

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE UN ACERO INOXIDABLE AISI 430 EN
CONTACTO CON SOLUCIONES QUE SIMULAN ALIMENTOS**

**DIANA YISETH VARGAS CASTRO
JHONATANN RAMIRO CÁCERES NÚÑEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE UN ACERO INOXIDABLE AISI 430 EN
CONTACTO CON SOLUCIONES QUE SIMULAN ALIMENTOS**

**DIANA YISETH VARGAS CASTRO
JHONATANN RAMIRO CÁCERES NÚÑEZ**

Trabajo de Grado para optar al Título de
Ingeniero Metalúrgico

Director
Ph. D. DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS
Ingeniero Metalúrgico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2013

A mis padres Mary Nubia Castro y Mauricio Vargas Baez, pilares fundamentales en mi vida. Sin ellos, jamás hubiese podido conseguir lo que hasta ahora. Su tenacidad y lucha insaciable han hecho de ellos un gran ejemplo a seguir.

A mis hermanos Fausto y Diego que han sido parte fundamental en mi crecimiento intelectual y personal .

A mis amigos quienes me acompañaron durante este trayecto, por sus consejos, sonrisas y apoyo incondicional.

Diana Vargas Castro

DEDICADO A:

A mi madre, por ser uno de los pilares más importantes en mi vida, demostrándome siempre su cariño, amor y apoyo sin importar nuestras diferencias y discusiones, siendo mi impulso y motivación para continuar...

A mi padre, por ser ese ser del cual me siento orgulloso, aquel del que recibí un apoyo incondicional superando siempre los obstáculos que la vida le entre puso, el que me brindó su ayuda y confianza necesaria para superar esta meta haciendo de ella un aprender constante.

A mis hermanos, con quienes aprendí el lazo tan fuerte que une una hermandad y que el camino puede ser siempre el mismo, lo que lo hace especial es cómo y con quiénes lo transitas...

A Andrea Pallares, esa niña hermosa con la que mi camino se cruzó en la mitad de esta carretera, por brindarme su apoyo incondicional, su amor, su alegría, sus conocimientos. El vivirla como un sueño es la razón que me hace querer despertar para poder cumplir todas las cosas que me hacen falta por hacer realidad...Decir.te, Sentir.te, Entender.te

A mis compañeros y amigos con los cuales me tropecé en este pequeño lapsus de vida, por ser personas de los cuales he aprendido el valor de una amistad y con quienes compartí momentos imborrables de nuestra VIDA UNIVERSITARIA.

A los profesores, quienes aportaron sus conocimientos y enseñanzas para continuar con mi formación personal y el aprendizaje constante.

Y por último sólo me queda escribir lo difícil que es plasmar en un papel el cúmulo de recuerdos y sentimientos que en mi pensamiento se suscitaron por unos escasos segundos. Escasos segundos de valor temporal pero de gran valor emocional...

JHONATAN CÁCERES NÚÑEZ

AGRADECIMIENTOS

A nuestro profesor y director *Darío Y. Peña Ballesteros* por su constante apoyo, dedicación y colaboración en brindarnos la oportunidad de aprender a lo largo del desarrollo de este proyecto de investigación.

Al *Grupo de Investigación en Corrosión (GIC)*, por darnos la oportunidad de realizar esta investigación y facilitarnos el uso de sus instalaciones y equipos del laboratorio en la sede Guatiguará.

Al laboratorio de microscopia por el servicio de *FESEM-EDS*, especialmente a *Carolina Mendoza* y a *Carlos* por su colaboración.

Al grupo *GIMBA* por facilitarnos el uso de sus instalaciones en la realización de la *Espectroscopia de Absorción Atómica*, a cargo de *Yury López*.

A todos los técnicos de la *Escuela de Ingeniería Metalúrgica* por su colaboración prestada a lo largo de toda la realización del proyecto, en especial a *Ambrosio* y *Domingo* quienes nos brindaron parte de su tiempo.

Al Profesor *Custodio Vásquez Quintero* y al profesor *Jaime* por su tiempo, amable atención, discusión y aporte a nuestras consultas.

A todos nuestros compañeros y amigos con los que compartimos un tiempo y espacio en el desarrollo de nuestro Trabajo de Grado, al brindarnos su conocimiento y ayudarnos en el momento que fuese necesario.

En general a la *Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales*, quienes nos aportaron su conocimiento y enseñanzas durante el desarrollo de nuestra vida universitaria.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	20
GENERAL.....	20
ESPECÍFICOS.....	20
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	20
1.1 Acero inoxidable	21
1.1.1 Aceros inoxidable ferríticos	21
2. ESTADO DEL ARTE	22
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
3.1 Revisión bibliográfica	28
3.2 Preparación de las muestras	29
3.2.1 Caracterización del material.....	29
3.2.2 Desbaste mecánico	29
3.2.3 Análisis metalográfico	30
3.2.4 Limpieza ultrasónica	30
3.3 Determinación de la concentración de metal liberado	30
3.3.1 Espectroscopia de absorción atómica (AA)	31
3.4 Medidas electroquímicas	31
3.4.1 Potencial de circuito abierto (OCP).....	33
3.4.2 Resistencia a la polarización (RP)	33
3.4.3 Curvas de polarización potenciodinámica.....	33
3.5 Caracterización superficial de las probetas.....	33
3.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	34
3.5.2 Difracción de rayos x (DRX).....	34
3.6 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	35
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	36
4.1 Preparación de las muestras	36
4.1.1 Caracterización del material.....	36

4.1.2 Análisis metalográfico	37
4.2 Determinación de la concentración de metal liberado	38
4.3 Medidas electroquímicas	42
4.3.1 Medición del potencial a circuito abierto (OCP)	42
4.3.2 Calculo de la resistencia a la polarización lineal (Rp)	42
4.3.3 Polarización potenciodinámica.....	44
4.3.4 Cálculo de las pendientes de Tafel	46
4.4 Caracterización superficial de las probetas.....	47
4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	47
4.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	52
4.5 Análisis estadístico	53
CONCLUSIONES	56
RECOMENDACIONES.....	57
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
ANEXOS.....	61

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición típica de un acero AISI 430 (5).....	22
Tabla 2. Parámetros utilizados en las pruebas de Resistencia a la Polarización y Polarización Potenciodinámica.	33
Tabla 3. Parámetros utilizados por la técnica de DRX.....	34
Tabla 4. Variables evaluadas en el desarrollo de la investigación.	35
Tabla 5. Diseño de experimentos	35
Tabla 6. Composición química del acero AISI 430 típica(5) y del acero estudiado.	36
Tabla 7. Datos de liberación de iones para un tiempo de inmersión de 10 días. ...	38
Tabla 8. Datos de liberación de iones para tiempos de inmersión de 5,15, 30, 60 y 90 minutos.	41
Tabla 9. Calculo de resistencia a la polarización para temperaturas de 25 y 60°C	43
Tabla 10. Calculo de resistencia a la polarización para las muestras expuestas a 60°C, durante 4 y 10 días de inmersión.....	43
Tabla 11. Velocidades de corrosión calculadas a partir de las pendientes de Tafel y Rp para muestras a 4 y 10 días de inmersión.....	46
Tabla 12. Velocidades de corrosión calculadas a partir de las pendientes de Tafel para muestras a 25 y 60°C.	46
Tabla 13. Análisis de varianza para velocidad de corrosión. ¡Error! Marcador no definido.	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del desarrollo experimental.....	28
Figura 2. Probeta acero AISI 430.....	29
Figura 3. Montaje de las probetas sometidas al ensayo de inmersión en la solución electrolítica.....	32
Figura 4. (a) Potenciostato/galvanostato utilizado en el desarrollo de las pruebas electroquímicas; (b) Celda electroquímica.....	32
Figura 5. Micrografías ópticas del Acero AISI 430 comercial y el estudiado: (a) Comercial ^[6] , (b) 100x, (c) 1000x y (d) 2000x.	37
Figura 6. Concentración de iones liberados Vs Acabado superficial a 60°C	39
Figura 7. Concentraciones de iones metálicos vs Acabado Superficial, a 25°C y 60°C.....	40
Figura 8. Concentraciones de iones metálicos vs tiempo para acabado superficial 1200, a 100°C.....	41
Figura 9. Curvas Rp para las muestras expuestas a 25°C y 60°, durante 10 días de inmersión.	42
Figura 10. Curvas Rp para las muestras expuestas a 60°C, durante 4 y 10 días de inmersión.	43
Figura 11. Curvas de polarización potenciodinámica para 4 y 10 días de inmersión	44
Figura 12. Curvas de polarización potenciodinámica a temperaturas de 25°C y 60°C, durante un tiempo de 10 días.	45
Figura 13. Micrografías SEM para las muestras (a-d) a600-T60.	47
Figura 14. Micrografías SEM para las muestras (e-h) a1200-T45	48
Figura 15. Micrografías SEM para las muestras (i-l) a1500-T60.....	48
Figura 16. Micrografías FE-SEM para las muestras a600-T60.....	50
Figura 17. Micrografías FE-SEM para las muestras (a, b) a1200-T45.....	50
Figura 18. Micrografías FE-SEM para las muestras a1500-T60.....	51

Figura 19. Superposición de los perfiles de Difracción con incidencia rasante.....	52
Figura 20. Diagrama de Pareto.....	53
Figura 21. Diagrama de efectos principales para velocidad de corrosión (mpy)....	54
Figura 22. Diagrama de efectos de interacción	55
Figura 23. Microscopio óptico - Laboratorio de Metalografía UIS	61
Figura 24. Espectrómetro de absorción atómica. Tomada en el laboratorio del grupo GIMBA (UIS). Sede Guatiguará.....	61
Figura 25. Equipos utilizados en las técnicas de SEM y DRX. (a) Microscopio Electrónico de Barrido, (b) Difractómetro de Rayos X.	61
Figura 26. Gráfica del comportamiento sobre el potencial de circuito abierto.....	62
Figura 27. Curvas Rp para las muestras expuestas a 25°C, durante 4 y 10 días de inmersión.	62
Figura 28. Micrografías SEM de la muestra con acabado especular y sin ensayo de inmersión.	63
Figura 29. Micrografías SEM magnificadas a 6000X, de las muestras luego de inmersión (a) a600-T25, (b) a600-T60, (c) a1200-T45, (d) a1500-T25, (e) a1500-T60, mostrando el acabado Superficial.....	63
Figura 30. Micrografías SEM de las muestras (a) a600-T25, (b) a'1200-T'45, (c) a1500-T60, después de 10 días de inmersión. Magnificadas a 1000X.....	64

LISTA DE ANEXOS

- ANEXO A. Equipos utilizados en el desarrollo de la investigación**¡Error! Marcador no definido.**
- ANEXO B. Resultados de las pruebas electroquímicas**¡Error! Marcador no definido.**
- ANEXO C. Micrografías SEM **¡Error! Marcador no definido.**

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE UN ACERO INOXIDABLE AISI 430 EN CONTACTO CON SOLUCIONES QUE SIMULAN ALIMENTOS*

AUTOR: VARGAS CASTRO, Diana Yiseth, CÁCERES NÚÑEZ, Jhonatann Ramiro**

PALABRAS CLAVES: Acero AISI 430, Absorción atómica, Velocidad de corrosión, Pruebas electroquímicas, SEM, DRX.

DESCRIPCIÓN:

Los aceros inoxidable tienen una amplia gama de aplicaciones que van desde rascacielos, implantes médicos y contacto con alimentos. Las diversas aplicaciones relacionadas con alimentos, se debe a sus excelentes propiedades, entre las que se destacan alta resistencia a la corrosión, resistencia a altas y bajas temperaturas, propiedades mecánicas y físicas sobresalientes, durabilidad, fácil limpieza y reciclaje; además es estéticamente atractivo.

De acuerdo a lo anterior, el acero AISI 430 se somete a la interacción con una solución de ácido acético que simula el contacto con un alimento. Con la presente investigación se busca evaluar la velocidad de liberación de iones y las propiedades electroquímicas del acero AISI 430, con tres acabados superficiales distintos (600, 1200 y 1500) después de ser sumergidos por 4, 7 y 10 días, en una solución de ácido acético al 3%, mediante espectroscopia de absorción atómica y técnicas electroquímicas: Resistencia a la Polarización, Curvas de polarización anódicas y Extrapolación de tafel, finalmente se determinara el daño superficial del acero después del contacto con la solución a diez días, por medio de Difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Los resultados indican que el proceso de liberación de metal y la velocidad de corrosión son fuertemente dependientes de la temperatura, el acabado superficial y la interacción entre ellas, para bajas temperaturas y acabados superficiales más finos, se presenta el menor desprendimiento de iones metálicos y mejor comportamiento frente a la corrosión.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE: ELECTROCHEMICAL STUDY OF AISI 430 SATINLESS STEEL IN SIMULATED FOOD SOLUTIONS CONTACT*

AUTHORS: VARGAS CASTRO, Diana Yiseth, CÁCERES NÚÑEZ, Jhonatann Ramiro**

KEYWORDS: Steel AISI 430, Atomic absorption, corrosion rate, electrochemical tests, SEM, XRD.

DESCRIPTION:

Stainless steels have a wide range of applications, from skyscrapers and medical implants to those in which contact with food is present. The different applications related to foods can be explained due to the remarkable properties of stainless steel, between which may be enunciated high corrosion resistance, high and low temperatures resistance, outstanding mechanical and physical properties, durability, easy cleaning and recycling. Besides, it is aesthetically attractive.

According with the written above, in this work the stainless steel AISI 430 was subject to an interaction with an acetic acid solution which simulated food contact. This research project evaluated the ion liberation rate and also the electrochemical properties of steel AISI 430 with three different surface finishes (600, 1200 and 1500), after it was submerged for 4, 7 and 10 days in a 3% acetic acid solution. To the performance of analyses, were made assays of atomic absorption spectroscopy and electrochemical techniques: polarization resistance, anodic polarization curves and Tafel extrapolation. Finally it was determined surface damage of the steel after contact with the solution for ten days, by using X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

Results obtained shows that metal liberation process and corrosion rate are highly dependent of temperature, surface finish and interaction between these variables. Low temperatures and finer surface finishes were the conditions in which metal ion release had the lower value and steel behavior to corrosion was the best.

