

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADO DE UN ACERO INOXIDABLE
AISI-SAE 630 ENDURECIDO POR PRECIPITACIÓN EN AGUA DE MAR
SINTÉTICA MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

OSCAR IGNACIO PEÑA ORDOÑEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE METALURGIA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2007

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADO DE UN ACERO INOXIDABLE
AISI-SAE 630 ENDURECIDO POR PRECIPITACIÓN EN AGUA DE MAR
SINTÉTICA MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

OSCAR IGNACIO PEÑA ORDOÑEZ

**Trabajo de investigación, presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico.**

Director: Ph. D. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE METALURGIA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2007

DEDICADO

*A Dios por darme la oportunidad de culminar esta meta, quien me dio la
fortaleza y sabiduría para lograrlo.*

*A mis padres, por su apoyo, dedicación y por la confianza que depositaron en
mí.*

A mi hermano, quien a pesar de la distancia siempre ha sido un apoyo a mi vida.

*A Santiago mi sobrino, quien fue esa personita que me alegró en los momentos
más difíciles.*

A Diana, por motivarme, y por el apoyo incondicional que me brindo.

*Finalmente a todos y a cada uno de mis amigos que de una u otra forma me
colaboraron, y a los que no creían también.*

OSCAR IGNACIO PEÑA ORDOÑEZ < pekaz >

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos a:

- Al grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander UIS, por facilitar sus instalaciones y equipos para el desarrollo del presente trabajo.
- Al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, director del proyecto, por su colaboración y orientación necesaria para poder llevar a cabo este proyecto, pero más aun, por brindarme su amistad.
- Al profesor Custodio Vásquez Quintero, director del Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración y por las orientaciones en el transcurso de la investigación.
- A los Ingenieros Hugo Estupiñán, Jesús Machuca y Manuel Andrade, por su colaboración, aporte de ideas y conocimientos que fueron muy útiles en el desarrollo de la investigación.
- A Leonardo, Johana y Juan Gabriel, por su desinteresada colaboración.
- A las personas que me quieren y a las que hoy en día no tanto.
- Y finalmente a mis amigos del colegio, los que no estuvieron y los que solo aparecieron el día de la sustentación.

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADO DE UN ACERO INOXIDABLE AISI-SAE 630 ENDURECIDO POR PRECIPITACIÓN EN AGUA DE MAR SINTÉTICA MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS*.

AUTOR: PEÑA, Oscar, I.**

Palabras claves: Acero inoxidable, Endurecimiento por precipitación, Agua de mar, Picado, Aireación diferencial.

Los aceros inoxidables endurecidos por precipitación son una alternativa a los demás aceros inoxidables, un caso especial es el acero inoxidable AISI-SAE 630, el cual contiene en su composición química elementos aleantes como Nb y Ta evitando así la formación de carburos ricos en cromo, los cuales disminuyen la resistencia a la corrosión. Sin embargo, se ha encontrado que este material puede presentar corrosión localizada en ambientes agresivos como el agua de mar, dado que los iones cloruro afectan estos materiales.

En la presente investigación se estudió el acero inoxidable AISI-SAE 630 en estado de entrega y después de un tratamiento térmico, con el fin de eliminar tensiones posiblemente producidas durante el tiempo de servicio, en un medio que simulo las condiciones del agua de mar, para conocer el comportamiento del material bajo estas condiciones, en un tiempo de treinta y cinco días. Se emplearon las técnicas electroquímicas resistencia a la polarización (R_p), espectroscopia de impedancias (EIS), polarización cíclica, y las pruebas de aireación diferencial y temperatura critica de picado (CPT), con el fin de determinar la velocidad de corrosión por picado, y la CPT.

Los resultados mostraron que las técnicas de EIS y R_p no son las más adecuadas para medir la velocidad de corrosión por picado. La probeta "Blanco" presento una mayor susceptibilidad a la corrosión por picado dado que el valor de E_p fue menor, además para esta probeta la profundidad de picado fue mayor, lo cual se confirmo por el perfil de profundidad, dando como resultado una velocidad de corrosión más alta, probablemente por la ausencia de Ta en este material. La CPT para el acero inoxidable AISI-SAE 630 fue de $29 \pm 1^\circ\text{C}$, la cual esta muy cercana a la temperatura de servicio, siendo esta variable (Temperatura) quien haya sido la causante del deterioro del material.

* PROYECTO DE GRADO

** FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUÍMICAS, ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF PITTING CORROSION OF STAINLESS STEEL AISI-SAE 630 HARDENED BY PRECIPITATION IN SEA SYNTHETIC WATER BY MEANS OF TECHNIQUE ELECTROCHEMICAL*.

AUTHOR: PEÑA, Oscar, I. **

Key Words: Stainless Steel, hardened by precipitation, sea water, pitting, differential aeration.

DESCRIPTION

The stainless steel hardened by precipitation is an alternative from other stainless steel, a special case is the stainless steel AISI-SAE 630, which contains alloying elements such as Nb and Ta which avoiding the formation of carbides rich in chrome, that decrease the resistance to corrosion. Nevertheless, it has been found that this material may show some sort of corrosion located in aggressive environments such as the sea water, this result because the chloride ions affect these materials.

In this research the stainless steel AISI-SAE 630 was studied under two conditions: manufacturing condition and after a thermal treatment, with the purpose of eliminating stress possibly produced during the service time, in an environment simulating the sea water conditions, in order to analyze the behavior of this material under these conditions, during 35 days. The techniques used were electrochemical resistance to polarization (R_p), spectroscopy of impedances (EIS), cyclical polarization, and differential aeration test and critical pitting temperature (CPT), in order to determine the corrosion rate by pitting, and the CPT.

The results showed that the techniques of EIS and R_p are not the most adequate for measuring the corrosion rate by pitting. The test specimen without treatment presented a highest susceptibility to the pitting corrosion with E_p value smaller, which was confirmed by the profile depth, giving as a result a higher rate, probably for absence of tantalum in this material. The CPT for the stainless steel was of $29 \pm 1^\circ\text{C}$, which is very close to the temperature of service, being this variable (temperature) the cause of the deterioration of the material.

* DEGREE WORK

** FACULTY OF PHYSICAL – CHEMICAL ENGINEERING, SCHOOL OF METALLURGICAL ENGINEERING

The Director: Ph.D. Dario Yesid Peña Ballesteros

CONTENIDO

Pág

INTRODUCCIÓN

1. MARCO TEÓRICO

3

1.1 DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES

3

1.1.1. Aceros inoxidables martensíticos.

4

1.1.2 Aceros inoxidables ferríticos.

4

1.1.3 Aceros inoxidables austeníticos.

5

1.1.4 Aceros Inoxidables dúplex

5

1.1.5 Aceros inoxidables endurecidos por precipitación.

5

1.2 EFECTOS DE LOS DISTINTOS ELEMENTOS ALEANTES EN LOS ACEROS INOXIDABLES

6

1.2.1 Cromo

6

1.2.2 Níquel.

6

1.2.3 Molibdeno.

6

1.2.4 Titanio.

7

1.2.5 Niobio.

7

1.2.6 Manganeso.

7

1.2.7 Carbono.

7

1.2.8 Nitrógeno.

8

1.3 LA CAPA PASIVA

8

1.4 ACERO INOXIDABLE ENDURECIDO POR PRECIPITACIÓN AISI-SAE 630

9

1.4.1 Composición Química.

10

1.4.2 Propiedades físicas.

10

1.4.3 Propiedades Mecánicas.

11

1.5 FORMAS DE CORROSIÓN

11

1.5.1 Picado.

11

1.5.2 Aireación diferencial.

16

1.6 ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN LOS ACEROS INOXIDABLES

19

1.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	21
1.7.1 Polarización cíclica.	22
1.7.2 Resistencia a la polarización (Rp).	23
1.7.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).	26
1.7.4 Temperatura Crítica de Picado (CPT).	28
2. OBJETIVOS	30
2.1 OBJETIVO GENERAL	30
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	33
3.2 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA	33
3.3 TRATAMIENTO TÉRMICO DEL MATERIAL	34
3.4 CORTE Y PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS	36
3.5 ANÁLISIS METALOGRAFICO	37
3.6 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN (Agua de Mar Sintética)	40
3.7 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	40
3.7.1 Pruebas Preliminares.	42
3.7.2 Pruebas Finales.	43
3.8 ANÁLISIS DE RESULTADOS	45
3.9 CONCLUSIONES	45
3.10 ELABORACIÓN Y SUSTENTACIÓN DEL INFORME FINAL	46
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	47
4.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS	48
4.1.1 Pruebas realizadas a la probeta “Estado de Entrega”.	48
4.1.2 Pruebas realizadas a la probeta “Blanco”.	51
4.1.3 Análisis de los datos obtenidos en las pruebas de espectroscopia de impedancia.	53
4.2 COMPORTAMIENTO DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN POR CORRIENTE DIRECTA	55
4.2.1 Pruebas realizadas a la probeta “Estado de Entrega”.	55
4.2.2 Pruebas realizadas a la probeta “Blanco”	57
4.3 POLARIZACIÓN CÍCLICA	59

4.4 AIREACIÓN DIFERENCIAL	61
4.5 TEMPERATURA CRÍTICA DE PICADO	63
4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	64
5. CONCLUSIONES	73
RECOMENDACIONES	75
BIBLIOGRAFÍA	

LISTA DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1. Composición Química	10
TABLA 2. Propiedades Físicas	10
TABLA 3. Propiedades Mecánicas	11
TABLA 4. Composición química del acero inoxidable AISI-SAE 630.	33
TABLA 5. Propiedades mecánicas del acero inoxidable AISI-SAE 630.	34
TABLA 6. Reactivos y cantidades utilizadas.	40
TABLA 7. Caracterización de la solución.	40
TABLA 8. Condiciones electroquímicas de operación generales para la realización de las pruebas electroquímicas con el potencióstato GAMRY.	43
TABLA 9. Valores de resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica para el estado de entrega.	51
TABLA 10. Valores de resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica para el Blanco.	53
TABLA 11. Valores de resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de oxidación obtenidos.	59
TABLA 12. Valores de E_{corr} , E_p y E_{pp} para las curvas de Polarización Cíclica	60
TABLA 13. Valores de profundidad de picado, probeta “Estado de Entrega”	67
TABLA 14. Valores de profundidad de picado, probeta “Blanco”	69

LISTA DE FIGURAS

	Pág
FIGURA 1. Diagrama del corte transversal de un acero inoxidable.	3
FIGURA 2. Mecanismo de corrosión en una picadura.	16
FIGURA 3. Diseño de celda de Aireación Diferencial.	17
FIGURA 4. Esquema de la formación del picado dentro de la grieta.	19
FIGURA 5. Gráfica típica de polarización cíclica	22
FIGURA 6. Gráfica típica de la Resistencia a la Polarización.	24
FIGURA 7. Gráfico de Nyquist para el circuito equivalente de Rancles.	27
FIGURA 8. Grafico de Bode típico para un modelo de circuito equivalente.	27
FIGURA 9. Gráfica típica para la determinación de la Temperatura Crítica de Picado.	29
FIGURA 10. Diagrama de flujo de la metodología	31
FIGURA 11. Microestructura del acero AISI-SAE 630, en estado de entrega, atacado con Villela. a) 200X b) 500x c) 1000X	38
FIGURA 12. Microestructura del acero AISI-SAE 630, con tratamiento térmico, atacado con Villela. a) 200X b) 500X c) 1000X.	39
FIGURA 13. Micrografía de “Estado de Entrega” del acero AISI-SAE 630, a 300 aumentos.	65
FIGURA 14. Espectro semicuantitativo EDS de la capa de óxido formado sobre la superficie del picado del acero AISI-SAE 630.	65
FIGURA 15. Mapa EDS de la capa de oxido formada sobre la superficie del picado.	66
FIGURA 16. Rompimiento de la superficie del material, e iniciación del picado.	66

FIGURA 17. Crecimiento de la picadura y residuos de corrosión alrededor de ella.	67
FIGURA 18. Perfil de profundidad probeta “Estado de entrega”	68
FIGURA 19. Micrografía de la probeta “Blanco” del acero AISI-SAE 630 a 300 aumentos.	69
FIGURA 20. Perfil de profundidad probeta “Blanco”	71

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	Pág.
FOTOGRAFÍA 1. Sección total eje del barco, L=2,65 m. Secciones cortadas de L=0.66m c/u y Diámetro 2 Pulg.	35
FOTOGRAFÍA 2. Estado de entrega del material, el cual estuvo expuesto al agua de mar.	35
FOTOGRAFÍA 3. Tamaño de probetas para los distintos ensayos electroquímicos.	36
FOTOGRAFÍA 4. Montaje de probetas en resina para la prueba de aireación diferencial.	36
FOTOGRAFÍA 5. Montaje de la celda plana.	41
FOTOGRAFÍA 6. Montaje para medidas electroquímicas	42
FOTOGRAFÍA 7. Montaje de la celda de Aireación Diferencial.	44
FOTOGRAFÍA 8. Montaje para la prueba Temperatura Crítica de Picado.	45

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
GRÁFICA 1. Potencial de circuito abierto para las probetas ensayadas.	48
GRÁFICA 2. Prueba EIS probeta “Estado de Entrega” de 0, 1 y 3 horas	48
GRÁFICA 3. Prueba EIS probeta “Estado de Entrega” de 1, 6 y 13 días.	49
GRÁFICA 4. Prueba EIS probeta “Estado de Entrega” de 20, 25 y 35 días.	49
GRÁFICA 5. Prueba (EIS) probeta “Blanco” de 0, 1 y 3 horas.	51
GRÁFICA 6. Prueba (EIS) probeta “Blanco” de 1,6 y 13 días.	52
GRÁFICA 7. Prueba (EIS) probeta “Blanco” de 20,25 y 35 días.	52
GRÁFICA 8. Resistencias obtenidas por corriente alterna de las probetas analizadas.	54
GRÁFICA 9. Admitancias obtenidas por corriente alterna de las probetas analizadas.	54
GRÁFICA 10. Resistencia a polarización de la probeta “Estado de Entrega” de 0, 1 y 3 horas.	55
GRÁFICA 11. Resistencia a polarización de la probeta (Estado de Entrega) de 1, 6 y 13 Días.	56
GRÁFICA 12. Resistencia a polarización de la probeta (Estado de Entrega) 20, 25 y 35 Días.	56
GRÁFICA 13. Resistencia a polarización de la probeta “Blanco” 0, 1 y 3 horas.	57
GRÁFICA 14. Resistencia a polarización de la probeta “Blanco” 1, 6 y 13 días.	57

GRÁFICA 15. Resistencia a polarización de la probeta “Blanco” 20, 25 y 35 días.	58
GRÁFICA 16. Resistencias obtenidas por corriente directa de las probetas analizadas.	58
GRÁFICA 17. Polarización cíclica para la probeta “Estado de Entrega”	59
GRÁFICA 18. Polarización cíclica para la probeta “Blanco”.	60
GRÁFICA 19. Curva de la celda de Aireación Diferencial para “Estado de Entrega”.	62
GRÁFICA 20. Curva de la celda de Aireación Diferencial para “Blanco”	62
GRÁFICA 21. Curvas para el cálculo de la temperatura crítica de picado.	64

LISTA DE ANEXOS

	Pág
ANEXO A	75
ANEXO B	76
ANEXO C	77

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el avance de la metalurgia se fundamenta en el estudio de las propiedades físicas, químicas y electroquímicas de metales y aleaciones. Entre las aleaciones más utilizadas se encuentran los aceros inoxidable los cuales incluyen un amplio grupo de materiales cada uno con características especiales. Un ejemplo son los aceros inoxidable endurecidos por precipitación, los cuales son particularmente una alternativa a los demás aceros inoxidable, combinando ductilidad, alta resistencia y tenacidad lo que le confiere una buena resistencia a la corrosión. Piezas tales como engranajes, ejes, válvulas y otros, fabricados en estos aceros inoxidable, son muestra de la variedad de los productos que se pueden obtener.

La resistencia y la dureza de los aceros inoxidable endurecidos por precipitación pueden ser mejoradas por la formación de partículas de una segunda fase finamente dispersas en la matriz. El proceso necesita un tratamiento térmico apropiado llamado endurecimiento por precipitación. El término envejecimiento también es utilizado para nombrar este proceso, dado que la resistencia aumenta con el tiempo, es decir, con el envejecimiento de la aleación cuando es sometida a una temperatura adecuada.

El tratamiento de precipitación supone las siguientes etapas: solubilización para disolver precipitados solubles, enfriamiento rápido para evitar la formación de precipitados estables y posteriormente el tratamiento de envejecimiento propiamente dicho, donde el material es mantenido a una temperatura determinada para que exista la nucleación y el crecimiento de precipitados.

Un caso especial de estos aceros es el acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación, el cual contiene en su composición química elementos aleantes como el Niobio y Tantalio los cuales hacen de este acero el de mayor resistencia corrosiva en su grupo (Endurecidos por precipitación).

Sin embargo, se ha encontrado que este material puede presentar corrosión localizada en ambientes agresivos como el agua de mar, dado que la presencia de los iones cloruro siempre afectarán drásticamente estos materiales, reflejando una problemática debido al impacto que causan en las industrias en las cuales se utiliza.

Por lo descrito anteriormente es importante realizar un estudio sobre el acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación, en un medio que simule el agua de mar con el fin de determinar su resistencia al picado, dado que su diseño, fabricación y composición química deberían asegurar una alta resistencia a estos medios agresivos.

Este trabajo comprende la determinación de la velocidad de corrosión a partir de la prueba de aireación diferencial, las técnicas potenciodinámicas cíclicas, resistencia a la polarización (R_p) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS); dado que la temperatura puede influir en la formación de corrosión localizada, se determinará la temperatura crítica de picado (CPT) para tener un mayor control sobre el acero inoxidable AISI-SAE 630.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES

La Norma Europea 10020 define y clasifica los aceros inoxidable en función de su composición química, basada en el análisis de la colada. Según esta norma, se consideran aceros inoxidable “cualquier tipo de acero aleado cuyo peso contenga como mínimo un 10.50% de cromo, pero no más del 1.20% de carbono, con cualquier otro elemento de aleación o sin él.

Si se observa la estructura del acero inoxidable, esta no es homogénea debido a los procesos térmicos a los que está sometido. Como consecuencia de ello, los cristales que constituyen el acero cambian su orientación en el espacio y forman la estructura básica que se llama “grano”. En las capas más cercanas a la pasiva, estos granos son más pequeños debido a los procesos de laminación que sufre el acero inoxidable (Figura 1).

FIGURA 1. Diagrama del corte transversal de un acero inoxidable. [1]



Existen varias nomenclaturas para designar a los aceros inoxidable. Una de las más antiguas y de las más usadas en el sector es la AISI-SAE, cuyas siglas

significan “American Iron and Steel Institute” (Instituto Americano del Hierro y del Acero), aunque también hay otras como la UNS, que significa “Unified Numbering System”. La nomenclatura AISI-SAE va acompañada de tres números; las series del 200 y 300, generalmente son aceros inoxidable austeníticos, mientras que la serie del 400 son ferríticos o martensíticos. Algunos aceros pueden tener además una o dos letras que indican alguna modificación en la composición ^[1].

La variación en el contenido de diferentes elementos (Ni, Mo, etc.) determinan los diferentes tipos de aceros inoxidable, caracterizados fundamentalmente por su microestructura cristalina.

De esta forma se dividen en cinco grandes grupos:

1.1.1 Aceros inoxidable martensíticos. Son en general, aleaciones de cromo, hierro y carbono, en unas proporciones, aproximadamente, del 11 al 18% en cromo y del 0.1 al 1.20% en carbono. La característica principal es su templabilidad, única de todas estas series que la poseen. La templabilidad es la propiedad que permite endurecer los materiales mediante tratamientos térmicos y posterior enfriamiento de forma brusca. Por eso, estos aceros son especialmente indicados para las aplicaciones que requieren una elevada dureza o resistencia. Por el contrario, son los menos resistentes a la corrosión. Tiene una ductilidad mediana en frío, aunque son fácilmente deformables en caliente. La ductilidad es la propiedad que tienen algunos metales para poderse deformar en forma de láminas. Sus tipos estándar más característicos son el AISI-SAE 410 y AISI-SAE 420 ^[2].

1.1.2 Aceros inoxidable ferríticos. Son como los anteriores, aleaciones de hierro, cromo y carbono, siendo el contenido de cromo algo más alto (del orden del 15 al 27%) que en los martensíticos y el contenido de carbono más bajo (en general, menor del 0.12%), no siendo por ello, templables. Son más resistentes a la corrosión y a la oxidación que los anteriores, incluso a temperaturas más altas.

