

**INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PASIVACIÓN
SOBRE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN
LOCALIZADA DEL ACERO INOXIDABLE TIPO AISI- SAE 304
MEDIANTE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO**

ANA LUCIA VILLALBA BOLAÑOS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA
2011**

**INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PASIVACIÓN
SOBRE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN
LOCALIZADA DEL ACERO INOXIDABLE TIPO AISI- SAE 304
MEDIANTE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO**

ANA LUCIA VILLALBA BOLAÑOS

**Proyecto de grado para optar al título de:
INGENIERÍA QUÍMICA**

DIRECTOR:

Dr.-Prof. Dionisio Laverde

CODIRECTOR:

Dr.-Ing. Helmuth Sarmiento Klapper

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2011**

DEDICATORIA

Este trabajo de grado se lo quiero dedicar a mis padres, que han sido las personas que han estado para mí de manera incondicional y permanente durante toda mi vida. Sin lugar a dudas les debo una parte de todos mis éxitos, y aunque puede ser nostálgico terminar etapas de la vida, me siento increíblemente afortunada de cada oportunidad, aunque en momentos todo sea complicado, siempre habrán soluciones que nos fortalezcan.

De forma paralela al desarrollo de este proyecto, conocí personas que me enseñaron el valor de los sueños, que sin importar el lugar y la condición, siempre podremos hacer mucho por quienes nos importan, por nuestra nación y por nosotros mismos. Para los que están lejos, para los que están cerca, la forma como se desarrolló el presente trabajo, es el resultado de la colaboración, el deseo y la buena energía de muchas personas.

AGRADECIMIENTOS

Primero y por encima de todo le agradezco la dedicación, la paciencia y el tiempo al Dr.-Ing. Helmuth Sarmiento Klapper, lo que aprendí a nivel intelectual y personal es invaluable. Sin su apoyo y confianza no hubiera sido posible la realización de este proyecto.

Pero hay muchos agradecimientos, especialmente para mi director Dr.-Prof. Dionisio Laverde, de quien recibí el apoyo desde el primer momento, también por su tiempo. Gracias a todas las personas con las que trabajé en la BAM (Instituto Federal de investigación y pruebas de materiales – Berlín, Alemania), principalmente al Dr.-Ing. Andreas Bukert por darme la oportunidad. También al Dr.-Prof. Andreas Heyn por su disposición y ayuda financiera, al Dipl.-Ing. Jens Lehmann y a la Dr. Annette Bukert.

Agradezco a todos mis compañeros que a través de estos años me han enseñado el valor de la amistad, de la colaboración, de la disciplina y de la nobleza, sin ellos esta sería una historia muy diferente, siempre estarán en mi corazón, al igual que a todas las personas que me han acompañado por este camino siempre con buenas intenciones y paciencia. Y sin duda, mis infinitas gracias a mi familia, son el pilar más grande de mi vida y llenan cada meta.

CONTENIDO

| | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCIÓN | 16 |
| OBJETIVOS | 17 |
| 1. CONCEPTOS TEÓRICOS | |
| 1.1 CORROSIÓN | 18 |
| 1.2 ACEROS INOXIDABLES Y PASIVACIÓN | 19 |
| 1.2.1 La familia de los aceros inoxidables austeníticos. | |
| 1.3 RUIDO ELECTROQUÍMICO | 20 |
| 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL | |
| 2.1 SISTEMA A INVESTIGAR | 21 |
| 2.2 PRUEBAS PRELIMINARES | 22 |
| 2.2.1 Medidas de Potencial de Circuito Abierto. | 22 |
| 2.2.2 Medidas Potenciodinámicas con variación del voltaje. | 22 |
| 2.2.3 Medidas de Ruido Electroquímico en función del potencial de polarización. | 23 |

| | |
|---|----|
| 2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE. | 23 |
| 2.4 PARÁMETROS DE EVALUACIÓN. | 23 |
| 2.4.1 Humedad Relativa. | 24 |
| 2.4.2 Tiempo de pasivación. | 24 |
| 2.4.3 Acabado de la superficie. | 24 |
| 2.5 DESARROLLO EXPERIMENTAL | 25 |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS | |
| 3.1 PRUEBAS PRELIMINARES | 26 |
| 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE | 28 |
| 3.3 MEDIDAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO | 30 |
| 3.3.1 Influencia de la humedad relativa sobre la estabilidad de la capa pasiva. | 30 |
| 3.3.2 Estabilidad de la capa pasiva según el acabado. | 32 |
| 3.3.3 Tratamiento térmico, con acabado de la superficie. | 33 |
| 4. CONCLUSIONES | 39 |
| 5. BIBLIOGRAFÍA | 40 |
| 6. ANEXOS | 42 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|---|------|
| Tabla 1. Composición del acero inoxidable tipo AISI-SAE 304. | 22 |
| Tabla 2. Resultado de las rugosidades para las tres láminas. | 28 |
| Tabla 3. Análisis estadístico de las medidas de ruido electroquímico para los diferentes tiempos de exposición a determinada HR. | 30 |
| Tabla 4. Análisis estadístico de las medidas de ruido electroquímico para las diferentes HR (durante 24 h) según el tratamiento de granallado. | 33 |
| Tabla 5. Análisis estadístico de las medidas de ruido electroquímico para los diferentes acabados de las superficies de las láminas T2, según el tiempo del tratamiento térmico. Pasivación a 90% de HR durante 24 h. | 34 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|------|
| Figura 1. Diagrama de bloques del esquema de experimentación. | 21 |
| Figura 2. Gráfica de las medidas de potencial de circuito abierto en las tres diferentes láminas de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304. | 26 |
| Figura 3. Grafica de las medidas Potenciodinámicas de polarización utilizando una corriente máxima de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. | 27 |
| Figura 4. Medidas de ruido electroquímico en función del potencial de polarización. | 27 |
| Figura 5. Imagen para la superficie de la lámina T1 y su rugosidad aritmética. | 29 |
| Figura 6. Imagen para la superficie de la lámina T1 y su rugosidad aritmética. | 29 |
| Figura 7. Imagen para la superficie de la lámina T1 y su rugosidad aritmética. | 29 |

Figura 8. Gráfica del resultado de las medidas de ruido electroquímico después de 168 horas en un desecador a 10% HR. 31

Figura 9. Gráfica del resultado de las medidas de ruido electroquímico después de 168 horas es una cámara climática a 90% HR. 31

Figura 10. Resultado de las medidas de ruido electroquímico después de 24 horas es un desecador a 10% HR. Para el acabado CPV. 32

Figura 11. Resultado de las medidas de ruido electroquímico después de 24 horas es una cámara climática a 90% HR. Para el acabado CPV. 32

Figura 12. Resultado de las medidas de ruido electroquímico después del tratamiento térmico de 5 minutos y acabado de CPV+ CVT. 34

Figura 13. Resultado de las medidas de ruido electroquímico después del tratamiento térmico de 5 minutos y acabado con con pulidora manual, Grit 240. 35

Figura 14. Resultado de las medidas de ruido electroquímico después del tratamiento térmico de 5 minutos y decapado. 35

Figura 15. Gráficas de la desviación estándar del ruido en corriente y la probabilidad al picado para láminas de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304 en un desecador (10% HR). 36

Figura 16. Gráficas de la desviación estándar del ruido en corriente y de la probabilidad a la corrosión por picado para láminas de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304 en una cámara climática (90% HR). 36

Figura 17. Gráficas de la DE del ruido en corriente y de la probabilidad a la corrosión por picado, después de CPV y CPV + CVT. Dejadas en una cámara climática (90% HR) por 24 horas. 37

Figura 18. Gráficas de la desviación estándar del ruido en corriente y la probabilidad a la corrosión por picado para láminas de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304 con tratamiento térmico y un posterior acabado de superficie. Cámara climática (90% HR) por 24 horas. 37

Figura 19. Gráfica de la DE del ruido en corriente para la lámina T2 de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304, con las diferentes condiciones a las que fue sometida, después de un tiempo de pasivación de 24 horas. 38

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|---|------|
| Anexo 1. Esquema general para el registro de ruido electroquímico. | 42 |
| Anexo 2. Parámetros, condiciones de registro y análisis sugeridos según la aplicación del ruido electroquímico | 43 |
| Anexo 3. Montaje in-situ para medidas de Ruido Electroquímico de las láminas de Acero Inoxidable. | 44 |
| Anexo 4. Jaula de Faraday y Potenciostato con Galvanostato integrado. | 44 |
| Anexo 5. a) Resultado de las medidas de ruido electroquímico después de 8 horas en un desecador a 10% HR. b) Después de 24 horas de pasivación. | 45 |
| Anexo 6. a) Resultado de las medidas de ruido electroquímico después de 8 horas en un desecador a 90% HR. b) Después de 24 horas de pasivación. | 46 |
| Anexo 7. Resultado de las medidas de ruido electroquímico después del tratamiento térmico, acabado y 24 horas en la cámara climática a 90% HR. | 46 |

RESUMEN

TITULO: INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PASIVACIÓN SOBRE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN LOCALIZADA DEL ACERO INOXIDABLE TIPO AISI- SAE 304 MEDIANTE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO.*

AUTORES: VILLALBA BOLAÑOS ANA LUCIA**

PALABRAS CLAVES: Ruido electroquímico, acero inoxidable, capa pasiva, tratamiento térmico, humedad relativa, acabado superficial, ruido en corriente.

CONTENIDO:

Problemas de corrosión localizada en aceros inoxidables se relacionan con la capa pasiva que se forma en la superficie del material. El comportamiento de esta capa es como la de un sistema dinámico, puede activarse y regenerarse según las condiciones del medio y del acabado superficial. Este trabajo utilizó la técnica de ruido electroquímico para detectar la fluctuación en corriente por los desequilibrios en las reacciones electroquímicas en láminas de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304. Se estudió la influencia sobre la estabilidad de la capa pasiva, teniendo en cuenta como variables: la humedad relativa, el tiempo de pasivación y diferentes procesos superficiales (chorros abrasivos con vidrio, tratamientos térmicos, decapado y pulido manual).

Las láminas fueron expuestas a diferentes condiciones y posterior a esto se realizaron las medidas electroquímicas, empleando polarización anódica de 350 mV_{SHE} en un rango de frecuencia de 0.01 a 40 Hz, con una velocidad de muestreo de 100 Hz. El medio electrolítico fue una solución buffer con NaCl 0,05 M y pH: 6,4. El electrodo de referencia de Ag/ AgCl y el contraelectrodo de titanio con óxido de titanio. El montaje se realizó dentro de una jaula de Faraday y cada medida tuvo una duración de 10 minutos.

Este trabajo concluye que mediante esta técnica si es posible caracterizar la estabilidad y la protección de la capa pasiva. Es necesario para la formación de una capa pasiva estable medios de pasivación con alta humedad relativa. Por el contrario, bajas humedades y tratamientos térmicos, generan un alto ruido en corriente y por ende, una alta probabilidad a la corrosión por picado. Procesos como el pulido o el decapado pueden remover capas de óxido no protector.

* *Proyecto de Grado. Modalidad pasantía de investigación.*

** *Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr.-Prof. Dionisio Laverde. Codirector: Dr.-Ing. Helmuth Sarmiento Klapper*

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF SURFACE CONDITIONING ON THE SUSCEPTIBILITY OF LOCALIZED CORROSION OF STAINLESS STEEL AISI – SAE 304 BY ELECTROCHEMICAL NOISE MEASUREMENTS.

AUTHOR: VILLALBA BOLAÑOS ANA LUCIA**

KEY WORDS: Electrochemical noise, stainless steel, passive layer, annealing, relative humidity, surface conditioning, current noise.

CONTENT:

Localized corrosion problems in stainless steel are related to the passive layer generated in the material surface. The behavior of this layer is like a dynamic system. Can be activated and regenerated according to the atmospheric or surface conditioning. Electrochemical technique was used in this project, in order to identify the current fluctuation due to electrochemical reactions in stainless steel AISI – SAE 304 sheets. The influence of the passive layer stability was studied, taking into account variables like: relative humidity, passivation time and different superficial processes (glass blasting, annealing, pickling and grinding).