*Degree Work

** Faculty of Physical Chemistry Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

El surgimiento y evolución de los diversos procesos y productos a lo largo de la historia del mundo han estado fuertemente influenciados por el desarrollo de materiales. A través del tiempo, la adaptabilidad a los requerimientos y la contribución al funcionamiento han sido factores determinantes a la hora de seleccionar el material más adecuado para una aplicación determinada. Por ejemplo, los polímeros son más flexibles que los metales pero tienen una resistencia última a la tensión más baja, mientras que los cerámicos son utilizados ampliamente en aplicaciones específicas donde su falta de ductilidad sea aceptable.^[1]

La elección del material es un asunto que cobra importancia fundamental en las aplicaciones que incluyen contacto directo o indirecto con los seres humanos, en especial aquellas relacionadas con los alimentos. Utilizar equipos afectados en su estructura por daño mecánico o químico durante el procesamiento de éstos, así como almacenarlos y/o transportarlos en condiciones de poca o nula inocuidad pueden causar efectos adversos en la salud de los consumidores. En consecuencia, se han desarrollado regulaciones para establecer condiciones mínimas de calidad de los materiales utilizados en este tipo de aplicaciones y restricciones para evitar el uso de materiales que excedan valores límites establecidos (por ejemplo en la migración de metales).

Los aceros inoxidable poseen una amplia gama de aplicaciones que van desde rascacielos e implantes médicos hasta diversas aplicaciones relacionadas con alimentos. Este material posee excelentes propiedades, entre las que se destacan alta resistencia a la corrosión, resistencia a altas y bajas temperaturas, propiedades mecánicas y físicas sobresalientes, durabilidad, fácil limpieza y reciclaje; además es estéticamente atractivo ya que puede conservar su brillo y color natural.^[2] Dentro de la siderurgia, la historia del acero inoxidable es

relativamente corta, su paternidad y fecha de aparición no están definidas. Al parecer fue a principios del siglo XX en simultaneidad en diversos países, como resultado de una labor pionera de algunos metalúrgicos que descubrieron que con la adición de poco más de 10% de cromo (Cr) al acero, éste particularmente no presentaba “herrumbre” bajo condiciones normales.^[3]

El aumento progresivo de la preocupación general por la calidad del producto, la salud y los problemas de seguridad como el saneamiento en la industria de alimentos, se ha convertido en el motor impulsor de trabajos de investigación conducentes a la detección y control temprano de los defectos sufridos en equipos de acero inoxidable, tales como contaminación de la superficie, incrustación de hierro, daño mecánico, defectos relacionados con la soldadura, entre otros, cuyo resultado más común es un ataque de corrosión, hecho que no puede tolerarse antes, durante ni después de la manufactura del producto. De esta manera, el problema descrito implica el desarrollo de tecnología y el requerimiento de asistencia técnica sobre ciertos procedimientos operativos que permitan prever accidentes, con atención especial en la selección de un grado de acero inoxidable para evitar problemas de corrosión.

En concordancia con lo anterior, y con base en los aspectos antes mencionados, la actual investigación está direccionada a establecer la relación existente en la liberación de iones del acero AISI 430 a diferente acabado superficial, en una solución que simula alimentos. Para establecer esta relación se modificará superficialmente el acero con tres diferentes pulidos mecánicos: Papel abrasivo 600, 1200 y 1500. Posteriormente, se evaluaron las propiedades electroquímicas mediante los ensayos de Potencial a Circuito Abierto (OCP), Resistencia a la Polarización (Rp), Curvas de Polarización Potenciodinámica y Extrapolación de Tafel. Finalmente se determinará el daño superficial del acero por medio de: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (DRX).

OBJETIVOS

GENERAL

Evaluar las propiedades electroquímicas de un acero AISI 430 en contacto con soluciones que simulan un alimento.

ESPECÍFICOS

- Determinar la velocidad de corrosión del acero AISI 430 en contacto con una solución que simula un alimento por medio de técnicas electroquímicas de R_p , Potenciodinámica y Extrapolación de Tafel, en una solución electrolítica de ácido acético al 3%.
- Calcular la liberación de iones del acero AISI 430 con diferente acabado superficial en contacto con una solución que simula un alimento.
- Determinar el daño superficial del acero después del contacto con la solución a 10 días de exposición, por medio de DRX y FE-SEM.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 Acero inoxidable

El término “**acero inoxidable**” básicamente se define como un acero de bajo carbono, con contenido mínimo aprox. de 10,5% de cromo en peso. Nivel en el cual reacciona con el oxígeno y la humedad del entorno, formando una película pasiva, protectora, transparente y adherente de óxido sobre la superficie del metal.

^[3] Estos aceros son conocidos por su resistencia a la corrosión, donde al aumentar el contenido mínimo de Cr incrementa dicha resistencia. Así mismo, la adición de un 8% o más de Ni permite aumentar el valor de esta propiedad. ^[4]

1.1.1 Aceros inoxidables ferríticos

Estas aleaciones poseen buena resistencia a la corrosión bajo esfuerzos, corrosión por picadura y corrosión por fisuras (particularmente en medios con cloruros). Históricamente, los aceros ferríticos han sido utilizados en grandes cantidades en aplicaciones que no requieren soldadura. Por ejemplo, los de grados medios de cromo son usados para adornos de automóviles y en general para aplicaciones decorativas y de arquitectura.

Uno de sus principales requerimientos es la resistencia a la corrosión más que las propiedades mecánicas (dureza, tenacidad y ductilidad). Los contenidos de cromo bajos de 10,5 – 12,5% son usados para aplicaciones como sistemas de tubos de escapes en automóviles donde la resistencia a la corrosión es mayor a los aceros simples al carbono. Aquellos con contenidos medios y altos de cromo son usados en medios agresivos a la corrosión, como hornos de alta eficiencia, pero los aceros inoxidables ferríticos se encuentran limitados a temperaturas de servicio por debajo de los 400°C, puesto que a esas temperaturas forman fases frágiles y los altos contenidos de cromo son particularmente susceptibles a la fragilización a los 475 °C. ^[5]

1.1.1.1 Acero inoxidable tipo 430

Esta es la aleación más comúnmente usada de los aceros ferríticos, la cual presenta una buena resistencia a la corrosión en atmosferas medianamente agresivas y resistentes a la oxidación hasta 816°C. [6]

I. **Características:** Esta maravillosa aleación higiénica y duradera se ha convertido en un favorito en las cocinas domésticas y por las mismas razones, es el material de elección en industrias de alimentos presentando características tales como:

- Dúctil en condiciones de recocido
- No endurece excesivamente durante trabajado en frío
- Puede ser formado usando procesos comunes de embutido y doblado
- Es magnético en todas las condiciones.
- No susceptible a la corrosión por fractura ó por esfuerzos de tensión.

II. **Ventajas:** Este tipo de acero combina resistencia a la corrosión con economía y posee las siguientes ventajas en comparación con los aceros austeníticos:

- Resistencia a la corrosión por fractura bajo tensión en soluciones con cloruros.
- Alto límite elástico o esfuerzo de cedencia.
- Menor endurecimiento por trabajado.

III. Composición (%W)

Tabla 1. Composición típica de un acero AISI 430^[5].

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
430	0.12	1.0	0.04	0.03	1.0	16-18	0.75

Fuente: Fabricación y caracterización del acero inoxidable 430 como estándar en las pruebas de polarización de acuerdo a la norma ASTM G5. Instituto Politécnico Nacional, 2010.

2. ESTADO DEL ARTE

El desarrollo histórico de los aceros inoxidable es relativamente corto, de hecho se halla en un progreso constante, pero se encuentra en un punto en el que los nuevos materiales deberán vencer los patrones de compra existente, puesto que, sólo un bajo porcentaje de innovadores lo compran y lo utilizan. Se data que estos materiales tuvieron incremento de producción con el desarrollo de técnicas desarrolladas después de la segunda Guerra Mundial, como procedimientos técnicos de aceleración al oxiconvertidor, el laminador Sendzimir continuo, el tren planetario para la laminación en caliente, la colada continua, etc. ocasionando abaratamiento en los costos de producción y por consiguiente un precio mucho más comercial para el mercado.

Al discutir sobre la patente y fecha aproximada de aparición del acero inoxidable se enlistan varias pero muy distintas. Sin embargo, parece ser que su aparición en la industria fue realizada simultáneamente en diversos países. Por ejemplo, para 1913 en Inglaterra, Brearley reveló que los aceros que contenían del 9 al 16% de cromo presentaban una buena resistencia a la corrosión, patentando esta aleación en Canadá y Estados Unidos. De manera casi simultánea ElwoolHaynes en Estados Unidos, estudiaba acerca de aleaciones cobalto-cromo y cobalto-cromo-tungsteno, mencionando su notable resistencia a la corrosión, incluso con la adición de hierro pero con la limitación de que la aleación contuviera en su composición, al menos, 10% de cromo y 5% de cobalto.

Asimismo, en Alemania para 1914, Strauss y Maurer publicaron en una memoria las propiedades de resistencia a la oxidación (herrumbre) y a los ácidos, de aquellos aceros con un contenido considerable de cromo y níquel (Ni). Para 1917 en Francia, Cheverd patentó los aceros que contenían del 10 al 15% de cromo y 20 al 40% de níquel. ^[3]

En la actualidad existen más de 200 tipos de acero inoxidable, los cuales cumplen con los requisitos mínimos de cromo. De estos, no se utilizan más de 10 para el

almacenamiento, la producción, el transporte y abastecimiento de alimentos y bebidas.

Las características de higiene y durabilidad de esta aleación la han convertido en favorita para su uso en cocinas domésticas y demás aplicaciones relacionadas con el campo de los alimentos: transporte de bebidas, equipos de procesamiento de leche, industria de lácteos y chocolate, industria de procesamiento de frutas, contenedores (tanques de vino, hervidores cerveceros, barriles de cerveza), equipos de procesamiento de alimentos secos, utensilios (batidoras y mezcladoras de masa de pan), mataderos, procesamiento de pescados, equipos presentes en grandes cocinas (de restaurantes, hospitales, etc.), entre otros.^[7]

Antes de llegar a manos del consumidor, los alimentos deben ser procesados y empaquetados en condiciones higiénicas. En épocas anteriores, los hornos de acero inoxidable, utensilios de cocina y vajilla eran considerados un lujo caro en la cocina. Sin embargo, hechos como la producción en masa y la competencia han cambiado tal percepción y en la actualidad todos pueden disfrutar los beneficios y atributos de esta notable familia de materiales. Así pues, hoy en día más del 30% de todo el acero producido es utilizado en productos relacionados con el sector de alimentos y bebidas.^[8]

El comportamiento de la corrosión de los aceros inoxidables ha sido principalmente estudiado en soluciones acuosas de ácidos inorgánicos o sales. No obstante, hace falta profundizar en el análisis de este fenómeno en ácidos orgánicos y en soluciones no acuosas.^[9] Es de especial importancia la obtención de información viable sobre la tasa de liberación de metales, a fin de evaluar el potencial de riesgo de efectos adversos producto de la exposición a los componentes metálicos de los aceros inoxidables.^[10]

Otero, *et al*^[11] estudiaron la velocidad de corrosión de los aceros inoxidables AISI 304L y 316L preparados por metalurgia de polvos y desarrollaron un estudio cinético del proceso de corrosión. Para tal fin, emplearon métodos electroquímicos

de corriente continua, en soluciones de ácidos orgánicos (acético, fórmico, láctico oxálico) a diferentes concentraciones. Los resultados obtenidos demostraron que los aceros AISI 304L y 316L sinterizados tuvieron las velocidades de corrosión más altas y que se presentó el mecanismo de corrosión por grietas, con ataque localizado en las áreas de poro. El mismo mecanismo de corrosión fue estudiado por Young, *et al*^[12] en el acero inoxidable ferrítico 430. Los autores investigaron la iniciación de corrosión por grietas utilizando el mecanismo de caída IR, para lo cual utilizaron electrodos de acero inoxidable 430 con grietas artificiales, que fueron polarizadas potenciodinámicamente en soluciones de NaCl a diferentes concentraciones. Se analizaron varios tamaños de grietas artificiales y se realizó la medición de la curva de densidad de corriente vs tiempo en cada solución. La conclusión más importante de dicha investigación estuvo relacionada con la objetividad y reproducibilidad del mecanismo de caída IR para el análisis de corrosión por grietas, respecto a otros métodos existentes.

Por su parte, Sekine *et al*^[9] investigaron el comportamiento de corrosión de un acero inoxidable tipo 430 en soluciones de ácidos acético y fórmico, midiendo la pérdida de peso por corrosión, la curva de polarización, la variación de potencial del electrodo natural con el tiempo y la impedancia en la interfaz acero-solución. Dichos autores encontraron que la velocidad de corrosión del acero 430 en soluciones de ácidos acético y fórmico fue marcadamente dependiente de la concentración de ácido y de la temperatura. Utilizando microanálisis de iones, también observaron enriquecimiento de cromo en la capa superficial del acero. Singh y Mukherjee^[13] analizaron la cinética de corrosión de un acero dulce en solución acuosa de ácido acético, por pérdida de peso y técnicas de polarización a tres temperaturas diferentes (25, 35 y 45°C). Los autores reportaron una pérdida de peso significativa del acero a temperatura ambiente, indicando poca resistencia a la corrosión en ácido acético bajo dicha condición. La velocidad máxima de corrosión fue obtenida para una solución de ácido acético al 25%, a las tres temperaturas experimentales.

