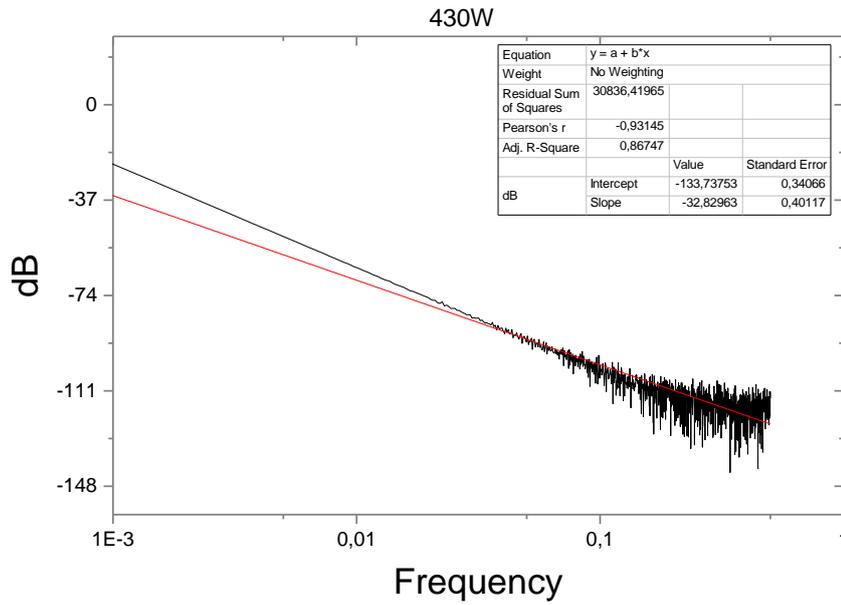


Figura 33. Pendiente en dB ensayo de 40 minutos (430W)

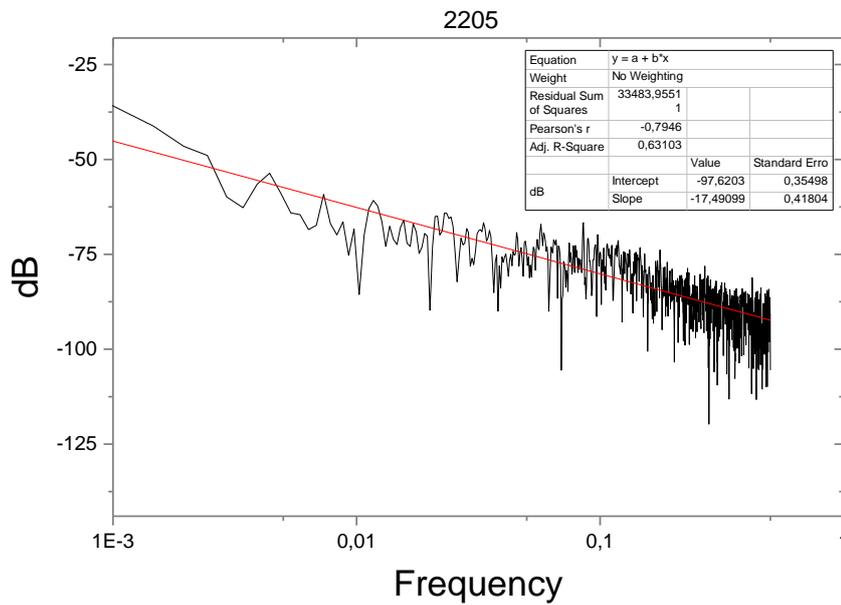


Figura 34. Pendiente en dB ensayo de 40 minutos (2205)

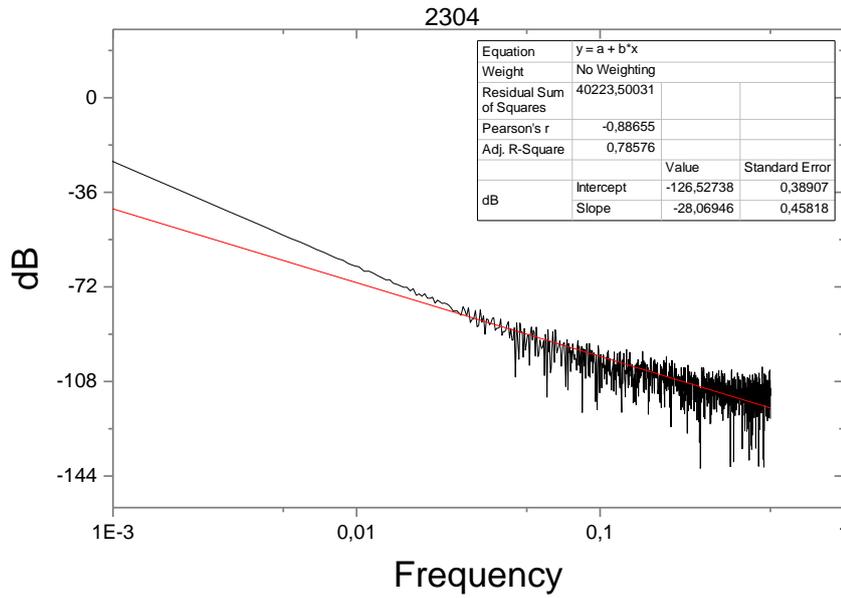


Figura 35. Pendiente en dB ensayo de 40 minutos (2304)

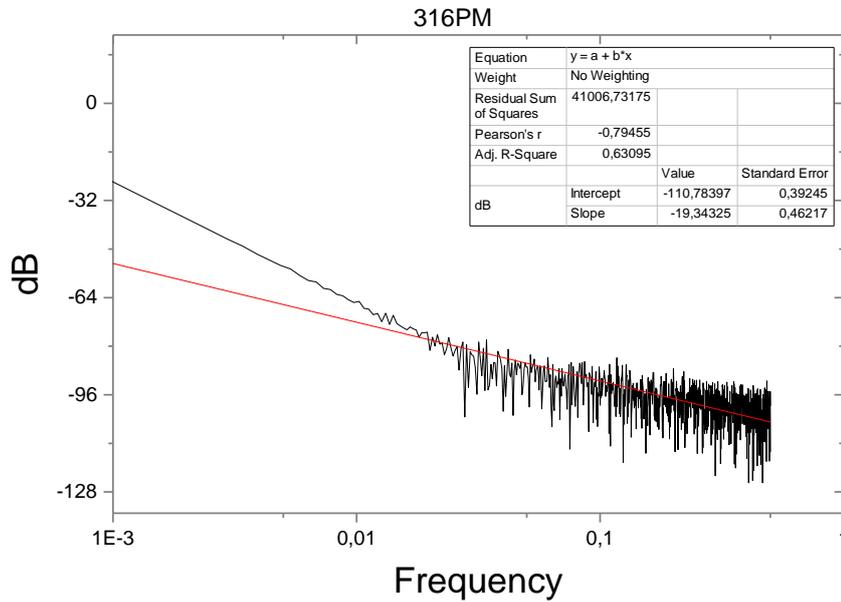


Figura 36. Pendiente en dB ensayo de 40 minutos (316PM)

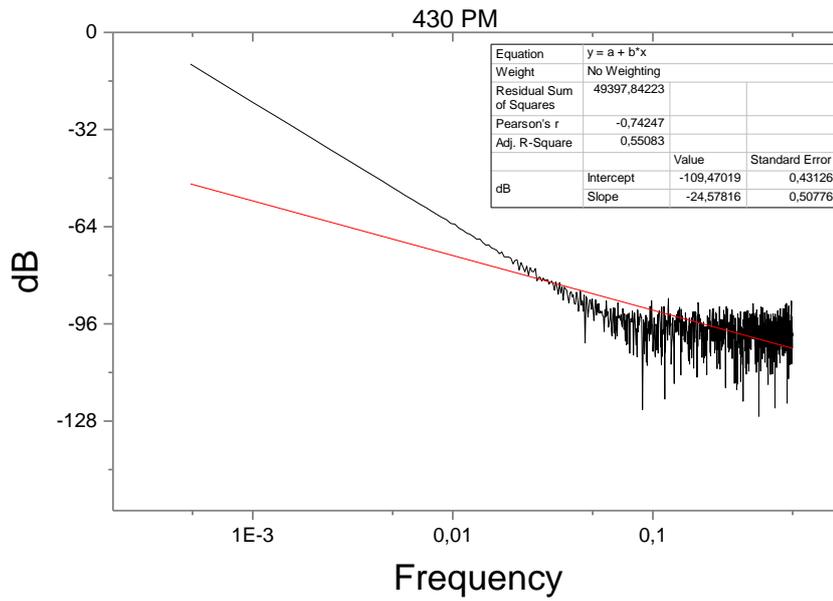


Figura 37. Pendiente en dB ensayo de 40 minutos (430PM)

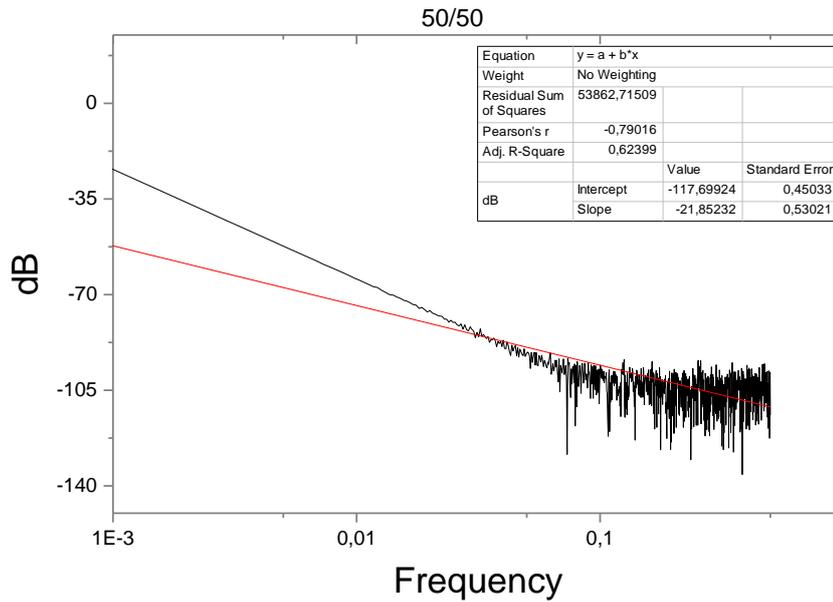


Figura 38. Pendiente en dB ensayo de 40 minutos (50/50)

5.1.4. Estudio en función del valor del PSD partiendo de los datos I-t

Hay estudios que en vez de trabajar con los datos de potencial utilizan los datos de intensidad (Amperios). En este caso las pendientes son menos negativas y el criterio que se sigue para los diferentes mecanismos de corrosión también.