Se elaboran muy bien, soldándose con facilidad, pero presentan una gran fragilidad en la zona afectada por la soldadura. El acero ferrítico más conocido es el AISI-SAE 430. [2]

1.1.3 Aceros inoxidables austeníticos. Son aleaciones de níquel (de 6 a 26%), cromo (de 16 a 30%), hierro y carbono (de 0.02 a 0.25%). No son templeables, presentan una ductilidad buena que permite incluso la embutición profunda y son fácilmente soldables. Es el grupo más generalizado y el que reúne las mejores condiciones de resistencia al calor y a la corrosión. Los tipos más conocidos son el AISI-SAE 304 y el AISI-SAE 316. [2]

1.1.4 Aceros Inoxidables dúplex. Estos aceros inoxidables, no son precisamente nuevas aleaciones, ya que fueron producidos por primera vez, hace ya más de 60 años. Sin embargo, los primeros aceros inoxidables dúplex presentaron una serie de inconvenientes, como una elevada susceptibilidad a la precipitación de fases secundarias, baja tenacidad, baja resistencia a la corrosión y poca soldabilidad.

El empleo del N como elemento de aleación revolucionó el desarrollo de estas aleaciones y permitió la aparición de la segunda generación de aceros inoxidables dúplex en la década de los 80, del cual el más representativo es sin lugar a dudas el acero inoxidable del tipo 22% cromo y 5% níquel. Estas aleaciones son muy resistentes a la corrosión por picaduras inducida por cloruros. Como su nombre lo indica, los aceros inoxidables dúplex están constituidos microestructuralmente por dos fases: ferrita y austenita.

1.1.5 Aceros inoxidables endurecidos por precipitación. Estos aceros inoxidables endurecidos por precipitación (PH) son una alternativa a los demás aceros inoxidables combinando ductilidad, alta resistencia y tenacidad, manteniendo la resistencia a la corrosión. Contienen en su composición química

elementos como Al, Nb y Ta y sus propiedades se deben al endurecimiento por solución sólida, por deformación, por envejecimiento y por la transformación de la martensita.

La resistencia y dureza de los aceros inoxidables endurecidos por precipitación pueden ser mejoradas por la formación de partículas de una segunda fase finamente dispersas en la matriz. El acero primero se calienta y después se temple para inducir que la austenita se transforme en martensita. El recalentamiento permite tener precipitados como el Ni_3Al a partir de la martensita.

1.2 EFECTOS DE LOS DISTINTOS ELEMENTOS ALEANTES EN LOS ACEROS INOXIDABLES

1.2.1 Cromo. El cromo es un elemento fundamental en la aleación. Químicamente le proporciona al material propiedades antioxidantes debido a la formación de una película de óxido de cromo repartida en toda la superficie, a la cual se le conoce como capa pasiva. Esta película es tan fina que no es posible observarla ni con técnicas de microscopía electrónica. Cuanto mayor es el contenido en cromo de los aceros inoxidables, mayor resulta su resistencia a la corrosión. ^[2]

1.2.2 Níquel. En los aceros inoxidables austeníticos se adiciona también níquel, siendo el contenido entre el 6 y el 26%, y el cromo entre el 16 y el 30%. La combinación más común de 18/8 indica una composición en cromo del 18% y de níquel del 8%. El níquel le proporciona al acero inoxidable propiedades como la maleabilidad, solubilidad, antimagnetismo, etc. ^[2]

1.2.3 Molibdeno. El molibdeno se adiciona a algunos aceros inoxidables, aceros al cromo y al níquel para aumentar la resistencia a la corrosión en determinados

ambientes agresivos. Además de mejorar la resistencia anticorrosiva, este elemento imparte al producto mejoras en las propiedades mecánicas tanto en frío como en caliente (resistencia a la tracción, termofluencia, etc.)^[3]

1.2.4 Titanio. El titanio se añade a los aceros inoxidable al cromo-níquel como elemento estabilizador del carbono, cumpliendo las mismas funciones que el niobio, ya que al tener una gran avidez por el carbono forma carburo de titanio evitando la formación de carburos de cromo que harían perder inoxidable al acero. Al igual que el niobio es un elemento afinador del grano que en determinados aceros inoxidable austeníticos provoca precipitados que hacen que el acero tenga más rigidez en caliente. También mejora la soldabilidad de los aceros ferríticos al desaparecer la zona martensítica frágil que se forma cerca a la soldadura.^[3]

1.2.5 Niobio. El niobio es un elemento que se aplica también al acero inoxidable como elemento estabilizador. El niobio imparte al material gran resistencia a la corrosión intergranular evitando la formación de carburos ricos en cromo que daría lugar a fenómenos de sensibilización a la corrosión intergranular^[3].

1.2.6 Manganeso. Este elemento, más que favorecer la formación de la austenita, lo que hace es aumentar su estabilidad. Se considera un elemento gammágeno que favorece la fase sigma de los aceros ferríticos que contienen del 25 al 30% de cromo. Con contenidos superiores al 10% de manganeso se obtienen aceros austeníticos. Es un elemento que inhibe la fragilidad en caliente al formar sulfuro de manganeso.^[3]

1.2.7 Carbono. Es un elemento que, por su reducido volumen atómico participa en las redes metálicas de los inoxidable como intersticial, como lo hacen otros elementos (nitrógeno y boro, por ejemplo). En solución sólida confiere buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente, formando carburos,

especialmente de cromo, en amplios rangos de temperatura. Por lo tanto, es aconsejable reducir el contenido de carbono, especialmente en los inoxidable al Cr/Ni. En los aceros inoxidable martensíticos, el carbono es el que confiere al acero sus características de temple ^[3].

1.2.8 Nitrógeno. Es un elemento gammágeno que produce efectos análogos a los del carbono. Reduce ligeramente la tendencia a la corrosión por picaduras, empleándose en cantidad del 0.10 al 0.25% como elemento afinador del grano en los aceros ferríticos que contiene del 25 al 30% de cromo. Facilita la deformación en frío y en caliente de los aceros inoxidable, tanto austeníticos como ferríticos. ^[3]

1.3 LA CAPA PASIVA

En la superficie de todos los aceros inoxidable y en presencia de un ambiente oxidante crece una capa rica en óxido de cromo llamada capa pasiva. Esta capa superficial es de espesor nanométrico (entre 10 y 50 nanómetros), su composición todavía no es muy clara, pero se sabe que está basada en mezclas de óxido de hierro y cromo, por lo que posee una excelente plasticidad así como una gran capacidad de regeneración.

La aparición de la capa pasiva tiene lugar por el contacto con el oxígeno del aire, siendo este un fenómeno que ocurre lentamente. Industrialmente el crecimiento de la capa pasiva se acelera colocando el material en contacto con ácidos oxidantes como puede ser el ácido nítrico.

Este sistema de protección es similar a lo que se consigue en otros productos aplicándole una pintura o un tratamiento superficial como el galvanizado, niquelado, cromado, etc. La diferencia del acero inoxidable con estos otros tipos de protección es que la capa pasiva, en los inoxidable, la genera la propia aleación. Cuando esta película se rompe el contacto con el oxígeno del ambiente

produce el crecimiento de una nueva capa pasiva y el material volverá a tener la misma resistencia a la corrosión. Sin embargo, en determinadas condiciones microestructurales y bajo ciertas condiciones ambientales esta capa puede ser afectada de tal modo que se impida la autoregeneración y en este caso puede ponerse en marcha algún fenómeno de corrosión. [4]

Se dice que un material metálico está en estado de pasividad, es decir, se le denomina pasivo, cuando en un determinado medio sea posible, termodinámicamente hablando, una reacción de corrosión, pero cuya velocidad del mismo proceso sea tan limitada, que prácticamente, hace imperceptible los efectos de la propia corrosión. Por el contrario, se dice que un material metálico se encuentra en estado de actividad, es decir, se le denomina activo, si el proceso corrosivo es termodinámicamente posible y ocurre con una velocidad de corrosión apreciable. Los aceros inoxidable pueden ser activos o pasivos según las condiciones en que se encuentren. En el primer caso sufren fenómenos corrosivos, en el segundo caso la velocidad de corrosión es muy baja y se degradan lentamente. El paso del estado activo al pasivo, o viceversa, y por consiguiente, la posibilidad de corroerse o de resistir a la corrosión, es un fenómeno esencialmente dinámico y no estático. [5]

1.4 ACERO INOXIDABLE ENDURECIDO POR PRECIPITACIÓN AISI-SAE 630

El acero de endurecimiento estructural más utilizado es el AISI-SAE 630. El nombre viene de la adición del cromo en un 17% y del níquel en un 4%, también contiene cobre al 4% y 0,3% de niobio más tantalio.

Este acero endurecido por precipitación también se conoce como UNS 17400 o comercialmente como 17-4 PH.

1.4.1 Composición Química. La tabla 1 muestra los porcentajes de cada uno de los elementos presentes en el acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación. ^[6]

TABLA 1. Composición Química

ELEMENTO	CANTIDAD (Norma ASTM A564/564M-04)
C	0.07 Máx.
Mn	1.00 Máx.
Si	1.00 Máx.
P	0.04 Máx.
S	0.03 Máx.
Cr	14.5 – 16.5
Ni	3.0 – 5.0
Cu	3.0 – 5.0
Nb+Ta	0.15 – 0.45

1.4.2 Propiedades físicas. La tabla 2 muestra las propiedades físicas características del acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación. ^[6]

TABLA 2. Propiedades Físicas

PROPIEDAD	VALOR
Densidad	7.75 g/cm ³
Modulo de Elasticidad	196 GPa
Resistencia Eléctrica	0.080x10 ⁻⁶ Ω.m
Conductividad Térmica	18.4 W/m.K a 100°C
Expansión Térmica	10.8 μm / m*K a 100°C

1.4.3 Propiedades Mecánicas. La tabla 3 muestra las propiedades mecánicas características del acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación. [6]

TABLA 3. Propiedades Mecánicas

AISI-SAE 630	RECOCIDO	COND. 900	COND.1150
Esfuerzo a Tensión (MPa)	1100	1310	930
Elongación A 5 (%)	15	10	16
Esfuerzo a Tension corregido al 0.2% (MPa)	1000	1170	724
DUREZA (HRc)	35	45	35
Modulo de Rigidez en torsión (Mpa)	67*10 ³	76*10 ³	70*10 ³

1.5 FORMAS DE CORROSIÓN

En los aceros inoxidables endurecidos por precipitación se ha encontrado que los principales riesgos (que amenazan el éxito del uso de estos aceros) son la corrosión por picado, debido a una deficiencia de oxígeno conocida como aireación diferencial. Muchos problemas de corrosión pueden ser evitados conociendo sencillamente los riesgos involucrados y adoptando las medidas apropiadas para eliminarlos.

1.5.1 Picado. Es una corrosión localizada cuyo mecanismo puede presentar una cierta analogía con el de la corrosión intersticial. Como todos estos tipos de corrosión ésta es particularmente agresiva y peligrosa, pues actúa en profundidad en pequeñas áreas muy circunscritas y fáciles de escapar a un control visual,

incluso cuidadoso, logrando dejar fuera de servicio una instalación porque progresa hasta perforar la parte atacada.

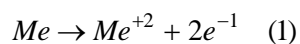
La picadura puede presentarse en una sección transversal, y ser o bien de tipo penetrante, o bien de tipo cavernoso. El progreso de la perforación sigue normalmente el de la gravedad, tanto que para cambiar la dirección de la propagación del picado en el interior de una pared es suficiente a veces cambiar su inclinación con respecto a la vertical. La corrosión por picadura se desarrolla partiendo, evidentemente, de la superficie del acero inoxidable, y se inicia en correspondencia con puntos en la superficie en los que resulta más difícil una condición de pasividad estable. Para que se desarrolle un ataque de corrosión por picado deben coexistir diversas causas, como el tipo de ambiente en el que se encuentra inmerso el acero inoxidable y la presencia de zonas favorables de ataque, como por ejemplo el límite de grano. ^[5]

El ambiente está constituido generalmente por soluciones diluidas de carácter oxidante débil en las que están presentes iones específicos, como los iones cloro y bromo. Las condiciones para que se desarrolle la picadura es que la mayor parte de la superficie se encuentre en estado pasivo y sólo algunas zonas muy pequeñas de la misma en estado activo. Los iones halógenos (Cl^- y Br^-), de acción específica, consiguen finalmente romper la pasividad en la zona donde es más débil. La condición para que suceda la rotura del estrato pasivo en el punto débil está determinada por la combinación de cuatro parámetros que son, la resistencia intrínseca del acero inoxidable a este tipo de corrosión, la concentración de la solución agresiva, el tipo de los iones agresivos y la temperatura superficial del acero inoxidable. Los ambientes típicos capaces de desarrollar la corrosión por picado son el agua marina y en general las aguas que contienen iones cloro, sobre todo si están estancadas. ^[5]

El ataque corrosivo actúa en dos fases sucesivas, si se considera una solución acuosa aireada de sal común con pH de alrededor de 7, la primera fase es la incubación, durante la cual los iones agresivos actúan sobre el sustrato pasivo y consiguen romperlo en los puntos de menor resistencia. No se sabe con certeza el tiempo de iniciación, que a veces es breve y otras veces prolongado. Durante esta fase, la velocidad de crecimiento de la picadura es irregular. Cuando concluye el estado de incubación, se desarrolla la segunda fase de crecimiento de la picadura, la cual puede desarrollarse por dos tipos de proceso: penetrante o cavernoso.

En el fondo de la picadura, situado en la zona anódica durante la incubación, tienen lugar un rápido paso a solución de iones metálicos, mientras que en las zonas catódicas circundantes se realiza la reducción del oxígeno mediante la formación de hidroxilos (OH⁻). Las zonas catódicas resultan así protegidas por la zona anódica de la picadura. El flujo de corriente entre la zona anódica y la zona catódica mantiene la continuidad en el transporte de iones metálicos a la solución. En el fondo de la picadura se manifiesta una acumulación de iones cloro que permite la formación de cloruros metálicos fácilmente hidrolizables. Esta acumulación de iones cloruro aumenta la acidez de la solución en el fondo del picado (disminuye el pH), acelerando la velocidad de penetración del ataque, mientras que la ausencia de oxígeno en la profundidad de la picadura impide cualquier tentativa de reconstrucción del sustrato pasivo. [5]

• **Mecanismo del picado.** Al corroerse, el metal pasa a la solución en forma de iones:



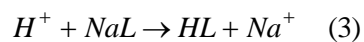
En general, se estudian metales cuyos iones no son estables en contacto con el agua. Como resultado de ello estos iones reaccionan con las moléculas de agua

del medio corrosivo y alcanzan un equilibrio termodinámico según la siguiente reacción:



Esta reacción muestra la etapa simple de la hidrólisis de los iones metálicos. La misma puede continuar de modo que el ión $Me(OH)$ reacciona con otra molécula de agua y forma $Me(OH)_2$ o con otros iones para formar polímeros.

Si el medio corrosivo contiene sales de ácidos débiles, o sea, poco disociadas los protones producidos en la reacción anterior reaccionarán con la sal del ácido débil dando:



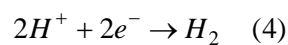
Donde L, es el anión de un ácido débil, por ejemplo acetato, borato, silicato, etc. La reacción consumirá los protones producidos por la reacción (2), y no habrá modificaciones importantes del pH como resultado de la reacción (1).

En cambio, si el medio contiene sólo aniones de ácidos fuertes, tales como sulfatos, cloruros, bromuros, etc., los aniones no captan protones según la reacción (3). De este modo al sumarse las reacciones (2) y (1) se ve que el proceso de corrosión lleva una acumulación de protones, o sea, a la formación de una zona de acidificación localizada.

Como se conoce por los diagramas de Pourbaix, una disminución del pH hace que los óxidos que pasivan el metal dejen de ser estables y por lo tanto pasivo. De esta forma, si la disolución del metal ocurre en presencia de sales fuertes, se producen acidificaciones localizadas que conducen a la despasivación del metal y al picado.

También se conoce que los iones de los ácidos débiles se oponen a la acidificación localizada mediante la reacción (3), y actúan como inhibidores del picado. Tal es el caso de los cromatos, boratos, carbonatos, etc., que inhiben el picado en presencia de cloruros.

En una solución ácida hay otra reacción, que también es función del potencial y que actúa captando protones; es la reacción de reducción del hidrógeno:



Dicha reacción es tanto más rápida cuanto menor sea el potencial del electrodo. Si se opera a un cierto potencial al cual las dos primeras reacciones aseguran una acidificación localizada y dan lugar al picado. Si se comienza a bajar el potencial del electrodo la reacción (1) se hará cada vez más lenta y por consiguiente, la producción de protones según la reacción (2) se hará también más lenta. [7]

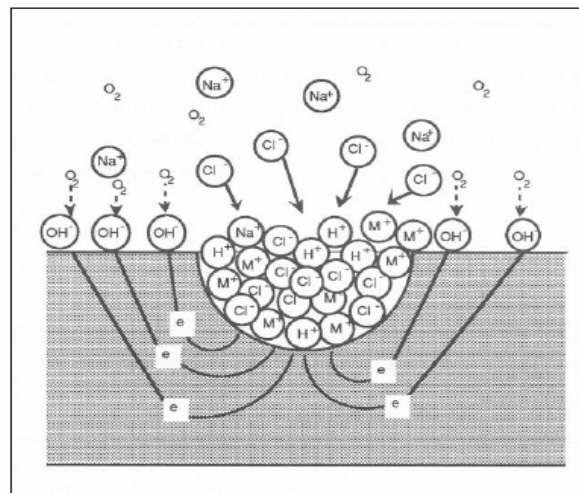
Al bajar el potencial la velocidad de reacción (4) irá en aumento. Finalmente habrá un potencial al cual la cantidad de protones producidos por la suma de las dos primeras reacciones es igual a la cantidad de protones consumidos por (4). Por debajo de este potencial la reacción (4) consume más protones que los producidos por (1) y (2). De este modo si hubiera alguna acidificación desaparecería por debajo de este potencial, es decir, que si existieran picaduras activas, éstas se desactivarían. Se observa que hay un potencial por encima del cual se puede presentar el picado. Por debajo de dicho potencial, la acidificación localizada no puede producirse y no hay peligro del picado del metal.

Este potencial se determinará como potencial de corrosión del metal en la solución ácida en el interior de la picadura. De este modo, el potencial de picado debe ser mayor o igual a dicho potencial de corrosión. [7]

La diferencia entre ambos potenciales está dada por la polarización del electrodo dentro de la picadura y por la caída óhmica en la solución dentro de la picadura.

Un ejemplo esquemático se muestra en la Figura 2, cuando aparece la picadura se observa que los productos insolubles de la corrosión forman una barrera que actúa de barrera física a la difusión del oxígeno al ánodo. El cátodo tiene acceso al oxígeno de toda la solución.

FIGURA 2. Mecanismo de corrosión en una picadura [8].



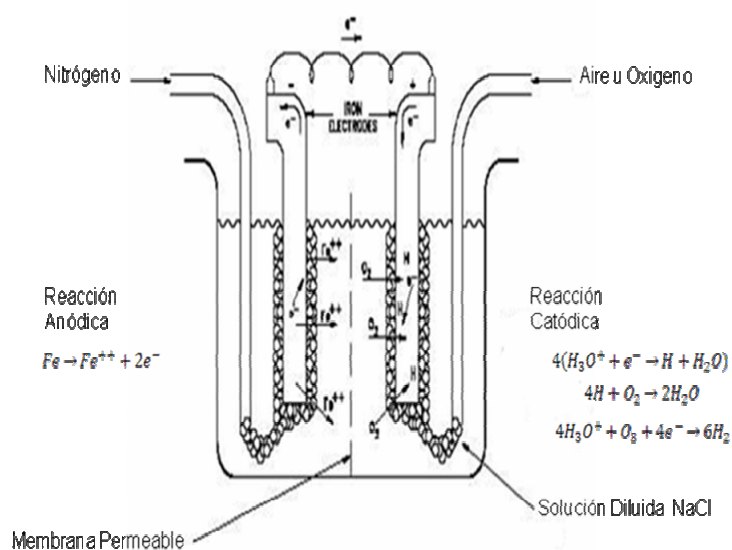
Una vez producida e iniciado su avance, la continuidad del ataque localizado puede explicarse por la combinación de la protección catódica en los bordes de la picadura, el mantenimiento de un ambiente ácido en el interior de la picadura y por la deposición de los productos insolubles de corrosión sobre ella. [7]

1.5.2 Aireación diferencial. La corrosión por aireación diferencial ocurre debido a la existencia de una diferencia de aire en la superficie del material. En estos casos, una sección del metal se expone al oxígeno mientras que la otra no. La sección sin la aireación llega a ser anódica, y es susceptible a la corrosión.