En lo relacionado con las velocidades de liberación de componentes de las aleaciones, Herting, G, *et al* ^[10] analizaron varios tipos de acero inoxidable de diferente microestructura y resistencia a la corrosión. Fueron investigados siete diferentes tipos de acero inoxidable: dos ferríticos (409 y 430), uno dúplex (2205) y cuatro austeníticos (201, 304, 310 y 316L). Entre los resultados obtenidos pueden citarse: *i)* bajas velocidades de liberación de Cr, Ni y Mo en todos los grados de acero inoxidable analizados, al igual que mayores velocidades totales de liberación de constituyentes de la aleación cuando estos se encuentran inmersos en el ambiente más ácido evaluado (ALF); *ii)* el acero austenítico de grado 310 (alto contenido de níquel y cromo) mostró las menores tasas de liberación total en el ambiente ácido evaluado, mientras que los aceros inoxidables ferríticos de bajo contenido de aleación (409 y 430), la tasa más alta; *iii)* el hierro fue el componente preferentemente liberado en todos los aceros evaluados, en comparación con los otros constituyentes de la aleación; *iv)* todos los grados de acero mostraron con el tiempo una disminución de las tasas de liberación de todos los componentes de la aleación en el ambiente ácido evaluado. Este hecho fue atribuido al enriquecimiento gradual del contenido de cromo en la película superficial de todos los aceros analizados.

El mismo autor ^[2] analizó la liberación de cromo e hierro de un acero inoxidable AISI 430 en contacto con alimento simulado. Lo anterior, debido a que el uso de este material en la industria de alimentos elimina los efectos potenciales adversos sobre la salud ocasionados por la liberación de níquel, constituyente importante de los aceros más comúnmente utilizados en aplicaciones e instrumentos alimenticios (AISI 403, AISI 316). No obstante, persiste la necesidad de cuestionar los efectos potenciales causados por el cromo presente en el acero evaluado (AISI 430). El aumento del contenido de cromo más allá del mínimo de 10,5% confiere una mayor resistencia a la corrosión, pero a su vez, incrementa el riesgo de liberación de este compuesto. Un consumo elevado de cromo puede causar efectos tóxicos, que dependen de muchos parámetros, incluyendo el estado químico y el medio

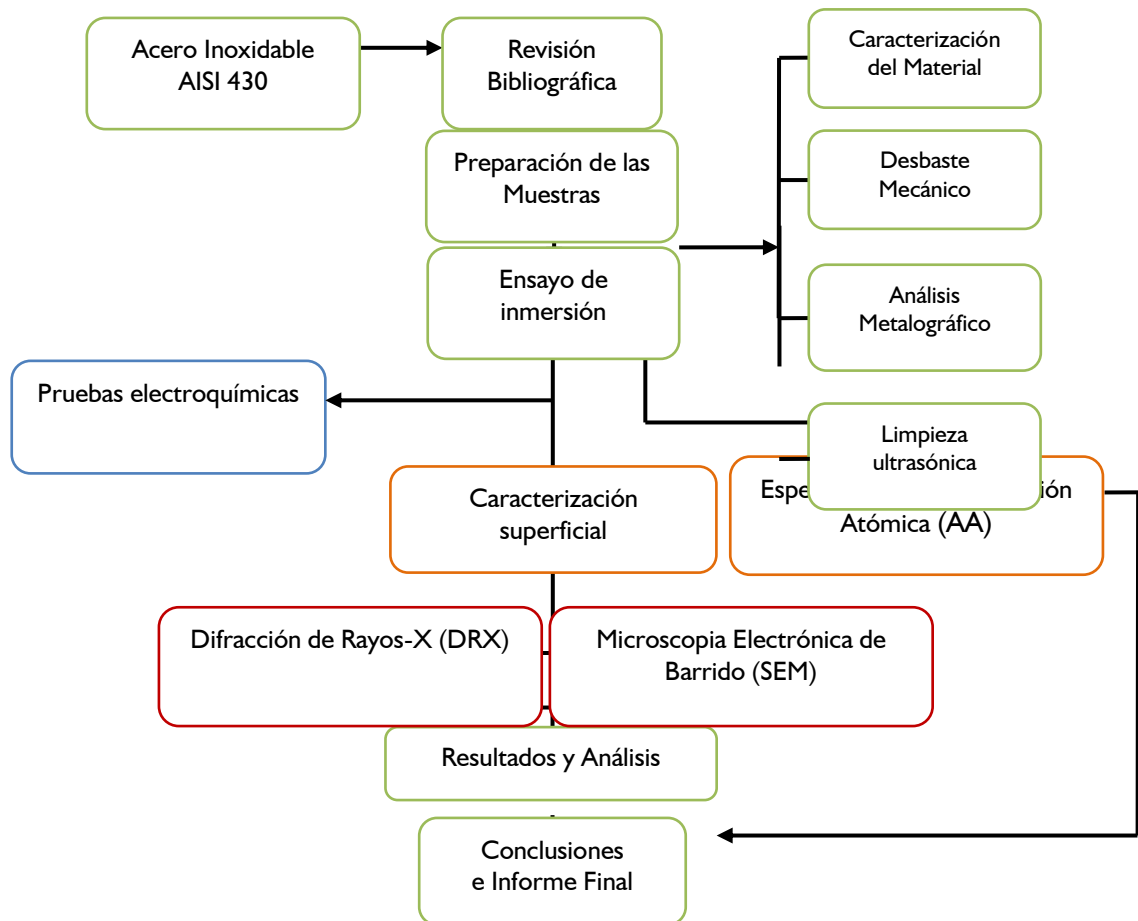
ambiente. Por lo general no se esperan efectos adversos a la salud con un consumo diario de 10 mg/persona. ^[2]

Todos los materiales utilizados para aplicaciones en contacto directo o indirecto con los seres humanos, como los elementos relacionados con los alimentos, puede causar efectos adversos a la salud. Por tal motivo, se encuentran disponibles regulaciones, restricciones y protocolos para evitar el uso de materiales que excedan los valores límites establecidos para, por ejemplo, la migración de metales (liberación de metal). Existen diferentes regulaciones en la forma de probar los aceros inoxidable utilizados para diversas aplicaciones de alimentos y en la fijación de niveles máximos de liberación de metal que no causen efectos adversos en la salud humana (EN 1186-3, 21-03-1973 DM). Se recomienda el ácido acético para las pruebas de artículos metálicos en contacto con productos alimenticios. ^[14] Sin embargo, no hay una prueba estandarizada que se adopte para determinar el cromo liberado de acero inoxidable en contacto con los alimentos. Una de las normas más detalladas es el texto de la ley italiana sobre la migración global, DM 21-03-1973, art. 37. ^[15]

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este trabajo de investigación se desarrolló en varias etapas, las cuales se distribuyeron como se representa en el siguiente diagrama de flujo:

Figura 1. Esquema del desarrollo experimental



Fuente: Autores

3.1 Revisión bibliográfica

En esta primera etapa de la investigación se consultaron documentos de diverso tipo (artículos de revista, libros, páginas de internet) en las fuentes bibliográficas que se encontraran a disposición (bases de datos, biblioteca, Internet). Esto, con el objeto de recopilar información que fuera de utilidad en lo referente a las propiedades y el comportamiento del acero a tratar, las pruebas electroquímicas, las pruebas de análisis de muestras, el uso adecuado de equipos y las normas para el análisis de los resultados.

3.2 Preparación de las muestras

Se obtuvieron probetas con dimensiones aproximadas de 2x2cm y espesor de 0,45mm de una lámina de acero inoxidable AISI 430 suministrado por el director del Grupo de investigación de corrosión (GIC), al cual se le realizaron las siguientes etapas:

Figura 2. Probeta acero AISI 430.



Fuente: Autores

3.2.1 Caracterización del material

Posterior al suministro y corte de las probetas, se realizó un ensayo de espectrometría de chispa, utilizando el equipo Bruker Q4, en el cual fueron determinados los elementos presentes y el porcentaje de cada uno de ellos en la muestra.

3.2.2 Desbaste mecánico

Las probetas se prepararon superficialmente mediante un desbaste húmedo con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) bajo indicaciones de la norma ASTM E3, hasta obtener diferentes acabados superficiales N° 600,1200 y 1500. Luego fueron secadas y guardadas herméticamente en bolsas Ziploc.

3.2.3 Análisis metalográfico

Una vez finalizada la preparación superficial de la muestra, se llevo a cabo un análisis microestructural de la aleación, mediante ataque químico, utilizando un reactivo con 10ml de Glicerina, 30 ml de HCl y 30 ml de HNO₃ por un tiempo aproximado de dos minutos según norma ASTM E407(16). La microestructura se observó mediante un Microscopio óptico Marca OLYMPUS GX71 (Anexo A, figura 19), con magnificación de 100x, 1000x y 2000x.

3.2.4 Limpieza ultrasónica

Antes de la exposición de las muestras, se realizó una limpieza ultrasónica con etanol y secadas al aire, durante un tiempo aproximado de 14 minutos, con el fin de liberar la superficie de la suciedad y los contaminantes.

3.3 Determinación de la concentración de metal liberado

Para determinar la concentración de metal liberado se realizaron ensayos de inmersión donde las muestras de Acero AISI 430 fueron expuestas en una solución que simula alimentos (ácido acético al 3%). Previamente a la exposición de las muestras todos los recipientes (de vidrio) fueron lavados, esterilizados, limpiados con etanol y enjuagados con agua destilada. Durante el desarrollo del ensayo los recipientes fueron sellados para evitar pérdidas de material por evaporación. El procedimiento se llevó a cabo en dos etapas:

- ❖ Temperaturas de 25°C y 60°C, tres acabados superficiales (600, 1200, 1500) y tiempo de inmersión de 10 días.

- ❖ Temperatura de 100°C, único acabado superficial (1200) y tiempos de inmersión de 30, 60 y 90 minutos.

Los parámetros de prueba se hicieron basados en la Norma Italiana DM 2103-1972, Art. 37 con el fin de estudiar la influencia de las variables experimentales

incluyendo, acabado superficial, temperatura y tiempo de inmersión sobre los efectos cinéticos.

3.3.1 Espectroscopia de absorción atómica (AA)

Esta técnica fue aplicada a la solución final (producto de los ensayos de inmersión) con el fin de detectar la presencia y determinar cuantitativamente la concentración de los elementos metálicos (Fe, Cr y Ni) liberados por las muestras. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Buck Scientific 210VGP. (Anexo A, figura 20).

3.4 Medidas electroquímicas

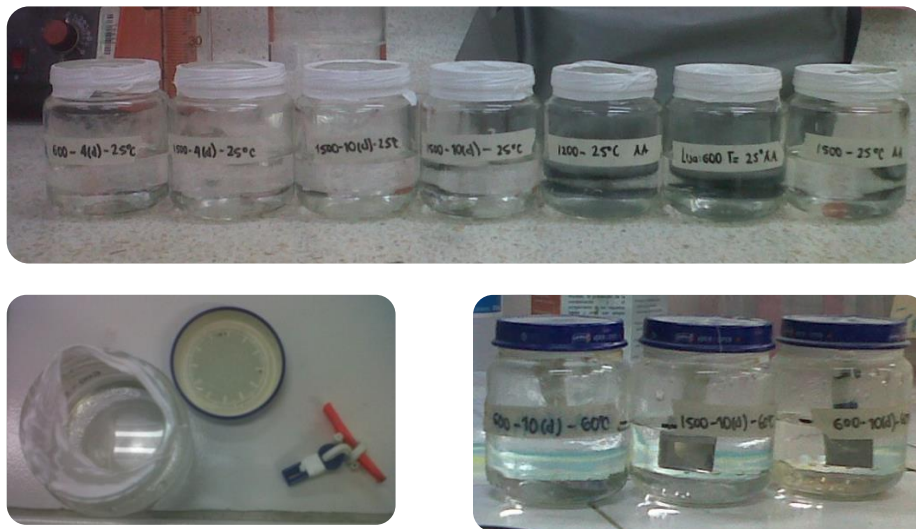
Todos los ensayos electroquímicos de OCP, Rp y polarización potenciodinámica se realizaron con inmersión de las muestras en una solución que simula contacto con alimentos. El objetivo fue determinar la velocidad de corrosión en la superficie de las probetas. El equipo utilizado en todos los ensayos fue un potenciostato/galvanostato GamryPC4 750 controlado por ordenador. En el montaje se utilizó una celda plana que consta de: un electrodo de trabajo (Acero AISI 430), una red de titanio platinado como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, que a su vez fue introducido en un lugin con KCl saturado. El electrolito de trabajo fue una solución de Ácido acético al 3% v/v y el área de exposición fue de 1 cm de diámetro aproximadamente. En todos los casos la celda se selló con ayuda de empaques de goma para evitar fugas y evaporación de la solución.

La temperatura de trabajo de los ensayos fue de 25°C, 45°C y 60°C \pm 2 °C, que se alcanzó con ayuda de un baño termostático marca Memmert con capacidad de 95°C. Para evitar la contaminación del medio de trabajo, tanto las muestras como los electrodos empleados se limpiaban con agua destilada y se secaban al aire antes de ser sumergidos en la solución. En las figuras 3 y 4 se observa la

disposición de las probetas inmersas en la solución electrolítica, el equipo y el montaje utilizado para el desarrollo de las pruebas electroquímicas.

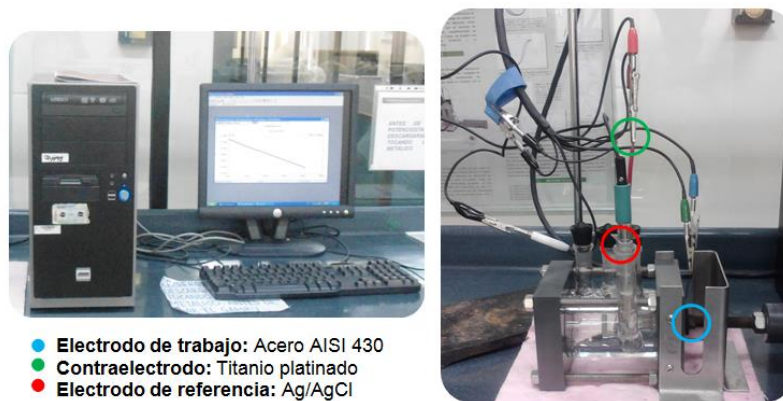
Todos los elementos utilizados fueron adjudicados por el laboratorio del grupo de investigación de corrosión (GIC) de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

Figura 3. Montaje de las probetas sometidas al ensayo de inmersión en la solución electrolítica.



Fuente: Autores.

Figura 4. (a) Potenciostato/galvanostato utilizado en el desarrollo de las pruebas electroquímicas; (b) Celda electroquímica.



- Electrodo de trabajo: Acero AISI 430
- Contraelectrodo: Titanio platinado
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl

Fuente: Autores.