Hemos estudiado un acero con buen comportamiento a la corrosión como el 2205 (Figura 39), uno que presente corrosión generalizada como el 430W (Figura 40) y uno que sufra corrosión mixta donde hemos elegido dúplex 50/50 PM (Figura 41).

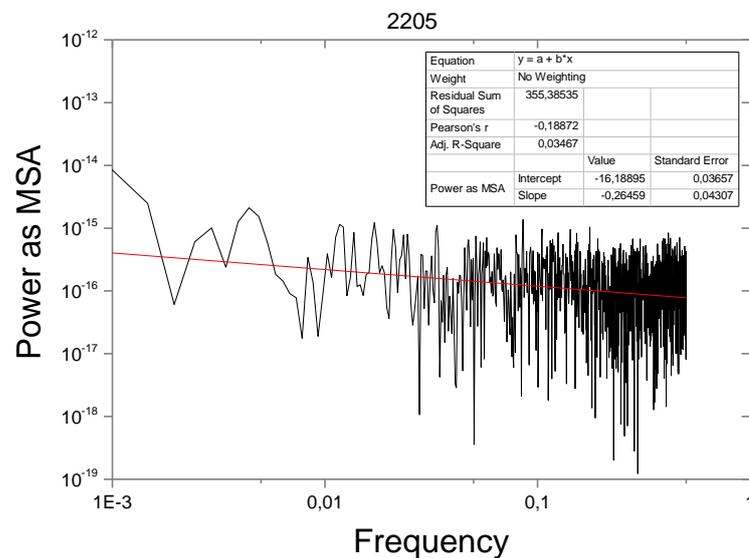


Figura 39. Pendiente a partir de I-t ensayo de 40 minutos (2205)

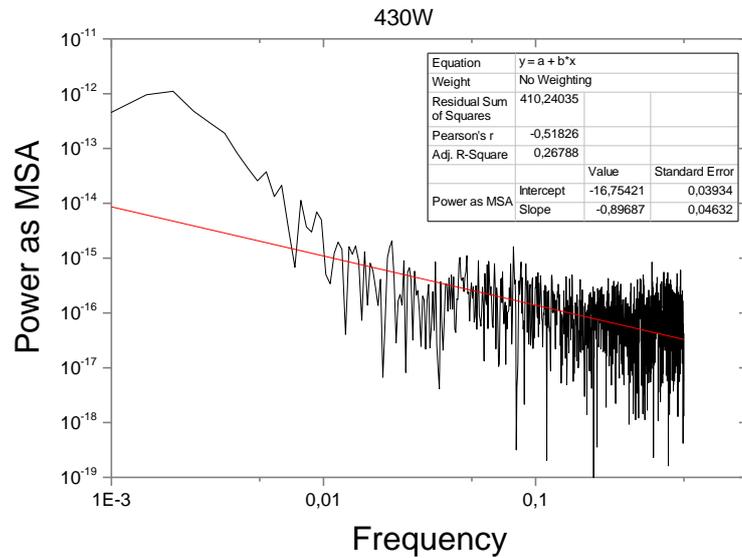


Figura 40. Pendiente a partir de I-t ensayo de 40 minutos (430W)

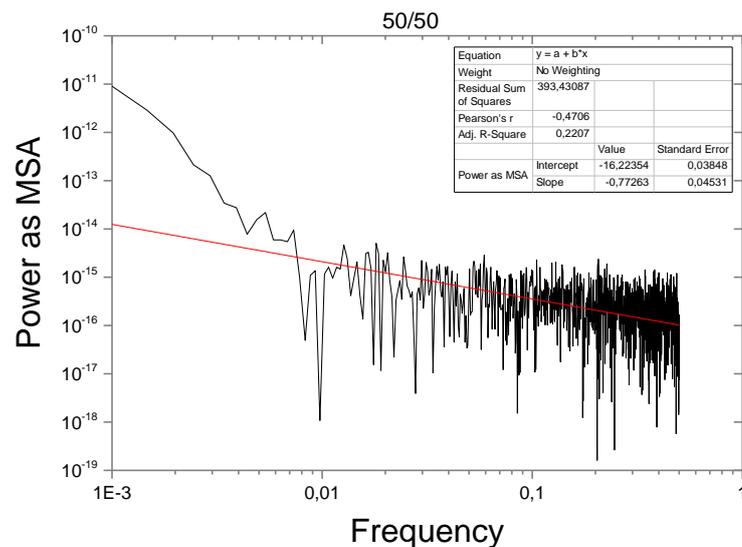


Figura 41. Pendiente a partir de I-t ensayo de 40 minutos (50/50)

Estudiados los resultados obtenidos de las pendientes destacar que las pendientes van de valores de 0 a -1, y que aquellos materiales que poseen pendientes más próximas a cero poseen un comportamiento bueno frente a la corrosión al aparecer pasivación del material (2205) y a medida que la pendiente se vuelve más negativa cerca de -1 (430W) el material muestra un peor comportamiento en medios ácidos. No podemos asegurar la existencia de un mecanismo concreto de corrosión a través de la pendiente, solo podemos afirmar si es más o menos activo.

5.1.5. Estudio en función del valor del PSD

Aquí lo que buscamos es demostrar la actividad frente a un medio agresivo en función del valor de PSD obtenido tras la realización de la Transformada rápida de Fourier. Por datos contrastados [18] se sabe que cuanto mayor es el valor del poder espectral en potencial la actividad del sistema es menor. A continuación, analizaremos los aceros inoxidables wrought y pulvimetalúrgicos en función de este comportamiento.

5.1.5.1 Aceros Inoxidables Wrought

El análisis de los datos en función del valor de la densidad espectral en potencial a partir de donde la curva se hace constante confirma lo razonado en el estudio a través de las pendientes. Los aceros más resistentes a la corrosión son aquellos que presentan mayores valores del PSD, en concreto el 316W y dúplex 2205, siendo mejor de los dos el dúplex como ya se había visto en apartados anteriores. El acero 430W es el que presenta menor valor del PSD y por tanto el de peor comportamiento y más activo.

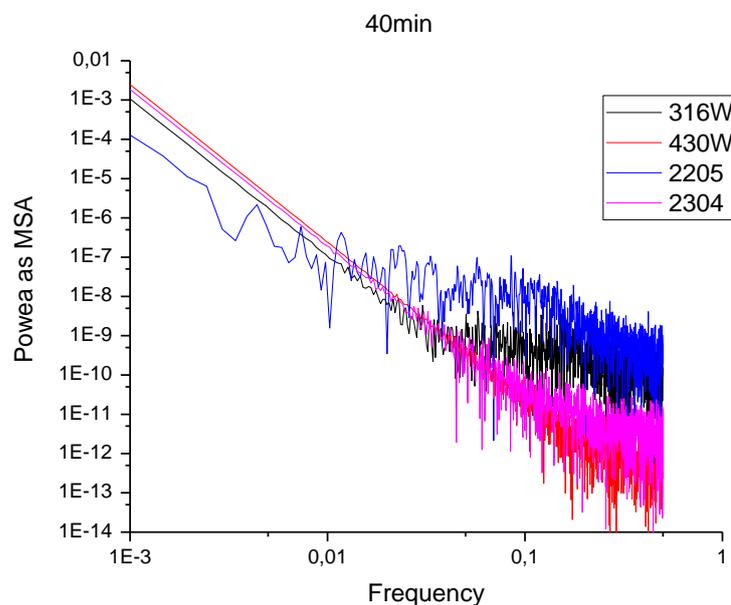


Figura 42. Pendientes PSD ensayos de 40 minutos.

Tiempo (min)	40	40	40	40
Acero	316W	430W	2205	2304
PSD (0.1-0.5)	3,33E-10	2,64E-11	9,13E-09	2,14E-11

Tabla 23. Valor del PSD para los distintos aceros (40min).

5.1.5.2 Acero Inoxidables Pulvimetalúrgicos

El comportamiento de los tres aceros pulvimetalúrgicos no se diferencia tan claramente en la figura 43 como en la tabla 24 que muestra el valor obtenido del PSD. Igual que ocurría en los aceros inoxidables conformados por deformación plástica, los aceros más resistentes a la corrosión son aquellos que presenta mayor valor de la densidad espectral, en este caso es el acero inoxidable 316PM, que presenta mejor comportamiento frente a la corrosión de los tres aceros estudiados. Por el contrario, el acero 430W es el de menor valor y por lo tanto más activo frente a la corrosión.