The sheets were exposed to different conditions. After that, electrochemical noise measurements were carried out. Anodic polarization at 350 mV_{SHE}, having a band pass of 0,01 to 40 Hz. The sampling rate was 100 Hz. The electrolytic solution was a borate buffer + 0,05 M NaCl of pH 6,4. A saturated Ag/AgCl reference electrode was placed in the middle of the cell and a titanium oxide coated titanium mesh was used as a counter electrode.

This study concludes that using this technique is possible to characterize the stability and protection of the passive layer. For a stable formation of the passive layer is necessary high relative humidity of the passivation media. Otherwise, low humidity and annealing increase the current noise generating a high pitting corrosion probability. Processes like pickling and grinding can remove the no protective oxide layer.

* *Working Grade. Investigation intership mode.*

** *Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School. Director: Dr.-Prof. Dionisio Laverde. Codirector: Dr.-Ing. Helmuth Sarmiento Klapper*

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años se ha presentado en Europa en general, fenómenos de corrosión localizada en superficies de instalaciones y estructuras de acero inoxidable principalmente en el tipo AISI – SAE 304, bajo condiciones donde el material no debería ser susceptible a presentar problemas de corrosión. Esta situación ha llevado a instituciones como la BAM (Instituto Federal para investigación y pruebas de materiales – Berlín, Alemania) en conjunto con la industria y universidades, a investigar a cerca de las causas de dicho fenómeno.

Estudios previos demuestran que la rugosidad de la superficie de un material tiene una gran incidencia en el potencial de picado [1, 2], la diferencia de los parámetros de la lija (tipo de abrasivo, tamaño de grano, la rapidez, presión, etc.) pueden ser cruciales no solo en el acabado final, sino en el comportamiento respecto a la corrosión [3]. El tiempo y las condiciones atmosféricas serán esenciales para la creación de la capa pasiva del acero inoxidable [4]. Estudios relacionados a la pasivación de los metales sugieren la importancia de evaluar la influencia de diferentes parámetros, como lo son: tiempo, humedad y estado de la superficie.

El presente trabajo se desarrolló en el marco de una pasantía de investigación en la BAM. Se elaboraron diferentes pruebas electroquímicas para conocer acerca de la susceptibilidad al picado en las láminas de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304. Se encontró que la rugosidad de la superficie no es suficiente para predecir la resistencia a la corrosión, que la susceptibilidad a la corrosión por picado es dependiente de la formación de la capa pasiva hablando en términos de tiempo de pasivación y humedad, siendo a mayor tiempo y humedad, más estable la capa. Procesos de acabado como laminación o chorreado con vidrio son contraproducentes y hacen a la superficie del acero inoxidable más susceptible a la corrosión localizada.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Determinar mediante medidas de ruido electroquímico, la influencia de las condiciones de pasivación sobre la susceptibilidad a la corrosión localizada del acero inoxidable tipo AISI – SAE 304.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer la influencia de las variables: tiempo, humedad y estado de la superficie, sobre la estabilidad de la capa pasiva del acero inoxidable tipo AISI – SAE 304.
- Desarrollar una metodología para medidas in-situ de ruido electroquímico sobre láminas de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304.
- Evaluar la susceptibilidad al picado del acero inoxidable tipo AISI – SAE 304, a partir de la capa pasiva formada tras diferentes tratamientos superficiales y bajo diferentes condiciones de humedad.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 CORROSIÓN

La corrosión es la degradación de un material por su interacción con el medio en el que se encuentra. Dentro de las variadas formas de corrosión una de las más típicas dentro de los materiales pasivos como los aceros inoxidable o las aleaciones de aluminio, y con más graves consecuencias, es la corrosión localizada [5].

La corrosión localizada es el deterioro de un material en un determinado punto de su superficie. En materiales pasivos se da en primera instancia por el rompimiento local de la capa pasiva, que permite que la superficie metálica entre en contacto con el ambiente. Si bien dicha capa tiene la propiedad de regenerarse bajo varias condiciones, el fenómeno de la repasivación puede ser retardado o inhibido (por ejemplo bajo la presencia de iones cloruro), al punto que la corrosión se propague de forma local. El picado, por tanto, se manifiesta como socavaciones sobre la superficie metálica y a pesar que puede no representar una gran pérdida del material, la velocidad de corrosión en este punto es lo suficientemente alta, que puede generar la perforación del material. Dentro de la corrosión localizada existen diferentes tipos: picado, ataque intergranular, corrosión filiforme, y corrosión por rendijas [6, 7, 9].

Este tipo de corrosión presenta varias complicaciones, entre otras, es de naturaleza estocástica lo que dificulta la forma para ser detectada y monitoreada, puede ocurrir en áreas de la estructura que en muchas oportunidades debido al diseño, no son de fácil acceso. En ocasiones, la mayor parte del material no se ve afectado, así que las pruebas en condiciones de servicio donde se mide la pérdida del material, pueden ser inútiles, y este tipo de corrosión pasarse por alto ocasionando a futuro graves consecuencias [8, 10].

1.2 ACEROS INOXIDABLES Y PASIVACIÓN

Los aceros inoxidable son aleaciones de hierro, que contienen al menos un 12% de cromo, y en ocasiones hasta 10 elementos aleantes. Son capaces de tener un amplio rango resistente a la corrosión y según su estructura cristalina están categorizados en cinco diferentes familias; cada una muestra características particulares en cuanto a propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y composición.

1.2.1 La familia de los aceros inoxidable austeníticos:

La estructura cristalina es cúbica centrada en las caras y posee características como alta ductilidad, paramagnetismo, excelente dureza y facilidad para la fabricación. Especialmente el acero inoxidable tipo AISI – SAE 304 (1.4301 X5 CrNi 18-10) es uno de los grados más comunes y a pesar de que no es el que presenta mayor resistencia a la corrosión, es empleado ampliamente en la industria química, alimentaria y médica, por su versatilidad. Al tener cromo como principal componente de la aleación, permite que exista una capa protectora estable (capa pasivante). La presencia de níquel en la aleación permite estabilizar la fase austenítica [11, 12].

La capa protectora mencionada se trata de una capa de óxido que se forma en la superficie de los aceros inoxidable, la cual es eficazmente protectora contra la corrosión, se comporta como un sistema dinámico de manera que no puede ser comparada con una película rígida, como el caso de un recubrimiento. Por el contrario, en la capa pasiva tienen lugar procesos estocásticos en donde permanentemente la activación y, dependiendo de las condiciones, una repasivación de la superficie, ocurren de forma localizada. La estabilidad de esta capa está fuertemente influenciada por las condiciones a las que está expuesta,

una vez esta llegue a ser inestable, la protección será reducida y en consecuencia el metal rápidamente se corroerá [10, 13, 14].

1.3 RUIDO ELECTROQUÍMICO

El ruido electroquímico es el fenómeno en donde señales en forma de fluctuaciones asociadas al potencial y a la corriente, son producidas por desequilibrios en las reacciones electroquímicas sobre la superficie metálica (procesos anódicos y catódicos se llevan a cabo por la heterogeneidad de la superficie y del medio) [15].

Procesos de nucleación de la corrosión localizada, que consisten en la destrucción y formación de la capa pasiva sobre la superficie del acero inoxidable, son la fuente más importante para las señales de ruido electroquímico y pueden ser monitoreadas en tiempo real y con alta sensibilidad [15]. Otras aplicaciones de la técnica son la evaluación de recubrimientos, en pruebas de cámaras salinas, en el aseguramiento de la calidad de juntas soldadas, y en la determinación de temperaturas críticas de picado [9].

Para el registro de ruido electroquímico son necesarios:

- El elemento de medida que corresponde al sistema electroquímico en estudio.
- Equipos para medidas de ruido electroquímico (potencial y corriente), y accesorios según la aplicación específica. La medida de ruido en potencial corresponde a las oscilaciones de los electrodos de trabajo respecto a un electrodo de referencia. Ruido en corriente son las oscilaciones de esta variable física, entre 2 electrodos (sin polarización) o de un solo electrodo

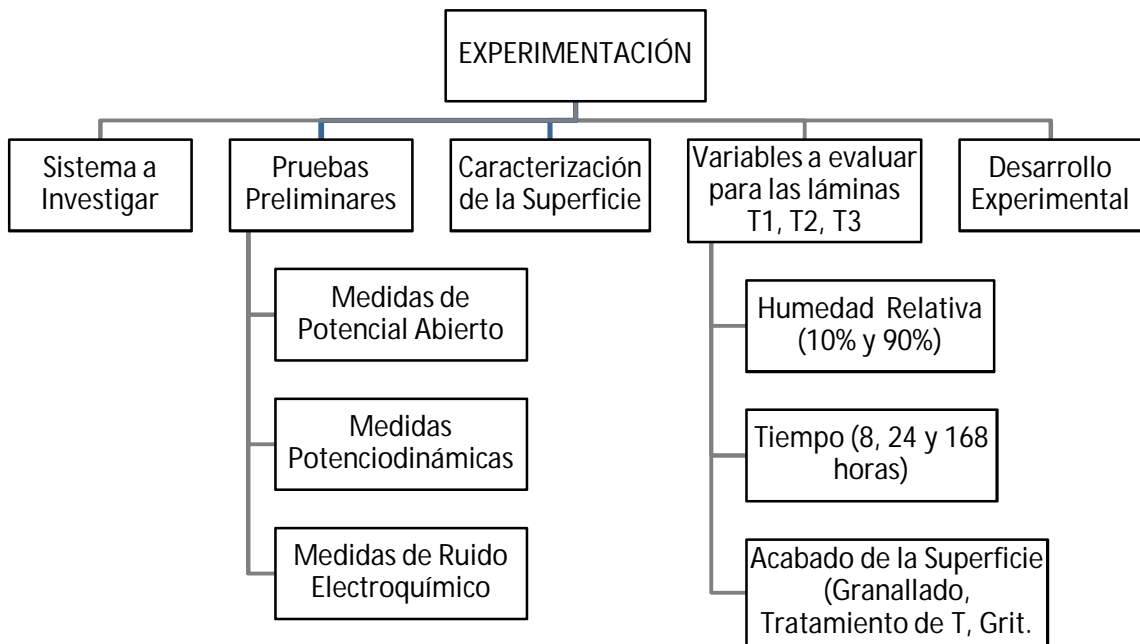
bajo control potencioestático [16]. Un esquema de esta configuración se encuentra en el anexo1.

- Sistema de adquisición de datos. En este se establecen algunos parámetros técnicos dependiendo del sistema a investigar [17]. Anexo 2.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá cómo se llevó a cabo la metodología experimental de este proyecto, como se esquematiza en la figura 1.

Figura 1. Diagrama de bloques del esquema de experimentación.



2.1 SISTEMA A INVESTIGAR

Láminas de Acero Inoxidables tipo AISI – SAE 304 (Tabla 1), en donde el material es suministrado por una misma fábrica, y posteriormente se llevaron a tres centros de servicio diferentes para darle el acabado final mediante pulido de la superficie a Grit 240. Razón por la cual tendrán la connotación de T1, T2, y T3. En cada lámina se elaboraron medidas de ruido electroquímico en una solución buffer (NaCl 0.05 M de pH 6.4), utilizando un electrodo de referencia de Ag/ AgCl y un contraelectrodo de malla de titanio cubierto con óxido de titanio. En el anexo 3 es posible ver el montaje utilizado para las diferentes pruebas de ruido electroquímico con polarización.

Tabla 1. Composición del acero inoxidable tipo AISI-SAE 304.

| Designación | | | Composición | | | | | | | |
|-------------|---------|--------------|-------------|------|-------|------|-----|------|------|-----|
| ASTM AISI | No. Ref | Norma - EN | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Fe |
| 304 | 1.4301 | X5CrNi 18-10 | 0.08 | 2.00 | 0.045 | 0.03 | 1.0 | 19.0 | 9.25 | Bal |

2.2 PRUEBAS PRELIMINARES

Se realizaron las siguientes pruebas preliminares, con las que se determinaron los parámetros del sistema electroquímico a trabajar:

2.2.1 Medidas de potencial de circuito abierto durante 10 minutos. Con el fin de conocer el estado electroquímico de las láminas a evaluar.