3.4.1 Potencial de circuito abierto (OCP)

La medida del OCP permitió conocer el valor del potencial en estado estacionario de la muestra y así conocer su capacidad protectora. En este caso la medida del potencial se hizo por un tiempo aproximado de 900 segundos por muestra.

3.4.2 Resistencia a la polarización (RP)

Este método electroquímico fue realizado con base en la norma ASTM G59(17), obteniéndose las curvas de Rp de los ensayos mencionados en tabla 5. Los parámetros de ejecución utilizados en esta prueba se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros utilizados en las pruebas de Resistencia a la Polarización y Polarización Potenciodinámica.

PARÁMETRO	RP	POTENCIODINAMICA
Potencial inicial [v]	-0.02	-1.5
Potencial final [v]	0.02	1.8
Tiempo de estabilidad [s]	900	900
Velocidad de Barrido [mV/s]	0.5	0.96

Fuente: Autores.

3.4.3 Curvas de polarización potenciodinámica

Antes de iniciar el ensayo, se dejaba estabilizar el sistema durante 15 minutos. Tras este paso, se realizaba un barrido cíclico con velocidad suficientemente lenta para permitir el intercambio de cargas que se producen en la interfase del material. Bajo la norma ASTM G102(18) y en las condiciones mostradas en la tabla 2.

3.5 Caracterización superficial de las probetas

Los cambios composicionales en la capa superficial de las muestras fueron examinados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX). A continuación se describe de forma detallada cada una de ellas.

3.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con esta técnica se obtuvieron imágenes en alta resolución mediante el Microscopio Electrónico de Barrido QUANTA™FEG 650, mostrado en el Anexo A, figura 21. Este ensayo se realizó en el laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido de la Universidad Industrial de Santander (UIS), sede Guatiguará.

3.5.2 Difracción de rayos x (DRX)

Esta técnica se realizó mediante un difractómetro de rayos-X marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci mostrado en el Anexo A, figura 21. Bajo los parámetros mostrados en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros utilizados por la técnica de DRX

PARAMETRO	VALOR
Voltaje	40 [kV]
Corriente	30 [mA]
Rendija de Divergencia	0.1mm
Rendija de Recepción	0.6 mm
SollerEcuatorial	0.2°
Muestreo	0.015° 2theta
Angulo de incidencia	2°
Rango de Medición	10-70° 2theta
Radiación	Cu α 1
Filtro	Níquel
Detector	Centelleo (0D)

Tipo de Barrido	Continuo
Tiempo de muestreo	2 [s]

Fuente: Laboratorio de Difracción de Rayos X

3.6 DISEÑO EXPERIMENTAL

Las variables a evaluar fueron: Temperatura (T), tiempo de inmersión (t) y acabado superficial (A) como se observa en la tabla 4.

Tabla 4. Variables evaluadas en el desarrollo de la investigación.

Variable	Niveles	
Temperatura [°C]	25	60
Tiempo [días]	4	10
Acabado [lija No.]	600	1500

Fuente: Autores

Con el objeto de establecer la manera en que se correlacionan las variables independientes con la variable dependiente (velocidad de corrosión), así como de determinar si la interacción entre ellas es significativa, se desarrolló un diseño experimental 2^k , donde 2 es el número de niveles y k el número de variables (acabado superficial, tiempo de inmersión, temperatura). Según este diseño fueron realizados 8 ensayos ($2^3 = 8$), logrando ofrecer la mayor información posible. En la tabla 5 se muestra el diseño de experimentos realizado:

Tabla 5. Diseño de experimentos

Ensayos	Acabado superficial [Lija No.]	Tiempo de inmersión [Días]	Temperatura [°C]
1	600	4	25
2	600	4	60
3	600	10	25

4	600	10	60
5	600	10	60
6	1200	7	45
7	1200	7	45
8	1500	4	25
9	1500	4	60
10	1500	10	25
11	1500	10	25
12	1500	10	60

Fuente: Autores.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Preparación de las muestras

4.1.1 Caracterización del material

El ensayo de espectrometría de emisión óptica presentó una descripción de la composición química del acero estudiado, con los porcentajes de elementos presentes mostrados en la tabla 6. Se observan variaciones significativas en el contenido de Mn, Si y Ni, respecto a la concentración típica del acero 430. Por el contrario, los porcentajes de C, P y Cr fueron bastante similares.

Tabla 6. Composición química del acero AISI 430 típica ^[5] y del acero estudiado.

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Fe
--	----------	-----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

430 (Típica) [%]	0,12	1,0	0,04	0,03	1,0	16-18	0,75	Balance
430 (Ensayo de chispa) [%]	0,096	0,512	0,020	<0,150	0,338	16,70	0,256	81,22

Fuente: Autores

4.1.2 Análisis metalográfico

La microestructura del acero inoxidable ferrítico AISI 430 en estado de entrega se observa en la figura 5. Es notoria la presencia de algunas inclusiones y de granos de ferrita, los cuales no revelaron de manera definida el límite de grano. Por lo general, el acero AISI 430 muestra granos de ferrita bien definidos y de color uniforme. Al respecto, Vargas, J. [5] fabricó y caracterizó un ejemplar de dicho acero, que posteriormente comparó con el estándar disponible comercialmente. El autor obtuvo resultados similares en lo referente a la microestructura presentada por ambos aceros.

El hecho que en el presente trabajo el análisis metalográfico no coincida completamente con el reportado por el autor y con el acero comercial, se atribuye a que el material fue trabajado por laminación en frío, deformando los granos (Figura 5b) y haciendo a la microestructura no uniforme. Es decir, algunos granos quedaron en un nivel más profundo que otros creando huecos entre ellos, y ocasionaron que en el momento del ataque químico el reactivo se instalara allí y revelara una diferencia de tonalidad entre zonas claras y oscuras, pero que esencialmente siguen siendo ferrita.

Figura 5. Micrografías ópticas del Acero AISI 430 comercial y el estudiado: (a) Comercial [6], (b) 100x, (c) 1000x y (d) 2000x.



37



Fuente: Autores

4.2 Determinación de la concentración de metal liberado

La prueba de espectroscopia de absorción atómica (AA) fue aplicada en las soluciones finales de los ensayos de inmersión. Se hallaron datos de liberación de iones metálicos de Fe, Ni y Cr en cada una de las etapas realizadas (primera etapa, a temperaturas de trabajo de 25°C y 60°C durante un tiempo de inmersión de diez días; segunda etapa a una temperatura de trabajo de 100°C y tiempos de inmersión de 30, 60 y 90 minutos). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Datos de liberación de iones para un tiempo de inmersión de 10 días.

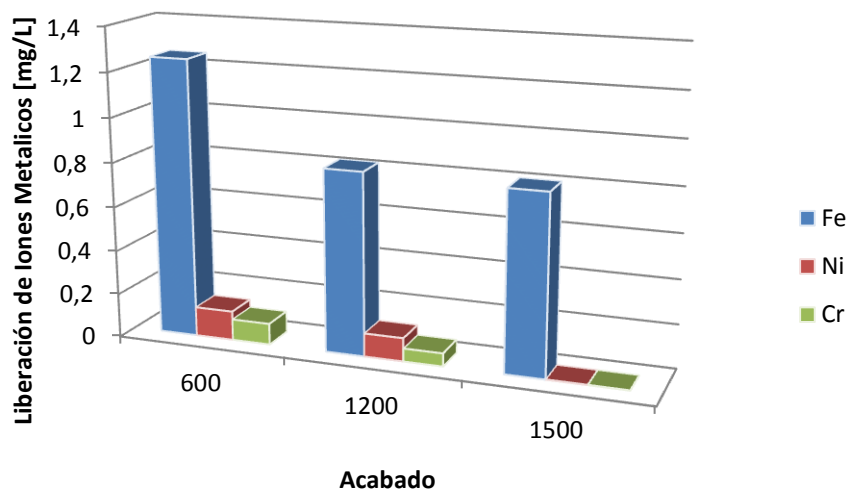
Temperatura [°C]	Acabado [lija No.]	Fe [p.p.m]	Ni [p.p.m]	Cr [p.p.m]
25	600	0,4026	No detectable	No detectable
	1200	0,3305	No detectable	No detectable
	1500	0,2872	No detectable	No detectable
60	600	1,2549	0,1329	0,0961
	1200	0,8244	0,1061	0,0593

	1500	0,8093	No detectable	No detectable
--	------	--------	---------------	---------------

Fuente: Autores

Las variaciones en los valores de liberación de iones de hierro, níquel y cromo en los ensayos de inmersión, pueden ser empleadas para describir el efecto que genera el acabado superficial del acero inoxidable en contacto con los alimentos. En la figura 6 se presentan las variaciones de la liberación, medidas luego de 10 días de inmersión, a 60°C. Se observa un comportamiento decreciente en la liberación de iones a medida que disminuye la rugosidad. Así pues, el acabado con mayor rugosidad (600) presentó la mayor liberación de iones metálicos y en el de menor rugosidad (1500) fue observada la menor liberación. Debe resaltarse que, en el caso de Ni y Cr, el desprendimiento solo se dio para acabados de 600 y 1200. Los mayores valores de liberación de iones de Fe, Ni y Cr fueron: 1.2549, 0.1329 y 0.0961 mg/L respectivamente. El tipo de relación hallada entre la liberación de iones y el acabado superficial coincide con lo reportado en investigaciones anteriores. ^[2,7]

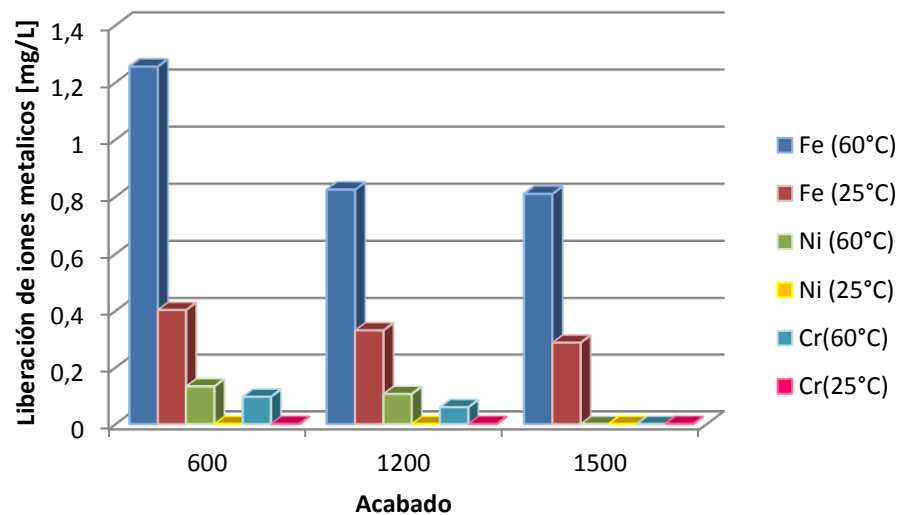
Figura 6. Concentración de iones liberados Vs Acabado superficial a 60°C



Fuente: Autores

La liberación de iones también fue analizada incluyendo el efecto de la temperatura. En la figura 7 se muestran las variaciones de la liberación medidas a temperaturas de 25 y 60°C, con tiempos de inmersión de 10 días. Nuevamente en este caso, el hierro presentó las mayores concentraciones de iones, seguido por el níquel, con valores de liberación no muy significativos respecto a los del hierro. En el caso del cromo, solo se observó desprendimiento de iones a 60°C. Los demás casos no fueron tomados en cuenta puesto que en el momento de la lectura no se hizo detectable ningún valor. El comportamiento decreciente en función del acabado superficial se conservó en este caso, coincidiendo de nuevo con lo reportado por Hertin. ^[2] Permitiendo establecer que a mayor temperatura y rugosidad de la superficie, mayor es el desprendimiento de los iones metálicos y viceversa.

Figura 7. Concentraciones de iones metálicos vs Acabado Superficial, a 25°C y 60°C.



Fuente: Autores

El proceso de liberación de componentes metálicos también es dependiente del tiempo. Esto se ilustra en la figura 8, que muestra los cambios de las tasas de liberación durante tiempos de 5, 15, 30, 60 y 90 minutos a 100°C. La mayor parte de metal se libera en los iones de hierro durante el primer tiempo de inmersión,

tomando luego un comportamiento sinusoidal. Mostrando un fenómeno de liberación no homogéneo, que ha sido observado previamente en otros estudios.^[2]

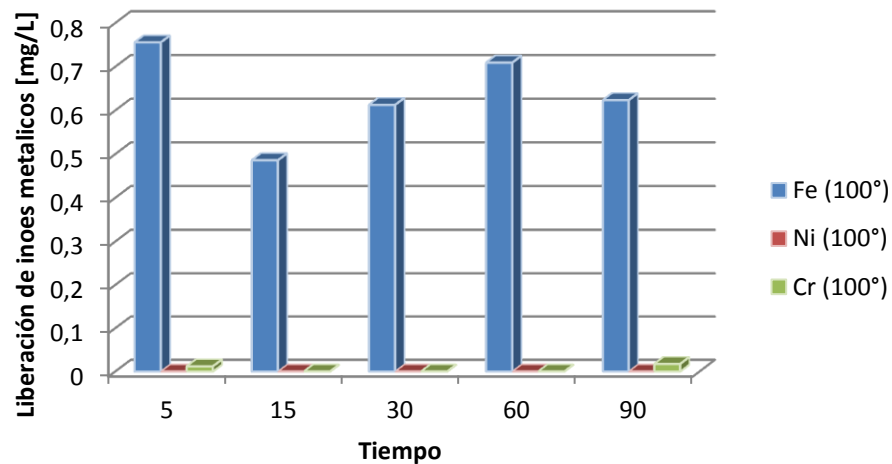
El aumento de la temperatura hasta 100°C, simulando la migración a altas temperaturas y disminuyendo el tiempo de inmersión según la ley italiana (21-03-1973 DM) de 10 días a 3 pruebas consecutivas de 30 minutos cada una, dio como resultado los datos mostrados en la tabla 8.

Tabla 8. Datos de liberación de iones para tiempos de inmersión de 5, 15, 30, 60 y 90 minutos.