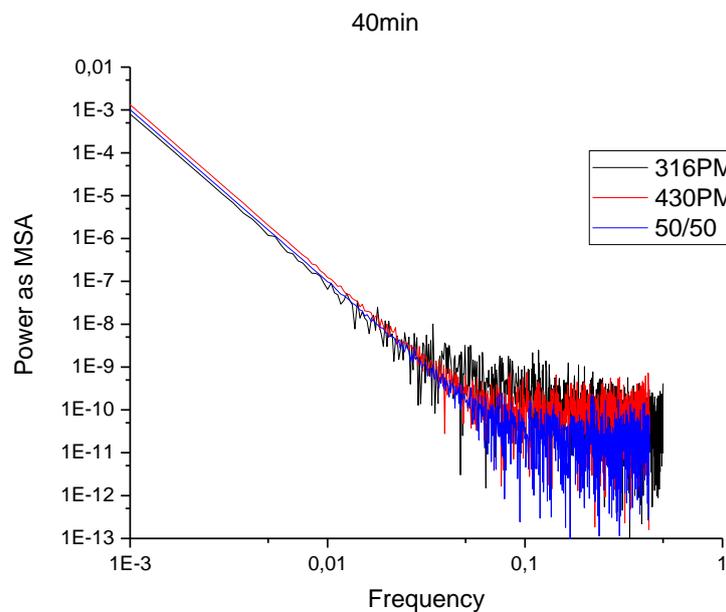


Figura 43. Pendientes PSD ensayos de 40 minutos.

Tiempo (min)	40	40	40
Acero	316PM	430PM	50/50
PSD (0.1-0.5)	2,34E-10	4,158E-11	4,26E-11

Tabla 24. Valor del PSD para los distintos aceros (40min).

Comparando los aceros de mejor comportamiento en medios clorados de todos los aceros estudiados 316W, 2205, y 316PM (Figura 44), observamos que el dúplex 2205 es el que mejor comportamiento presenta con los menores valores del PSD.

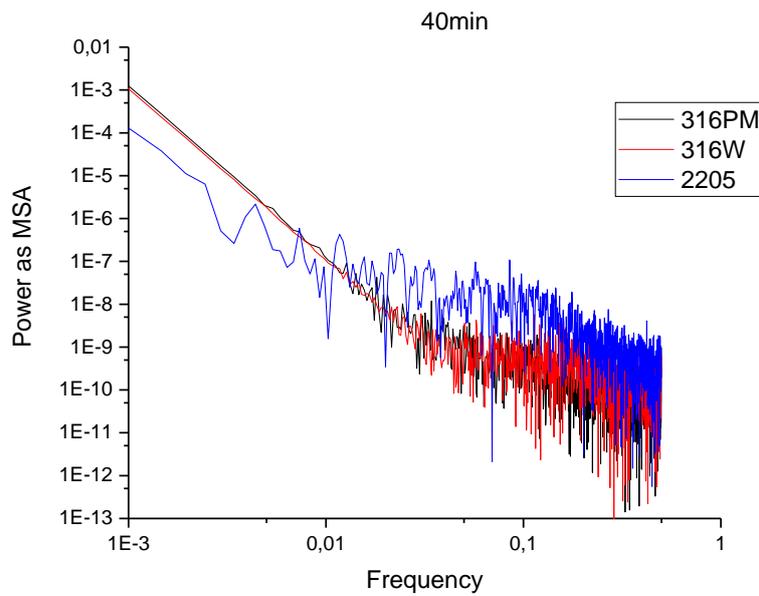


Figura 44. Pendientes PSD ensayos de 40 minutos.

Acero	316W	2205	316PM
PSD (0,1-0,5)	3,33E-10	9,13E-09	2,34E-10

Tabla 25. Valor del PSD para los distintos aceros (40min).

5.2 Análisis de los mecanismos de corrosión existentes en el acero inoxidable 316PM.

Para este estudio se han tomado los datos del ensayo realizado en el acero 316PM a grandes tiempos (3 horas). Se han tomado tramos de 2048 datos y se han obtenidos las pendientes (Figura 45) y los valores del PSD (Tabla 26). Vistos los resultados de las pendientes, decir que la pendiente permanece constante en todos los tramos (próximos a -2) informando de la existencia de corrosión localizada, más concretamente la existencia de la etapa de inicio de picadura. Igual que se ha indicado en otros casos la pendiente al no variar no cambia el mecanismo y el material se encuentra en un continuo inicio de picadura, y por lo tanto picadura metaestables que se redisuelve con el tiempo desapareciendo.

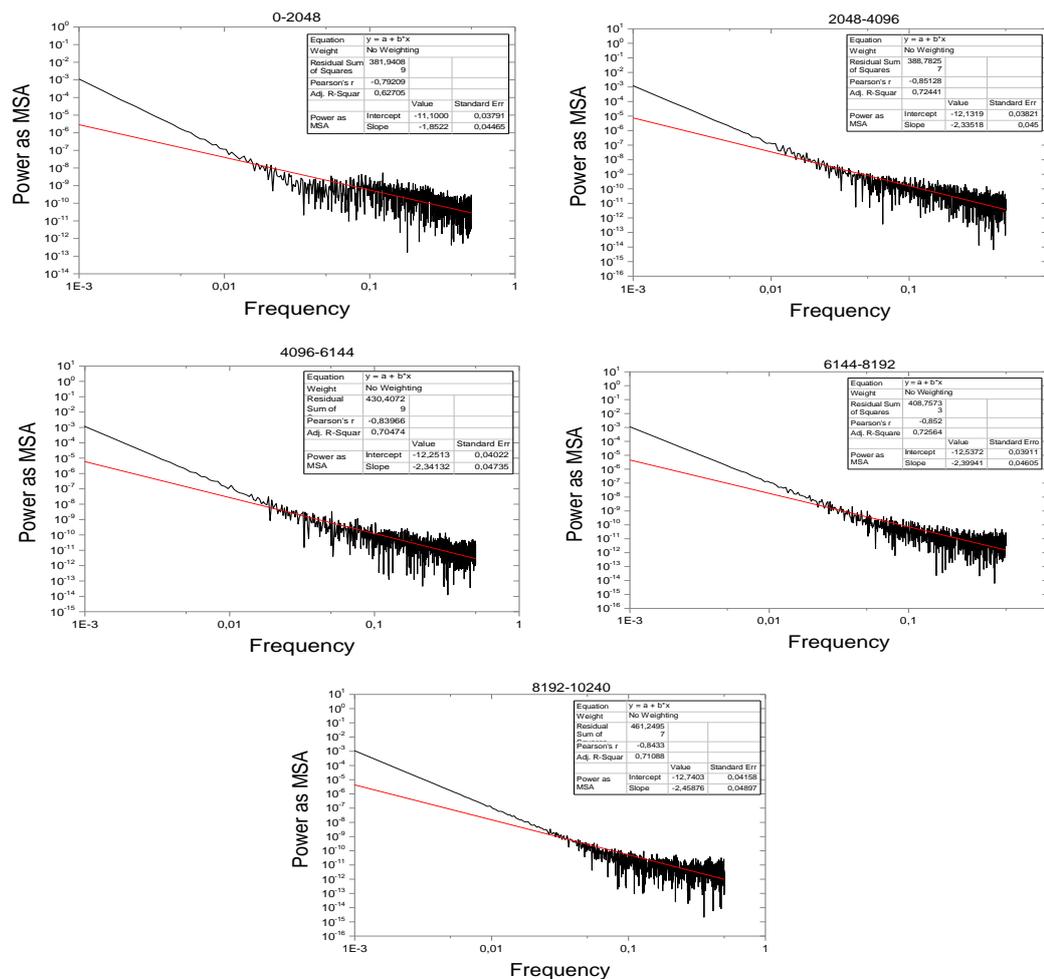


Figura 45. Pendientes PSD en tramos de 2048 datos (316PM).

Datos	0-2048	2048-4096	4096-6144	6144-8192	8192-10240
Pendiente	-1,8522	-2,33518	-2,34132	-2,39941	-2,45876

Tabla 26. Pendiente en tramos de 2048 datos (316PM).

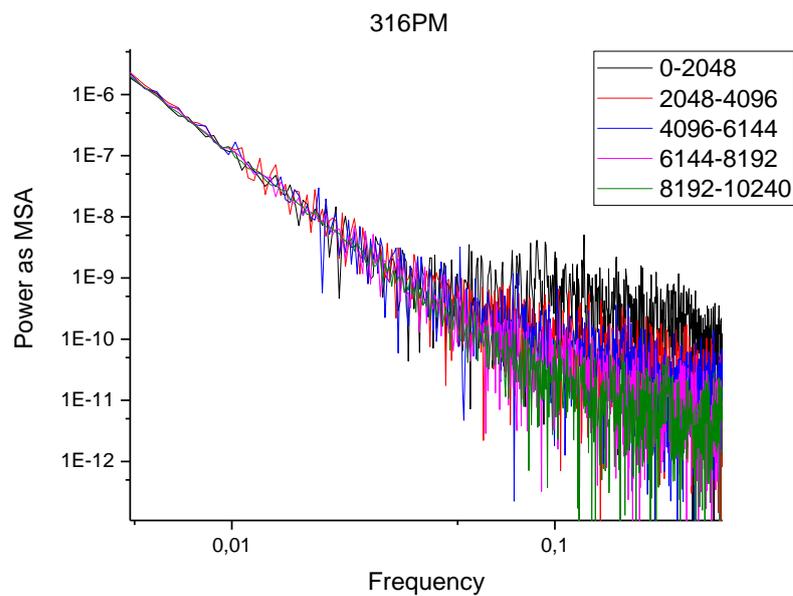


Figura 46. Valor del PSD en tramos de 2048 datos (316PM).