2.2.2 Medidas Potenciodinámicas de polarización. Con estas medidas se estableció el potencial de picado utilizando una velocidad de 0.2 mV/s a partir del potencial de circuito abierto en dirección anódica. Como criterio para establecer el cambio en la dirección de la polarización en dirección catódica se empleó una corriente máxima de 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

2.2.3 Medidas de ruido electroquímico bajo control potencioestático a diferentes potenciales de polarización. Variación del potencial cada 100 mV SHE, empezando con 200 mV hasta 500 mV. Y cada 20 mV, desde 280 hasta 460 mV.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE

La rugosidad de la superficie de las tres láminas empleadas para las medidas fueron determinadas utilizando el Microscopio Confocal Axio CSM 700, Carl Zeiss. Este instrumento es ideal para la inspección de la calidad de las superficies en materiales metálicos, fibras o cerámicos. Tiene una visualización de alta resolución en 3 dimensiones que permite comprender medidas de manera geométrica y parámetros funcionales, garantizando que la textura de la superficie sea verdaderamente caracterizada. Este microscopio hace medidas topográficas a una velocidad de 100 imágenes por segundo, e identifica variaciones desde 20 nm hasta milímetros de altura.

2.4 PARÁMETROS DE EVALUACIÓN.

Estudios preliminares han mostrado que la estabilidad de la capa pasiva de un acero inoxidable depende de las condiciones de formación. Por tanto, variables como humedad, tiempo, temperatura y acabado de la superficie, son vitales para evitar a futuro fenómenos de corrosión. Teniendo en cuenta que esta capa pasiva es un sistema dinámico y que presenta eventos de activación y repasivación, se utilizó la técnica de ruido electroquímico para evaluar la influencia de los parámetros anteriormente mencionados sobre las muestras del acero inoxidable tipo AISI – SAE 304, pues representa un método muy sensible para monitorear la

estabilidad de la capa pasiva [12]. Con el fin de evaluar la susceptibilidad al picado se tomaron los siguientes parámetros:

2.4.1 Humedad Relativa.

Las probetas fueron almacenadas en una cámara climática en donde la humedad relativa (HR) era superior al 90% o en un desecador con una HR inferior al 10%, durante diferentes periodos de tiempo de pasivación.

2.4.2 Tiempo de pasivación.

Las láminas provenientes de los tres diferentes centros de servicio fueron expuestas a determinada humedad relativa por tiempos de 8, 24 o 168 horas. Otros tiempos (48 y 72 horas) también fueron analizados para algunas láminas.

2.4.3 Acabado de la superficie.

Con el objetivo de evaluar la influencia de pretratamientos comúnmente aplicados en la industria para eliminar las capas de óxidos metálicos (heat tint), formadas durante procesos térmicos como procesos de endurecimiento o la aplicación de soldadura sobre la futura estabilidad de la capa pasiva del acero inoxidable tipo AISI – SAE 304, se simuló la formación de dichas capas mediante un tratamiento térmico que consistió en dejar las láminas por 5 o 10 minutos, en un horno a 500°C. Las láminas tomaban una coloración por la oxidación sobre la superficie, después de esto se hicieron diferentes tratamientos para el acabado final que serán mencionados a continuación, y se dejaron las láminas durante 24 horas en la cámara climática a 90% HR y 30°C.

- Granallado de las láminas con chorro abrasivo de perlas de vidrio (CPV), y con chorro abrasivo de vidrio troceado (CVT).

- Acabado Grit 120 y 240. Después del tratamiento térmico, fueron lijadas las láminas y dejadas por 24 horas en la cámara húmeda.
- Decapado. Las láminas fueron decapadas con una pasta industrial (HNO_3 + HF).

2.5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para evaluar la influencia de las condiciones de pasivación sobre la susceptibilidad a la corrosión localizada del acero inoxidable tipo AISI - SAE 304, se utilizó la técnica de ruido electroquímico. Por lo tanto, láminas de dicho acero se evaluaron empleando un potencióstato/ galvanostato de resistencia cero (ZRA) integrado (Jaisle Elektronik GmbH). Las medidas fueron realizadas empleando polarización anódica a $350 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ en un rango de frecuencia de 0.01 a 40 Hz con una velocidad de muestreo de 100 Hz. En el anexo 4 se muestran los equipos utilizados para hacer todas las medidas de ruido electroquímico. Otros parámetros considerados fueron:

| | |
|------------------------------|-------------------------------|
| Rango de Frecuencia | 0.01 - 40 Hz |
| Velocidad de Muestreo | 100 Hz |
| Amplificación en corriente | x 1000 |
| Adquisición de Datos | PC |
| Tamaño del Cupón | Láminas de 200 x 50 mm |
| Área empleada en la medición | 2.835 cm^2 |
| Tiempo de Medida | 10 minutos |
| Métodos de Análisis | Análisis visual y estadístico |
| Equipos Complementarios | Jaula de Faraday |

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presentará la información más relevante de los resultados obtenidos, relacionada con la influencia de las condiciones evaluadas sobre la estabilidad y el grado de protección ofrecido por la capa pasiva.

3.1 PRUEBAS PRELIMINARES

Se realizaron medidas de potencial de circuito abierto para conocer el potencial de picado en el que se encontraba el sistema. A través de estas medidas se identificó que el potencial electroquímico de la superficie al cabo de 10 minutos estaba entre 230 y 290 mV_{SHE} . Este comportamiento puede observarse en la Figura 2. Posterior a esto, se realizaron medidas potenciodinámicas de polarización. Estas se mantienen en un rango entre 680 y 760 mV_{SHE} , que corresponde al potencial de picado y puede verificarse en la figura 3.

Figura 2. Gráfica de las medidas de potencial de circuito abierto en las tres diferentes láminas de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304.

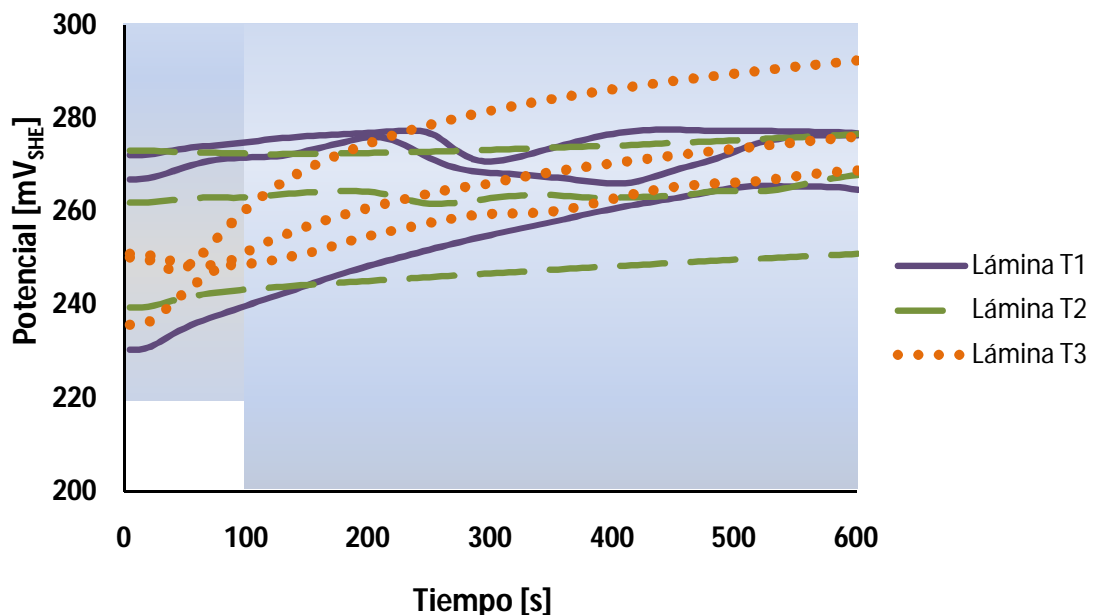
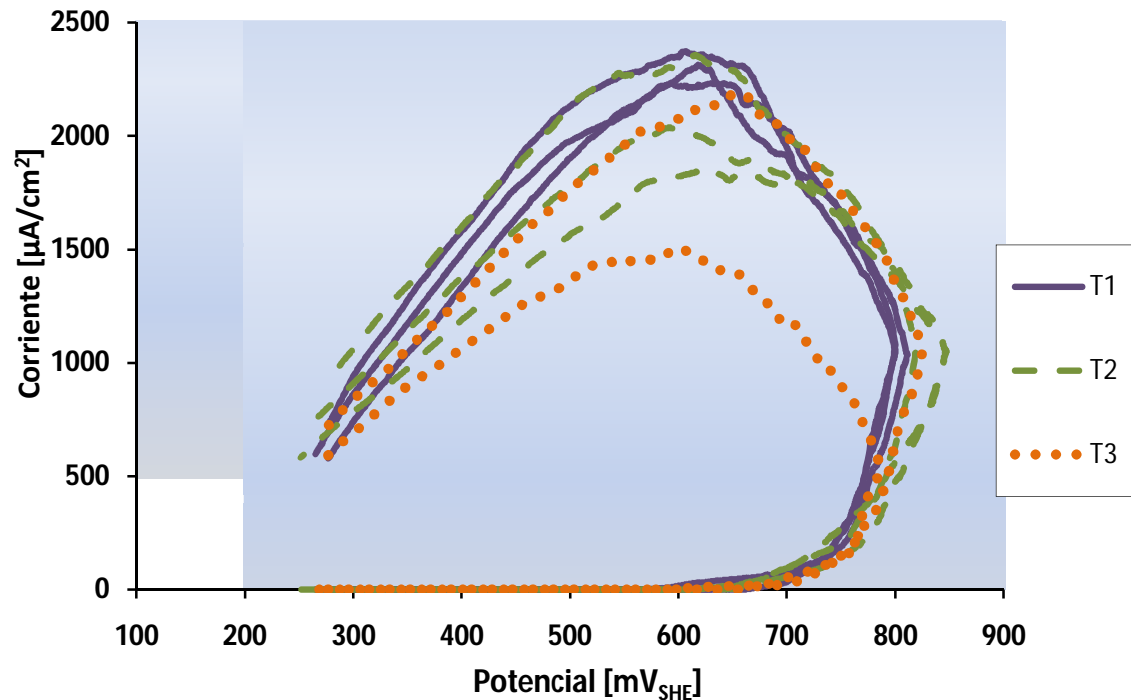
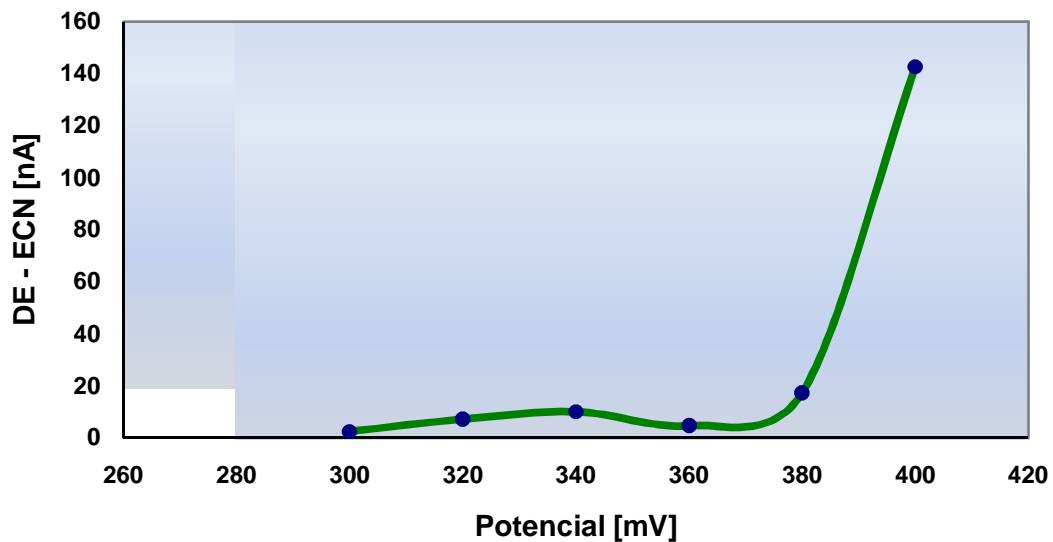


Figura 3. Gráfica de las medidas Potenciodinámicas de polarización utilizando una corriente máxima de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



La última medida preliminar consistió en medidas de ruido electroquímico en función del potencial de polarización para observar la diferencia de las probetas que eran o no susceptibles al picado a un potencial. Se determinó que el potencial adecuado para realizar las pruebas estaba alrededor de $350 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, como se muestra en la figura 4. A dicho potencial el material deberá presentar un picado metaestable, permitiendo a través de las medidas de ruido electroquímico evaluar la susceptibilidad de la superficie al picado en relación a las condiciones experimentales. (DE – ECN: Desviación estándar de la señal de ruido electroquímico en corriente).