Tiempo [min]	Fe (100°)	Ni (100°)	Cr (100°)
5	0,7558	0	0,0119
15	0,4861	0	0
30	0,6128	0	0
60	0,7095	0	0
90	0,6236	0	0,0175

Fuente: Autores

Figura 8. Concentraciones de iones metálicos vs tiempo para acabado superficial 1200, a 100°C.



Fuente: Autores

4.3 Medidas electroquímicas

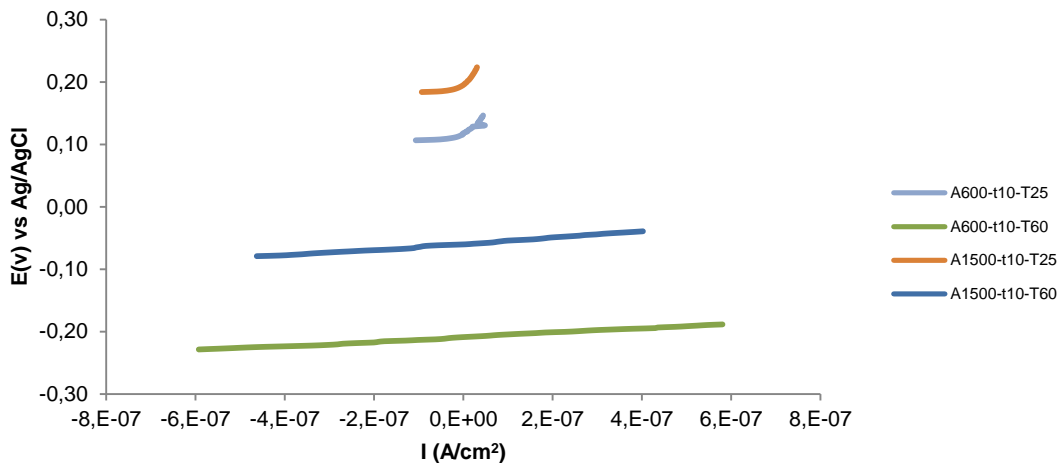
4.3.1 Medición del potencial a circuito abierto (OCP)

Los resultados obtenidos en la medida de potencial de circuito abierto en función del tiempo (E vs. t), permiten observar que en todos los casos se presentó una tendencia de la medida hacia valores más positivos (Ver Anexo B, figura 22), pero sin mostrar un valor definido o constante.

4.3.2 Calculo de la resistencia a la polarización lineal (Rp)

Los resultados obtenidos después de realizar los ensayos de resistencia a la polarización lineal en una solución electrolítica de ácido acético al 3% se muestran en las figura 9 y 10.

Figura 9. Curvas Rp para las muestras expuestas a 25°C y 60°, durante 10 días de inmersión.



Fuente: Autores

Los cálculos de la resistencia a la polarización con respecto a la temperatura en las muestras con acabado superficial 600 (mayor rugosidad) y 1500 (menor rugosidad), muestran un aumento representativo en el potencial, que determina

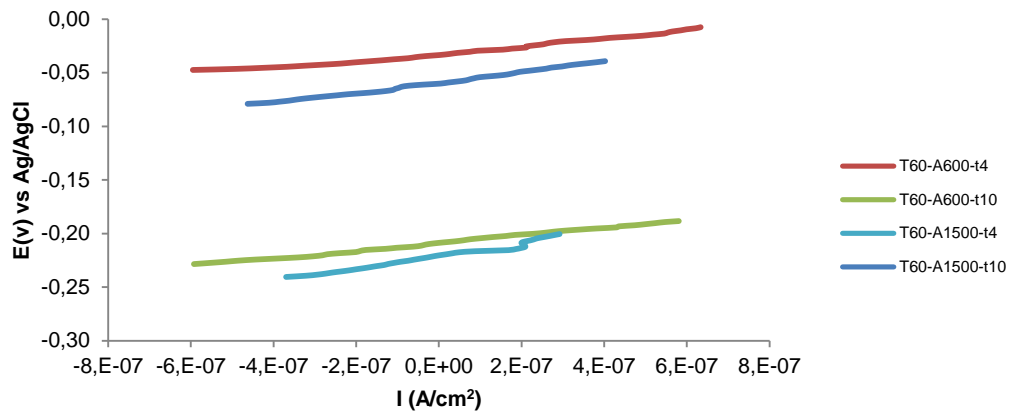
una disminución en la velocidad de corrosión para bajas temperaturas y acabado más fino (Ver tabla 9).

Tabla 9. Calculo de resistencia a la polarización para temperaturas de 25 y 60°C

T [°C]	A [Lija No.]	t [Días]	Rp [Ω/cm^2]
60	600	10	3,40E+04
	1500	10	6,41E+04
25	600	10	6,90E+04
	1500	10	1,06 E+6

Fuente: Autores

Figura 10. Curvas Rp para las muestras expuestas a 60°C, durante 4 y 10 días de inmersión.



Fuente: Autores

Para aquellas muestras con acabado superficial de 600 en el rango de 4 y 10 días de exposición, se observa un aumento apreciable de la resistencia a la polarización de 1,52E+4 a 3,40E+4 (Ver tabla 10), indicando una caída en el valor de la velocidad de corrosión. Este mismo comportamiento se da a temperaturas de 25°C mostrado en la figura 23, Anexo B.

Tabla 10. Calculo de resistencia a la polarización para las muestras expuestas a 60°C, durante 4 y 10 días de inmersión.

T	A	t	Rp
---	---	---	----

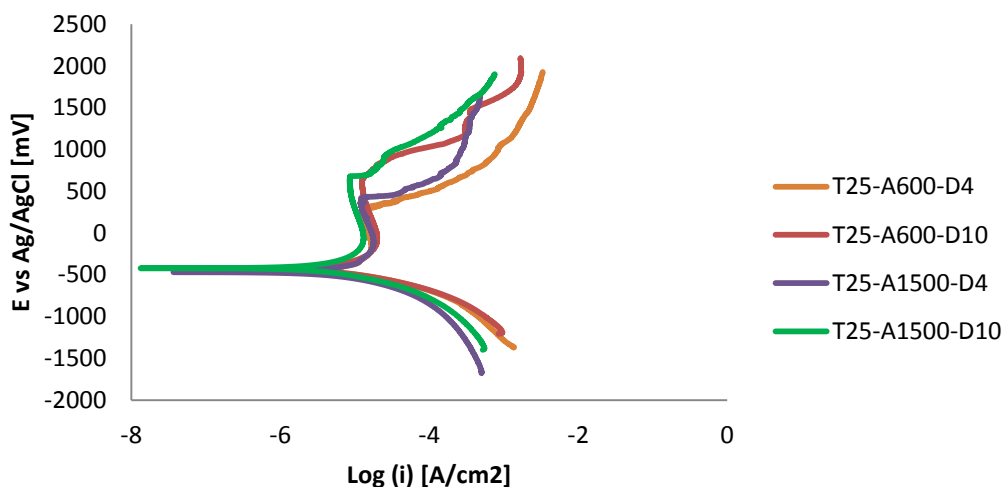
[°C]	[Lija No.]	[Días]	[Ω/cm^2]
60	600	4	1,52E+04
	1500	4	5,41E+04
	600	10	3,40E+04
	1500	10	6,41E+04

Fuente: Autores

4.3.3 Polarización potenciodinámica

En las figuras 11 y 12, se muestran las curvas de polarización potenciodinámica en las que se observa el comportamiento corrosivo del material, como se ve, el material presenta una misma tendencia para todas las condiciones en estudio.

Figura 11. Curvas de polarización potenciodinámica para 4 y 10 días de inmersión

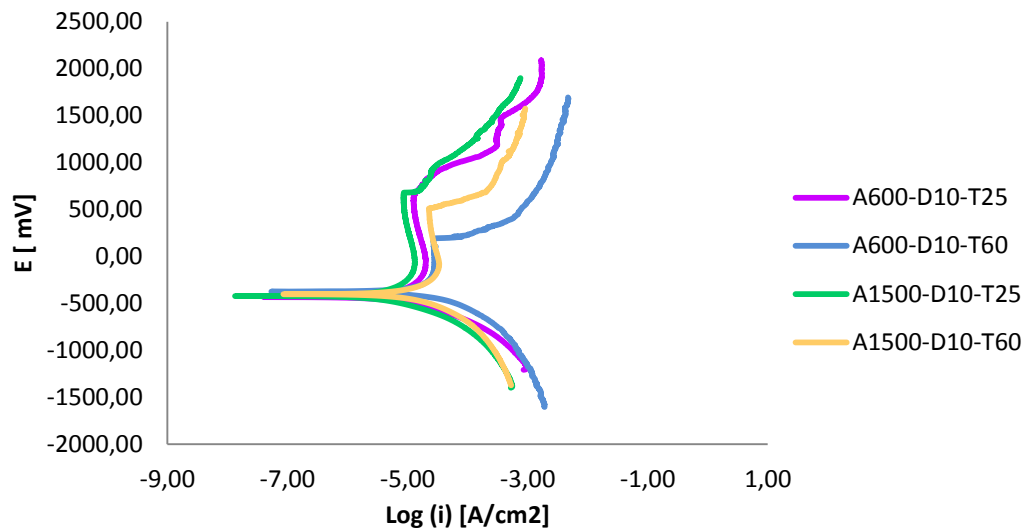


Fuente: Autor

En las muestras expuestas a diez días el potencial de transición activa- pasiva es mayor con respecto a las de cuatro días, es decir, el inicio de pasivación del material se da a valores de potenciales más positivos. Luego se observa la formación de la capa pasiva, en este segmento la densidad de corriente disminuye debido a que la capa impide el paso de corriente, dicha capa no es termodinámicamente estable debido a la no homogeneidad de las deposiciones de óxido en la superficie del material.

A cuatro días de inmersión se observa un rompimiento de la capa de pasivación a potenciales más positivos con respecto a los potenciales de las muestras a diez días para acabos de 600 y 1500. En este punto se da el inicio de la formación de la picadura.

Figura 12. Curvas de polarización potenciodinámica a temperaturas de 25°C y 60°C, durante un tiempo de 10 días.



Fuente: Autores

El efecto de la temperatura sobre el proceso de corrosión se ilustra en la figura 12. Donde se muestra que, al exponer el acero a una temperatura de 60°C, se acelera el proceso de disolución de metal haciendo necesaria una menor cantidad de energía en el rompimiento de la capa pasiva. Así mismo, el acabado superficial tiene efecto sobre la velocidad de corrosión, puesto que a mayor rugosidad (600) hay mayor área de exposición para que exista la disolución del metal. Ocasionando el daño del material por iniciación de la picadura en un tiempo más corto.

4.3.4 Cálculo de las pendientes de Tafel

A partir de las curvas potenciodinámicas se calcularon las pendientes de Tafel por extrapolación de las zonas anódicas y catódicas de las curvas resultantes.

El comportamiento descrito en la figura 11, mostró un aumento en el valor de la densidad de corriente para las muestras expuestas a cuatro días de inmersión con respecto a las de diez días, es decir, un desplazamiento de las curvas hacia la derecha al disminuir el tiempo de exposición, incrementando la velocidad de corrosión. El aumento en la velocidad de corrosión puede estar relacionado a la disolución de la capa pasiva o que la capa no es termodinámicamente estable. (Ver tabla 11).

Tabla 11. Velocidades de corrosión calculadas a partir de las pendientes de Tafel y Rp para muestras a 4 y 10 días de inmersión.

T [°C]	A [Lija No.]	t [Días]	Rp [Ω/cm ²]	β _a (mV/década)	β _c (mV/década)	I _{corr} [μA/cm ²]	V _{corr} [mpy]
25	600	4	2,38E+04	123,07	-162,97	9,170987	0.0706667
	1500	4	1,05E+06	115,84	-158,68	0,383951	0.0029585
	600	10	6,90E+04	147,6	-175,5	2,700152	0,0208059
	1500	10	1,06E+06	120,25	-165,83	0,179215	0.0013809

Fuente: Autores

En la figura 12 se muestran las curvas para las probetas con acabados superficiales de 600 y 1500 que han estado a temperaturas de 25 y 60°C durante 10 días, a 60°C se observa un aumento de potencial, es decir el potencial se ha desplazado hacia el régimen más noble con un aumento en la densidad de corriente, proporcionando un aumento de la velocidad de corrosión a medida que aumenta la temperatura (ver tabla 12).

Tabla 12. Velocidades de corrosión calculadas a partir de las pendientes de Tafel para muestras a 25 y 60°C.