Para producir el ataque que produce en forma de picaduras, se debe utilizar una celda especial llamada “celda de aireación diferencial” tal como se muestra en la Figura 3. Esta celda particular muestra un flujo como resultado de la despolarización de un electrodo (cátodo) por el oxígeno. En este tipo de celda, dos electrodos de acero se exponen a una solución diluida de un electrolito (NaCl, por ejemplo); donde el aire (oxígeno) se burbujea alrededor de un electrodo, y nitrógeno alrededor del otro [9].

Una corriente atraviesa el alambre que conecta los dos electrodos. La diferencia en potencial es el resultado de la diferencia en la concentración de oxígeno en las dos superficies del electrodo [10]. En el electrodo expuesto al nitrógeno, los electrones se van hacia la parte de arriba del cátodo mientras se está oxidando. Estos electrones atraviesan fácilmente el circuito externo al electrodo expuesto al oxígeno. Consecuentemente, la oxidación ocurre en el electrodo expuesto al nitrógeno y la reducción ocurre en el electrodo aireado.

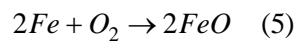
FIGURA 3. Diseño de celda de Aireación Diferencial [11].



La oxidación en un electrodo y reducción en el otro crea una diferencia de potencial y un flujo de corriente a través del alambre que los conecta.

En los materiales que se expone al agua de mar, una acción similar puede ocurrir si las áreas adyacentes de la superficie del material se exponen a la solución con diversas concentraciones de oxígeno como se muestra en la Figura 4.

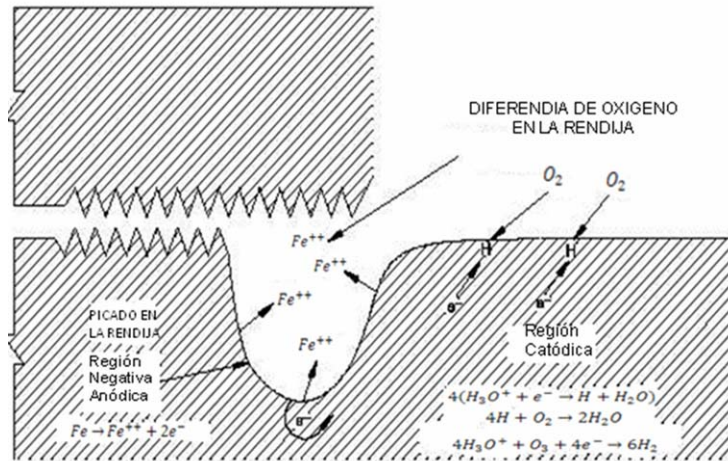
Por ejemplo, una solución en una grieta, el oxígeno en la solución dentro de la grieta será agotado inicialmente por la reacción de la corrosión.



Esta reacción produce una película protectora en el metal porque el flujo de oxígeno en la grieta es muy lento; por lo tanto, la solución dentro de la grieta tendrá una concentración de oxígeno baja con relación a la que esta presente en el exterior de ella. Las dos áreas adyacentes entonces establecen una celda de concentración con los electrones que fluyen de la región de concentración más baja de oxígeno a la región de mayor concentración.

Así, el metal que esta dentro de la grieta en contacto con la solución se oxidará, y la reducción ocurrirá fuera de ella. Los iones del metal disueltos en la grieta, aumentarán la concentración de estos iones en la solución, y este proceso continuará, dando lugar a la formación de una picadura dentro de la grieta.

FIGURA 4. Esquema de la formación del picado dentro de la grieta. [12]



1.6 ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN LOS ACEROS INOXIDABLES

Una de las características de los aceros inoxidables y uno de los motivos de la continua generalización de su empleo es, sin duda, su resistencia a la corrosión. Pero, si bien es cierto que presentan buenas características de resistencia a los fenómenos corrosivos, por otra parte, no es menos cierto que, como cualquier otro material, no pueden hacer frente a cualquier tipo de medio agresivo. Su resistencia a la corrosión depende de muchos factores, como sus condiciones intrínsecas (principalmente su composición química y estructural), el tipo de ambiente en el que se encuentran, el modo en el que se unen entre sí o con otros materiales, el proceso tecnológico al que están sometidos, etc.

Debido a esto se han realizado investigaciones del acero inoxidable endurecido por precipitación con el fin de mitigar la posible corrosión.

A continuación se citan algunas investigaciones realizadas:

- P.C. PISTORIUS Y G.T. BURSTEIN [1994], estudiaron la velocidad de formación de un picado metaestable en la superficie de un acero inoxidable

tipo 630 en una solución de cloruros, se analizó en función de la concentración de cloruros y del pH. La frecuencia del picado decreció eventualmente a medida que la concentración de los cloruros fue reducida; el efecto se eleva con la reducción de contaminantes en el número de sitios disponibles en que el picado metaestable pueda tener lugar. El pH del electrolito no tiene un efecto notable en la frecuencia del picado metaestable, y ningún efecto en el número de sitios disponibles. Los resultados son consistentes con la hipótesis, es decir, que la habilidad del picado metaestable a desarrollarse en un sitio particular depende de la geometría del sitio. Experiencias preliminares mostraron que en los efectos de aireación, el aire disuelto reduce la frecuencia del picado metaestable ^[13].

- Y.C. LU Y M.B. IVES [1993], realizaron un estudio sobre el comportamiento de aceros inoxidable en soluciones acuosas que contenían cloruros con valores de pH neutros y ácidos, ambos, antes y después de un tratamiento de nitruración. ^[9]

El molibdeno y el nitrógeno influenciaron favorablemente la resistencia al picado de los aceros inoxidable, donde los mecanismos son diferentes en las diversas etapas de la formación del picado. Se demostró que el nitrógeno puede prevenir la disolución transpasiva del molibdeno en la película pasiva de los aceros inoxidable. También demostraron que los ligando de NH₃ forman películas anódicas en el molibdeno nitrurado, así como en películas pasivas formadas por la producción de nitrógeno en los aceros inoxidable. Esto hace que se eleve el pH local en la interfase película-substrato que conlleva a las reacciones del electrodo a favorecer la formación del molibdeno, lo que mejora la pasividad de los aceros inoxidable, en lugar de formar MoO₃.

- T. HONG Y M. NAGUMO [1997], encontraron el efecto de la concentración de cloruros en las primeras fases de picado de un acero inoxidable tipo 304

por medio de impedancias. El coeficiente de impedancia de Warburg, aumentó con la concentración de los cloruros a bajos potenciales en la región pasiva cuando el proceso de la difusión comenzó a ocurrir en la superficie. Para un picado que es nucleado bajo un potencial dado, existe una concentración mínima de cloruros en la cual el picado en la superficie del acero puede activar la etapa de propagación y por debajo del cual no se puede. También se encontró que el efecto de la concentración de cloruros se ve reflejado cualitativamente en el potencial E_m , en el cual el picado o los picados metaestables empiezan a crecer en la superficie de los aceros inoxidable. [10]

- M.A. BAKER Y J.E. CASTLE [1992] encontraron las etapas iniciales del crecimiento del picado en un acero inoxidable expuesto en una solución 0.5M de H_2SO_4 + 0.5M de NaCl + 0.08% de H_2O_2 en el potencial de corrosión libre para 10 segundos por AUGER y simultáneamente trazando un EDX por microscopio electrónico. Esta investigación fue enfocada a la iniciación del picado con una mezcla de inclusiones de óxidos de Al / Ti / Mn / Cr. Los mapas de AUGER / EDX mostraron una fuerte presencia de Al en los depósitos de corrosión que cubrían parcialmente el picado, y trazas de Mn y Ti en depósitos adyacentes a las inclusiones, indicando que estos elementos se han lixiviado de la inclusión. La reducción del pH dentro del picado ha dado lugar a la disolución parcial de las inclusiones de los óxidos inertes. Los diagramas de actividad del pH se han utilizado para interpretar la disolución y la predeposición de los componentes de la inclusión del óxido. [7]

1.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

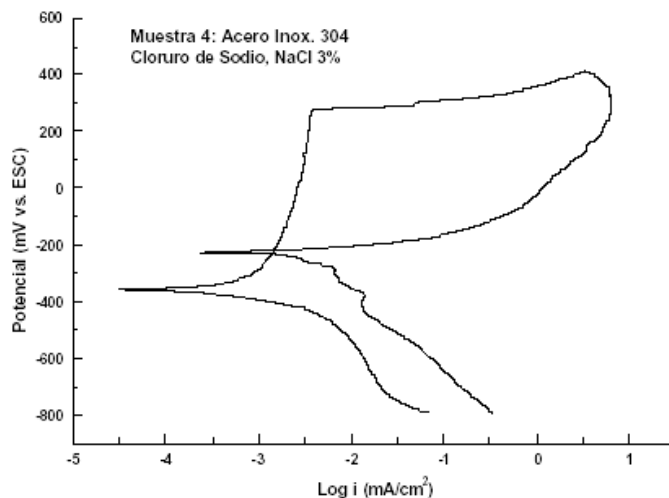
Para el caso de la presente investigación, se seleccionaron las técnicas de Polarización Cíclica, Resistencia a la Polarización, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y la prueba de Aireación Diferencial, para la realización de

las medidas de velocidad de corrosión, y también se obtendrá la Temperatura Crítica de Picado (CPT) del material.

1.7.1 Polarización cíclica. Esta técnica mide las tendencias de picadura de una pieza en un sistema metal-solución dado.

En un experimento, se aplica un barrido de potencial que inicia en E_{corr} y continua en la dirección positiva (anódica) hasta que ocurre un incremento grande en la corriente. Cuando el barrido alcanza un valor de densidad de corriente programado por el usuario, se invierte y se inicia el barrido en dirección negativa (catódica) ^[14].

Figura 5. Gráfica típica de polarización cíclica ^[15].



El umbral de densidad de corriente es típicamente 1 mA/cm². El potencial final del barrido debe ser negativo con respecto a Potencial de Protección (E_{pp}) como se determina por un barrido preliminar. En la gráfica resultante se traza el potencial aplicado vs. el logaritmo de la corriente medida.

El potencial en el cual la corriente se incrementa repentinamente se define como el potencial de picadura (E_p), como se muestra en la Figura 5. Cuando ocurre la picadura en dirección del barrido, el barrido inverso trazará un lazo de histéresis. El potencial donde se cierra el lazo en el barrido inverso es el potencial de protección o pasivación (E_{pp}). Si no se cierra el lazo, E_{pp} se puede estimar extrapolando el barrido inverso a una corriente de cero. Si el potencial de picadura y el potencial de protección son iguales, existe una pequeña tendencia a picaduras. Si el potencial de protección es más positivo (anódico) que el potencial de picadura, no habrá tendencia a la corrosión. Si el potencial de protección es más negativo que el potencial de picadura, se pueden presentar picaduras.

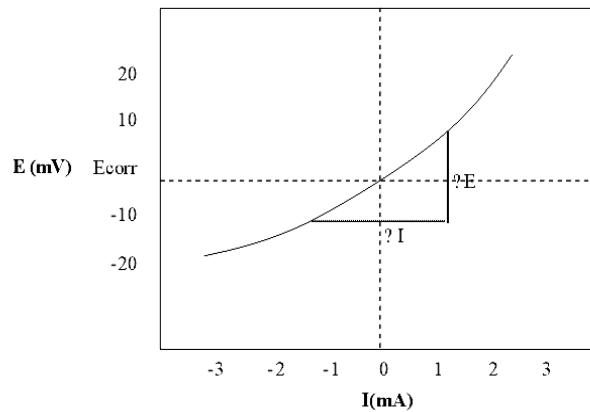
En general, el potencial de protección es el potencial por debajo del cual no ocurre corrosión por picaduras ni por hendiduras. El potencial de picado es el potencial arriba del cual se puede presentar ambos tipos de corrosión.

1.7.2 Resistencia a la polarización (R_p) ^[16]. Se define como la resistencia de un material a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. La velocidad de corrosión está relacionada directamente con la R_p y se puede calcular a partir de ella.

En el experimento se obtienen los datos variando un rango de ± 20 mV alrededor del E_{corr} . Un barrido típico inicia a -20 mV vs. E_{corr} y termina a $+20$ mV vs. E_{corr} . La velocidad de barrido típica es de 0.1 mV/s y se gráfica el potencial aplicado vs. la corriente medida.

La aplicación más útil de la medición de R_p está en el cálculo de la velocidad de corrosión. La R_p se determina calculando la pendiente de la región lineal de la curva (figura 6). Se puede observar que la pendiente tiene unidades de resistencia, por ello el nombre de resistencia de polarización.

FIGURA 6. Gráfica típica de la Resistencia a la Polarización ^[15].



Para calcular la velocidad de corrosión, primero se debe tener la corriente de corrosión i_{corr} . Para determinar esta corriente, se necesitan las pendientes de Tafel. Éstas se pueden obtener de una ejecución previa de la curva de Tafel o se pueden utilizar valores estimados o conocidos. La siguiente fórmula muestra la relación entre el valor de R_p , las pendientes de Tafel, y la velocidad de corrosión.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2.303 i_{corr} (b_a + b_c)} \quad (6)$$

Donde:

$R_p = \Delta E / \Delta i$ es la pendiente de la región lineal.

ΔE = diferencia de potenciales expresada en volts (V).

Δi = se expresa en microamperios (μA).

b_a = pendiente de Tafel anódica (V/década).

b_c = pendiente de Tafel catódica (V/década).

2.303 = logaritmo natural de diez.

i_{corr} = corriente de corrosión (μA).

De la fórmula anterior se puede derivar la ecuación necesaria para calcular la corriente de corrosión:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303 R_p (b_a + b_c)} \quad \text{o} \quad i_{corr} = \frac{b}{R_p} \quad (7)$$

b = constante definida por las pendientes anódica y catódica.

Una vez determinado i_{corr} se puede calcular la velocidad de corrosión expresada en milipulgadas por año, según la expresión de Faraday:

$$\text{Velocidad de corrosión (mpy)} = \frac{0.13 * i_{corr} * P.E}{d} \quad (8)$$

Donde:

mpy = milipulgadas por año

P.E = Peso equivalente de la especie que se corroe, gramos.

d = Densidad de la especie que se corroe, gramos/cm³.

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Existen varios factores que pueden causar errores en las mediciones de resistencia a la polarización:

1. Elección de la velocidad de barrido
2. Resistencia del electrolito
3. Falta de certeza dado en el parámetro B dado por:

$$B = \frac{b_a * b_c}{2.3 * (b_a + b_c)} \quad (mV) \quad (9)$$

Cuando las pendientes de Tafel no están disponibles o solo se necesita una medida cuantitativa de la velocidad de corrosión, un valor de B = 20mV se utiliza actualmente en muchos ensayos.

Existen dos ventajas de la técnica de R_p sobre otras técnicas de corriente directa como extrapolación de Tafel: primero, la medición de R_p se hace en un tiempo mucho más pequeño; segundo, la técnica R_p expone a la pieza a voltajes más pequeños, y así no se cambia significativamente la superficie de la pieza.

1.7.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) ^[17]. El método de impedancia es una técnica transitoria o pseudoestacionaria que proporciona información sin el requisito que el sistema alcance el estado estacionario. La técnica de impedancia electroquímica consiste en la aplicación de una pequeña perturbación sinusoidal de potencial, $\Delta E (W) = |\Delta E| \sin (wt)$, en torno de un potencial estacionario (E_o), y el análisis de su respuesta en corriente, $\Delta i(w) = |\Delta i| \sin (wt + \Phi)$, siendo Φ una diferencia de fase entre el potencial y la corriente. La impedancia se define según la ecuación:

$$Z(w) = \frac{\Delta E(w)}{\Delta i(w)} \quad (10)$$

Donde $2\pi f = w$ frecuencia de onda senosoidal. La impedancia Z medida para un sistema se puede dar como un número complejo de tipo $Z = a - j\hat{b}$, donde a es la parte real, b es la parte imaginaria, y \hat{j} es un número imaginario $(-1)^{1/2}$.

Existen diversas maneras de representar gráficamente los valores de impedancia obtenidos a lo largo de un espectro de frecuencias. Los métodos más utilizados son el diagrama de Nyquist y los diagramas de Bode ^[18]. El diagrama de Nyquist reporta valores de componentes resistivos Z (real) y Z (imaginario) de impedancia; en cuanto el diagrama de Bode éste reporta valores logarítmicos de los módulos de impedancia, r , y su ángulo de fase, Φ , en función de logaritmo de frecuencias.

La Figura 7 muestra un gráfico de Nyquist correspondiente al circuito equivalente de Randles, donde la frecuencia de los datos no se muestra explícitamente. La magnitud del componente real de impedancia se incrementa cuando se aleja del origen y los puntos de alta frecuencia se localizan cerca del origen de la gráfica, mientras que los puntos de baja frecuencia corresponden a un incremento en magnitud de los componentes de impedancia.

De los datos de impedancia mostrados en la figura 7, la distancia desde el origen hasta el primer intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia de la solución, (R_s) y la distancia entre el primer y segundo intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia a la polarización, (R_p).

Figura 7. Gráfico de Nyquist para el circuito equivalente de Randles.

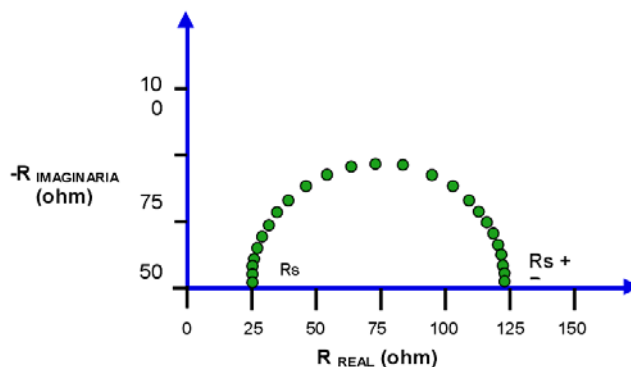
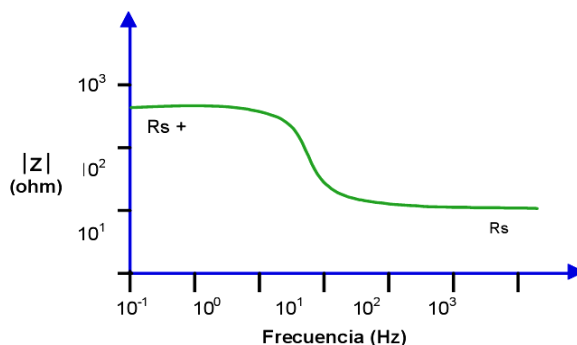


FIGURA 8. Grafico de Bode típico para un modelo de circuito equivalente.



La Figura 8 muestra un gráfico típico de Bode; la magnitud de la impedancia a alta frecuencia corresponde a R_s , esta resistencia es idéntica a la encontrada en el gráfico de Nyquist ^[19].

1.7.4 Temperatura Crítica de Picado (CPT). También existen algunas pruebas electroquímicas con las cuales se puede obtener información adicional del material, con el fin de establecer parámetros de trabajo, y de esta manera, tener una mayor eficiencia en las distintas aplicaciones. Una de las pruebas que se puede realizar es la Temperatura Crítica de Picado (CPT), la cual no es una técnica electroquímica, pero es una de las pruebas más comunes que se realizan a nivel de laboratorio ^[20].

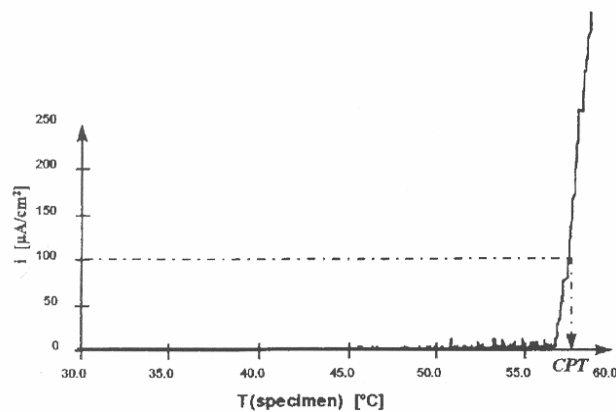
Esta prueba describe un procedimiento para la evaluación de la resistencia de aceros inoxidables y aleaciones basadas en el concepto de la determinación de un potencial independiente a la temperatura crítica de picado (CPT), y se puede aplicar a productos laminados y fundidos, incluyendo placas, laminas, tubos, barras, forjadas y soldadas, además, esta prueba puede ser extendida a aceros inoxidables y otras aleaciones relacionadas con ellos, que tienen una temperatura crítica de picado (CPT) por fuera del rango de la medida dada por los parámetros estándares.