Figura 4. Medidas de ruido electroquímico en función del potencial de polarización.



3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE

La rugosidad de las láminas de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304, fueron caracterizadas utilizando el microscopio confocal Axio CSM 700, Carl Zeiss, descrito en el capítulo anterior. Las figuras 5, 6 y 7 son las imágenes de los resultados obtenidos para cada una de estas. R_α es la rugosidad aritmética. No se encontró ninguna diferencia representativa entre las rugosidades de los tres tipos de láminas, y los valores son mostrados en la tabla 2.

Tabla 2. Resultado de las rugosidades para las tres láminas.

| Láminas | T1 | T2 | T3 |
|--|------|-----|------|
| Rugosidad Aritmética (μm) | 1.3 | 0.8 | 1.5 |
| Rugosidad Máxima (μm) | 11.8 | 9.0 | 16.5 |

Figura 5. Imagen para la superficie de la lámina T1 y su rugosidad aritmética.

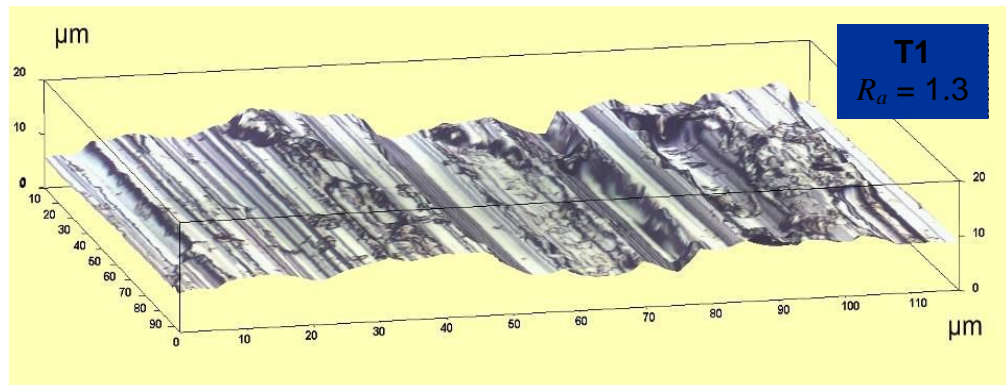


Figura 6. Imagen para la superficie de la lámina T2 y su rugosidad aritmética.

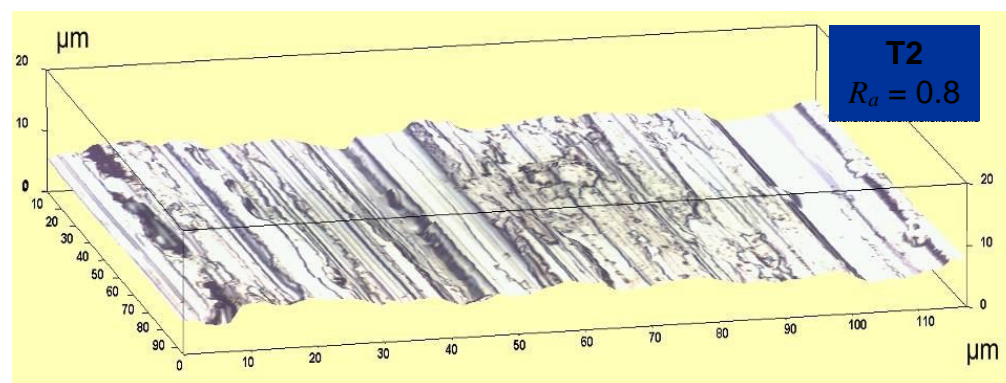
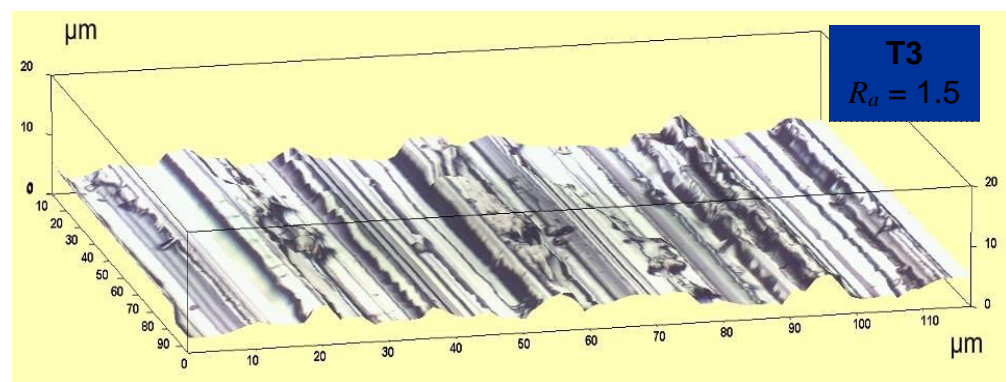


Figura 7. Imagen para la superficie de la lámina T3 y su rugosidad aritmética.



3.4 MEDIDAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

3.3.1 Influencia de la humedad relativa sobre la estabilidad de la capa pasiva.

Se encontró una diferencia significativa en la pasivación de las láminas, respecto a la humedad relativa del medio de exposición. Los datos estadísticos de todas las pruebas realizadas se presentan en la tabla 3, en donde DE es la desviación estándar del ruido en corriente y SA es la media aritmética de las corriente. Los datos presentados en la tabla, hacen notorio el cambio en la corriente y en el ruido electroquímico respecto a la diferencia entre el tiempo de pasivación y la humedad relativa. Podría decirse que la estabilidad de la capa pasiva de un acero inoxidable del tipo AISI- SAE 304 se alcanza en un tiempo de pasivación de una semana (168 h), a altas HR, mientras que a bajas humedades relativas hay una mayor actividad electroquímica y dicha estabilidad es difícilmente obtenida. Todas las fallas están en base a 5 medidas.

Tabla 3. Análisis estadístico de las medidas de ruido electroquímico para los diferentes tiempos de exposición a determinada HR.

| | t Exposición | 8 h | | 24 h | | 168 h | |
|----|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| | H.R | 10% | 90% | 10% | 90% | 10% | 90% |
| T1 | SA-Corriente [μA] | 62 ± 47 | 27 ± 38 | 38 ± 26 | 1.4 ± 0.2 | 63 ± 18 | 1.4 ± 0.3 |
| | DE-RE [nA] | 851 ± 251 | 686 ± 152 | 590 ± 152 | 247 ± 112 | 926 ± 16 | 295 ± 251 |
| | No. Fallas | 5 | 3 | 4 | 2 | 3 | 2 |
| T2 | SA-Corriente [μA] | 172 ± 150 | 23 ± 18 | 69 ± 56 | 29 ± 19 | 53 ± 58 | 1.0 ± 0.02 |
| | DE-RE [nA] | 1468±452 | 874 ± 191 | 866 ± 333 | 575 ± 77 | 564 ± 267 | 30 ± 22 |
| | No. Fallas | 5 | 3 | 5 | 4 | 4 | 2 |
| T3 | SA-Corriente [μA] | 1.3 ± 0.2 | 1.3 ± 0.3 | 77 ± 36 | 34 ± 13 | 2.7 ± 1 | 1.0 ± 0.01 |
| | DE-RE [nA] | 264 ± 112 | 133 ± 95 | 574 ± 114 | 503 ± 358 | 503 ± 165 | 4.7 ± 3.7 |
| | No. Fallas | 2 | 1 | 3 | 3 | 3 | 0 |

Las láminas fueron dejadas en un desecador con 10% HR, a temperatura ambiente, la figura 8 muestra el resultado de la variación de corriente y del ruido en corriente (ECN) para 168 horas. Otros tiempos de pasivación se encuentran en los anexos 5 y 6. En la figura 9 se muestra el caso cuando el medio de pasivación fue una cámara climática a 90% de HR y 30°C.

Figura 8. Gráfica del resultado de las medidas de ruido electroquímico después de 168 horas en un desecador a 10% HR.

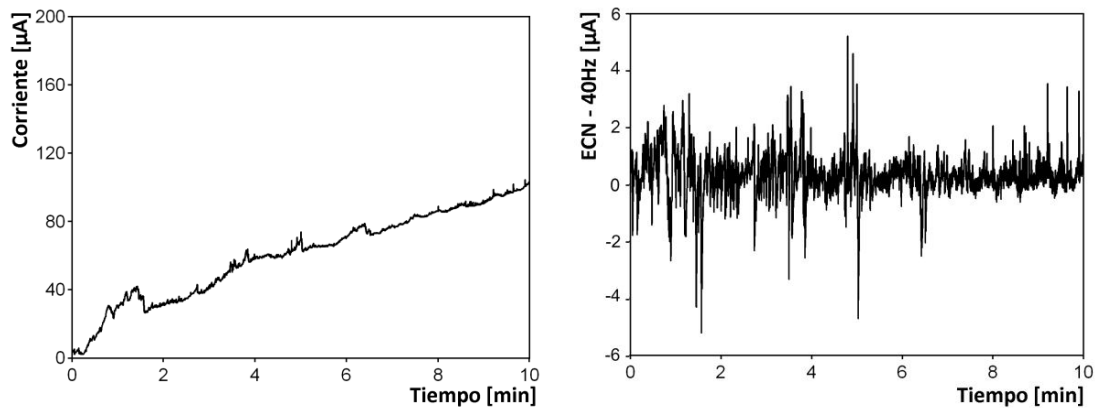
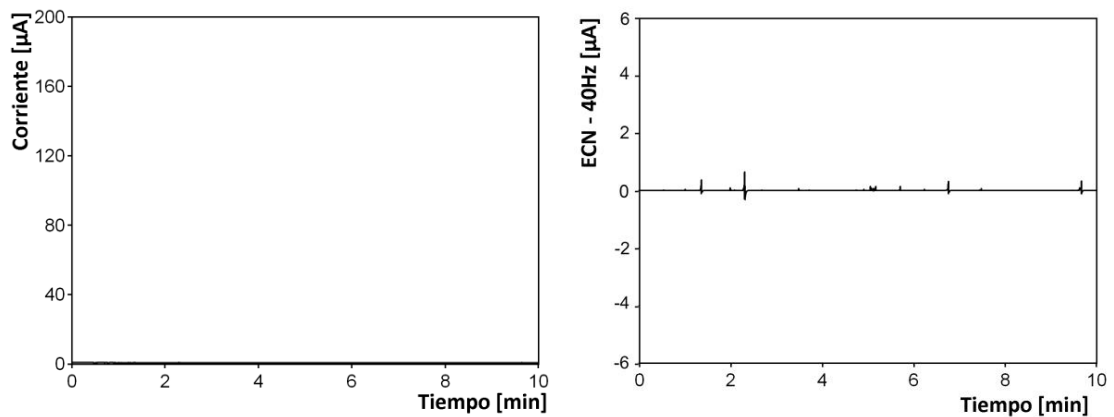


Figura 9. Gráfica del resultado de las medidas de ruido electroquímico después de 168 horas es una cámara climática a 90% HR.



3.3.2 Estabilidad de la capa pasiva según el acabado.

Como acabado se utilizó un chorro abrasivo con perlas de vidrio (CPV), este mismo y un posterior chorro abrasivo con vidrio troceado (CVT) dio otro tipo de acabado. Se encontró que la humedad relativa y el tiempo de exposición inciden nuevamente sobre la pasivación de la superficie del acero inoxidable, beneficiando la estabilidad de la capa pasiva para el caso de altas humedades relativas. Las figuras 10 y 11 muestran la diferencia para los resultados de ruido electroquímico para los acabados mencionados.