T [°C]	A [Lija No.]	t [Días]	Rp [Ω/cm^2]	β_a (mV/década)	β_c (mV/década)	I_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	V_{corr} [mpy]
25	600	10	6,90E+04	115,84	-158,68	2,700152	0,020806
25	1500	10	1,06E+06	120,25	-165,83	0,179215	0,001381
60	600	10	3,40E+04	108,31	-220,36	2,720299	0,020961
60	1500	10	6,41E+04	64,795	-142,8	0,803517	0,006191

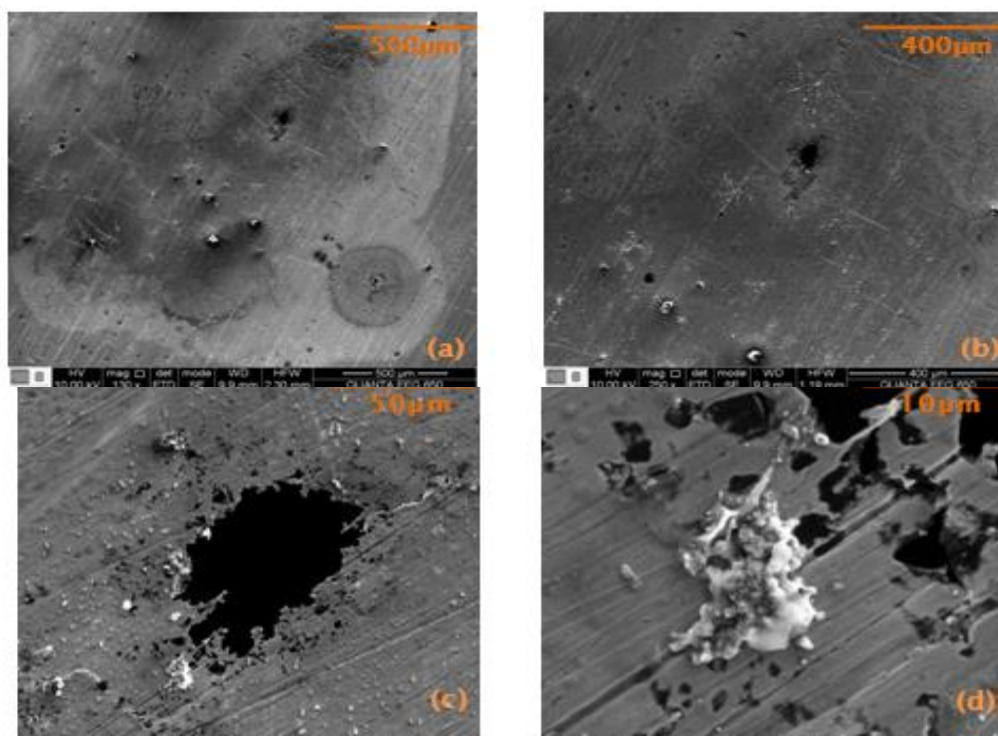
Fuente: Autores

4.4 Caracterización superficial de las probetas

4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el objetivo de obtener las características superficiales más adecuadas del acero inoxidable AISI 430, que permitan ponerlo en contacto directo con los alimentos sin consecuencias perjudiciales en la salud de los seres humanos, fueron propuestos tres parámetros de evaluación: el desbaste mecánico de la superficie, el tiempo de inmersión y la temperatura de trabajo. En la figura 13 se presentan las micrografías SEM de las muestras de acero AISI 430 expuestas a pruebas de inmersión y electroquímicas. Las modificadas por desbaste mecánico sin ensayo alguno (blanco) en el Anexo C.

Figura 13. Micrografías SEM para las muestras (a-d) a600-T60.

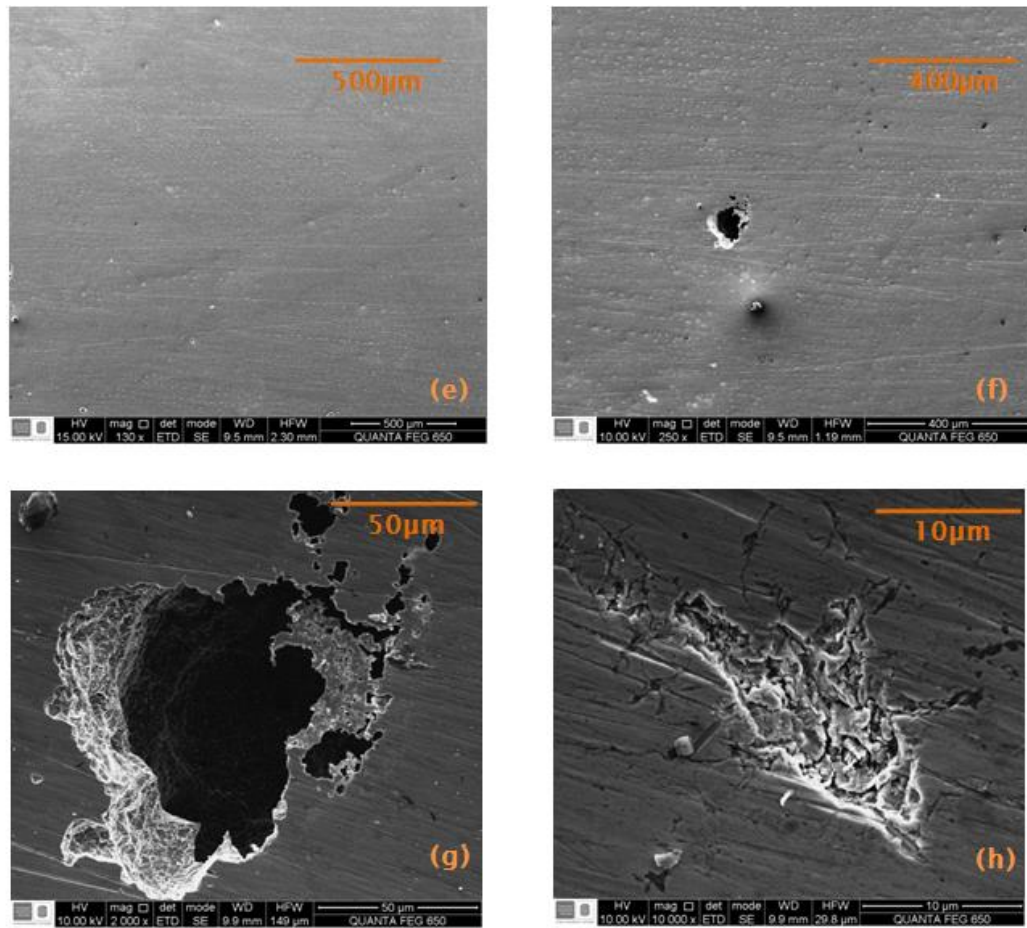


500 μ m

400 μ m

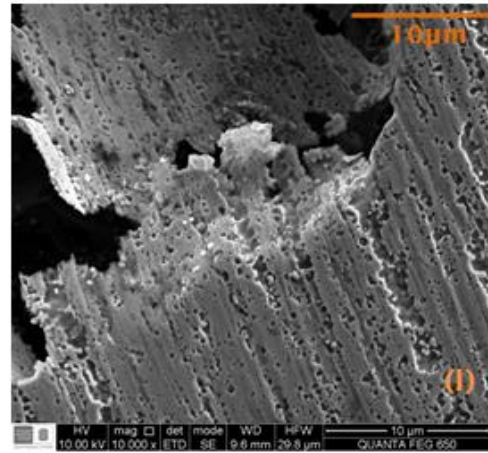
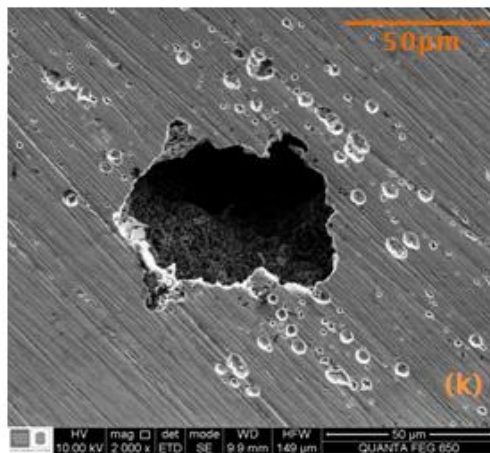
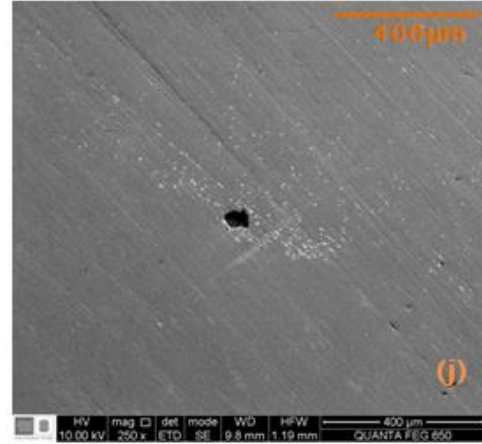
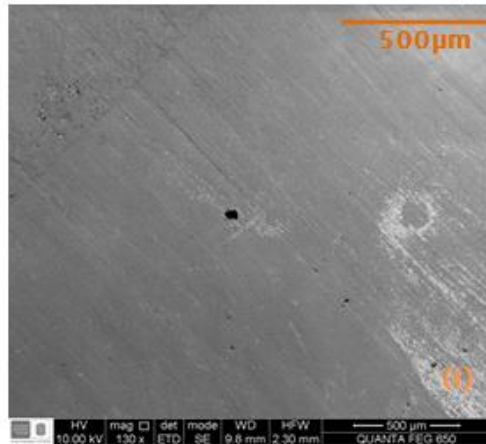
Fuente: Autores

Figura 14. Micrografías SEM para las muestras (e-h) a1200-T45



Fuente: Autores

Figura 15. Micrografías SEM para las muestras (i-l) a1500-T60.



Fuer

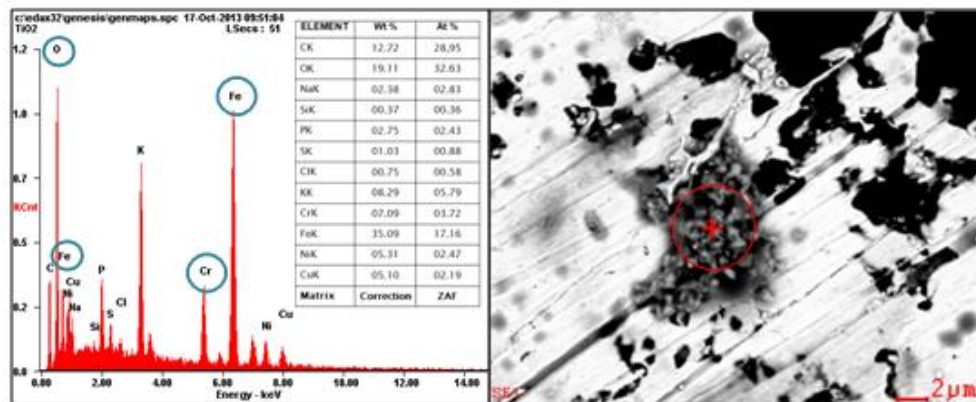
Se observa una micrografía no homogénea, con alteración superficial y con una cantidad relativa de manchas, óxidos y puntos negros presentes, indicando principalmente presencia de corrosión por picadura. Ésta se presenta como un ataque concentrado en áreas muy reducidas y hace al acero inestable, como consecuencia de la ruptura de la capa pasiva.

Con base en las micrografías *SEM*, se estableció que la mayor cantidad de picadura se presentó luego de diez días de inmersión en ácido acético (3%), en la muestra con mayor rugosidad (600) y temperatura de trabajo de 60°C (Figura 13 a-d). La corrosión disminuyó a medida que la superficie del acero se tornó más lisa, tal y como se observa en la Figura 15 i-l para la muestra con desbaste abrasivo 1500 (menor rugosidad) e igual tiempo de inmersión y temperatura de trabajo. Concluyéndose, la existencia de relación directa entre la rugosidad y la

cantidad de picadura presente. Lo anterior fue deducido al estimar la cantidad de picado que se pudo apreciar sobre el área evaluada y sobre el resto de la superficie de la muestra, explorada durante el desarrollo del ensayo.

La caracterización por espectroscopia de energía dispersa (EDS) permitió realizar el análisis químico elemental en las diferentes muestras. En la figura 16 se detalla que luego de diez días de inmersión y la ejecución de pruebas electroquímicas, hubo una deposición de óxidos sobre la superficie de manera no uniforme. Representada por la presencia de picos correspondientes a cromo, hierro, y oxígeno entre los más altos, aunque también se presentó un cierto porcentaje en peso de potasio (K) y cloro (Cl). La aparición de estos dos últimos compuestos pudo ser ocasionada por una contaminación en la celda utilizada al realizar el montaje y desmontaje de las probetas. La intensidad de los picos esta representada por los porcentajes en peso de la composición, los cuales disminuyen a medida que la rugosidad de la superficie es menor.

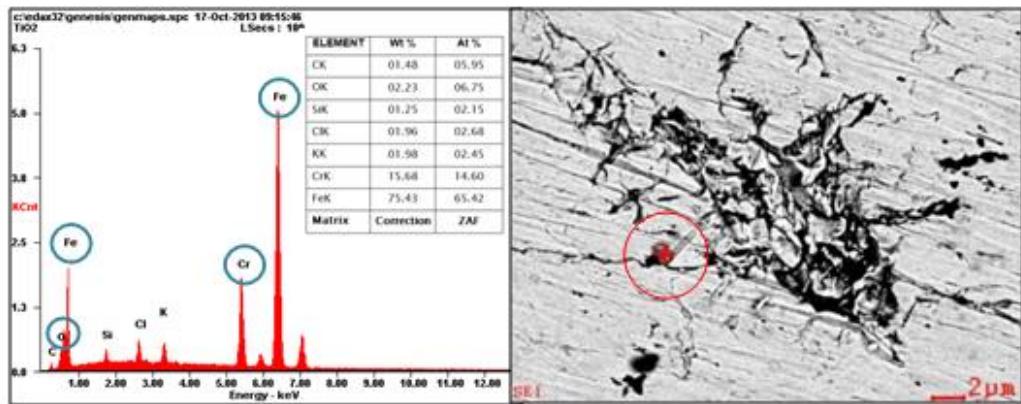
Figura 16. Micrografías FE-SEM para las muestras a600-T60.



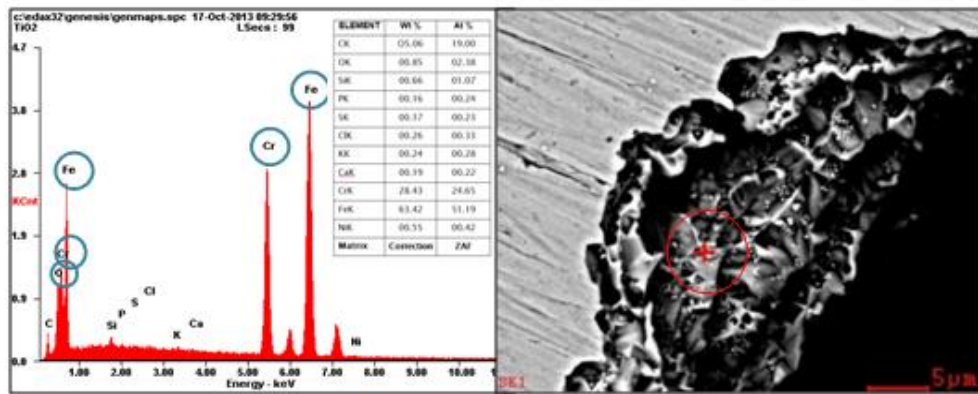
Fuente: Autores

Figura 17. Micrografías FE-SEM para las muestras (a, b) a1200-T45.