Datos	0-2048	2048-4096	4096-6144	6144-8192	8192-10240
PSD (0.1-0.5)	5,578E-11	4,275E-12	4,478E-12	4,954E-12	5,01E-12

Tabla 27. Valor del PSD en tramos de 2048 datos (316PM).

Obtenido el valor PSD de todos los tramos estudiados (Tabla 27), se observa que no hay variación en los datos extraídos del PSD lo que nos indica que la actividad es semejante en todo el tiempo ensayado.



6.CONCLUSIONES



6. Conclusiones

- Se ha demostrado que con el estudio de las pendientes en el dominio de las frecuencias a partir de la FFT Podemos determinar los mecanismos de corrosión que tienen lugar en los diferentes aceros inoxidables.
- Se han corroborado los resultados obtenidos tras el estudio realizado mediante observación visual y tratamiento estadístico de los registros de E-t e I-t.
- En aquellos casos donde los datos estadísticos y visuales de los registros no correspondían con la micrografía obtenida, el estudio en el dominio de la frecuencia ha permitido verificar el mecanismo de corrosión que sufren estos materiales.
- Hemos demostrado la existencia de corrosión mixta (intergranular y picadura) en los aceros 430W, 2304 y 430PM.
- Se ha visto la existencia de corrosión mixta (picadura-crevice) en el dúplex 50/50 PM.
- El estudio del registro E-t en el dominio de las frecuencias nos ha permitido hacer un seguimiento de los mecanismos de corrosión en ensayos de larga duración.
- A través de los valores del PSD hemos podido demostrar la actividad frente a la corrosión de los distintos materiales ensayados. Donde se ha visto que el dúplex 2205 es el que mejor comportamiento presenta.
- Se ha observado que a tiempos cortos de ensayo el valor de la pendiente es muy negativo, lo que asociamos con estado pasivo en vez de corrosión generalizada. Por ello, es aconsejable realizar los ensayos a tiempos mayores de 40 minutos.





7.RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS





7. Recomendaciones para trabajos futuros

- Realizar el estudio de las pendientes en el dominio de las frecuencias a partir del registro de Intensidad-tiempo.
- A partir de este trabajo se puede seguir avanzando con nuevos materiales como aceros inoxidable dedicados para biomateriales.
- Utilizar esta técnica de análisis en los estudios de tribocorrosión.





ANEXOS

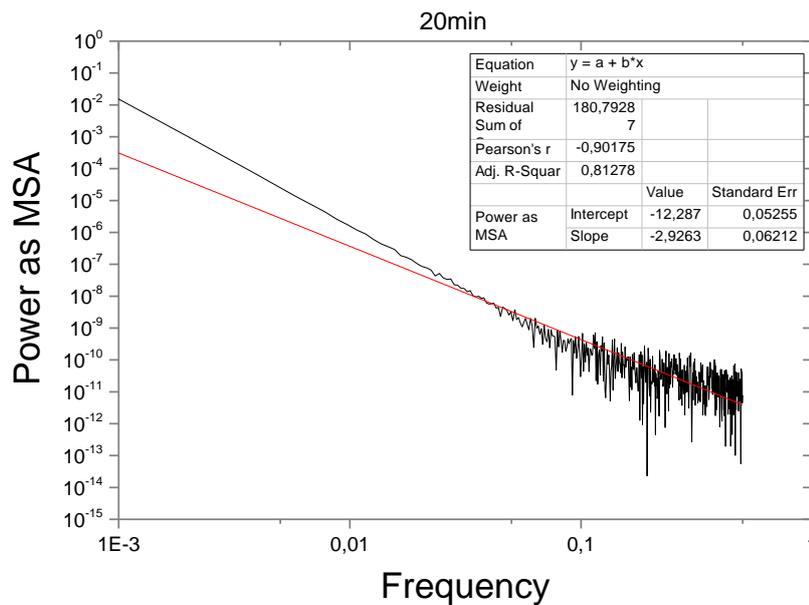
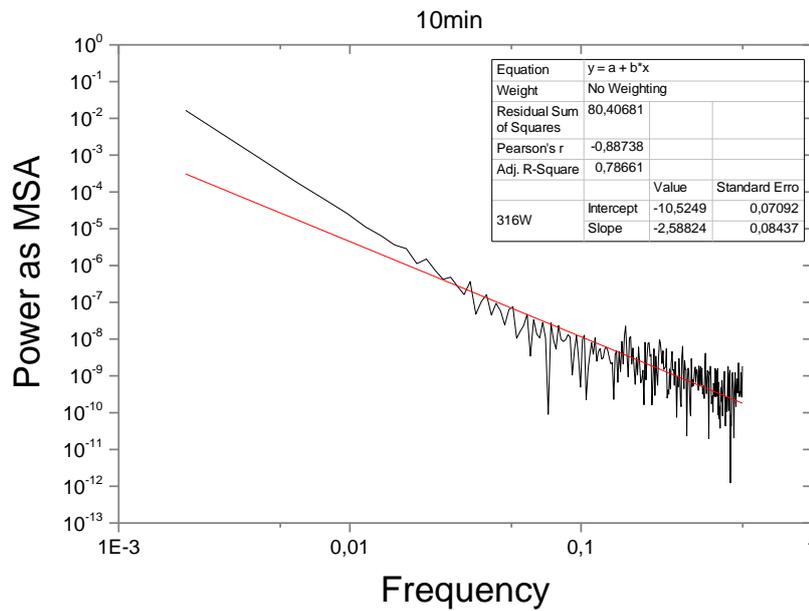