Figura 10. Resultado de las medidas de ruido electroquímico después de 24 horas en un desecador a 10% HR. Para el acabado CPV.

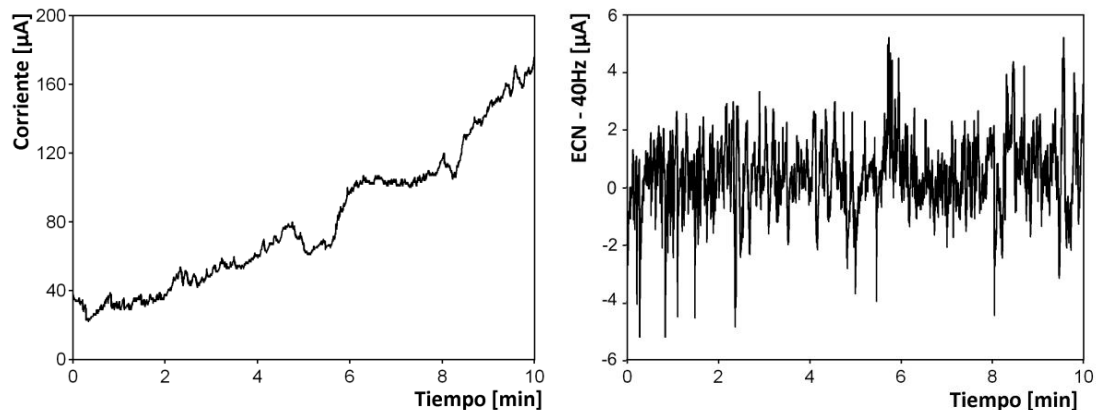
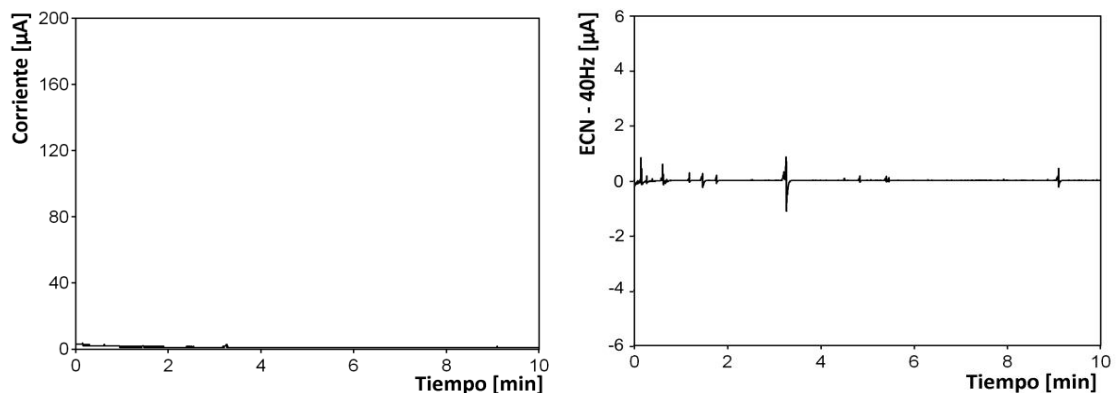


Figura 11. Resultado de las medidas de ruido electroquímico después de 24 horas es una cámara climática a 90% HR. Para el acabado CPV.



Estas pruebas se realizaron únicamente en las láminas T2 y T3, que anteriormente mostraban los resultados más disímiles. La tabla 4 muestran los análisis estadísticos para estas medidas.

Tabla 4. Análisis estadístico de las medidas de ruido electroquímico para las diferentes HR (durante 24 h) según el tratamiento de granallado.

| | Tratamiento | CPV | | CPV + CVT | |
|----|---------------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|
| | H.R | 10% | 90% | 10% | 90% |
| T2 | SA - Corriente [μ A] | 55 \pm 51 | 1.7 \pm 0.2 | 520 \pm 1.5 | 3.3 \pm 0.6 |
| | DE - RE [nA] | 854 \pm 188 | 148 \pm 75 | 1464 \pm 428 | 141 \pm 116 |
| | No. Fallas | 5 | 1 | 5 | 3 |
| T3 | SA - Corriente [μ A] | 53 \pm 50 | 1.8 \pm 0.1 | 471 \pm 48 | 2.8 \pm 0.2 |
| | DE - RE [nA] | 782 \pm 278 | 173 \pm 121 | 1894 \pm 252 | 28 \pm 2 |
| | No. Fallas | 5 | 0 | 5 | 2 |

3.3.3 Tratamiento térmico, con acabado de la superficie.

Se dejaron láminas a 5 o 10 minutos en la mufla a 500°C. Posteriormente se les realizó un acabado de superficie y permanecieron por 24 horas en la cámara climática. Los resultados de ruido electroquímico se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Análisis estadístico de las medidas de ruido electroquímico para los diferentes acabados de las superficies de las láminas T2, según el tiempo del tratamiento térmico. Pasivación a 90% de HR durante 24 h.

| Tiempo en Horno | Tratamiento | CPV | CPV + CVT | Pulido | Decapado |
|-----------------|---------------------------|----------------|----------------|---------------|----------------|
| 5 min | SA - Corriente [μ A] | 155 \pm 97 | 139 \pm 106 | 1.4 \pm 0.1 | 3.3 \pm 0.1 |
| | DE - RE [nA] | 1885 \pm 401 | 1391 \pm 611 | 158 \pm 86 | 141 \pm 127 |
| | No. Fallas | 5 | 5 | 0 | 1 |
| 10 min | SA - Corriente [μ A] | 481 \pm 70 | 167 \pm 70 | 1.5 \pm 0.1 | 1.3 \pm 0.04 |
| | DE - RE [nA] | 2300 \pm 93 | 1116 \pm 206 | 132 \pm 127 | 20 \pm 28 |
| | No. Fallas | 5 | 5 | 1 | 0 |

En las figuras 12, 13 y 14 se indican los resultados gráficos para las medidas de ruido electroquímico con un tiempo de 5 minutos en la mufla. Como se observa, el acabado con chorro abrasivo (CPV + CVT), no generó ningún cambio favorable después de la termo coloración. Por el contrario, el decapado y el lijado sobre la superficie, eliminan el efecto causado por la alta temperatura.

Figura 12. Resultado de las medidas de ruido electroquímico después del tratamiento térmico de 5 minutos y acabado de CPV+ CVT.

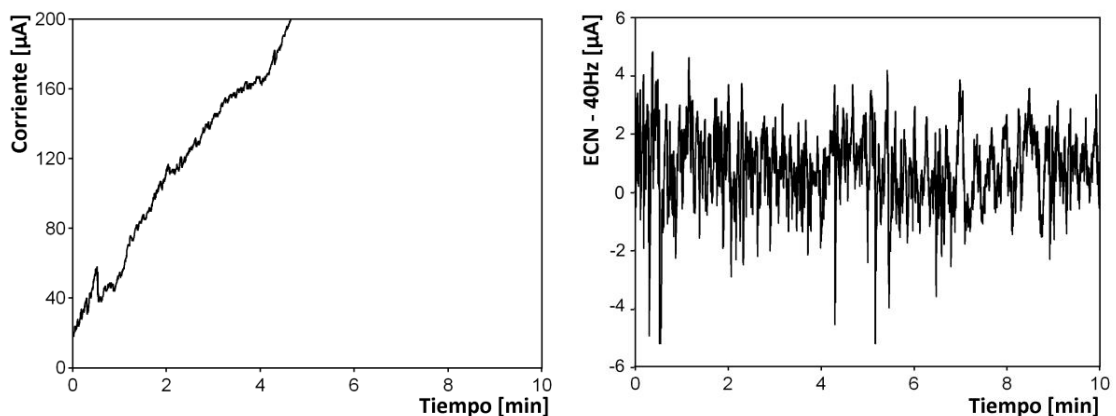
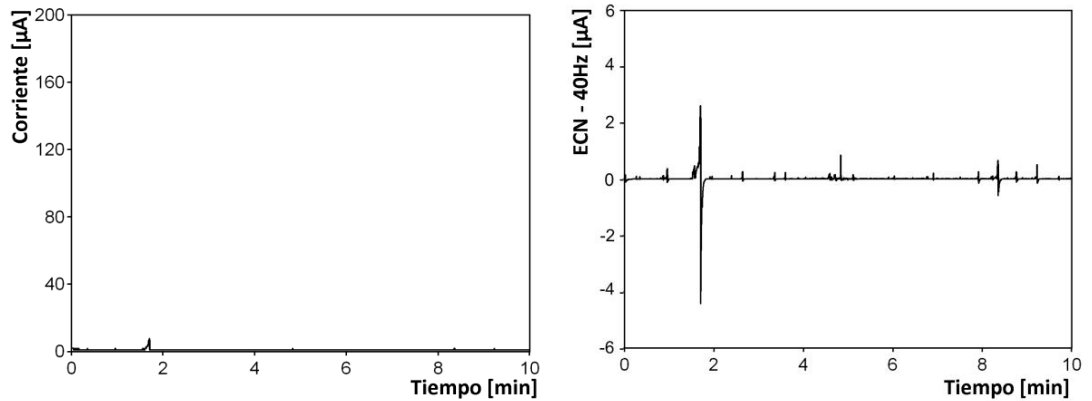
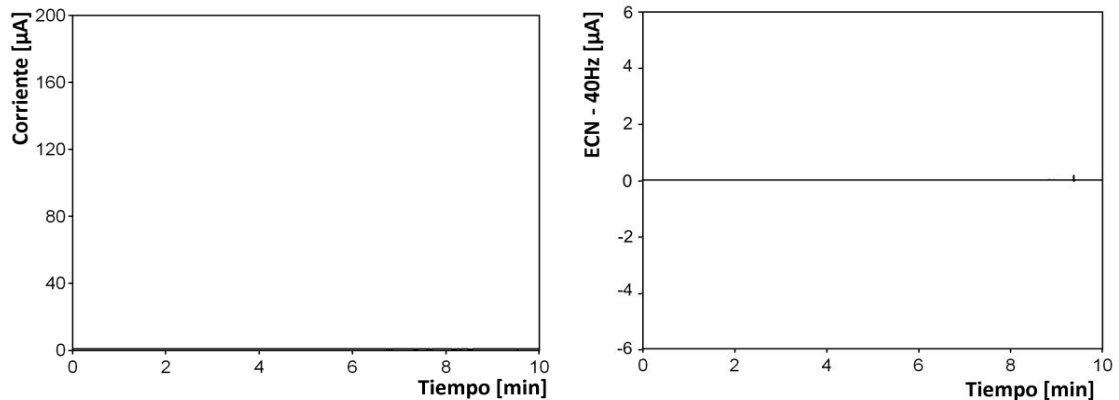


Figura 13. Resultado de las medidas de ruido electroquímico después del tratamiento térmico de 5 minutos y acabado con pulidora manual, Grit 240.



Las gráficas para el tratamiento térmico de 10 minutos, son muy similares a las mostradas anteriormente, la diferencia radica en que la corriente y el ruido en corriente tienen valores más altos, tal información se encuentra en el anexo 7.

Figura 14. Resultado de las medidas de ruido electroquímico después del tratamiento térmico de 5 minutos y decapado.



Todos los datos presentados anteriormente, quieren mostrarse a manera de tablas gráficas (figuras de la 15 a la 28), que permitan ser más claros con las diferencias de los resultados. Además de la desviación estándar del ruido en corriente medido, se presenta la probabilidad al picado, este porcentaje fue el resultado del número de medidas en las láminas que no lograron repasivarse.

Figura 15. Gráficas de la desviación estándar del ruido en corriente y la probabilidad al picado para láminas de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304 en un desecador (10% HR).