(a)

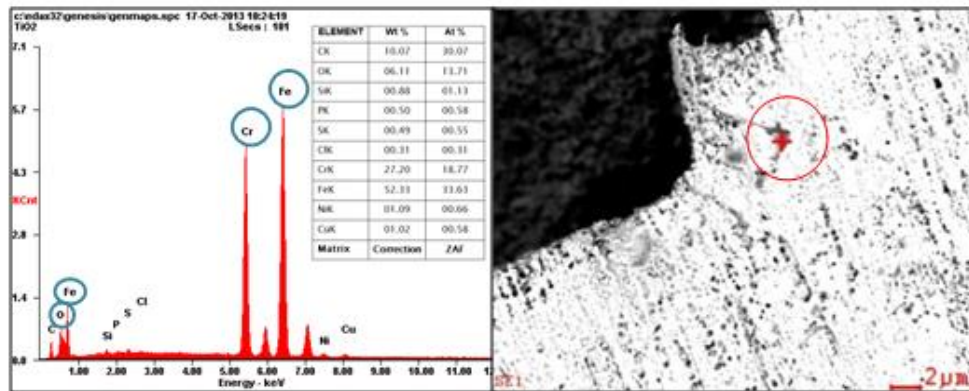


(b)



Fuente: Autores

Figura 18. Micrografías FE-SEM para las muestras a1500-T60.



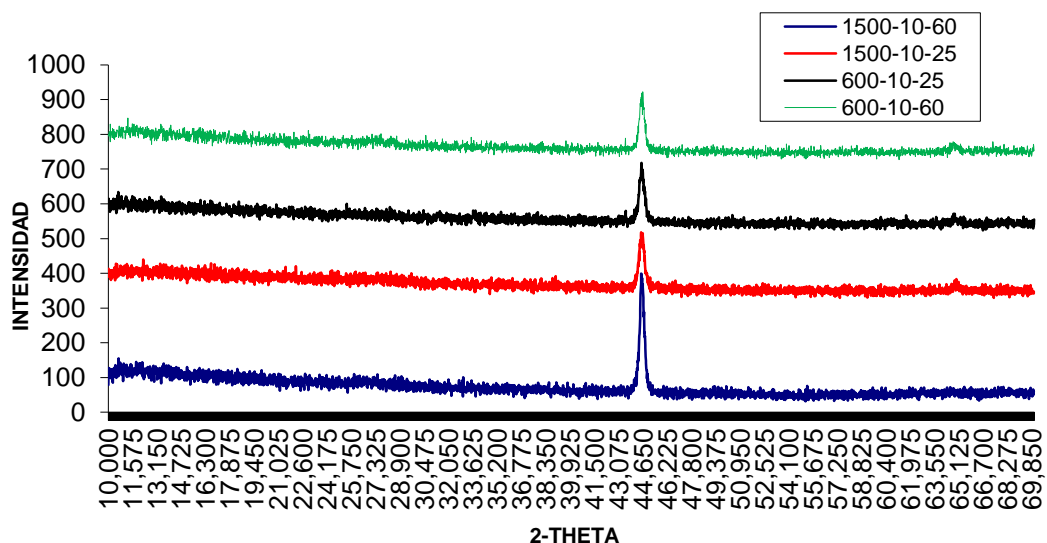
Fuente: Autores

En los espectros mostrados en las figuras 17 y 18, también es notoria la presencia de otros picos tales como Si, P, S, Ni, Cu y C con baja intensidad, cuya responsabilidad de aparición se le atribuye a la composición de la aleación en general. Sin embargo, están presentes en porcentajes muy irrelevantes, por lo que no causan efectos adversos. Al no ser uniforme, la capa sólo muestra estos espectros en sitios muy localizados haciendo muy variable la superficie.

4.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), se pretendía evaluar químicamente las fases presentes o compuestos presentados en las muestras. En la figura 19 se muestran los patrones de difracción para las muestras con diez días de inmersión identificadas como: a1500T60, a1500T25, a600T60 y a600T60 donde a: acabado superficial y T: temperatura de trabajo. Comprobándose la no identificación de fases u óxidos presentes, permitiendo concluir que el único pico reportado es el de hierro y que además de este no se presenta ningún otro para poder evaluar la fases presentes en la muestra.

Figura 19. Superposición de los perfiles de Difracción con incidencia rasante.

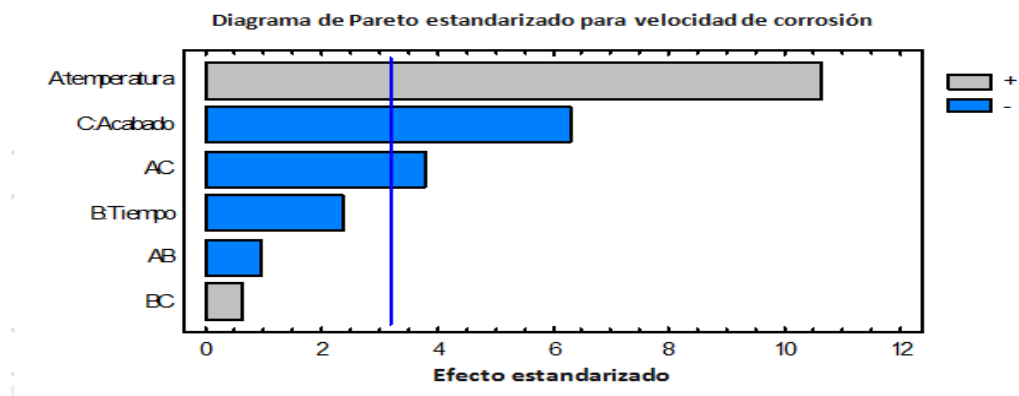


Fuente: Autores

4.5 Análisis estadístico

En el diagrama de Pareto (Figura 20) se observa la influencia de tres variables: A: Temperatura, B: Tiempo de inmersión y C: acabado superficial sobre la velocidad de corrosión, que fueron empleadas en la trayectoria del proyecto, dónde las variables que tiene una influencia significativa en la velocidad de corrosión (mpy), son la Temperatura y el acabado superficial, mientras que la interacción entre las dos variables anteriormente mencionadas muestra la correlación existente con la velocidad de corrosión.

Figura 20. Diagrama de Pareto



Fuente: Autores

En la tabla 13, se presenta el análisis de varianza para la Velocidad de Corrosión, donde se corrobora lo mostrado en el diagrama de Pareto. Las variables o interacciones de las mismas cuyo valor es menor al valor-P 0.05 muestran su influencia en la V_{corr} , con un nivel de confianza del 95% son las halladas en el diagrama de Pareto. Por el contrario aquellas variables que superan dicho valor-p no tienen influencia sobre la variable respuesta (V_{corr}).

El estadístico R-cuadrada indica que el modelo, así ajustado, 98,1663% de la variabilidad en Velocidad de Corrosión. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes es 94,4989%. Esto permite corroborar que el modelo ensayado para este proyecto y sus variables es correcto.

R-cuadrada= 98,2973%

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 94,8919%

Error estándar de la estancia = 0,292149

Media absoluta de error = 0,12209

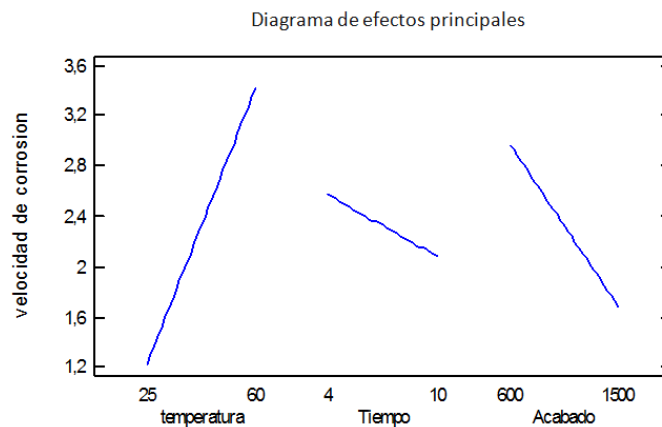
Tabla 13. Análisis de varianza para velocidad de corrosión.

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:temperatura	9,68764	1	9,68764	113,50	0,0018
B:Tiempo	0,473413	1	0,473413	5,55	0,0998
C:Acabado	3,40319	1	3,40319	39,87	0,0080
AB	0,079023	1	0,079023	0,93	0,4069
AC	1,20966	1	1,20966	14,17	0,0328
BC	0,0324233	1	0,0324233	0,38	0,5813
Total error	0,256053	3	0,0853512		
Total (corr.)	15,0381	9			

Fuente: Autores

A partir de la figura 21, diagrama de efectos principales, se observa que al aumentar la temperatura y teniendo un acabado superficial con un desbaste abrasivo (lija N° 600), aumenta la Velocidad de corrosión, así mismo, al aumentar la temperatura y el tiempo de inmersión la velocidad de corrosión disminuye.

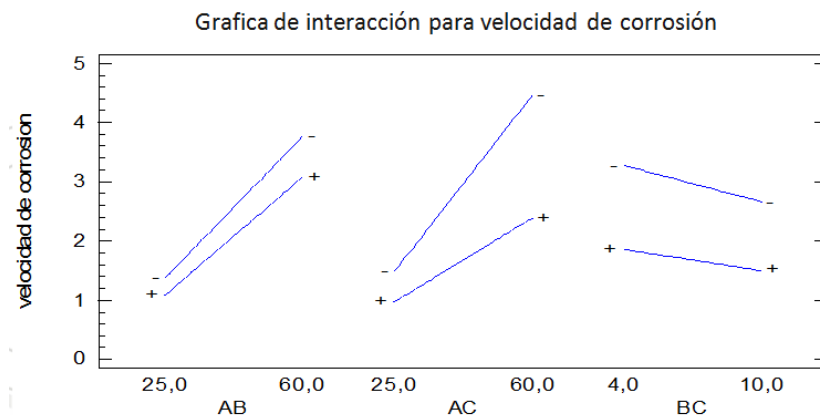
Figura 21. Diagrama de efectos principales para velocidad de corrosión (mpy)



Fuente: Autores

En la figura 22, se presenta el diagrama de la interacción de los efectos de, en el cuál se observa el efecto de las interacciones AC(Temperatura- Acabado), como se mencionó anteriormente, mientras A+, es decir en su nivel más alto y C-acabado 600, aumentan la velocidad de corrosión.

Figura 22. Diagrama de efectos de interacción



Fuente: Autores

Este diseño de experimentos coincide con los análisis obtenidos en los análisis experimentales y resultados, donde las variables temperatura, acabado superficial y la interacción entre ellas tienen un efecto significativo en la velocidad de corrosión.

CONCLUSIONES

- Los resultados de espectrofotometría de absorción atómica, muestran un comportamiento creciente en la liberación de iones a medida que aumenta la rugosidad y la temperatura. Las muestras con superficies más rugosas (600) y temperatura de 60°C presentaron la mayor liberación con respecto a la superficie más lisa. Los límites obtenidos fueron de 1.2549, 0.1329 y 0.0961 mg/L para el hierro, níquel y cromo respectivamente.
- Los mayores límites de liberación de cromo se observaron a una temperatura de trabajo de 60°C, sin embargo estos no superan el límite permitido, 0.1 mg/L según la ley italiana DM 21-03-1973, art. 37.
- Mediante la técnica de extrapolación de las pendientes de tafel, se obtuvieron valores de corrosión que confirman el efecto del aumento de la temperatura y la rugosidad, generando mayor susceptibilidad a la corrosión.
- El uso de la técnica de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) luego de diez días de inmersión confirmó el efecto del acabado superficial y la temperatura con respecto a la corrosión, donde el mayor daño de corrosión por picado se dio en acabados más rugosos (600) y temperaturas de 60°C.
- El acero AISI 430 resulta apropiado para ser utilizado en aplicaciones que involucren contacto con alimentos, siempre y cuando se garantice un acabado superficial fino y una exposición a altas temperaturas por tiempos

prolongados. Como requisito adicional no es recomendable que el acero haya sido trabajado en frío, puesto que este representaría un endurecimiento del material y una deformación de los granos de manera no uniforme, creando puntos localizados que al contacto con un electrolito se comportarían como zonas anódicas y catódicas.

RECOMENDACIONES

→ Para estudios posteriores se recomienda evaluar el comportamiento electroquímico del material mediante la técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **NACE international.** Curso de Corrosión Básica, Manual del Estudiante. 2004.
- [2] **G. Herting, I. Odnevall Wallinder, C.** Corrosion-induced release of chromium and iron from ferritic stainless steel grade AISI 430 in simulated food. *Leygraf. 2, Journal of Food Engineering*, Vol. 87, págs. 291–300. Estocolmo : Elsevier, 2008.
- [3] **Centro Nacional para el Desarrollo del Acero Inoxidable (CENDI).** [En línea] [Citado el: 10 de Junio de 2013.] <http://www.ingefilter.com/pdf/Manual%20Acero%20Inoxidable.pdf>.
- [4] **Propiedades del Acero Inoxidable.** [En línea] [Citado el: 05 de Agosto de 2013.] <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3319/4/55868-4.pdf>.
- [5] **Vargas H, Jesús.** Fabricacion y caracterizacion del acero inoxidable 430 como estandar en las pruebas de polarizacion de acuerdo a la norma ASTM G5. Mexico, DF : Instituto Politecnico Nacional, 2010.
- [6] **Ficha tecnica del producto acero inoxidable 430.** [En línea] [Citado el: 10 de Junio de 2013.] www.acerosytubos.com.mx/430.doc.
- [7] **Cvetkovski, Sveto.** STAINLESS STEEL IN CONTACT WITH FOOD AND BEVARAGE. [Scientific paper] Skopje, Republic of Macedonia : Association of Metallurgical Engineers of Serbia, 2012.
- [8] **INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM.FOOD AND BEVERAGE INDUSTRY.** [En línea] 7 de Julio de 2012. [Citado el: 3 de Agosto de 2013.]

http://www.worldstainless.org/industrial_applications/food_and_beverage_industry.