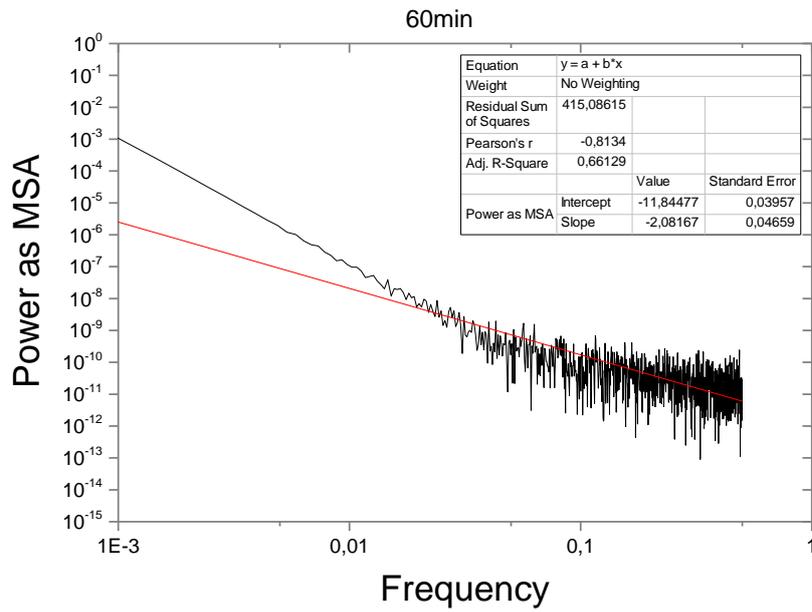
ANEXO I

FFT en PSD a partir del registro E-t

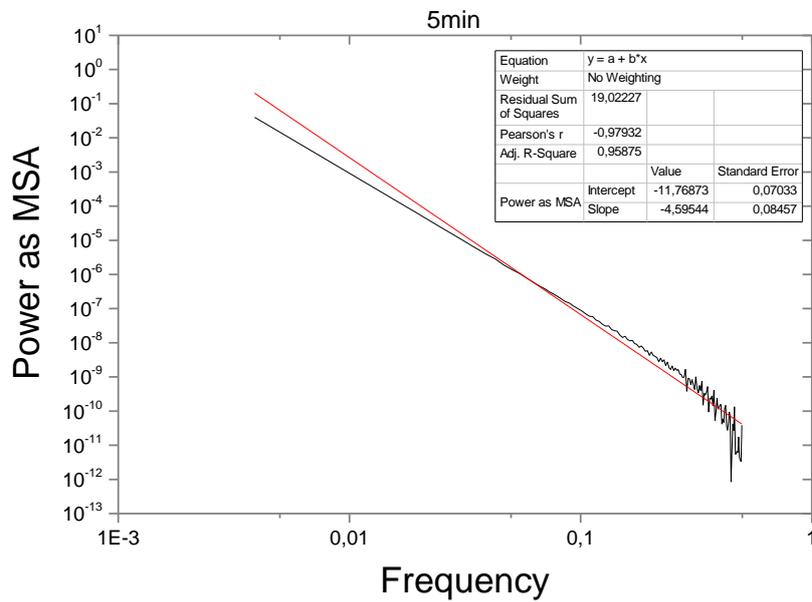
Aceros Wrought

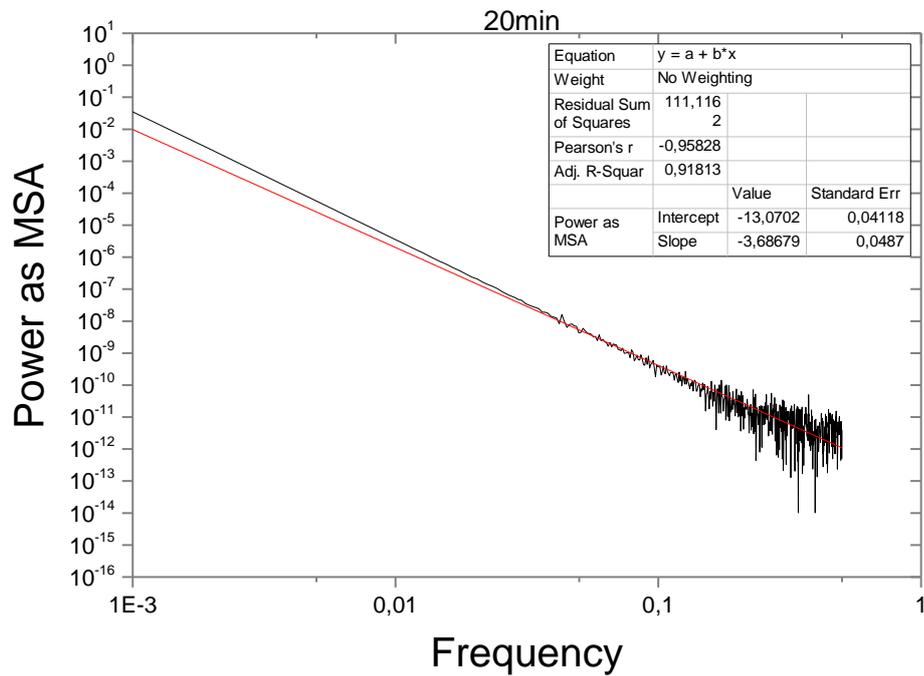
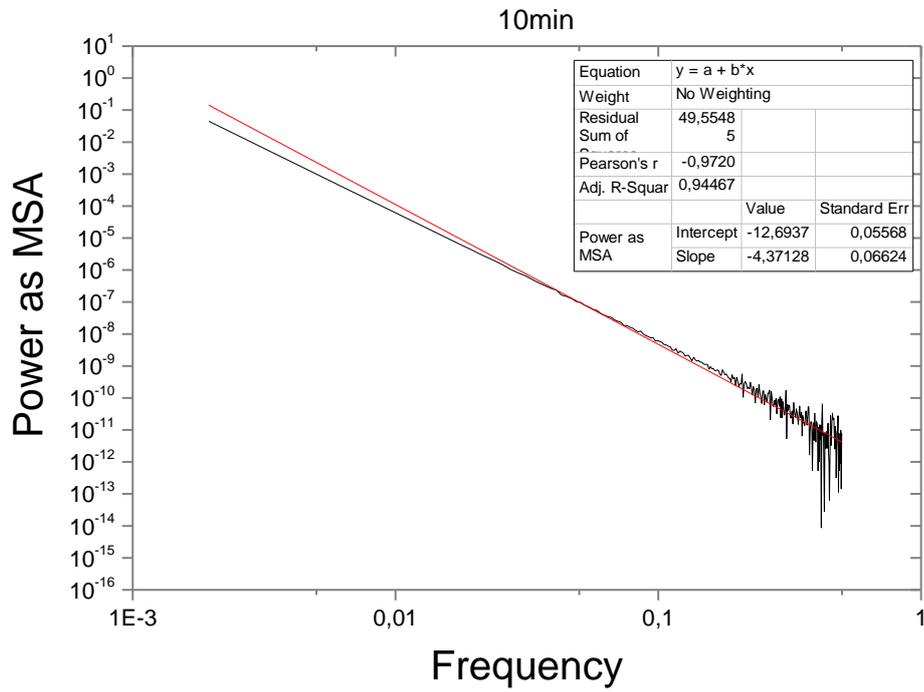
a) 316W



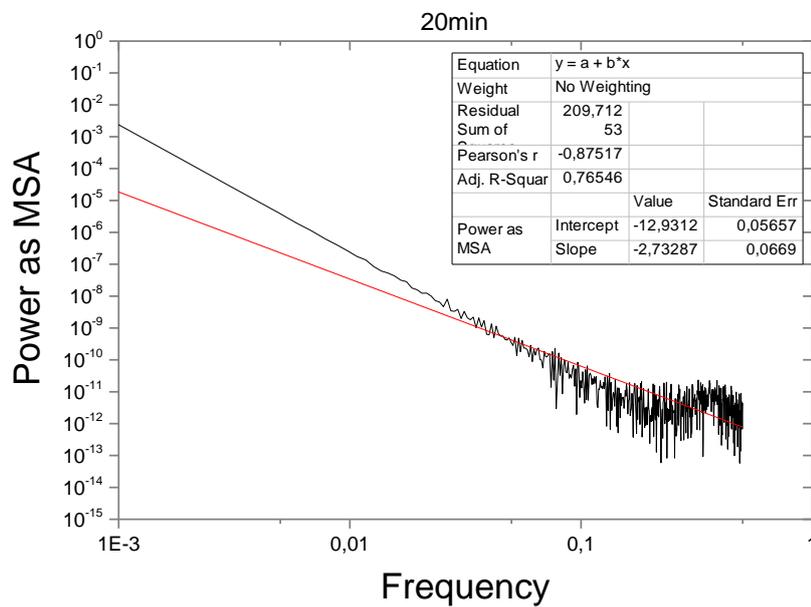
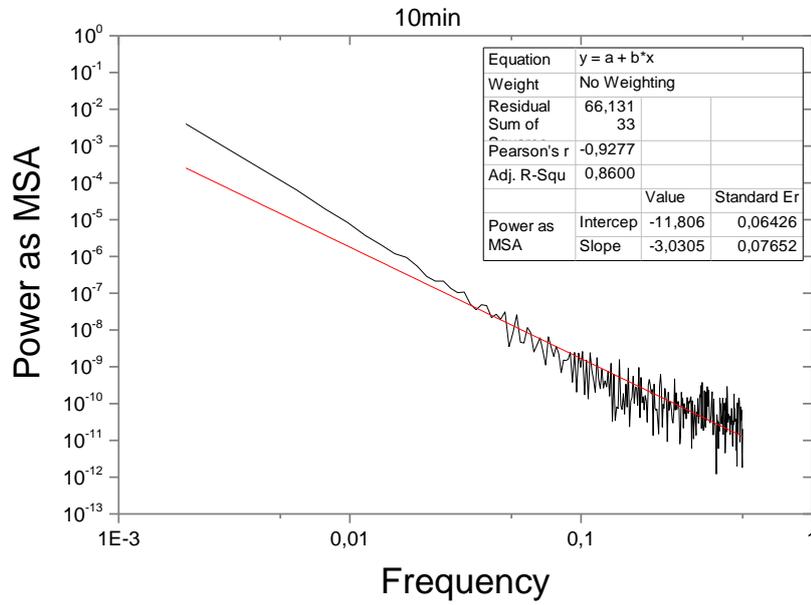


b) 430W

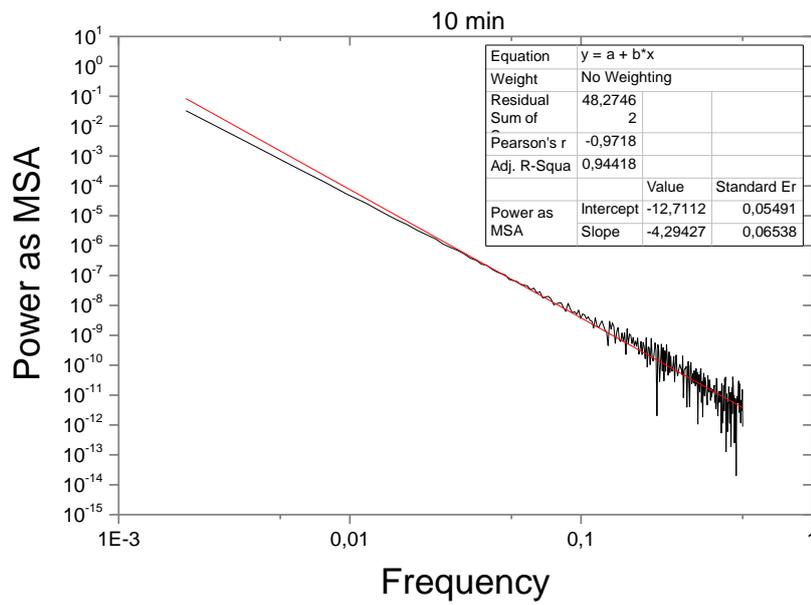
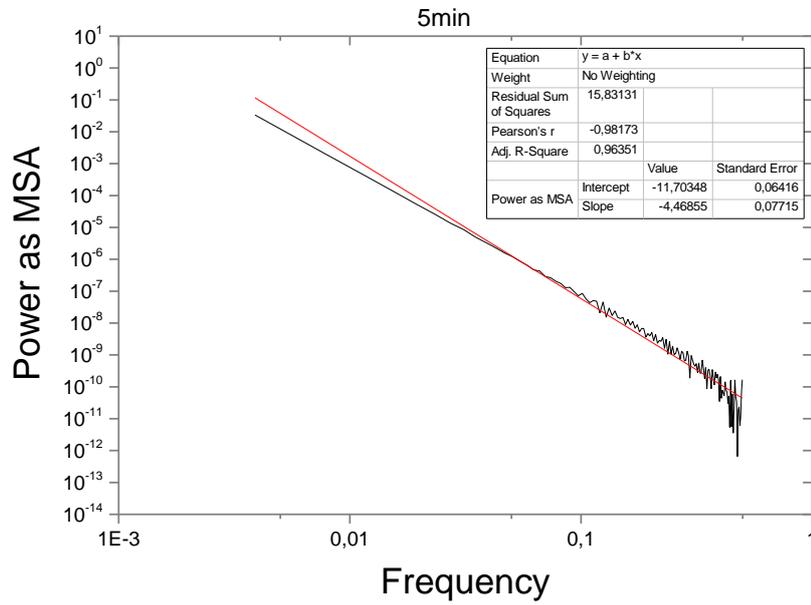