El ensayo determina el potencial independiente a la temperatura crítica de picado (CPT), por medio de una técnica potencioestática usando una temperatura escalonada de barrido y una probeta especial que es utilizada para eliminar la presencia de corrosión por rendijas. La probeta es expuesta completa o parcialmente, dependiendo de la configuración de la celda de ensayo, en una solución de NaCl 1M, inicialmente a 0°C. Después un periodo de estabilización de temperatura inicial, la solución se calienta a una velocidad de 1°C por minuto, y cerca de 60 segundos antes de iniciar el barrido escalonado de temperatura, la

probeta es polarizada anodicamente a un potencial sobre el rango de potencial de picado. Este potencial es constante durante el barrido de temperatura.

Un potencial de 700 mV vs. SCE (Electrodo de Calomel) a 25°C es conveniente para la mayoría de los aceros inoxidable. La corriente es monitoreada durante el barrido de temperatura, y la temperatura crítica de picado (CPT) es definida como la temperatura a la cual la corriente aumenta rápidamente, la cual por razones prácticas se define como la temperatura a la cual la densidad de corriente excede 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para 60 segundos (ver Figura 9). El picado en la prueba es confirmado visualmente después del ensayo.

FIGURA 9. Gráfica típica para la determinación de la Temperatura Crítica de Picado ^[22].



2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la velocidad de corrosión por picado de un Acero Inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación por medio de técnicas electroquímicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1 Determinar la velocidad de corrosión del Acero Inoxidable endurecido por precipitación AISI-SAE 630 en agua de mar sintética, por medio de la prueba de Aireación Diferencial y las técnicas electroquímicas Polarización Potenciodinámica cíclica, Resistencia a la Polarización (R_p), y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

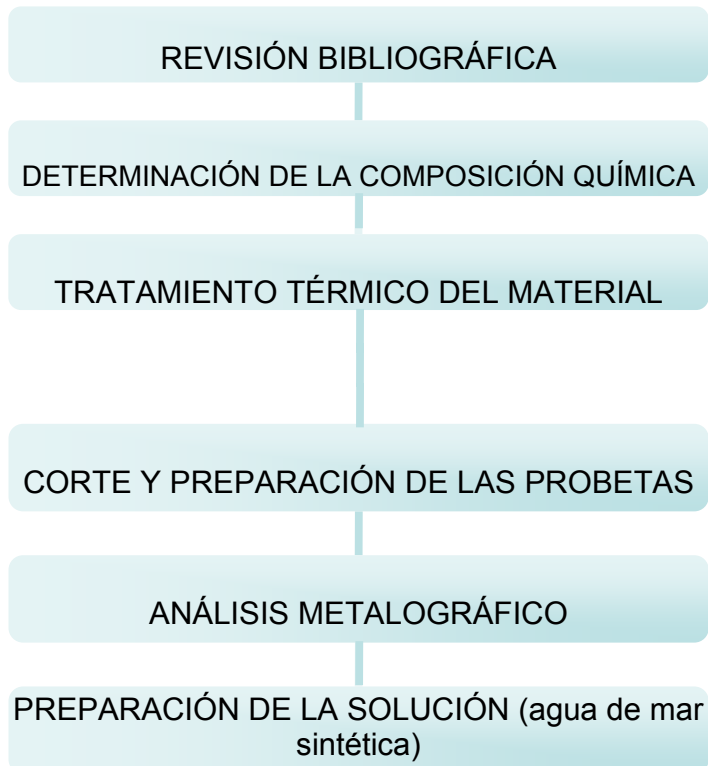
2.2.2 Determinar la Temperatura Crítica de Picado (CPT) del acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación.

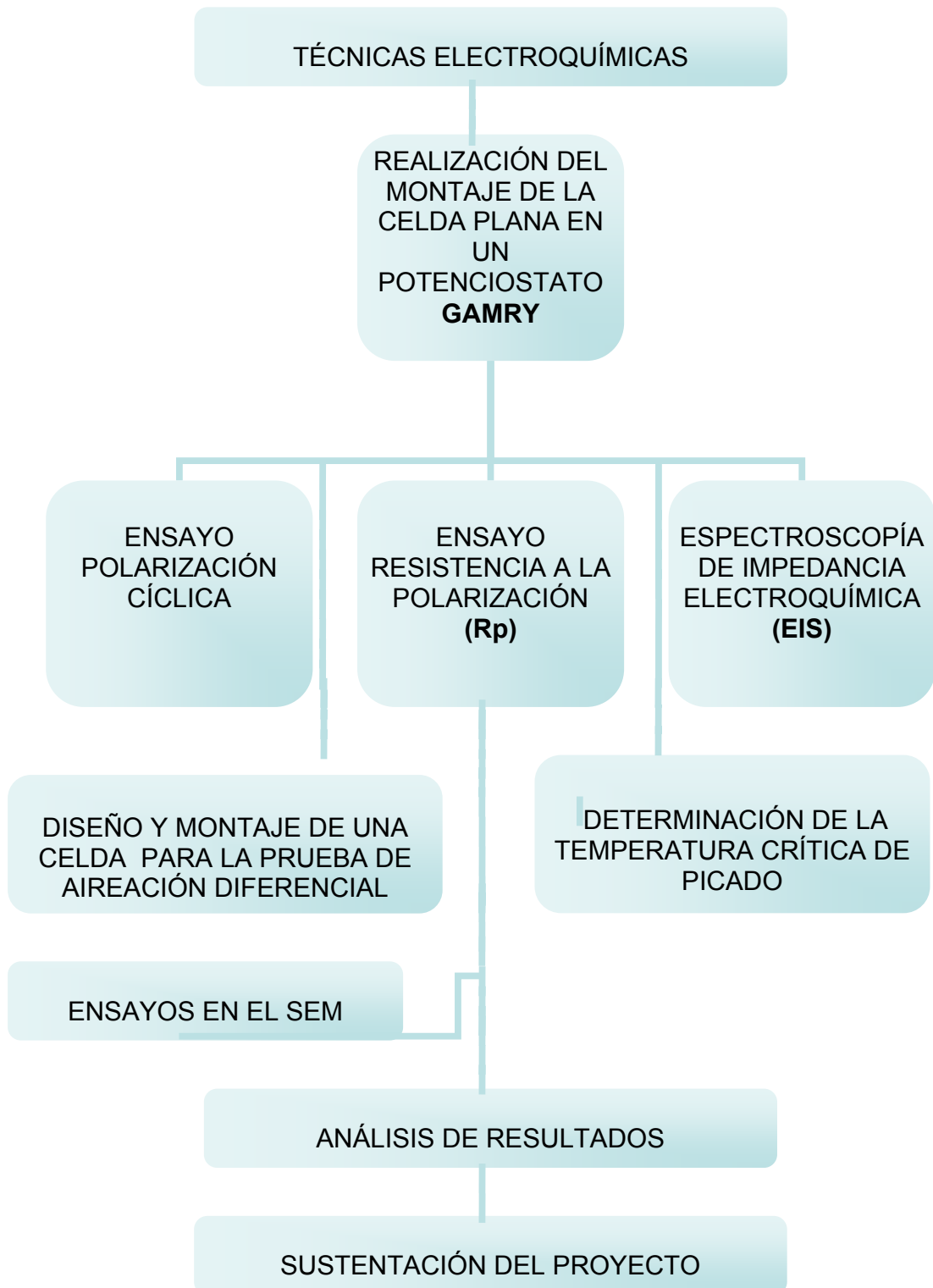
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La metodología empleada en esta investigación se ha planteado con el fin de evaluar la velocidad de corrosión por picado de un acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación en agua de mar sintética, aplicando métodos electroquímicos tales como Polarización Potenciodinámica Cíclica, Resistencia a la Polarización y EIS, con el fin de conocer el comportamiento del material en la solución a medida que el tiempo avanza, a diferentes concentraciones de oxígeno en sus aplicaciones industriales.

El desarrollo experimental adoptado, se encuentra dividido como se muestra en el siguiente diagrama de flujo:

FIGURA 10. Diagrama de flujo de la metodología.





3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para el desarrollo de este trabajo de grado se realizó una revisión del estado del arte y se recopiló toda la información necesaria de libros especializados, revistas, paginas Web, y de memorias de algunos congresos anteriores, así como las diferentes normas necesarias para la realización de las pruebas.

3.2 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

Como material de análisis se utilizó un acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación, al cual se le realizó una caracterización química, dando la siguiente composición:

TABLA 4. Composición química del acero inoxidable AISI-SAE 630.

ELEMENTO	MUESTRA ANALIZADA LAB. UNAM
Carbono (C)	0.034
Silicio (Si)	0.3465
Manganeso(Mn)	0.8105
Azufre (S)	0.0165
Fósforo (P)	0.018
Níquel (Ni)	4.527
Cromo (Cr)	15.425
Cobre (Cu)	3.1275
Titanio (Ti)	--
Vanadio (V)	0.085
Molibdeno (Mo)	0.329
Aluminio (Al)	--
Niobio (Nb) +	--
Tantalio (Ta)	--
Niobio (Nb)	0.233
Hierro	Balance

Las propiedades mecánicas del material se obtuvieron, con la ayuda de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, quien realizó previamente un estudio al material sobre sus propiedades mecánicas, las cuales se obtuvieron bajo las siguientes condiciones:

- Velocidad del ensayo: 5mm/min.
- Máquina Universal Shimadzu AUTOGRAPH 250KN
- Extensómetro: SG 50-100
- Temperatura prueba: 25°C.

TABLA 5. Propiedades mecánicas del acero inoxidable AISI-SAE 630.

TIPO PROBETA	Esfuerzo de Fluencia		Esfuerzo de Tensión		% Elongación en 50 mm
	Ksi	[MPa]	Ksi	[MPa]	
ASTM 3-8M TIPO 4	135	930	145	1002	16,8

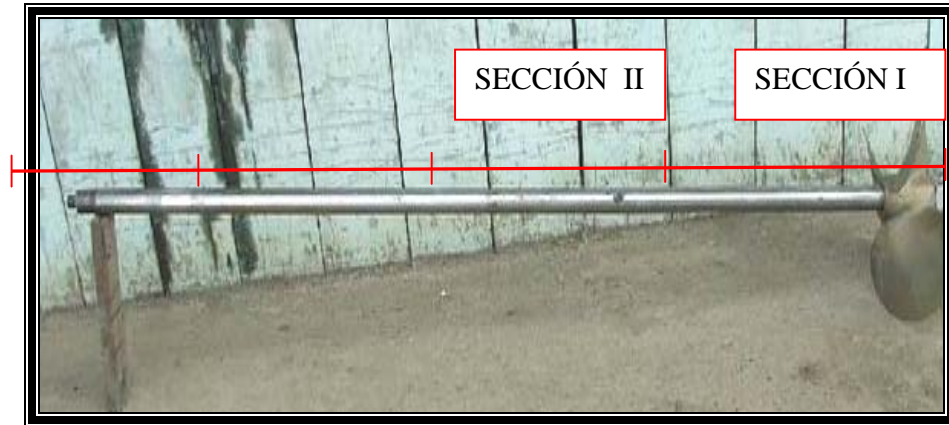
FUENTE: Escuela de Ingeniería Metalúrgica.

3.3 TRATAMIENTO TÉRMICO DEL MATERIAL

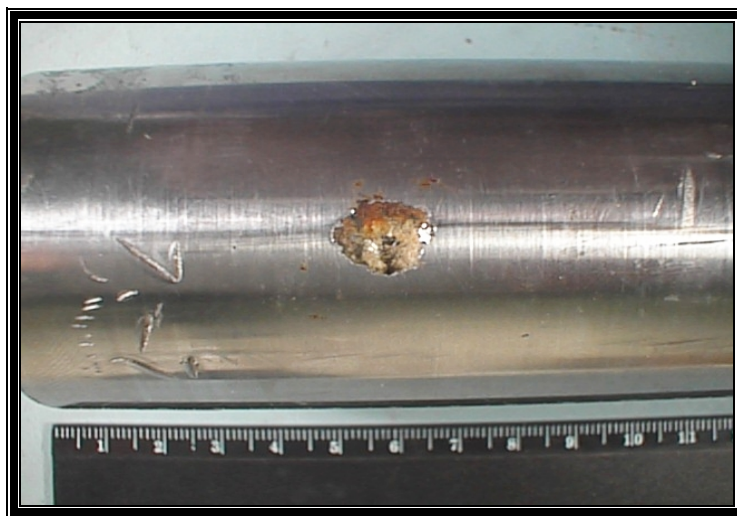
Se tomó una parte de un eje, el cual, pertenece al sistema de propulsión de una embarcación, y corresponde a la segunda sección de la longitud total del eje (L=2.65 m) como se observa en la Fotografía 1. Esta sección se ubica dentro del casco de la embarcación, la cual está sujeta y aislada por un sistema de sellos de caucho, los cuales dejan pasar una cantidad mínima de agua (especificación hecha por el fabricante).

Debido a las condiciones a las que ha estado expuesto el acero se observa el deterioro, debido probablemente a una corrosión por picado (Fotografía 2).

FOTOGRAFÍA 1. Sección total eje del barco, L=2,65 m. Secciones cortadas de L=0.66m c/u y Diámetro 2 Pulg.



FOTOGRAFÍA 2. Estado de entrega del material, el cual estuvo expuesto al agua de mar.



Se tomó parte de la sección II, y se le realizó un tratamiento térmico (Normalizado y Envejecido), de acuerdo a la norma técnica ASTM A564 ^[23], con el fin de obtener un alivio de tensiones, posiblemente producidas durante la utilización del eje en el sistema de propulsión de la embarcación. Se realizaron cortes de aproximadamente 3.5 mm. de espesor, al eje de 2 pulg. de diámetro, con el fin de obtener las probetas y realizar el tratamiento térmico.

3.4 CORTE Y PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

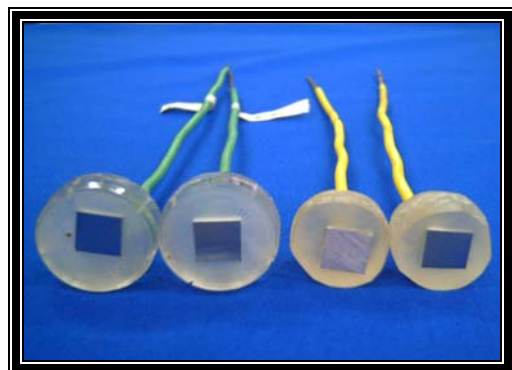
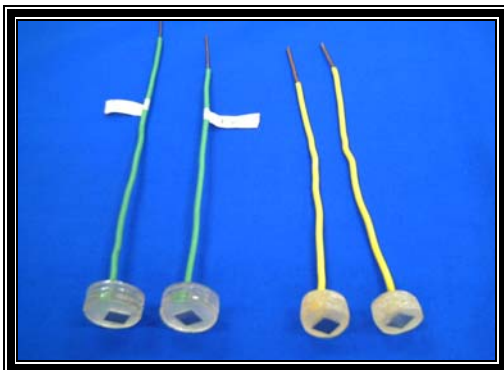
Las muestras fueron obtenidas de la sección II del eje de acero inoxidable AISI-SAE 630, se cortaron con disco de diamante, obteniendo así probetas para los distintos ensayos electroquímicos probetas de 15x15x0.5mm como se observa en la fotografía 2 y otras de 10x10x0.5mm para la prueba de aireación diferencial y temperatura crítica de picado (CPT), las cuales se montaron en resina para los respectivos ensayos, ver Fotografía 3.

Se cortaron doce probetas para las pruebas electroquímicas, y doce probetas con tratamiento térmico, es decir, después del normalizado.

FOTOGRAFÍA 3. Tamaño de probetas para los distintos ensayos electroquímicos.



FOTOGRAFÍA 4. Montaje de probetas en resina para la prueba de aireación diferencial.

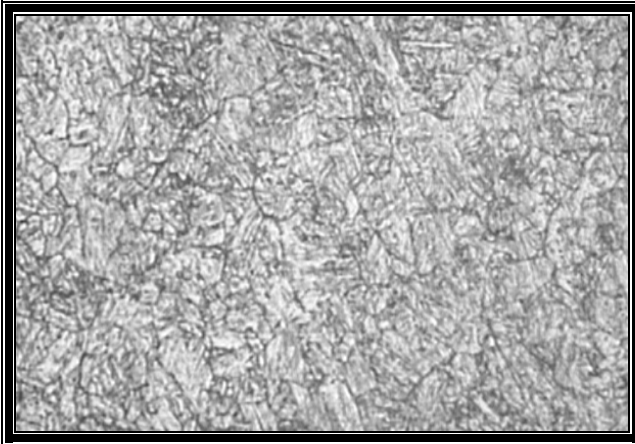


3.5 ANÁLISIS METALOGRÁFICO

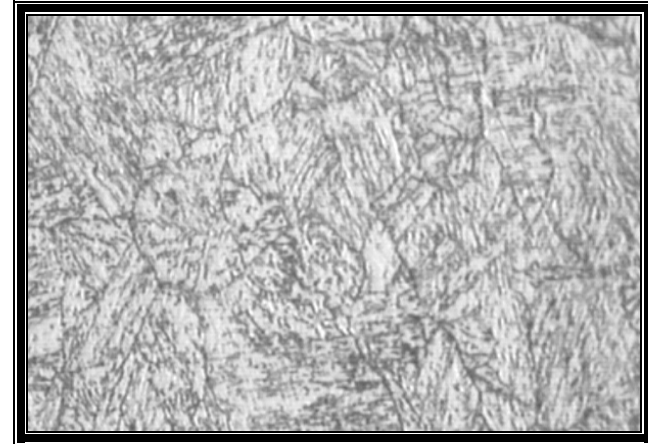
Para la realización del análisis metalográfico, se tomaron tres probetas del acero inoxidable en estado de entrega y tres probetas después del tratamiento térmico, las cuales fueron llevadas a lija de carburo de silicio 600, seguida de un pulido mecánico a paño fino con alúmina de granulometría de 0.6 μm y atacadas por inmersión con reactivo Villela, con el fin de observar la microestructura y determinar bajo que condiciones se encuentran las probetas antes de ser sometidas a las pruebas electroquímicas. Las Figuras 11 y 12 muestran la microestructura del acero ensayado en estado de entrega y después de realizado el tratamiento térmico, las cuales fueron tomadas en el analizador de imágenes LEICA Q500MC.

La Figura 11 muestra una micrografía del material en estado de entrega donde se puede apreciar una martensita revenida con algunos precipitados en la matriz. Para el material tratado térmicamente la martensita es más gruesa, y existe una distribución de carburos, los cuales se localizan en los bordes de grano, como se observa en la Figura 12, posiblemente debido a la ausencia del Tantalio, el cual, en combinación con el Niobio, evita la precipitación de estos carburos, aumentando la resistencia a la corrosión.