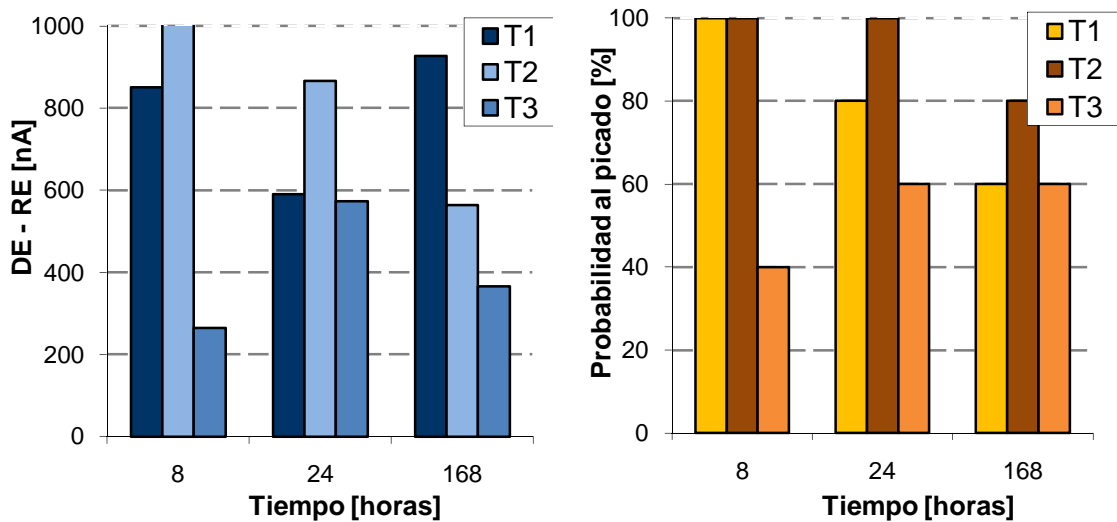


Figura 16. Gráficas de la desviación estándar del ruido en corriente y de la probabilidad a la corrosión por picado para láminas de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304 en una cámara climática (90% HR).

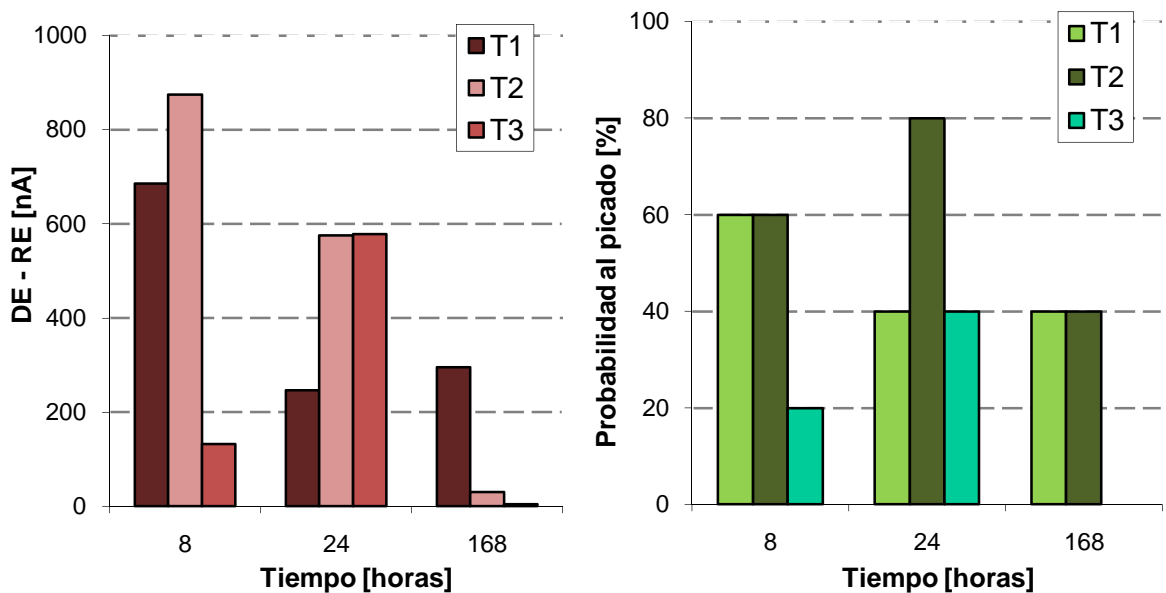


Figura 17. Gráficas de la DE del ruido en corriente y de la probabilidad a la corrosión por picado, después de CPV y CPV + CVT. Dejadadas en una cámara climática (90% HR) por 24 horas.

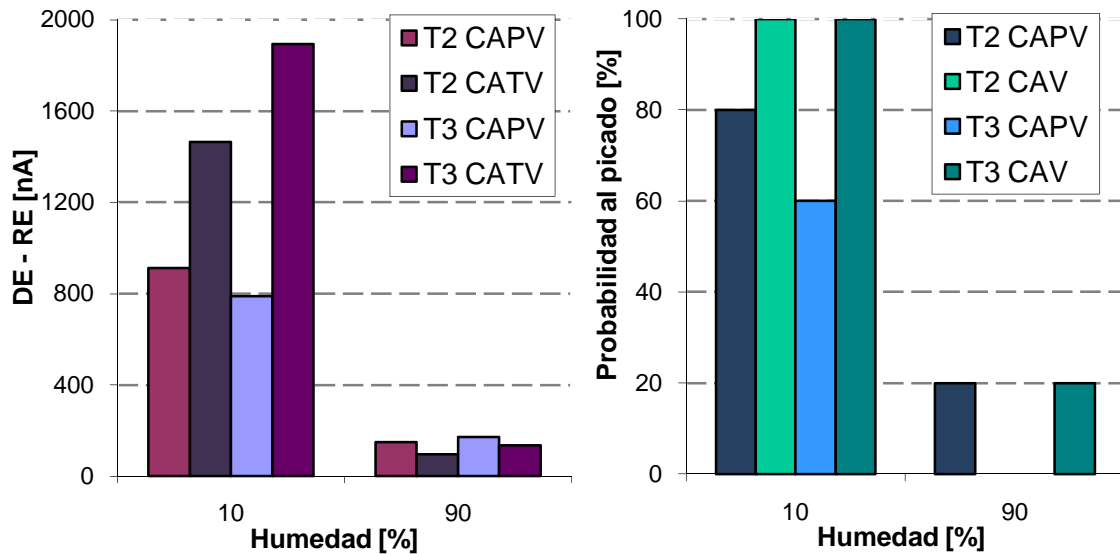
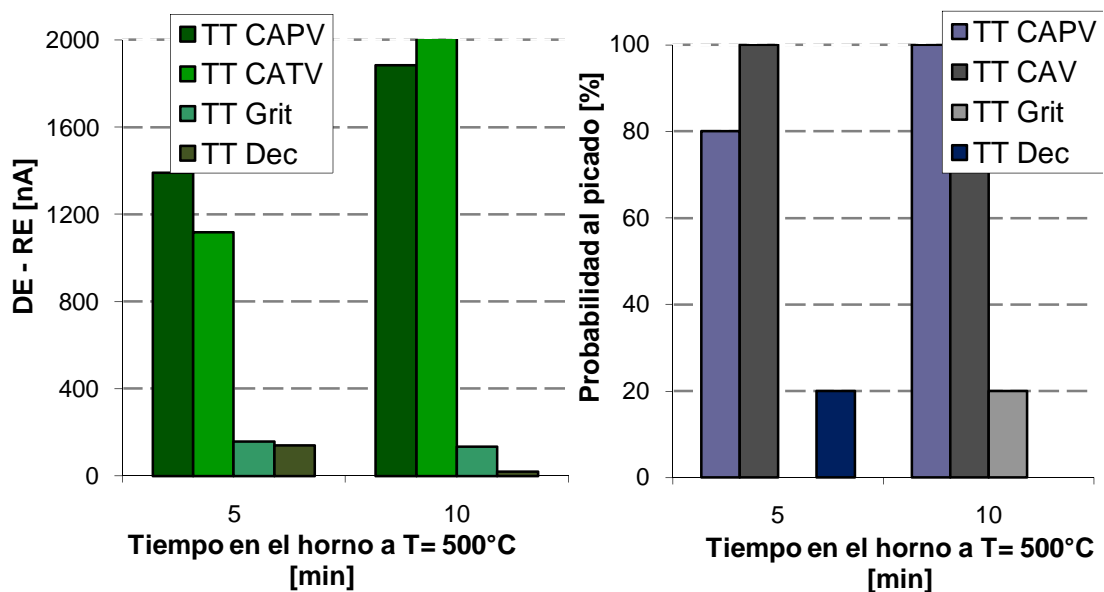


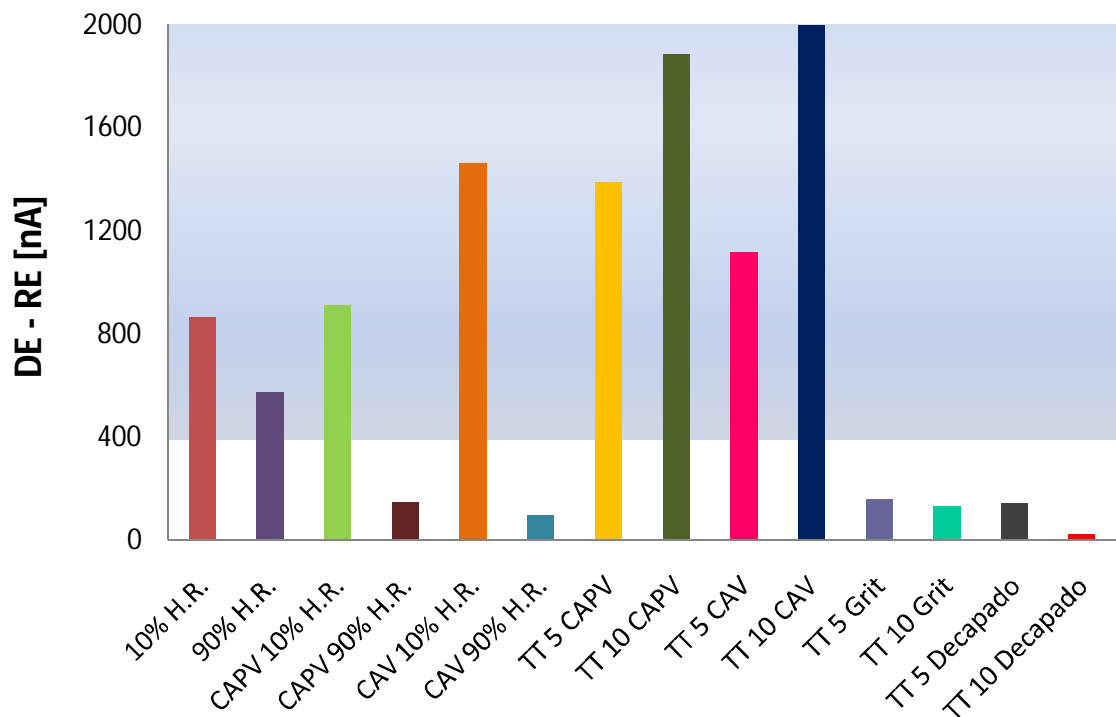
Figura 18. Gráficas de la desviación estándar del ruido en corriente y la probabilidad a la corrosión por picado para láminas de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304 con tratamiento térmico y un posterior acabado de superficie. Cámara climática (90% HR) por 24 horas.



Por último, se presenta una gráfica (figura 19) para la lámina T2 que tiene todos los datos obtenidos para los diferentes procesos realizados y luego medidos con la técnica de ruido electroquímico, de esta manera se puede observar de forma directa la influencia de las todas las variables evaluadas.

Es claro a partir de los resultados obtenidos, la importancia de la humedad relativa para la creación de una capa estable en el acero inoxidable tipo AISI – SAE 304. Con excepción del termo tratamiento, en la gráfica 19 se observa que después de 24 horas en la cámara climática, la desviación estándar del ruido en corriente es considerablemente menor. También es visible la alta actividad en la capa pasiva después del tratamiento térmico con acabados de chorro abrasivo con vidrio, y cómo este efecto es reducido al pulir o decapar la superficie.

Figura 19. Gráfica de la DE del ruido en corriente para la lámina T2 de acero inoxidable tipo AISI – SAE 304, con las diferentes condiciones a las que fue sometida, después de un tiempo de pasivación de 24 horas.