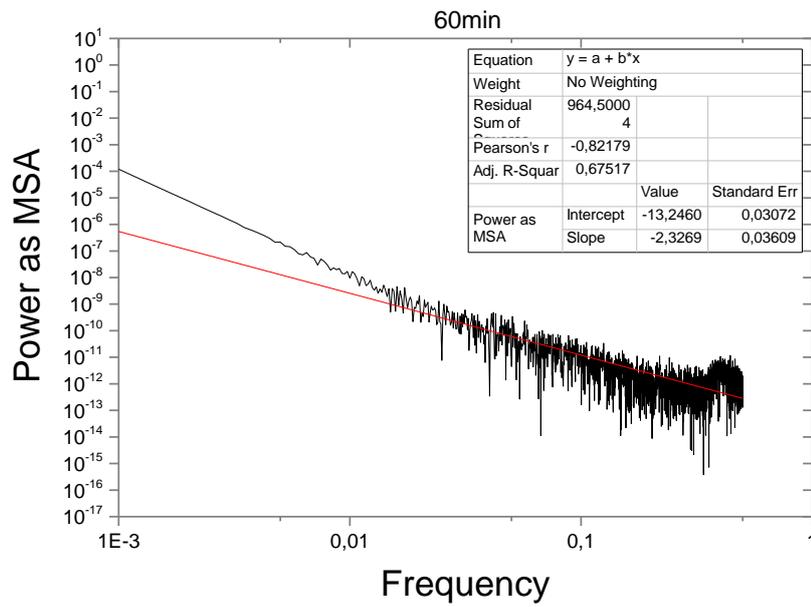
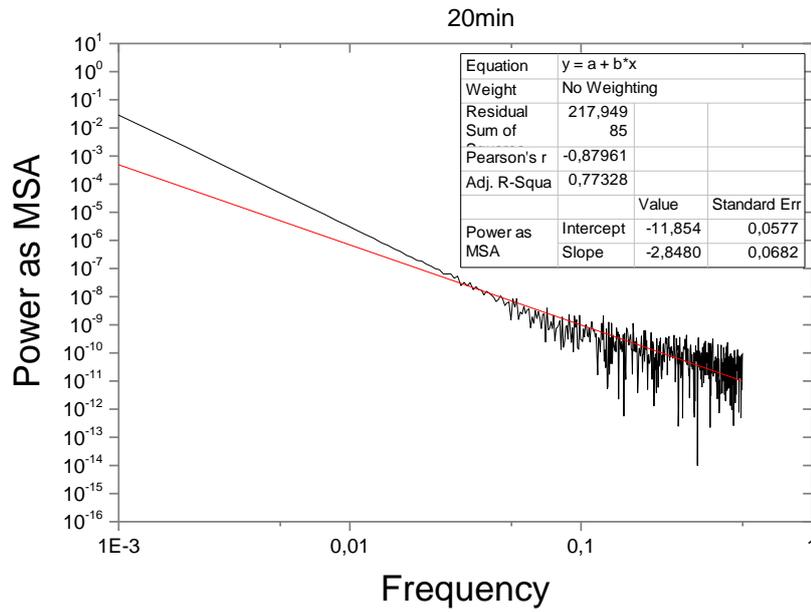


c) 2205



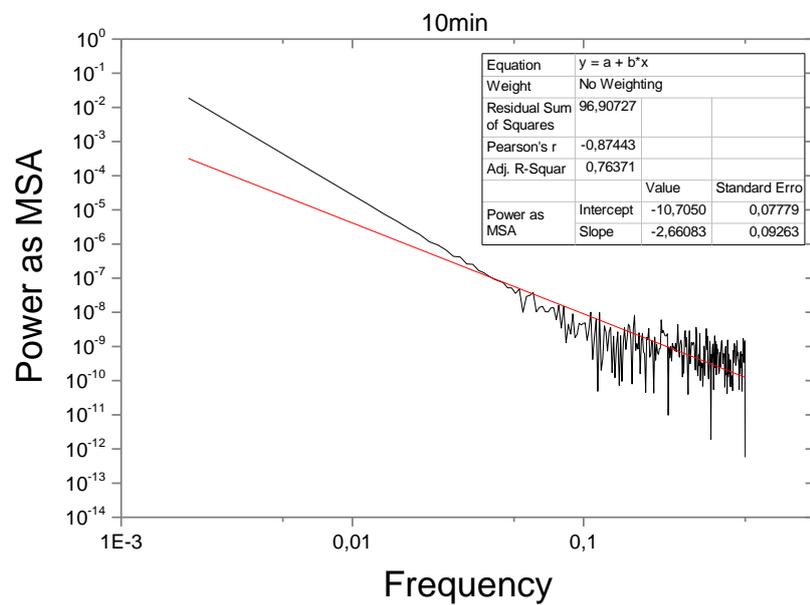
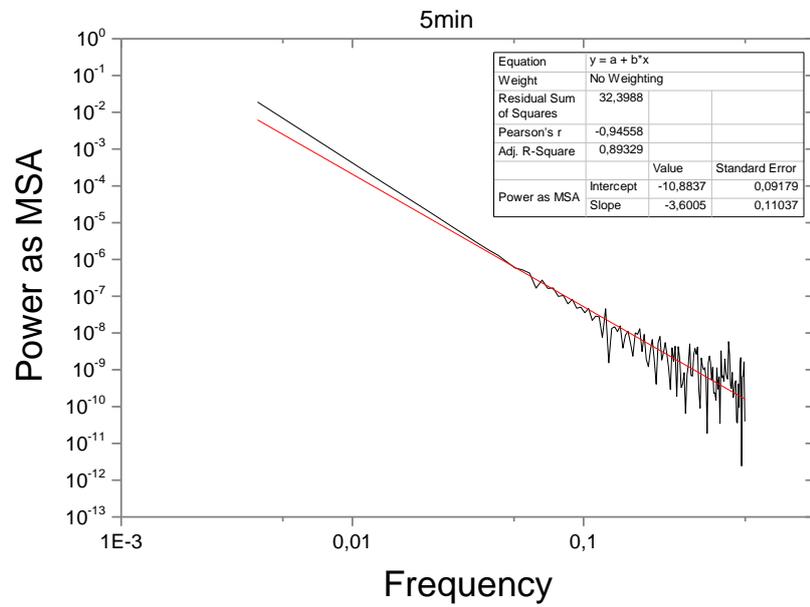
d) 2304

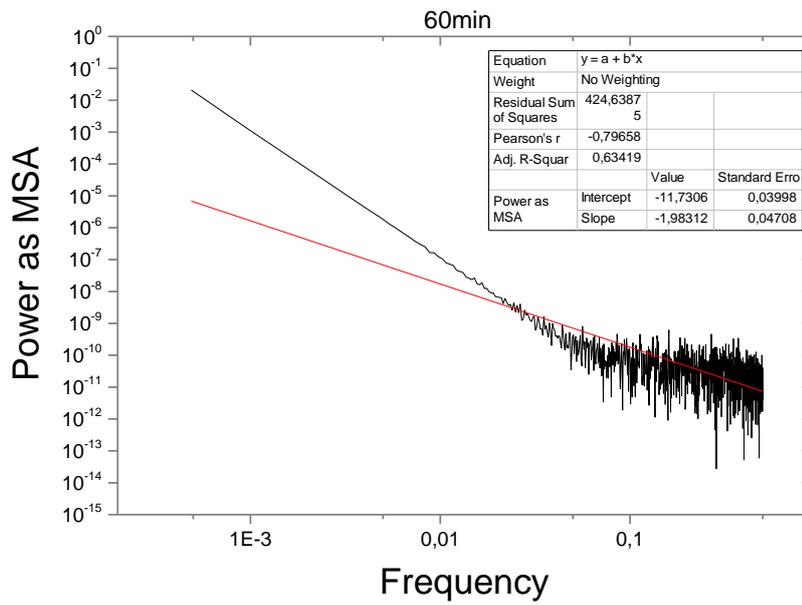
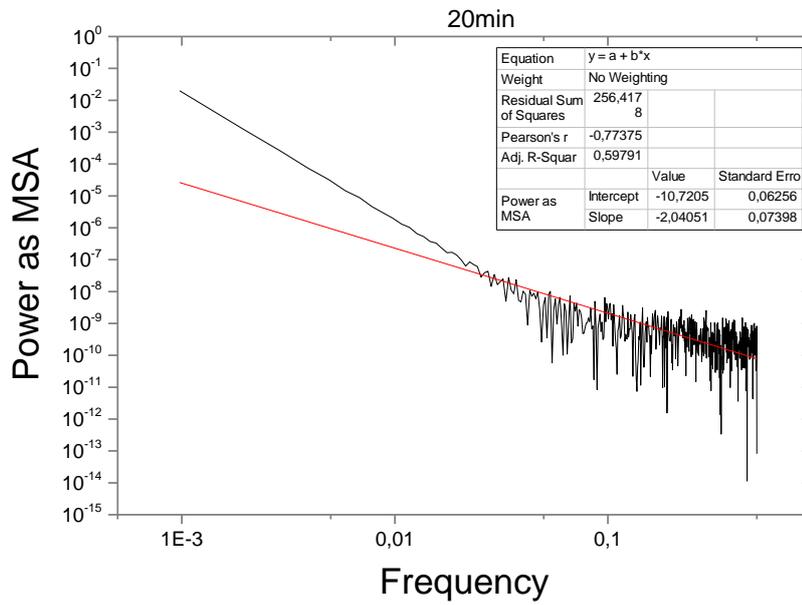