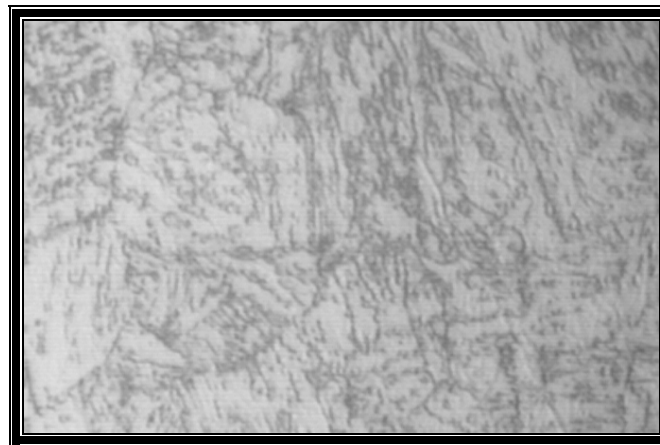
FIGURA 11. Microestructura del acero AISI-SAE 630, en estado de entrega, atacado con Vilela. a) 200X b) 500x c) 1000X.



a)

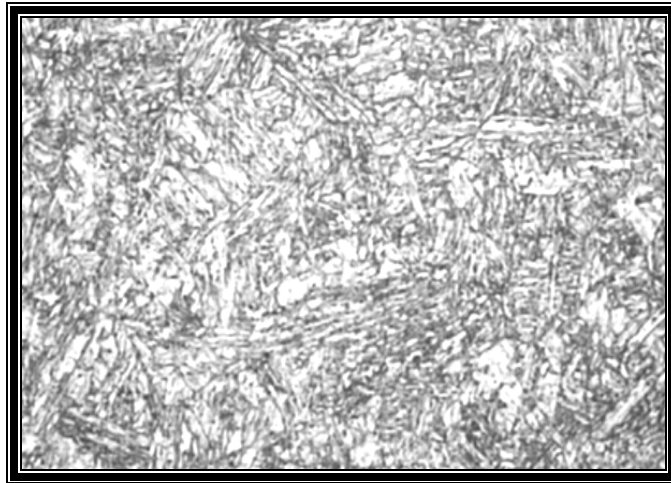


b)

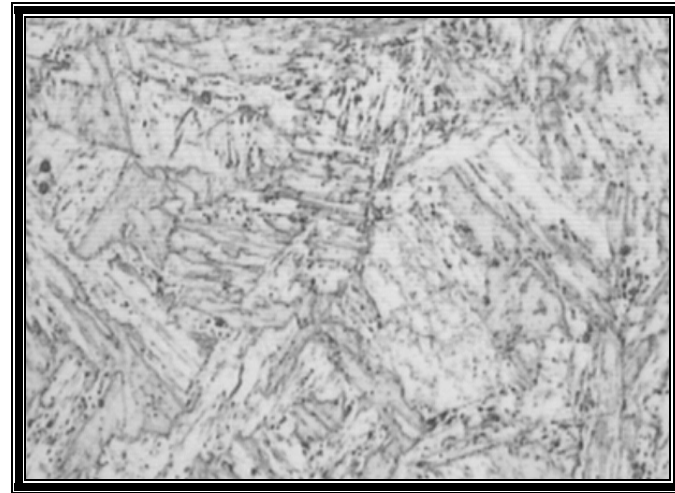


c)

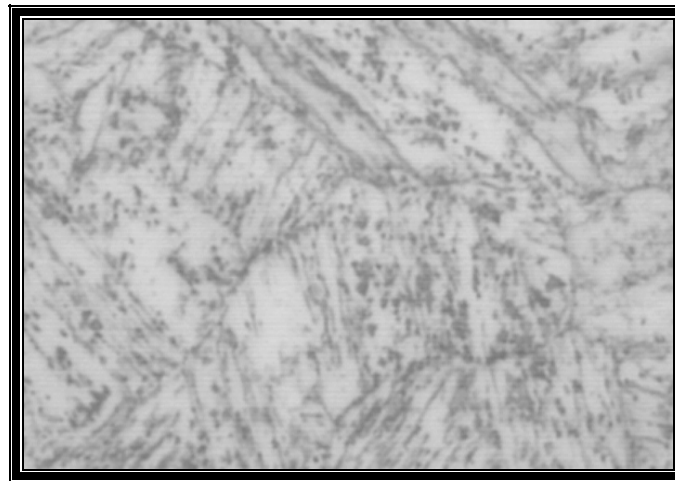
FIGURA 12. Microestructura del acero AISI-SAE 630, con tratamiento térmico, atacado con Vilella. a) 200X b) 500X c) 1000X.



a)



b)



c)

3.6 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN (Agua de mar sintética)

La preparación de la solución en contacto se llevó a cabo por medio de una solución que simule las características del agua de mar, bajo la norma técnica ASTM D1141 [24], la cual da las cantidades necesarias respecto a la composición química de esta solución, conocida como agua de mar sintética. La tabla 6 muestra los reactivos y las cantidades utilizadas, y la tabla 7 muestra las características de la solución.

TABLA 6. Reactivos y cantidades utilizadas.

TABLA 7 Caracterización de la solución.

COMPONENTES	CONCENTRACIÓN (g/L)
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₂	0.025
NaF	0.003

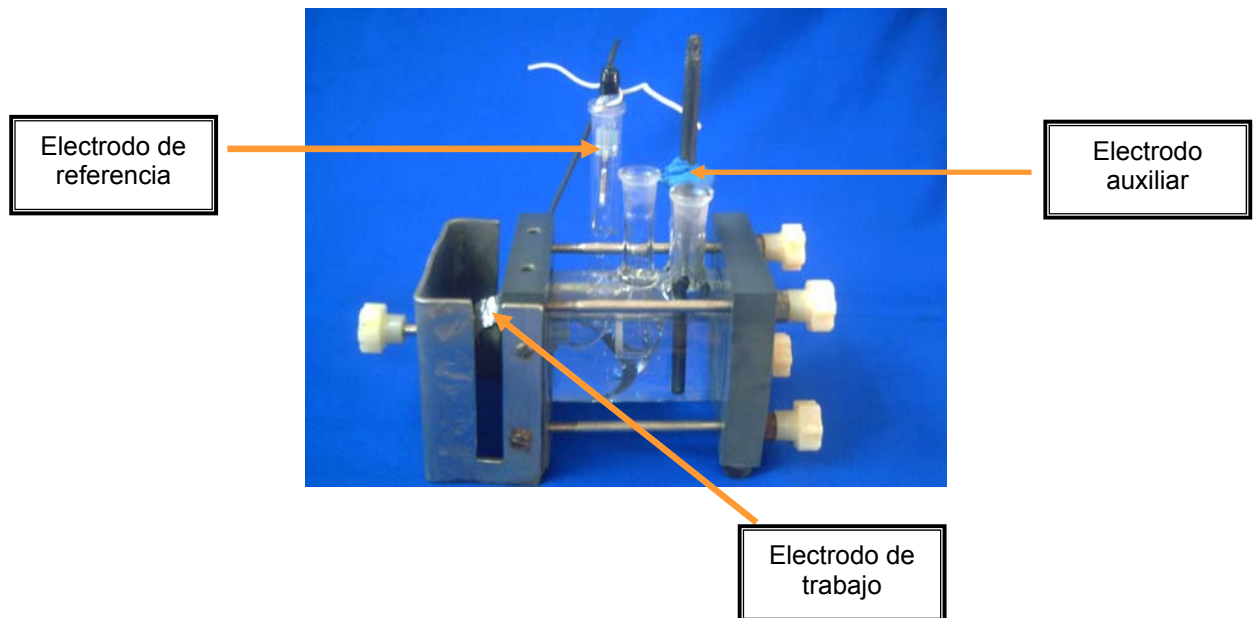
CARACTERÍSTICAS DE LA SOLUCIÓN	
pH	8.2
Cloruros (mg/L)	19.38
Conductividad	52.2mS/cm.

3.7 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

En esta etapa del proyecto se realizaron las diferentes pruebas electroquímicas, determinando los parámetros con los cuales se trabajará para realizar los ensayos.

Se realizó el montaje de una celda plana como se muestra en la fotografía 5, en la cual, se realizaron los ensayos electroquímicos mediante la exposición de las probetas a una solución de agua de mar sintética, en la cual, se ubicaron los electrodos de referencia (Calomel) y el contra-electrodo. Al lado izquierdo se ubicó la probeta de ensayo (electrodo de trabajo), la que se ajustó mediante una rosca, para mantenerla sujeta a la celda.

FOTOGRAFÍA 5. Montaje de la celda plana.



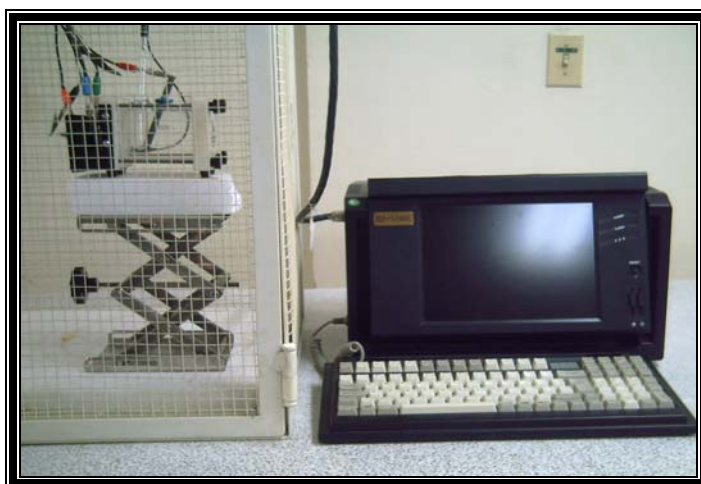
El sistema de adquisición de datos está constituido por un computador el cual contenía un software que permite llevar a cabo todos los ensayos electroquímicos tanto de corriente alterna como de corriente continua, llamado GAMRY. Para la adquisición de datos, el equipo posee cinco cables con un determinado color que se conectaron de la siguiente manera:

- a. Blanco al electrodo de referencia.
- b. Rojo al contra-electrodo.
- c. Verde al electrodo de trabajo.

- d. Azul al electrodo de trabajo.
- e. Negro polo a tierra.

La celda plana fue colocada en una celda de Faraday, para evitar interferencias por ruido electromagnético que pudiera alterar la frecuencia de trabajo. El montaje para las medidas electroquímicas se muestra en la fotografía 6.

FOTOGRAFÍA 6. Montaje para medidas electroquímicas



3.7.1 Pruebas Preliminares. Estas pruebas se llevaron a cabo con el fin de dejar el equipo a punto, y los materiales listos para realizar los respectivos ensayos. Además se programaron las condiciones de operación del potencióstato GAMRY (Tabla 8), para cada una de las pruebas electroquímicas programadas.

Tabla 8. Condiciones electroquímicas de operación generales para la realización de las pruebas electroquímicas con el potenciostato GAMRY.

Polarización Cíclica	Resistencia a la Polarización
Potencial Inicial: -0.5 V Potencial Limite: 2 V Potencial Final: 0 vs. E_{ref} Tiempo de Ensayo: 900 seg.	Potencial Inicial: -0.02 V vs. E_{corr} Potencial Final: 0.02 V vs. E_{corr} Velocidad de Barrido: 0.125 mV/s Tiempo de Ensayo: 360 seg.
Impedancia Electroquímica (EIS)	Aireación Diferencial (Galvanostática* Potenciodinámica**)
Frecuencia Inicial: 100000 Hz Frecuencia Final: 0.01 Hz Voltaje AC: 10 mV Tiempo de Ensayo: 960 seg.	*Corriente Inicial: 10 mA/cm ² *Corriente Final: 10 mA/cm ² **Potencial Inicial: -0.5 V vs. E_{ref} **Potencial Final: 0.25 V vs. E_{ref}

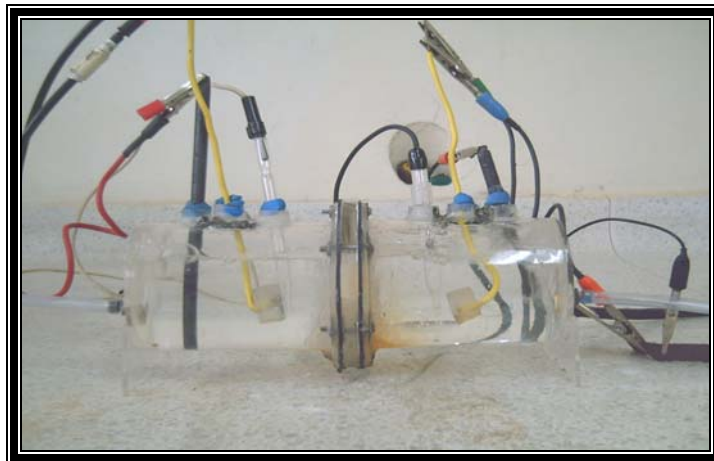
3.7.2 Pruebas Finales. Se realizaron los ensayos experimentales, aplicando las técnicas electroquímicas Resistencia a la polarización, y Espectroscopia de impedancia electroquímica, para cada uno de los tiempos de exposición: 1 minuto, 1 hora, 3 horas, 1,6, 13, 20, 25, 35 días dejando expuesto el material al electrolito, con el fin de observar su comportamiento bajo estas condiciones. Se realizó también la técnica electroquímica de Polarización cíclica, antes y después del tiempo de exposición para observar la susceptibilidad del material al picado y observar si la capa formada después de los 35 días afecta la respuesta del material al picado.

Una vez realizados los ensayos, las muestras fueron llevadas a análisis metalográfico por SEM (Microscopia electrónica de barrido), y al microscopio Hyros para observar la distribución, morfología y profundidad del picado, e

identificar algún residuo de óxido depositado sobre el material ya picado, y los componentes de cada uno de ellos, realizando una evaluación cualitativa del posible daño del material.

Se realizó el montaje de una celda para la prueba de aireación diferencial, la cual está constituida por una membrana permeable en el centro que divide la celda, con el fin, de separar las dos soluciones para que haya una transferencia de carga y no de masa en el sistema. Tiene en sus extremos dos entradas de gas, una de oxígeno para airear la solución, y otra con nitrógeno para desairear el electrolito, el diseño y montaje de la celda se muestra en la fotografía 7.

FOTOGRAFÍA 7. Montaje de la celda de Aireación Diferencial.



La prueba para determinar la temperatura crítica de picado del material, utilizo una celda en una plancha de calentamiento y un potencióstato donde se aumentaba la temperatura 1°C cada 60 segundos en donde se mantuvo un potencial constante de 700 mV vs. SCE a 25°C . El montaje se observa en la fotografía 8.

FOTOGRAFÍA 8. Montaje para la prueba Temperatura Crítica de Picado.



3.8 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los datos obtenidos para cada una de las técnicas electroquímicas aplicadas se analizaron, reportando de esta manera una velocidad de corrosión del material. Esta velocidad de corrosión obtenida fue comparada para cada técnica, con el fin de explicar el posible proceso de deterioro del material y el efecto de las variables que se manejaron en la investigación.

3.9 CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados y a sus previos análisis se han redactado algunas conclusiones que describen los aspectos más sobresalientes de la investigación, dando un juicio de valor sobre la aplicación de las técnicas electroquímicas para la evaluación de los efectos producidos por la solución (agua de mar sintética), la

forma, la resistencia y la velocidad de corrosión en un acero inoxidable endurecido por precipitación AISI-SAE 630.

3.10 ELABORACIÓN Y SUSTENTACIÓN DEL INFORME FINAL

El informe final se presentará ante el comité de proyectos de grado para su valoración, dando a conocer el cumplimiento de cada uno de los objetivos planteados.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo, se muestran y analizan los resultados obtenidos en cada una de las pruebas electroquímicas desarrolladas. Se presentarán los resultados de impedancias, resistencia a la polarización, polarización cíclica, aireación diferencial y por último la temperatura crítica de picado.

Las muestras analizadas fueron las siguientes:

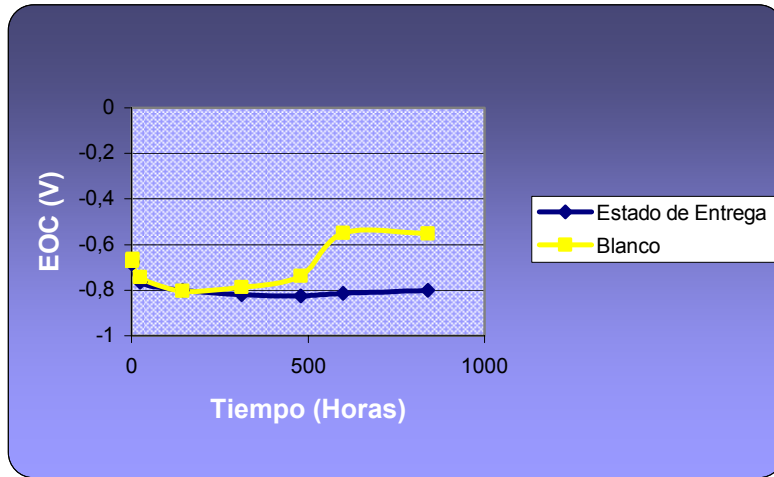
- a. Probeta de acero AISI-SAE 630 (Estado de Entrega).
- b. Probeta de acero AISI-SAE 630 con tratamiento térmico (Blanco).

Las gráficas 1 a 7 muestran los comportamientos de los dos materiales analizados a diferentes tiempos de exposición con corriente alterna.

Para cada tiempo de exposición se obtuvieron diferentes potenciales de circuito abierto (EOC), los cuales se muestran en el anexo A, Tablas 1.

La gráfica 1 presenta la variación del potencial de circuito abierto con relación al tiempo de exposición para cada una de las probetas ensayadas. Se observa que a medida que aumenta el tiempo, el potencial de circuito abierto disminuye para la probeta “Estado de Entrega”, mientras que para la probeta “Blanco” presenta un comportamiento menos estable en un rango de tiempo entre 300 y 600 horas. Esto indica que el material en “Estado de Entrega” se hace más noble con respecto al tratado térmicamente, y por lo tanto su velocidad general de corrosión disminuye.

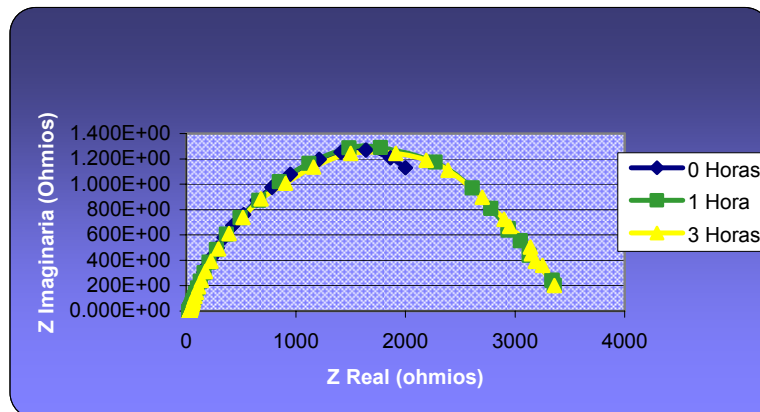
Gráfica 1. Potencial de circuito abierto para las probetas ensayadas.



4.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

4.1.1 Pruebas realizadas a la probeta “Estado de Entrega”.

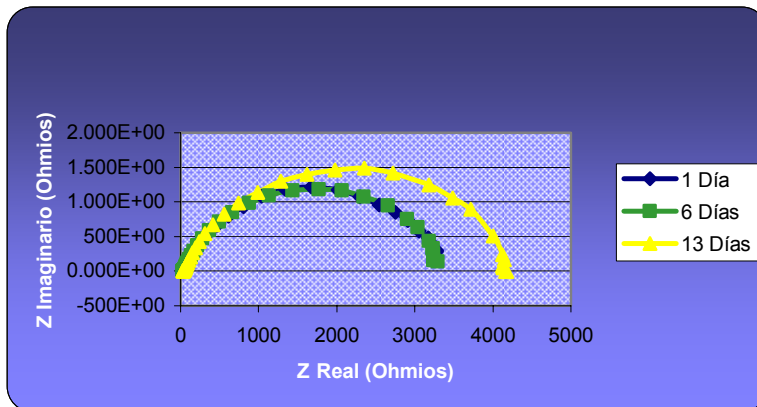
GRÁFICA 2. Prueba EIS probeta “Estado de Entrega” de 0, 1 y 3 horas.



En la gráfica 2 se observa un comportamiento estable del valor de la resistencia a la transferencia conocido como R_T , para los tiempos cortos de ensayo. Esto se debe a que en los primeros tiempos, la capa protectora del acero evita que este se

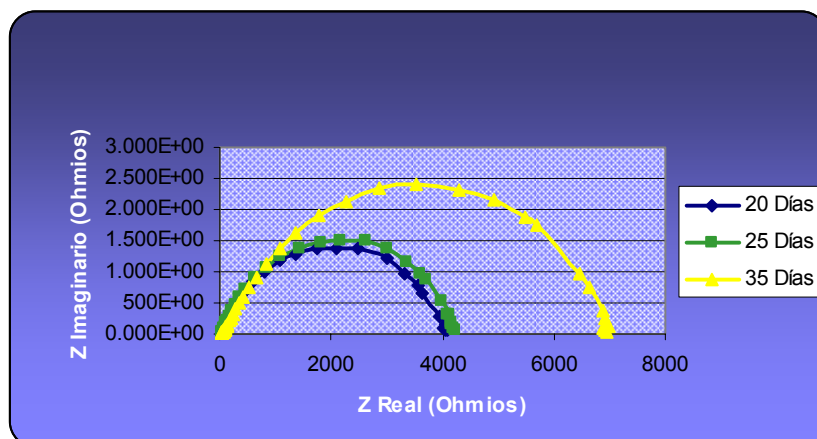
deteriore. Esto indica que hasta tres horas la capa pasiva evita tanto la transferencia de carga como la difusión de los iones.