4. CONCLUSIONES

- Mediante la técnica de ruido electroquímico bajo polarización anódica en una solución buffer conteniendo iones cloruro, es posible caracterizar la estabilidad y la protección de la capa pasiva formada en el acero inoxidable tipo AISI – SAE 304, después de diferentes tratamientos superficiales.
- La superficie del acero inoxidable tipo AISI – SAE 304 requiere de una pasivación a humedad relativa alta, ya que favorecerá un proceso catódico fuerte, creando una capa pasiva estable. Los resultados sugieren una probabilidad a la corrosión menor al 50%. Una capa pasiva formada en una HR del 10%, sin importar el tiempo, no tendrá la estabilidad necesaria para ayudar a la resistencia contra la corrosión.
- Tratamientos superficiales en las láminas estudiadas, son determinantes en la formación de la capa pasiva. Para los casos experimentados, se encontró que indiferente al tratamiento, es fundamental que el medio esté favorecido con humedades relativas altas. No deben considerarse procesos de chorreado con vidrio puesto que no aportan beneficios en la formación de una capa pasiva estable.
- Tratamientos térmicos que oxidan la superficie son contraproducentes para la resistencia a la corrosión del acero inoxidable tipo AISI - SAE 304, puesto que generan una capa de óxido no protectora, haciendo más inestable la superficie y aumentando la susceptibilidad a la corrosión por picado. Este efecto negativo se mitiga mediante el posterior decapado o pulido de la superficie, mientras que el chorro con vidrio resulta ineficaz.

5. BIBLIOGRAFÍA

[11] ASM International handbook committee. Metals Handbook, 1990.

[3] BURKERT, A. SCHILLING, K. HEYN, A. Einfluss der Scheleifbehandlung auf das Korrosionsverhalten von Chrom-Nickel-Stählen: Materials and Corrosion 55, 2004.

[1] BURSTEIN, G. PISTORIUS, P. Surface roughness and the metastable pitting of stainless steel in chloride solutions: Corrosion 51, 1995.

[5] GROTE, K.H. ANTONSSON, E. Handbook of Mechanical Engineering: Springer, 2009.

[4] GÖLLNER, J. HEYN, A. BIERWIRTH, M. KLAPPER, H. Untersuchungen zur Stabilität von Passivschichten: Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2008.

[9] HEYN, A. GOELLNER, J. BIERWIRTH, M. KLAPPER, H. Recent Applications of Electrochemical Noise for Corrosion Testing – Benefits and Restrictions: NACE, 2007.

[2] HONG, T. NAGUMO, M. The observation of the early stages of pitting on passivated type 304 SS in a 0.5 M NaCl solution at low potentials in the passive region by using the AC impedance method: Corrosion Science 39, 1997.

[8] JONES, D. Principles and prevention of corrosion, 4 and 7 Chapters: Prentice Hall, 1996.

[6] KELLY, R. SHOESMITH, D. SCULLY, J. BUCHHEIT, R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering: Marcel Dekker Inc, 2002.

[17] KLAPPER, H. GOELLNER, J. HEYN, A. Utilización de la técnica de RE para la investigación y monitoreo de la corrosión: Ingeniería y Desarrollo, 2007.

[13] KLAPPER, H. GOELLNER, J. HEYN, A. BURKERT, A. Relevance of the cathodic process on the passivation of SS – an approximation to the origin of the rouging phenomenon: Materials and Corrosion, 61, No. 9999, 2010.

[14] KLAPPER, H. GOELLNER, J. HEYN, A. The influence of the cathodic process on the interpretation of electrochemical noise signals arising from pitting corrosion of stainless steels: Corrosion Science, 2010.

[15] KLAPPER, H. HEYN, A. GOELLNER, J. La técnica de ruido electroquímico para la investigación de la corrosión localizada: Latincorr, 3ra edición, 2010.

[16] MALO, J. URUCHURTU, J. La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión: Instituto de Investigaciones Eléctricas – UNAM, 2002.

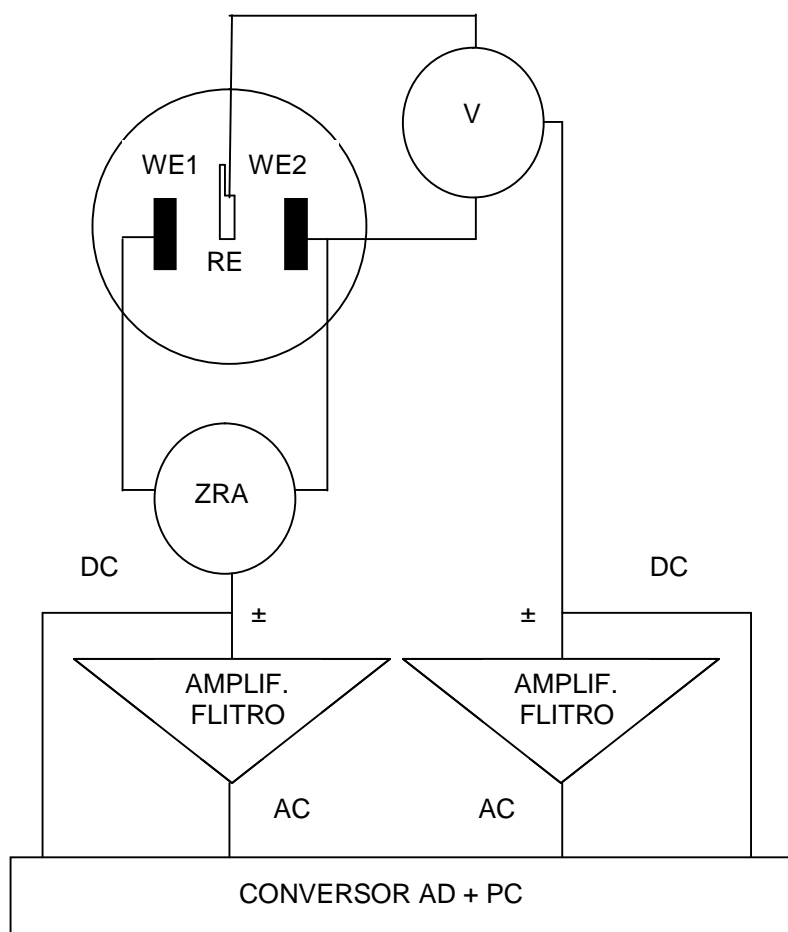
[10] OTT, Noemi. Characterization of the Passivation behaviour of technical Stainless Steel Surfaces: Master Université de Grenoble – BAM, 2009.

[12] SCHWEITZER, P. Metallic Materials – Physical, Mechanical and Corrosion Properties: Marcel Dekker Inc 2003.

[7] YANG, L. Techniques for Corrosion Monitoring: Woodhead Publishing, 2008.

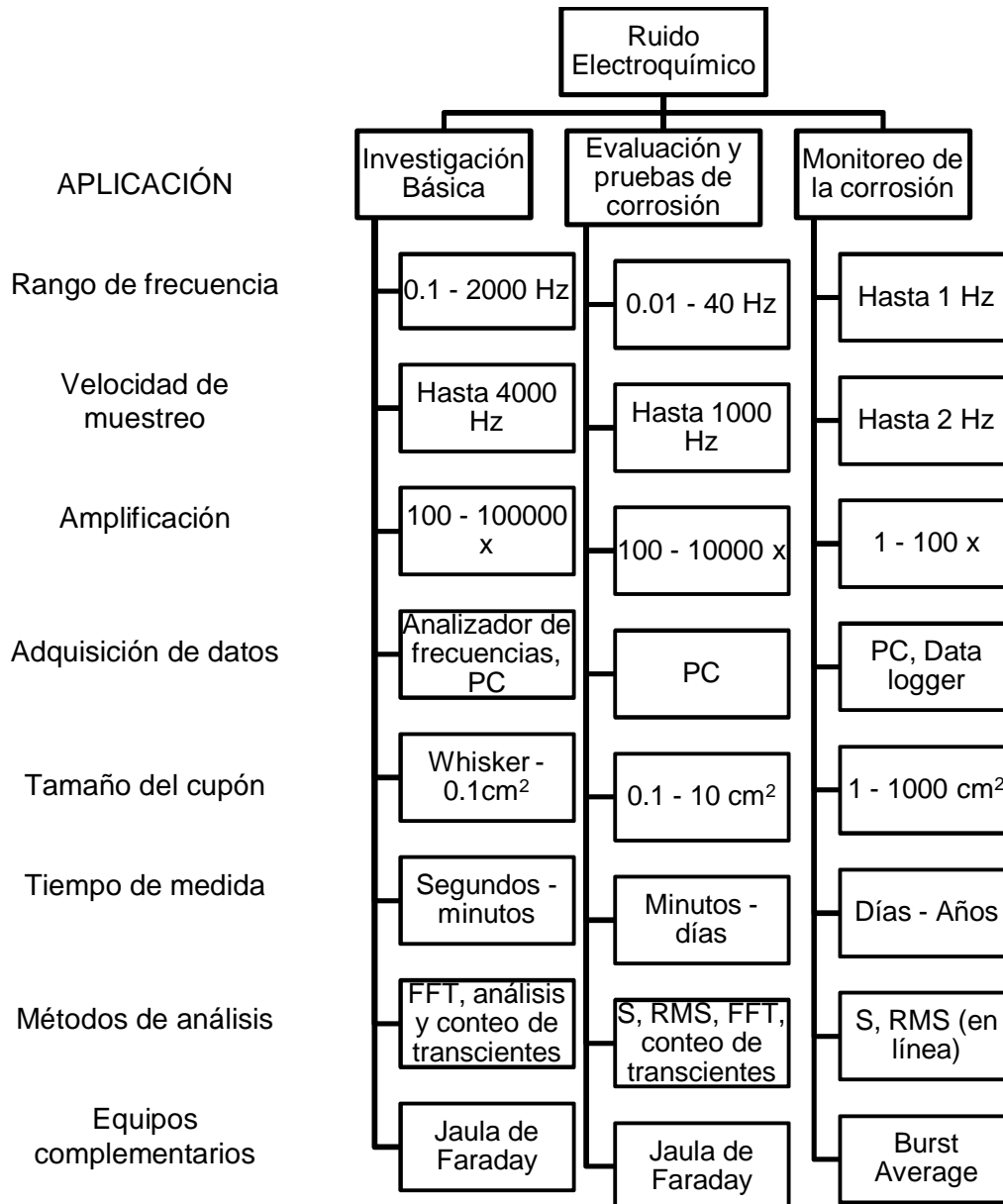
ANEXOS

Anexo 1. Esquema general para el registro de ruido electroquímico.

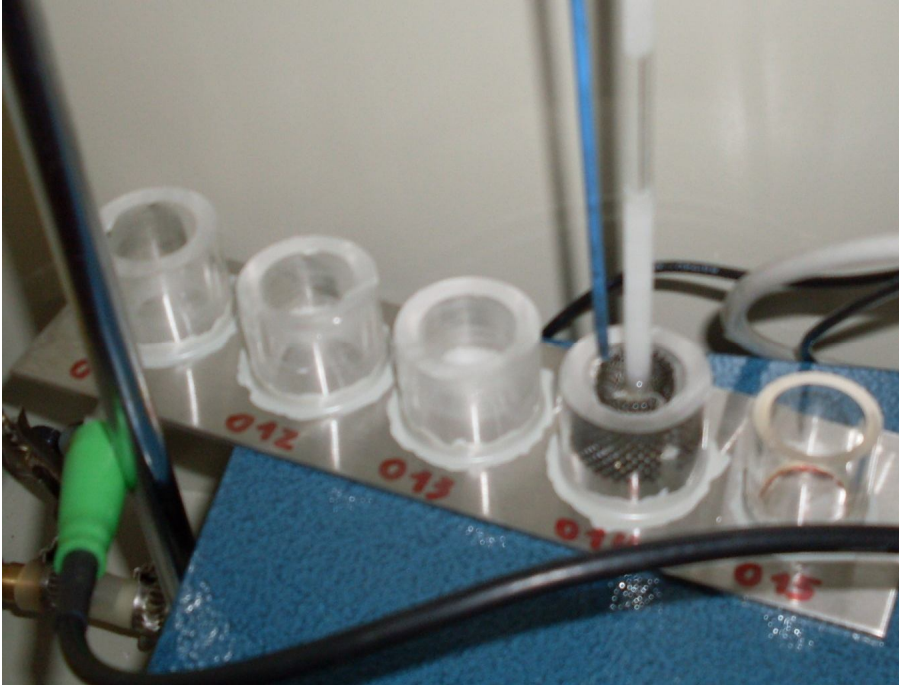


Arreglo de 2 electrodos de trabajo (WE1, WE2), electrodo de referencia (RE), amperímetro de cero resistencia (ZRA) para la medida de corriente, dispositivo para medidas de potencial (V), filtros y amplificadores para el acondicionamiento de de las señales obtenidas (AMPLIF. FLITRO) que separan los componentes DC y AC de la señal, y por último, para la adquisición de datos se emplea un software para relacionar los parámetros requeridos y ordenadores (CONVERSION AD + PC) [17].