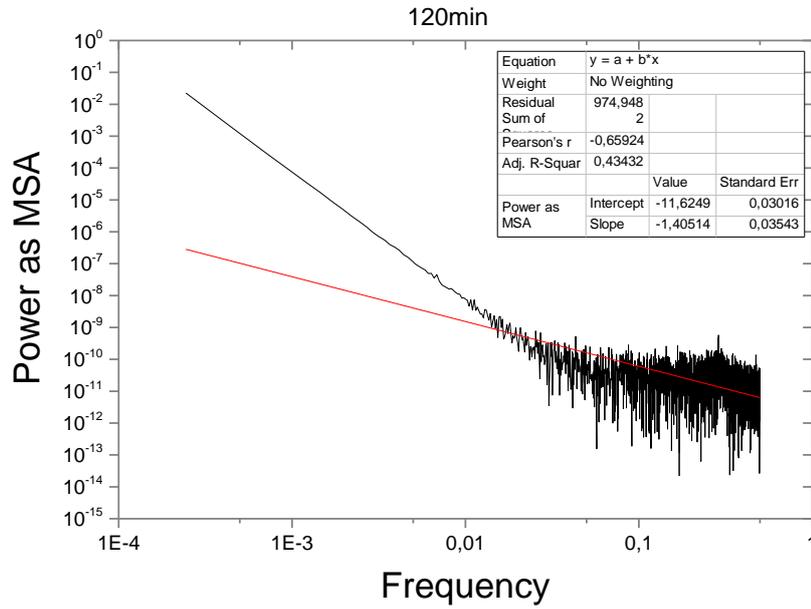


Aceros Pulvimetalúrgicos

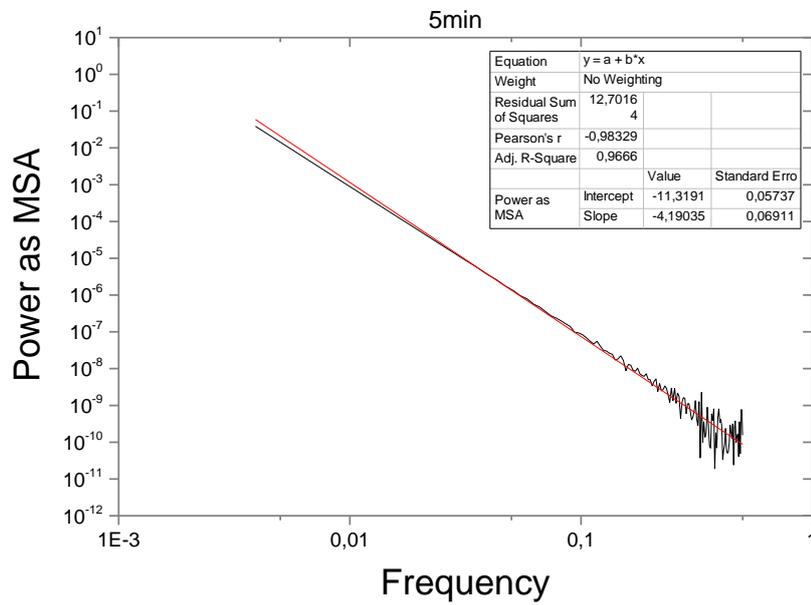
a) 316PM

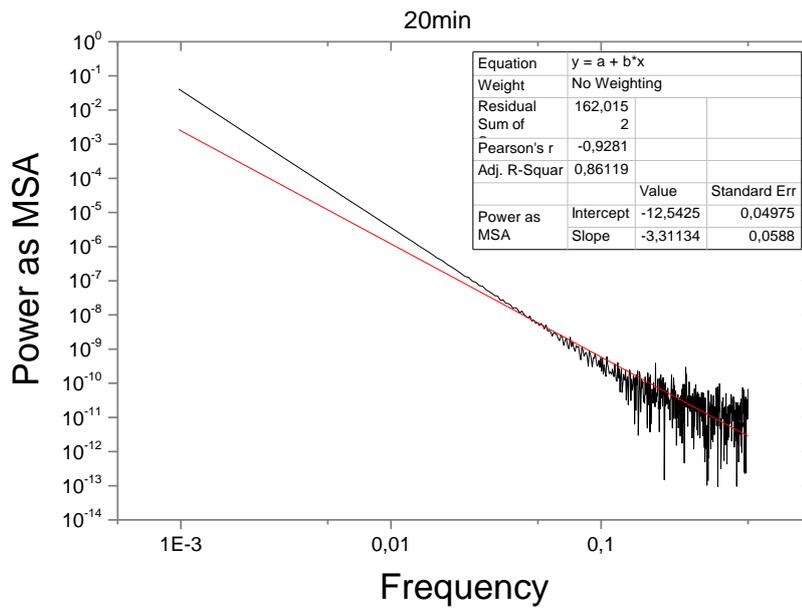
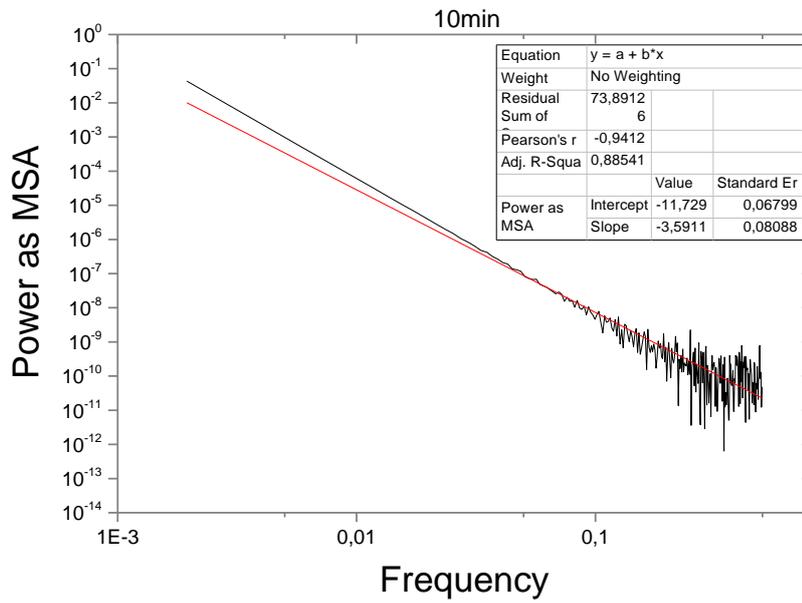




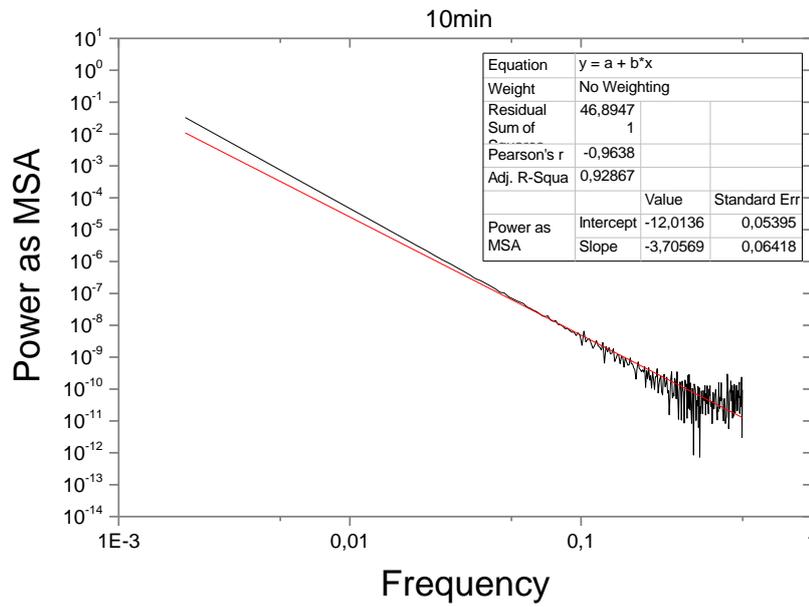
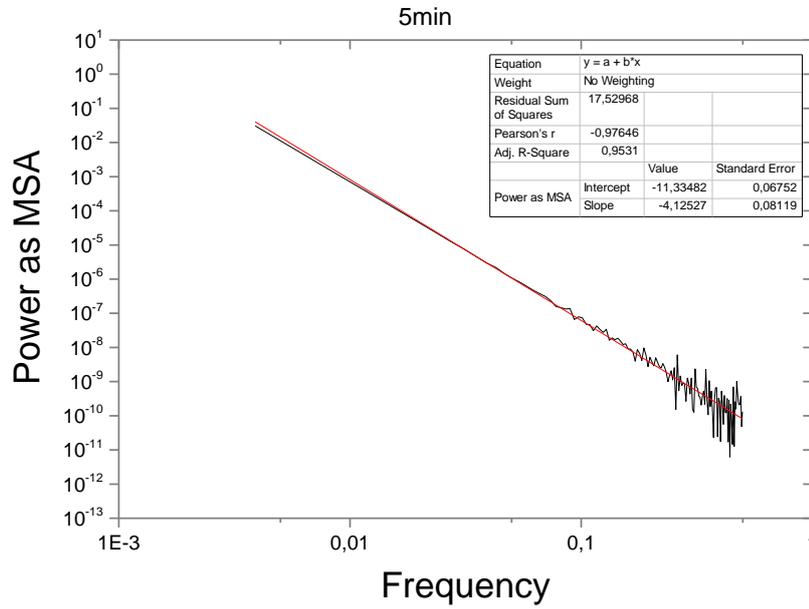