GRÁFICA 3. Prueba EIS probeta “Estado de Entrega” de 1, 6 y 13 días.



La gráfica 3 presenta un aumento en el valor del área del domo correspondiente a los 13 días de exposición del material, por lo tanto a medida que transcurre el tiempo, la resistencia a la polarización del material se incrementó. Este aumento en el valor de R_p indica que la capa de óxido formada disminuye la velocidad de corrosión general del material debido a que se disminuye la transferencia de masa a través de ella.

GRÁFICA 4. Prueba EIS probeta “Estado de Entrega” de 20, 25 y 35 días.



Analizando los diagramas de Nyquist presentados (2, 3 y 4), se evidencia un aumento considerable en el valor de la resistencia a la polarización a un tiempo de 35 días, lo cual indica que la velocidad de corrosión disminuyó notoriamente; en este caso, se observa que existe una mayor velocidad de corrosión en los primeros tiempos de exposición, debido a que los iones cloruro consiguen romper el sustrato pasivo en las zonas más débiles de la superficie del material, es decir, en los primeros tiempos de exposición empieza el fenómeno de corrosión.

Las medidas de la resistencia a la solución R_s , están presentes en cada una de las gráficas, y la disolución de los iones metálicos provenientes por efecto de la corrosión, contribuye a una variación mínima de la resistencia; pero su valor no es apreciable en las curvas, dado que el electrolito que se utilizó (agua de mar sintética) presentó un alto valor de conductividad.

Con el paso del tiempo se pudo observar en los diagramas de Nyquist que el diámetro de las semicircunferencias aumentó, presentando un comportamiento resistivo en la interfaz metal-solución, lo cual está de acuerdo con lo establecido en la literatura, donde se afirma que a medida que transcurre el tiempo aumenta la resistencia del sistema a la corrosión general.

Utilizando el valor de la constante de Stern – Geary calculado con los valores de las betas anódicas y catódicas, tomadas de la técnica de Tafel realizada al final de los treinta y cinco días de exposición, y los valores de resistencia R_p obtenidos por EIS para las mismas condiciones, se determinó el valor I_{corr} , el cual se muestra en la tabla 9.

Para la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica no se expresa un valor de velocidad de corrosión V_{corr} en mpy (milipulgadas por año) por medio de la ecuación de Faraday, dado que no se está evaluando la corrosión uniforme en

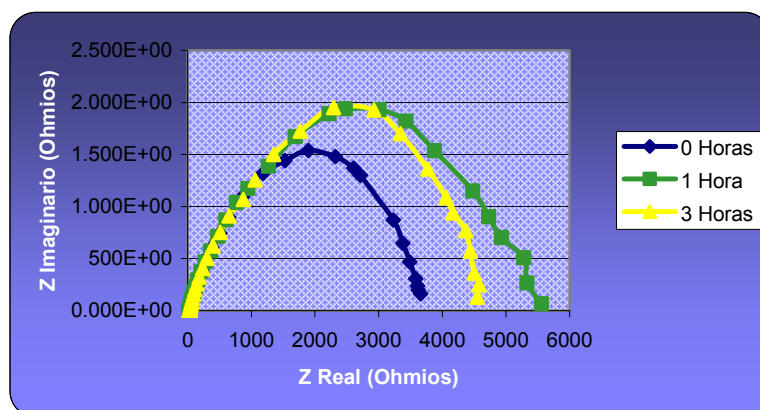
el material, el valor reportado es I_{corr} el cual permite cuantificar el efecto corrosivo que esta ocurriendo durante el transcurso de la prueba.

TABLA 9. Valores de resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica para el estado de entrega.

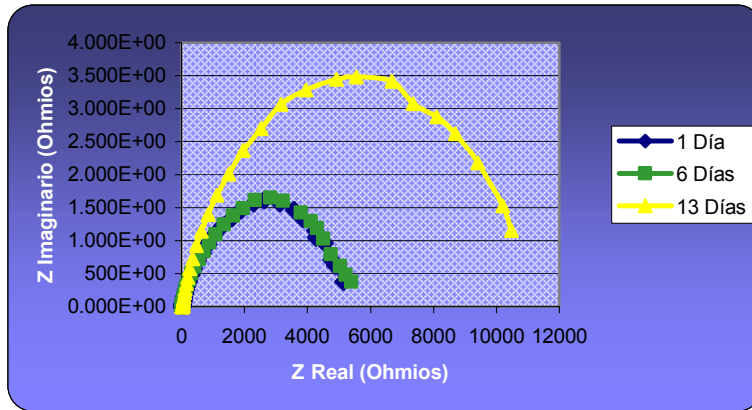
PROBETA	Bc (mV/década) (TAFEL)	Ba (mV/década) (TAFEL)	R_p (Ohms*cm ²) (EIS)	I_{corr} (μA/cm ²)
Estado de Entrega	206	258	7054	7,060 E-3

4.1.2 Pruebas realizadas a la probeta “Blanco”. En los diagramas de Nyquist presentados en las gráficas 5, 6 y 7 se evidencia un aumento en el valor de R_p de la probeta “Blanco” con respecto a la probeta “Estado de Entrega”. Aunque el valor de la resistencia a la polarización en los primeros tiempos de exposición es semejante en las dos probetas, se ve como a mayores tiempos el valor de R_p aumenta notablemente, conllevando a un mayor desplazamiento del domo.

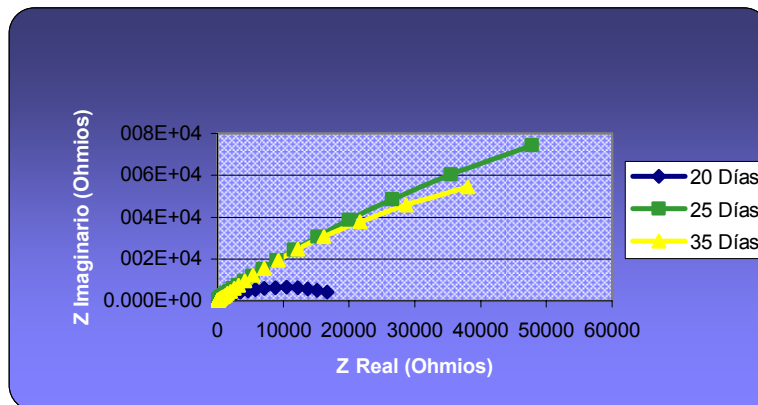
GRÁFICA 5. Prueba (EIS) probeta “Blanco” de 0, 1 y 3 horas.



GRÁFICA 6. Prueba (EIS) probeta “Blanco” de 1,6 y 13 días.



GRÁFICA 7. Prueba (EIS) probeta “Blanco” de 20,25 y 35 días.



De igual forma se observa que los valores de R_s son cercanos entre si para cada uno de los tiempos; lo cual indica que se ha presentado corrosión dado que la resistencia a la polarización es menor en los primeros tiempos de contacto de la probeta “Blanco” con el electrolito, donde la velocidad de corrosión es mucho mayor que la obtenida al finalizar la prueba.

El tratamiento térmico aplicado al material permite que se eliminen tensiones residuales remanentes, lo cual hace suponer que su estado de energía superficial disminuye, brindando la posibilidad que los productos de corrosión protejan de la

corrosión general fácilmente al material, ofreciendo de esta manera una mayor estabilidad con el transcurso del tiempo.

De la misma manera que se utilizaron los valores de la constante de Stern – Geary, los valores de las betas anódicas y catódicas obtenidas mediante la técnica tafel, y los valores de R_p obtenidos por EIS para calcular el I_{corr} de la probeta “Estado de Entrega”, se halló el valor de I_{corr} para la probeta “Blanco”, el cual se presenta en la tabla 10.

TABLA 10. Valores de resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica para el Blanco.

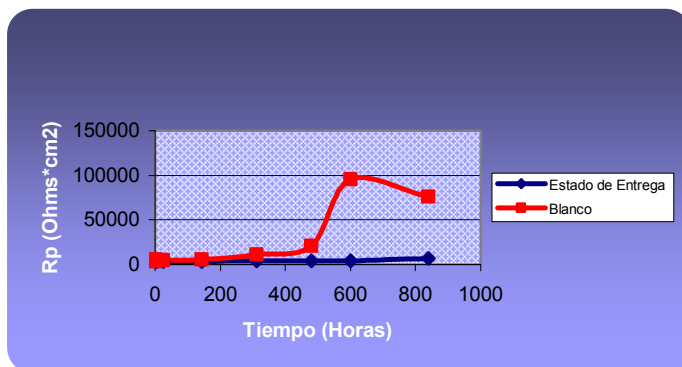
PROBETA	Bc (mV/década) (TAFEL)	Ba (mV/década) (TAFEL)	R_p (Ohms*cm ²) (EIS)	I_{corr} (μA/cm ²)
Blanco	208	328	76145	7,2677E-4

4.1.3 Análisis de los datos obtenidos en las pruebas de espectroscopia de impedancia. En las siguientes gráficas se indica el valor de las resistencias y admitancias respecto al tiempo para las probetas analizadas durante el desarrollo de la investigación. En el anexo B se muestran los valores de la resistencia a la polarización y de admitancias a través del tiempo con corriente alterna.

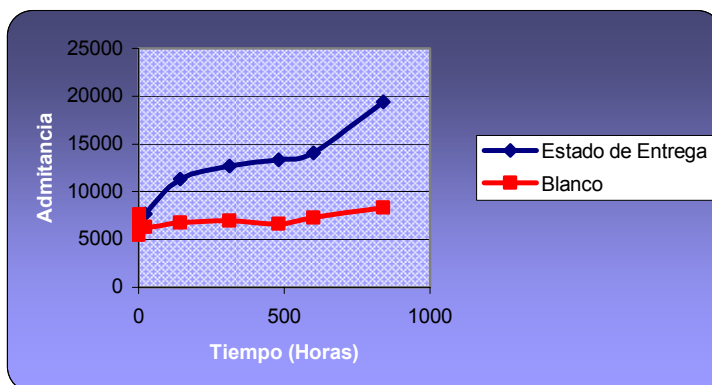
En la gráfica 8 se presenta un valor de R_p casi estable del material en estado de entrega, ya que presenta poca variación con el tiempo de exposición, es decir que la velocidad de corrosión se disminuye con el tiempo. En la probeta “Blanco” se observa que hay un cambio de comportamiento entre 450 y 800 horas de exposición aproximadamente, debido a que el material tiene una velocidad de

corrosión menor en los valores de tiempo más altos, lo cual indica que la acción directa del electrolito sobre la superficie metálica, disminuyo.

GRÁFICA 8. Resistencias obtenidas por corriente alterna de las probetas analizadas.



GRÁFICA 9. Admitancias obtenidas por corriente alterna de las probetas analizadas.



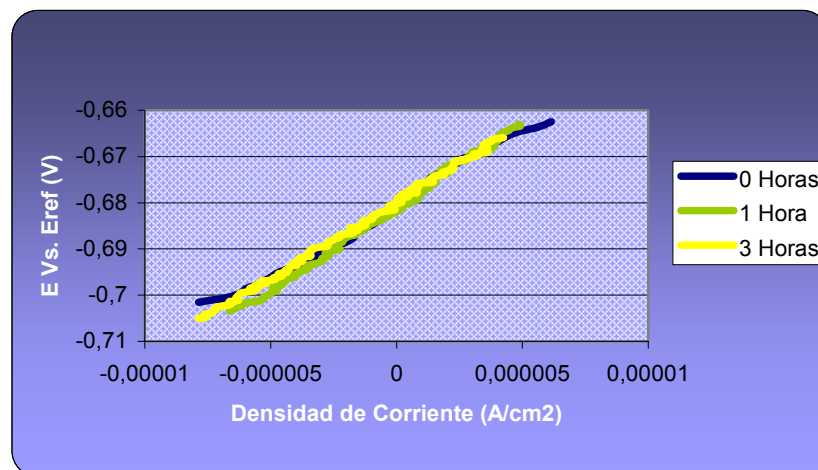
Se calculó el valor de la admitancia para cada uno de los tiempos de exposición de las probetas, dado que ésta es una medida física real y propia de cada material, la cual da a conocer su susceptibilidad al paso de la corriente. La probeta “Estado de Entrega” presenta un valor de admitancia mayor, lo que indica que tuvo una mayor transferencia de carga durante el tiempo de ensayo, indicando un mayor deterioro, con respecto a la probeta “Blanco”.

Se supone que para un determinado tiempo corto, aunque existe la capa de oxido sobre la superficie, ésta contiene defectos que son ocasionados por los iones cloruro los cuales son capaces de picar al material debajo de dicha capa.

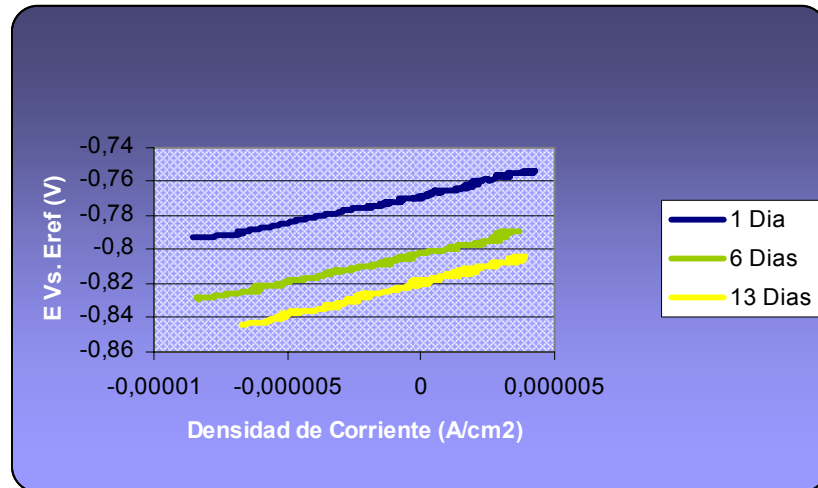
4.2 COMPORTAMIENTO DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN POR CORRIENTE DIRECTA

4.2.1 Pruebas realizadas a la probeta “Estado de Entrega”. Las gráficas 10, 11, y 12 presentan las curvas Rp obtenidas por medio de la técnica de corriente directa, en donde se observa que cada una de ellas guarda una relación entre si en cuanto a la pendiente.

GRÁFICA 10. Resistencia a polarización de la probeta “Estado de Entrega” de 0, 1 y 3 Horas.

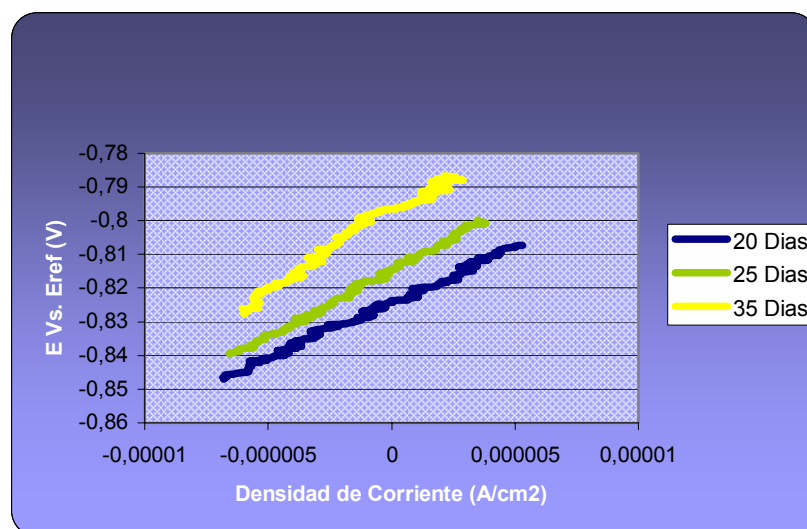


GRÁFICA 11. Resistencia a polarización de la probeta (Estado de Entrega) de 1, 6 y 13 Días.



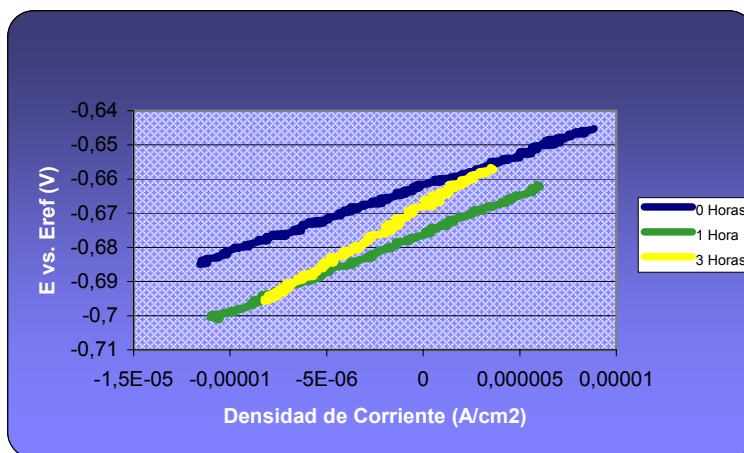
Dicho valor de la pendiente expresa el valor de la resistencia (R_p); donde a menores tiempos de exposición (Gráfica 10), las rectas mantienen una pendiente constante en el rango de potencial, mientras que a tiempos de exposición mayores (Gráfica 11 y 12) la pendiente se mantiene, pero entre un rango de potencial variable.

GRÁFICA 12. Resistencia a polarización de la probeta (Estado de Entrega) 20, 25 y 35 Días.

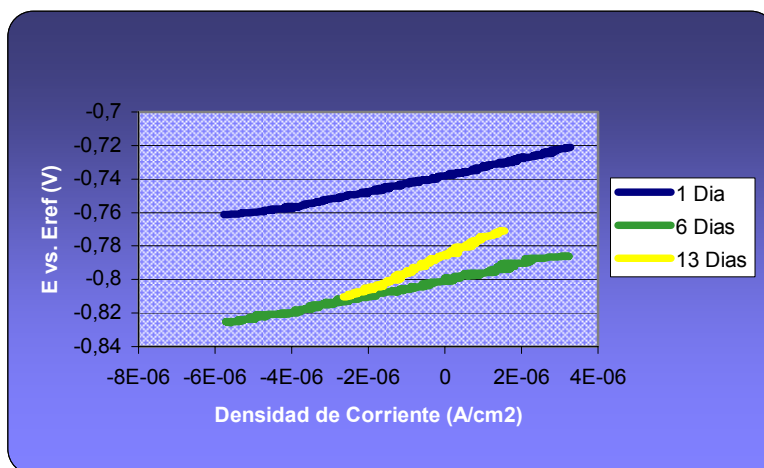


4.2.2 Pruebas realizadas a la probeta “Blanco”. Los valores de resistencia a la polarización (R_p) obtenidos por medio de la técnica de corriente directa, se encuentran cercanos a los obtenidos por medio de la técnica de corriente alterna, los cuales tienen un comportamiento similar con respecto al tiempo.

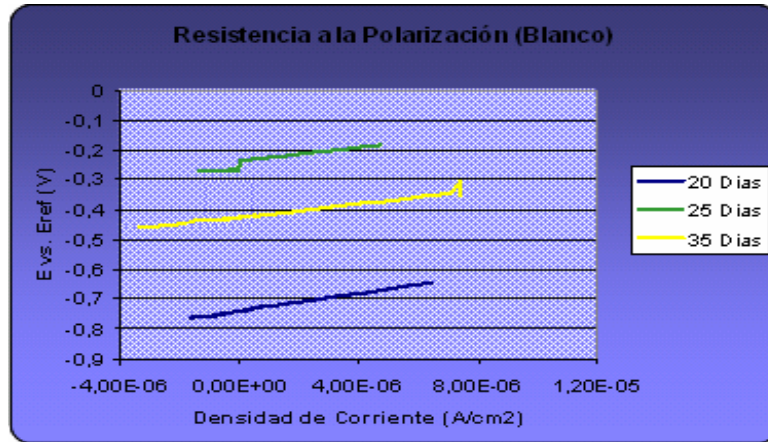
GRÁFICA 13. Resistencia a polarización de la probeta “Blanco” 0, 1 y 3 horas.



GRÁFICA 14. Resistencia a polarización de la probeta “Blanco” 1, 6 y 13 días.