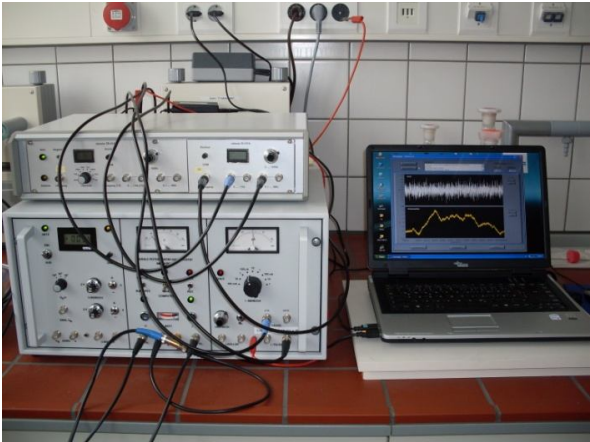
Anexo 2. Parámetros, condiciones de registro y análisis sugeridos según la aplicación del ruido electroquímico [17].



Anexo 3. Montaje in-situ para medidas de Ruido Electroquímico de las láminas de Acero Inoxidable.

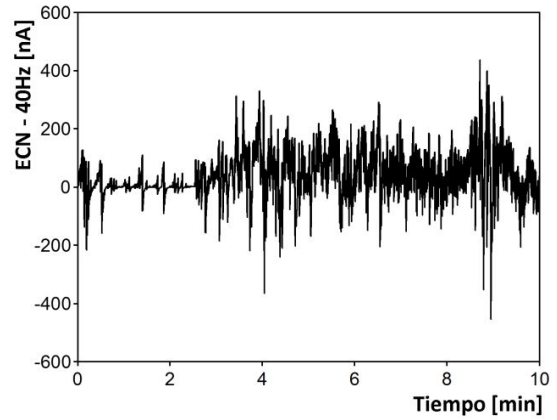
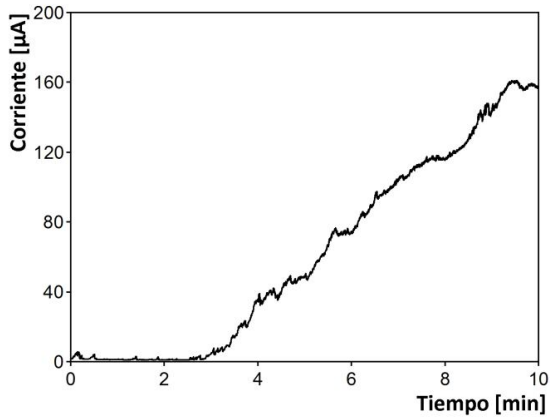


Anexo 4. Jaula de Faraday y Potenciostato con Galvanostato integrado.

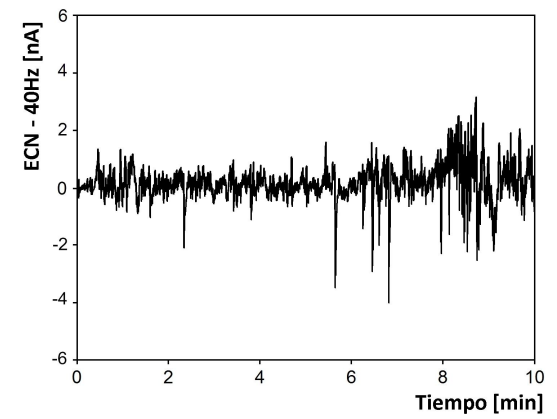
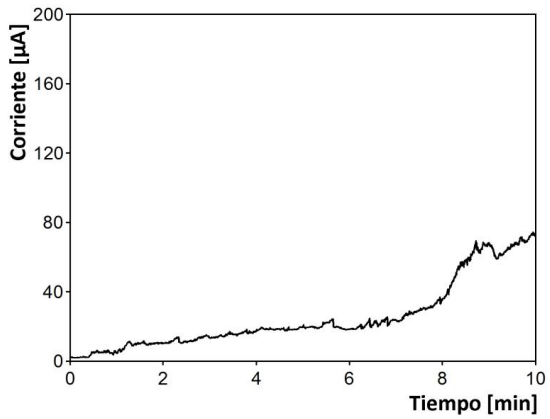


Anexo 5. a) Resultado de las medidas de ruido electroquímico después de 8 horas en un desecador a 10% HR. b) Después de 24 horas de pasivación.

a)

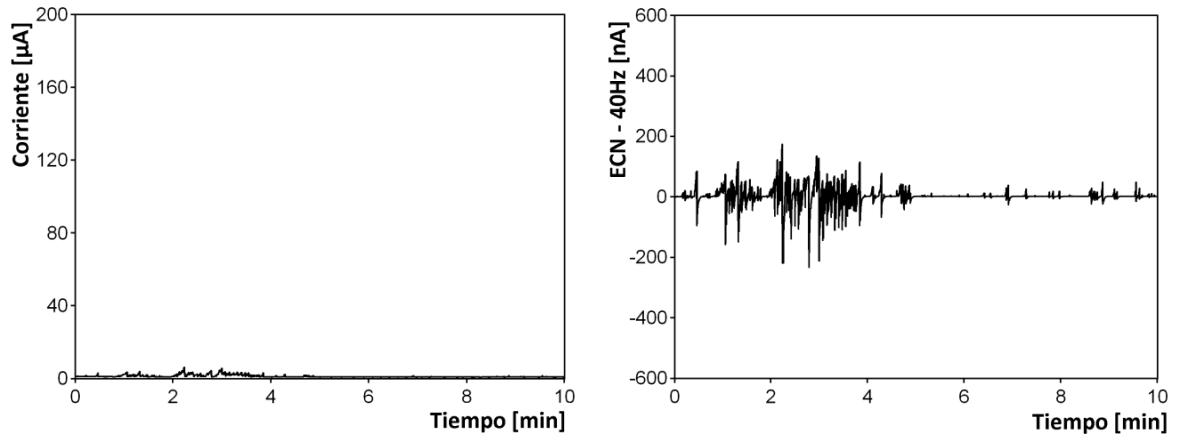


b)

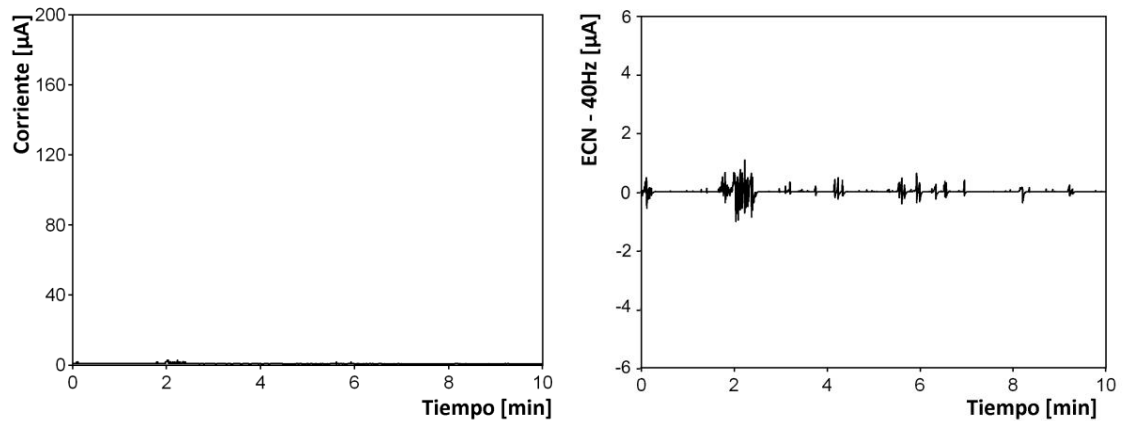


Anexo 6. a) Resultado de las medidas de ruido electroquímico después de 8 horas en un desecador a 90% HR. b) Después de 24 horas de pasivación.

a)

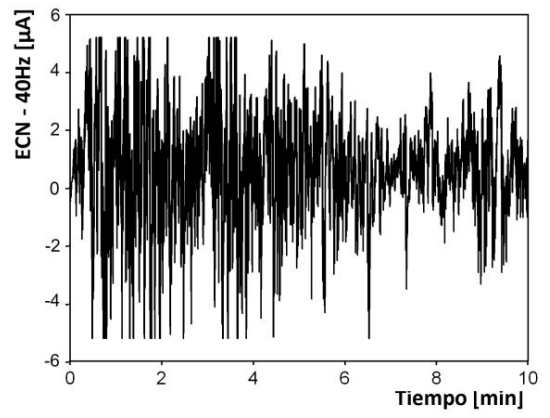
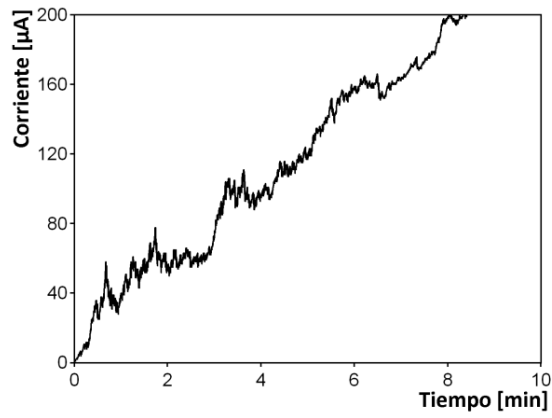


b)

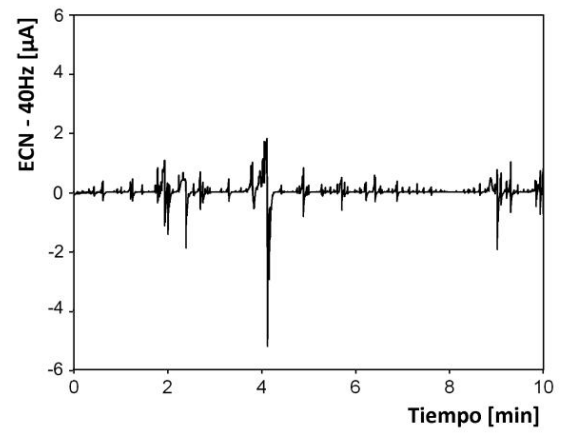
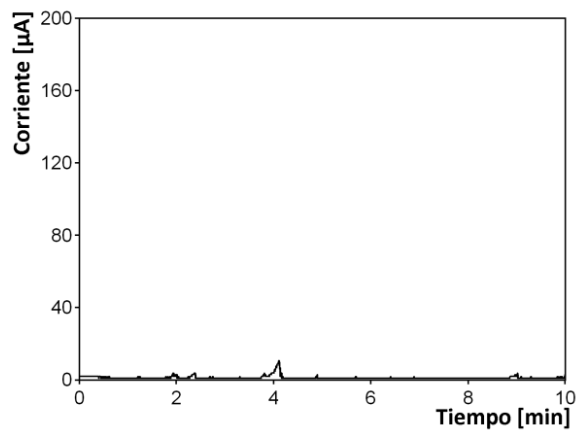


Anexo 7. Resultado de las medidas de ruido electroquímico después del tratamiento térmico, acabado y 24 horas en la cámara climática a 90% HR. a) 5 minutos en el horno, y acabado con chorro de perlas de vidrio (CPV). b) 10 minutos en el horno, acabado con pulidora manual, Grit 240. c) 10 minutos en el horno y posterior decapado.

a)



b)



c)