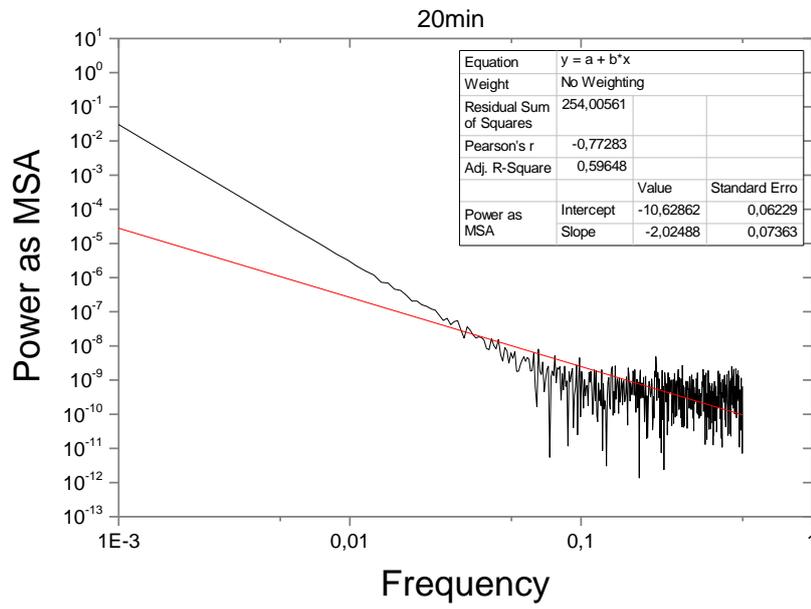
b) 430PM





c) 50/50







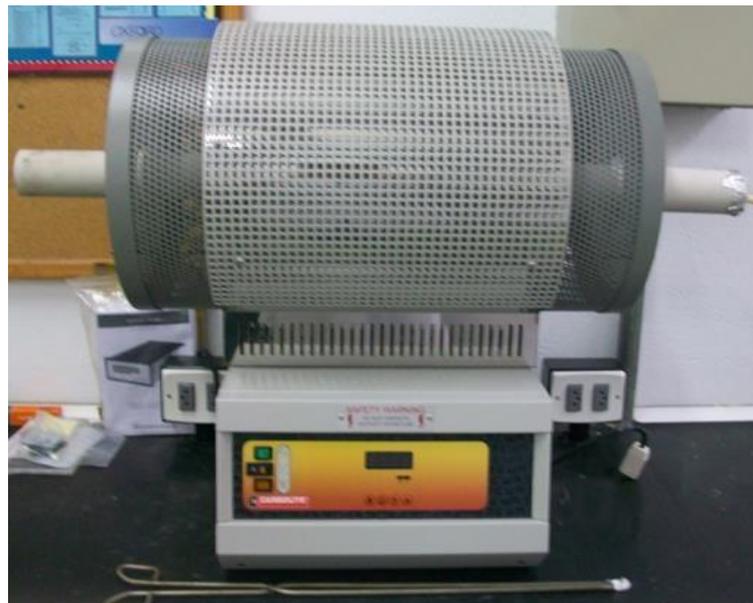
ANEXO II

Equipos utilizados

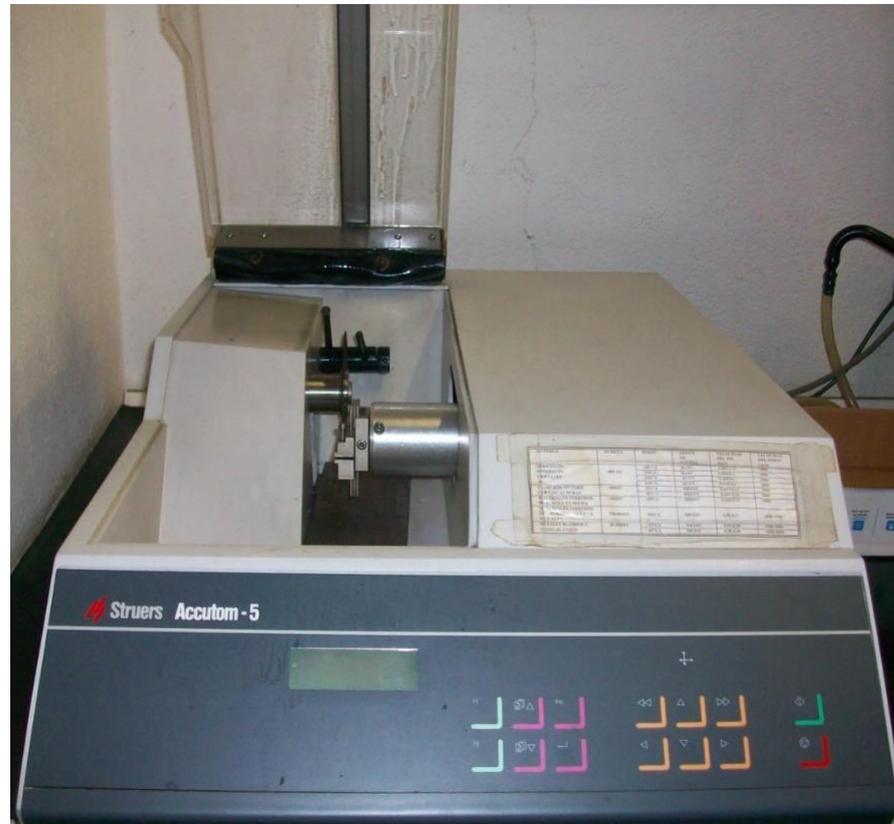
a) Prensa hidráulica de compactación



b) Horno de sinterizado



c) Tronzadora metalográfica de precisión



d) Prensa metalográfica



e) Lijadora de cinta



f) Taladro de columna



g) Desbastadora



h) Equipo de limpieza por ultrasonidos



i) Pulidora mecánica



j) Solartron





BIBLIOGRAFÍA



Bibliografía

- [1] Di Caprio, G. "Los aceros inoxidables". Barcelona: Ebrisa. (1987)
- [2] Morral, F; Jimeno, E; Molera, P; "Metalurgia general" Tomo II. Barcelona: Reverté. (1985).
- [3] Stephen D. Cramer and Bernard S. Covino, Jr. (2003). Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. *ASM Handbook*, 187-205.
- [4] Bilurbina Alter, L., Liesa Mestres, F., & Iribarren Laco, J. "Corrosión y protección". Barcelona: Ediciones UPC. (2003). 103-108.
- [5] Iverson, W. "Transient voltaje change produced in corroding metal and alloy". *Journal of the Electrochemical Society*, (1968). 617-618.
- [6] Pujar, M., Anita, T., Shaikh, H., Daval, R., & Khatak, H "Analysis of Electrochemical Noise (EN) Data Using MEM for Pitting Corrosion of 316 SS in Chloride Solution". *International Journal of Electrochemical Science*. (2007). 301-310.
- [7] Girija, S., Kamachi Mudali, U., Raju, V., Dayal, R., Hatak, H., & Baldeb, R. "Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method". *Materials science and engineering*, (2005). 188.
- [8] Botana, J., Aballe, Á., & Bárcena, M. M. "Ruido Electroquímico: Métodos de Análisis". Cádiz: Septem Ediciones. (2002).
- [9] Kearns, J., Scully, J., Roberge, P., Reichert, D., & Dawson, J. (2007). Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. *Materials and Corrosion*, 327-404.
- [10] Malo-Tamayo, J., & Uruchurtu Chavarín, J. "Técnica del Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión". Queretaro: Juan Genesca LLongueras. (2001).
- [11] Eden, D. "Electrochemical Noise - The First Two Octaves". *Nace International*, (1998). 386.
- [12] Zhang, T., Shao, Y., Meng, G., & Wang, F. "Electrochemical noise analysis of corrosion of AZ91D magnesium alloy in alkaline chloride solution". *Electrochimica Acta* 53. (2007). 561-568.
- [13] Shi, Y., Zhang, Z., Cao, F., & Zhang, J. "Dimensional analysis applied to pitting corrosion measurements". *Electrochimica Acta* 53. (2008). 2688-2698.

- [14] ASTM. G199-09 “Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement”. ASTM STANDARD. (2014).
- [15] Casquete. “Técnica del ruido electroquímico para el estudio del comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidable (Wrought y pulvimetalúrgicos)”. Valladolid: Escuela de Ingenierías Industriales. (2016)
- [16] S. Grija, U. Kamachi Mudali, V.R. Raju, R.K. Dayal, H.S.Khatak, Baldev Raj. “Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method” Materail Science and engineering A 407 (2005) 188-195.
- [17] Tao Zhang, Yawei Shao, Guozhe Meng, Fuhui Wang, Electrochemical noise analysis of the corrosion of AZ91D magnesium alloy in alkaline chloride solution, Electrochimica Acta 53(2007) 561–568.
- [18] Tesis doctoral “Tribocorrosión de biomateriales metálicos modificados superficialmente mediante técnicas de vacío” por ALFREDO DE FRUTOS ROZAS.
- [19] A. Conde and D. E. Williams, “Crevice corrosion and pitting detection on 304 stainless steel using electrochemical noise”, Materials and Corrosion, 50 (1999) 585-590
- [20] X.F.LiuJ.ZhanQ.J.Liu, “The influence of tensile stress on electrochemical noise from aluminum alloy in chloride media” 51 (2009) 1460-1466.
- [21] R.A. Cottis, Interpretation of electrochemical noise data”, corrosión, vol.57, No.3. (2001) 262-285.
- [22] Jorge J. Perdomo and Preet M. Singh, “A review and application of electrochemical noise (ECN) measurements as a corrosion monitoring tool” Institute of Paper Science and Technology Atlanta, Georgia, 2002.