GRÁFICA 15. Resistencia a polarización de la probeta “Blanco” 20, 25 y 35 días.



En la gráfica 16 se puede ver el comportamiento de las resistencias de cada probeta con respecto al tiempo, por medio de la técnica de corriente directa. Se aprecia una relación entre ellos, donde los valores están oscilando en un rango entre 3000 y 4000 Ohms*cm² (Los valores de la gráfica 16 se pueden observar en el anexo C). No se observó una tendencia clara de comportamiento en la corrosión general de las probetas, lo cual indica que la velocidad de corrosión es constante.

GRÁFICA 16. Resistencias obtenidas por corriente directa de las probetas analizadas.

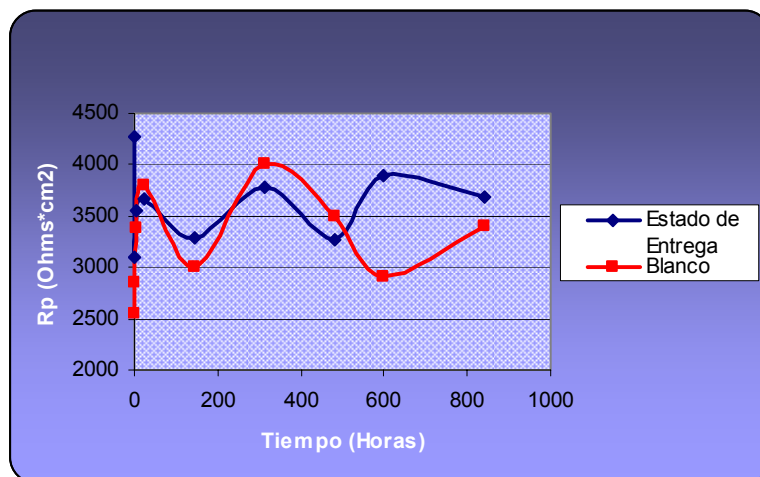


TABLA 11. Valores de resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de oxidación obtenidos por corriente directa para cada material.

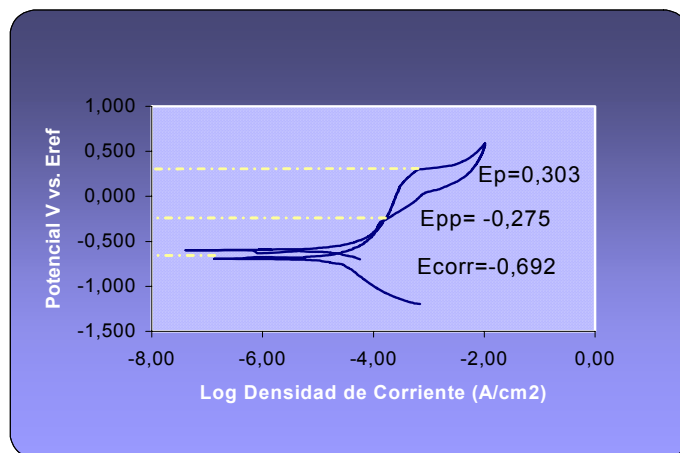
PROBETA	Bc (mV/década) (TAFEL)	Ba (mV/década) (TAFEL)	R_p (Ohms*cm ²) (Corriente directa)	I_{corr} (μA/cm ²)
Estado Entrega	206	258	3695	1,3460E-2
Blanco	208	328	3500	1,5791E-2

De igual forma se calculó el I_{corr} de cada material con los valores de R_p obtenidos por la técnica de corriente directa, bajo las mismas condiciones de los valores de la constante de Stern – Geary, y las betas anódica y catódica obtenidas por la técnica Tafel. Estos valores se presentan en la tabla 11. A pesar que se obtuvieron velocidades de corrosión con EIS y R_p , estas técnicas solo dan información sobre la corrosión general y no sobre el picado, el cual crece debajo de la película de óxido, y solo fue detectado visualmente al final de los ensayos.

4.3 POLARIZACIÓN CÍCLICA

Las curvas de polarización cíclica se muestran en las gráficas 17 y 18, donde se obtuvo los valores de E_p (potencial de picado) y E_{pp} (potencial de protección).

GRÁFICA 17. Polarización cíclica para la probeta “Estado de Entrega”.



GRÁFICA 18. Polarización cíclica para la probeta “Blanco”.

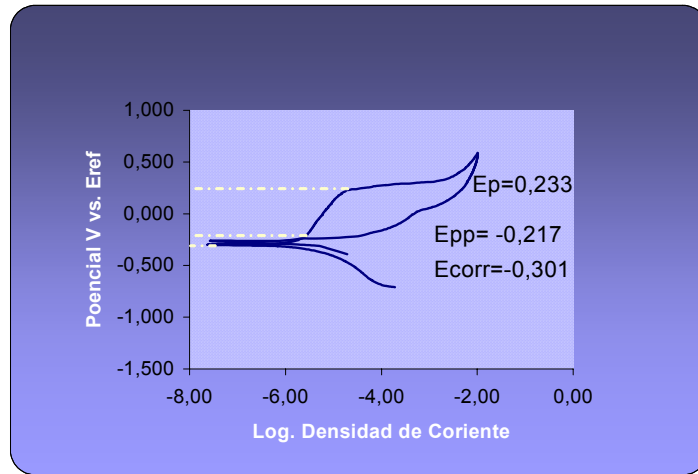


TABLA 12. Valores de Ecorr, Ep y Epp para las curvas de Polarización Cíclica

PROBETA	Ecorr (V vs. Eref)	Ep (V vs. Eref)	Epp (V vs. Eref)
Estado Entrega	-0.692	0.303	-0.275
Blanco	-0.301	0.233	-0.217

Se puede ver que en la probeta “Estado de Entrega” el valor correspondiente al E_{corr} es menor con respecto a la probeta “Blanco”, indicando que es más susceptible a la corrosión uniforme.

Los valores correspondientes a cada uno de los potenciales de picado en las gráficas para las probetas evaluadas, muestran que la probeta “Blanco” alcanza primero este valor, comparada con la probeta “Estado de Entrega”, después de aplicar el método de polarización cíclica, lo que indica que es más susceptible a la corrosión por picado.

Los potenciales de protección (E_{pp}), indican la repasivación de las dos muestras, lo cual se corrobora observando la curva donde se invierte el potencial hasta alcanzar la zona pasiva notando que para la probeta “Estado de Entrega” el área en la curva de polarización cíclica (histéresis) es menor comparada con la de la probeta “Blanco”, demostrando que para la primera la repasivación se alcanza más fácilmente.

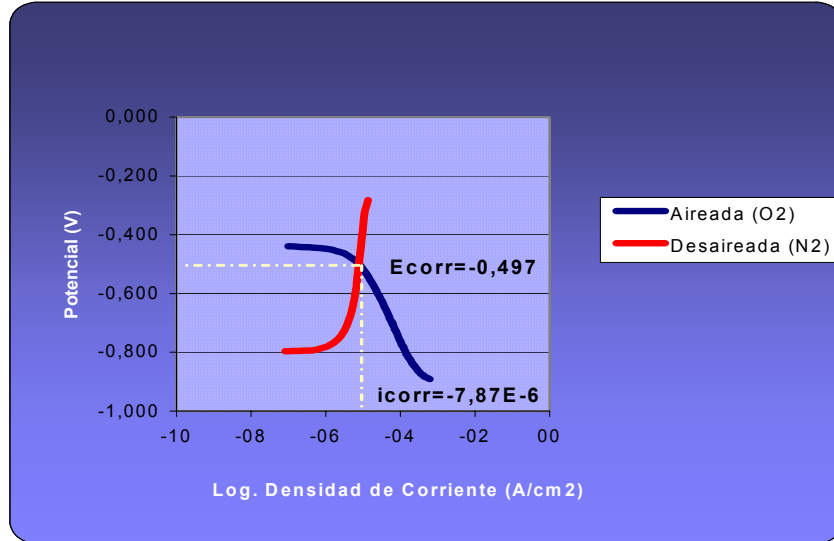
4.4 AIREACIÓN DIFERENCIAL

La prueba de aireación diferencial se llevó a cabo con dos probetas idénticas del acero AISI-SAE 630, inmersas en solución de agua de mar sintética, separadas por una membrana porosa. La celda se purga con nitrógeno en un lado y en el lado contrario con oxígeno. Durante el desarrollo del ensayo se controló el burbujeo de la solución, garantizando de esta forma que la composición del electrolito fuera lo mas uniforme posible en toda la celda, para un desarrollo adecuado de la prueba.

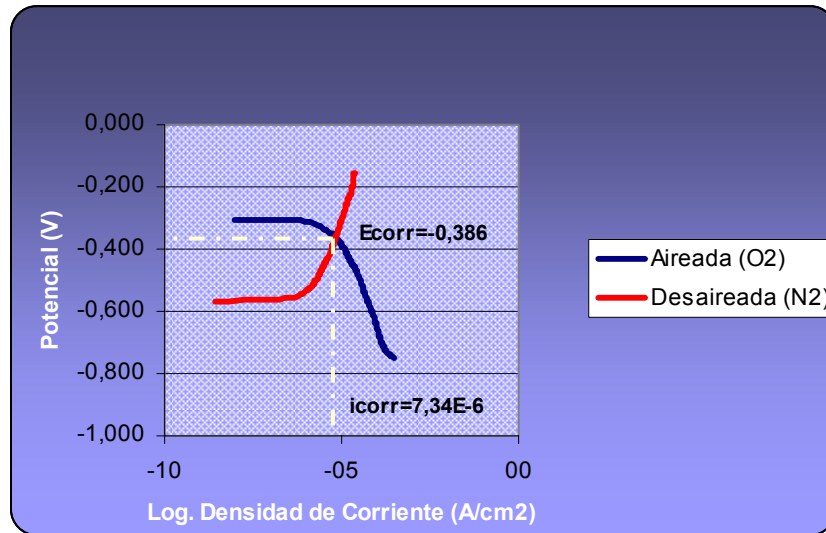
Después de realizada la prueba de aireación diferencial se tabularon los datos obtenidos, graficando el comportamiento del material en términos de voltaje respecto al logaritmo de la densidad de corriente; donde la probeta “Estado de Entrega” obtuvo un valor del potencial de corrosión igual a -0.497 (V), mientras que para la probeta “Blanco” el valor del potencial fue de -0.386 (V).

Comparando los valores del potencial de corrosión obtenidos para cada probeta se puede determinar, que para la probeta “Estado de Entrega”, necesita un voltaje menor para que ocurra la corrosión del material.

GRÁFICA 19. Curva de la celda de Aireación Diferencial para “Estado de Entrega”.



GRÁFICA 20. Curva de la celda de Aireación Diferencial para (Blanco).



Teniendo en cuenta el punto de corte de la curva catódica con la curva anódica, se pudo encontrar la velocidad de corrosión (i_{corr}) para cada probeta. La velocidad de corrosión para la probeta “Estado de Entrega” y “Blanco” son similares dado que

los valores encontrados fueron, $7.8740E-6$ (A/cm^2) para la probeta “Estado de Entrega”, y $7.3434E-6$ (A/cm^2) para la probeta “Blanco”.

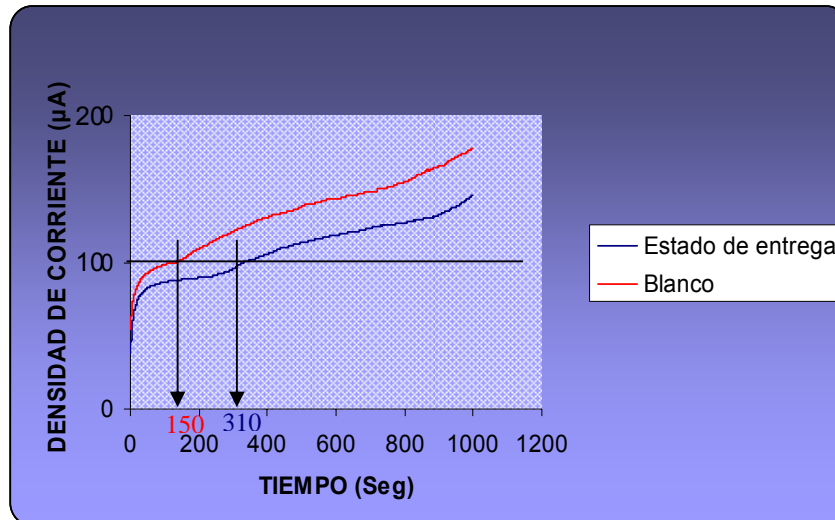
Con este ensayo se puede deducir quien podría tener más susceptibilidad a la corrosión bajo aireación diferencial y por ende al picado, para este trabajo fue la probeta “Blanco” quien podría sufrir este tipo de daño.

4.5 TEMPERATURA CRÍTICA DE PICADO

La temperatura crítica de picado es una prueba potencioestática, la cual proporciona una predicción de la propagación constante de la corrosión por picado en aceros inoxidable y aleaciones afines, la cual utiliza un barrido de temperatura aumentándola a una velocidad de $1^{\circ}C/min$, donde el material se polariza anódicamente por encima del potencial de picado, mientras que la corriente es monitoreada durante todo el barrido, en donde se puede definir la CPT como la temperatura a la cual la densidad de corriente excede los $100 \mu A/cm^2$ según lo establece la norma ASTM G150-99.

De la gráfica 21 se obtuvo la CPT para las probetas estudiadas, encontrando que cuando la densidad de corriente superó los $100 \mu A/cm^2$ la temperatura crítica de picado es calculada directamente con respecto a los tiempos de aplicación del procedimiento, donde para la probeta “Estado de Entrega” es de $30^{\circ}C$, mientras que para la probeta “Blanco” es de $28^{\circ}C$. De esta manera a dicho valor de temperatura para cada probeta el material será más susceptible a la corrosión por picado.

GRÁFICA 21. Curvas para el cálculo de la temperatura crítica de picado.



En general, la probeta “Blanco” evidentemente podría alcanzar primero esta temperatura, dependiendo del lugar donde se encuentre en servicio. Para el caso del mar, que es el lugar en donde el eje estuvo operando, es fácil para este material lograr esta temperatura, y por lo tanto sufrir ataque por picado.

4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Después de realizados los ensayos, las probetas fueron analizadas por SEM, para determinar la morfología del daño presente en el material, y los productos de corrosión generados por la exposición del material a la solución. Estas imágenes fueron obtenidas en el microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM 5910LV de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Mostrando que el tipo de daño presente en el material fue picado.

El espectro semicuantitativo EDS de la figura 14 y el mapa EDS de la figura 15, realizados en uno de los huecos presentes por el picado, muestra la presencia de

los elementos Cr, Mn y O. El Fe se observa debido a que está contenido en una pequeña capa de óxido de hierro no uniforme en la superficie del material.

FIGURA 13. Micrografía de “Estado de Entrega” del acero AISI-SAE 630, a 300 aumentos.

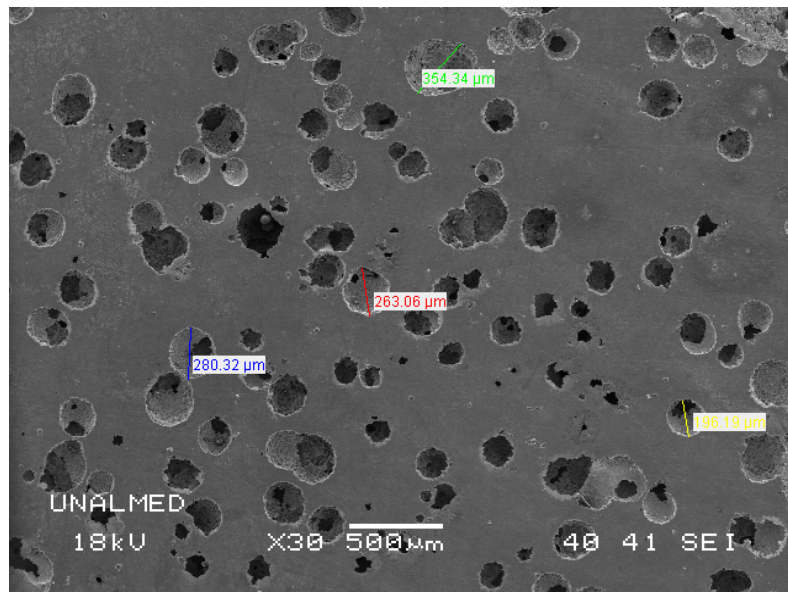


FIGURA 14. Espectro semicuantitativo EDS de la capa de óxido formado sobre la superficie del picado del acero AISI-SAE 630.

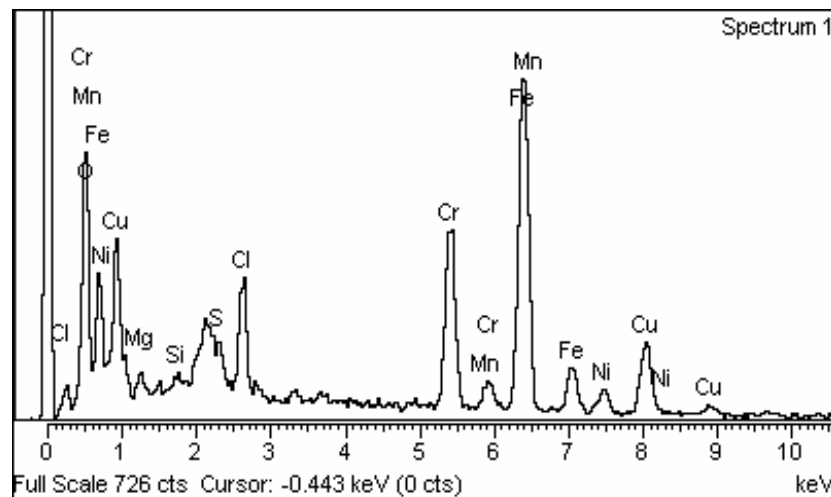
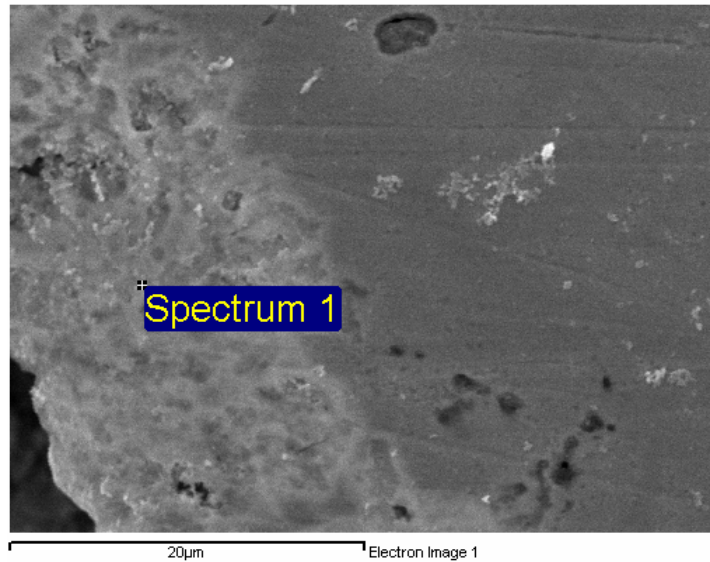


FIGURA 15. Mapa EDS de la capa de oxido formada sobre la superficie del picado.



En la Figura 16 se puede observar la formación del picado, en la cual la superficie del material inicia su rompimiento, y debido a ello se desarrolla el crecimiento de la picadura. En la Figura 17 se ve la picadura ya formada y los residuos de corrosión alrededor de ella.

FIGURA 16. Rompimiento de la superficie del material, e iniciación del picado.