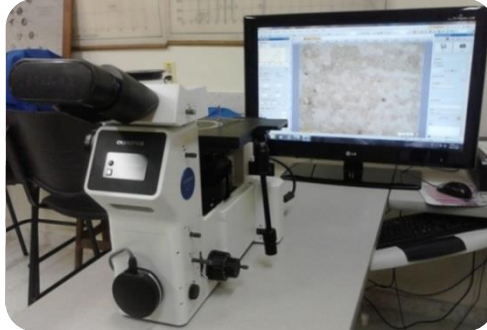
- [9] **Isao Sekine, Shuichi Hatakeyama, Yuji Nakazawa.** Corrosion behaviour of Type 430 stainless steel in formic and acetic acids. *Corrosion Science*, Vol. 27, págs. 275–288. Tokyo : Elsevier, 1987.
- [10] **G. Herting, I. Odnevall Wallinder, C.** Metal release from various grades of stainless steel exposed to synthetic body fluids. *Leygraf. 1, Corrosion Science*, Vol. 49, págs. 103–111. Estocolmo : Elsevier, 2007.
- [11] **E. Otero, A. Pardo, M.V. Utrilla, F.J. Pérez, C. Merino.** The corrosion behaviour of AISI 304L AND 316L stainless steels prepared by powder metallurgy in the presence of organic acids. *Corrosion Science*, Vol. 39, págs. 453–463.
- [12] **Eun-Young Naa, Jae-Yong Kob, Shin-Young Baikc.** Electrochemical evaluation of crevice corrosion of 430 ferritic stainless steel using the microcapillary tube technique. *Desalination*, Vol. 186, págs. 65–74. 1-3, Korea : Elsevier, 2005.
- [13] **Mukherjee, S.K. Singh y and A.K. 3.** Kinetics of Mild Steel Corrosion in Aqueous Acetic Acid Solutions. Vol. 26, págs. 264-269. Delhi : Elsevier, 2010.
- [14] **Food Standards Agency.Migration test protocols for electroplated and dipped.** [En línea] 2003. [Citado el: 5 de Agosto de 2013.] www.food.gov.uk/science/research/researchinfo/contaminantsresearch/contactmaterials/a03prog/a03projlist/a03007proj/.A03007/FS2236.
- [15] **Decreto Ministeriale. 21 de 03 de 1973.** Disciplina igienica degli imballaggi recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personal. Págs. 12,81,82. Cap VI, Art 37.

- [16] **NORMA ASTM.** Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. West conshohocken, United states. s.n., 99.
- [17] **NORMA ASTM.** Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. west conshohocken, United States : s.n., 2009.
- [18] **NORMA ASTM.** Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. West Conshohocken, United States. s.n., 1999.

ANEXOS

ANEXO A. Equipos utilizados en el desarrollo de la investigación

Figura 23. Microscopio óptico - Laboratorio de Metalografía UIS



Fuente: Autores.

Figura 24. Espectrómetro de absorción atómica. Tomada en el laboratorio del grupo GIMBA (UIS). Sede Guatiguará.



Fuente: Autores.

Figura 25. Equipos utilizados en las técnicas de SEM y DRX. **(a)** Microscopio Electrónico de Barrido, **(b)** Difractómetro de Rayos X.

(a)



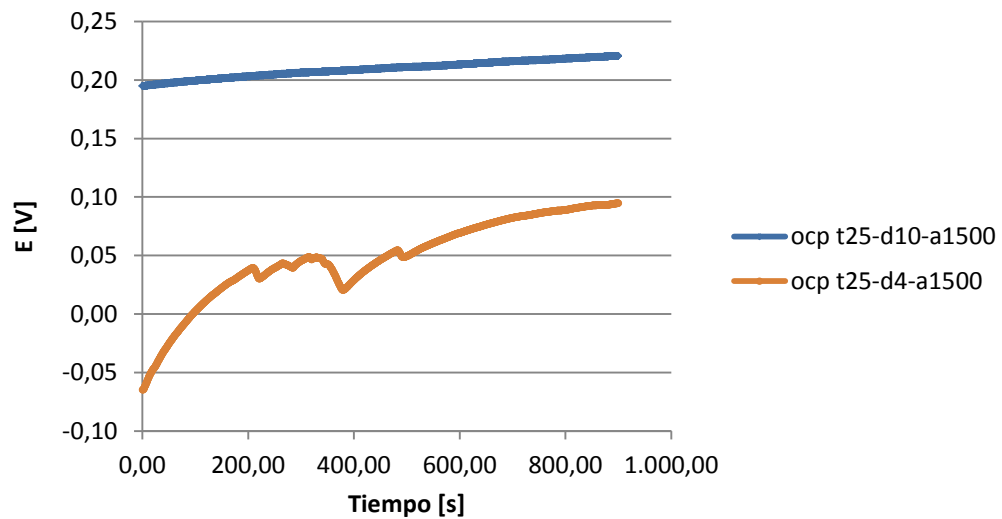
(b)



Fuente: Autores

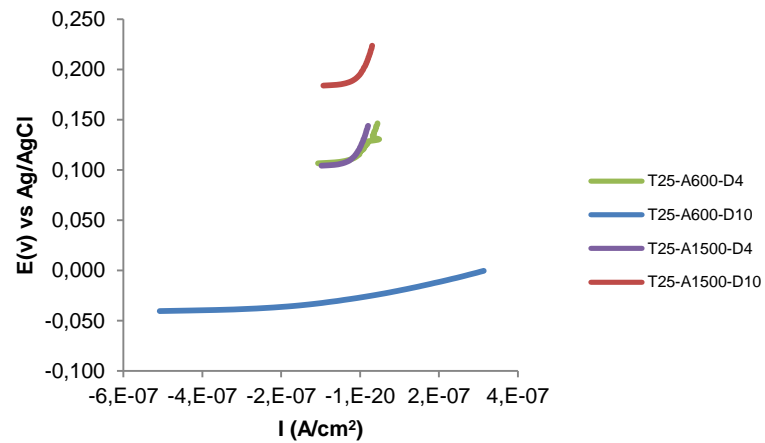
ANEXO B. Resultados de las pruebas electroquímicas

Figura 26. Gráfica del comportamiento sobre el potencial de circuito abierto.



Fuente: Autores.

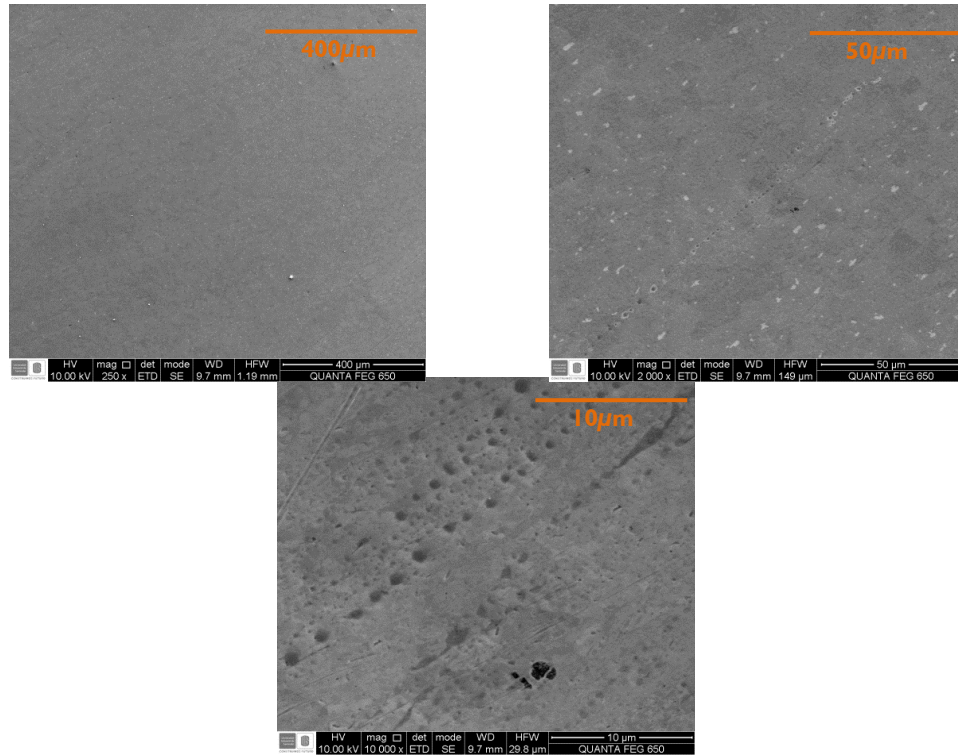
Figura 27. Curvas Rp para las muestras expuestas a 25°C, durante 4 y 10 días de inmersión.



Fuente: Autores.

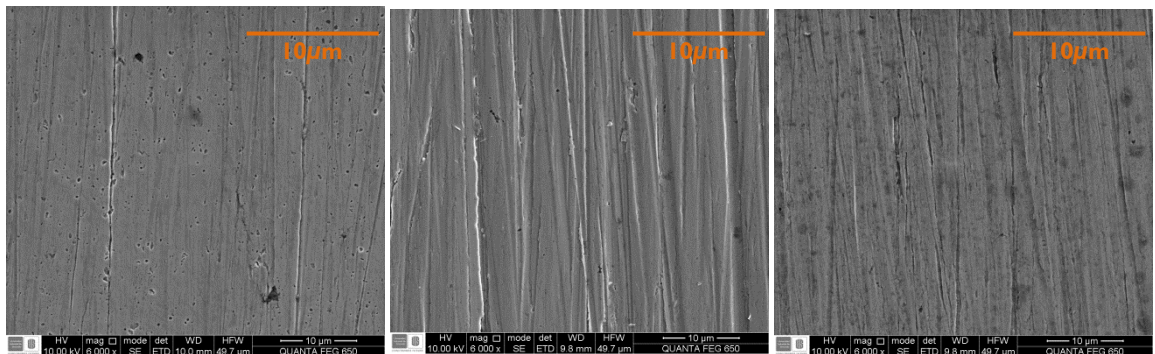
ANEXO C. Micrografías SEM

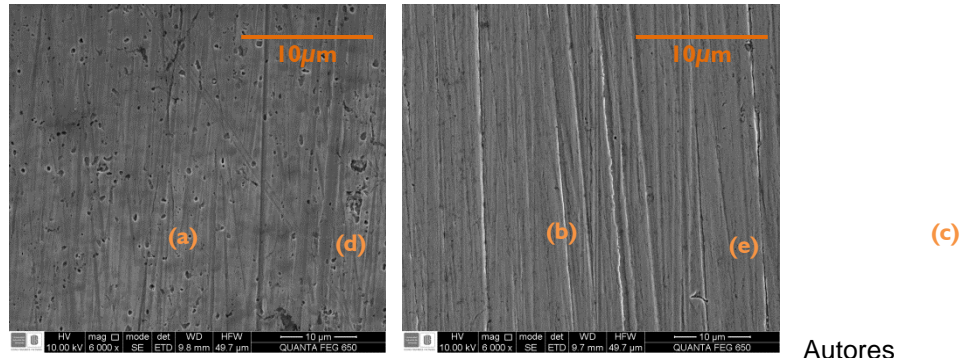
Figura 28. Micrografías SEM de la muestra con acabado especular y sin ensayo de inmersión.



Fuente: Autores

Figura 29. Micrografías SEM magnificadas a 6000X, de las muestras luego de inmersión (a) a600-T25, (b) a600-T60, (c) a1200-T45, (d) a1500-T25, (e) a1500-T60, mostrando el acabado Superficial.

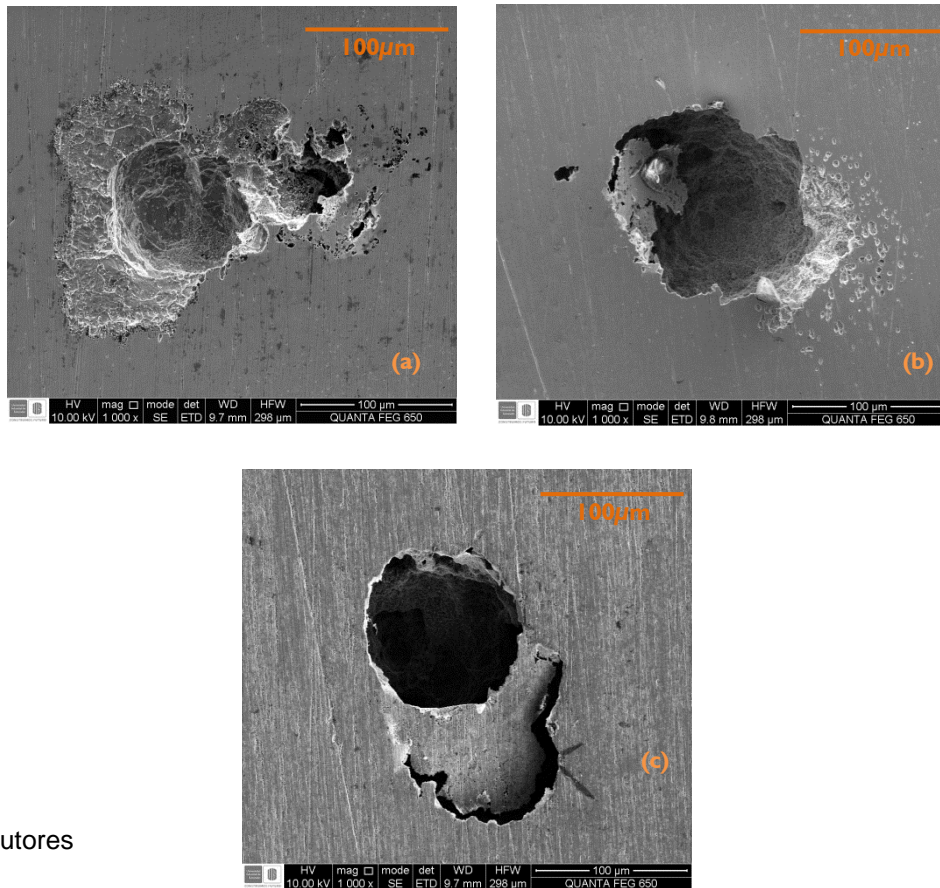




Fuente:

Autores

Figura 30. Micrografías SEM de las muestras (a) a600-T25, (b) a'1200-T'45, (c) a1500-T60, después de 10 días de inmersión. Magnificadas a 1000X.



Fuente: Autores