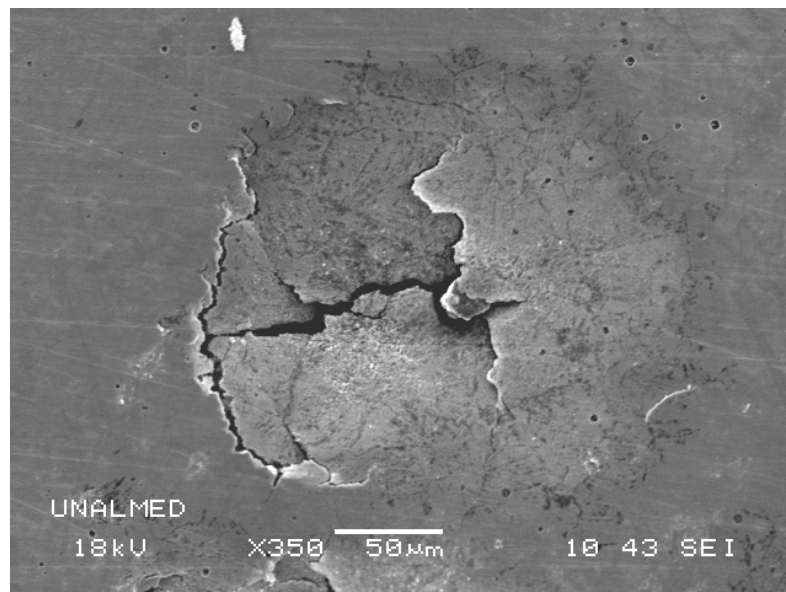
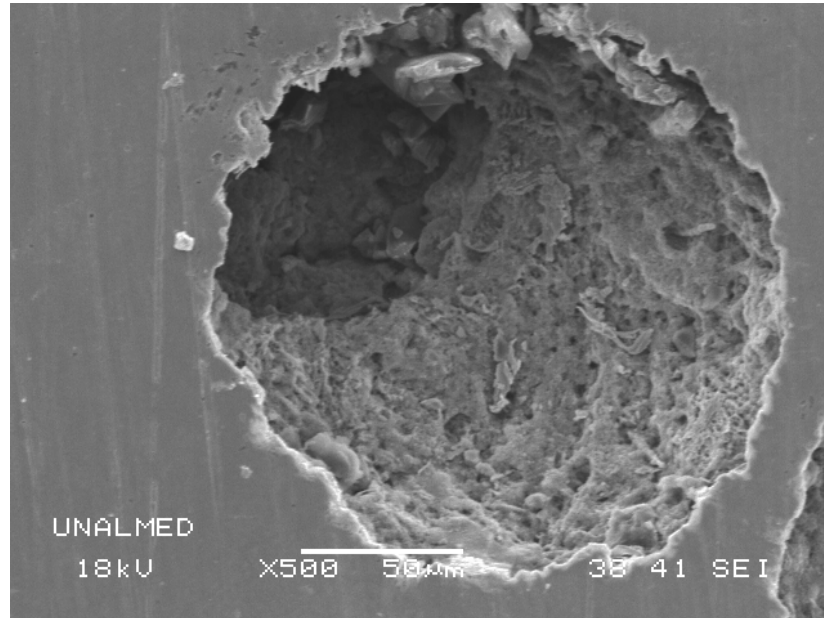


FIGURA 17. Crecimiento de la picadura y residuos de corrosión alrededor de ella.



A partir de la norma técnica NACE RP0775-2005, se calculó la velocidad máxima de picado (PR = pitting rate), donde se debe determinar la profundidad del mayor picado y dividiéndolo en el tiempo de exposición dada por la siguiente relación:

$$PR(\text{mpy}) = \frac{\text{La mayor profundidad de picado (mil)} * 365}{\text{El tiempo de exposicion (Días)}} \quad (11)$$

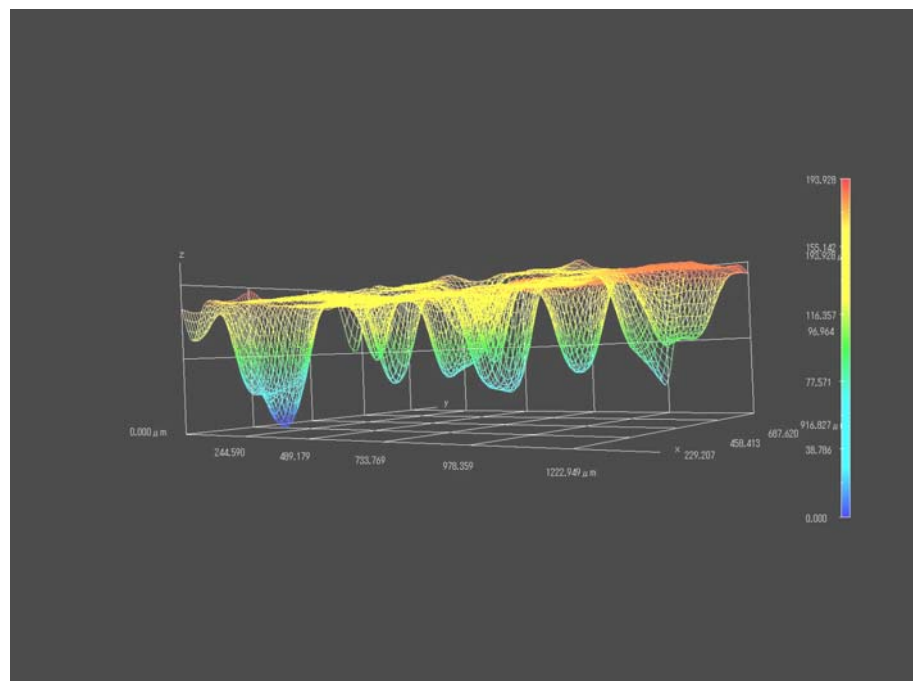
Para calcular la profundidad de picado de las dos probetas se utilizó el microscopio HYROS 7700 del Grupo de Biomateriales (Universidad Industrial de Santander), con el cual se hallaron los valores reportados en la tabla 12.

En el perfil de la figura 16 se corrobora el máximo valor de profundidad encontrado para la probeta “Estado de Entrega” ya picada.

TABLA 13. Valores de profundidad de picado, probeta “Estado de Entrega”

Profundidad (μm)
34,666
50,306
57,159
75,512
85,806
94,412
97,232
109,175
118,005
120,411
128,578
167,156

FIGURA 18. Perfil de profundidad probeta “Estado de Entrega”

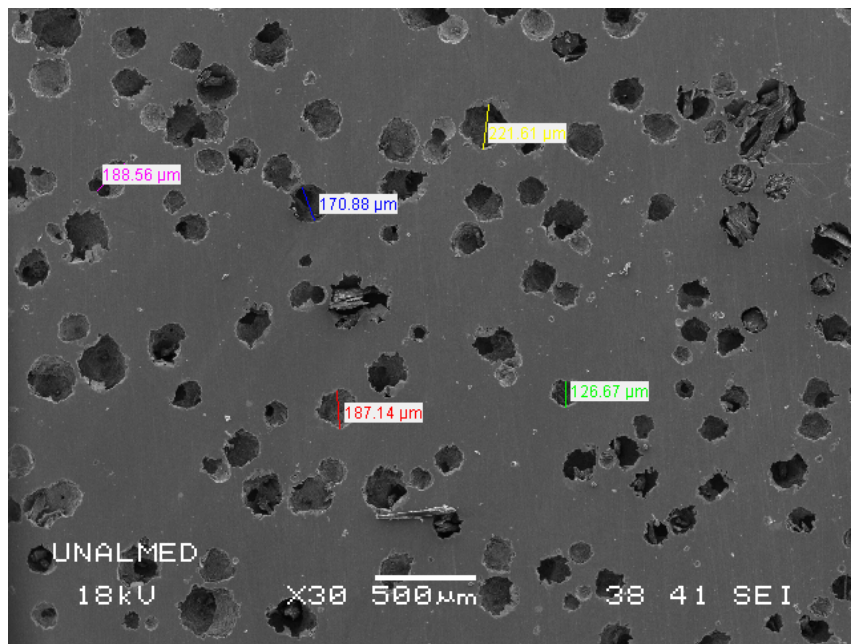


La mayor profundidad que se obtuvo en esta probeta “Estado de Entrega” fue de 167,2 μm , valor con el cual se calculó la velocidad de corrosión en mpy (ecuación 11), para un tiempo de exposición de 35 días, obteniéndose el siguiente resultado:

$$\text{PR (mpy)} = 68,62 \approx 69$$

Utilizando el mismo parámetro de comparación basado en la norma ASTM G46-99, se realizaron los análisis para la probeta “Blanco”, donde se encontró que la densidad de picado fue la misma que la obtenida para la probeta “Estado de Entrega” ($5.0\text{E}4/\text{m}^2$), y el valor del tamaño del área de una picadura (0.5mm^2), como se observa en la figura 17 [25].

FIGURA 19. Micrografía de la probeta “Blanco” del acero AISI-SAE 630, a 300 aumentos.



El análisis químico de los productos de corrosión generados por la exposición del material a la solución de contacto, son los mismos, debido a que el material no es modificado en cuanto a su composición química, y debido a ello se observó la misma pequeña capa de óxido de hierro no uniforme sobre la superficie del material.

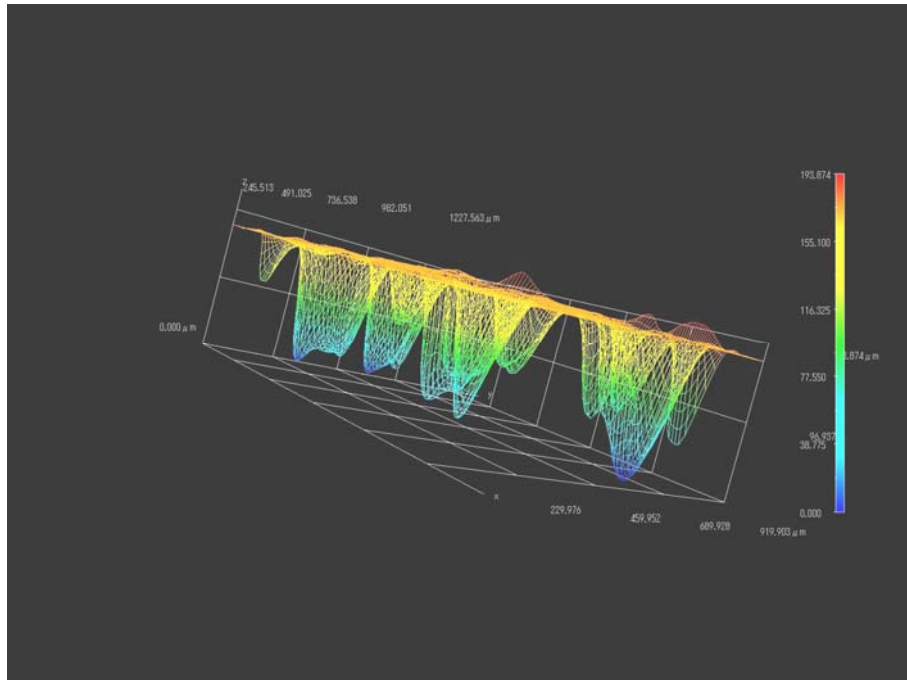
La diferencia encontrada en la probeta “Blanco” respecto a la probeta “Estado de Entrega”, fue la variación del valor de la profundidad de penetración de picado en el material, encontrando que para la primera se obtuvo los mayores valores de profundidad con relación a los ya mencionados, como se observa en la tabla 14.

Con el perfil de profundidad de la gráfica 18 se corroboró nuevamente el valor máximo de profundidad encontrado para la probeta “Blanco”.

TABLA 14. Valores de profundidad de picado, probeta “Blanco”

Profundidad (μm)
46,735
139,638
143,575
152,900
155,022
161,078
164,374
167,419
167,550
180,262
180,416
196,297

FIGURA 20. Perfil de profundidad probeta “Blanco”



mayor, posiblemente debido a una modificación del tipo de martensita obtenida después del tratamiento térmico (mas gruesa), comparada con la martensita que tiene la probeta de “Estado de “entrega”, la cual es una martensita revenida. La martensita mas gruesa posiblemente hace al material mas susceptible a la corrosión, dado a la inestabilidad que puede presentar este tipo de estructura, debido a la distorsión que causa en la red el aumento del tamaño de la martensita, lo cual hace que tenga zonas de mayor energía.

Los elementos aleantes obtenidos por medio del EDS se encuentran dentro del rango teórico, con excepción del Tantalio, el cual no fue reportado en el análisis químico, y de acuerdo con la norma técnica ASTM A564-04, se establece que para este tipo de material el contenido del Nb y Ta es de gran importancia, dado que evitan la precipitación de carburos en los bordes de grano, debido a esto es posible que efectivamente haya ocurrido una precipitación de carburos de cromo, los cuales disminuyeron la resistencia a la corrosión por la ausencia de este elemento.

En general, las dos profundidades de picado encontradas para las dos probetas, es perjudicial, ya que con el tiempo o se pueden repasar, o aumentar estas profundidades, lo cual conlleva a la falla del material, tal y como ocurrió en el eje original del barco.

5. CONCLUSIONES

Se determinó la velocidad de corrosión del Acero Inoxidable endurecido por precipitación AISI-SAE 630 en agua de mar sintética, mediante las diferentes técnicas electroquímicas planteadas.

Las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica con la cual se obtuvo el valor de R_p , mostraron que con el aumento del tiempo la resistencia a la polarización del acero inoxidable AISI-SAE 630 endurecido por precipitación aumentó, indicando que la velocidad de corrosión general disminuye considerablemente para los dos estados de las probetas.

En la primera etapa de exposición de las probetas al electrolito, se presentó una velocidad de corrosión alta debido al ataque por cloruros contenidos en la solución, respecto a la etapa final donde se considera que el material entró en un estado pasivo.

La resistencia a la polarización encontrada, mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, en la probeta “Blanco” es mayor que la de la probeta “Estado de Entrega”; posiblemente por la disminución de la energía superficial debido a la eliminación de tensiones en el material, lo cual conlleva a su estabilidad.

A partir de los valores de las betas anódica y catódica, y de la resistencia a la polarización R_p , se logró determinar la velocidad de corrosión general I_{corr} en las dos probetas a partir de la ecuación Stern – Geary, en donde se obtuvo un valor menor para la probeta “Blanco”. Sin embargo no es posible calcular la velocidad

de corrosión total E_{corr} , debido a que el acero inoxidable AISI-SAE-SAE 630 endurecido por precipitación presentó una corrosión localizada.

La probeta “Estado de Entrega” presentó un potencial de corrosión E_{corr} menor que la probeta “Blanco” por lo cual es más susceptible a la corrosión uniforme, mientras que la probeta “Blanco” es más susceptible a la corrosión por picado debido al comportamiento que presentó en la curva de polarización cíclica.

Aunque se reportó la misma densidad de picado para las dos probetas analizadas, se encontró que la velocidad de picado fue mayor para la probeta “Blanco” dado que la profundidad de picado fue superior con relación a la probeta “Estado de Entrega”. Cabe anotar que este picado es perjudicial para el material, ya que fue profundo para tan poco tiempo de experimentación

La determinación de la temperatura crítica de picado es de gran importancia cuando el material en servicio se ve afectado por estas temperaturas, las cuales aumentan el riesgo de presentar falla por este tipo de corrosión. La temperatura crítica de picado para el acero inoxidable AISI-SAE 630 fue de $29 \pm 1^\circ\text{C}$, la cual esta muy cercana a la temperatura de servicio, siendo esta variable (Temperatura) quien haya sido la causante del deterioro del material.

RECOMENDACIONES

Se recomienda manipular otras variables además del tiempo en el sistema, como puede ser la concentración de cloruros, el rango de pH, entre otras; con el fin de analizar su efecto.

Se recomienda utilizar la técnica de ruido electroquímico, dado que esta técnica permite medir el daño causado por corrosión localizada en tiempo real.

ANEXO A

Tablas de potenciales de circuito abierto para las probetas en las pruebas con corriente alterna.

Tabla A.1. Potenciales de circuito abierto para las probetas empleadas.

Tiempo (horas)	Estado de Entrega (mV vs. Eref)	Blanco (mV vs. Eref)
0	-0,683	-0,673
1	-0,684	-0,671
3	-0,675	-0,663
24	-0,765	-0,743
144	-0,8	-0,802
312	-0,819	-0,787
480	-0,825	-0,739
600	-0,814	-0,549
840	-0,8	-0,551

ANEXO B

En el anexo B se muestran los valores de la resistencia a la polarización y de admitancias a través del tiempo con corriente alterna.

Tabla B.1. Resistencias obtenidas por corriente alterna de las probetas analizadas

Tiempo (horas)	Estado de Entrega (Ohms*cm ²)	Blanco (Ohms*cm ²)
0	3250	3761
1	3514	5674
3	3728	4493
24	3314	5210
144	3507	5619
312	3926	11084
480	4131	20915
600	4357	95562
840	7054	76145

Tabla B.2. Admitancias obtenidas por corriente alterna de las probetas analizadas

Tiempo (horas)	Estado de Entrega (Ohms*cm ²)	Blanco (Ohms*cm ²)
0	1,56E-04	1,59E-04
1	1,70E-04	1,82E-04
3	1,58E-04	1,31E-04
24	1,30E-04	1,59E-04
144	8,85E-05	1,47E-04
312	7,89E-05	1,44E-04
480	7,50E-05	1,50E-04
600	7,11E-05	1,37E-04
840	5,15E-05	1,20E-04

ANEXO C

En el anexo C se muestra el comportamiento de las resistencias de cada material con respecto al tiempo por medio de la técnica de corriente directa.

Tabla C.1. Resistencias obtenidas por corriente directa de las probetas analizadas.

Tiempo (horas)	Estado de Entrega (Ohms*cm²)	Blanco (Ohms*cm²)
0	4264	2553
1	3099	2851
3	3546	3378
24	3658	3802
144	3282	3006
312	3785	4000
480	3278	3511
600	3890	2910
840	3695	3400

BIBLIOGRAFÍA

1. HENRY, S.C and REINDENBACH, F. Introduction to stainless steel., pag: 3-12. ASM International Handbook. Washington D.C. 1994
2. BEDDOES, J and PARR, J.G. A review of stainless steel. Introduction to stainless steel, pag: 1-30. American Society for Microbiology. Washington D.C. 1999.
3. INCHAURZA. Influencia de los elementos aleantes en aceros inoxidables, pág: 3-22. Olsa. Vizcaya. 1971
4. TORRES, Conocimientos básicos del acero inoxidable, pág: 3-39. Cedinox. Madrid, 1998.
5. DICAPRIO, G. Notas históricas y producción de aceros inoxidables. Aceros inoxidables. Grupinox. Barcelona, 1999.
6. <[http:// Properties of Stainless Steel 17-4 PH\(tm\) plus related metals.htm](http:// Properties of Stainless Steel 17-4 PH(tm) plus related metals.htm)>
7. BAKER M.A. CASTLE J.E. The initiation of pitting corrosion of stainless steels at oxide inclusions. Pag. 1295-1312. Department of Materials Science and Engineering, University of Surrey, Guildford, U.K.
8. VERA CRUZ R.P, NISHIKATA A. Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments. Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Pag. 125-139 Okayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan.

9. LU Y.C, IVES M.B. Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels. Institute for Material Research, McMaster University, Ontario, Canada, and Department of Materials Science & Engineering, Pag: 89-96. State University of New York, New York, U.S.A.
10. HONG T, and NAGUMO M. The effect of chloride concentration on early stages of pitting for type 304 stainless steel revealed by the ac impedance method. Department of Materials Science and Engineering, Pag. 285-293, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan.
11. <[http:// Differential Aeration Cell.htm](#)>
12. <[http:// Representation of Crevice Pitting.htm](#)>
13. PISTORIUS P.C, BURSTEIN G.T. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel. Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, U.K.
14. HOLLAN R.I. Corrosion testing by potentiodynamic polarization in various electrolytes. NIOM, Scandinavian Institute of Dental Materials, Haslum, Norway.
15. <[http:// Metalurgia y electroquímica Corrosión.htm](#)>
16. KELLY, R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, New York U.S.A. 2003.
17. BARD, A.J. Electrochemical methods. Fundamentals and applications, John Wiley & Sons 2002

18. VERA CRUZ R.P, NISHIKATA AC impedance monitoring of pitting corrosion of stainless steel under a wet-dry cyclic condition in chloride-containing environment Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology, pag: 1397–1495, Okayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan.
19. RILEY A.M, WELLS D.B. Initiation events for pitting corrosion of stainless steel AEA Industrial Technology, Pag. 1307-1313, Harwell Laboratory, UKAEA, Didcot, U.K.
20. <[http:// High Temp Metals 17-4 PH Technical Information.htm](http://HighTempMetals.com/17-4PH/TechnicalInformation.htm)>
21. MOAYED M.H, NEWMAN R.C. Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature. Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University, Mashad, Iran, and Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Canada.
22. Standard test method for electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steel. ASTM G 150-99
23. Standard specification for hot-rolled and cold-finished age-hardening Stainless Steel bars and shapes. ASTM A564-01.
24. Standard specification for Substitute Ocean Water. ASTM D 1141-90.
25. Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion. ASTM G 46-94.
26. Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of corrosion coupons in oilfield operation. NACE Standard RP 0775-2005.